Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. А. Митлина, А. Е. Лёвин, М. К. Валюженич, Механизмы релаксации напряжений при гетероэпитаксии феррошпинелей, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2000, выпуск 9, 77–88

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu33>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.80.181.102

26 апреля 2023 г., 16:00:32

Физика твердого тела

УДК 539.216.2: 537.622.6

Л.А. Митлина, А.Е. Лёвин, М.К. Валюженич

МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ ФЕРРОШПИНЕЛЕЙ

Рассмотрены основные источники напряжений в эпитаксиальных феррошпинелях, проанализированы возможности их расчета и экспериментального определения. Обсуждаются особенности генерации дислокаций в эпитаксиальных феррошпинелях под действием напряжений несоответствия и термических напряжений. Показано, что в процессе синтеза на (001) плоскость оксида магния и последующего охлаждения феррошпинелей релаксация напряжений осуществляется различными способами: упругой релаксацией (упругий изгиб, тетрагональные искажения), образованием дислокаций несоответствия, изменением состава переходной области, образованием дислокаций и дислокационных скоплений по мере роста пленки.

Перспективы применения спин-волновых колебаний в более высокочастотной области СВЧ диапазона, включая миллиметровый, связаны с разработкой материалов с большой величиной намагниченности насыщения и высокими полями анизотропии. К числу таких материалов относятся эпитаксиальные феррошпинели [1,2]. Однако структурные изменения, развивающиеся при формировании эпитаксиального слоя феррошпинелей, еще мало исследованы, что затрудняет разработку технологии получения образцов с оптимальными для техники СВЧ параметрами.

Данная работа является продолжением работ [3,4] по изучению общих закономерностей и физических особенностей дефектообразования при газофазной эпитаксии феррошпинелей.

В работе решаются следующие задачи:

- изучение причин возникновения внутренних напряжений в композиции феррошпинель - оксид магния;
- выяснение механизмов релаксации внутренних напряжений и дефектообразования;
- выявление факторов, затрудняющих пластическую релаксацию напряжений в феррошпинелях;
- установление количественных соотношений между упругой и пластической релаксацией и технологическими условиями.

Объекты и методы исследования

Пленка исходного состава $Mg_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, с различными значениями x , $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с добавками Zn, Bi, Ti выращены методом химических транспортных реакций на (001) плоскости оксида магния при температурах синтеза $T_c = 1170-1470K$ с последующей закалкой в атмосфере воздуха со скоростью 3-5 град/с. По данным рентгенографического и микроструктурного анализов все исследуемые образцы однофазны и имеют структуру шпинели.

Эпитаксиальное срастание феррита и оксида магния хорошо объясняется принципом структурно-геометрического соответствия. Кристаллические структуры оксида магния, как и структура феррита – кубические, с периодом решетки $a = 4,21 \cdot 10^{-1}$ нм, кратным периоду решетки феррита, у которого $a = (8,33 \div 8,5) \cdot 10^{-1}$ нм. Позиции кислорода в обеих структурах идентичны.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Причины возникновения внутренних напряжений в эпитаксиальных феррошпинелях

В системе феррошпинель – оксид магния одновременно могут присутствовать внутренние напряжения различного происхождения (рис. 1). Три из указанных на схеме причин являются основными: 1) из-за наличия температурных коэффициентов линейного расширения (α) сопря-

гающихся материалов; 2) различие периодов решетки оксида магния и феррошпинели; 3) наличие градиента состава по толщине эпитаксиального слоя.

При охлаждении гетероэпитаксиальной системы от температуры получения до комнатной в ней, вследствие различия коэффициентов термического расширения контактирующих материалов, возникают механические напряжения, которые в литературе принято называть термическими (ТН) [5].

Р и с. 1 Схема генезиса деформаций в пленках феррошпинелей

Зная упругие постоянные оксида магния и феррита [6], учитывая сложную зависимость α от температуры для оксида магния [7], предполагая, что возникающие в системе феррит – оксид магния ТН не релаксируют, нетрудно рассчитать внутренние напряжения в пленке в зависимости от температуры, воспользовавшись формулой [5]

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{E}{1-\nu} \cdot \left[\frac{a_1^T - a_1^{T_0}}{\bar{a}_1} - \frac{a_2^T - a_2^{T_0}}{\bar{a}_2} \right],$$

где a_1^T и a_2^T - периоды решетки подложки и эпитаксиального слоя при температуре выращивания; $a_1^{T_0}$ и $a_2^{T_0}$ - то же при температуре измерения; $\bar{a}_1$ и $\bar{a}_2$ - средние значения периодов решетки подложки и слоя в исследуемом интервале температур.

Примеры такого расчета приведены на рис. 2. Максимальные ТН почти на порядок меньше предела прочности (табл. 1) для соответствующих ферритов, лежащих по различным оценкам между $\frac{G}{2 \cdot \pi}$ и $\frac{G}{30}$ [8].

Р и с. 2. Зависимость расчетных термических напряжений от температуры при охлаждении системы феррит-оксид магния в пленках: 1 – $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 2 – MnFe_2O_4 , 3 – $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$

Расчетные параметры для феррошпинелей различного состава

	Несоответствие решеток f_0 , % при T_c , К			Напряжения несоответствия $\Delta\sigma_a$, ГПа при T_c , К			Величина сдвиговых напряжений $\tau_{\max} = \frac{\Delta\sigma_a}{2}$, ГПа	Напряжения гомогенного зарождения дислокаций, ГПа	Предел прочности, ГПа
	1170	1270	1370	1170	1270	1370			
FeFe ₂ O ₄	0,73	0,94	1,14	-2,91	-3,74	-4,52	2,3	5,6	13,3-
CoFe ₂ O ₄	0,69	0,86	1,02	-1,47	-1,84	-2,18	1,2	3,9	2,8
NiFe ₂ O ₄	1,22	1,41	1,60	-2,68	-3,08	-3,50	1,7	3,7	9,2-1,9
Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄	0,87	1,01	1,27	-1,98	-2,52	-2,89	1,4	3,6	8,8-1,8
MnFe ₂ O ₄	0,90	0,69	0,55	1,62	1,24	0,99	0,8	3,3	8,6-1,8
Mg _{0,6} Mn _{0,4} Fe ₂ O ₄	0,11	0,35	0,51	-0,18	-0,56	-0,82	0,4	2,2	7,9-1,6
									5,3-1,1

Вторая причина возникновения внутренних напряжений является специфичной для гетеросистем и связана с несоответствием кристаллических решеток пленки и подложки. Эти напряжения принято называть напряжениями несоответствия (НН). Абсолютное значение несоответствия решеток [5]

$$f = \frac{2 \cdot (a_2 - a_1)}{a_2 + a_1}$$

зависит от состава феррошпинелей и от температуры синтеза и достигает для простейших феррошпинелей максимального значения при синтезе на оксид магния для NiTe₂O₄ (см. табл. 1).

При отсутствии пластической релаксации напряжений максимальное значение упругой деформации (ε) равно величине несоответствия (f_0). Оценив f_0 и соответственно ε можно получить представление о величине НН ($\sigma_{\Delta a}$), исходя из формулы

$$\sigma_{\Delta a} = \frac{2 \cdot (1 + \nu) \cdot G \cdot \varepsilon}{1 - \nu}.$$

Из оценок (см. табл. 1) следует, что НН соизмеримы с пределом прочности для пленок магний-марганцевого феррита при $T_c \sim 1370$ К, для пленок марганцевого феррита при $T_c \sim 1170$ К.

Максимальная величина сдвиговых напряжений $\tau \sim \frac{\sigma_{\Delta a}}{2}$ [5] совпадает по порядку величины с

напряжениями для гомогенного зарождения дислокаций на поверхности $\tau \sim \frac{G}{15}$ [8] для пленок магнетита, кобальтового и литиевого ферритов. Это должно привести к различию в механизмах релаксации напряжений при одинаковых технологических условиях получения пленок рассматриваемых составов.

Отметим, что различие между ТН и НН, если не принимать во внимание процессы релаксации напряжений, в значительной степени условно. Эти термины отражают не различную природу этих видов напряжений, а лишь исторически сложившееся воззрение на причины возникновения НН и ТН. Различие между ними в том, что релаксация НН происходит в самом процессе синтеза гетероэпитаксиальной пленки, тогда как ТН при этом равны нулю. Они возникают лишь при охлаждении системы и достигают максимального значения при комнатной температуре, когда упругая деформация практически заморожена из-за низкой подвижности дислокаций. Поэтому пластическая деформация, связанная с ТН, происходит лишь в ограниченном интервале температур (в области пластичности) в процессе охлаждения, а также при последующих термообработках [9].

Напряжения в структуре распределяются следующим образом [10]:
в пленке –

$$\sigma_{пл}(x) = -\sigma_{\max} \left[1 - \frac{h}{2 \cdot H} - \frac{3 \cdot h \cdot x}{2 \cdot H^2} \cdot \left(1 - \frac{h}{2 \cdot H} \right) \right];$$

в подложке –

$$\sigma_{подл}(x) = \sigma_{\max} \left[-\frac{h}{2 \cdot H} + \frac{3 \cdot h \cdot x}{2 \cdot H^2} \cdot \left(1 - \frac{h}{2 \cdot H} \right) \right],$$

где h – толщина пленки; H – толщина системы; $\sigma_{nl}(x) = \frac{E}{1-\nu} \cdot \varepsilon_{max}$.

В общем случае распределение напряжений в эпитаксиальной композиции характеризуется следующими особенностями:

- при переходе через границу раздела пленка-подложка величина и знак напряжений изменяется;

- при переходе через плоскость нулевой деформации подложки (нейтральная плоскость подложки) с координатой $X_{nn} = -\frac{H}{3} \cdot \left(1 - \frac{h}{2 \cdot H}\right)$ наблюдается изменение знака напряжений;

- при переходе через плоскость нулевой деформации в пленке (нейтральная плоскость в пленке) с координатой $X_{nn} = \frac{2 \cdot H^2}{3 \cdot h}$ знак напряжений также изменяется. Нейтраль в пленке

появляется при $h > \frac{h_{pod}}{2}$.

При использовании в качестве подложки оксида магния толщина подложки варьируется в пределах 500÷1000 мкм. Толщина получаемых ферритовых пленок изменяется от 1 до 70 мкм, т.е. $h_{nl} \ll \frac{h_{pod}}{2}$, поэтому нейтральная плоскость в ферритовой пленке отсутствует.

На рис. 3 показаны профили распределения ТН (в предположении, что они не релаксируют) по толщине структуры для пленок толщиной 50 мкм исходного состава $MnFe_2O_4$, полученные при $T_c \sim 1370$ К.

Р и с. 3. Профили распределения расчетных ТН по толщине структуры пленка-подложка для состава $MnFe_2O_4$; толщина пленки – 50 мкм, подложки – 800 мкм

Для рассматриваемого случая $\frac{h_{pod}}{h_{nl}} \sim 150$ напряжение в пленке на порядок превышают максимальные напряжения в подложке. Наибольшие напряжения наблюдаются на границе подложка-пленка, при этом сумма абсолютных значений напряжений растяжения и сжатия равны σ_{max} .

Характер распределения напряжений между подложкой и пленкой определяется соотношением толщин (табл. 2). Отметим, что градиент напряжений, рассчитанный данным методом, удовлетворительно совпадает с оценкой градиента напряжений методом ферромагнитного резонанса [11]. Это дает основание полагать, что ТН релаксируют в пленках феррошпинели незначительно.

Распределение расчетных ТН в зависимости от соотношения толщин пленки и подложки

$h_{\text{под}}, \text{ мкм}$	$h_{\text{пл}}, \text{ мкм}$	$H, \text{ мкм}$	$\sigma_{\text{под}}(H-h_{\text{пл}}), \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{под}}(-H), \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{пл}}(h_{\text{пл}}), \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{пл}}(H-h_{\text{пл}}), \text{ МПа}$	$x_{\text{нп}}, \text{ мкм}$	$\Delta\sigma_{\text{пл}}, \text{ МПа}$
1000	50	1050	35	-17,7	-342	-353	-341	11
800		850	43	-22	-334	-345	-274	12
500		550	64	-33	-306	-325	-178	19
1000	5	1005	3,8	-1,9	-383	-384	-334	1,6
800		805	4,8	-4,4	-382	-383	-267	1,2
500		505	7,6	-3,8	-278	-360	-251	1,9

Указанные выше две причины возникновения макродеформаций дополняются третьей, связанной с микродеформациями, обусловленными дефектами растущей пленки феррошпинели (ЛН на схеме рис. 1).

В пленках феррошпинелей наблюдаются холмики роста, поры, индивидуальные дислокации, скопления дислокаций и др. [3]. При большой концентрации дефектов поля микродеформаций отдельных дефектов перекрываются, в результате чего возникают неоднородные или однородные макродеформации.

Связь между средней величиной внутренних напряжений и плотности индивидуальных дислокаций (n_d) описывается соотношением $\sigma \sim \alpha \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{n_d}$, где $b = \frac{a \cdot \sqrt{2}}{2}$ - модуль вектора

Бюргерса, α - коэффициент порядка 1. При наблюдаемой экспериментально [3] плотности индивидуальных дислокаций в пленках феррошпинели $n_d \sim (10^9 \div 10^{10}) \text{ м}^{-2}$ средняя величина внутренних напряжений составляет $(10 \div 10^3) \text{ МПа}$.

На схеме рис. 1 указаны еще три причины возникновения напряжений: взаимная диффузия компонентов на гетерогранице, поверхностное натяжение при зародышеобразовании, магнитострикция при фазовом превращении. Взаимная диффузия компонентов гетеросистем приводит к возникновению концентрационных внутренних напряжений (КН). Для ферритов и ферритообразующих окислов, в том числе и оксида магния, наиболее характерны коэффициенты диффузии при $T_c \sim 1200 \text{ К}$ порядка $10^{-14} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [12], что соответствует при $t \sim 10$ мин глубине диффузионной зоны $r \sim \sqrt{D \cdot t} \sim 3 \text{ мкм}$. Того же порядка обнаруживается переходный слой при исследовании концентрационного профиля, снятого по толщине пленки на микроанализаторе.

В случае, если релаксационные процессы отсутствуют, концентрационные напряжения, зависящие от расположения и концентрации диффундирующих атомов, определяются соотношением [13]

$$\sigma_c(x, t) = \frac{E}{3 \cdot (1 - \nu)} \cdot \Gamma \cdot c(x, t),$$

где $\Gamma = \frac{\Delta\omega}{\omega}$, $\Delta\omega = \omega_A - \omega_B$, $\bar{\omega} = (\omega_A + \omega_B)$; ω_A , ω_B - соответственно объем матрицы и атома примеси (в нашем случае ионы Mg^{2+}). Распределение концентрации задается формулой

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \cdot (1 - \text{erf}(z)),$$

где $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-z^2} \cdot dz$, $z = \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}$.

Оценки на расстоянии $x = 3 \text{ мкм}$ от гетерограницы для пленок MnFe_2O_4 дают $\sigma_c \sim 2,75 \text{ ГПа}$, Mg-Mn феррит - $\sigma_c \sim 0,06 \text{ ГПа}$, для $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ - $\sigma_c \sim 0,86 \text{ ГПа}$. Сопоставляя расчетные данные для НН (см. табл. 1), ТН (см. рис. 2) и КН нетрудно заметить преобладание концентрационных напряжений для пленок марганцевого феррита.

На стадии зародышеобразования возможно проявление лапласовского давления (ПН): $P = \frac{2 \cdot \gamma}{R}$ [14], где R - радиус островка-зародыша; γ - поверхностное натяжение. Относительная упругая деформация островка, соответствующая этому давлению, будет в первом приближении обратно пропорциональна модулю упругости $\varepsilon = \frac{P}{E}$. Для наблюдаемых зародышей ферро-

шпинелей [15] P изменяется в пределах $(14 \div 20)$ МПа, а ε от $0,95 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-4}$, что на порядок ниже найденной $\sin^2\psi$ методом упругой деформации [16].

Внутренние напряжения в пленках феррошпинелей возникают в процессе охлаждения в области температуры Кюри ($600 \div 700$) К при магнитном превращении. Магнитоэпикриционные напряжения (МН) в ферритах составляют $(0,2 \div 0,4)$ МПа, что на три-четыре порядка меньше НН, ТН. Поэтому МН не могут играть существенной роли в генерации и движении дислокаций в процессе охлаждения от температуры синтеза и пленок феррошпинелей.

Таким образом, в системе феррошпинель – оксид магния одновременно могут присутствовать напряжения различного происхождения. Значение и знак суммарных напряжений определяется соотношением между различными компонентами. Для рассматриваемых ферритовых систем напряжения несоответствия преобладают над остальными видами напряжений в пленках литиевого феррита, термические напряжения – в пленках магний-марганцевого феррита, концентрационные – в пленках марганцевого феррита, что приводит к существенной разнице в механизмах релаксации напряжений в этих системах.

Пластическая деформация эпитаксиальных феррошпинелей

Результатом релаксации внутренних напряжений в тонких слоях феррошпинелей является сложная дислокационная структура [3], содержащая наряду с правильной сеткой дислокаций несоответствия, наклонные к гетерогранице дислокации, дислокационные полупетли, выходящие концами на поверхность.

При гетероэпитаксии феррошпинелей на оксид магния несоответствие решеток не превышает 0,016, что позволяет использовать применительно к данным межфазным границам концепцию дислокаций несоответствия.

В теории рассматриваются два возможных равновесных состояния эпитаксиальной структуры:

- однородная упругая деформация (псевдоморфный рост);
- релаксация упругих напряжений с образованием прямолинейных краевых дислокаций в плоскости границы раздела двух областей хорошего согласия; при малых величинах несоответствия слои растут на подложках псевдоморфно, испытывая упругую деформацию; при достижении некоторой критической величины несоответствия ($f_{кр}$) происходит пластическая деформация с образованием сетки дислокаций несоответствия на границе раздела подложка – эпитаксиальный слой.

Теория [9] предсказывает наличие критических значений несоответствия ($f_{кр}$) и толщины пленки ($h_{кр}$). При $f_{кр}$ и $h_{кр}$ основное состояние пленки – это когерентное состояние с максимальным значением упругой деформации $|\varepsilon| = f_0$. При $f_0 > f_{кр}$ и $h > h_{кр}$ минимуму энергии соответствует состояние, когда в системе одновременно имеется однородная (в среднем) деформация $\varepsilon < f_0$ и дислокации несоответствия. Значения $h_{кр}$ и $f_{кр}$ зависят от упругих свойств слоев и силы связи на гетерогранице.

Оценки для пленок магний-марганцевого феррита дают $h_{кр} \sim 0,1$ мкм, что соизмеримо с минимальной толщиной сплошного слоя ($h_{мин} \sim 0,2$ мкм); для пленок литиевого феррита $h_{кр} \sim 0,023$ мкм, что значительно меньше толщины сплошного слоя ($h_{мин} \sim 1$ мкм).

Поскольку в условиях гетероэпитаксии феррошпинелей на оксид магния наблюдается трехмерное зародышеобразование [15], приводящее к "островковому" характеру роста на начальной стадии, то необходимо оценивать еще и критический радиус островка зародыша [9], выше которого энергетически становится выгодным введение дислокаций несоответствия на межфазную границу.

Для магний-марганцевого феррита $R_{кр} \sim 1,1$ мкм, что значительно превышает высоту экспериментально наблюдаемого зародыша ($h_{зар} \sim 0,15$ мкм) и минимальную толщину сплошного слоя. Это дает основание полагать, что островки-зародыши магний-марганцевого феррита растут псевдоморфно. Дислокации несоответствия вводятся на более поздней стадии роста. Для пленок литиевого феррита $R_{кр} \sim 0,228$ мкм меньше высоты экспериментально наблюдаемого зародыша ($h_{зар} \sim 0,5$ мкм) и значительно меньше минимальной толщины сплошного слоя. В данном случае реализуются условия для введения дислокаций несоответствия в островки до стадии коалесценции.

Таким образом, механизмы релаксации напряжений в пленках феррошпинелей различного состава на одних и тех же стадиях роста оказываются различными.

При эпитаксии феррошпинелей на оксид магния возможна аккомодация несоответствия генерации частичных дислокаций и дефектов упаковки. Дефекты лежат в плоскостях {110} и имеют вектор Бюргерса $a/4$ [110]. Наблюдаются также частичные дислокации с вектором Бюргерса $a/4$ [110]. Для пленок $MnFe_2O_4$ на межфазной границе выявлена сетка полных дислокаций несоответствия.

Заметим, что частичные дислокации не являются эффективными в снятии упругих деформаций несоответствия. Частичные дислокации ответственны за двойникование. Поэтому для феррошпинелей конкурирующим механизмом устранения несоответствия по отношению к скольжению дислокаций может быть механизм двойникования.

Этот дополнительный механизм проявляется в интервале температур, где деформация скольжения затруднена в связи с зависимостью предела текучести от температуры.

Напряжение старта двойникового источника – минимальное напряжение, необходимое для зарождения двойникования [8], задается соотношением $\sigma_d \approx \frac{2 \cdot G \cdot a}{b}$, где $\gamma_d \sim 2 \cdot G \cdot a$ – энергия дефекта упаковки. Сопоставление значений напряжений несоответствия и напряжений старта двойникового источника для различных феррошпинелей (табл. 3) показывает, что для пленок $FeFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ возможна релаксация напряжений за счет механического двойникования практически во всех диапазонах температур синтеза.

Т а б л и ц а 3

Расчетные параметры для различных феррошпинелей

Состав феррита	Энергия дефекта упаковки, Дж·м ⁻²	Напряжение старта двойникового источника, ГПа	Напряжения несоответствия при T _c (1170÷1370) К, ГПа
FeFe ₂ O ₄	141	2,47	2,91-4,52
CoFe ₂ O ₄	98,1	1,74	1,47-2,18
NiFe ₂ O ₄	92,84	1,66	2,68-3,5
Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄	90,9	1,61	1,98-2,89
Mg _{0,38} Mn _{1,12} Fe _{1,5} O ₄	57,2	1,01	0,18-0,82
MnFe ₂ O ₄	85,26	1,58	1,62-0,99

Экспериментально механическое двойникование наблюдалось для пленок многокомпонентного феррита на основе литиевой шпинели толщиной выше 10 мкм [3]. Из приведенных рассуждений следует, что для избежания релаксации напряжений несоответствия образованием частичных дислокаций, дефектов упаковки и последующего двойникования в эпитаксиальных феррошпинелях необходимо снижение несоответствия до 10^{-3} . Это можно осуществить путем легирования подложки. Для пленок литиевого феррита, представляющих интерес для микроэлектроники, f_0 можно довести до $1,2 \cdot 10^{-3}$ путем легирования подложки Al_2O_3 до получения состава 20% $MgAl_2O_4$ + 80% MgO . Напряжения несоответствия при 1270 К снизятся до 0,42 ГПа.

Результирующая дислокационная структура эпитаксиальных феррошпинелей существенно зависит от скорости охлаждения по окончании процесса выращивания [3]. Это означает, что термические напряжения, возникающие в гетероструктуре феррит-оксид магния в процессе их охлаждения, также могут релаксировать с образованием дислокаций.

Исследования дислокационной структуры [17] методом избирательного травления на поверхности пленок $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$, для которого термические напряжения преобладают над остальными типами внутренних напряжений, показало, что релаксация внутренних напряжений в них проходят последовательные стадии пластической деформации в системе $\{110\}\langle 110 \rangle$ по мере роста температуры синтеза и скорости охлаждения.

Для пленок марганцевого феррита не удастся в широких пределах проварьировать дислокационную структуру технологическими условиями. Наблюдаются хаотическое распределение дислокаций и скопления различной плотности, имеющие весьма сложную конфигурацию.

Выясним, каковы причины такого поведения дислокационной структуры пленок феррошпинелей в зависимости от технологии состава.

Межфазная граница феррита и оксида магния, с одной стороны, представляет собой источник дислокаций, с другой стороны, она может являться стопором для дислокаций, скользящих в плоскостях, пересекающих гетерограницу [9]. Для того чтобы дислокация преодолела стопо-

ры, расположенные на расстоянии L , необходимо приложить напряжение $\tau_c \sim \frac{G \cdot b}{L}$ [8]. Из рис.

4 видно, что для пленок Mg-Mn феррита термические напряжения в широком интервале температур превышают τ_c , что и определяет богатый спектр дислокационных конфигураций для данного состава в зависимости от технологических условий. Для пленок марганцевого феррита при наблюдаемой экспериментально плотности дислокаций в переходном слое термические напряжения превышают τ_c в более узком и низком интервале температур (рис. 5). Поскольку скорость движения дислокаций в этом интервале температур мала ($10^{-7} \div 10^{-9}$) м/с, то по чисто кинетическим причинам термические напряжения могут релаксировать лишь в незначительной степени, вызывая в основном упругую деформацию. Все это способствует "затормаживанию" релаксации внутренних напряжений в пленках марганцевых ферритов на более ранней стадии пластической деформации и приводит к более высокому уровню остальных напряжений.

Р и с. 4. Зависимость термических напряжений от температуры в пленках $\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, при охлаждении от 1 – 1370 К, 2 – 1270 К, 3 – 1170 К

Р и с. 5. Зависимость термических напряжений от температуры в пленках MnFe_2O_4 , при охлаждении от 1 – 1370 К, 2 – 1270 К, 3 – 1170 К

В пленках литиевого феррита максимум термических напряжений и условие $\frac{\sigma_{\Delta\alpha}}{2} > \tau_c$ приходится на 470÷670 К (рис. 6), что составляет от температуры плавления ~0,26. При таких температурах деформация скольжением затруднена, и могут реализоваться условия для релаксации напряжений путем двойникования: наличие концентраторов высоких напряжений (межфазная граница), относительная температура ниже порога пластичности, низкая энергия двойниковых границ (см. табл. 2).

Анализ полученных результатов позволяет считать, что в процессе охлаждения пленок феррошпинелей происходит частичная релаксация термических напряжений за счет

пластической деформации. Степень деформации зависит от состава и технологических условий. Основными факторами, затрудняющими пластическую релаксацию напряжений в эпитаксиальных феррошпинелях, является низкая подвижность дислокаций и высокий уровень стопорных напряжений на гетерогранице.

Р и с. 6. Зависимость ТН от температуры в пленках многокомпонентного феррита на основе литиевой шпинели при охлаждении от 1 – 1370 К, 2 – 1270 К, 3 – 1170 К.

Тетрагональные искажения решетки и остаточные напряжения в пленках феррошпинели

Результаты рентгеновского анализа эпитаксиальных феррошпинелей свидетельствуют о наличии тетрагональных искажений кристаллической структуры слоев [16, 18]. Эти искажения обусловлены тем, что в плоскости гетерограницы слой испытывает упругие напряжения, тогда как в направлении, перпендикулярном указанной плоскости, слой может свободно расширяться и сжиматься.

При гетероэпитаксии феррошпинелей, имеющих период решетки иной, чем у подложки, собственный период решетки осаждаемого материала не сохраняется. Тогда в области границы раздела между подложкой и слоем по всей ее площади будет существовать однородная упругая деформация $\varepsilon_{упр}$ и период решетки, измеряемый в плоскости границы (в нашем случае (001)), будет иметь искаженное значение (a'), даваемое соотношением [19]

$$a' = a \cdot (1 + \varepsilon_{упр}).$$

Однако плоскости, перпендикулярные границе раздела, будут деформироваться (ε_p) благодаря эффекту Пуассона, противоположным образом и вдоль направления роста $\langle 001 \rangle$ будут иметь период c , определяемый соотношением

$$c = a \cdot (1 + \varepsilon_p),$$

где $\varepsilon_p = -\frac{2 \cdot \nu}{1 - \nu} \cdot \varepsilon_{упр}$.

Поскольку $\nu \sim 1/3$ для большинства феррошпинелей, то $\varepsilon_p = -\varepsilon_{упр}$. Соответственно

$a' = a \cdot (1 - \varepsilon_p)$ и так как $\varepsilon_p = \frac{c}{a} - 1$, период решетки в плоскости границы раздела окажется равным

$$a' = a \cdot \left[2 - \frac{c}{a} \right].$$

При рентгенографическом исследовании пленок марганцевых ферритов [18] наблюдалось увеличение параметра элементарной ячейки в направлении, нормальном к поверхности пленки ($c > a$), для всех исследуемых составов на грани (001) (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Параметры пленок марганцевых ферритов

Состав феррита	a, нм	c, нм	$\varepsilon_z \times 10^3$	$\varepsilon_x \times 10^3$
$Mn_{1,63}Fe_{1,37}O_4$	0,8525	0,8553	3,3	-10
$Mn_{1,44}Fe_{1,56}O_4$	0,8521	0,8541	3,0	-9

Для пленок состава $Mn_{1,44}Fe_{1,56}O_4$, синтезированных на гранях $\{001\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, тетрагональные искажения не одинаковы для граней различной ориентации (табл. 5). Наименьшие искажения наблюдаются при росте марганца на $\{001\}$ плоскости оксида магния.

Тетрагональные искажения пленок $\text{Mn}_{1,44}\text{Fe}_{1,56}\text{O}_4$

Ориентация плоскости осаднения	c, нм	a, нм	c/a
{001}	0,8541	0,8516	1,005
{110}	0,8564	0,8516	1,015
{111}	0,8570	0,8516	1,010

Тетрагональные искажения в объемных ферритах состава $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ наблюдаются только в случае $x > 1,88$. Это дает основания полагать, что тетрагональные искажения в пленках марганцевых ферритов не связаны с ионами марганца высших валентностей.

Тетрагональные искажения обнаружены также для пленок состава $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [20]. С помощью рентгеновского дифрактометра Дрон-2 измерялись периоды решеток пленок феррошпинелей до и после отделения от подложек. Результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

Тетрагональные искажения в пленках исходного состава $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Параметры	Значения параметров для пленок толщиной	
	6 мкм	10 мкм
c, нм	0,8435	0,8445
a, нм	0,8443	0,8459
a', нм	0,8451	0,8461
c/a	0,999	0,998
$\epsilon_{\text{упр}}$	-10^{-3}	$-2 \cdot 10^{-3}$
σ , МПа	-160	-320

Полученные значения нескомпенсированной упругой деформации и остаточных напряжений данным методом удовлетворительно согласуются с оценками тех же параметров $\sin^2\psi$ - методом [16].

Величину остаточных напряжений можно оценить, исходя из измерений радиуса кривизны системы пленка-подложка при $h \ll 2 \cdot H$, по формуле [9]

$$\sigma_{xx}^{(z)} = \sigma_{yy}^{(z)} = \frac{E_1^* \cdot h_1^3 + E_2^* \cdot h_2^3}{6 \cdot R_{12} \cdot h_2 \cdot (h_1 + h_2)} + \frac{E_2^*}{2 \cdot R_{12}} \cdot (h_2 - 2 \cdot z),$$

где 1 – индекс подложки; 2 – индекс пленки; z – текущая координата; R_{12} – радиус кривизны системы; $E^* = \frac{E}{1-\nu}$. Этим методом проведена оценка остаточных напряжений в пленках

$\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [17] с различным характером дислокационной структуры (табл. 7), в пленках марганцевого феррита и многокомпонентного феррита на основе литиевой шпинели (табл. 8).

Стрела прогиба измерялась оптическим методом с точностью не менее 1 мкм. Суммарная погрешность при определении величины остаточных напряжений не превышала 10%. Приведенные результаты показывают, что степень релаксации напряжений зависит от характера дислокационной структуры, которая сформировалась в процессе роста и охлаждения. Аномально высокие остаточные напряжения наблюдаются в образцах, имеющих короткие скопления дислокаций вдоль ортогональных направлений $\langle 110 \rangle$. Это связано, по видимому, с тем, что образующиеся устойчивые дислокационные скопления тормозят движение дислокаций и тем самым препятствуют развитию пластической деформации и соответственно релаксации внутренних напряжений.

Величина остаточных напряжений в пленках марганцевого феррита несколько выше, чем в пленках магний-марганцевого феррита и многокомпонентного феррита на основе литиевой шпинели (табл. 8).

Т а б л и ц а 7

Величина остаточных напряжений в пленках исходного состава $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$

Тип образца	Температура синтеза, К	Скорость охлаждения, град/с	Характер дислокационной структуры	Остаточные напряжения, МПа
1	1170	5	Хаотическое распределение дислокаций	200-250
2	1170	10	Мощные скопления дислокаций вдоль [110]	150-200
3	1370	3	Короткие скопления дислокаций вдоль ортогональных направлений <110>	300-400
4	1470	10	Ряды дислокаций вдоль [100] и [110]	50-100

Т а б л и ц а 8

Остаточные напряжения в пленках марганцевого феррита и многокомпонентного феррита на основе литиевой шпинели

Состав феррита	Остаточные напряжения в МПа при различных значениях координаты			Градиент напряжений, МПа
	z= 0 мкм	z = 10 мкм	z= 40 мкм	
$MnFe_2O_4$	752		746	6
$Li_{0,6}Fe_{1,8}Zn_{0,2}Ti_{0,4}O_4 + 0,15 MnO_2 + 0,002 Bi_2O_3$	1,07	1,04		0,03

Таким образом, результаты рентгеновского анализа эпитаксиальных феррошпинелей свидетельствуют о наличии тетрагональных искажений кристаллической структуры слоев. Уровень остаточных напряжений зависит от состава и степени пластической деформации пленок и составляет примерно $10^6 \div 10^8$ Па.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Афиногенов В.Б., Митлина Л.А., Попков А.Ф., Сидоров А.А., Сорокин В.Г., Тихонов В.В. Магнитостатические волны в пленках феррошпинели // ФТТ. 1988. Т.30. Вып. 7. С. 2032-2039.
2. Сорокин В.Г., Лавренов А.А. Магнитостатические волны в монокристаллических пленках марганцевого феррита // Микроэлектроника и полупроводниковые приборы. 1989. № 10. С. 85-95.
3. Aleksandrov L.N., Mitlina L.A., Vasiyev A.L., Mikhailov V.A. Dislocation structure of epitaxial ferrite spinel films // Cryst. Res. Technol. 1986. V. 20. № 1. P. 89-95.
4. Митлина Л.А., Молчанов В.В., Костылов В.Н. Кинетика образования и структура феррошпинелей при газофазной эпитаксии. // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. Самара: СамГТУ, 1996. Вып. №4. С. 138-145.
5. Устинов В.М., Захаров Б.Г. Макронапряжения в эпитаксиальных структурах на основе соединений A^3B^5 // Обзоры по электронной технике. Сер. 6. Материалы. М.: ЦНИИ "Электроника", 1977. Вып. 4. С. 1-34.
6. Яковлев Ю.М., Генделев С.М. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М.: Сов. радио, 1975. 360 с.
7. Акустические кристаллы: Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской, М.: Наука, 1982. 632 с.
8. Хирт Дж., Лозе И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
9. Тхорик Ю.А., Хазан С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наукова думка, 1983. 304 с.
10. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М.: Металлургия, 1985. 159 с.
11. Митлина Л.А., Сидоров А.А., Харламов А.Д. Неоднородные моды ФМР в пленках марганцевых феррошпинелей // Изв. вузов. Физика. 1987. №11. С. 57-61.
12. Баширов Л.А., Баширова М.Г., Никифорова Н.В., Саксонов Ю.Г. Диффузия катионов ферритов никеля, кобальта, цинка, магния в окись магния // Структура и свойства ферритов. Минск: Наука и техника, 1974. С. 103-109.
13. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 343 с.
14. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.Н. Структурные превращения в тонких пленках. М.: Металлургия, 1982. 247 с.

15. Митлина Л.А. Кинетика эпитаксиального роста феррошпинелей // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. №2. С. 290-293.
16. Анавердова О.Г., Коваль Я.П., Михайлов И.Ф., Фукс Я.М., Митлина Л.А., Молчанов В.В. Неоднородность деформации и субструктура эпитаксиальных слоев $Mg_xMn_{1-x}Fe_2O_4/MgO$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. С. 1020-1024.
17. Митлина Л.А., Пец А.В., Молчанов В.В. Анизотропия пленочных монокристаллов магний-марганцевого феррита, наведенная пластической деформацией // Изв. вузов. Физика. 1982. № 3. С. 31-34.
18. Беккер Я.М., Зотова Г.М., Майоров С.А. Механические напряжения в пленках ферритов и их магнитные свойства // Магнитные пленки. Минск: Высшейш. школа, 1974. С. 68-72.
19. Крутичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т.1. 358 с.
20. Молчанов В.В., Михайлов В.А. Посыпайко Э.Д. Тетрагональные искажения решетки и остаточные напряжения в пленках феррошпинели // Структура и свойства деформированных материалов: Сб. науч. трудов Куйбышев: КУАИ, 1984. С. 127-129.