Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. А. Митлина, А. Е. Лёвин, Е. В. Кривошеева, Механизмы дефектообразования при гетероэпитаксии феррошпинелей, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2001, выпуск 12, 114–123

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu70>

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: 35.173.219.12

26 апреля 2023 г., 07:04:03

Л.А. Митлина, А.Е. Лёвин, Е.В. Кривошеева

МЕХАНИЗМЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ ФЕРРОШПИНЕЛЕЙ

Рассматривается возможность применения концепции дислокаций несоответствия при релаксации гетероэпитаксиальных напряжений в тонких пленках феррошпинелей. Показано, что в пленках магний-марганцевой феррошпинели, при эпитаксии на оксид магния, реализуются три механизма дефектообразования: скольжение дислокаций, наследуемых растущим слоем из подложки; образование малоугловых границ с линейной плотностью $\sim 10^5 \text{ м}^{-1}$, образование дислокаций несоответствия из дислокационных петель. В пленках FeFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ реализуются условия для релаксации напряжений несоответствия за счет возникновения дефектов упаковки, частичных дислокаций, двойникования.

Образование дефектов в гетероэпитаксиальных слоях феррошпинелей обусловлено самой природой гетероэпитаксии. Они обеспечивают релаксацию напряжений, возникающих вследствие разницы параметров решеток и коэффициентов термического расширения феррошпинелей и подложки [1].

Поскольку их нельзя устранить при получении пленок феррошпинелей, то можно лишь ставить вопрос об управлении их типами, плотностью и распределением по объему. Но для этого необходимо установить связь между механизмами формирования этих дефектов и конечной структурой получаемых слоев, а также определить влияние технологических условий получения гетероструктур на эти механизмы.

Данная работа является продолжением работ [1-6] по изучению общих закономерностей и физических особенностей дефектообразования при газофазной эпитаксии феррошпинелей.

В работе решаются следующие задачи:

- установление определяющей роли несоответствия решеток и межфазного взаимодействия в формировании субструктуры феррошпинелей;
- выяснение механизмов формирования неоднородности деформации в эпитаксиальных феррошпинелях: образование дислокаций несоответствия на гетерогранице, малоугловых границ из-за разориентации крупных островков-зародышей.

Объекты и методы исследования. Пленки исходного состава $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с различными значениями x , $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ с добавками Zn, Bi, Ti выращены методом химических транспортных реакций на (001) плоскости оксида магния при температурах синтеза $T_c = 1170\text{--}1470 \text{ К}$, 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 и феррошпинелей кубические. Позиции кислорода в обеих структурах идентичны. Период решетки оксида магния $a = 4,21 \cdot 10^{-1} \text{ нм}$ кратен периоду решетки ферритов-шпинелей, у которых $a = (8,33 \pm 8,5) \cdot 10^{-1} \text{ нм}$.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Дислокационная компенсация несоответствия. Релаксация внутренних напряжений в гетеросистемах с резкой границей раздела чаще всего осуществляется путем пластической деформации, в результате которой образуются дислокации несоответствия (ДН). Описание релаксированной гетерограницы как границы, содержащей сетку ДН, возможно лишь тогда, когда расстояние между дислокациями (порядка b/f_0 , b – вектор Бюргерса, f_0 – несоответствие решеток) велико по сравнению с размерами ядра дислокации (порядка $r_0 \sim b$), т.е. ядра дислокаций не перекрываются. Отсюда следует, что при несоответствии решеток $f_0 > 0,1$, дислокационное описание неприменимо и используются методы, принятые в теории большеугловых границ зерен [7].

При гетероэпитаксии феррошпинелей на оксид магния несоответствие решеток не превышает 0,016, что позволяет использовать применительно к данным межфазным границам концепцию дислокаций несоответствия [8,9].

В теории рассматривается два возможных равновесных состояний эпитаксиальной структуры:

- однородная упругая деформация (псевдоморфный рост);
- релаксация упругих напряжений с образованием прямолинейных краевых дислокаций в плоскости границы раздела двух областей достаточно 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 ДН на границе раздела подложка – эпитаксиальный слой.

Теория предсказывает наличие критических значений несоответствия ($f_{кр}$) и толщины пленки ($h_{кр}$). При f_0 и h_0 основное состояние пленки – это когерентное состояние с максимальными значениями упругой деформации $|\epsilon| = f_0$, где f_0 – абсолютное несоответствие решеток подложки и пленки:

$$f_0 = \frac{2 \cdot (\alpha_2 - \alpha_1)}{\alpha_2 + \alpha_1},$$

α_1 и α_2 – постоянные решетки подложки и пленки.

При $f_0 > f_{кр}$ и $h_0 > h_{кр}$ минимуму энергии соответствует состояние, когда в системе одновременно имеется однородная (в среднем) деформация $\epsilon < f_0$ и ДН. Если растущая пленка вначале была когерентна, т.е. $f_0 < f_{кр}$, то после достижения толщины $h_{кр}$ в нее будут вводиться ДН, причем по мере увеличения толщины пленки однородная упругая деформация в ней будет уменьшаться. Ясно, что для систем с большим f_0 значение $h_{кр}$ будет меньше. Значения $h_{кр}$ и $f_{кр}$ зависят от упругих свойств слоев и силы связи на гетерогранице.

Рассмотрим, насколько применимо данное положение к гетероструктуре феррошпинель – оксид магния. Для расчета критической толщины существования псевдоморфного слоя кубических кристаллов на бесконечной подложке в работе [10] предложено выражение:

$$h_{кр} = -G_2 \cdot b^2 \cdot \ln \left[\frac{4\pi \cdot G_1 \cdot G_2 \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)}{(G_1 + G_2) \cdot G \cdot (1 - \nu) \cdot (\alpha_1 + \alpha_2)} \right] \cdot [2\pi \cdot \alpha_1 \cdot f_0 \cdot (1 + 2\nu) \cdot (G_1 + G_2)]^{-1},$$

где $b = \frac{2 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{(\alpha_1 + \alpha_2)}$ – величина вектора Бюргерса ДН в плоскости границы; α_1 и α_2 – постоянные

решетки; G_1 и G_2 – модули сдвига; ν_1 и ν_2 коэффициенты Пуассона подложки и пленки.

Оценка по данной формуле дает для пленок магний-марганцевого феррита $h_{кр} \sim 0,1$, что измеримо с толщиной сплошного слоя ($h_{мин} \sim 0,2$ мкм), наблюдаемого экспериментально [2]; для пленок литиевого феррита $h_{кр} \sim 0,023$ мкм, что значительно меньше минимальной толщины сплошного слоя ($h_{мин} \sim 1$ мкм) [5].

Поскольку в условиях гетероэпитаксии феррошпинелей на оксид магния наблюдаются процессы трехмерного зародышеобразования [5,6], приводящие к "островковому" характеру роста пленки на начальной стадии, то имеет смысл оценивать не только критическую толщину пленки, но и критический радиус островка-зародыша, выше которого энергетически становится выгодным введение ДН на межфазную границу [11]:

$$R_{кр} = - \frac{3 \cdot b \cdot [1 + G_2 \cdot \alpha_1 / (4 \cdot \alpha_2^2 \cdot G_1)] \cdot \ln[(2 \cdot \beta - 3 \cdot \beta^2) / 1]}{2 \cdot \left(1 + \frac{G_2}{G_1}\right) \cdot f_0},$$

где β - коэффициент, в данном случае равный $(1,28 \div 4,24) \cdot 10^{-2}$.

Для пленок магний-марганцевого феррита $R_{кр} \sim 1,1$ мкм значительно превышает высоту экспериментально наблюдаемого зародыша ($h_{зар} \sim 0,15$ мкм) [2] и минимальную толщину сплошного слоя. Это дает основание полагать, что островки-зародыши магний-марганцевого феррита растут псевдоморфно, ДН 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) [5] и значительно меньше минимальной толщины сплошного слоя.

В данном случае реализуется условия для введения ДН в островки до стадии коалесценции.

Максимальное несоответствие, при котором еще возможен псевдоморфный рост для монослойной пленки, по различным оценкам лежит в пределах: $f_{кр} \sim 0,05 \div 0,07$; для одномерного расогласования $f_{1кр} \sim 0,14$; для двумерного $f_{2кр} \sim 0,75$, $f_{1кр} \sim 0,105$ [9]. Значение критического несоот-

ветствия для гетероструктуры с пленкой из n-слоев составляет примерно $f_{кр}/\sqrt{n}$, где $f_{кр}$ – критическое несоответствие для гетероструктуры с монослойной пленкой.

Для островка-зародыша магний-марганцевого феррита высотой 0,15 мкм при двумерном рассогласовании $f_{2кр}/\sqrt{n}$ составляет $\sim 7,89 \cdot 10^{-3}$, а рассогласование решетки оксида магния и феррита в зависимости от температуры синтеза ($T_c \sim 1170 \div 1370$ К) лежит в пределах $f_0 \sim (1,1 \div 5,1) \cdot 10^{-3}$ [1], т.е. $f_0 < f_{2кр}/\sqrt{n}$, что также допускает псевдоморфный рост на начальных стадиях для пленок магний-марганцевого феррита.

Для островка-зародыша литиевого феррита высотой $h \sim 0,228$ мкм величина $f_{2кр}/\sqrt{n}$ составляет порядок $6,37 \cdot 10^{-3}$, что на порядок меньше рассогласования решеток феррита и оксида магния, где $f_0 \sim (0,87 \div 1,27) \cdot 10^{-2}$ в зависимости от T_c , т.е. выполняется условие $f_0 > f_{2кр}/\sqrt{n}$. Такие системы называются системами с закритическим несоответствием. В них должна наблюдаться полная аккомодация несоответствия за счет ДН. Однако этот предел не достигается, в результате в реальных условиях существует также малая однородная деформация.

Энергетическая выгодность "смачивания" оксида магния ферритом определяется соотношением удельных поверхностных энергий:

$$\Delta\sigma = \sigma_{c-s} + \sigma_{c-f} - \sigma_{s-f},$$

где σ_{c-f} , σ_{c-s} , σ_{s-f} – поверхностные энергии границ раздела конденсат-пар, конденсат-подложка, подложка-пар.

При эпитаксии феррошпинелей на оксид магния зародыши литиевого феррита наилучшим образом "смачивают" подложку, поскольку [4]:

$$\Delta\sigma_{Li} < \Delta\sigma_{Mn} < \Delta\sigma_{Mg-Mn}.$$

Об относительно меньшей связи феррита лития с оксидом магния можно заключить из анализа модуля сдвига гетерограницы, который с учетом деформируемости подложек равен $G^* = \frac{G \cdot 64}{\pi^4}$ (см. таблицу). Для марганцевого и Mg-Mn ферритов модуль сдвига меньше G^* , а для литиевого феррита, а как и для феррита никеля, кобальта, магнетита выполняется обратное соотношение $G_{феррита} > G^*$.

Параметры характеризующие тип связи в композиции оксид магния – феррошпинель

Состав феррита	Модуль сдвига феррита, G_f , Па	Модуль сдвига гетерограницы, G^* , Па	E, Дж·м ²	Тип связи	
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	$5,38 \cdot 10^{10}$	$5,05 \cdot 10^{10}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$G^* < G_f$	слабая связь
$MnFe_2O_4$	$4,06 \cdot 10^{10}$	$4,06 \cdot 10^{10}$	-	$G^* > G_f$	сильная связь
$Mg_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	$3,36 \cdot 10^{10}$	$4,39 \cdot 10^{10}$	$8,86 \cdot 10^{-3}$	$G^* > G_f$	сильная связь
$NiFe_2O_4$	$5,52 \cdot 10^{10}$	$5,1 \cdot 10^{10}$	-	$G^* < G_f$	слабая связь
$CoFe_2O_4$	$5,8 \cdot 10^{10}$	$5,02 \cdot 10^{10}$	-	$G^* < G_f$	слабая связь
Fe_3O_4	$8,35 \cdot 10^{10}$	$6,04 \cdot 10^{10}$	-	$G^* < G_f$	слабая связь

Энергия связи на поверхности раздела двух кристаллов, включающая величину упругой энергии и потенциальную энергию несоответствия кристаллических решеток, приближенно оценивается по модели Ван дер Мерве [8]:

$$E = \frac{G \cdot c}{4 \cdot \pi^2} \left\{ 1 + \beta - (1 - \beta^2)^{\frac{1}{2}} - \beta \cdot \ln \left[2 \cdot \beta \cdot (1 + \beta^2)^{\frac{1}{2}} - 2 \cdot \beta^2 \right] \right\},$$

где $\beta = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{c}{p} \right)^{\frac{\lambda}{G}}$, $\frac{1}{\lambda} = \frac{1-v_1}{G_1} + \frac{1-v_2}{G_2}$. Величина $\frac{c}{p}$ определяется из соотношения:

$p = N \cdot a_1 = (N+1) \cdot a_2 = N \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \right) \cdot c$, где N – целое число, α_1 и α_2 – постоянные решеток под-

ложки и пленки (постоянные решеток при T_c). Коэффициент β изменяется в пределах $(1,28 \div 4,24) \cdot 10^{-2}$. Энергия поверхности раздела феррита и оксида магния $E_{Li} > E_{Mg-Mn}$, что также указывает на большую энергетическую выгодность когерентного состояния для пленок Mg-Mn феррита по отношению к ферриту лития.

Из приведенного анализа следует, что для жестких пленок (большое значение G) и относительно слабой связи с подложкой, таких, как пленки литиевого, кобальтового ферритов и магнетита, $h_{кр}$ и $f_{кр}$ будут невелики. В случае мягкой пленки и более сильной связи с подложкой, т.е. для пленок марганцевого и магний-марганцевого феррита, пленки будут расти когерентно в более широкой области толщин и несоответствий. Вследствие этого механизмы релаксации напряжений в пленках феррошпинелей различного состава на одних и тех же стадиях роста могут оказаться различными.

Закономерности формирования и геометрия дислокационной структуры. При эпитаксии феррошпинелей на оксид магния возможна аккомодация несоответствия генерацией частичных дислокаций и дефектов упаковки. Электронно-микроскопические исследования [11,12] обнаружили в пленках $NiFe_2O_4$ большое количество дефектов упаковки. Дефекты лежат в плоскости $\{110\}$ и имеют вектор Бюргерса типа $a/4 [110]$ (рис. 1а). Наблюдаются также частичные дислокации с вектором Бюргерса $a/4 [110]$. Для пленок $MnFe_2O_4$ на межфазной границе выявлена сетка полных дислокаций несоответствия (рис. 2), которую можно приписать реакции между ортогональными дислокациями типа

$$\frac{\alpha}{2} [110] + \frac{\alpha}{2} [1\bar{1}0] \rightarrow \alpha [100].$$

Сетка, состоящая из дислокаций с таким же вектором Бюргерса, свойственна и кристаллам MgO.

Р и с.1. Электронная микрофотография в темном поле участка пленки $NiFe_2O_4$:
а – $q(511)$, б – $q(2\bar{2}0) [11]$

Р и с. 2. Электронная микрофотография в светлом поле участка пленки $MnFe_2O_4$:
а – $q(040)$, б – $q(4\bar{4}0) [11]$

Энергетическая выгодность генерации частичных дислокаций вытекает из зависимости и изменения энергии системы при генерации дислокаций от величины и направления вектора Бюргерса. Кроме того, при генерации частичных дислокаций в балансе энергии необходимо учитывать энергию дефекта упаковки. В работе [13] выполнены расчеты критической толщины пленки для зарождения частичных дислокаций с вектором Бюргерса $b=0,23$ нм и полных дислокаций с $b=0,4$ нм для системы с $G=4,7 \cdot 10^2$ Па, $v=0,24$, $\gamma=0,05$ Дж·м⁻². Показано, что при $f_0=(1,5 \div 4) \cdot 10^{-2}$ релаксация идет за счет введения частичных дислокаций; для $f_0=7 \cdot 10^{-3}$ – полных дислокаций, причем с увеличением f_0 расширяется интервал ориентаций, при которых энергетически выгодна релаксация путем генерации частичных дислокаций.

Качественная картина предсказаний работы [13] относительно величины несоответствия и энергетической выгоды полных и частичных дислокаций, по-видимому, является общей для различных гетероструктур и сохраняется для феррошпинелей. В этом смысле возникновение в эпитаксиальных пленках NiFe_2O_3 , где $f_0 \sim (1,22 \div 1,6) \cdot 10^{-2}$, при температуре синтеза (1170÷1370) К дефектов упаковки, а в $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $f_0 \sim (1,1 \div 9) \cdot 10^{-3}$ – полных дислокаций вполне закономерный эффект.

Согласно теории [9] расстояние между ДН при параллельной ориентации решеток определяется соотношением: $L = \frac{|\bar{b}_1|}{f}$, где $|\bar{b}_1|$ – длина проекции краевой компоненты вектора Бюргерса. Наиболее эффективными ДН являются чисто краевые дислокации с вектором Бюргерса, лежащим в плоскости раздела. Но плоскость (001) не является плоскостью скольжения для феррошпинелей, где по данным [14] в зависимости от состава и температуры реализуются системы скольжения $\{111\} \langle 110 \rangle$ и $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$. Поэтому ДН в феррошпинелях должны иметь вектор Бюргерса расположенный под углом 45° к поверхности раздела. С учетом направления вектора Бюргерса критическое расстояние между ДН при условии, что все напряжения несоответствия релаксируют за счет образования дислокаций, будет в пленках марганцевых и магний-марганцевых феррошпинелей $\sim (0,1 \div 0,17)$ мкм. Такие дислокации разрешаются оптической микроскопией.

На рис. 3 приведена микрофотография гетероперехода для пленок марганцевого феррита (растровая электронная микроскопия) и магний-марганцевого феррита (оптическая микроскопия). Видно, что после травления в кипящем растворе $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$, ямки травления, соответствующие выходу дислокаций, распределены по сечению неравномерно. Вблизи подложки их плотность максимальная. По мере удаления от подложки плотность дислокаций уменьшается и в верхних слоях практически отсутствуют дислокации, выходящие на боковую поверхность. Для пленок марганцевого феррита дислокации локализуются в слое толщиной ~ 3 мкм и не распространяются вдоль направления роста. Для пленок магний-марганцевого феррита дислокации располагаются не только вблизи границы раздела, но и распространяются в направлении роста.

Р и с. 3. Характер распределения дислокаций по толщине эпитаксиального слоя:
а – MnFe_2O_4 (растровая электронная микроскопия), $\times 1800$;
б – $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (оптическая микроскопия), $\times 650$

Экспериментально наблюдается линейная плотность дислокаций на гетерогранице пленок состава $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, выращенных при одинаковых технологических условиях, растет с увеличением несоответствия решеток, т.е. при уменьшении x в составе от 0,8 до 0, и составляет $(3,7 \div 7,4) \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ [2-4]. Это на два порядка ниже критической плотности ДН (10^7 м^{-1}), необходимой для полной компенсации периодов решеток оксида магния и феррита, что указывает на частичную релаксацию внутренних напряжений за счет пластической деформации для пленок магний-марганцевых ферритов.

На рис. 4. приведена микрофотография поверхности пленок исходного состава $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и MnFe_2O_4 после травления в кипящем растворе $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=2:1$. При таком травлении на поверхности пленки, кроме ямок травления, обнаруживаются следы (светлые линии), соответствующие проекциям дефектов, находящихся в травленном слое. Эта разновидность травления названа "проекционным травлением" [15]. Светлые линии можно отождествить с дислокационными сегментами ростового происхождения. Заметим, что для пленок марганцевого феррита наблюдается неупорядоченность в расположении сегментов дислокаций, в то время как дислокационные сегменты для пленок магний-марганцевых ферритов ориентированы преимущественно вдоль $[100]$ и $[010]$ направлений. Расстояние между сегментами совпадает по порядку величины с расстоянием между дислокациями, экспериментально наблюдаемыми в поперечном сечении эпитаксиального слоя.

Р и с. 4. Ростовые дислокации, выполненные "проекционным" травлением на пленках:

а – $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, б – MnFe_2O_4 , $\times 1500$

Неупорядоченность в расположении сегментов обусловлена тем, что ДН возникают на "островковой" стадии роста. Об этом же говорит и большая плотность наклонных дислокаций в тонких пленках (рис. 5). Если бы ДН, имеющиеся в каждом островке, оставались в плоскости границы после коалесценции, то полная плотность дислокаций увеличивалась бы во много раз при условии, что не происходит точного совпадения дислокаций на границе каждого островка. Плотность дислокаций должна при этом превышать плотность дислокаций, необходимых для ликвидации различия параметров решеток. Для феррошпинелей экспериментальная плотность на гетерофазной границе меньше, чем расчетная. Представляется более правдоподобным, что дислокации выходят из границы раздела и распространяются вдоль направления роста.

Механизм образования дислокаций в "островковых" пленках был предложен в работе [16]. При "островковом" характере роста пленок толщина первого сплошного слоя может превысить критическую толщину образования ДН в данной системе. В этом случае ДН будут генерироваться в пределах каждого островка, которые зародившись растут практически независимо друг от друга до момента их слияния при образовании сплошного слоя.

При соприкосновении островков ДН изгибаются и прорастают в эпитаксиальный слой, образуя наклонные дислокации. Таким образом, в плоскости границы раздела ДН об-

Р и с. 5. Наклонные дислокации в пленках магний-марганцевого феррита толщиной 3-4 мкм, $\times 1500$

разуют своеобразные сегменты, размеры которых определяются плотностью "островков" и скоростью их роста. В работе [16] приведены формулы для расчета плотности "сегментированных" дислокаций несоответствия n_d^s и наклонных дислокаций n_d^v : $n_d^s \sim 2f_0/b \cdot L_{cp}$ и $n_d^v \sim 4f_0/b \cdot L_{cp}$, где L_{cp} – средняя протяженность линий ДН в плоскости границы раздела. Плотность "сегментированных" ДН и наклонных дислокаций, исходя из этих формул, одного порядка, что мы и наблюдаем экспериментально.

Экспериментально наблюдались следующие механизмы введения ДН в "островковые" пленки: зарождение полупетли на поверхности островка с расширением ее в гетерограницу; изгиб проросших в островке дислокаций; подтягивание под островок дислокаций подложки; возникновения ДН при коалесценции в месте стыка островков как на боковой поверхности, так и на границе с подложкой [7,9,10,16-21].

При рассмотрении особенностей дефектообразования в эпитаксиальных феррошпинелях, видимо, можно выделить три механизма. Первый из них связан с большими размерами островков зародышей [2-6]. Известно [18], что срастание островков в процессе роста играет важную роль в образовании структурных дефектов растущей пленки.

Реориентация островков происходит во время срастания и это препятствует образованию дислокаций. Но если островки большие, то согласование разориентаций может сопровождаться образованием малоугловой границы [18,19], что и наблюдается для пленок магний-марганцевого феррита толщиной ~ 1 мкм, выращенных с малым пересыщением (рис. 6). Дислокации являются результатом разориентации и поэтому их число будет зависеть от степени разориентации в процессе коалесценции. Используя дислокационную модель малоугловой границы срастания, можно оценить линейную плотность дислокаций в ней: $n_d^\lambda \sim \Theta/b$, где Θ – величина угла разориентации. Выявление малоугловых границ в виде отдельных дислокаций (рис. 6) позволяет оценить угол разориентации $\Theta \sim b/L$, где L – расстояние между дислокациями. Для рассматриваемых пленок $\Theta \sim 1^\circ$, $n_d^\lambda \sim 4,9 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$. Полученное значение плотности дислокаций удовлетворительно согласуется с плотностью дислокаций, рассчитанной исходя из параметров зародышеобразования [5].

Р и с. 6. Дислокационная структура тонких пленок магний-марганцевого феррита, $\times 650$

Вторым возможным механизмом генерации дислокаций несоответствия в феррошпинелях является скольжение дислокаций, наследуемых растущим слоем из подложки.

Согласно [20] по плотности дислокаций в подложке можно оценить максимальный уровень пластической деформации, который может быть достигнут за счет этого механизма образования ДН. Пусть эпитаксиальная пленка выращивается на подложке в плоскости (001) и имеет форму квадрата со сторонами L_n , параллельными $\langle 110 \rangle$, а прорастающие дислокации имеют вектор Бюргерса типа $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, расположенные под углом 45° к (001), и при движении путем скольжения по плоскостям $\{111\}$ генерируют дислокации несоответствия, располагающиеся параллельно $\langle 110 \rangle$.

В этом случае соотношение между величиной несоответствия и плотностью дислокаций в подложке, необходимой для аккомодации этого несоответствия записывается в виде [21]:

$$n_d \sim \frac{8 \cdot f_0}{b \cdot L_n}$$
 При $L_n \sim 10^{-4} \text{ м}^2$ и плотности дислокаций подложки $n_d \sim 10^9 \text{ м}^{-2}$ для пленок феррошпинелей, устраняемое с помощью этого механизма несоответствия, может составить $f \sim (9,6 \div 9,7) \cdot 10^{-4}$. Сопоставляя эти данные с расчетными f_0 при температурах синтеза феррошпинелей (1170–1370) К [1], можно видеть, что $f_0 > f$, т.е. одного этого механизма образования ДН недостаточно для полного снятия несоответствия.

При уменьшении толщины пленок магний-марганцевого феррита с помощью полировки в H_3PO_4 при небольшой толщине были обнаружены дислокационные сетки с периодом $L \sim 5 \div 10$ мкм (рис. 7). Устраняемое несоответствие с помощью этих дислокаций $f \sim \frac{h}{|b|}$ порядка

($1,19 \cdot 10^{-4} \div 5,95 \cdot 10^{-5}$), что соответствует плотности $n_d^\lambda = \frac{1}{L} \sim (1 \div 1,9) \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$. Полученная плотность дислокаций удовлетворительно совпадает с плотностью дислокаций ($1,8 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$) в переходном слое пленка-подложка (рис. 3). Такая сетка может быть результатом изгиба дислокаций подложки плотностью $\sim 10^{10} \text{ м}^{-2}$.

Аналогичные сетки дислокаций были выявлены на тонких пленках многокомпонентного феррита на основе литиевой шпинели (рис. 8).

Широко распространенным механизмом образования дислокаций несоответствия является зарождение их в форме дислокационных петель (в объеме материала) или полупетель (на поверхности) с последующим их расширением под влиянием действующих напряжений.

Косвенным подтверждением, что в ферритовых пленках на более поздней стадии роста работает механизм образования ДН из дислокационных полупетель, могут служить результаты рентгенографических исследований пленок толщиной $6 \div 10 \text{ мкм}$ [22], а также дислокационная структура пленок толщиной $3 \div 4 \text{ мкм}$, выявленная избирательным травлением в $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ (рис. 5). На фотографии такой пленки видны в основном спаренные наклонные ямки травления, являющиеся следами дислокационных полупетель на плоскости (001).

Рассмотрим влияние взаимной диффузии на дислокационную структуру системы феррошпинель – оксид магния. Если образующие гетеросистему кристаллы взаимно растворимы, что наблюдается для системы феррит – оксид магния [23], и находятся длительное время в контакте друг с другом при повышенной температуре, то между ними может происходить диффузия, и находившиеся первоначально на гетерогранице дислокации несоответствия перераспределяются в диффузионной зоне [9]. Планарная сетка ДН разбивается на две планарные подсистемы, из которых одна смещается от гетерограницы в пленку, а другая в подложку. Равновесное расстояние между подсистемами дислокаций $Z \sim 2 \cdot \sqrt{D \cdot t}$, где D – коэффициент диффузии.

Для эпитаксиальных феррошпинелей при $D \sim 10^{-14} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ и временем получения $t \sim 10 \text{ мин}$, расстояния между сетками ДН $\sim 6 \text{ мкм}$, что удовлетворительно согласуется с экспериментом (рис.3, рис.9а,в). Заметим, что фотографии на рис.9а,в выполнены с наводкой на резкость на сетку дислокаций в подложке. При расфокусировке (рис.9б) можно зафиксировать сетку ДН одновременно в пленке и подложке.

Р и с. 7. Полосы скольжения, выявляемые при длительной полировке в H_3PO_4 пленок магний-марганцевого феррита, $\times 150$

Р и с. 8. Полосы скольжения, декорированные магнитной суспензией, выявленные на тонких пленках многокомпонентного феррита на основе литиевой шпинели, $\times 150$

Р и с. 9. Дислокационная компенсация несоответствия в подложке:
а – пленка $\text{Mn}_{0,73}\text{Fe}_{2,37}\text{O}_4$, $\times 900$; б – MnFe_2O_4 , $\times 650$; в – $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\times 350$.

На основании полученных результатов, можно предположить, что из-за активно протекающих диффузионных процессов на гетерофазной границе феррит – оксид магния величина

несоответствия решеток f_0 является функцией координаты. Это отражается в эволюции дислокационной структуры гетерограницы.

На тонких пленках удается наблюдать прямолинейные, располагающиеся в гетерогранице дислокации, несоответствия. На более поздних стадиях из-за диффузии и островкового механизма роста силы взаимодействия дислокаций перестраивают сетку ДН. При этом возможно выстраивание дислокаций в малоугловые границы.

В общем случае результатом релаксации внутренних напряжений в эпитаксиальных феррошпинелях является сложная дислокационная структура, содержащая, наряду с правильной сеткой ДН, наклонные к гетерогранице дислокации, дислокационные полупетли, выходящие концами на поверхность, что подтверждается также исследованиями методом рентгеновской топографии.

В результате анализа субструктуры пленок (6÷10) мкм исходного состава $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$ и подложек методом рентгеновской топографии по Бергу-Баррету [22] было показано, что для подложки, не покрытой пленкой, на фоне крупных блоков размером $\sim 10^{-3}$ мкм выявляется система взаимно перпендикулярных линий скольжения, направленных вдоль [100] и [010], среднее расстояние между линиями скольжения ~ 20 мкм (рис.10 а).

Р и с. 10. Рентгеновская топограмма по Бергу-Баррету:

- а – линии скольжения в подложке; б – "штриховое" изображение на пленке толщиной 6 мкм;
в – суперпозиция "штрихового" узора границ ячеек и ячейки круглой формы;
г – дислокационные ячейки на пленках толщиной 10 мкм.

После нанесения пленки $Mg_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ толщиной до 6 мкм изображение в свете рефлекса подложки практически такое же, как у подложки до осаждения слоя, а в свете рефлекса пленки наблюдается "штриховое" изображение, по периоду соответствующее изображению линий скольжения (рис.10б). При увеличении толщины феррита до 10 мкм и более, изображение подложки не изменяется, а в пленке возникает новый структурный элемент – дислокационные ячейки округлой формы размером 50-100 мкм (рис.10г), в отличие от прямоугольного штрихового узора границ ячеек, характерного для пленок малых толщин. В данном случае ячейки выстраиваются рядами, направление которых не связано с каким либо кристаллографическим направлением образца. Совокупность этих направлений хорошо напоминает узор, называемый в литературе "ручьевым" и характерной для рельефа поверхности скола. Иногда на одном и том же изображении (рис.10в), вероятно, из-за вариации толщины слоя, удастся наблюдать наряду с этими ячейками и начальный штриховой контраст, характерный для тонких пленок (рис.10а).

Наблюдаемый "штриховой" контраст может свидетельствовать о том, что дислокации, формирующие изображение линий скольжения, не могут целиком переместиться в пленку из-за наличия стопоров в приграничной области подложки, препятствующих их переход в пленку по плоскостям скольжения. В пленку проталкиваются их полупетли, а в местах стопорения участок

дислокации остается в подложке. С увеличением толщины конденсата соответствие между размерами элементов его блочной структуры и прямоугольных ячеек, образуемых линиями скольжения на поверхности подложки, нарушается.

Увеличение размеров блоков по мере роста толщины пленки означает, что в процессе роста пленок нарушается продолжение границ, вследствие чего ряд блоков прекращает свой рост, а средний размер увеличивается. Пределом такого разрастания является расстояние между ступенями скола, в результате чего блочный узор пленки "декорирует" ручьевого узор подложки.

Таким образом, для эпитаксиальных феррошпинелей, синтезированного на оксид магния, характерны нерегулярность и трехмерность возникающей дислокационной структуры, что должно принести к резкой неоднородности результирующего распределения внутренних напряжений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Митлина Л.А., Лёвин А.Е., Валюженич М.К. Механизмы релаксации напряжений при гетероэпитаксии феррошпинелей // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: физ.-матем. науки. Самара: СамГТУ. 2000. Вып.9. С.77-88.
2. Aleksandrov L.N., Mitlina L.A., Molchanov V.V. Mechanism of epitaxial ferrite-spinel layers formation on magnesium oxide substrate // Cryst. Res. Technol. 1981. Vol.16. №4. P.405-412.
3. Aleksandrov L.N., Mitlina L.A., Molchanov V.V., Vasilyev A.L. Heteroepitaxy of ferrite-spinel layers by CVD method // Cryst. Res. Technol. 1983. Vol.18. №11. P.1333-1339.
4. Aleksandrov L.N., Mitlina L.A., Vasilyev A.L., Mikhailov V.A. Dislocation structure of epitaxial ferro-spinel films // Cryst. Res. Technol. 1986. Vol.20. №1. P.89-95.
5. Митлина Л.А. Кинетика эпитаксиального роста феррошпинелей // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т.24. №2. С.290-243.
6. Митлина Л.А., Молчанов В.В., Костылов В.Н. Кинетика образования и структура феррошпинелей при газофазной эпитаксии // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: физ.-матем. науки. Самара: СамГТУ. 1996. Вып.4. С.138-145.
7. Косевич В.М., Иевлев В.М., Палатник Л.С., Федоренко А.И. Структура межкристаллических и межфазных границ. М.: Металлургия. 1980. С.256.
8. Ван дер Мерве Дж. Несоответствие кристаллических решеток и силы связи на поверхности раздела между ориентированными пленками и подложкой/Монокристаллические пленки.М.:Мир.1966.С.172-201
9. Тхорик Ю.А., Хазан С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наукова думка. 1983. С.304.
10. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. Структурные превращения в тонких пленках. М.: Металлургия. 1982. С.247.
11. Fitzgerald A.G. Epitaxial ferrite films // Electron Microscopy. Canberra. 1974. Vol.1. P.698-699.
12. Fitzgerald A.G. and May G. Defects in epitaxial ferrite films grown by chemical vapour deposition // Thin Solid Films. 1976. Vol.35. №2. P.201-213.
13. Гутаковский А.К., Пчеляков О.П., Стернин С.И. О возможности управления доминирующим типом дислокаций несоответствия при гетероэпитаксии // Кристаллография. 1980. Т.25. №4. С.806-814.
14. Орлов А.Н., Семенов В.Е. Структура расщепленных дислокаций в ферритах с решеткой шпинели // Кристаллография. 1968. Т.13. №3. С.462-470.
15. Шифрин С.С., Мильвидский М.Г., Освенский В.В. "Проекционное" травление как метод исследования дефектов структуры кристаллов полупроводников // Кристаллография. 1982. Т.27. №4. С.712-721.
16. Abrahams M.S., Weisberg L.R., Tiejn J.J. Dislocation morphology in craded heterojunctions: GaAs_{1-x}P_x // J. Mater. Sci. 1969. Vol.4. №3. P.223-235.
17. Соколов Ю.В., Зорченко В.В. Поведение дислокаций под островковой пленкой // ФММ. 1976. Т.42. №2. С.439-441.
18. Кан И.Х. Рост и структура монокристаллических пленок // Технология тонких пленок. Справочник. М.: Сов. радио. 1977. Т.2. С.98-175.
19. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М.: Металлургия. 1985. С.159.
20. Datsenko L.J., Klimenko A.P., Matveeva L.A., Prokopenko L.V., Thhorik Yu.A. Mechanical stresses in the heterosystem germanium-gallium arsenide // Thin Solid Films. 1976. Vol.33. №3. P.275-280.
21. Jacobs M.H., Pashley D.W., Stowell M.J. The formation of imperfections in epitaxial gold films // Phil. Mag. 1966. Vol.13. №121. P.129-156.
22. Алавердова О.Г., Коваль Л.П., Михайлов И.Ф., Фукс Я.М., Митлина Л.А., Молчанов В.В. Неоднородность деформации и субструктура эпитаксиальных слоев Mg_xMn_{1-x}Fe₂O₄/MgO // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т.18. №6. С.1020-1024.
23. Баширов Л.А., Баширова М.Г., Никифорова Н.В., Саксонов Ю.Г. Диффузия катионов феррита никеля, кобальта, цинка, магния в окись магния // Структура и свойства ферритов. Минск: Наука и техника. 1974. С.103-109.