

УДК 537.6:621.318.1

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ФЕРРОГРАНАТОВ

© 2019 г. М. Ф. Булатов^{1, 2, *}, Д. В. Чуриков^{1, 3, 4, 5, **}

¹Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, 117342 Москва, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, 119454 Москва, Россия

³Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

⁴Московский физико-технический институт (государственный университет), 141701 Долгопрудный, Россия

⁵Российский новый университет, 105005 Москва, Россия

*E-mail: bulatov_agu@mail.ru

**E-mail: cdv@ntcup.ru

Поступила в редакцию 06.07.2018 г.

После доработки 06.07.2018 г.

Принята к публикации 06.07.2018 г.

Рассмотрены механизмы формирования микронеоднородностей в эпитаксиальных пленках с отрицательной ($\epsilon < 0$) и положительной ($\epsilon > 0$) величиной несоответствия периодов решетки пленки и подложки. Показано, что при температурах отжига до 1100°C параметр решетки практически не меняется, а на границе включений имеются обогащенные катионными и анионными вакансиями области. Установлено, что доля объема, занимаемого микронеоднородностями, определяется параметром нестехиометрии γ , который может быть распределен неравномерно. Показано, что образование дефектов в процессе окисления проходит активней, чем при восстановлении. Установлена возможность существования градиента концентрации ионов Fe^{4+} по толщине пленок. Обоснована эффективность нарушения когерентности сопряжения дефектной области с матрицей и снятия напряжений с помощью диффузии вакансий к поверхности раздела.

Ключевые слова: феррогранат, эпитаксиальная пленка, микронеоднородность, дефекты нестехиометрии, катионные и анионные вакансии, недислокационные ямки, оксидные системы.

DOI: 10.1134/S0207352819030041

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные ферромагнетики со структурой граната нашли широкое применение в микроэлектронике, магнитооптических приборах, интегральной оптике и СВЧ-технике. Новые материалы со структурой граната имеют, как правило, сложный состав и представляют собой твердые растворы соответствующих компонентов. В зависимости от условий получения ферритообразующих твердых растворов в них могут существенно изменяться катионный состав, содержание кислорода, валентное соотношение и распределение ионов по решеткам, концентрация точечных дефектов и их взаимодействие, приводящее к образованию ассоциатов, кластеров, протяженных несовершенств [1, 2]. В эпитаксиальных кристаллах термические макронапряжения и рассогласование периодов решеток пленки и подложки могут способствовать или препятствовать возникновению указанных неоднородностей, стимулировать спинодальный распад с образованием модулированных структур [3]. Решение задач повышения

качества эпитаксиальных пленок и создания новых совершенных монокристаллических материалов затруднено слабой изученностью процессов формирования в многокомпонентных оксидных системах (в частности феррогранатах) микронеоднородностей, являющихся сложными комплексами точечных дефектов нестехиометрии [4, 5].

Ниже рассмотрены механизмы формирования микронеоднородностей, связанных с дефектами нестехиометрии, в эпитаксиальных пленках феррогранатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили образцы пленок феррогранатов, описываемых формулой $Y_{3-C1-C2-X}Sm_{C1}Lu_{C2}Ca_XFe_{5-Z}Ge_ZO_{12-\gamma}$, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках из $Gd_3Ga_5O_{12}$ ориентации (111). Изучали две группы составов: с положительной и отрицательной ($\epsilon < 0$) и положительной ($\epsilon > 0$) величиной

Таблица 1. Состав и параметры кристаллической решетки феррогранатовых пленок

№ образца	Состав, ат. доли				a, нм
	C ₁	C ₂	X	Z	
1	0.18	0.19	0.92	0.85	1.2371
2	0.16	0.18	0.93	0.84	1.2370
3	0.16	0.18	0.89	0.84	1.2370
4	0.17	0.19	0.88	0.82	1.2369
5	0.16	0.18	0.94	0.88	1.2370
6	0.16	0.18	0.90	0.84	1.2371
7	0.16	0.17	0.91	0.86	1.2370
8	0.18	0.20	0.93	0.86	1.2369
9	0.16	0.18	0.93	0.85	1.2369
10	0.15	0.17	0.95	0.88	1.2368
11	0.16	0.18	0.89	0.84	1.2370
12	0.18	0.17	0.92	0.84	1.2373

несоответствия периодов решетки пленки (a_f) и подложки (a_s). Величина соответствия определялась соотношением $\epsilon = 2(a_s - a_f)/(a_s + a_f)$.

Для исследований дефектов неоднородностей кристаллической структуры и состава экспериментальных образцов использовали систему растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа “Камебакс”. Наблюдение структуры поверхности осуществляли в отраженных и вторичных электронах при различных углах падения первичного пучка, что позволяло получить информацию о рельефе поверхности и микронеднородностях химического и фазового состава. Для исключения артефактов образцы очищали по следующей технологии: протирка обезжиренными батистовыми салфетками, смоченными этиловым спиртом; кипячение в толуоле, затем в изопропиловом спирте квалификации о. с. ч. (время кипячения в каждом растворе 10 мин); сушка в парах изопропилового спирта.

Исследовали как необработанные поверхности, так и травленные образцы пленок. Травление осуществляли в 85%-ной ортофосфорной кислоте при температуре 185°C в течение от 1 до 10 мин.

Для интеграции данных о неоднородностях изучали так же изменения периода кристаллической решетки a на дифрактометре ДРОН-3 с погрешностью не более 0.0001 нм.

Для выяснения природы и изменения концентрации дефектов нестехиометрии использовали отжиг пленок [6] при температурах от 400 до 1200°C в течение 4 ч отжиг проводили в трубчатой

муфельной печи в воздушной среде. Температуру поддерживали с точностью ± 7 К автоматическим электронным мостом с термопарой в качестве датчика температуры. Подъем температуры печи осуществляли при выведенных образцах, время изотермической выдержки составляло 1–5 ч, затем образцы извлекали из печи и закаливали на воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики исследованных пленок с $\epsilon > 0$, выращенных при одинаковых условиях, но отличающихся содержанием элементов, приведены в табл. 1. Наиболее сильно пленки отличаются по содержанию Ge и Ca, причем у всех образцов $X > Z$. Значение периода кристаллической решетки, измеренных в направлении нормали к поверхности образцов, находятся в интервале от 1.2368 до 1.2373 нм; период решетки подложки составляет 1.2382 нм. Состав и параметры кристаллической решетки феррогранатовых пленок приведен в табл. 1.

Поскольку параметр решетки пленок меньше, чем подложек ($\epsilon > 0$), существует упругая энергия, связанная с деформацией растяжения пленок, что стимулирует процессы, приводящие к увеличению a_f . В частности, подобным процессом может быть сток вакансий к границам макроскопических дефектов из объема матрицы. На сравнительно большие расстояния к таким дефектам диффундируют преимущественно анионные вакансии, обладающие большой подвижностью. В местах повышенной концентрации ионов Ca^{2+} при недостатке ионов Ge^{4+} должны возникнуть сегрегации ионов Fe^{4+} и вакансии железа в октаэдрической подрешетке [7–11], которые могут заполняться ионами Lu^{3+} .

Фигуры травления образцов с $\epsilon > 0$ имели круглую, трех- или шестигранную форму с плоским или остrokонечным дном.

Ограниченные фигуры небольших размеров соответствовали единичным дислокациям, а больших размеров – либо скоплениям дислокаций, либо инородным включениям с полями напряжений. При увеличении времени травления недислокационные ямки растравливались, сохраняя плоскую форму, а дислокационные – углублялись. Скопления дислокаций формировались вблизи включений на поверхности подложки [12].

Сопоставление фигур травления пленок в исходном состоянии и после окислительного отжига показало, что количество и размеры круглых мелких неоднородностей возрастают в результате окисления. По-видимому, образование этих микронеднородностей связано с возникновением в

твердых феррогранатовых растворах катионных вакансий и сопутствующих ионов Fe⁴⁺. Параметры решетки пленок с $\epsilon < 0$ после отжига на воздухе приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, при температурах отжига до 1100°C, параметр решетки пленок практически не меняется, а затем начинает уменьшаться. Одновременно в растровом электронном микроскопе наблюдали изменение дефектности поверхности. После отжига при 1100°C и более высоких температурах в пленках наблюдали выделения, а в пленках с $\epsilon > 0$ при тех же условиях выделения такого же вида не обнаружены. Микроанализ показал (рис. 1), что включения обогащены железом, а по характеру изменения концентрации Ca, Ge, Fe и других элементов можно заключить, что на границе включений имеются области, обогащенные катионными и анионными вакансиями. Действительно, в области минимального содержания железа существенно понижены также концентрации лютетия и германия, а содержание остальных элементов (в частности кальция) практически не отличается от матричного. Зарядовая компенсация недостатка ионов железа и Ge⁴⁺ должна обеспечиваться возникновением ионов Fe⁴⁺ и кислородных вакансий [13, 14].

Как известно, возникновение кислородных вакансий в ферритах при достаточно большом отклонении концентрации кислорода от стехиометрической приводит к фазовому распаду. Объем однородного твердого раствора, в котором возможно фазовое превращение, определяется параметром нестехиометрии γ . Повышенному значению γ в выделении должна соответствовать более высокая концентрация ионов Fe²⁺. Поскольку суммарный объем фаз, образующихся в результате диссоциации феррит-граната, меньше объема исходного продукта, то упругая энергия сжимающих напряжений несоответствия в эпитаксиальной структуре пленка–подложка приводит к усилению стимула к распаду. Твердый раствор, в котором могут наблюдаться устойчивые мельчайшие сегрегации состава (частицы новой фазы), должен находиться в однофазной области когерентной диаграммы равновесия, но в двухфазной области некогерентной диаграммы. С учетом этого закономерности формирования естественных неоднородностей в пленках с $\epsilon < 0$ могут быть объяснены следующим образом. Поскольку пленки находятся в сжатом состоянии из-за весьма большого рассогласования с подложкой, уменьшение их периода решетки является энергетически выгодным [15]. Так как при окислении отрицательное приращение периода гораздо больше по абсолютной величине, чем при восстановлении, то и градиент напряжений, определяющий процесс восходящей диффузии компонентов к микронеоднородностям, оказывается более высоким. По-

Таблица 2. Параметры решетки пленок с $\epsilon < 0$ после отжига на воздухе

Температура отжига, °С	Параметры решетки, нм
До отжига	1.2394
400	1.2394
600	1.2395
800	1.2393
1000	1.2393
1100	1.2391
1200	1.2390

этому образование дефектов в процессе окисления происходит более активно, чем в процессе восстановления. Кроме того, возможно существование градиента концентрации ионов Fe⁴⁺ по толщине пленок, направленных в сторону под-

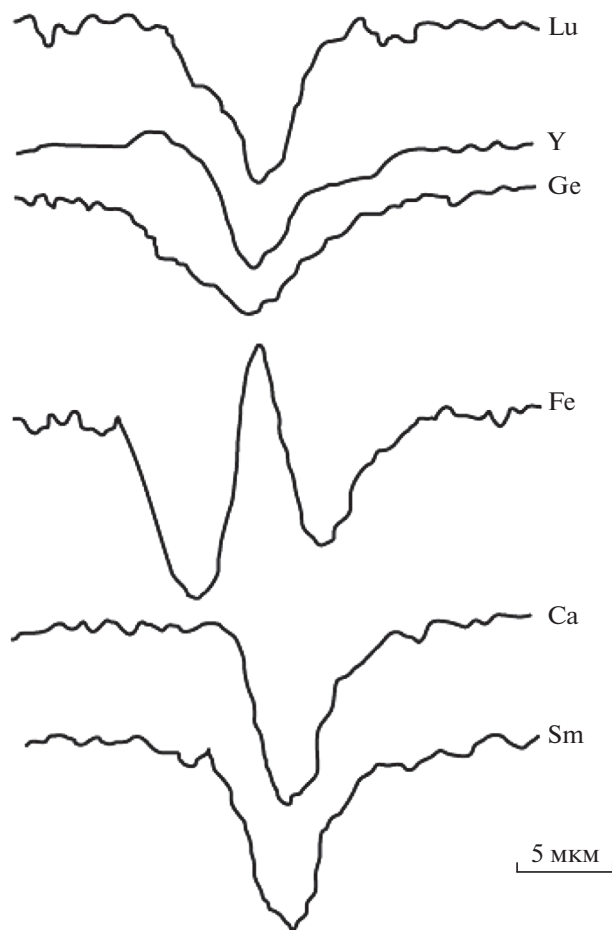


Рис. 1. Распределение интенсивности линий характеристического излучения элементов состава феррогранатовой пленки вдоль траектории электронного зонда, пересекающей выделения.

ложки, поэтому на свободной поверхности процесс восстановления может быть менее эффективным в отношении снижения параметра решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование микронеоднородностей в феррогранатовых структурах, связанных с отклонениями от стехиометрии, зависит от внутренних напряжений в эпитаксиальных структурах. Величина напряжений определяется разностью периодов кристаллической решетки матрицы и дефектной области, а также несоответствием периодов пленки и подложки. Эффективным механизмом нарушения когерентности сопряжения дефектов области с матрицей и снятия напряжений является диффузия вакансий к поверхности раздела.

Доля объема, занимаемого микронеоднородностями, обусловлена параметром нестехиометрии, которым может быть распределен неравномерно и оценка которого является самостоятельной задачей. Поскольку суммарный объем фаз, образующихся при диссоциации, меньше объема стехиометрического феррита, упругая энергия сжимающих напряжений несоответствия в эпитаксиальной структуре пленка–подложка стимулирует распад, а в случае растягивания напряжений образование сегрегаций должно быть затруднено. Этим объясняются закономерности формирования выделений в пленках с $\varepsilon < 0$ и отсутствие в них пленках с $\varepsilon > 0$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-02-2018-155 “Оборудование и цифровые технологии изготовления элементов наногradientной оптики и из метаматериалов для приборов индивидуализиро-

ванной медицины, технологий здоровьесбережения и космической фотоники” в рамках Федеральной целевой программы. Уникальный идентификатор RFMEFI60718X0206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Karpasyuk V.K., Bulatov M.F.* // Physics of the Solid State. 1999. V. 41. № 11. P. 1850. doi 10.1134/1.1131112
2. *Karpasyuk V.K., Bulatov M.F.* // IEEE Transactions on Magnetism. 1994. V. 30. № 6. P. 4344. doi 10.1109/20.334082
3. *Lagomarsino S., Tucciarone A.* // Thin Solid Films. 1984. V. 114 № 1–2. P. 45. doi 10.1016/0040-6090(84)90336-5
4. *Karpasyuk V.K., Bulatov M.F.* // Physics of the Solid State. 1999. 41. № 11. P. 1850. doi 10.1134/1.1131112
5. *Bulatov M.F., Rybakov A.V., Bulatova A.N., Ilyasov F.K.* // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2009. V. 4. № 3. P. 321. doi 10.1166/jno.2009.1047
6. *Lagomarsino S., Tucciario A.* // Thin Solid Films. 1984. V. 114. № 1–2. P. 45. doi 10.1016/0040-6090(84)90336-5
7. *Bulatov M.F., Parkhomenko Yu.N.* // Semiconductors. 2006. V. 40. № 2. P. 169. doi 10.1134/S1063782606020102
8. *Bulatov M.F., Pitch U., Ilyasov F.K.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2014. V. 78. № 2. P. 92. doi 10.3103/S1062873814020099
9. *Nassau K.A.* // J. Crystal Growth. 1968. V. 2. № 4. P. 215. doi 10.1016/0022-0248(68)90004-3
10. *Antonini B., Blank S.L., Lagomarsino S., Paoletti A., Paroli P., Tucciarone A.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 3. P. 2495. doi 10.1063/1.330848
11. *Bulatov M.F.* // Tsvetnye Metally. 2005. № 8. P. 80.
12. *Miller D.C.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 210. № 5. P. 678. doi 10.1149/1.2403533
13. *Hsia L.C., Wigen P.E., De Gasperis P., Borghese C.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 3. P. 2261. doi 10.1063/1.328899
14. *Metselaar R., Larsen P.K.* // J. Phys. Chem. Solids. 1976. V. 37. № 6. P. 599. doi 10.1016/0022-3697(76)90109-8
15. *De Roode W.H., Van De Pavert C.A.P.W.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 8. P. 3115. doi 10.1063/1.333309

The Formation of Microheterogeneities in Epitaxial Films Nestekhiometriya Peregrinate

M. F. Bulatov, D. V. Churikov

The mechanisms of micro-inhomogeneities formation in epitaxial films with negative ($\varepsilon < 0$) and positive ($\varepsilon > 0$) values of the film and substrate lattice periods mismatch are considered. It is shown that at annealing temperatures up to 1100°C the lattice parameter practically does not change and there are regions enriched with cationic and anionic vacancies at the boundary of inclusions. It is established that the share of the volume occupied by micro-inhomogeneities is determined by the parameter of non-stoichiometry γ , which can be distributed irregularly. It is shown that the formation of defects in the oxidation process is more active than in the recovery. The possibility of the existence of a concentration gradient of Fe^{4+} ions in the film thickness is established. The efficiency of violation of the coherence of the conjugation of the defective region with the matrix and stress relief by diffusion of vacancies to the interface is proved.

Keywords: peregrinate, epitaxial films, microheterogeneity, nonstoichiometry defects, cation and anion vacancies, non-dislocation pits, oxide systems.