## МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД «ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА»

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

ПОВХ Марія Миколаївна

УДК 538.911:539.216:548.4

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

# Природне старіння іонно-імплантованих шарів епітаксійних плівок та монокристалів гранату

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ М. М. Повх

Науковий керівник доктор фізико-математичних наук, професор Яремій І. П.

## ІВАНО-ФРАНКІВСЬК – 2019

#### АНОТАЦІЯ

Повх М.М. Природне старіння іонно-імплантованих шарів епітаксійних плівок та монокристалів гранату. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізикоматематичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. – ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", Івано-Франківськ, 2019.

У роботі, використовуючи метод двокристальної Х-променевої дифрактометрії та статистичну динамічну теорію розсіяння Х-променів, встановлено закономірності перебудови кристалічної структури імплантованих іонами  $He^+$ ,  $B^+$  та  $F^+$  епітаксійних плівок та монокристалів гранатів при іонній імплантації та природному старінні за кімнатних температур.

Для отримання інформації про розподіл деформацій та характеристики дефектів в неімплантованих та імплантованих монокристалах і плівках використовувалася Х-променева дифрактометрія. Для опису дифракції у досконалих та модифікованих монокристалах і плівках використовувалася статистична динамічна теорія розсіяння Х-променів.

Методом оптичної мікроскопії встановлено, що в деяких епітаксійних ферит-гранатових плівках, зокрема *LaGa*:ЗІГ, є трикутні та гексагональні кластери розміром 10-60 мкм, які можна ідентифікувати як зерна іридію. Форма зерен пов'язана із тим, що нормаль до площини росту плівки (111) є віссю симетрії 3 порядку кубічної чи ромбоедрично деформованої в напрямку вказаної осі ґратки.

Моделювання процесу імплантації іонів та радіаційного дефектоутворення в гранатових структурах показало, що в порушеному шарі можуть утворюватися кластери, з яких надалі формуються дислокаційні петлі. Кластери атомів найімовірніше можуть формуватися в місцях, де виникали каскади вторинних атомних зміщень. Зроблено висновок, що при імплантації гранатів іонами  $He^+$ ,  $B^+$  та  $F^+$  в області середніх енергій формуватиметься трек, який складається з ізольованих френкелівських пар та з ділянок, в яких енерговиділення достатнє для формування кластерів точкових дефектів. Із збільшенням дози опромінення руйнування кристалічної структури відбувається як результат накопичення точкових дефектів та кластерів. Розупорядковані області в подальшому еволюціонують в дислокаційні петлі, а точкові дефекти дифундують в полі напруг, приєднуючись до дислокаційних петель або залишаючись одиночними і стійкими.

Встановлено, що в досліджуваних матеріалах зі структурою гранату спостерігаються анізотропно орієнтовані нецентральносиметричні дефекти, зокрема розміщені в площині росту (111) призматичні кластери та дислокаційні петлі. Використовуючи поле зміщень для призматичних кластерів отримано співвідношення для обчислення статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера E та коефіцієнта екстинкції  $\mu_{ds}$ , які дають можливість врахувати анізотропію в орієнтації призматичних кластерів.

Для дослідження процесів природного старіння кристалів імплантованих іонами гелію було використано пластини монокристалів ГГГ товщиною 0,5 мм та епітаксійні плівки ЗІГ, опромінені іонами  $He^+$  з енергією 100 кеВ. З експериментальних КДВ, отриманих через певні проміжки часу, можна прослідкувати зміни, яких зазнають параметри порушених шарів у результаті природного старіння. За експериментальними КДВ були розраховані профілі відносної деформації, згідно яких залежність максимальної деформації від часу має максимум. Тому, процес перебудови структури приповерхневого порушеного шару з часом можна охарактеризувати двома стадіями, які проявляються у рості максимальної деформації на першому етапі старіння (до 3 років) та подальшому зменшенні величини деформації по всій товщині порушеного шару на другому етапі старіння (після 3 років).

Для дослідження процесів природного старіння плівок, імплантованих іонами бору, було використано плівки залізо-ітрієвого гранату, опромінені іонами  $B^+$  з енергією 80 кеВ. З експериментальних КДВ, отриманих від імплантованих іонами бору дозою 1.10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> плівок ЗІГ товщиною 5,11 мкм

відразу після імплантації та через 8 і 15 років після імплантації, розраховувалися профілі деформації. При дозі імплантації  $\leq 3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> профіль деформації є пропорційним профілю дефектів і пружно-деформований перехідний шар за межами шару з радіаційними дефектами не утворюється. Імплантація іонів бору з дозами  $> 3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> приводить до утворення пружно-деформованого перехідного шару товщиною близько 1000 Å. Деформація, як і при імплантації іонами гелію, під час природного старіння у всіх зразках спочатку зростає, а потім зменшується. Товщина порушеного шару при цьому практично не змінюється. У процесі природного старіння іонно-імплантованих феритгранатових плівок зменшення величини відносної деформації найбільш ефективно відбувається в області пружно-деформованого шару.

Встановлено, що наявність енергії пружної деформації, величина якої залежить від товщини плівки, приводить до відмінностей у розупорядкуванні приповерхневих шарів при іонній імплантації, що проявляється в залежності профілів деформації плівок ЗІГ від товщини плівки при однакових умовах імплантації. Показано, що після 15 років природного старіння іонноімплантованих ФГП профілі отримані від плівок різних товщин співпадають.

дослідження стабільності Для часової структурних параметрів приповерхневих шарів, імплантованих середніми за масою іонами. використовувалася імплантація епітаксійних плівок LaGa:ЗІГ іонами  $F^+$  з енергією 90 кеВ. Як і при імплантації іонами гелію та бору, у результаті природного старіння плівок імплантованих іонами фтору спочатку відбувається незначне зростання максимальної деформації, а потім її зменшення.

За результатами дослідження процесів, що відбуваються під час природного старіння за кімнатних температур в імплантованих іонами  $He^+$ ,  $B^+$  та  $F^+$  епітаксійних плівках та монокристалах гранатів, можна зробити висновок, що у приповерхневому порушеному шарі відбуваються два послідовні процеси:

• незначне зростання максимальної деформації (до 3-10 %), яке пов'язане з переважанням процесів дифузії міжвузельних атомів у напрямку максимально деформованого шару над процесами анігіляції дефектів; • зменшення величини деформації по товщині порушеного шару пов'язане із процесами анігіляції дефектів шляхом їх приєднання до дислокаційних петель та зменшенням концентрації точкових дефектів шляхом рекомбінації пар Френкеля, відстань між компонентами яких знаходиться на межі зони нестійкості.

З метою підвищення термостабільності структури іонно-імплантованого шару, плівки *La,Ga*:ЗІГ піддавалися відпалу (опроміненню) імпульсами YAG:*Nd*<sup>3+</sup>-лазера. Плівки опромінювались як з імплантованого боку, так і з боку підкладки. Використана довжина хвилі лазерного випромінювання відповідає області прозорості досліджуваних плівок і дане випромінювання поглинається практично тільки на недосконалостях структури.

Дифрактограми досліджуваних плівок було отримано відразу після іонної імплантації і лазерного відпалу та через 7 років природного старіння за кімнатних температур. Після лазерного відпалу значення максимальної деформації трохи зменшилося незалежно від того, з якого боку зразка здійснювалося опромінення, однак, величина зменшення максимальної деформації більша в іонно-імплантованому шарі зразка опроміненого лазером з боку підкладки. Вигляд профілів деформації після лазерного відпалу зразків практично не змінився, а результатом природного старіння впродовж 7 років є незначний перерозподіл деформації по товщині порушеного шару. Природне старіння зразка, опроміненого лазером зі сторони порушеного шару, проявляється в незначному зменшенні максимальної деформації. На противагу цьому, природне старіння зразка, опроміненого лазером з боку підкладки, не призводить до помітної зміни величини максимальної деформації, тобто лазерний відпал у зазначених умовах є ефективним для забезпечення термостабільності порушеного шару за кімнатних температур.

Ключові слова: іонна імплантація, природне старіння, лазерний відпал, ферит-гранатові плівки, профіль деформації, анізотропія в орієнтації дефектів, статистична динамічна теорія розсіяння Х-променів.

# Povkh M.M. Natural aging of ion-implanted layers of epitaxial films and garnet single crystals.

Thesis for the Candidate Degree in Physics and Mathematics. Specialty 01.04.18 – physics and chemistry of surface. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019.

In the work, the regularities of restructuring the crystalline structure of epitaxial films and garnet single crystals implanted by ions of  $He^+$ ,  $B^+$  and  $F^+$  during ion implantation and natural aging at the room temperature were established using the method of two-crystal X-ray diffractometry and statistical dynamic theory of X-ray scattering.

To obtain information about distribution of deformation and characteristics of defects in non-implanted and implanted single crystals and films, the X-ray diffractometry was used. A statistical dynamic X-ray scattering theory was used to describe diffraction in perfect and modified single crystals and films.

Using the optical microscopy, it was established that some epitaxial ferritegarnet films, in particular LaGa-doped Yttrium Iron Garnet (YIG), have triangular and hexagonal clusters, which are 10-60 microns in size, which can be identified as iridium grains. The shape of the grains is connected to the fact that the normal to the plane of growth of the film (111) is an axis of symmetry  $L_3$  of cubic or rhombohedral deformed in the direction of the specified axis of the lattice.

Simulation of the process of implantation of ions and radiation defect formation in garnet structures showed that clusters can be formed in the disordered layer, from which dislocation loops are further formed. Clusters of atoms are most likely to form in places where cascades of secondary atomic displacements have occurred. It is concluded that during implantation of garnets by ions of  $He^+$ ,  $B^+$  and  $F^+$ , a track, consisting of isolated frenkel pairs and regions in which the energy release is sufficient to form clusters of point defects, will be formed in the region of medium energies. As the radiation dose increases, the destruction of the crystal structure occurs as a result of the accumulation of point defects and clusters. Disordered regions subsequently evolve into dislocation loops and point defects diffuse in the stress field, joining the dislocation loops or remaining single and stable.

It is established that in the researched materials with garnet structure anisotropically oriented noncentral symmetric defects are observed, in particular prismatic clusters and dislocation loops which are placed in the growth plane (111). Using the displacement field for prismatic clusters, a relation was obtained for calculation the Krivoglaz-Debye-Waller static factor E and the coefficient of extinction  $\mu_{ds}$ , which make it possible to take into account the anisotropy in the orientation of prismatic clusters.

To research the processes of natural aging of crystals implanted by helium ions, 0.5 mm thick Gadolinium Galium Garnet (GGG) single crystals were used and epitaxial films of YIG irradiated by 100 keV  $He^+$  ions. Changes in the parameters of disturbed layers due to natural aging can be traced from the experimental rocking curves, obtained during certain time intervals. According to the experimental rocking curves, the strain profiles were calculated. As we can see the dependence of maximum deformation on time has a maximum. Therefore, the process of restructuring the structure of the nearsurface disturbed layer over time can be characterized by two stages, which are expressed in the growth of maximum deformation in the first stage of aging (up to 3 years) and the futher reduction of the deformation throughout the thickness of the disturbed layer in the second stage of aging (after 3 years).

To research the processes of the natural aging of films implanted by  $B^+$  ions, films of YIG irradiated by ions of  $B^+$  with the energy of 80 keV were used. From the experimental rocking curves, obtained from YIG films implanted by  $B^+$  ions with a dose of  $1 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> with a thickness of 5.11 microns right away after the implantation and at 8 and 15 years after implantation, strain profiles were calculated,. At implantation dose  $\leq 3 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, the strain profile is proportional to the defect profile and an elastically deformed transition layer outside the radiation defect layer is not formed. Implantation of  $B^+$  ions with doses>  $3 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> results in the formation of an elastically deformed transition layer with a thickness of about 1000 Å. Deformation, as with the implantation of helium ions, during natural aging in all samples first increases and then decreases. The thickness of the disturbed layer practically does not change. During the natural aging of ion-implanted ferrite-garnet films, the reduction of the relative deformation value occurs most effectively in the region of the elastically deformed layer.

It is established that the presence of energy of elastic deformation, the value of which depends on the film thickness, leads to differences in the ordering of the surface layers during ion implantation, which is expressed in the dependence of the strain profiles of the YIG films on the film thickness under the same implantation conditions. It is shown that after 15 years of natural aging of ion-implanted ferrite-garnet films, profiles obtained from films of different thicknesses coincide.

Implantation of epitaxial films of LaGa:YIG by  $F^+$  ions with the energy of 90 keV was used to study the temporal stability of the structural parameters of the nearsurface layers implanted with middle mass ions. As a result of the natural aging of the films implanted by fluoride ions, there is a slight increase in the maximum deformation, and then its decrease as with the implantation by ions of helium and boron.

According to the results of studies of the processes occurring during natural aging at room temperatures of epitaxial films and garnet single crystals implanted by ions of  $He^+$ ,  $B^+$  Ta  $F^+$ , we can conclude that two consecutive processes occur in the nearsurface disturbed layer:

• a slight increase in the maximum deformation (up to 3-10%), which is related to the predominance of diffusion processes of interstitial atoms in the direction of the maximum deformed layer over the processes of defect annihilation;

• the reduction of the deformation in the thickness of the disterbed layer is related to the processes of annihilation of defects by attaching them to the dislocation loops and reducing the concentration of point defects by recombination of frenkel pairs, the distance between the components of which is located at the boundary of the instability zone. In order to increase the thermal stability of the structure of the ion-implanted layer, the La,Ga:YIG films were annealed (irradiated) by pulses of YAG: $Nd^{3+}$ -laser. The films were irradiated both from the implanted side and from the substrate side. The used laser wavelength corresponds to the transparency of the investigated films, and this radiation is only absorbed by the imperfections of the structure.

The diffraction patterns of the investigated films were obtained immediately after ion implantation and laser annealing and after 7 years of natural aging at room temperature. After laser annealing, the maximum deformation value decreased slightly regardless of which side of the sample the irradiation was performed, however, the magnitude of the maximum deformation reduction is greater in the ion-implanted laser-irradiated sample layer from the substrate. The appearance of strain profiles after laser annealing of the samples has not changed practically, and the result of natural aging for 7 years is a slight redistribution of the deformation along the thickness of the disturbed layer. The natural aging of the sample irradiated by the laser from the side of the disturbed layer expresses itself in a slight decrease in the maximum deformation. In contrast, the natural aging of the sample irradiated by the laser from the substrate does not lead to a noticeable change in the magnitude of the maximum deformation, so laser annealing in these conditions is effective for ensuring the thermal stability of the disturbed layer at room temperature.

**Keywords:** ion implantation, natural aging, laser annealing, ferrite garnet films, strain profile, anisotropy in defect orientation, statistical dynamic theory of X-ray scattering.

### Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Ostafiychuk B. K., Yaremiy I. P., Yaremiy S. I., Fedoriv V. D., Tomyn U. O., **Umantsiv (Povkh) M. M.**, Fodchuk I. M., Kladko V. P. Modification of the Crystal Structure of Gadolinium Gallium Garnet by Helium Ion Irradiation. *Crystallography Reports*. 2013. Vol. 58, No. 7. P. 1017-1022.

2. Яремій І. П., Остафійчук Б. К., Томин У. О., Яремій С. І., **Повх М. М.** Ефекти анізотропії в орієнтації призматичних дислокаційних петель і дископодібних кластерів у статистичній динамічній теорії розсіяння Хпроменів. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2019. Т. 41, № 6. С. 699-715.

3. Остафійчук Б. К., Яремій І. П., Яремій С. І., Федорів В. Д., Уманців (Повх) М. М., Томин У. О., Скакунова О. С. Структурні зміни в імплантованих іонами Не<sup>+</sup> монокристалах І́ГІ́ в процесі природного старіння. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2013. Т. 35, № 10. С. 1333-1345.

4. Ostafiychuk B. K., Yaremiy I. P., Yaremiy S. I., **Povkh M.M.**, Yablon L.S., Budzulyak I.M. Aging Processes in Implanted Fluorine Ions and Laser Irradiated Films of *LaGa*:YIG. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, No 2. P. 209-214.

5. Yaremiy I.P., **Povkh M.M.**, Kotsyubynsky V.O., Fedoriv V.D., Yaremiy S.I., Pashkovska R.I. Aging Processes in Films of Iron-Yttrium Garnet Implanted by Boron Ions. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. V. 20, No 1. P. 56-62.

6. Остафійчук Б.К., Яремій І.П., Яремій С.І., Томин У.О., Уманців (Повх) М.М. Аналіз дефектної структури іонно-імплантованих шарів монокристалічних матеріалів*Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 4. – С. 883-889.

7. Яремій І.П., Томин У.О., **Уманців (Повх) М.М.**, Кравець В.І. Вплив імплантації іонами гелію на форму елементарної комірки у приповерхневих шарах монокристалів ГГГ. *Фізична інженерія поверхні*. 2013. Т. 11, № 2. С. 237-242.

### Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

1. Yaremiy I., Yaremiy S., **Povkh M.**, Vlasii O., Fedoriv V., Lucas A. X-ray diagnostics of the structure of nearsurface layers of ionimplanted monocrystalline materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 6, No 12 (96). P. 50-57.

2. Yaremiy I. P., Yaremiy S. I., **Povkh M. M.**, Fedoriv V. D., Pashkovska R. I. Aging Processes in Films of Iron-Yttrium Garnet Implanted by *He*<sup>+</sup>, *B*<sup>+</sup> and *F*<sup>+</sup> Ions / *XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Abstract book.* Ivano-Frankivsk, 2019. P. 272.

3. Ostafiychuk B. K., **Umantsiv (Povkh) M. M.**, Yaremiy I. P., Tomyn U. O., Yaremiy S. I. Taking into Account the Orientation of Disc-Shaped Clusters in the Static Debye-Waller Factor Calculation. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of the XV International Conference ICPTTFN-XV*. Ivano-Frankivsk, 2015. P. 372.

4. Ostafiychuk B. K., Yaremiy I. P., Tomyn U. O., Yaremiy S. I., Umantsiv (Povkh) M. M. Calculation of the static Debye-Waller factor considering anisotropic effects. *Physics and Technology of thin films and nanosystems: Materials of the XIV International Conference ICPTTFN-XIV.* Ivano-Frankivsk, 2013. P. 571.

5. Yaremiy I. P., Tomyn U. O., Yaremiy S. I., **Umantsiv (Povkh) M. M.** Complex Radiation Defects Orientation in Ion-Implanted Layers of Garnet Single Crystals. *Proceedings of the XIVth International Young Scientests conference on Applied Physics*. Kyiv, 2014. P. 238-239.

6. Яремій І. П., Томин У. О., Уманців (Повх) М. М., Кравець В. І. Трансформація елементарної комірки в приповерхневих шарах монокристалів ІПТ після імплантації іонами *He*<sup>+</sup>. *Сучасні напрямки теоретичних і прикладних досліджень 2013*. Одеса, 2013. С. 60-63.

**7.** Яремій І. П., Томин У. О., **Уманців (Повх) М. М.** Врахування ефектів анізотропії в орієнтації дископодібних кластерів при розрахунку кристалографічних параметрів. *Фізика. Електроніка. Електротехніка: матеріали науково-технічної конференції*. Суми, 2013. С. 69.

# **3MICT**

| ВСТУП  |
|--|
| РОЗДІЛ І. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ                         |
| МОНОКРИСТАЛІВ І ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ЗІ СТРУКТУРОЮ                      |
| ГРАНАТУ  |
| 1.1. Кристалічна структура ферит-гранатів21                            |
| 1.2. Дефекти кристалічної структури монокристалів та плівок гранату 27 |
| 1.3. Модифікація приповерхневих шарів ФГП шляхом іонної імплантації 33 |
| 1.4. Вплив лазерного опромінення на структуру та властивості           |
| іонно-імплантованих плівок ферит-гранатів 40                           |
| РОЗДІЛ II. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ                               |
| 2.1. Х-променева дифрактометрія іонно-імплантованих ФГП 44             |
| 2.2. Використання статистичної динамічної теорії розсіяння Х-променів  |
| для дослідження кристалічної структури монокристалів 47                |
| 2.3. Методика визначення параметрів кристалічної структури             |
| іонно-імплантованого шару 51   |
| 2.4. Технологія вирощування монокристалів для підкладок та             |
| ферит-гранатових плівок, їх іонної імплантації та лазерного відпалу 55 |
| РОЗДІЛ III. ДЕФЕКТИ, СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ТА ЇХ ДІАГНОСТИКА В              |
| ІОННО-ІМПЛАНТОВАНИХ ШАРАХ МОНОКРИСТАЛІВ ТА ПЛІВОК                      |
| ГРАНАТУ  |
| 3.1. Дефекти в монокристалах та епітаксійних плівках гранатів 57       |
| 3.2. Розупорядкування структури іонно імплантованих шарів              |
| монокристалів гранату 59   |
| 3.3. Ефекти анізотропії в орієнтації призматичних дископодібних        |
| кластерів у статистичній динамічній теорії розсіяння Х-променів 67     |
| 3.4. Х-променева діагностика структури приповерхневих шарів            |
| іонно-імплантованих монокристалічних матеріалів                        |

| 13   |
|--|
| РОЗДІЛ IV. ЗМІНИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ІОННО                                    |
| ІМПЛАНТОВАНИХ ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ФГП У ПРОЦЕСІ                                 |
| ПРИРОДНОГО СТАРІННЯ90  |
| 4.1. Структурні зміни в імплантованих іонами He <sup>+</sup> монокристалах ГГГ в |
| процесі природного старіння90  |
| 4.2. Старіння іонно-імплантованих плівок ЗІГ, імплантованих                      |
| іонами бору 101  |
| 4.3. Процеси старіння в La,Ga-заміщених ЗІГ, імплантованих                       |
| іонами фтору123  |
| 4.4. Еволюція системи радіаційних дефектів в іонно-імплантованих                 |
| приповерхневих шарах матеріалів зі структурою гранату                            |
| 4.5. Природне старіння іонно імплантованих та лазерно опромінених                |
| плівок ферит-гранатів139   |
| ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ   |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ149  |
| ДОДАТКИ  |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ФГП ферит-гранатова плівка;
- ГГГ гадоліній-галієвий гранат;
- ЗІГ залізо-ітрієвий гранат;
- КДВ крива дифракційного відбивання;
- КОП карти оберненого простору.

#### ВСТУП

Актуальність теми. Важливим завданням сучасного матеріалознавства є вивчення взаємозв'язків між властивостями матеріалів і характеристиками наявних в них дефектів, та встановлення закономірностей у змінах кристалічної структури матеріалів з часом. В електроніці широко застосовуються епітаксійні ферит-гранатові плівки (ФГП). Серед плівок, які найчастіше використовуються, є незаміщені та заміщені різними іонами залізо-ітрієві гранати (ЗІГ). Сфера їх використання в ролі активного середовища включає пристрої на спінових хвилях, що працюють в області надвисоких частот, елементи твердотільних лазерів, магнітооптичні пристрої, сенсорні пристрої візуалізації неоднорідностей магнітних полів та пристрої для магнітометрії ультрамалих полів. Як підкладки для ферит-гранатових плівок та як матеріали оптоелектронної техніки застосовується гадоліній-галієвий гранат (ГГГ).

Одними з методів цілеспрямованої зміни властивостей приповерхневих шарів матеріалів цього типу є іонна імплантація та лазерний відпал. Основним фактором впливу на властивості приповерхневого шару при цьому є не розподіл імплантованої домішки, а створення певних механічних напруг. Зі свого боку, створене дефектами поле напруг визначається розподілом радіаційних дефектів та імплантованих іонів, а також формою, розмірами, концентрацією утворених дефектів, а у випадку нецентральносиметричних дефектів – ще й їх просторовою орієнтацією. Зважаючи на те, що іонна імплантація є сильно нерівноважним процесом, подальше природне старіння порушеного шару, а, відповідно, і зміна його властивостей, будуть суттєво залежати від структури дефектної підсистеми.

Коректна діагностика дефектів у епітаксійних та іншого типу шаруватих структурах є важливою і складною проблемою, а одним із потужних методів визначення чисельних характеристик дефектів кристалічної структури є Хпроменева дифрактометрія. Аналіз експериментально отриманих кривих дифракційного відбивання (КДВ) за допомогою статистичної динамічної теорії розсіяння Х-променів дає інформацію про тип, розміри та концентрацію наявних дефектів. При цьому достовірність отриманих результатів залежить від досконалості моделі системи дефектів, використаної під час розрахунку кутового розподілу інтенсивності Х-променів, дифрагованих на реальному кристалі з порушеним приповерхневим шаром.

Таким чином, при аналізі процесів, що відбуваються у дефектній підсистемі, важливим є вивчення як самої дефектної підсистеми та її змін з часом, так і розробка підходів для отримання інформації про об'єкти дослідження.

Отже, вплив імплантації та лазерного відпалу на кристалічну структуру ферит-гранатів, вивчення складних радіаційних дефектів у іонноімплантованих шарах монокристалів та плівок із структурою гранату, а також зміни кристалічної структури ФГП, імплантованих легкими та середніми за масою іонами, в процесі природного старіння є актуальним питанням. Також необхідним є вироблення нових та удосконалення наявних методик визначення числових характеристик, зумовлених іонною імплантацією дефектів, які б враховували анізотропію в орієнтації сферично несиметричних дефектів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертація виконана в рамках проекту M/130-2009 згідно угоди між ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» та Міністерством освіти і України, а також відповідно до програм досліджень науки кафедри технологій, матеріалознавства і новітніх навчально-наукового центру діагностики матеріалів науково-дослідних лабораторій **ДВНЗ** та "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника".

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей змін кристалічної структури в результаті природного старіння іонноімплантованих приповерхневих шарів монокристалів та епітаксійних плівок ферит-гранатів імплантованих іонами гелію, бору та фтору, встановлення впливу режимів лазерного відпалу на процеси старіння іонно-імплантованих шарів, та отримання аналітичних виразів чутливих до дефектів параметрів Х-променевої дифрактометрії, які б враховували ефекти анізотропії в орієнтації призматичних кластерів.

Досягнення мети передбачало розв'язання таких завдань:

1. Встановлення основних типів складних ростових та радіаційних дефектів у ФГП;

2. Отримання теоретичних співвідношень для обчислення структурно чутливих Х-променевих параметрів, що містять в собі інформацію про характеристики наявних в кристалі дефектів;

3. Обчислення значення статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера й коефіцієнта екстинкції за отриманими співвідношеннями та моделювання теоретичних КДВ з урахуванням ефектів анізотропії в орієнтації призматичних кластерів;

 Встановлення часових закономірностей в зміні параметрів кристалічної структури іонно-імплантованих приповерхневих шарів в результаті природного старіння;

5. З'ясування впливу ростових механічних напруг в іонноімплантованих ФГП на процеси природного старіння в приповерхневому порушеному шарі;

6. Встановлення впливу режимів лазерного відпалу іонно-імплантованих ФГП на процеси природного старіння в приповерхневому порушеному шарі.

**Об'єкт** дослідження: структурні зміни в приповерхневих шарах монокристалів та гетероструктур, зумовлені іонною імплантацією, лазерним відпалом та процесами природного старіння.

**Предмет дослідження:** природне старіння іонно-імплантованих та лазерно відпалених приповерхневих шарів епітаксійних плівок та монокристалів гранату.

Методи дослідження: виконання зазначених завдань здійснювалося за допомогою Х-променевої двокристальної дифрактометрії, аналізу карт оберненого простору (КОП), оптичної мікроскопії, моделювання процесів іонної імплантації та дифузії в приповерхневому порушеному шарі, моделювання дифракції Х-променів в реальних кристалах із шаруватою структурою, математичної обробки експериментальних КДВ засобами статистичної динамічної теорії розсіяння Х-променів.

## Наукова новизна отриманих результатів

1. Встановлено, що основними ростовими дефектами типу включення інших фаз в епітаксійних плівках *LaGa*:ЗІГ є плоскі зерна кристалів іридію гексагональної та трикутної форми розміром 10-60 мкм, які утворюються в площині росту плівки (111). При імплантації монокристалічних гранатів іонами  $He^+$ ,  $B^+$  та  $F^+$  в області середніх енергій формується трек, який складається із ізольованих френкелевих пар та кластерів точкових дефектів. При збільшенні маси іонів імплантантів кількість каскадів, у яких зміщених атомів більше 20 і які надалі еволюціонують в дислокаційні петлі, зростає від 0,7 % при імплантації іонів гелію до 6,5 % при імплантації іонів фтору.

2. Для кристалів, що містять призматичні кластери будь-якої орієнтації та розмірів, отримано функціональні залежності та розраховано структурно чутливі до дефектів Х-променеві параметри (статичний фактор Кривоглаза-Дебая-Валлера та коефіцієнта екстинкції), в яких враховано ефекти анізотропії в орієнтації призматичних кластерів. Показано, що інтенсивність дифузного фону, обчисленого з урахуванням і без урахування анізотропії в орієнтації нецентральносиметричних дефектів, може відрізнятися в кілька разів.

3. Вперше встановлено, що природне старіння приповерхневого порушеного шару імплантованих іонами  $He^+$ ,  $B^+$  та  $F^+$  епітаксійних плівок та монокристалів гранатів характеризується двома стадіями, які проявляються в рості максимальної деформації на першому етапі старіння та подальшому зменшенні величини деформації по всій товщині порушеного шару.

4. Вперше показано, що при імплантації плівок ЗІГ іонами бору середніх енергій пружно-деформований перехідний шар за межами шару з радіаційними дефектами утворюється при дозах імплантації > 3⋅10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>. В процесі природного старіння зменшення величини відносної деформації найбільш ефективно відбувається саме в області вказаного пружно-деформованого перехідного шару.

5. Вперше показано, що наявність енергії пружної деформації, величина якої залежить від товщини плівки, приводить до відмінностей у ступеню розупорядкування приповерхневих шарів при іонній імплантації і проявляється в залежності профілів деформації плівок ЗІГ від товщини плівок при однакових умовах імплантації. Процеси дифузії та взаємодії дефектів під час природного старіння приповерхневих шарів іонно імплантованих плівок ЗІГ різної товщини приводять до формування профілів деформації, вигляд яких не залежить від товщини імплантованої плівки.

6. Вперше встановлено, що природне старіння протягом 7 років імплантованих іонами  $F^+$  з енергією 90 кеВ та відпалених лазером зі сторони порушеного шару плівок *LaGa*:ЗІГ проявляється в незначному зменшенні максимальної деформації. На противагу цьому, природне старіння плівок відпалених лазером зі сторони підкладки до помітної зміни максимальної деформації не приводить, тобто лазерний відпал у зазначених умовах є ефективним для забезпечення термостабільності порушеного шару при кімнатних температурах.

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати проведених досліджень дозволять розширити і поглибити розуміння фізики процесів утворення радіаційних дефектів у монокристалах та епітаксійних плівках гранатів, та фізики процесів природного старіння порушеного іонною імплантацією приповерхневого шару. Встановлений режим лазерного відпалу може застосовуватися для забезпечення термостабільності порушеного шару при кімнатних температурах. Отримані результати можуть бути використані для створення нових методів структурної діагностики іонно-імплантованих приповерхневих шарів монокристалів.

Особистий внесок здобувача: участь у постановці наукових завдань та виборі способів їх розв'язання; проведення частини Х-променевих дифрактометричних досліджень монокристалів ГГГ та ФГП; математична обробка експериментальних результатів; моделювання процесу іонної імплантації та дифракції Х-променів у неідеальних кристалах, отримання частини функціональних залежностей для структурно чутливих до дефектів Хпроменевих параметрів; обчислення за експериментальними даними параметрів вихідних та імплантованих зразків; участь в аналізі та інтерпретації отриманих результатів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на: XIV, XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2013, 2015); XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2019), XIVth International Young Scientists conference on Applied Physics (Kyiv, Ukraine, 2014); Международной научно-практической конференции "Современные направления теоретических и прикладных исследований" (Одеса, Україна, 2013); Научно-технической конференции "Физика, Электроника, Электротехника" (Суми, Україна, 2013); на наукових семінарах кафедр матеріалознавства і новітніх технологій та фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника".

Публікації. Матеріали дисертації викладені в 14 публікаціях, у тому числі 7 статтях, опублікованих у фахових наукових журналах. 6 статей опубліковано у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз Scopus та/або Web of Science. Апробація результатів висвітлена в матеріалах 6 всеукраїнських та міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 168 сторінках, містить 62 рисунки і 1 таблицю.

# РОЗДІЛ І. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ І ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ЗІ СТРУКТУРОЮ ГРАНАТУ

### 1.1. Кристалічна структура ферит-гранатів

Ферит-гранати серед матеріалів із структурою гранату знайшли найширше технічне застосування. Це досить складні системи, їх можна записати загальною формулою  $(Me_2^{k+})_{m/2}(Fe_2^{3k+}O_3^{2-})_n$  (m = 6, n = 5, k = 3), або  $Me_3Fe_5O_{12}$ . В якості Me найчастіше виступають іони рідкоземельних елементів ( $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{4+}$  та ін. або Y) [1]. Просторова група симетрії гранатів –  $Ia\overline{3}d$ , точкова –  $m\overline{3}m$ . В елементарній комірці міститься 160 атомів, тобто вона містить вісім формульних одиниць  $Me_3Fe_2(FeO_4)_3$  або чотири  $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  [2]. Елементарну комірку можна розділити на 8 однакових октантів з ребром a/2; кожен октант представляє одну формульну одиницю  $Me_3Fe_5O_{12}$  Октанти одинакові за своєю будовою, але по різному повернуті один відносно одного (рис. 1. 1).



Рис.1.1. Елементарна комірка гранату, яка складається із 8 октантів [2].

Іони кисню, загальна кількість яких 96, утворюють об'ємоцентровану кубічну ґратку. Порожнини, що утворюються аніонами кисню, заповнюються меншими за розмірами катіонами (рис. 1.2) [3]. В загальному, в елементарній комірці міститься 64 катіоні положення [1]: 1) тетраедричні 24*d* – положення, оточені чотирма іонами кисню, при записі структурної формули приналежність катіонів до *d* – позиції позначають дужками (); 2) октаедричні 16*a* – положення,

оточені шістьма іонами кисню при записі структурної формули приналежність катіонів до a – позиції позначають дужками []; 3) додекаедричні 24c – положення, оточені вісьмома іонами кисню, приналежність катіонів до c – позиції позначають дужками { }. Структурна формула гранатів має вигляд  $\{Ca_3^{2+}\}[Al_2^{3+}](Si_3^{4+})O_{12}$  (мінерал гроссулярит).

Наявність порожнин у ферит-гранатах, які представляють собою дванадцятигранники, і неповна відповідність кубічній симетрії в розміщенні іонів кисню по кристалографічних осях свідчить про те, що упаковку іонів кисню у ферит-гранатах вже неможливо вважати щільною.



Рис. 1.2. Фрагмент елементарної комірки кристалічної структури гранату.

Основними елементами кристалічної структури є координаційні тетраедри ( $SiO_4$ )<sup>4-</sup> (рис. 1.2, 1.3); вони взаємно пов'язані з іншими катіонами, але не мають спільної вершини [4]. Між ними утворюються міжвузля для інших катіонів, які мають форму октаедрів і додекаедрів, а кожен іон кисню належить одному тетраедру, одному октаедру і двом додекаедрам.

У випадку, коли іони кисню зміщуються від ідеальних положень, виникають деформації координаційних багатогранників. Це призводить до порушення рівності довжин ребер окремих багатогранників, але при цьому для a- і d-позицій відстань від центра катіона до іонів кисню, що знаходяться у вершинах, залишається однаковою, а в позиції c є наявні два типи вказаних відстаней. Описані вище фактори приводить до того, що катіони в позиціях c, a, d утворюють 3 нееквівалентні підґратки.

В усіх катіонних позиціях локальна симетрія не є кубічною [1].

Тетраедричні d – позиції (рис. 1.3, а) займають найменші за розмірами катіони. Існують два типи нееквівалентних позицій, що відрізняються поворотом осі симетрії відносно <100> на кут  $\beta = \pm 15,6^{\circ}$ .



Рис. 1.3. Координаційні поліедри кисню у матеріалах зі структурою гранату: a – тетраедр;  $\delta$  – октаедр; e – додекаедр; • – загальне ребро додекаедра і октаедра; •• – загальне ребро двох додекаедрів; ••• – загальне ребро додекаедра і тетраедра; •••• – ребро додекаедра; • – ребро октаедра; × – ребро тетраедра.

Октаедричні (рис. 1.3, б) a – позиції займають катіони, розміри яких мають проміжні значення між катіонами, що входять в додекаедричні та тетраедричні порожнини. Дані позиції мають ромбоедричну точкову групу симетрії, причому існують дві нееквівалентні позиції, які відрізняються поворотом осі симетрії відносно <111> на протилежні кути  $\alpha = \pm 28,6^{\circ}$ .

Додекаедричні *с* – позиції (рис. 1.3, в) займають найбільші за розмірами катіони, характеризуються *с* – позиції орторомбічною точковою групою симетрії, причому існує 6 нееквівалентних положень, що відрізняються орієнтацією локальних осей симетрії відносно кубічних.

В гранаті положення іонів кисню характеризується трьома ступенями вільності *x*, *y*, *z*, тому в даній структурі можливе катіонне зміщення без порушення загальної кубічної структури кристалу.

За певних умов можна досягти суттєвого перерозподілу катіонів по нееквівалентних кристалографічних положеннях гранатової структури. Існують гранати, в яких іони рідкоземельних елементів займають не тільки додекаедричні, але й частину октаедричних вузлів [1]. Завдяки порівняно великому об'єму на формульну одиницю та особливим положенням іонів кисню, структура гранату дозволяє вводити в неї різноманітні катіони. З вище сказаного можна зробити висновок, що завдяки наявності трьох катіонних позицій різних розмірів (16*a*, 24*d*, і 24*c*) в процесі вирощування монокристалів чи плівок можливе введення в їх склад шляхом ізоморфних заміщень більш ніж половини хімічних елементів таблиці Менделєєва [5], а це, в свою чергу, дає можливість регулювати властивості гранатових структур у широкому діапазоні.

Перелічені особливості гранату створюють і певні обмеження на розмір та тип катіонів заміщення і, в свою чергу, приводять до неможливості різких відхилень від стехіометрії. Величина іонного радіуса катіона є обмежуючим фактором заміщення, вона дозволяє визначити ймовірність входження в дану позицію іона. Для прикладу, в додекаедричну позицію входять іони з радіусами від 0,9 до 1,2 Å незалежно від електронної конфігурації. Для заповнення окта- і тетрапозицій важливим фактором є наявність сферичної симетрії основного стану електронних оболонок іонів заміщення в кристалічному полі відповідних позицій. Це дозволяє створювати нові матеріали з прогнозованими структурними властивостями на основі ферит-гранатових структур.

Для сполук зі структурою гранату, згідно даних [6], характерним є часткове упорядкування катіонів в октаедрі, тетраедрі і додекаедрі, що приводить до симетризації даних позицій. Це, в першу чергу, стосується перехідних елементів з неповністю заповненою 3d-оболонкою.

Розглянемо коротко особливості структури гранатів, які використовуються в даній дисертації.

Галій-гадолінієвий гранат  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (ГГГ) найчастіше використовується в якості підкладки для вирощування епітаксійних ФГП, які є одними з найбільш перспективних матеріалів для створення пристроїв розпізнавання, контролю і обробки сигналів в сантиметровому діапазоні.

В структурі ГГГ, як показано в [7], гадоліній може знаходитися як в октаедричній, так і в додекаедричній позиціях одночасно:  $Gd_3[Gd_xGa_{2-x}]Ga_3O_{12}$  ( $0 \le x \le 0,5$ ). З [8] слідує, що іони  $Ga^{3+}$  статистично розміщуються в позиціях з тетраедричною і октаедричною координацією, і перевага віддається тетраедричній позиції, що пояснюється взаємним відштовхуванням катіонів для поліедрів із загальними гранями, а також великою ковалентністю зв'язків *Ga-O*.

На підкладках ГГГ вирощують епітаксійні ферит-гранатові плівки. Катіони основного складу ФГП можуть заміщувати деякі іони, що дозволить створювати нові матеріали з прогнозованою структурою, оптичними та маґнітними властивостями. Наприклад, ізоморфне заміщення іонів  $Fe^{3+}$  і  $R^{3+}$  в складі феритів-гранатів дозволяє одержати ферити з різними магнітними властивостями. Найбільш відомий "магнітний" гранат – залізо-ітрієвий гранат (ЗІГ) –  $\{Y^{3+}\}_3[Fe^{3+}]_2(Fe^{3+})_3O_{12}$ . Магнітні властивості гранатових структур можна описати за допомогою трьохпідґраткової моделі Неєля і Потене [9]. Згідно даної моделі існує від'ємна обмінна взаємодія між всіма трьома підґратками, внаслідок чого підґратки намагаються стати антипаралельно одна до одної. Оскільки іон  $Y^{3+}$  є немагнітним, то для ЗІГ характерною є наявність лише двох магнітних підґраток.

Вікно прозорості ферогранатів знаходиться в діапазоні 1,1-5,5 мкм, де коефіцієнт оптичного поглинання дуже малий ( $\alpha < 0,1$  см<sup>-1</sup> [10]). У інфрачервоному та видимому діапазонах ( $\lambda > 5,5$  мкм) питомий коефіцієнт поглинання пов'язаний відповідно з електронними переходами в іонах заліза і коливаннями гратки [11].

Плівки чистого ЗІГ [12] поряд з одновісною кубічною і ромбічною компонентами анізотропії мають одновісну ростову анізотропію, вісь якої перпендикулярна до площини плівки. Неспівпадіння параметрів ґратки може

суттєво змінювати магнітні властивості плівки, що може впливати на функціонування сенсорних пристроїв, в основі роботи яких лежать магнітоанізотропні властивості епітаксійних ФГП.

На основі ЗІГ розробляють епітаксійні магнітні плівкові гетероструктури [13], які використовуються в НВЧ приладах, що працюють на магнітостатичних хвилях в сантиметрово-дециметровому діапазоні довжин хвиль.

Температурну стабільність намагніченості насичення, для широкого інтервалу температур, можна підвищити шляхом заміщення іонів  $Fe^{3+}$ . Для заміщення найкраще підходять немагнітні іони  $Ga^{3+}$ , згідно [14, 15, 16] вони можуть входити в ґратку ЗІГ до повного заміщення іонів заліза в тетраедричних вузлах гратки. Дане заміщення в плівках ЗІГ сприяє підвищенню температурної стабільності магнітних параметрів, але при цьому ширина лінії феромагнітного резонансу, яка характеризує магнітні втрати, зростає [16]. Також таке заміщення приводить до зменшення параметра кристалічної ґратки плівки, а це робить неможливим процес вирощування товстих плівок з великим вмістом галію ( $\geq 0,63$ ) через механічні напруги, які зумовлені зростаючою різницею параметрів кристалічної ґратки плівки і підкладки. Дану різницю можна зменшити шляхом заміщення в додекаедричних позиціях іонів  $Y^{3+}$  іонами з більшим іонним радіусом  $La^{3+}$ . Тому, атоми La і Ga краще впроваджувати одночасно [17, 18]. Плівки La, Ga:ЗІГ застосовуються в надвисокочастотній електроніці [19], а також в пристроях енергонезалежної магнітної пам'яті.

Таким чином, на даний час у приладах сучасної функціональної електроніки монокристали гранатів та епітаксійні плівки ферит-гранатів завдяки своїм магнітним, оптичним та пружним властивостям знайшли широке технічне застосування, а заміщення катіонів дозволяє суттєво змінювати та керувати зазначеними вище властивостями.

## 1.2. Дефекти кристалічної структури монокристалів та плівок гранату

Ідеальна кристалічна гратка є багатократним повторенням елементарних комірок. В реальному кристалі завжди існують дефекти, які порушують періодичність розташування атомів в кристалічній ґратці, що, в свою чергу, приводять до зміни властивостей матеріалу. Тому, від дефектів залежить багато властивостей кристалу: електропровідність, фотопровідність, люмінесценція, дифузія, ріст кристалів, рекристалізація, міцність і пластичність, і т. д. [20].

Дефекти в кристалах прийнято класифікувати за величиною їх розміру в просторі на точкові, лінійні, поверхневі та об'ємні.

Дефекти в ГГГ можна умовно поділити на дві групи [21]:

 – ростові дефекти (точкові дефекти, дислокації, напруги недислокаційної природи, включення чужорідних фаз, полоси росту, тріщини);

– дефекти, що утворилися при обробці пластин [22].

Найпоширенішими дефектами є точкові дефекти (дефекти, розміри яких приблизно дорівнюють розмірам атома). До точкових дефектів відносять (рис. 1.4):

1. Вакансії – вільні місця у вузлах кристалічної ґратки (в матеріалах зі структурою гранату це зазвичай аніонні вакансії);

 Міжвузельні атоми – надлишкові, зайві атоми які розташовуються між вузлами кристалічної ґратки (в плівках ферит-гранатів це можуть бути іони бору з розчинника);

3. Домішкові атоми, що можуть заміщати атоми основного складу – домішки заміщення, або можуть впроваджуватися в найбільші вільні місця гратки – домішки впровадження [23] (в плівках ферит-гранатів це зазвичай іони *Pb* (з розчинника) чи *Pt* (матеріал тигля)).

Поява точкових дефектів викликає пружне спотворення в кристалічній гратці. Коли є вакансія (порожній вузол), її можна розглядати як центр всебічного розтягування, а коли міжвузельний атом – стиснення, при цьому напруга і деформація гратки зменшується пропорційно  $\frac{1}{r^2}$ , де r – відстань від

центра дефекта. Це означає, що пружні спотворення, викликані точковими дефектами, в міру їх віддалення, швидко зникають, і тільки на відстані 1-2 атомних діаметра від центра дефекта можуть створювати помітні зміщення сусідних атомів з рівноважних положень. Найбільші спотворення ґратки вносять міжвузельні атоми.



Рис. 1.4. Точкові дефекти кристалічної гратки

Точкові дефекти можуть утворюватися під дією радіаційного опромінення (в тому числі іонної імплантації) та в результаті теплових флуктуацій. Під їх впливом атом, подолавши енергетичний бар'єр, може перейти в міжвузля; тоді утворюється відразу два точкові дефекти – вакансія і міжвузельний атом (дефект Френкеля). Так як розміри катіонів і аніонів можуть сильно відрізнятися, то виникають переважно катіонні або аніонні дефекти по Франкелю [23].

В монокристалах ферит-гранатів завжди є точкові дефекти, пов'язані з відхиленням від стехіометрії [24].

Антиструктурні дефекти, дефекти елементарної ґратки та нестехіометрія в монокристалах ферит-гранатів детально досліджувалися у [25, 26]. В [25] встановлено, що будь-які відхилення складу від стехіометричного викликають збільшення розміру елементарної ґратки. Також авторами [25, 27] для оцінки концентрації точкових дефектів у монокристалах ферит-гранатів запропоновано алгоритм, який базується на комплексному кристалохімічному та термодинамічному аналізі. Точкові дефекти порушують тільки ближній порядок. Дефектами, які порушують дальній порядок у кристалі і спотворюють всю його структуру, є дислокації [28] – лінійні дефекти кристалічної ґратки, які являють собою лінії, вздовж і поблизу яких порушено характерне для кристала правильне розташування атомної площини. Дослідження даних дефектів було проведено у роботах [21, 22]. Методами вибіркового травлення та поляризаційно-оптичної мікроскопії виявлено, що основними типами дислокацій в ГГГ є краєві, гвинтові та гелікоїдальні.

Крайова дислокація — лінія AB (рис. 1.5, а) на краю зайвої атомної півплощини ABEC в кристалі. Крайова дислокація з'являється як результат зсуву частини атомів кристалу відносно іншої частини атомів на ділянці площини ковзання ABCD під дією вектора зсуву  $\tau$  (вектор Бюргерса). При цьому утворюється зайва площина ABEC, яка перпендикулярна до напрямку зсуву (екстраплощина) і не має продовження у нижній частині кристалу. Екстраплощина зближає атоми над дислокацією і розсуває їх під нею. Утворюється невелика спотворена зона — ядро дислокації, у цій зоні міжатомні відстані менші або більші від міжатомних відстаней поза межами зони. Крайова дислокація AB простягається на багато тисяч міжатомних відстаней.

У простій кубічній ґрадці вектор Бюрґерса є мінімальним трансляційним вектором (b = a[100]). В гранецентрованій кубічній ґратці вектор Бюрґерса з'єднує вершину куба з центром прилеглої площини, його можна представити у вигляді  $b = \frac{a}{2}[110]$ . В об'ємоцентрованій ґратці вектор Бюрґерса з'єднує вузли в вершині і центрі ( $b = \frac{a}{2}[111]$ ).

Гвинтові дислокації виникають внаслідок зміщення атомних площин, при цьому атоми зміщуються в перпендикулярному переміщенню дислокації напрямку. В місці виходу дислокації з'являється сходинка, що дорівнює по висоті вектору Бюрґерса (рис. 1.5, б). Зайвої атомної площини в цьому випадку немає, а є одна площина намотана на лінію, яка називається лінією гвинтової дислокації (*BC* на рис. 1.5, б) [28]. Гвинтові дислокації в ізотропних кристалах ГГГ не мають оптичного контрасту в площині поляризації, тому поляризаційнооптичний контраст на гвинтових дислокаціях спостерігається не на фігурах травлення, а на виходах сходинки ковзання, тобто при сумісному аналізі поляризаційно-оптичної картини з картиною травлення [29].



Рис. 1.5. Модель крайової (а) та гвинтової (б) дислокації.

Виникнення гелікоїдальних дислокацій в ГГГ пов'язане з наявністю субоксидів галію і гадолінію [30, 31] або іридію [32]. В роботі [33] показано, що гелікоїдальні дислокації утворюються абсорбцією внутрішніх атомів або емісією вакансій.

Наявність дислокацій викликає утворення специфічного поля напруг, яке приводить до перерозподілу домішок і зміни їх електронного стану, вносить зміни у фононний і електронний спектри кристалів, впливає на процеси намагнічування і поляризації ФГП, змінює закономірності поширення електромагнітних хвиль [21].

У ферит гранатах також існують *дислокаційні петлі* – дислокації, дислокаційні лінії яких замкнуті всередині кристалу [34]. В залежності від взаємного розміщення вектора Бюрґерса петлі та її площини, дислокаційні петлі можна поділити на дві групи (рис. 1.6):

- 1) ковзаючі петлі, вектор Бюрґерса яких лежить у площині петлі;
- 2) призматичні петлі.



Рис. 1.6. Дислокаційні петлі: а – ковзаюча; б – призматична.

Ковзаючі петлі зазвичай формуються у площині ковзання під дією зовнішньої зсуваючої напруги, а призматичні дислокаційні петлі утворюються внаслідок осадження впроваджених атомів у опромінених кристалах, під час відпалу або пресування кристалів, що містять, та під час пластичної деформації. Різні моделі дислокаційних петель побудовані у [35].

В кристалах із структурою гранату, крім вище названих дефектів, існують дефекти типу включення дендритних кристалітів. Вони виникають при наявності фаз іншого складу, двійників вторинної кристалізації, центрами зародження яких є виходи дислокацій на площину (111) та ін [1]. Ще одним типом дефектів є включення чужорідних фаз. В кристалах галієвих гранатів до них відносять продукти розпаду  $Ga_2O_3$ , газові бульбашки та металічні часточки іридію, які утворюються при ерозії тиглю [21]. За рахунок різниці коефіцієнтів термічного розширення матриці кристала і включень [36] навколо включення чужорідних фаз створюються напружені області. В роботі [33] показано, що включення іридію стискають матрицю ГГГ, а в процесі росту кристала навколо зерен іридію виникають дислокації [36]. Також в процесі росту, при неоптимально вибраних швидкостях витягування кристала, з'являються газові бульбашки [30].

У ГГГ спостерігаються також кільцеподібні дефекти, які розташовані концентричними колами по всій площині пластини. Вони є скупченнями плоскодонних ямок травлення трикутної або неправильної форми. В ультрафіолетовій і видимій областях спектрів ступінь прозорості ГГГ залежить від густини, розмірів і оптичного контрасту кільцеподібних областей. Також їх можна спостерігати неозброєним оком на відполірованих пластинах ГГГ при певному куті падіння світла [21].

Один із об'ємних типів дефектів у кристалах є кластери. Кластери можуть бути виявлені як у кристалі, так і «самостійно», виступаючи «будівельним матеріалом» для нових фаз, оскільки об'єднання точкових дефектів в більші і більш стійкі дефекти є енергетично вигідним. Це підтверджується рядом теоретичних розрахунків [37, 38]. Кластери мають зароджуватися або у вигляді сфер, або у вигляді утворень менш правильної форми, в залежності від того, чи є початкове перенасичення точкових дефектів нижчим чи вищим необхідного для дендритного росту. Шляхом подальшого поглинання точкових дефектів вони збільшуються. Кластери можуть прийняти форму багатогранника, який обмежений щільно упакованими площинами, що виникають при повільному рості: точкові дефекти будуть намагатися рухатись до місць зломів на поверхні кластерів і, відповідно, забудовувати одну щільно упаковану площину за іншою.

Отже, наявність дефектів приводить до змін фізичних властивостей кристалу. Якщо правильно розподіляти дефекти по об'єму кристала, то це дозволить створити області з різними властивостями, що лежить в основі виготовлення різноманітних приладів напівпровідникової та функціональної електроніки.

# 1.3. Модифікація приповерхневих шарів ФГП шляхом іонної імплантації

На даний час одним із напрямків розвитку сучасної електроніки є пошук і розробка методів покращення приповерхневих шарів матеріалів, які використовуються в НВЧ-техніці.

Іонна імплантація є одним із перспективних і цілеспрямованих методів модифікації, а також зміни кристалічної та магнітної структури приповерхневих шарів монокристалів [39, 19]. Даний метод ґрунтується на введенні у тверде тіло іонізованих атомів чи молекул, прискорених в електростатичному полі. В даному методі можливі будь-які комбінації іон – мішень, а енергія іонів може змінюватися від декількох кілоелектронвольт до декількох мегаелектронвольт. Метод іонної імплантації по своїй сутності не залежить від меж хімічної розчинності, від температури в процесі імплантації, та концентрації матеріалу домішки на поверхні кристалу. Від енергії і маси іонів, а також маси атомів твердого тіла залежить глибина впроваджених іонів. Переваги та недоліки методу іонної імплантації розглянуто в [40].

При іонній імплантації властивості поверхневих шарів змінюються внаслідок дії двох факторів: введення в тверде тіло іонів-імплантантів та утворення радіаційних дефектів. Коли імплантовані іони рухаються в кристалі, вони взаємодіють з атомами ґратки і вибивають їх із своїх вузлів. При цьому утворюються багаточисленні вакансії та міжвузлові атоми, тобто виникають радіаційні дефекти. Внаслідок цього виникає клин зміщення, в якому вздовж шляху первинно вибитого атома накопичуються вакансії та їх об'єднання.

Імплантований приповерхневий шар в ферит-гранатових структурах, за результатами роботи [41], можна умовно поділити на три підшари: емісійний, змінений і збуджений. Емісійний шар товщиною до ≈ 10 Å утворюється під час розпилення частинок з поверхні плівки в іонізованому чи нейтральному стані. В результаті дії іонного опромінення в цьому підшарі індикується електронна емісія, гама-випромінювання, відбувається ряд поверхневих процесів: процеси дисоціації, активація хімічних реакцій, десорбція. Даний підшар має підвищену

провідність, яка пояснюється розпиленням окремих іонів з поверхні монокристалу. У зміненому підшарі відбувається утворення радіаційних дефектів, впровадження імплантованих іонів, селективне руйнування катіонних підградок, самовідпал іонним пучком, встановлюються профілі розподілу вкорінених іонів та зміщених іонів матриці, а також дефектів, які там утворилися. Даний підшар визначає основні властивості іонно-імплантованих структур. Збуджений підшар володіє властивостями, які визначаються процесами, що відбуваються в зміненому, а можливо і в емісійному підшарах. Товщина підшару може суттєво перевищувати проективний пробіг іонів. Також в збудженому шарі виникають процеси радіаційно-стимульованої дифузії та поля пружних деформацій.

При іонній імплантації ступінь обробки характеризується розподілом імплантованих іонів з глибиною в поверхневому шарі. Основні характеристики: пробіг іона – шлях, який проходить іон до повної втрати кінетичної енергії, та проекція пробігу іона – відстань від поверхні, на яку проник іон.

Концентрація впроваджених атомів домішки має деякий розподіл по глибині, що у загальному випадку можна описати гауссівським розподілом із середнім проекційним пробігом  $R_p$  і стандартним відхиленням  $\Delta R_p$  [40].

Важливого значення при іонній імплантації набуває температура мішені (це показано авторами у роботі [42]), так як при імплантації, а особливо високодозовій, може спостерігатися підвищення температури зразка, а саме температура визначає фазові і структурні зміни плівки. В залежності від того, легкими чи важкими іонами опромінено матеріал із структурою гранату, характер радіаційних дефектів має ряд відмінностей [43, 44, 45, 46, 47, 48].

У матеріалі мішені при імплантації легкими іонами з невеликими дозами (менше 10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>) утворюються точкові дефекти, які мігрують, анігілюють та взаємодіють між собою, а також утворюють скупчення [49, 50]. Густина радіаційних дефектів може зростати при збільшенні дози, при цьому можуть утворюються протяжні дефекти, взаємодія яких приводить до утворення окремих розупорядкованих аморфних зон, які об'єднуються між собою і за деякий проміжок часу їх кількість та об'єм зростає і відбувається повна аморфізація імплантованого шару [51, 52].

У випадку імплантації плівки важкими іонами є досить великий переріз ядерних зіткнень, тому розглядають каскад зіткнень високої густини або енергетичний (тепловий) пік. Пошкодження кристалічної ґратки пояснюється наявною аморфізацією, яка відбувається за рахунок ударів окремих іонів за час < 10<sup>-11</sup> с, а кожен іонний трек оточений повністю аморфною зоною. Густина аморфних зон із збільшенням дози зростає, що приводить до їх перекриття і утворення суцільного аморфного шару.

Отже, аморфізація приповерхневого шару при імплантації легкими і важкими іонами відбувається внаслідок суттєво різних механізмів – накопичення ізольованих дефектів у першому випадку і прямої ударної аморфізації у другому. Доза іонної імплантації, при якій порушений шар повністю аморфізується, також відрізняється за величиною в обох цих випадках.

В загальному, в твердому тілі імплантований іон під час гальмування втрачає енергію у випадку пружного розсіяння на ядрах атомів мішені, а також і через процеси непружної взаємодії з електронною підсистемою, які супроводжуються збудженням та емісією електронів атомних оболонок. Величина енергетичних втрат імплантованого іона на одиницю пробігу [40] рівна:

$$\frac{dE}{dx} = -N_0[S_n(E) + S_e(E)],$$

де E – енергія іона,  $N_0$  – середнє число атомів в одиниці об'єму мішені,  $S_n(E)$  – переріз ядерного гальмування,  $S_e(E)$  – переріз електронного гальмування.

Для аналізу процесів, які відбуваються при іонній імплантації, найчастіше використовують моделювання процесу руху іона імплантанта в твердому тілі. Однією з найвідоміших програм для моделювання імплантації іонів та радіаційного дефектоутворення є програма SRIM [53]. В програмі використовується метод Монте-Карло, за допомогою якого можна визначати розподіли пробігів іонів та створених ними дефектів. На відміну від розрахунків, які здійснюються на основі кінетичного Больцманівського рівняння [40, 49], метод Монте-Карло дозволяє більш точніше врахувати пружні та непружні втрати енергії в каскадах атомних зіткнень. Основним недоліком програми є здійснення розрахунків в наближенні аморфної мішені, однак, якщо імплантація проводилася в режимі, що мінімізує ефект каналювання (під кутом 7° відносно нормалі до площини (111)), то вплив цього недоліку на результат моделювання зводився до мінімуму.

В роботі [53] описано метод моделювання іонної імплантації, який нами застосовувався. При моделюванні припускається, що генерація дефектів має незалежний характер для окремих підградок гранату, що пов'язано із наближенням аморфної мішені, і, відповідно, поняття підграток втрачає зміст. В рамках застосованого методу вважається, що дефекти можуть утворюватися тільки за рахунок ядерних енергетичних втрат, і тільки у випадку, коли передана від імплантованого іону до іону мішені енергія перевищує порогове значення енергії зміщення цього іону  $E_d$ . Зміщення атома при ядерному механізмі утворення дефекта відбувається настільки швидко, що атоми навколо не встигають змінити свої положення і процес не йде із мінімальними енергетичними затратами [54]. Тому енергія  $E_d$  в 4-5 разів перевищує енергію, яка необхідна для термофлуктуаційного утворення дефекту. Якщо передана атому матриці енергія набагато більша за  $E_d$ , то розвивається каскад атомних зміщень.

Модель, яку використовує програма SRIM для опису процесу іонної імплантації, враховує електронні енергетичні втрати тільки як процес безупинного сповільнення іона-імплантанта без зміни напряму його руху. Таким чином, згідно даної моделі утворення дефектів за рахунок електронних енергетичних втрат є неможливим, хоча на таку можливість вказується в [55, 56, 57, 58]. При великих швидкостях руху іона-імплантанта імовірність утворення радіаційних дефектів за рахунок електронних енергетичних втрат зростає, а, зважаючи на максимальні швидкості імплантантів саме біля поверхні кристалу, дефектоутворення за рахунок електронних енергетичних втрат найінтенсивніше саме біля поверхні. Описати процеси, які відбуваються при утворенні радіаційних дефектів за рахунок електронних енергетичних втрат, можна за допомогою електростатичних та електронно-коливних моделей [55, 59].
Електронне збудження, при електронно-коливному механізмі, трансформується в коливання мікроскопічної атомної конфігурації, тобто сильне локальне нагрівання. Для реалізації даного механізму необхідно, щоб енергія збуджених електронів була більшою за ширину забороненої зони кристалу. Електронно-коливальний механізм для матеріалів зі структурою гранату (ізоляторів) малоймовірний.

У випадку, коли у кристалі енергія електростатичної взаємодії заряджених електронних збуджень з іншими зарядами ґратки значно перевищує енергії інших взаємодій, реалізується електростатичний механізм. Так, наприклад, у випадку іонного кристала внаслідок багатократної іонізації аніона може бути ситуація, що навколо нього будуть іони ґратки з зарядами такого ж знаку. Такий аніон, за рахунок кулонівського відштовхування, зміщується з вузла ґратки і формується френкелівська пара.

Для електростатичного механізму дефектоутворення необхідно, щоб одночасно виконувалися часовий та енергетичний критерії. Суть часового критерію полягає в тому, що час існування заряду на іонізованому атомі повинен перевищувати час, який необхідний для зміщення атома зі свого положення. Виконання часового критерію можливе при багатократній іонізації внутрішніх оболонок атома. Суть енергетичного критерію полягає в тому, що енергія кулонівської взаємодії багатократно іонізованого іона та ефективного заряду ґратки повинна бути більшою за енергію, при якій відбувається його зміщення у міжвузля.

Наявність В кристалічній структурі гранату тетраедричних, октаедричних та додекаедричних кисневих поліедрів дозволяє припустити, що при непружній взаємодії імплантанта 3 аніонами ґратки гранату електростатичний механізм реалізується з максимальною ймовірністю при утворенні короткоживучого іона  $O^+$  [57], бо, на відміну від катіонів, іони кисню сферичносиметричного ближнього оточення не мають.

В роботі [60] експериментально підтверджено дефектоутворення при релаксації електронних збуджень в матеріалах із структурою гранату, де при

імплантації ФГП іонами B<sup>+</sup> з енергією 80 кеВ спостерігаються два центри i поверхні всередині розупорядкування: на порушеного шару. Розупорядкування на поверхні спостерігалося в результаті непружних зіткнень іона-імплантанта іонами матриці (електронні енергетичні 3 втрати). Розупорядкування всередині порушеного шару пов'язане з ядерними енергетичними втратами іона-імплантанта.

У роботі [61], представлено порівняльний аналіз профілів імплантованих іонів, зміщених іонів матриці та профілів енергетичних втрат, які розраховані методом Монте-Карло. Даний аналіз свідчить про те, що коли імплантовані іони легші за іони матриці, окремий каскад займає лише дуже незначну частину об'єму, обмеженого обвідною середніх розподілів. У випадку, коли імплантовані іони набагато важчі за іони матриці, об'єм окремого каскаду і об'єм, обмежений обвідною, майже рівні. Крім цього, в роботі [61] показано, що величина ядерних та електронних енергетичних втрат на один атом при імплантації легкими іонами ( $B^+$ , E = 80 кеВ) не перевищує критичного значення, яке відповідає плавленню, і розупорядкування порушеного шару наступає шляхом накопичення точкових дефектів. Величина ядерних енергетичних втрат при ім¬планта¬ції важкими іонами ( $As^+$ , E = 60 кеВ) по всій довжині треку суттєво перевищує критичне значення, що відповідає плавленню, і має місце тепловий пік майже по всій довжині треку.

В загальному, найважливішими проблемами методу іонної імплантації, при його використанні до модифікації ФГП, є відпал радіаційних дефектів, визначення форми профілю розподілу імплантованих атомів домішок, а також дослідження впливу імплантації на розподіл механічних напруг у приповерхневому порушеному шарі.

Однією із характеристик іонно-імплантованого шару є профіль відносної деформації. Для його визначення при імплантації легкими та середніми за масою іонами із середніми енергіями та низькими дозами використовують функціональне задання у вигляді асиметричної гаусіани [62], яка враховує тільки дефекти, згенеровані за рахунок ядерних енергетичних втрат. При врахуванні дефектів сформованих як за рахунок ядерних так і за рахунок електронних енергетичних втрат профіль деформації задається у вигляді суми асиметричної та спадної гаусіан [63, 64]:

$$D = \begin{cases} D_{\max}^{\mathcal{A}} \exp[-(h - R_p^{\mathcal{A}})^2 / \sigma_1^{\mathcal{A}^2}], & \text{якщо } h < R_p^{\mathcal{A}} \\ D_{\max}^{\mathcal{A}} \exp[-(h - R_p^{\mathcal{A}})^2 / \sigma_2^{\mathcal{A}^2}], & \text{якщо } h \ge R_p^{\mathcal{A}} \end{cases} + D_{\max}^{E} \exp[-(h - R_p^{E})^2 / \sigma^{E^2}]. \end{cases}$$

 $D = \frac{\Delta d}{d}$ , h – відстань від поверхні в глибину кристалу. Перший доданок описує складову профілю деформації, пов'язану з ядерними енергетичними втратами (асиметрична гаусіана). Другий доданок описує складову профілю, пов'язану з електронними енергетичними втратами (спадна гаусіана,  $R_p^E < 0$ ). У формулі індекси  $\mathcal{A}$  і E означають, що дані параметри характеризують складові профілю, яка пов'язана відповідно з ядерними та електронними енергетичними втратами,  $R_P^{\mathcal{A}}$  – точка «зшивання» асиметричної гаусіани,  $\sigma_1^{\mathcal{A}}$ ,  $\sigma_2^{\mathcal{A}}$  і  $\sigma^E$  – параметри гаусіан, які характеризують їх ширину на піввисоті.

## 1.4. Вплив лазерного опромінення на структуру та властивості іонноімплантованих плівок ферит-гранатів

Сьогодні лазерне випромінювання, завдяки своїм унікальним властивостям: когерентності, монохроматичності, можливості зосередження високої густини енергії в заданому околі, точності контролю інтенсивності та тривалості дії лазерного променя, набуло широкого застосування в напівпровідниковій технології. Лазерні технології використовуються при отриманні матеріалів для їх напилення, відпалу, зміни енергетичного і зарядового стану домішок і дефектів, а також для відновлення структури матеріалів, яка зазнала змін внаслідок іонної імплантації [65].

Застосування методів лазерної обробки дозволяє уникати небажаних явищ, які виникають внаслідок термічного відпалу, а також модифікувати поверхневі шари без зміни властивостей об'єму зразка. Важливою перевагою лазерної обробки є швидкий нагрів матеріалу і його швидке охолодження [66].

Енергією лазерного променя можна відносно легко керувати, що дозволяє реалізувати потрібні режими опромінення для отримання бажаних результатів. В більшості випадків динаміка фізичних процесів надзвичайно чутлива до режимів лазерного відпалу, і тому ця властивість є визначальною при виборі параметрів випромінювання при управлінні певними властивостями опромінюваних об'єктів [67]. Тому, інформація про досліджуваний об'єкт є необхідним елементом управління властивостями за допомогою лазерного випромінювання.

Щоб пояснити явища, які відбуваються при взаємодії лазерного випромінювання з твердим тілом застосовують модель теплового нагріву. Недоліком її є те, що імпульсна лазерна обробка відбувається в нерівноважних умовах, внаслідок чого від рівноважних значень сильно відрізняються коефіцієнти температуро- і теплопровідності, які є функціями часу та градієнту температури. Врахування цього було проведено в роботах [68, 69, 70]. Також при розрахунках необхідно враховувати те, що під час опромінення коефіцієнт керування різними процесами в твердому тілі розглядається у [67], де представлено аналіз можливостей цілеспрямованої дії лазерного променя на структуру кристалів і отримання матеріалів з наперед заданими властивостями. Від форми імпульсу, тривалості, енергії, інтенсивності та від резонансу частоти залежить ініціювання конкретних процесів при лазерному відпалі.

При наносекундному режимі опромінення, як було встановлено авторами [71, 72], тепло за час імпульсу із області зразка, де відбулося поглинання енергії, не встигає помітно вийти, а зразки з товщиною 300-500 мкм, при поглинанні імпульсного випромінювання мілісекундної тривалості, в залежності від густини енергії в імпульсі, прогріваються на всю глибину. В твердій фазі швидкість кристалізації не може перевищувати 1мм/с [72], при цьому процес високоякісного бездефектного відновлення структури в наносекундному діапазоні можливий тільки тоді, коли достатньою буде енергія випромінювання для плавлення приповерхневого шару. Модифікацію приповерхневого шару при "довгих" імпульсах ( $\tau_i \ge 10-5$  с) потрібно проводити в твердій фазі, бо при збільшенні енергії в імпульсі може розплавитися ввесь зразок.

За допомогою лазера енергію в монокристали можна вводити з високою швидкістю. При потужних лазерних імпульсах ( $I = 10^7 - 10^8 \text{ Bt/cm}^2$ ) утворюється ударна хвиля по всьому об'єму, де пройшовся лазерний фронт, та відбувається генерація дефектів. При помірних інтенсивностях  $I = 10^4 - 10^7 \text{ Bt/cm}^2$ , коли не виникає ударна хвиля, основну роль відіграє тепловий механізм генерації дефектів з локалізацією в приповерхневому шарі.

При імпульсному лазерному відпалі коефіцієнт дифузії домішкових атомів, в порівнянні із термічним відпалом, зростає на 4-10 порядків. Така особливість твердофазної дифузії домішкових атомів, згідно [73], обумовлена неоднорідністю нагріву і часом розподілу температурного поля. Авторами вище вказаної роботи було встановлено, що рівномірний розподіл домішок в умовах лазерного нагріву трансформується в шаруватий, і в залежності від співвідношення елементарних об'ємів атомів домішки і основної речовини поверхня кристалу буде збіднюватися або збагачуватися домішками. Для різних часових характеристик випромінювання в роботах [67, 74] відзначалася самоорганізація структур. Для мілісекундних лазерних імпульсів спостерігалося утворення надґратки дислокацій; утворення пор і періодичний перерозподіл домішок з ростом відстані від поверхні – для мікросекундних; концентричні кільцеві структур та пори спостерігалися для неперервного лазерного випромінювання; для наносекундного – генерація надґратки точкових дефектів при опроміненні поверхні, а для пікосекундних – утворення радіальнокільцевих структур при опроміненні плівок на металічних підкладках.

При лазерному відпалі іонно-імплантованих шарів імпульсним опроміненням, як показано в роботах [72, 75, 76], відбувається перерозподіл в перекристалізованому шарі імплантованої домішки, а в приповерхневому шарі концентрація домішки може мати значення, яке істотно перевищує межу рівноваги в твердому розчині. Таким чином, змінюючи концентрацію, тип та розподіл дефектів, за допомогою лазерного опромінення є можливість керувати профілями деформації та профілями дефектів і, відповідно, змінювати механічні, магнітні та оптичні властивості іонно імплантованих монокристалічних матеріалів.

Зумовлені лазерним опроміненням структурні змін в монокристалічних ферит-гранатах плівках вивчалися в [77]. Досліджувалися імплантовані іонами бору плівки складу (*YSmCaBi*)<sub>3</sub>(*FeSi*)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> з товщиною 1,44 мкм. Опромінення проводилося імпульсним *YAG:Nd*<sup>3+</sup> - лазером (довжина хвилі  $\lambda = 1,06$  мкм, густина світлового потоку J = 19 MBT/см<sup>2</sup>, тривалість імпульсу  $\tau_i = 15$  нс). На профілях деформації (рис. 1.7) виділялися дві області порушеного шару (*I* і *II*). В області *I*, згідно [77], переважають процеси міґрації в глибину плівки, в області *II* – процеси відпалу дефектів. Зроблено припущення, що часткове вирівнювання розподілу деформації по товщині порушеного шару пов'язане з міґрацією з поверхні вглиб порушеного шару аніонних вакансій, а до зменшення деформації в області *II* приводить зникнення дефектів по Френкелю за рахунок взаємодії міжвузельних атомів і відповідних їм вакансій.



Рис. 1.7. Профілі відносної деформації від імплантованих іонами бору ΦΓΠ (1 – до лазерного відпалу, 2 – після лазерного відпалу):
а) E = 80кеB, D = 1·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>; б) E = 110кеB, D = 1·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>.

Як підсумок, можна зауважити, що при досить простій методиці практичної реалізації лазерного відпалу іонно імплантованих шарів феритгранатів, передбачити вплив відпалу на структуру і властивості ФГП є надзвичайно складно, оскільки результат опромінення залежить як від режимів опромінення, так і від параметрів порушеного шару.

Таким чином, в розділі розглянуто особливості кристалічної структури гранатів, можливості заміщення катіонів основного складу ФГП, та зміни структури поверхневих шарів внаслідок іонної імплантації. Описано механізми дефектоутворення в іонно-імплантованих приповерхневих шарах, пов'язані з ядерними та електронними енергетичними втратами іона-імплантанта. Розглянуто основні типи ростових та радіаційно зумовлених дефектів в монокристалах гранату, та вплив лазерного відпалу на структуру і властивості приповерхневих шарів монокристалічних матеріалів даного типу.

Із аналітичного огляду літератури можна зробити висновок, що інформації про природне старіння іонно-імплантованих шарів та фактори, які впливають на цей процес, практично немає, що зумовлює актуальність проведення досліджень у цьому напрямку.

Література до розділу: 1-77.

#### РОЗДІЛ ІІ. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Х-променева дифрактометрія іонно-імплантованих ФГП

Одним із найбільш універсальних неруйнівних та інформативних методів дослідження деформації кристалічної гратки і дефектів структури в тонких приповехневих шарах монокристалів є Х-променева дифрактометрія [78, 79, 80, 81]. Даний метод успішно використовується для визначення іонноімплантованих і дифузійних шарів та структуру тонких епітаксійних плівок.

В даній роботі використовувався метод двокристальної Х-променевої дифрактометрії. Суть цього методу полягає у послідовному відбиванні Хпроменів від двох плоских монокристалів (рис. 2.1, а), перший з яких – кристалмонохроматор (1), а другий – досліджуваний кристал (2) (можливі дві схеми установки досліджуваного кристалу: паралельна (1-2) і антипаралельна (1-2'), кут між якими становить 180°-20). В нашому випадку в ролі кристаламонохроматора використано високодосконалий монокристал ГГГ з площиною зрізу (111), встановлений у відбиваюче положення (444) для того щоб максимально зменшити вплив дисперсії на точність визначення кута Брега (при отримані КДВ від площини (444)). Описана бездисперсійна паралельна (*n*,-*n*) схема дифракції використовувалася для уникнення розбіжності пучка Хпроменів. У цій схемі кутова дисперсія не залежить від природної ширини спектральної лінії і визначається виключно геометричними та фізичними факторами [82, 83]. Відбите випромінювання від кристала-монохроматора складається з двох монохроматизованих променів із довжинами хвиль  $\lambda_{K_{m}}$  і  $\lambda_{K_{\alpha\alpha}}$ . Промінь з довжиною хвилі  $\lambda_{K_{\alpha\alpha}}$  відсікається щілиною.

Двокристальний монохроматор *Si/Ge* (рис. 2.1, б) використовувався для підвищення роздільної здатності під час отримання експериментальних КДВ для відмінних від (444) рефлексів. 1 – перший кристал монохроматор *Si* (111) розкладає лінію у спектр, 2 – другий кристал монохроматор *Ge* (111) – монохроматизує випромінювання, яке попадає на досліджуваний зразок 3. Випромінювання, відбите від першого кристалу, як і в попередньому випадку

складається із двох розділених в просторі монохроматизованих променів з довжинами хвиль  $\lambda_{K\alpha l}$  і  $\lambda_{K\alpha 2}$ ; другий промінь відсікається щілиною. Дана схема створює майже плоский фронт хвилі та дає можливість отримати практичну "власну" КДВ. При цьому знижується майже на три порядки інтенсивність падуючого *X*-променя на краях розподілу.



Рис. 2.1. Схема двокристального спектрометра із однокристальним монохроматором – а (1 – кристал монохроматор (ГГГ), 2 – досліджуваний зразок) та із двокристальним монохроматором – б

(1, 2 – кристали монохроматори (Si та Ge), 3 – досліджуваний зразок).

Схема з двокристальним монохроматором (рис. 2.1, б) була реалізована за допомогою двох установок ДРОН-3: на гоніометрі першої установки розміщувалися кристали-монохроматори, на другій — лічильник та досліджуваний зразок. Оскільки, від другого монохроматора до зразка відстань близько 1 м, то через розсіяння та поглинання повітрям *X*-променів інтенсивність майже на порядок зменшується. Щоб на даному проміжку зменшити втрати інтенсивності, виготовили спеціальну трубку на кінцях з берилієвими вікнами, з якої викачувалося повітря. Використання даної трубки в *X*-променевій оптичній схемі дозволило зменшити у 5 разів втрати інтенсивності.

Вимірювання КДВ зразків проводилося у режимі ω-сканування. При ωскануванні джерело випромінювання і детектор залишаються нерухомими, а досліджуваний кристал повертається відносно відбитого кристаломмонохроматором Х-променя. У випадку, коли КДВ займає великий кутовий інтервал і при нерухомому лічильнику можлива втрата частини інформації, лічильник з широкою щілиною також обертався (це не порушувало умови  $\omega$ -сканування, але забезпечувало гарантію отримання коректної інформації у всьому кутовому діапазоні дифрактограми).

Х-променеві дифрактометричні дослідження проводилися в  $Cu_{K\alpha l}$ випромінюванні. Для вимірювання міжплощинної відстані з високою точністю використовувався метод Бонда. Даний метод дозволяє досягти значної роздільної здатності завдяки застосуванню високомонохроматизованого випромінювання і незначної розбіжності пучка [82].

Для отримання експериментальних КДВ використовувалася модифікована установка ДРОН-3.0. Керування процесом зйомки здійснювалося за допомогою комп'ютера, а інформація про інтенсивність дифрагованих променів відображалася на моніторі комп'ютера та записувалася у файл [84]. Також, використовувалася приставка з відеонаглядом за екраном гоніометра, на якому відображаються кути, що дозволило контролювати кутове положення зразка та лічильника. Все це полегшує роботу оператора при підведенні зразка або лічильника до певного кута, а також при виведенні монокристалів у відбиваюче положення. Також була можливість фотографування екрана гоніометра в процесі знімання дифрактограм. Отримані фотографії використовуються в якості реперів для калібрування кута повороту зразка або лічильника. Даний метод визначення кутового положення дозволяє максимально контролювати кутові проміжки та підвищити точність отриманої за допомогою дифрактометра інформації. Також використовувалося спеціальне програмне забезпечення, за допомогою якого можна було проводити оцифрування фотографій вздовж певного напрямку, що дозволило точно визначити кут будь-якої експериментальної точки, а наближаючи лінії лімба та реперні лінії лоренціанами, можна визначити кутове положення будь-якої експериментальної точки навіть через певний час після проведення зйомки. Це дозволяє уточнити кутове положення лічильника та зразка практично для кожної експериментальної точки на КДВ.

## 2.2. Використання статистичної динамічної теорії розсіяння *X*променів для дослідження кристалічної структури монокристалів

Для інтерпретації дифракційних даних в ряді робіт розвинуті числові та аналітичні методи [85, 86], які дозволили отримати основні характеристики спотворених шарів кристалів. Для визначення типів дефектів використовують високороздільну X-променеву дифектометрію, яка дозволяє аналізувати при різних типах дефектів когерентну і дифузну складові розсіяних X-променів. В досконалих та модифікованих монокристалах для опису розсіяння X-променів використовують статистичну динамічну теорію, яка враховує не тільки наявність в структурі різних типів дефектів, а також і їхній вклад у формування когерентної та дифузної складових [87, 88]. В роботі [89] показано можливості застосування статистичної динамічної теорії до іонно-імплантованих шарів.

Для розуміння підходів та понять, які використовуються при врахуванні дефектів в теорії розсіяння Х-променів, потрібно розглянути основні роботи з даного напрямку як в кінематичній, так і в динамічній теорії розсіяння. В роботах М. О. Кривоглаза [90] було проведено врахування розсіяння Хпроменів на дефектах у кінематичному наближенні. В динамічному наближенні розсіяння Х-променів на дефектах типу сферичних кластерів та дислокаційних петель описав П. Дедерікс в [91]. В роботах В. Б. Молодкіна та його наукової школи (див. напр. [92]), здійснено детальний та послідовний опис динамічної дифракції у випадку кристалів з дефектами. При цьому було модифіковано зміст структурно чутливого до дефектів параметра  $\mu_{ds}$  (описує ефективне поглинання (екстинкцію) когерентних хвиль через їх розсіювання на дефектах і перехід у дифузні хвилі, які, в свою чергу, також розсіюються динамічно). Було враховано залежність  $\mu_{ds}$  від відхилення  $\Delta \theta$  напрямку падаючого променя від точної умови Брегга, що є досить актуально, оскільки для діагностики реальних кристалів і для врахування динамічних ефектів у дифузній компоненті відбивної здатності широко застосовують метод кривих гойдання. Враховано, що в областях Хуаня-Кривоглаза і Стокса-Вільсона вигляд виразів для інтенсивності дифузного розсіяння є різним. Також було враховано багатократність дифузного розсіяння, в результаті чого отримано аналітичні вирази для  $\mu_{ds}(\Delta\theta)$ , які є коректними для дефектів і малих і великих розмірів.

Виходячи з того, що дана теорія використовувалася в цій роботі для отримання інформації про структуру іонно-імплантованих шарів та її зміну з часом, розглянемо статистичну динамічну теорію розсіяння Х-променів детальніше.

Коефіцієнт відбивання від монокристалів з однорідно розподіленими дефектами, згідно статистичної динамічної теорії розсіяння *X*-променів, складається з когерентної і дифузної складових:

$$R(\Delta\theta) = R_{coh.}(\Delta\theta) + R_{diff.}(\Delta\theta).$$

За розсіяння на "квазіідеальній" частині монокристалу відповідає когерентна складова, а за розсіяння на дефектах різних типів – дифузна. Дефекти, які є в структурі, впливають на формування обох складових.

#### Когерентна складова

Когерентна компонента коефіцієнта відбивання задається співвідношенням [93]:

$$R_{coh.}(\Delta\theta) = |\xi| \left( L - \sqrt{L^2 - 1} \right),$$
  

$$\text{Ae } L = (L_1 + L_2^{1/2}) L_3^{-1/2}, \quad L_1 = z^2 + (g+h)^2, \quad z = \Delta\theta \sin(2\theta_B) \sqrt{b} (C|\chi_{rH}|)^{-1},$$
  

$$L_2 = [z^2 - (g+h)^2 - E^2(1-k^2 - a^2)]^2 + 4[z(g+h) - E^2(p+d)]^2,$$
  

$$L_3 = E^4 [(1-k^2 - a^2)^2 + 4(p+d)^2], \quad \xi = (CE\chi_H + \Delta\chi_{H0})(CE\chi_{-H} + \Delta\chi_{0H})^{-1},$$

де  $E = \exp(-L_H)$  – статичний фактор Кривоглаза-Дебая-Валлера, C = 1 або  $|\cos 2\theta_B|$  – поляризаційний множник,  $\Delta \theta$  – відхилення падаючого променя від точного положення Брега,  $\theta_B$  – кут Брега,  $\Psi$  – кут між поверхнею і відбиваючими площинами кристалу,  $\gamma_0 = \sin(\theta_B - \Psi)$ ,  $\gamma_H = \sin(\theta_B + \Psi)$  – направляючі косинуси падаючого і дифрагованого променів. Параметри g, k, p враховують поглинання сильних брегівських хвиль внаслідок процесів непружного розсіяння (комптонівське розсіяння, фотоелектричне поглинання та температурне дифузне розсіяння) [94]; ці параметри є такі ж, як і для ідеального кристала. Параметри h, d, a враховують додаткове поглинання цих хвиль внаслідок дифузного розсіяння. У явному вигляді ці параметри рівні:

$$g = -|\chi_{i0}| \frac{1+b^{-1}}{2C|\chi_{rH}|} \sqrt{b}, \qquad k = \frac{|\chi_{iH}|}{|\chi_{rH}|}, \qquad p = \frac{k(\chi_{rH} \chi_{iH} + \chi_{rH} \chi_{iH})}{|\chi_{rH} ||\chi_{iH}|},$$
$$h = m_{00} \frac{1+b^{-1}}{2C|\chi_{rH}|} \sqrt{b}, \qquad d = \frac{m_{H0} \chi_{rH}'}{|\chi_{rH}|^2}, \qquad a^2 = \frac{m_{H0}^2 - p_{H0}^2 - C\chi_{rH}' p_{H0}}{|\chi_{rH}|^2}.$$

де  $\chi_r$  та  $\chi_i$  – дійсна та уявна частини, фур'є-компоненти поляризовності кристалла. Складова  $\chi_{r0}$  описує явища заломлення, а складова  $\chi_{i0}$  – фото-електричне поглинання хвиль.

$$\chi_{H} = \chi_{rH} + i\chi_{iH}, \qquad \chi_{rH} = \chi'_{rH} + i\chi''_{rH}, \qquad \chi_{iH} = \chi'_{iH} + i\chi''_{iH}.$$

Параметри *h*, *d* та *a* отримані з врахуванням, що  $p_{0H} \approx p_{H0}$ ,  $m_{0H} \approx m_{H0}$ ,  $m_{HH} \approx m_{00}$ . У випадку, коли  $R_{eff} \ll \Lambda$ , де  $\Lambda$  – довжина екстинкції,  $p_{0H} \approx p_{H0} \approx 0$ . Коли  $R_{eff} \ge \Lambda$ , то  $m_{H0} \approx m_{0H} \approx m_{00}$ .

При малих ефективних радіусах  $R_{\rm eff} << \Lambda$ , параметрами *d* та *a* можна знехтувати в порівнянні з *h*. Дисперсійні поправки визначаються за формулою:  $\Delta \chi^{\delta}_{GG'}(\Delta \theta) = P^{\delta}_{GG'}(\Delta \theta) - i \mu^{\delta}_{GG'}(\Delta \theta) / K$ .

#### Дифузна складова

У випадку наявності в кристалі кількох типів однорідно розподілених дефектів, а також при відсутності кореляції між ними, дифузна компонента коефіцієнта відбиття *R* має вигляд [87]:

$$R_{diff}(\Delta\theta) = F_{dyn}(\Delta\theta)\mu_{00}(k_0)t/\gamma_0, \qquad \mu_{00}(\Delta\theta) = \mu_{DS}(k_0)p(\mu t),$$
$$\mu_{DS}(k_0) = \sum_{\alpha} \mu_{DS}^{\alpha}(k_0), \qquad p(\mu t) = (1 - e^{-2\mu t})(2\mu t)^{-1}.$$

де  $\mu_{DS}^{\alpha}(k_0)$  – коефіцієнт поглинання внаслідок дифузного розсіяння, викликаного наявністю дефектів типу  $\alpha$ , t – товщина кристала,  $k_0 = K\Delta\theta \sin(2\theta_B)$ і  $c_a$  – концентрація дефектів типу  $\alpha$ . Екстинкційний множник  $F_{dyn}$  описує модуляцію інтенсивності дифузного розсіяння, яка обумовлена екстинкцією сильних брегівських хвиль. При  $k_m \ge k_c F_{dyn} \approx 1$ . Величини  $k_m = 2\pi/R_{eff}$  і  $k_c = 2\pi/\Lambda$ характеризують в імпульсному просторі ширину відповідно дифузного фону і брегівського піка,  $R_{eff}$  – ефектичний радіус дефекта. Для дефектів типу *а* коефіцієнт поглинання внаслідок дифузного розсіяння описується виразом:

$$\mu_{DS}^{lpha}(k_0) = c_{lpha} C^2 E^2 m_0 J^{lpha}(k_0),$$
  
де  $m_0 = \frac{\pi v_c}{4} (H|\chi_{rH}|/\lambda)^2, C = 1$ або  $|\cos 2\theta_B|$  – поляризаційний множник.

Інтерференційний коефіцієнт поглинання *µ* має вигляд:

$$\mu = \frac{\mu_0}{2\gamma_0} \frac{1+b}{2} \left( 1 + \frac{r_i E}{|g|} \right), \qquad r_i = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{u^2 + v^2} - u \right)},$$
$$\mu = \left( z^2 - g^2 \right) E^{-2} + k^2 - 1, \qquad v = 2 \left( zgE^{-2} - p \right), \qquad \mu_0 = 2\pi |\chi_{i0}| / \lambda.$$

Профіль розподілу інтенсивності дифузного розсіяння від дефектів типу *а* описується функціями

$$J^{\alpha}(k_{0}) = \begin{cases} J^{\alpha}_{H}(k_{0}) + J^{\alpha}_{H-SW}(k_{0}), & \text{при } |k_{0}| \leq k_{m\alpha} \\ J^{\alpha}_{SW}(k_{0}), & \text{при } |k_{0}| \geq k_{m\alpha} \end{cases},$$

де  $k_{m\alpha} = 2\pi / R_{eff}^{\alpha}$  — радіус межі в просторі оберненої гратки між областями розсіяння Хуаня-Кривоглаза і Стокса-Вільсона для кожного типу дефектів.

Ефективний радіус дислокаційних петель  $R_{eff} = R_L \sqrt{H |\vec{b}|} E$ , де  $R_L$  – радіус петель,  $\vec{b}$  – вектор Бюргерса петлі. Ефективний радіус кластерів  $R_{eff} = R_P \sqrt{H |A_{cl}|} E$ , де  $R_P$  – радіус кластера,  $A_{cl} = 3\Gamma \varepsilon V_{cl}/4\pi$  – потужність кластера,  $\Gamma = (1+\nu)(1-\nu)^{-1}/3$ ,  $\varepsilon$  – деформація на межі кластера,  $V_{cl}$  – об'єм кластера.

Вирази  $J(k_0)$  залежать від розміщення дефектів у кристалографічних площинах. В припущенні, що дислокаційні петлі зустрічаються у всіх можливих кристалографічних площинах з однаковою ймовірністю, вирази для визначення  $J(k_0)$  приведено в [95]. Для дислокаційних петель, які розміщені тільки в конкретних площинах відповідні вирази отримано в [96, 97].

## 2.3. Методика визначення параметрів кристалічної структури іонноімплантованого шару

Внаслідок іонної імплантації у приповерхневому шарі змінюється міжплощинна відстань, виникають дефекти та наводяться деформації [98]. Для дослідження іонно-імплантованих монокристалів та плівок ефективною є Хпроменева дифрактометрія, бо біля основного брегівського піка від ідеальної частини монокристала утворюються додаткова осциляційна структура у вигляді додаткових піків і напливів, що свідчить про наявність змінної по товщині імплантованого шару міжплощинної відстані та інтерференційних ефектів.

Інформацію про розподіл радіаційних дефектів з глибиною та деформацію можна отримати, проаналізувавши додаткову осциляційну структуру на КДВ від іонно-імплантованих монокристалів. На вигляд КДВ однозначно впливають структурні зміни в приповерхневому шарі (пряма задача дифракції). Однак, визначення за КДВ структури приповерхневих шарів викликає значні труднощі із однозначністю отриманих результатів (обернена задача дифракції). Це пояснюється тим, що експериментально вимірюваний коефіцієнт відбивання є лише модулем комплексної амплітуди відбивання.

Хоча ще в роботах [99, 100, 101] проводився аналіз вказаної додаткової осциляційної структури, але в даних статтях залишилася відкритою проблема коректності та однозначності отриманих результатів. Тому є необхідність врахування останніх досягнень в описі розсіяння Х- променів кристалами.

Для аналізу структури іонно-імплантованих шарів використовують кінематичну теорію розсіяння Х-променів [102], динамічну теорію розсіяння, яка ґрунтується на рівняннях Такагі [103, 104, 105] та статистичну динамічну теорію [106, 107]. Наявність у структурі конкретних типів дефектів дає можливість врахувати статистична динамічна теорія, і, крім цього, вона не накладає обмеження на розмір дефекту. Варто зауважити, що в значній кількості публікацій дифузне розсіяння Х-променів на дефектах при визначенні профілів деформації не враховується [108].

На відміну від аналізу полікристалічних матеріалів, де є велика кількість як комерційного так і вільного програмного забезпечення (детально розглянуто в оглядовій частині роботи [109]), в галузі аналізу дефектної структури монокристалів та їх приповерхневих шарів програм є значно менше. Це пов'язано з тим, що кожна наукова група створює своє програмне забезпечення і не викладає його в мережу. В таких програмах відображено актуальні та оптимальні для даної наукової групи підходи до моделювання дифракції Хпроменів та вирішення конкретних наукових задач. При цьому тестування таких програм проводиться шляхом порівняння результатів інших авторів з даними, отриманих для аналогічних задач за допомогою складеної програми, чи за допомогою доступного відомого програмного забезпечення. Однією з таких програм є програма Superlat, розроблена Подоровим [110]. Дана програма може використовувати кінематичну та динамічну теорії розсіяння Х-променів, враховує наявність профілю деформації та не враховує наявність дефектів. Визначає профіль деформації та профіль статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера. Також є комерційні програми, розроблені відомими брендами (PanAnalatikal, X-pert). Тим, хто не має великих бюджетів, але мають потребу аналізувати Х-променеві дифрактограми, для врахування всіх потрібних ефектів необхідно самим складати відповідні програми.

У роботі [111] розглянуто основні алгоритми для визначення профілів деформації, основні підходи до моделювання дифракції Х-променів, та детальний опис алгоритму наближення експериментальних КДВ теоретичними. Для моделювання КДВ використовується підхід, що базується на напівкінематичній теорії дифракції у випадку геометрії Брега, а дифузне розсіяння Х-променів на дефектах не враховується (як і в більшості інших робіт).

Варто зазначити, що в більшості робіт по визначенню профілів деформації та інших параметрів порушеного приповерхневого шару не вказано метод мінімізації функції відхилення теоретичних КДВ від експериментальних. Дана проблема, в основному, обмежується фразою «використовувався метод найменших квадратів» без аналізу однозначності отриманих результатів. Також, використовують при визначенні профілів деформації генетичні алгоритми [112] і алгоритми моделювання відпалу [113], які дають змогу визначати профілі деформації без накладання яких-небудь попередніх умов на його форму. Однак, при цьому потрібно розуміти, що профілі такого типу можуть не мати жодного фізичного змісту і бути результатом «гри» різних математичних параметрів та похибок наближень і обчислень.

При наближенні теоретичних КДВ до експериментальних, як показує практика, у визначених параметрах часто виникає неоднозначність. Це може бути через наявність похибок експерименту та похибок обчислень, через попадання функції середньоквадратичного відхилення в локальні мінімуми і через взаємодоповнюваність чи взаємокомпенсацію деяких параметрів. Інтерференція Х-променів на неоднорідностях структури, зокрема, в аморфному шарі, також є причиною неоднозначності.

В загальному, дослідження іонно-імплантованого шару в більшості публікацій обмежується визначенням профілів деформації, а параметри дефектів не визначаються. Також не проводиться аналіз однозначності визначених параметрів порушеного шару та не враховується дифузна складова розсіяння X-променів. Аналіз методів наближення теоретичних КДВ до експериментальних також не проводиться.

Тому в дисертації, в міру необхідності і використання, буде детально описано підходи до аналізу експериментальних КДВ, вказано на які особливості вигляду КДВ зверталася увага, і що є критерієм коректного визначення параметрів порушеного шару.

Для аналізу експериментальних КДВ при визначенні параметрів дефектів кристалічної структури та профілів деформації використовувалося моделювання дифракції Х-променів в неідеальних кристалах. Аналіз базувався на статистичній динамічній теорії розсіяння Х-променів, яка не накладає обмеження на розмір дефекту та дозволяє враховувати наявність конкретних типів дефектів у структурі [114]. Реалізація розрахунків проводилася за допомогою розробленого на кафедрі матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» програмного забезпечення. У зв'язку з тим, що основним способом опису структури іонно-імплантованих шарів є шарувата модель кристалу, всі змінні по товщині порушеного шару параметри (деформація, ступінь аморфізації, радіус та концентрація дефектів) задавалися кусково-сталими функціями. Тому, алгоритм моделювання дифракції Х-променів в іонно-імплантованому шарі передбачав, що неоднорідний приповерхневий шар розділяється на підшари, а розподіл різних параметрів порушеного шару з глибиною (в тому числі профіль деформації) задавався у вигляді сходинок (на рисунках він представлений у вигляді сходинок або усереднюючої лінії).

Для порівняння експериментальної і теоретичної КДВ враховувалася поляризація Х-променів на монохроматорах та робилася згортка обчисленої теоретичної КДВ з апаратною функцією спектрометра.

При наближенні теоретичних КДВ до експериментальних використовувалося поєднання методів мінімізації функції, яка характеризує відхилення теоретично розрахованих КДВ від експериментальних (в найпростішому випадку СКВ). При цьому програма аналізу КДВ дає можливість одночасно проводити аналіз декількох експериментальних КДВ від різних рефлексів даного зразка, тобто вирішувати багатопараметричну задачу.

## 2.4. Технологія вирощування монокристалів для підкладок та феритгранатових плівок, їх іонної імплантації та лазерного відпалу

#### Вирощування монокристалів ГГГ

Пластини монокристалів ГГГ для досліджень та вирощування на них епітаксійних плівок отримувалися із зливка, вирощеного методом Чохральського [1]. Суть методу Чохральському для вирощування монокристалів – повільне витягування кристалу із розчину-розплаву. У тиглі, виготовленому із тугоплавкого матеріалу, нагрівається і утримується при сталій температурі шихта. При вирощуванні кристалу розчин-розплав змочує затравку, яку підводять зверху до поверхні. Підіймання тримача забезпечує ріст кристалів.

Для отримання підкладок здійснюється порізка кристала на пластини товщиною 0,5 мм (площина зрізу пластин – (111)). Пластини піддавалися шліфуванню, механічному, хіміко-механічному та хімічному поліруванню до 14 класу шорсткості.

#### Вирощування епітаксійних ФГП

Основним методом отримання плівок ферит-гранатів є метод рідкофазної епітаксії. Даним методом отримувалися і плівки, які використовувалися в цій роботі. Ріст плівок відбувається в переохолодженому розчині-розплаві на основі розчинників *PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* [115, 116]. Для того, щоб уникнути випаровування *PbO*, концентрація гранатоутворюючих компонентів вибирається такою, щоб температура насичення розчинника не перевищувала 1000°С. Підкладками для плівок ЗІГ були монокристалічні пластини ГГГ із площиною зрізу (111). Ці підкладки характеризується незначною розчинністю і є добрим діелектриком, а відповідна механічна і хімічна обробка дозволяє отримувати високу якість поверхні. Підкладку закріплюють на тримачі, що обертається, занурюють в розчин-розплав, витримують певний час і виймають з кристалізованою на ній плівкою. Вирощування проводилося із іридієвого тигля. Тигель з розчиномрозплавом нагрівали струмами НВЧ до температури приблизно 1700°С.

Як було показано у [117], ріст підкладки ГГГ починається не зразу після занурення у розплав *PbO-B*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub>, оскільки при опусканні її у розчин-розплав

спостерігається часткове підтравлювання і розчинення підкладки, яке із збільшенням температури зростає. Протягом деякого проміжку часу, підкладка розчиняється, збагачуючи розчин гадолінієм і галієм. Кількість цих іонів залежить від ступеня переохолодження розплаву. Товщина плівки після формування пограничного шару лінійно залежить від часу вирощування, а швидкість росту лінійно залежить від параметра переохолодження [118].

При вирощуванні плівок використовувались хімічно чисті компоненти чистотою не нижче 99,99%. При епітаксійному нарощуванні відбувається наслідування плівкою структурних дефектів підкладки, тому необхідним є використання структурно досконалих монокристалів ГГГ. Метод рідкофазної епітаксії характеризується простотою, добре розробленими емпіричними процедурами вирощування, високою відтворюваністю, дозволяє в широких межах варіювати склад та фізичні характеристики плівок, що визначають їх використання в магнітооптиці, мікроелектроніці, НВЧ техніці.

#### Технологія іонної імплантації та лазерного відпалу

Імплантація монокристалів ГГГ та плівок ферит-гранатів проводилася на установці МРВ-202. Для усунення можливого каналювання пучок іонів імплантантів направлявся на зразок під кутом ~ 7° від нормалі до поверхні. Під час імплантації густина іонного струму не перевищувала 0,2 мкА/см<sup>2</sup> для мінімізації ефекту самовідпалу.

Для лазерного опромінення іонно імплантованих шарів ФГП використовувався лазер на ітрій-алюмінієвому гранаті з неодимом *YAG:Nd*<sup>3+</sup> (випромінює в ближній інфрачервоній області спектру з довжиною хвилі 1,06 мкм).

Як підсумок, можна сказати, що при дослідженні іонно імплантованих та лазерно відпалених монокристалів і плівок гранатів, а також змін у структурі приповерхневих шарів у процесі природного старіння необхідно особливу увагу приділяти точності отримання експериментальних КДВ та адекватності вибраних теоретичних моделей для їх аналізу.

Література до розділу: 1, 78-118.

## РОЗДІЛ III. ДЕФЕКТИ, СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ТА ЇХ ДІАГНОСТИКА В ІОННО-ІМПЛАНТОВАНИХ ШАРАХ МОНОКРИСТАЛІВ ТА ПЛІВОК ГРАНАТУ

#### 3.1. Дефекти в монокристалах та епітаксійних плівках гранатів

Методом оптичної мікроскопії було встановлено, що, наприклад, в деяких епітаксійних ферит-гранатових плівках *LaGa*:ЗІГ є трикутні та гексагональні кластери розміром 10-60 мкм (рис. 3.1). Дані кластери розміщені в площині росту (111). За даними [21] це кластери іридію, які попали в шихту з тигля.



В

Г

Рис. 3.1. Ростові кластери в структурі плівок *LaGa*:ЗІГ: а – гексагональні, б – трикутні, в – на поверхні,

г – лінійка з ціною найменшої поділки 10 мкм.

Представлені на рис. 3.1 кластери є в основному плоскими, однак можуть мати і складнішу будову. У всіх виявлених кластерів товщина набагато менша за видимі розміри в площині (111). Розміри більшості гексагональних кластерів рівні 10-20 мкм, хоча трапляються і до 50 мкм. Трикутні кластери є порівняно більших розмірів – 20-30 мкм, трапляються і до 60 мкм. Цікаво зазначити, що дефекти типу кластери в ФГП можуть і самі містити дефекти кристалічної структури типу включення (рис. 3.1, б, найбільший трикутний кластер із зрізаними кутами). Навколо включення В даному кластері також спостерігаються поверхневі ростові дефекти із симетрією кластера, тобто віссю симетрії *L*<sub>3</sub>.

Для пояснення форми кластерів та їхніх змін із збільшенням розмірів можна запропонувати таку модель. Ріст кластерів вказаної форми пов'язаний із симетрією кристалічної структури – нормаль до площини росту (111) є віссю симетрії 3 порядку кубічної чи ромбоедрично деформованої в напрямку вказаної осі гратки. При зародженні утворюються кластери із віссю симетрії 6 порядку, тобто максимально наближені до кола із мінімальною кількістю атомів на бічних поверхнях. Очевидно, що плівка містить і багато менших за 10 мкм кластерів гексагональної форми, однак при даному збільшенні оптичним методом їх фіксування утруднене. При рості кількості атомів у кластерах вплив бічної поверхні на загальну енергію кластера зменшується і кластери набувають форми, що відповідає симетрії площини росту плівки. Цим же пояснюється перевага при великих розмірах кластерів саме трикутної форми.

## 3.2. Розупорядкування структури іонно імплантованих шарів монокристалів гранату

Спостерігати прямими методами розупорядкування структури під дією невисоких доз опромінення іонами досить складно, тому використовують моделювання процесу руху іона імплантанта в твердому тілі та його взаємодії з атомами матриці. Для моделювання імплантації іонів та радіаційного дефектоутворення використовувалася програма SRIM [53], а для спрощення розрахунків – формалізм Кінчіна-Піза [119]. Порогові енергії зміщення  $E_d$  для гранатів були взяті з розрахунків [120, 121]: для іонів  $O^{2-} \approx 30$  еВ, для іонів  $Ga^{3+}$ чи  $Fe^{3+} - 56$  еВ, для іонів  $Gd^{3+}$  та  $Y^{3+} - 66$  еВ. При цьому режими моделювання процесу імплантації підбиралися такими, які були реалізовані при імплантації відповідних зразків, що надалі будуть розглядатися в даній дисертації:

- імплантація пластин монокристалів ГГГ іонами *He*<sup>+</sup> з енергією 100 кеВ, дози опромінення 2·10<sup>15</sup>-1·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>;
- імплантація плівок ЗІГ іонами  $B^+$  з енергією 80 кеВ, дози опромінення  $3 \cdot 10^{14} 2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>;
- імплантація плівок LaGa:ЗІГ іонами  $F^+$  з енергією 90 кеВ, дози опромінення  $1 \cdot 10^{13} 2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

В загальному, процес радіаційного пошкодження включає такі етапи [122]: взаємодія частинки, що рухається в твердому тілі, з атомом кристалу; передача кінетичної енергії атому ґратки та утворення первинного вибитого атома; зміщення атома з вузла ґратки; переміщення первинно зміщеного атома в ґратці і утворення вторинно зміщених атомів; утворення каскаду зміщень (набору точкових дефектів, створених первинно вибитим з вузла ґратки атомом); кінцева зупинка первинно вибитого атома (первинно вибитий атом стає міжвузельним атомом). Даний перелік процесів повністю враховувався при моделюванні імплантації іонів  $He^+$ ,  $B^+$  та  $F^+$  в гранати при проведенні розрахунків із врахуванням повного каскаду зіткнень. Для деяких розрахунків

достатньо моделі Кінчіна-Піза, де утворення вторинно зміщених атомів не враховується.

Згідно [122], орієнтовний час утворення дефектів такий: утворення первинно вибитого атома в результаті передачі енергії від налітаючої частинки –  $10^{-18}$  с; утворення каскаду зміщень в результаті зміщення атомів у ґратці за рахунок взаємодії з первинно вибитим атомом –  $10^{-13}$  с; утворення стабільних пар Френкеля і кластерів дефектів за рахунок розсіяння енергії, спонтанної рекомбінації і утворення кластерів –  $10^{-11}$  с; рекомбінація пар Френкеля, захоплення, утворення кластерів, емісія дефектів за рахунок реакції дефектів і їх термічної міграції –  $10^{-8}$  с.

Однією із характеристик при іонній імплантації є ступінь розупорядкування приповерхневого порушеного шару (відсоток зміщених зі своїх місць іонів матриці). Розрахунок проводився згідно моделі Кінчіна-Піза.

Модель ґрунтується на таких припущеннях [119]:

- каскад зміщень створюється шляхом бінарних зіткнень;
- ймовірність зміщення визначається за формулою:

$$\nu = \begin{cases} 0 & \text{при } T < E_d \\ 1 & \text{при } E_d < T < 2E_d \\ \frac{T}{2E_d} & \text{при } 2E_d < T \end{cases}$$

де *E*<sub>d</sub> – енергія зміщення атома з вузла ґратки.

- коли атом з початковою енергією T після зіткнення має енергію T', а зміщений атом енергію  $\varepsilon$ , то передбачається, що енергія не переходить до ґратки і  $T = T' + \varepsilon$ ;
- електронне гальмування атомів, що рухаються по ґратці, не враховується;
- переріз розсіяння задається моделлю жорстких сфер;
- розташування атомів у твердому тілі є випадковим (аморфне наближення); ефекти, які є наслідками наявності кристалічної структури, нехтуються.

Середня кількість зміщених атомів рівна  $T/2E_d$ . Зауважимо, що  $T/2E_d$  – дійсно середнє значення кількості зміщень, оскільки кількість зміщень може бути від 0 (не передалася енергія вище  $E_d$ ) до  $T/E_d$  –1 (кожне зіткнення приводить до зміщення) і для великих T прямує до  $T/E_d$ . Таким чином максимальна кількість зміщених атомів рівна  $T/E_d$ .

Кластери атомів найімовірніше можуть формуватися в місцях, де виникали каскади вторинних атомних зміщень. Розраховані за методом Монте-Карло каскади атом-атомних зіткнень показані на рис. 3.2. З рисунка можна зробити висновок, що енергія, передана іоном ядрам матриці, в деяких випадках перевищує величину, необхідну для розвитку каскаду вторинних зіткнень, при чому, у іонів імплантантів із більшою масою (фтор) кількість каскадів вторинних зміщень більша і каскад містить більше атомів.

Детальний механізм розупорядкування кристалічної структури при імплантації іонів фтору в ГГГ описано в [123]. Зважаючи на те, що енергія зміщення атомів ЗІГ та ГГГ пов'язана із, перш за все, їх розміщенням в кристалографічних порожнинах, то описаний механізм максимально підходить і для пояснення розупорядкування та аморфізації порушеного шару при імплантації іонами  $F^+$  LaGa:ЗІГ. Тому розглянемо описаний механізм детальніше.



Рис. 3.2. Треки іонів *He*<sup>+</sup> (*E* = 100 кеВ) – (а), *B*<sup>+</sup> (*E* = 80 кеВ) – (б) та *F*<sup>+</sup> (*E* = 90 кеВ) – (в) у гранатах.

При імплантації легкими іонами з енергією до кількох сотень кеВ в електронну і в ядерну підсистеми гранатів передається енергія, величина якої не перевищує критичних для утворення термічних піків значень 1 еВ/іон [61].

При зіткненнях іонів з атомами мішені можуть утворюватися і відокремлені одна від одної френкелівські пари, оскільки довжина вільного пробігу імплантованих іонів, яка обернено пропорційна квадрату їх маси [124], є достатньо великою. Відповідно, пропорційно накопиченню френкелівських пар з набором дози відбувається і ріст рівня дефектності кристалічної структури. Це підтверджується залежністю відносної деформації ґратки від дози опромінення, яка є близькою до лінійної, і яка у кристалах гранатів для легких іонів середніх енергій спостерігалася дифракційними методами [52, 125]. При такому (гомогенному) механізмі утворення ріст аморфної фази відбувається в ході набору дози спочатку в глибині кристалу, яка відповідає положенню максимуму переданої за рахунок ядерних енергетичних втрат енергії, а потім зі сторони поверхні, де відбувається дефектоутворення за рахунок електронних енергетичних втрат. Розвиток розупорядкування кристалічної гратки при опроміненні важкими іонами відбувається за гетерогенним механізмом. Даний механізм передбачає, що гальмування імплантованого іона супроводжується формуванням непереривної еліпсоподібної аморфної області вздовж треку, завдяки малій довжині вільного пробігу. Концентрація аморфних зон із збільшенням набраної дози зростає, а їх перекриття призводить до утворення суцільного аморфного шару. При однакових початкових енергіях імплантованих іонів для цих двох випадків критичні дози імплантації, при яких повністю аморфізується порушений шар, відрізняються за величиною. В гранатах, як багатокомпонентних системах, які складаються із співмірних з іоном-імплантантом, а також більших та набагато більших за масою атомів, котрі в ролі атомів віддачі мають суттєво різні довжини вільного пробігу, реалізується проміжний випадок.

Програма SRIM не дає можливості беспосередньо аналізувати каскади атомних зіткнень, однак, в ній є функція запису інформації про всі співудари на протязі моделювання. Тому було проведено статистичну обробку даних про моделювання повного каскаду зміщень. Статистичні обробці піддавалися 1000 прольотів іонів-імплантантів у твердому тілі. Результати статистичного аналізу приведені на рис. 3.3. Як видно з рисунка, при імплантації гранатів іонами у вище вказаних режимах ймовірність утворення френкелівських пар, тобто одного зміщеного атома матриці, рівна 65 % для гелію, 54% для бору та 47% для фтору. Процес утворення каскаду із двох атомів має ймовірність  $\approx$  15,3 % для гелію, 15,0% для бору та 14,7% для фтору. Також є каскади в яких кількість зміщених атомів більше 20: (0,7% при імплантації іонів гелію; 3,5 % при імплантації іонів бору; 6,5 % – для іонів фтору). Інколи також виникають дуже великі каскади, що складаються із 100 і більше зміщених атомів.



Рис. 3.3. Ймовірність (*P*, %) утворення каскадів зміщених атомів матриці із різною кількістю атомів *n* при імплантації іонів *He*<sup>+</sup> – 1, *B*<sup>+</sup> – 2 та *F*<sup>+</sup> –3.

Потрібно звернути увагу на те, що процес руйнування кристалічної структури під час імплантації супроводжується частковим її відновленням за рахунок рекомбінації френкелівських пар. У книжці-описі роботи програми SRIM [53] її автори наголошують, що потрібно враховувати зникнення точкових дефектів за рахунок їх анігіляції чи приєднання до складних дефектів, і вказується, що їх частка може складати до 99%. Характер генерації радіаційних дефектів дає можливість припустити, що найімовірнішою між первинними компонентами пари (анігіляція корельованих пар) є термічно активована рекомбінація пари вакансія-вкорінений іон (динамічний відпал, а не

між випадковими сусідніми парами. Крім того, у кристалі при зіткненнях атомів утворюються так звані нестійкі пари, в яких зберігається зв'язок зміщеного атома зі своєю вакансією [126]. Існує зона нестійкості навколо вакансії, в межах якої вибитий атом може рекомбінувати з власною вакансією атермічно або з мінімальними затратами енергії.

При значній концентрації радіаційних дефектів імовірність того, що компоненти френкелівської пари можуть опиняться у зоні нестійкості вже існуючих радіаційних дефектів, зростає. Тому, потрібно врахувовувати анігіляцією зміщених атомів на вже існуючих вакансіях. Імовірність для даного міжвузельного атома опинитися в зоні нестійкості наявної вакансій можна оцінити за відношенням загального об'єму зон нестійкості всіх існуючих у кристалі дефектів до всього об'єму кристалу. Врахувавши, що кількість радіаційно згенерованих дефектів  $n_d$  пропорційна концентрації атомів мішені  $n_a$  (як потенційних зміщених атомів), перерізу розсіяння  $\sigma_d$  та дозі опромінення D ( $n_d(D) = n_a \sigma_d D$ ), а кількість анігільованих дефектів при одиничному об'ємі кристалу пропорційна відносному сумарному об'єму всіх зон нестійкості  $n_d v(v -$ об'єм зони нестійкості радіаційного дефекта) та кількості наявних дефектів, кінетику накопичення радіаційних дефектів можна описати диференціальним рівнянням:

$$dn_d = n_a \sigma_d dD (1 - n_d \nu),$$

розв'язок якого має вигляд:

$$n_d = \frac{1}{\nu} (1 - \mathrm{e}^{-n_a \sigma_d \nu D}).$$

Якщо ввести ступінь розпорякування  $\beta = \frac{n_d}{n_a}$ , а  $\nu = \frac{V}{n_d}$ , то ступінь розпорякування при одиничному об'ємі кристалу рівний:

$$\beta = \frac{1}{n_a \nu} (1 - \mathrm{e}^{-n_a \sigma_d \nu D}).$$

У випадку повної аморфізації (зміщення кожного атома матриці)  $\nu = \frac{\nu}{n_a}$ , тобто об'єму атома матриці і вище вказана залежність набуде вигляду  $\beta = 1 - e^{-n_a \sigma_d \nu D}$ , в якому в різних варіантах вона використана в [63, 127, 128]. Залежності такого ж типу отримуються із профілів розподілу ступеня розупорядкування структури гранатів при опроміненні іонами гелію, бору та фтору, які було розраховано з використанням методу з роботи [129]. На рис. 3.4 представлено залежності ступеня розупорядкування кристалічної структури в максимально пошкодженому шарі від дози опромінення. Як бачимо, практично всі атоми зазнали зміщення при дозах  $4 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при імплантації йонами гелію,  $4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> при імплантації йонами бору та  $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> при імплантації йонами фтору. Ці дози можна вважати критичними для зазначених режимів імплантації і вони узгоджуються з літературними даними. Ступінь розупорядкування, який можна визначити за даними X-променевої дифрактометрії (описується статичним фактором Кривоглаза-Дебая-Валлера), буде відрізнятися від вище визначеного у зв'язку із тим, що аморфною по відношенню до дифракції Xпроменів може вважатися структура, в якій зміщено і 10-20% атомів гратки (рентгеноаморфний шар).



Рис. 3.4. Залежність ступеня розупорядкування в максимально пошкодженому шарі від дози опромінення при імплантації іонів *He*<sup>+</sup> – 1, *B*<sup>+</sup> – 2 та *F*<sup>+</sup> –3.

Отримані криві (рис. 3.4) умовно можна поділити на три частини, які, як і в [123], можна інтерпретувати наступним чином. Дефектність структури при низьких дозах (перша полога частина) є мінімальною і не відбувається перекриття іонних треків. Поступове накопичення точкових дефектів починається при проміжних дозах (швидко зростаюча частина кривої), і з часом вони утворюють комплекси. Збільшення дози призведе до перекриття іонних треків та появи комплексів, які можуть приєднувати до себе точкові дефекти. Утворення та перекриття аморфних областей приводить до поступового виходу кривої на плато.

Подібні залежності були отримані багатьма авторами і різними методами дослідження. Зрозуміло, що кожен з методів є чутливим до відповідного ступеня розупорядкування по різному, але загальний хід залежності залишається таким же. Наприклад, в [128] було експериментально одержано аналогічну залежність при врахуванні пропорційності між ступенем плівки ЗІГ розупорядкування кристалічної ґратки та інтеґральною інтенсивністю парамагнітної компоненти її мессбауерового спектру.

# 3.3. Ефекти анізотропії в орієнтації призматичних дископодібних кластерів в статистичній динамічній теорії розсіяння Х-променів

Діагностувати дефекти у матеріалах, які використовуються в сучасній техніці, є важливою і складною проблемою. Однак, її вирішення дозволить класифікувати результати досліджень за типами дефектів та їх характеристиками, встановлювати прийнятні параметри дефектної системи та вносити у відповідні технологічні процеси корективи. При модифікації властивостей матеріалів використовуються підходи, де генерація дефектів є побічним результатом певної модифікації або дефекти вводяться цілеспрямовано. Це, наприклад, відбувається при епітаксійному вирощуванні плівок, а також при використанні іонної імплантації, внаслідок якої домішки у приповерхневому шарі кристалів розподіляються за певним законом, створюючи механічні напруги. Можливі також випадки, коли дефекти не утворюються у всіх кристалографічно еквівалентних площинах з однаковою ймовірністю.

Х-променева дифрактометрія є одним із методів визначення чисельних характеристик дефектів кристалічної структури. При розрахунку кутового розподілу інтенсивності дифрагованих Х-променів на реальному кристалі необхідно використовувати фізично обґрунтовані моделі системи дефектів, що забезпечує достовірність отриманих результатів. Тому є потреба опису дифракції Х-променів у кристалах, в яких спостерігається анізотропія полів зміщення від нецентральносиметричних дефектів та від анізотропно орієнтованих дефектів.

В роботах [130, 131, 132] для призматичних дислокаційних петель із дискретною орієнтацією векторів Бюргерса врахувано вплив ефектів анізотропії полів зміщень атомів кристалу навколо даного типу дислокаційних петель на дифузне розсіяння. При цьому анізотропія полів зміщень навколо дислокаційної петлі розглядалася в наближенні пружноізотропного середовища і пов'язувалася з симетрію кристалічної ґратки матриці шляхом врахування певної дискретної орієнтації дефектів у кристалі. Інтенсивність дифузного розсіяння розраховувалася за усередненням за відповідними дискретними напрямами вкутора Бюргерса.

Вплив анізотропії в орієнтації дислокаційних петель на інтенсивність дифузного розсіяння Х-променів неідеальними кристалами описана в [96, 97]. Однак, в матеріалах зі структурою гранату також можуть бути і інші анізотропно орієнтовані нецентральносиметричні дефекти, зокрема призматичні кластери, про які йшла мова в попередніх параграфах. Дані кластери розміщені в площині росту (111), і для врахування створених ними полів зміщень та впливу даних полів на розсіяння Х-променів в дифракційній моделі необхідно врахувати анізотропію в їх орієнтації. Зазначені кластери є як плоскими, так і можуть мати складнішу будову. Однак, у всіх випадках їх товщина набагато менша за видимі розміри в площині (111). Тому, їх можна вважати призматичними кластерами.

Виходячи з того, що в даній роботі основна увага приділена формуванню та Х-променевій діагностиці матеріалів, що містять кластери, в даному параграфі отримання всіх виразів та функціональних залежностей буде приводитися саме з точки зору призматичних кластерів.

Врахування ефектів анізотропії в орієнтації даних призматичних кластерів проводилося аналогічно до врахування анізотропії в дислокаційних петлях, оскільки поля напруг від них на далеких відстанях є однаковими [133].

Задача визначення деформації ізотропного середовища навколо дислокаційної петлі з вектором Бюргерса  $\vec{b}$  розв'язана Бюргерсом у 1939 р. і приведена в [134]. В загальному випадку:

$$\vec{U}(r) = \frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)} \int_{S_D} \frac{1}{R^2} \left\{ \vec{b}(\vec{r}^0 d\vec{f}') + (\vec{b}\vec{r}^0) d\vec{f}' - \vec{r}^0(\vec{b}d\vec{f}') \right\} + \frac{3}{8\pi(1-\nu)} \int_{S_D} \frac{1}{R^2} \vec{r}^0(\vec{b}\vec{r}^0)(\vec{r}^0 d\vec{f}')$$

де  $\vec{r}^0 = \frac{\vec{r}}{r}$ ,  $\vec{r}$  – радіус-вектор від елемента  $d\vec{f}'$  до точки спостереження деформації в якій обчислюється зміщення, v – коефіцієнт Пуассона.

Далеко від дислокаційної петлі це рівняння зводиться до рівняння:

$$\vec{U}(r) = \frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)R^2} \left\{ \vec{S}(\vec{b}\vec{r}^0) + \vec{b}(\vec{S}\vec{r}^0) - \vec{r}^0(\vec{S}\vec{b}) \right\} + \frac{3}{8\pi(1-\nu)R^2} (\vec{S}\vec{r}^0)(\vec{b}\vec{r}^0)\vec{r}^0.$$

Кривоглаз та Дедерікс використовували вище вказану формулу при описі дифракції Х-променів на неідеальних кристалах. Записане поле зміщень атомів  $\vec{U}(r)$  справедливе при Hb >> 1, але досить добре описує поле і за середніх значеннях Hb ( $\vec{H}$  – вектор дифракції). Якщо взяти, що дислокаційна петля має форму круга –  $\vec{S} = \pi R_0^2 \vec{n}$ , де  $\vec{n}$  одиничний вектор нормалі до площини петлі, є призматичною –  $\vec{n} = \vec{b}^0$ , де  $\vec{b}^0 = \frac{\vec{b}}{b}$  – одиничний вектор у напрямку вектора Бюргерса петлі  $\vec{b}$ , то отримується [91]:

$$\vec{U}(\vec{r}) = \frac{bR_0^2}{8r^2} \left( \frac{1-2\nu}{1-\nu} \left[ 2\vec{b}^0 \left( \vec{b}^0 \vec{r}^0 \right) - \vec{r}^0 \right] + \frac{3}{1-\nu} \vec{r}^0 \left( \vec{b}^0 \vec{r}^0 \right)^2 \right).$$

Тут  $R_0$  – усереднений радіус петлі,  $b = \pm |\vec{b}|$  для петель включення і вакансійних петель відповідно.

Зробивши Фур'є-перетворення  $\vec{u}_{\vec{q}} = \frac{1}{v_c} \int e^{iqr} \vec{U}(\vec{r}) d\vec{r}$  отримаємо вираз Фур'є-компоненти поля зміщень для випадку коли в кристалі є призматичні дислокаційні петлі:

$$\vec{u}_{\vec{q}} = \frac{i\pi |\vec{b}| R_0^2}{V_C q} \left( \frac{1}{(1-\nu)q} \left[ \frac{2(1-\nu)\vec{b} \ (\vec{b}\vec{q})}{|\vec{b}|^2} + \nu \vec{q} - \frac{\vec{q}(\vec{b}\vec{q})^2}{q^2 |\vec{b}|^2} \right] \right),$$

де  $\vec{u}_{\vec{q}}$  - фур'є-компонента поля зміщень дефекта  $\vec{U}(\vec{r}), V_c$  – об'єм елементарної комірки.

Виходячи з того, що в статистичній динамічній теорії розсіяння Xпроменів інформація про дефекти кристалічної структури міститься в статичному факторі Кривоглаза-Дебая-Валлера  $E = \exp(-L)$  та коефіцієнті екстинкції  $\mu_{ds}(\Delta \theta)$ , розглянемо ці два структурно чутливі параметри.

#### Статистичний фактор Кривоглаза-Дебая-Валлера

Інтенсивність КДВ послаблюється за рахунок різних типів дефектів у кристалах. Статичні властивості полів зміщень в теорії розсіяння *X*-променів реальними кристалами з випадковими полями зміщень описують усередненим за ансамблем, що еквівалентно усередненню за об'ємом кристала, статичним фактором Кривоглаза-Дебая-Валлера *L* [90, 135, 136]:

$$E=e^{-L}=\left\langle e^{i\vec{H}\vec{U}_{ts}}\right\rangle,$$

де  $\vec{U}_{ts}$  – зміщення, що створене дефектом в *s*-тому вузлі у позиції *t*,  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання,  $d_{HKL}$  – відстань між площинами (*HKL*),  $H = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{d_{HKL}}$  – модуль вектора дифракції.

При малих концентраціях дефектів (c << 1), а також при умові, що зміщення  $\vec{U}_{s}$  швидко спадають з відстанню, отримаємо:

$$L = \frac{c}{V_c} \left(\frac{HA_{cl}}{\pi}\right)^{3/2} \eta \left(\vec{H}^0, \vec{n}^0\right),$$

де *c* – середня концентрація дефектів, *V*<sub>c</sub> – об'єм елементарної комірки кристалу, *A*<sub>cl</sub> – потужність кластера,  $\vec{n}^{0}$  – нормаль до поверхні кластера,  $\vec{H}^{0} = \frac{\vec{H}}{H}$ – одиничний вектор у напрямку вектора дифракції  $\vec{H}$ ,  $\eta(\vec{H}^{0}, \vec{n}^{0}) = \frac{\sqrt{\pi}}{6} \int d\Omega |\vec{H}^{0}\vec{\tau}(\Omega, \vec{n}^{0})|^{3/2}$ ,  $\vec{\tau}(\Omega, \vec{n}^{0})$  – поле зміщень атомів кристалу  $\vec{\tau}(\Omega, \vec{n}^{0}) = \frac{1}{4} \left( \frac{1-2\nu}{1-\nu} \left[ 2\vec{n}^{0} (\vec{n}^{0}\vec{r}^{0}) - \vec{r}^{0} \right] + \frac{3}{1-\nu} \vec{r}^{0} (\vec{n}^{0}\vec{r}^{0})^{2} \right).$ 

Згідно [130] потужність кластера  $A_{cl} = \frac{3\Gamma \varepsilon V_{cl}}{4\pi}$ , де  $\Gamma = \frac{(1+\nu)}{3(1-\nu)}$ ,  $\nu$  –

коефіцієнт Пуассона,  $V_{cl}$  – об'єм кластера,  $\varepsilon$  – деформація на границі. Для сферичних кластерів  $V_{cl} = 4\pi R^3 / 3$  (*R* – радіус кластера), для еліпсоїдальних

кластерів  $V_{cl} = 2\pi R_{cl}^2 d/3$  ( $R_{cl}$  – радіус великої осі, d – діаметр малої осі), для дископодібних кластерів  $V_{cl} = \pi R_{cl}^2 d$  (R – радіус кластера).

Вище вказані формули для обчислення потужності кластерів різної форми враховують об'єм кластера, однак вони можуть застосовуватися тільки до дрібних кластерів. Відповідні залежності виведено в [137]. Логіка його виведення така. В якості найпростішої еластичної моделі заміщеного або вкоріненого атома береться сфера ("включення"), вкладена в сферичну вільну комірку дещо іншого розміру в нескінченному блоці ("матриці") пружного матеріалу. Зрозуміло, що поле зміщень  $\vec{U}^{\infty}(r)$  повинно бути сферично симетричним і не повинно збільшуватися з відстанню поза включенням, тобто

$$\vec{U}^{\infty}(r) = A \frac{\vec{r}}{r^2} = -A \ grad \frac{1}{r},$$

де константа *A* є потужністю дефекту. Дане рівняння має таку ж форму, як і поле навколо зарядженої частинки.

Коли точковий дефект вводиться в будь-якій точці закритої поверхні  $\Sigma_0$  в нескінченній матриці, поверхневий елемент dS з нормаллю  $\vec{n}$  рухається і захоплює об'єм  $\vec{U}^{\infty} \cdot \vec{n} dS$ . Об'єм, охоплений  $\Sigma_0$ , збільшується на

$$\Delta V^{\infty} = \int_{\Sigma_0} \vec{U}^{\infty} \cdot \vec{n} dS = A \int_{\Sigma_0} \frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{r^2} dS = 4\pi A$$

Даний інтеграл – це повний тілесний кут, що стягує дефект поверхнею Σ<sub>0</sub>. Якщо матриця не є нескінченною і має вільну поверхню, то потрібно враховувати також зміщення  $\vec{U}'$  обумовлене силами дзеркального відображення. Зміна об'єму за рахунок цих сил рівна:

$$\Delta V^{I} = 4\pi A \frac{2(1-2\nu)}{1+\nu}.$$

Тоді повна зміна об'єму рівна  $\Delta V = \Delta V^{\infty} + \Delta V^{I} = 4\pi A \Gamma$ , де  $\Gamma = 3\frac{1-\nu}{1+\nu}$ .

Як бачимо, потужність кластера  $A_{cl} = \frac{\Gamma \Delta V}{4\pi}$ , тобто пропорційна зміні об'єму у зв'язку із наявністю дефекта.

Для сферично симетричних кластерів згідно [130]  $A_{cl} = \frac{3\Gamma \varepsilon V_{cl}}{4\pi}$ . Врахувавши, що лінійна відносна деформація  $\varepsilon = \frac{\varepsilon_V}{3}$ , де  $\varepsilon_V = \frac{\Delta V}{V_{cl}}$  об'ємна відносна деформація, отримується аналогічна до [137] формула  $A_{cl} = \frac{\Gamma \Delta V}{4\pi}$ . Врахувавши об'єм сферичного кластера також можна записати:  $A_{cl} = \Gamma \varepsilon R^3$ .

Дислокаційні петлі та дископодібні кластери не є дефектами кулонівського типу, тому вище вказані формули до них не можуть застосовуватися. Згідно [130] потужність кластера у вигляді дислокаційної петлі рівна  $A_L = \pi b R_0^2$  (*b* – вектор Бюргерса призматичної дислокаційної петлі,  $R_0 -$ її радіус). З іншого боку це є зміна об'єму при наявності дислокаційної петлі  $\Delta V = \pi b R_0^2$ . Таким чином  $A_L = \Delta V$ .

Якщо взяти вище вказану потужність дислокаційної петлі для визначення величини статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера, то отримується відома формула [135]:

$$L = \frac{cR_0^3}{V_c} (Hb)^{3/2} \cdot \eta (\vec{H}^0, \vec{b}^0).$$

У випадку дископодібних кластерів потужність дефекта також рівна зміні об'єму. Однак, тут потрібно врахувати, що зміна об'єму в цьому випадку відбувається за рахунок різниці в міжплощинних відстанях матриці і кластера, і у випадку достатньо тонких кластерів, які складаються із невеликої кількості площин *n*, величина потужності дископодібного кластера рівна:  $A_{cl} = \Delta V = S \Delta dn$ , де S – площа кластера,  $\Delta d = d_{cl} - d_m$ ,  $d_{cl}$  – міжплощинна відстань у кластері перпендикулярно його площині,  $d_m$  – міжплощинна відстань у матриці.

Як було показано вище, кластери, які формуються в епітаксійних плівках ферит-гранатів та в приповерхневих шарах після їх іонної імплантації, зустрічаються в різних площинах з різною ймовірністю. Це свідчить про те, що у кожному конкретному випадку необхідно брати своє значення  $\eta(\vec{H}^0, \vec{n}^0)$ , яке
розраховане з урахуванням взаємного розміщення вектора дифракції  $\vec{H}$  та вектора нормалі до поверхні кластера  $\vec{n}_d$  [138]. За допомогою математичного пакету *Maple* було отримано значення коефіцієнта  $\eta(\vec{H}^0, \vec{n}^0)$  для відбивань (100), (110) та (111) і кластерів з нормаллю до поверхні виду <111> (табл. 3). Коефіцієнт Пуассона вважався рівним v = 0,3.

Таблиця 3

Значення  $\eta(\vec{H}^0, \vec{n}^0)$  для кластерів з нормаллю до поверхні в напрямі <111> та відбивань (100), (110), (111)

| $\vec{n}$<br>$\vec{H}$ | [111] | [111] | [111] | [11]  | [111] | [111] | $\begin{bmatrix} 1 \overline{1} \overline{1} \end{bmatrix}$ | $\left[\overline{1}\overline{1}\overline{1}\overline{1}\right]$ | Сер.<br>знач. |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|---|---------------|
| [100]                  | 0,511 | 0,532 | 0,532 | 0,511 | 0,511 | 0,532 | 0,532   | 0,511   | 0,521         |
| [110]                  | 0,768 | 0,188 | 0,188 | 0,768 | 0,768 | 0,188 | 0,188   | 0,768   | 0,478         |
| [111]                  | 1,028 | 0,237 | 0,284 | 0,292 | 0,292 | 0,284 | 0,237   | 1,028   | 0,460         |

Як видно з табл. 3, значення  $\eta(\vec{H}^0, \vec{n}^0)$  для різних типів відбивань можуть значно відрізнятися, що пов'язано із різною орієнтацією анізотропного поля зміщень відносно вектора дифракції, і приводить до зміни інтенсивності КДВ [139]. Середнє ж значення, як і в [90, 91, 135], є близькими до 0,5, що можливе, якщо дископодібні кластери зустрічаються у всіх площинах виду {111}.

Результати обчислення  $\eta(\vec{H}^0, \vec{n}^0)$  для дислокаційних петель та дископодібних кластерів співпадають, що пов'язано з присутністю у відповідній формулі тільки напрямів усіх векторів, а не їх величин.

## Коефіцієнт екстинкції

Коефіцієнт поглинання внаслідок дифузного розсіяння  $\mu_{ds}(\Delta\theta)$  описує ефективне поглинання (екстинкцію) когерентних хвиль внаслідок їх розсіяння на дефектах кристалічної структури і перетворення в дифузні хвилі. Він був незалежно введений в [91] і [140]. Вираз для  $\mu_{ds}(\Delta\theta)$ , знехтувавши величинами

другого порядку малості, виходячи з [91] можна записати в наступному вигляді:

$$\mu_{ds}(\Delta\theta) = cC^{2}E^{2}m_{0}\left[\frac{1}{2}\left(J^{1}(k_{0})+J^{2}(k_{0})\right)\pm W\left(1+W^{2}\right)^{-\frac{1}{2}}\frac{1}{2}\left(J^{1}(k_{0})-J^{2}(k_{0})\right)\right],$$

$$\text{дe }W = -\left(\vec{K}+\frac{1}{2}\vec{H}\right)\vec{H}/CK^{2}|\chi_{H}|e^{-L}, \ m_{0}=\frac{\pi V_{c}}{4}\left(\frac{H|\chi_{H_{r}}|}{\lambda}\right)^{2}, \ K=\frac{2\pi}{\lambda}-\text{ модуль хви-$$

льового вектора падаючої хвилі, C = 1 для  $\sigma$ -поляризації,  $C = \cos 2\theta_B$  для  $\pi$ -поляризації,  $k_0$  – величина, яка описує відхилення вузла оберненої гратки H від сфери Евальда,  $V_c$  – об'єм елементарної комірки кристала,  $\lambda$  – довжина хвилі,  $\chi_{H_c}$  – дійсна компонента діелектричної сприйнятливості кристалу  $\chi_H$ . Верхній знак в формулі відповідає слабкому поглинанню хвильових полів, а нижній – сильному поглинанню;  $J'(k_0) = \frac{1}{\pi} \int dS_{\vec{\kappa}'} F(\vec{q})$  – інтеграл по сфері Евальда поблизу вузла оберненої гратки,  $dS_{\kappa'}$  – елемент площі на площині, що апроксимує сферу Евальда поблизу вузла оберненої гратки,  $F(\vec{q}) = |\vec{v}_q|^2$ ,  $\vec{v}_{\vec{q}} = \vec{H}\vec{u}_{\vec{q}}$ ,  $\vec{u}_{\vec{q}}$  – фур'є-компонента поля зміщень біля дефекту. У вище розглянутому коефіцієнті J' значення t = 1 і 2,  $\vec{e}_1 = (\vec{K} + \vec{H}) / |\vec{K} + \vec{H}|$ ,  $\vec{e}_2 = \vec{K} / |\vec{K}|$ , кутовий інтеграл обчислюється у тангенціальній площині  $\vec{\kappa} \perp \vec{e}_i$ ,  $\vec{\kappa} = \vec{k}' / |\vec{k}'|$ .

Вираз для  $\mu_{\scriptscriptstyle ds}(\Delta\theta),$  в якому враховається:

- кутове відхилення від точної умови Вульфа-Брега Δθ ≠ 0 (дає можливість використовувати відповідні вирази до ω-сканування із широкою щілиною перед лічильником);
- комплексний характер імпульсу *q*, переданого при дифузному розсіянні (робить відповідні вирази коректними у випадку дефектів будь-яких розмірів);
- різний характер дифузного розсіяння в області Хуаня-Кривоглаза та Стокса-Вільсона (враховує різний характер дифузного розсіяння на різних відстанях від дефекта),

отримано в [95, 141] в припущенні, що нецентральносиметричні дефекти зустрічаються у всіх фізично еквівалентних кристалографічних площинах з однаковою ймовірністю. Під час усереднення за всіма можливими орієнтаціями нецентральносиметричного дефекта  $J^1$  стає рівним  $J^2$  і вираз  $\mu_{ds}(\Delta\theta)$  суттєво спрощується, що приводить до простих і легких для використання залежностей:

$$J^{\prime}(k_{0}) = \begin{cases} J^{\prime}_{H}(k_{0}) + J^{\prime}_{H-SW}(k_{0}), & |k_{0}| < k_{m} \\ J^{\prime}_{SW}(k_{0}), & |k_{0}| \ge k_{m} \end{cases},$$

$$J^{\alpha}_{H}(k_{0}) = b_{2} \ln \frac{k_{m\alpha}^{2} + \mu^{2}}{k_{0}^{2} + \mu^{2}} + (b_{3}k_{0}^{2} + b_{4}\mu^{2}) \left(\frac{1}{k_{m\alpha}^{2} + \mu^{2}} - \frac{1}{k_{0}^{2} + \mu^{2}}\right),$$

$$J^{\alpha}_{H-SW}(k_{0}) = \frac{k_{m\alpha}^{2}}{k_{m\alpha}^{2} + \mu^{2}} \left(b_{2} - \frac{1}{2}\frac{b_{3}k_{0}^{2} + b_{4}\mu^{2}}{k_{m\alpha}^{2} + \mu^{2}}\right),$$

$$J^{\alpha}_{SW}(k_{0}) = \frac{k_{m\alpha}^{2}}{k_{0}^{2} + \mu^{2}} \left(b_{2} - \frac{1}{2}\frac{b_{3}k_{0}^{2} + b_{4}\mu^{2}}{k_{0}^{2} + \mu^{2}}\right),$$

$$b_{2} = B_{1\alpha} + \frac{1}{2}B_{2\alpha}\cos^{2}\theta_{B}, \ b_{3} = B_{2\alpha} \left(\frac{1}{2}\cos^{2}\theta_{B} - \sin^{2}\theta_{B}\right), \ b_{4} = B_{2\alpha} \left(\frac{1}{2}\cos^{2}\theta_{B} - \cos^{2}\psi\right)$$

де  $\psi$  – кут між поверхнею і відбиваючими площинами кристала,  $B_1 = 0$  і  $B_2 = (4\pi A_{cl}/\upsilon_c)^2$  для кластерів та  $B_1 = \frac{4}{15} (\pi |\vec{b}| R_L^2/\upsilon_c)^2$  і  $B_2 = \beta B_1$  для дислокаційних петель,  $\beta = (3v^2 + 6v - 1)/4(1 - v)^2$ .

При отриманні аналогічних залежностей для конкретних напрямів вектора  $\vec{H}$  та вектора Бюрґерса  $\vec{b}$  чи нормалі до поверхні кластера  $\vec{n}_{cl}$  суттєво зростають об'єми обчислень, що пов'язано з відсутністю взаємокомпенсованих доданків при розгляді конкретного напряму, який характеризує орієнтацію дефекта.

Щоб отримати аналітичний вираз коефіцієнта екстинкції, в якому б враховувалась взаємна орієнтація вектора дифракції  $\vec{H}$  та нормалі до поверхні кластера  $\vec{n}_d$ , функцію  $F_{\iota}^{H}(\vec{q})$  необхідно записати у вигляді:

$$F_{t}^{H}\left(\vec{q}\right) = \left(\frac{A_{cl}}{V_{c}}\right)^{2} \left[ 2\left(\vec{H}^{0}\vec{n}_{cl}\right) \frac{\left(\vec{n}_{cl}\vec{q}\right)}{\left|\vec{q}\right|} + \frac{\nu}{1-\nu} \frac{\left(\vec{H}^{0}\vec{q}\right)}{\left|\vec{q}\right|} - \frac{1}{1-\nu} \frac{\left(\vec{H}^{0}\vec{q}\right)}{\left|\vec{q}\right|} \frac{\left(\vec{n}_{cl}\vec{q}\right)^{2}}{\left|\vec{q}\right|^{2}} \right]^{2} \frac{1}{\left|\vec{q}\right|^{2}}.$$

Якщо взяти потужність кластера як  $A = \pi b R_0^2$ , де b – вектор Бюргерса призматичної дислокаційної петлі,  $R_0$  – її радіус, то отримується формула для коефіцієнта екстинкції для дислокаційних петель [96].

Щоб полегшити інтегрування даного виразу необхідно позбутися комплексних змінних і квадрата модуля. Для цього проведемо потрібні математичні перетворення і врахуємо, що  $\vec{q} = \vec{k} + i\mu\vec{n} = \vec{k}_0 + \vec{k'} + i\mu\vec{n}$  та  $|\vec{q}|^2 = k_0^2 + k'^2 + \mu^2$ . Тоді [96]:

$$F_t^H(\vec{q}) = \left(\frac{A_{cl}}{V_c}\right)^2 \{g_1 + g_2 + g_3 + g_4 g_5\} \frac{1}{p_3^2}.$$

Тут коефіцієнти  $g_1 - g_5$  визначаються за формулами:

$$g_{1} = 4 \left(\vec{H}^{0}\vec{n}_{cl}\right)^{2} p_{1}; \quad g_{2} = \frac{\nu^{2}}{\left(1-\nu\right)^{2}} p_{2};$$

$$g_{3} = \frac{p_{1}p_{2}}{\left(1-\nu\right)^{2} p_{3}} \left(\frac{p_{1}}{p_{3}} - 2\nu\right); \quad g_{4} = \frac{4}{1-\nu} \left(\vec{H}^{0}\vec{n}_{cl}\right) \left(\nu - \frac{p_{1}}{p_{3}}\right);$$

$$g_{5} = \left(\left(\vec{n}_{cl}\vec{k}'\right) + \left(\vec{n}_{cl}\vec{k}_{0}\right)\right) \left(\left(\vec{H}^{0}\vec{k}'\right) + \left(\vec{H}^{0}\vec{k}_{0}\right)\right) + \mu^{2} \left(\vec{n}_{cl}\vec{n}\right) \left(\vec{H}^{0}\vec{n}\right),$$

де *µ*- інтерференційний коефіцієнт поглинання.

Коефіцієнти  $p_1 - p_3$  мають вигляд:

$$p_{1} = \left(\vec{n}_{cl}\vec{q}\right)^{2} = \left(\left(\vec{n}_{cl}\vec{k'}\right) + \left(\vec{n}_{cl}\vec{k}_{0}\right)\right)^{2} + \mu^{2}\left(\vec{n}_{cl}\vec{n}\right) + p_{2} = \left(\vec{H}^{0}\vec{q}\right)^{2} = \left(\left(\vec{H}^{0}\vec{k'}\right) + \left(\vec{H}^{0}\vec{k}_{0}\right)\right)^{2} + \mu^{2}\left(\vec{H}^{0}\vec{n}\right)^{2},$$

$$p_{3} = \left|\vec{q}\right|^{2} = k_{0}^{2} + k'^{2} + \mu^{2}.$$

Розрахунки проводилися за допомогою програми Maple. При цьому було отримано відповідні функціональні залежності для рефлексів (444), (888) і (880). При цьому розглядалися дископодібні кластери з векторами до нормалі,

паралельними до напрямку [111]. Розрахунки показали, що значення коефіцієнта екстинкції  $\mu_{ds}$  суттєво залежить від орієнтації кластера. Зокрема, величина коефіцієнта екстинкції є максимальною при паралельних векторах дифракції та нормалі до площини зразка і мінімальною, якщо вони перпендикулярні.

Враховуючи дископодібні кластери у дефектній системі необхідно брати до уваги, що при стикуванні матриці і кластера значної товщини на бічній поверхні будуть утворюватися дислокації невідповідності, які, в залежності від знаку  $\Delta d$  (різниці в міжплощинних відстанях у кластері  $d_{cl}$  та матриці  $d_m$ ), будуть або вакансійними петлями або міжвузельними петлями.

Визначити кількість даного типу дислокаційних петель можна згідно моделі Френкеля-Канторової [ 142 ], використавши її до бічної поверхні дископодібного кластера. Розрахувавши, через скільки міжплощинних відстаней сума різниць  $\Delta d$  буде рівна міжплощинній відстані, можна визначити орієнтовну кількість площин кластера, яким відповідає одна дислокаційна петля навколо кластера:  $N = \frac{d_{cl}}{d_m - d_{cl}}$ . Також з цього рисунка видно зміну об'єму за рахунок наявності дислокаційної петлі ( $\Delta V = Sb$ ) та тонкого дископодібного кластера ( $\Delta V = S\Delta d$ ). У випадку нетонкого дископодібного кластера  $\Delta V = S\Delta d n - Sb n/N$ , де n – кількість площин у дископодібному кластері, b – вектор Бюргерса матриці. Як бачимо, у цьому випадку  $\Delta V$  може набирати значення від 0 до  $S\Delta d N$ , тому у випадку нетонкого дислокаційного кластера  $\Delta V = S\Delta d N/2$ , звідки потужність кластера даного типу  $A_{cl} = S\Delta d N/2$ .

Таким чином, при врахуванні кластерів значної товщини необхідно також зразу враховувати можливість створення ними дислокаційних петель.

#### Моделювання кривих дифракційного відбивання та їх аналіз

Щоб оцінити вплив ефектів анізотропії в орієнтації дископодібних кластерів на вигляд КДВ було змодельовано теоретичні КДВ для епітаксійних плівок ЗІГ з приповерхневим порушеним шаром, в якому є дископодібні кластери радіусом 30 Å і концентрацією 1,2·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>, та профіль деформації, який показаний на рис. 3.5. Як показано в [143], дані параметри є характерними

для імплантованих іонами  $B^+$  з енергією 80 кеВ і дозою  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> плівок ЗІГ. Вважалося, що концентрація дископодібних кластерів пропорційна профілю дефектів, а радіус дископодібних кластерів є однаковим по товщині порушеного шару. Призматичні дископодібні кластери в іонно імплантованому шарі формуються тільки в площині (111), тому, при розрахунках бралася до уваги саме така їх орієнтація.



Рис. 3.5. Профіль деформації (1) та його складові, пов'язані з дефектоутворенням за рахунок електронних (2) та ядерних (3) енергетичних втрат.

Змодельовані теоретичні КДВ представлено на рис. 3.6. Як видно з рисунка, навіть при близьких до одиниці значеннях статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера, інтенсивність дифузного фону, обчисленого з врахуванням ефектів анізотропії, може значно відрізнятися від інтенсивності фону, отриманого з використанням усереднення по всіх імовірних напрямах орієнтації дефектів [144]. У випадку дислокаційних петель ця різниця може бути майже на порядок [96]. Як бачимо, для симетричних відбивань (444) та (888) різниця в інтенсивностях КДВ, розрахованих з врахуванням та без врахування ефектів аназотропії в орієнтації дископодібних кластерів, є максимальною. Це, пов'язано з максимальним зміщенням атомів гратки зі своїх положень саме в напрямку [111] при розміщенні кластерів тільки в площині паралельній поверхні кристалу. За рахунок незначного зменшення статичного фактора при різних значеннях деформації на границях кластерів розраховані КДВ будуть слабо відрізнятися від КДВ, отриманих від дислокаційних петель.



Рис. 3.6. Теоретично розраховані для різних відбивань КДВ (1) і їх складові: когерентна (2) та дифузна (3) (дифузна від підкладки (4), плівки (5), порушеного шару (6)): а – КДВ розраховані без врахування ефектів анізотропії в орієнтації дископодібних кластерів (з використанням усереднення по всіх ймовірних напрямках їх орієнтації), б – КДВ розраховані з врахуванням ефектів анізотропії в орієнтації в орієнтації).

# **3.4.** Х-променева діагностика структури приповерхневих шарів іонноімплантованих монокристалічних матеріалів

Опишемо орієнтовний порядок визначення структурних параметрів іонно-імплантованого шару.

Для стартового визначення параметрів профілів деформації використовувалося моделювання процесу іонної імплантації. Моделювання проводилося за допомогою програми SRIM. Отриманий з моделювання іонної імплантації профіль дефектів можна описати певною функціональною залежністю. При імплантації легкими та середніми по масі іонами за невисоких доз імплантації (кількість дефектів є незначною) можна вважати, що профіль деформації пропорційний профілю дефектів. Таким чином параметри профілю дефектів, які характеризують відстані (наприклад, товщину порушеного шару, глибину, якій розміщений максимум дефектів) на можна прямо використовувати як параметри профілю деформації. Зі співвідношення між параметрами, що характеризують концентрації дефектів, можна визначити співвідношення між параметрами профілів деформації, які характеризують іонно-імплантованому шарі деформацію в (наприклад, максимальна деформація, деформація на поверхні).

З кривих дифракційного відбивання за кутовою відстанню  $\Delta \theta$  між піком плівки та останньою осциляцією можна наближено знайти величину максимальної деформації:  $\frac{\Delta d}{d} = \Delta \theta \, ctg \theta_B$ , де  $\theta_B$  – кут Брега для недеформованої частини монокристалу), продиференціювавши її, можна знайти величину максимальної відносної деформації:. Варто звернути увагу на те, що дана формула застосовується тільки до симетричних відбивань.

Використовуючи градієнтні методи для зміни параметрів які описують функціональні залежності профілів деформації чи параметрів дефектів від глибини, проводиться визначення та уточнення параметрів порушеного шару шляхом мінімізації відхилення теоретично розрахованих КДВ від експериментальних. Опис алгоритму методів мінімізації та переваги їх сукупної дії описано в [109, 145].

Зважаючи на те, що реальний профіль деформації може дещо відрізнятися від використаного функціонального задання, використовується наступний етап наближення. Цьому етапу відповідає модель порушеного шару, в якій профіль деформації задавався сходинками, котрі описуються двома типами параметрів: деформацією та товщиною підшару.

Використання  $\omega$ -сканування з широкою щілиною перед лічильником дає можливість фіксувати як когерентне, так і дифузне розсіяння Х-променів у всій області КДВ, яка відповідає розсіянню від приповерхневого порушеного шару. Коректне розділення обох складових в межах додаткової осциляційної структури є практично неможливим. Тому для аналізу дифузної складової використовувалася та частина КДВ, що розміщена за межами додаткової осциляційної структури (де внесок когерентно розсіяних Х-променів не перевищує 5 %) [146].

Використання описаної методики може бути продемонстровано [145] на прикладі аналізу експериментально отриманих КДВ для відбивань (444) та (888) від плівок залізо-ітрієвого гранату (рис. 3.7, а, б), імплантованих іонами  $B^+$  з енергією E=80 кеВ та дозою D=3·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>. Визначена методом Бонда величина сталої ґратки підкладки рівна 12,382 Å, а плівки – 12,376 Å.

Розрахований для даного режиму імплантації профіль дефектів представлено на рис. 3.8. Зважаючи на те, що профіль дефектів має дві складові (пов'язані з ядерними та електронними енергетичними втратами), то профіль деформації задавався у вигляді суми спадної та асиметричної гаусіан.



Рис. 3.7. Експериментальні криві дифракційного відбивання від іонноімплантованої плівки ЗІГ: а – рефлекс (444), б – рефлекс (888).



Рис. 3.8. Теоретично розраховані профілі дефектів, утворених за рахунок електронних (1) та ядерних (2) енергетичних втрат.

Згідно карт оберненого простору вузла (880) для даного зразка, утворений при іонній імплантації порушений шар є повністю напруженим, тобто деформація відбувається тільки в нормальному до поверхні плівки напрямі.

З КДВ для симетричного рефлексу (рис. 3.7, а) за кутовою відстанню  $\Delta \theta$ між піком плівки та останньою осциляцією визначаємо величину максимальної відносної деформації:  $\frac{\Delta d}{d} = \Delta \theta \, ctg \theta_B \approx 0,61$ . Як показала практика, для найкращого співпадання теоретично розрахованих та експериментальних дифрактограм, при розшифруванні варто змінювати такі параметри складової профілю, пов'язаної з ядерними енергетичними втратами:  $\frac{\Delta d}{d}\Big|_{max}^{N}$  – максимальна деформація складової профілю,  $\frac{\Delta d}{d}\Big|_{0}^{N}$  – деформація на поверхні,  $R_{p}^{N}$  – положення максимуму деформації складової профілю,  $L^{N}$  – товщина порушеного шару складової профілю. Параметри складової профілю, пов'язані з електронними енергетичними втратами варто змінювати такі:  $\frac{\Delta d}{d}\Big|_{max}^{E}$  – максимальна деформація складової профілю,  $R_{p}^{E}$  – положення максимуму гаусіани,  $L^{E}$  – товщина порушеного шару складової профілю. При цьому фіксується величина  $\frac{\Delta d}{d}\Big|_{max}$ , яка рівна мінімальному значенню ординати і визначає товщину порушеного шару як max { $L^{N}, L^{E}$ }.

Використовуючи теоретично розрахований профіль концентрації дефектів (рис. 3.8) та експериментальні КДВ (рис. 3.7, а, б) отримуються такі стартові параметри профілю:  $L^N = 2900$  Å,  $L^E = 1100$  Å,  $R_p^N = 1400$  Å. Виходячи з (рис. 3.8) в максимальну деформацію буде вносити вклад тільки складова з ядерними енергетичними втратами. Тоді з експериментальних КДВ і з розрахунків отримаємо:  $\frac{\Delta d}{d} \Big|_{m}^{N} = 0.61\%$ . З рис. 3.8 відношення максимальної кількості дефектів до кількості дефектів на поверхні рівне: 2,5 / 0,8 = 3,125. Зважаючи на те, що при невеликих дозах імплантації відносна деформація пропорційна кількості дефектів, отримаємо:  $\frac{\Delta d}{d} \Big|_{0}^{N} = \frac{\Delta d}{d} \Big|_{0}^{N} / 3,125 = 0,20\%$ . З рис. 3.8 відношення максимальної кількості дефектів згенерованих за рахунок ядерних енергетичних втрат до максимальної кількості дефектів згенерованих за енергетичних втрат рівне: 2,5/1,4=1,786. електронних Толі: рахунок  $\frac{\Delta d}{d} \bigg|_{0}^{E} = \frac{\Delta d}{d} \bigg|_{0}^{N} / 1,786 = 0,34 \%.$  Параметр  $R_{p}^{E}$  з рис. 3.8 орієнтовно дорівнює -1500 Å.



Рис. 3.9. Стартовий профіль деформації (1) та його складові, пов'язані з утворенням дефектів за рахунок ядерних (2) та електронних (3) енергетичних втрат – а, та відповідні йому експериментальні (1) та теоретично розраховані з урахуванням апаратного уширення (2) КДВ – б, в.

Стартовий профіль деформації та експериментальні і теоретичні КДВ, що йому відповідають, представлені на рис. 3.9. Як бачимо, теоретичні КДВ в загальному описують додаткову осциляційну структуру, однак для кращого узгодження між теоретичними та експериментальними КДВ необхідно проводити уточнення, коректуючи параметри профіля.



Рис. 3.10. Уточнений профіль деформації (1) та його складові, пов'язані з утворенням дефектів за рахунок ядерних (2) та електронних (3) енергетичних втрат – а, та відповідні йому експериментальні (1) та теоретично розраховані з урахуванням апаратного уширення (2) КДВ – б, в.

Після уточнення параметрів профілю отримали результат, показаний на рис. 3.10. Як бачимо з рис. 3.10, б, в, пік плівки, підкладки та додаткова осциляційна структура співпадають дуже добре. Тому визначений профіль деформації є достовірний. Однак за межами додаткової осциляційної структури співпадіння немає. Це пов'язано з неврахуванням радіаційних дефектів у порушеному шарі та створеного ними дифузного фону.



Рис. 3.11. Уточнений профіль деформації – а, та відповідні йому експериментальні (1) та теоретично розраховані з урахуванням апаратного уширення (2) КДВ – б, в.

Тому, для мінімізації відхилення теоретичної КДВ до експериментальної за межами додаткової осциляційної структури використовувалося уточнення, параметрами в якому були радіус і концентрація дислокаційних петель. Таким чином, за нахилом фону за межами додаткової осциляційної структури визначався радіус дислокаційних петель R, а за інтенсивністю – концентрація дислокаційних петель n. Встановлено, що при дозі опромінення  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> радіус дислокаційних петель рівний R = 30 Å, а концентрація в максимально деформованому шарі  $n_{\text{max}} = 1, 2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>.

Взявши отриманий профіль деформації як стартовий, було проведено наступний етап наближення, в якому параметрами були деформації та товщини підшарів. Результат наближення представлено на рис. 3.11. Тепер є хороше співпадання теоретично розрахованих та експериментальних КДВ у всьому кутовому діапазоні, а профіль деформації слабо відрізняється від профілю, який було отримано при його функціональному заданні.

Всі складові теоретичних КДВ представлено на рис. 3.12.



Рис. 3.12. Теоретично розраховані КДВ (1) зі складовими: когерентна (2) і дифузна (3) (дифузна від підкладки (4), плівки (5), та порушеного шару (6)): а – рефлекс (444), б – рефлекс (888).

З рис. 3.12 видно, що в деяких кутових інтервалах на КДВ інтенсивність дифузного розсіяння співмірна або і перевищує інтенсивність когерентного розсіяння. Також видно, що інтенсивність дифузного розсіяння від підкладки та неімплантованої частини плівки в межах брегівських піків більш ніж на порядок перевищують фон, що підтверджує необхідність врахування дифузного розсіяння від всіх частин шаруватої структури, а не тільки від іонноімплантованого шару. При іонній імплантації утворюються точкові дефекти, які можуть об'єднуватися у дислокаційні петлі. Згідно [114] вклад в дифузне розсіяння дислокаційні петлі вносять значно більший ніж точкові дефекти, і в даному випадку переважаючий вклад в дифузне розсіяння є саме від дислокаційних петель.

Результати моделювання дифракції Х-променів показали, що на інтенсивність КДВ величина коефіцієнта екстинкції  $\mu_{ds}$  найбільш відчутно впливає за межами додаткової осциляційної структури. Величина статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера *E* найвідчутніше впливає на останні осциляції додаткової осциляційної структури, які відповідають максимальній деформації.

При розрахунках вважалося, що радіус дислокаційних петель по всій товщині порушеного шару є однаковим, а концентрація дислокаційних петель пропорційна профілю дефектів. Призматичні дислокаційні петлі в іонно імплантованому шарі формуються тільки в паралельній поверхні зразка площині. Для досліджуваної плівки залізо-ітрієвого гранату це площина (111). Тому, при розрахунках бралася до уваги саме така орієнтація дислокаційних петель.

Виходячи з того, що при старінні іонно-імплантованого приповерхневого шару за кімнатних температур зміни в профілях деформації є незначними, коректність та однозначність отриманих параметрів порушеного шару у цьому випадку є особливо важливою проблемою. Тому було проаналізовано і сформовано чіткий алгоритм визначення параметрів дефектів за даними двокристальної спектрометрії. У матеріалах із структурою гранату з площиною зрізу (111) найінтенсивнішим рефлексом є (444), тому додаткова осциляційна структура від іонно-імплантованого шару отримується з високою точністю. При значній аморфізації та слабоінтенсивних рефлексах точність отриманих КДВ може бути значно гіршою. У зв'язку з цим, одночасне використання всіх рефлексів на початкових етапах аналізу може привести до погіршення точності визначення параметрів порушеного шару. Тому, спочатку аналізувався найінтенсивніший рефлекс, а потім отримані параметри уточнювалися з інших рефлексів. Зокрема, в матеріалах зі структурою гранату спочатку детально аналізувалася когерентна складова розсіяння з рефлексу (444), а потім когерентна і дифузна з рефлексів (444), (888) та (880).

В загальному, даний підхід показує, що при дослідженні структури іонноімплантованих шарів монокристалів і плівок та при моделюванні дифракції Хпроменів необхідно враховувати як когерентну, так і дифузну складові для всіх частин шаруватої структури. Неврахування дифузної складової та використання тільки одного рефлексу приводить до значного спотворення параметрів розрахованих профілів деформації (зміщенню положення максимальної деформації більше ніж на 100 Å при товщині порушеного шару 5000 Å).

Підсумовуючи можна сказати, що основними типами дефектів, які виникають при імплантації іонами  $He^+$ ,  $B^+$  та  $F^+$  в області середніх енергій є ізольовані френкелівські пари та кластери точкових дефектів. Із збільшенням дози опромінення руйнування кристалічної структури відбувається як результат накопичення точкових дефектів та кластерів. Розупорядковані області в подальшому еволюціонують в дислокаційні петлі, а точкові дефекти дифундують в полі напруг, приєднуючись до дислокаційних петель, або залишаючись одиночними і стійкими. Саме ці два типи радіаційних дефектів відіграють основну роль в механізмах, які супроводжують природне старіння.

Для коректної діагностики призматичних кластерів будь-якої орієнтації та розмірів, отримано функціональні залежності та розраховано структурно чутливі до дефектів Х-променеві параметри (статичний фактор Кривоглаза-Дебая-Валлера та коефіцієнт екстинкції), в яких враховано ефекти анізотропії в орієнтації призматичних кластерів.

Література до розділу: 21, 52, 53, 61, 63, 90, 91, 95-97, 109, 119-146.

# РОЗДІЛ ІV. ЗМІНИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ЮННО ІМПЛАНТОВАНИХ ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ФГП У ПРОЦЕСІ ПРИРОДНОГО СТАРІННЯ

Для аналізу дифузійних процесів, які відбуваються при природному старінні іонно імплантованих шарів монокристалів та плівок зі структурою гранату, необхідно розглянути процеси, що відбуваються під час іонної імплантації, структуру іонно-імплантованих плівок та процеси, які супроводжують низькотемпературне старіння після іонної імплантації [147]. Такий підхід дає можливість комплексно та детально проаналізувати процеси, що відбуваються в досліджуваних матеріалах, та їх прояв на експериментально отриманих залежностях. Тому в даному розділі кожен пункт включатиме всі зазначені частини досліджень у вказаних напрямках.

# 4.1. Структурні зміни в імплантованих іонами Не<sup>+</sup> монокристалах ГГГ в процесі природного старіння

Монокристали гадодіній-галієвого гранату використовуються як підкладки при вирощуванні ФГП та як матеріал планарних хвилеводів. Змінювати кристалічну структуру приповерхневих шарів монокристалів ГГГ, а також впливати на їх показник заломлення можна завдяки імплантації монокристалів іонами гелію. Оскільки, структура ГГГ аналогічна до ітрійалюмінієвого гранату, який використовується в лазерах, і ГГГ має широке вікно прозорості, то дані матеріали можна суміщати і створювати планарні хвилеводи шляхом іонної імплантації [148].

В цьому плані важливим є питання часової стабільності імплантованого шару, оскільки дифузія та релаксаційні процеси будуть впливати на профілі розподілу показника заломлення та коефіцієнта поглинання. Тому, вивчення часової стабільності структурних параметрів порушеного шару є важливим теоретичним і практичним завданням.

В даному пункті приводяться результати роботи з встановлення закономірностей процесів старіння при кімнатних температурах в монокристалах ГГГ, імплантованих іонами *He*<sup>+</sup>. При цьому розглядаються процеси, що відбуваються під час іонної імплантації, структура іонноімплантованих пластин монокристалів ГГГ та процеси, які супроводжують низькотемпературне старіння після іонної імплантації.

Для дослідження процесів природного старіння імплантованого шару було використано пластини монокристалів ГГГ товщиною 0,5 мм, опромінені іонами  $He^+$  з енергією 100 кеВ і дозами 2·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>, 4·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>, 6·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>.

#### Структура неімплантованих пластин монокристалів ГГГ

За допомогою методу Х-променевої дифрактометрії вивчалися дефекти у монокристалах ГГГ використовуючи дифрактометр ДРОН-3 з двокристальним монохроматором *Si/Ge*.

Одним з найпоширеніших дефектів І класу за Кривоглазом, при вирощуванні монокристалів з розчину-розплаву, є дислокаційні петлі. Вони можуть виникати в повністю затверділому матеріалі в безпосередній близькості і на віддалі до фронту кристалізації. Вважається, що вакансійний механізм утворення дислокацій тут є основним. Із зниженням температури від точки кристалізації різко зменшується рівноважна концентрація вакансій, а в наслідок прискореного охолодження кристал сильно перенасичується вакансіями. Тоді, дископодібні площині щільної утворення, паралельні упаковки, В конденсуються надлишкові вакансії. Товщина диску може бути в один, два або три шари вакансій. У випадку коли, діаметр вакансійного диска буде більшим за деяку критичну величину, під дією сил міжатомного притягування його сторони зближуються і в результаті змикання диска утворюється дислокаційна петля [38, 149].

Засобами статистичної динамічної теорії розсіяння *X*-променів встановлено, що у монокристалах ГГГ є дислокаційні петлі двох розмірів: із радіусами 50 Å та концентрацією  $4 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup> і з радіусами 6000 Å та концентрацією  $2 \cdot 10^8$  см<sup>-3</sup>. Вони є основним типом складних ростових дефектів.

Отримані за допомогою дифрактометра ДРОН-3 КДВ для симетричних відбивань (444) і (888) та асиметричного відбивання (880) представлено на рис. 4.1. З рисунків видно, що для всіх рефлексів при визначених параметрах дефектів є дуже хороше співпадання теоретично розрахованих з врахуванням апаратного уширення та експериментальних КДВ.



Рис. 4.1. КДВ від монокристалу ГГГ: 1 – експериментальна; 2 – теоретична із врахуванням апаратного уширення; 3 – теоретична і її складові – дифузна (4) та когерентна (5) для відбивань (444) – а, (888) – б, (880) – в.

#### Процеси, що відбуваються під час імплантації іонами гелію

Для отримання інформації про радіаційні дефекти та механізми розупорядкування кристалічної структури іонно-імплантованих шарів проводилося математичного моделювання процесу іонної імплантації за допомогою програми SRIM. Порогові енергії зміщення  $E_d$  для монокристалів ГГГ були взяті з розрахунків [120, 121]: для іонів  $O^{2-} \approx 30$  еВ, для іонів  $Ga^{3+} - 56$  еВ та  $Gd^{3+} - 66$  еВ.

Середня величина енергетичних втрат іоном *He*<sup>+</sup> на одиницю пробігу за рахунок зіткнень з ядрами мішені зі збільшенням початкової енергії монотонно

росте, а за рахунок непружного гальмування монотонно спадає. У випадку, коли початкова енергія імплантованого іона гелію рівна 100 кеВ, то електронні енергетичні втрати на початку пробігу є домінуючими і складають 27,7 еВ/Å ( $\approx$  98 %), а ядерні 0,5 еВ/Å ( $\approx$  2 %) від сумарних. Так як енергія імплантованого іона в процесі гальмування поступово зменшується, то спадає і величина непружних енергетичних втрат (пропорційні  $\upsilon^n$ , де n = 1-2 [40]), а пружних – зростає. В результаті утворюються профілі енергетичних втрат з глибиною: для непружних – монотонно спадний, для пружних – із максимумом у глибині порушеного шару (рис. 4.2, а). Дані розподіли розраховувалися на основі наближеного аналітичного методу, який представлено в роботі [150].



Рис. 4.2. Профілі енергетичних втрат іона *He*<sup>+</sup> в ГГГ (*E* = 100 кеВ) – а (1 – пружні втрати на ядрах мішені, 2 – непружні втрати на електронах мішені) та профілі розподілу іонів-імплантантів (б) (нормовано до дози) – 1, і зміщених іонів матриці (б) (2, 3, 4 – кисню, галію та гадолінію відповідно).

Як бачимо, спостерігається великий відсоток електронних енергетичних втрат, тому необхідно враховувати крім дефектоутворення за рахунок ядерних енергетичних втрат також і дефектоутворення за рахунок електронних.

Для детального вивчення процесів, які відбуваються при імплантації іонів *He*<sup>+</sup> в ґратку гранату, використовувалася програма SRIM. Розподіли іонівімплантантів та зміщених іонів матриці представлені на рис. 4.2, б. З рисунка видно, що максимум дефектів знаходиться на глибині близько 3700 Å, а максимальна товщина порушеного шару близько 6000 Å. В програмі SRIM врахування накопичення дефектів не передбачене, тому для оцінки профілів розупорядкування використовувалася моделль Кінчіна-Піза за методикою описаною в [129].



Рис. 4.3. Профілі розподілу ступеня розупорядкування при опроміненні іонами *He*<sup>+</sup> (E = 100 кеВ).

Як бачимо, критична доза опромінення, коли всі атоми ґратки є зміщеними, рівна  $4 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Використані в даній роботі дози імплантації, згідно рис. 4.3, приводять до максимального розупорядкування  $\approx 14\%$  за дози  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

#### Кристалічна структура іонно-імплантованого приповерхневого шару

Для вивчення структури приповерхневого шару іонно-імплантованих монокристалів ГГГ використовувався метод *X*-променевої дифрактометрії (дифрактометр ДРОН-3 з монохроматором ГГГ чи *Si/Ge*). Визначення профілів деформації та характеристик дефектів у порушеному шарі проводилося шляхом моделювання поширення *X*-променів засобами статистичної динамічної теорії розсіяння. Зважаючи на те, що концентрація дефектів згенерованих за рахунок

ядерних і електронних енергетичних втрат співмірні, профіль деформації задавався у вигляді суми спадної та асиметричної гаусіан.

Розраховані профілі деформації для доз  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>,  $4 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> та  $6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> представлені на рис. 4.4.



Рис. 4.4. Профілі деформації в монокристалах ГГГ, імплантованих іонами  $He^+$  з енергією 100 кеВ та дозою  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> (а),  $4 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> (б) і  $6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> (в) (1, 2 – складові профілю, пов'язані з ядерними і електронними енергетичними втратами, 3 – сумарний профіль).

В інтервалі доз  $1 \cdot 10^{15}$ - $6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> відносна максимальна деформація лінійно зростає. Порушення лінійності при дозах вищих  $6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> свідчить, що густина дефектів зросла настільки, що вони починають перекриватися і взаємодіяти між собою. Із збільшенням дози опромінення товщина порушеного шару незначно зростає, а положення максимуму деформації зміщується до поверхні.

Залежність максимальної деформації від дози імплантації представлено на рис. 4.5. Як бачимо, дана залежність добре описується функцією для моделі, що враховує накопичення та взаємодію радіаційних дефектів. Детальний опис вказаної моделі приведений в п. 3.2.



Рис. 4.5. Дозова залежність максимальної відносної деформації в монокристалі ГГГ, імплантованому іонами  $He^+$  (E = 100 кеВ).

При іонній імплантації порушений шар є сильно деформований і містить значні механічні напруги. Для встановлення напруженого стані шаруватих структур використовують картографування оберненого простору [78, 151, 152, 153] біля вузла оберненої ґратки асиметричного рефлекса. Зручним таким гранатів з площиною зрізу (111) є рефлекс (880), рефлексом для кристалографічні площини якого розміщені під кутом ≈35° до поверхні. В сучасних установках для отримання карт оберненого простору використовують позиційно-чутливі детектори, які дають можливість відразу реєструвати сектор сфери Евальда. В КОП використовуються осі: по нормалі до поверхні кристалічної пластини –  $q_y$  і вздовж поверхні –  $q_x$ . У випадку гетероструктури, на рис. 4.6, а представлено схематичне положення вузлів оберненої гратки підкладки H<sub>0</sub> і плівки в повністю релаксованому H<sub>1r</sub> та повністю напруженому  $H_{1S}$  станах [79]. Інтенсивність когерентного розсіяння від нерелаксованих повністю напружених гетероструктур, як видно з рисунка 4.4, розподілена вздовж осі q<sub>y</sub>, тобто в напрямку паралельному нормалі до поверхні. При частковій релаксації вузли оберненої ґратки (центри відбивання від окремих шарів та товщинні осциляції отримані при відбиванні від іонно-імплантованого шару) займають деяке проміжне положення (в секторі, з центром в Н<sub>0</sub>, утвореного векторами q<sub>y</sub> i q<sub>h</sub>). Для повністю релаксованої структури вони

лежать вздовж вектора дифракції *q<sub>h</sub>*.

Карта оберненого простору монокристала ГГГ імплантованого іонами  $He^+$  з дозою 6·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> представлена на рис. 4.6, б. 3 рисунка слідує, що в площині імплантованого шару міжплощинна відстань практично не змінюється, тобто у площині пластини стан іонно-імплантованих шарів монокристалів ГГГ повністю напружений [154].



Рис. 4.6. Положення вузлів оберненої ґратки підкладки  $H_0$  та плівки у напруженому ( $H_{1s}$ ) і релаксованому ( $H_{1r}$ ) станах (а) та КОП імплантованого монокристала ГГГ поблизу вузла оберненої ґратки (880).

Із сказаного вище випливає, що кристалічна ґратка у порушеному шарі деформується шляхом зміни сингонії, тобто із кубічної трансформується у ромбоедричну (тригональну із головною віссю у напрямку <111> структури кубічного гранату). Ступінь ромбоедризації по товщині порушеного шару пропорційний деформації. Для кількісних характеристик спотворення елементарної комірки від кубічної до ромбоедричної розраховувалися стала ґратки ромбоедричної елементарної комірки  $a_p$  та кут при вершині ромбоедра  $\alpha$  [155]. Встановлено, що в усій товщині порушеного шару  $a_p$  є меншою за відповідні сталі ґратки, обчислені в наближенні кубічної елементарної комірки, а кут  $\alpha$  менший 90°. У максимально деформованому шарі, із ростом дози опромінення відбувається зростання сталої ґратки ромбоедричної елементарної комірки, а кут  $\alpha$  при вершині ромбоедра зменшується, тобто кристалічна ґратка в порушеному шарі за рахунок радіаційних дефектів витягується вздовж нормалі до площини плівки. Таким чином, хоча відносна зміна міжплощинної відстані в напрямку перпендикулярному площині зрізу зразка  $\approx 2,6$  %, відносна зміна ромбоедрично дефомованої сталої ґратки майже в 3 рази менша, тобто ґратка в порушеному шарі деформується, змінює при цьому сингонію, але не руйнується [156].

При розрахунках КДВ засобами статистичної динамічної теорії розсіяння Х-променів враховувалася наявність дефектів у ідеальній частині монокристалічних пластин (радіус та кількість дефектів бралися як у вище описаних неімплантованих пластинах ГГГ). При визначенні параметрів порушеного шару в модель приповерхневого порушеного шару закладалася наявність точкових дефектів та дислокаційних петель. Точкові дефекти описувалися сферичними кластерами радіусом 5 Å, концентрація яких із ростом дози опромінення зростає. Із ростом дози імплантації радіус дислокаційних петель зменшується від 42 Å до 24 Å), а концентрація збільшується від 1,5·10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup> до 1,7·10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> [154]. Це пояснюється тим, що за даними математичного моделювання процесу іонної імплантації в кожному треку виникають кілька областей, які містять великі скупчення зміщених атомів матриці. Надалі ці області розупорядкування стають центрами в яких виникнають дислокаційні петлі. Збільшення дози опромінення приводить до зростання кількості вказаних центрів, що стає причиною зменшення розмірів утворених з них дислокаційних петель за рахунок зростання кількості можливих місць для руху одиничних дефектів.

### Старіння іонно-імплантованого шару

На пластинах ГГГ, імплантованих іонами  $He^+$  з дозами 2·10<sup>15</sup>, 4·10<sup>15</sup>,  $6 \cdot 10^{15}$ см<sup>-2</sup> вивчалися зміни В параметрах кристалічної структури приповерхневих порушених шарів. За допомогою експериментальних КДВ, отриманих від імплантованих іонами гелію монокристалів ГГГ через певні проміжки часу, можна прослідкувати, яких змін зазнають параметри порушених шарів ГГГ в результаті природного старіння. Значні зміни в області додаткової осциляційної структури КДВ, а саме в кутовому розміщенні останньої осциляції, вказують на зміни максимальної відносної деформації в порушеному шарі з часом (рис. 4.7, а) [157].



Рис. 4.7. Експериментальні КДВ (444), отримані від імплантованих іонами  $He^+$  монокристалів ГГГ (E = 100 кеВ,  $D = 6 \cdot 10^{15}$ см<sup>-2</sup>) – (а) та профілі відносної деформації (б) на різних етапах старіння.

З експериментальних КДВ (рис. 4.7, а) були розраховані профілі відносної деформації, які представлені на рис. 4.7, б. Отримані профілі є практично однотипними, але деформація на поверхні, величина та положення максимуму деформації, максимальна глибина змінюються немонотонно. На рис. 4.8 представлена залежність максимальної деформації від часу, яка має максимум. Тому процес перебудови структури приповерхневого порушеного шару з часом можна охарактеризувати двома стадіями, які проявляються у рості

максимальної деформації на першому етапі старіння (до 3 років) та подальшому зменшенні величини деформації по всій товщині порушеного шару на другому етапі старіння (після 3 років).



Рис. 4.8. Зміна з часом величини максимальної відносної деформації приповерхневих шарів монокристалів ГГГ, імплантованих іонами  $He^+$  (E = 100 кеВ) для різних величин доз опромінення: а – 2·10<sup>15</sup>, б – 4·10<sup>15</sup>, в – 6·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>.



Рис. 4.9. Експериментально отримані (1) і теоретично розраховані (2) КДВ від рефлекса (444) для монокристалів ГГГ. Дози імплантації: а – 4·10<sup>15</sup>см<sup>-2</sup>, б – 6·10<sup>15</sup>см<sup>-2</sup>.

Експериментальні та теоретичні КДВ, отримані від монокристала ГГГ імплантованого іонами гелію з енергією 100 кеВ, представлені на рис. 4.9. Хороше наближення свідчить про коректність визначення профілів відносної деформації та параметрів дефектів.

### 4.2. Старіння іонно-імплантованих плівок ЗІГ, імплантованих іонами бору

В даному пункті приводяться результати роботи над встановленням закономірностей процесів старіння при кімнатних температурах в плівках ЗІГ, імплантованих іонами *B*<sup>+</sup>.

Для дослідження процесів природного старіння імплантованого шару було використано плівки ЗІГ товщиною 5,11 мкм та 0,5 мкм, опромінені іонами  $B^+$  з енергією 80 кеВ та дозами  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>,  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> і  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>.

#### Структура неімплантованих плівок ЗІГ

Вирощування плівок ЗІГ проводилося за температури 983°С та температури переохолодження розчину-розплаву 14°С. Швидкість росту – 0,50 мкм/хв.

За експериментально отриманими за допомогою дифрактометра ДРОН-3 картами оберненого простору поблизу вузла (880) (для досліджуваних гетероструктур це є асиметричний рефлекс, що містить інформацію як про зміни міжплощинної відстані по нормалі до площини плівки, так і в латеральному напрямку), було встановлено ступінь релаксації гратки плівок ЗІГ. КОП досліджуваної плівки ЗІГ товщиною 5,11 мкм представлені на рис. 4.10. З рисунка видно, що зображення вузлів оберненої гратки плівки та підкладки на КОП розміщені вздовж напрямку нормалі до поверхні плівки, яка на рис. 4.10 показана похилою лінією, тобто плівка є нерелаксованою, а її ріст – псевдоморфний.

Результатом нерелаксованого стану плівки є зміна симетрії її кристалічної структури, яка понижується з кубічної до ромбоедричної. Стала ґратки підкладки рівна 12,3830 Å. Стала гратки плівки, обчислена без врахування деформації, тобто за формулами кубічної сингонії, рівна 12,3715 Å. Однак, при моделюванні теоретичних КДВ виявилося, що теоретично розраховані рефлекси від площин (444), (888) та (880) є зсунутими відносно експериментальних. Врахування псевдоморфності росту даної плівки та відповідної зміни напряму дифракції Х-променів привело до узгодження теоретичних та експериментальних КДВ. При цьому стала ґратки

ромбоедрично деформованої плівки рівна 12,3792±0,0006 Å, а кут при вершині ромбоедра – 90,035±0,005°, тобто плівка є розтягнутою в площині росту.



Рис. 4.10. КОП плівки ЗІГ поблизу вузла (880) (похила лінія – нормаль до поверхні плівки).

Використовуючи статистичну динамічну теорію розсіяння Х-променів, з експериментальних КДВ визначалися параметри дефектів кристалічної структури у підкладці та плівці. Параметри дефектів у підкладках ГГГ задавалися як у роботі [154], тобто радіус  $\approx 6000$  Å, концентрація 2·10<sup>8</sup> см<sup>-3</sup>, та радіус 50 Å, концентрація 4·10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup>. Як виявилося в процесі розшифрування дифрактограм, лля узгодження теоретично розрахованих КЛВ 3 експериментальними у всьому кутовому діапазоні, необхідно враховувати в плівці наявність двох типів дислокаційних петель із малим та великим радіусами. Оптимальне наближення спостерігалося при таких параметрах дислокаційних петель: радіус  $\approx 6000$  Å, концентрація 1·10<sup>8</sup> см<sup>-3</sup>, та радіус  $\approx 50$  Å, концентрація 1,2·10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>. Розраховані параметри дефектів у плівці та підкладці потім задавалися при аналізі структури іонно-імплантованого шару.

Експериментальні та розраховані теоретичні КДВ та їх складові для досліджуваних плівок ЗІГ товщиною 5,11 мкм показано на рис. 4.11. З даного рисунка видно, що теоретично розраховані та експериментальні КДВ добре співпадають як в області головних брегівських піків плівки і підладки, так і за їх межами, що підтверджує коректність вибраної моделі дефектної системи гетероструктури.



Рис. 4.11. КДВ від епітаксійної плівки ЗІГ товщиною 5,11 мкм: а – (444), б – (888), в – (880) (1 – експериментальна КДВ; 2 – теоретична КДВ з урахуванням апаратного уширення; 3 – теоретична КДВ та її складові: дифузна від підкладки (4) та плівки (5) і когерентна (6)).

#### Процеси, що відбуваються під час імплантації іонами бору

При іонній імплантації визначальну роль відіграють ефекти, пов'язані з пружними зіткненнями іона імплантанта з ядрами мішені та непружними зіткненнями з вільними і зв'язаними електронами. Радіаційний дефект виникає, коли передана імплантантом іону матриці енергія перевищує порогове значення  $E_d$ . Для монокристалу ЗІГ значення порогової енергії зміщення  $E_d$  за даними [120, 121] становлять: для іонів O - 30 еВ, для іонів Fe - 56 еВ, для іонів Y - 66 еВ. Профілі енергетичних втрат мають форму аналогічну до тієї, яка була отримана при імплантації гелію, однак вклад ядерних енергетичних втрат суттєво зріс. Непружні енергетичні втрати описуються монотонно спадною функцією, а пружні – функцією із максимумом у глибині порушеного шару (рис. 4.12, а). Як видно з рисунка, на глибинах більше 1000 Å обидві складові енергетичних втрат є співмірні.



Рис. 4.12. Профілі енергетичних втрат іона *B*<sup>+</sup> в ЗІГ (*E* = 80 кеВ) – а (1 – пружні втрати на ядрах мішені, 2 – непружні втрати на електронах мішені) та профілі розподілу іонів-імплантантів (б) (нормовано до дози) – 1,

і зміщених іонів матриці (б) (2, 3, 4 – кисню, заліза та ітрію відповідно).

На основі теорії пружних зіткнень із використанням програми SRIM було проаналізовано процеси взаємодії іонів бору з атомами ЗІГ. При моделюванні процесу іонної імплантації було отримано розподіли по глибині імплантованих іонів та зміщених атомів матриці, які представлено на рис. 4.12, б.

З рисунка видно, що максимум дефектів знаходиться на глибині близько 1200 Å, а максимальна товщина порушеного шару близько 2500 Å. Як вже було сказано, в програмі SRIM врахування накопичення дефектів не передбачене, тому для оцінки профілів розупорядкування використовувалася моделль Кінчіна-Піза за методикою описаною в [129].

Як бачимо, критична доза опромінення, коли всі атоми ґратки є зміщеними, рівна  $4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Використані в даній роботі дози імплантації, згідно рис. 4.13, приводять до максимального розупорядкування  $\approx 24\%$  при імплантації іонами бору за дози  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>.



Рис. 4.13. Профілі розподілу ступеня розупорядкування при опроміненні іонами *B*<sup>+</sup> (E = 80 кеВ).

Як видно з рис. 4.12, б, максимум профілю впроваджених іонів бору зміщений в глибину відносно положення максимуму профілю зміщених атомів матриці. Це є результатом того, що іони-імплантанти на кінцевих етапах свого руху мають недостатньо енергії для генерації дефектів, а тільки приводять до посилення коливань атомів матриці.

Як вже було сказано, в програмі SRIM дефектоутворення за рахунок електронних енергетичних втрат не враховується, однак практично генерація радіаційних дефектів при цьому все ж є достатньо інтенсивною. Розрахунок зазначеного типу дефектів за методикою [57] приведений в [64] (рис. 3.8). Як видно з рисунка, концентрації дефектів, утворених за рахунок ядерних та електронних енергетичних втрат співмірні, тому при розрахунках профілів деформації необхідно враховувати обидва способи генерації дефектів.

Експериментальне підтвердження дефектоутворення за рахунок електронних енергетичних втрат в матеріалах із структурою гранату показано в [60, 64], де в порушеному шарі ФГП, імплантованому іонами  $B^+$  з енергією 80 кеВ, спостерігалося два центри розупорядкування: на поверхні і всередині порушеного шару. Розупорядкування всередині порушеного шару пов'язане з пружною іонно-атомною взаємодією (ядерними енергетичними втратами іонаімплантанта). Приповерхневе розупорядкування є результатом непружних зіткнень іона-імплантанта з іонами матриці (електронні енергетичні втрати).

Узагальнену картину процесів, які відбуваються в ФГП при їх імплантації іонами  $B^+$ , відображає динамічна модель імплантованого шару (рис. 4.14) [60], згідно якої, при дозах менших 9·10<sup>14</sup>см<sup>-2</sup> аморфізація порушеного шару починається з поверхні плівки і поширюється в глибину. При дозах більших 9·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> в області максимальних ядерних енергетичних втрат зароджується другий аморфний шар. При дозі ~3·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> обидва аморфні шари зливаються в один. Зростання дози імплантованих іонів приводить до росту кількості аморфної фази, яка, з одного боку, просувається в глибину, а з іншого – розпилюється на поверхні плівки.



Рис. 4.14. Динамічна модель імплантованого іонами бору шару ЗІГ (*E* = 80 кеВ, *D* = 1·10<sup>14</sup>-1·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>): 1 – аморфізований шар, 2 – кристалічний деформований шар, 3 – недеформована частина плівки.

При низьких дозах профіль деформації пропорційний профілю дефектів, який, згідно вище описаної динамічної моделі іонно-імплантованого шару, є сумою двох складових: дефектів сформованих за рахунок електронних та ядерних енергетичних втрат. Тому, як і в попередньому параграфі, його задавали у вигляді суми асиметричної та спадної гаусіан.

#### Кристалічна структура іонно-імплантованого приповерхневого шару

Задаючи форму профілю деформації у вигляді суми асиметричної та спадної гаусіан, врахувавши дефекти кристалічної структури в підкладці, плівці та порушеному шарі, було визначено профілі деформації. Розраховані з експериментальних КДВ профілі деформації для доз опромінення 3·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> та 1·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> представлено на рис. 4.15.



Рис. 4.15. Профілі деформації в плівках ЗІГ, імплантованих іонами  $B^+$  з енергією 80 кеВ та дозою  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> (а) і  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> (б) (1, 2 – складові профілю, які пов'язані з ядерними та електронними енергетичними втратами відповідно, 3 -сумарний профіль).

Як видно з рис. 4.15, а, при дозі імплантації 3·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> профіль деформації є пропорційним профілю дефектів і пружно-деформований перехідний шар за межами шару з радіаційними дефектами не утворюється.

Вигляд профілю деформації для дози  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (рис. 4.15, б) відрізняється від вигляду профілю для дози  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . При дозі імплантації  $\leq 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ <sup>2</sup> профіль деформації є пропорційним профілю дефектів і пружнодеформований перехідний шар за межами шару з радіаційними дефектами не утворюється. Імплантація іонів бору з дозами  $> 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  приводить до утворення пружно-деформованого перехідного шару товщиною близько 1000 Å. Це пов'язано із значно більшою деформацією при вищій дозі імплантації та поширенням радіаційно обумовлених механічних напруг в глибину плівки.

Порівнюючи рис. 4.12, б та 4.15 можна зробити висновок, що максимум складової профілю відносної деформації, яка обумовлена ядерними енергетичними втратами, співпадає з максимумом профіля дефектів, змодельованого за програмою SRIM. Це означає, що основною причиною деформації гратки є зміщені іони матриці, а не іони-імплантанти, максимум розподілу яких розміщений глибше.



Рис. 4.16. Дозова залежність максимальної відносної деформації для плівок ЗІГ, імплантованих іонами *B*<sup>+</sup>, *E* = 80 кеВ.

Максимальна деформація є результатом сумарного впливу як дефектів, утворених за рахунок пружних ядерних зіткнень, так і дефектів, утворених за рахунок електронних енергетичних втрат. Залежність деформації від дози імплантації (рис. 4.16) добре описується залежністю накопичення радіаційних дефектів в рамках моделі, що враховує їх анігіляцію за рахунок можливого попадання даного дефекту у зону нестійкості вже існуючого дефекту (детально описано в п. 3.2). Збільшення дози веде до перекриття іонних треків і утворення розупорядкованих аморфних зон, що призводить до поступового виходу залежності на плато. При дозах більших  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> кристалічна гратка настільки
сильно зруйнована, що оцінити максимальну деформацію за даними Xпроменевої дифрактометрії вже неможливо.

При моделюванні дифракції Х-променів у підкладці, плівці та порушеному шарі використовувалася статистична динамічна теорія розсіяння. При цьому враховувалися отримані в п. 4.1 параметри дефектної підсистеми в підкладці та отримані на початку даного пункту параметри дефектів у недеформованій частині плівки. При аналізі встановлено, що концентрація точкових дефектів (моделювалися сферичними кластерами радіусом 5 Å) із ростом дози опромінення зростає від  $1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> до  $1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Із ростом дози імплантації радіус дислокаційних петель (25-35 Å) зменшується, а концентрація ( $4 \cdot 10^{14}$ - $8 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>) збільшується.

При наближенні зразка імплантованого дозою  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, який згідно рис. 4.16 попадає практично в область утворення аморфних зон перед виходом на насичення, виникає ряд проблем. Зокрема, це пов'язано із значним розупорядкуванням структури в даному зразку. На КДВ це проявляється у зменшенні інтенсивності останньої осциляції, яка відповідає області з максимальною деформацією і розупорядкуванням. Ступінь аморфності матеріалу відносно дифракції Х-променів визначає статичний фактор Кривоглаза-Дебая-Валлера. Показник статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера  $L_H$  з характеристиками дефектів пов'язаний співвідношеннями:

$$L_{H} \approx 0.5 cn_{0}\eta^{2}(1-\eta^{2}/100) -$$
для кластерів ( $\eta^{2} \ll 10$ ),

$$L_{H} \approx cn_{0}\eta^{3/2}$$
 – для кластерів ( $\eta^{2} >> 10$ ),

де  $n_0$  – кількість елементарних комірок матриці, які заміщає кластер,  $n_0 = (4/3)\pi R_0^3 / \upsilon_c$  – для сферичних кластерів,  $n_0 = \pi R_0^2 h_p / \upsilon_c$  для дископодібних кластерів,  $\eta = \alpha_0 n_0^{1/3} h$ ,  $\alpha_0 = \Gamma \varepsilon (6\pi^2 / \nu_0)^{1/3}$ ,  $\nu_0$  – кількість атомів у кубічній ґратці матриці,  $h = Ha/2\pi$ , a – стала ґратки.

У випадку одночасної присутності в кристалі декілька типів дефектів і виконання закону суперпозиції для полів статичних зміщень від них, то для

статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера *L<sub>H</sub>* і коефіцієнта поглинання внаслідок дифузного розсіяння  $\mu_{DS}$  можна записати [95]:

$$L_{_H} = \sum_{\alpha} L_{_H}^{\alpha} , \qquad \qquad \mu_{_{\mathrm{DS}}} = \sum_{\alpha} \mu_{_{DS}}^{\alpha} .$$

У зв'язку із значною аморфізацією структури, де неможливо встановити конкретні типи дефектів, при аналізі зразка імплантованого дозою  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> використовувався статичний фактор Кривоглаза-Дебая-Валлера без прив'зки до типу дефекту [146]. Для встановленняння його залежності від глибини розглядалося поле зміщення від точкових дефектів. При невеликих зміщеннях  $\vec{U}$  і концентраціях дефектів можна вважати, що і зміщеня атомів з вузла ґратки, і, відповідно, скалярний добуток  $\vec{H} \cdot \vec{U}$  описуються гаусіанами. Тоді усереднення можна розікласти в ряд:

$$\left\langle e^{i\vec{H}\vec{U}_r} \right\rangle = \left\langle 1 + i\vec{H}\vec{U} - \frac{1}{2} (\vec{H}\vec{U})^2 + \ldots \right\rangle = \left\langle 1 \right\rangle + \left\langle i\vec{H}\vec{U} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle (\vec{H}\vec{U})^2 \right\rangle + \ldots = 1 - \frac{1}{2} \left\langle (\vec{H}\vec{U})^2 \right\rangle.$$

Вважаючи, що  $U = k_I \Delta d$ , де  $k_I$  – коефіцієнт пропорційності, отримаємо:

$$E = 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{2\pi}{d} \cdot \Delta d \cdot k_1 \right)^2 = 1 - \left( \frac{\Delta d}{d} \right)^2 k_2^2,$$

де  $k_2$  – перенормований коефіцієнт пропорційності.

Виходячи із вище вказаної формули, залежність від глибини статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера можна записати:

$$E(h) = 1 - \left(\frac{\Delta d}{d} \begin{pmatrix} h \end{pmatrix}}{\Delta d} \right)^2 k^2,$$

де  $\frac{\Delta d}{d}\Big|_{\max}$  – значення відносної максимальної деформації, k – коефіцієнт, що змінюється при наближенні теоретичної КДВ до експериментальної. У випадку значних аморфізацій, очевидно, квадратичні залежності можна замінити залежностями більш високих порядків. Така заміна приведе до суттєвішого зменшення величини статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера *E* саме в місцях із найбільшими деформаціями.



Рис. 4.17. Профіль деформації (а) та статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера (б) в плівках ЗІГ, імплантованих іонами  $B^+$  з енергією 80 кеВ та дозою 2·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> (1, 2 – складові профілю, які пов'язані з ядерними та електронними енергетичними втратами, 3 – сумарний профіль).

Визначені з експериментальних КДВ профілі деформації та статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера представлені на рис. 4.17. При наближенні у вище вказаній формулі використовувалася квадратична залежність. Мінімальне значення величини *E* рівне 0,3. При аналізі зразка імплантованого з дозою  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> аналогічне мінімальне значення *E* рівне 0,8, а залежність від глибини показана на рис. 4.18, а. При дозі імплантації  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> дефектів у приповерхневому порушеному шарі є незначна кількість, і розупорядкування від них повністю описується вище наведеними формулами статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера для конкретних типів дефектів (рис. 4.18, б). Як видно з рис. 4.17, б та 4.18, аморфізація структури іонно-імплантованого шару різко зростає вище дози імплантації  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, що узгоджується із кривою залежності розупорядкування від дози імплантації.



Рис. 4.18. Профілі статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера в плівках ЗІГ, імплантованих іонами  $B^+$  з енергією 80 кеВ та дозою 1·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> (а) і 3·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> (б).

Ступінь наближення теоретично розрахованих КДВ до експериментальних показано на рис. 4.19. Хороше співпадання експериментальних та теоретично розрахованих КДВ підтверджує коректність визначених параметрів структури приповерхневого порушеного шару.



Рис. 4.19. Експериментальні (суцільна лінія) та теоретично розраховані (штрихова лінія) КДВ.

#### Зміни з часом структури приповерхневого порушеного шару

Для вивчення процесів, що супроводжують низькотемпературне старіння іонно імплантованого шару, здійснювалося порівняння результатів Хпроменевого структурного аналізу, які було отримано для цих плівок відразу після імплантації та через 8 і 15 років після імплантації. З часом параметри порушених шарів зазнають змін, які можна прослідкувати вже за одержаними через певні проміжки часу експериментальними КДВ. В першу чергу це виявляється в області додаткової осциляційної структури. Кутова довжина додаткової осциляційної структури з часом спочатку трохи збільшується, а потім зменшується, що є свідченням немонотонної зміни максимальної деформації іонно імплантованого шару.

свідчать дослідження плівок ЗIГ Як імплантованих методом резерфордівського зворотнього розсіювання, при низьких дозах опромінення іонами бору середніх енергій руйнується в основному аніонна підгратка, а суттєве розупорядкування катіонних підграток настає при дозах ≥ 8·10<sup>14</sup>см<sup>-2</sup> [52]. Таким чином, зафіксовані після старіння структурні зміни, очевидно, зумовлюються перерозподілом дефектів v аніонній підґратці, які характеризуються мінімальними енергіями міграції, та міграцією атомів бору по аніонних вакансіях. Схильність займати аніонні вакансії бором було доведено шляхом аналізу кутових залежностей продуктів виходу ядерної реакції  ${}^{11}B(p,\alpha)^8Be$  [51]. Ймовірно, відновлення структури не відбувається, а спостережувані зміни структури приповерхневого порушеного шару пояснюються міграцією радіаційних дефектів та їх зникненням при приєднанні до дислокаційних петель. Проте, оскільки для низьких доз імплантації бором максимальна відносна деформація гратки не перевищує 0,3 % і на КДВ вона проявляється у вигляді додаткового піка чи напливу, то отримані зміни у вигляді профілю деформації при старінні можна сприймати тільки в якісному плані.

Детальнішу інформацію можна отримати при вищих дозах опромінення. Дози опромінення до 1·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> «знаходяться» на пологій ділянці залежності структурного розупорядкування  $\Phi \Gamma \Pi$  від дози опромінення  $\omega(D)$ , тому зростання дози не приводить до значних деформацій кристалічної ґратки. У випадку вищих доз імплантації починається різке зростання кривої розупорядкування, і тому збільшення дози імплантації на половину порядку приводить до значного росту відносної деформації. На кривих дифракційного відбивання спостерігається складна осциляційна структура.

На рис. 4.20 показано КДВ, отримані від імплантованих іонами бору дозами  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>,  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> та  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> плівок ЗІГ товщиною 5,11 мкм відразу після імплантації та через 15 років після імплантації.



Рис. 4.20. Експериментальні КДВ (444), отримані від імплантованих іонами  $B^+$  плівок ЗІГ на різних етапах старіння: а – доза опромінення  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>,  $6 - 1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>,  $B - 2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>.

За експериментальними КДВ розраховувалися профілі деформації (рис. 4.21). Як бачимо, максимальна деформація, як і при імплантації іонами гелію, під час природного старіння у всіх зразках спочатку зростає, а потім зменшується (рис. 4.22). Товщина порушеного шару при цьому практично не змінюється. У процесі природного старіння іонно-імплантованих ФГП зменшення величини відносної деформації найбільш ефективно відбувається в області пружно-деформованого шару.



Рис. 4.21. Профілі деформації, розраховані з експериментальних КДВ, отриманих від імплантованих іонами  $B^+$  (E = 80 кеВ) плівок ЗІГ на різних

етапах старіння.



Рис. 4.22. Зміна з часом величини максимальної відносної деформації приповерхневих шарів плівок ЗІГ, імплантованих іонами  $B^+$  (E = 80 кеВ) для різних величин доз опромінення: а –  $3 \cdot 10^{15}$ , б –  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>.



116

Д

Рис. 4.23. КДВ імплантованих іонами *B*<sup>+</sup> з енергією 80 кеВ та дозами 3·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> (а, б), 1·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> (в, г) та 2·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> (д) плівкок ЗІГ: рефлекс (444) – а, в, д, (888) – б, г (1 – експериментальна; 2 – теоретична з урахуванням апаратного уширення).

Приклад експериментальної та теоретичних КДВ від імплантованої іонами  $B^+$  з енергією 80 кеВ та дозою  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> плівки ЗІГ представлено на рис. 4.23. Хороше співпадання теоретично розрахованої та експериментальної КДВ є підтвердженням правильності вибраної моделі дефектної системи іонно-імплантованого шару.

Пояснення вказаних змін у приповерхневому шарі плівок ЗІГ згідно сучасних уявлень про процес імплантації іонів у кристали є наступним. Радіаційні дефекти одразу ж після виникнення мігрують, анігілюють одні з одними, утворюють комплекси різного типу або залишаються одиничними і стійкими. Комплекси міжвузельних атомів переходять у дислокаційні петлі міжвузельного типу, а вакансійні кластери – в дислокаційні петлі або вакансійні пори [158]. Виходячи з того, що енергія міграції міжвузельних атомів менша за енергію міграції вакансій, за час остигання утворений в каскаді міжвузельний атом може віддалитися від місця свого утворення на більшу відстань, ніж вакансія [159].

При старінні плівок імплантованих іонами бору процес зникнення точкових дефектів переважає над процесами дифузії, що веде до пониження значення деформації і майже не впливає на товщину порушеного шару. При цьому деяка кількість вакансій анігілює із міжвузельними атомами, а решта дефекти – на дислокаційних петлях.

#### Вплив структури та товщини плівки на процеси старіння

Структура епітаксійних плівок ферит-гранатів залежить як від умов вирощування, так і від їх товщини. На ступінь структурного розупорядкування при іонній імплантації ФГП впливає товщина плівки, що пов'язано із наявністю енергії пружної деформації, величина якої залежить від товщини плівки. Зокрема, в роботі [160] показано, що параметри профілів деформації залежать від товщини плівок, що є результатом наявності різних ростових напруг в досліджуваних гетероструктурах. Результати такого ж плану отримано в [52] методом резерфордівського зворотного розсіяння.

Поясненням залежності ступеня розупорядкування іонно-імплантованого шару у епітаксійних плівках ферит-гранатів від їх товщини може бути таке. В

зв'язку з тим, що в гетероструктурах практично завжди є деяке неспівпадання в параметрах кристалічної ґратки, то в залежності від знаку  $\Delta a$  виникають механічні напруги, що призводить до підвищення потенціальної енергії гетероструктури. В [161] показано, що величина потенціальної енергії гетероструктури залежить від товщини епітаксійної плівки ЗІГ і досягатиме максимального значення при товщині 15 мкм за умови незмінного хімічного складу підкладки і плівки. Для перевірки впливу механічних напруг на інтенсивність процесу утворення дефектів при іонній імплантації плівок в [52] методом резерфордівського зворотного розсіяння досліджувався вплив товщини плівки ЗІГ на процеси дефектоутворення при імплантації іонами B<sup>+</sup> з енергією 80 кеВ та дозами  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> і  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Для цього з одного розчинурозплаву методом рідкофазної епітаксії були вирощені плівки ЗІГ товщиною Н = 0,49; 0,95; 2,14; 5,11; 6,72 і 10,2 мкм. Режими росту плівок були ідентичними. Іонна імплантація однаковою дозою плівок всіх товщин проводилась одночасно, що дозволило максимально виключити вплив інших факторів, окрім товщини плівок, на процес дефектоутворення при іонній імплантації. З метою кількісної оцінки концентрації дефектів із спектрів резерфордівського зворотного розсіяння вводився параметр дефектоутворення D<sub>в</sub>, який рівний 0 для ідеального кристалу та 1 при повному розупорядкуванні. Отримані параметру радіаційного дефектоутворення від товщини Н залежності імплантованих іонами бору плівок ЗІГ показані на рис. 4.24. Хоча для доз опромінення 3·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> і 2·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> є різними загальні параметри дефектів в імплантованих шарах (для першої дози характерні, в основному точкові та протяжні дефекти [51], в той же час як для другої дози приповерхневий шар сильно пошкоджений, і є значна частина аморфних ділянок), в обох випадках спостерігається певний мінімум радіаційного дефектоутворення в області товщин 2-3 мкм. Характер зміни величини дефектоутворення при іонній імплантації в залежності від товщини плівки корелює з аналогічною залежністю величини деформації кристалічної гратки.

Таким чином, ступінь структурного розпорядкування в процесі іонної імплантації ЗІГ, в силу невідповідності параметрів підкладки і плівки, залежить від товщини плівки.

Тому, крім плівки товщиною 5,11 мкм було проведено аналогічні дослідження із плівкою субмікронної товщини 0,49 мкм.



Рис. 4.24. Залежність від товщини плівок параметрів дефектоутворення в імплантованих іонами  $B^+$  плівках [52] (E = 80 кеВ, 1 – усереднення за піком пошкоджень Fe, 2 – усереднення за піком пошкоджень Y).

Вигляд КОП (рис. 4.25, а) вказує на те, що плівка повністю розтягнута в площині росту і міжатомні відстані в підкладці і плівці повністю співпадають в площині (111), тобто ріс плівки є псевдоморфний.

Як і в попередній плівці товщиною 5,11 мкм, в даній плівці є великі дислокаційні петлі з середнім радіусом  $\approx 6000$  Å та концентрацією 1·10<sup>8</sup> см<sup>-3</sup>, та малі дислокаційні петлі з середнім радіусом  $\approx 50$  Å та концентрацією 1,5·10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>. Відповідні теоретичні та експериментальні КДВ представлені на рис. 4.25 б, в, г. Як випливає з КОП та малої товщини плівки, дана плівка є розтягнутою в площині росту, а її параметри ромбоедрично деформованої ґратки рівні: 12,3793±0,0006 Å, кут при вершині ромбоедра 90,034±0,005°.



Рис. 4.25. КОП плівок ЗІГ товщиною 0,49 мкм поблизу вузла (880) (похила лінія – нормаль до поверхні плівки) – а, та КДВ від рефлексів (444) – б, (888) – в, (880) – г (1 – експериментальна; 2 – теоретична з урахуванням апаратного уширення).

Експериментальні КДВ від плівок ЗІГ товщиною 0,49 мкм та 5,11 мкм відразу після імплантації та через 15 років представлено на рис. 4.26. Як бачимо з рис. 4.26, а, максимальна деформація відразу після імплантації в плівках товщиною 0,49 мкм є більшою, а різниця в КДВ перевищує похибку отримання експериментальних дифрактограм. Отримані через 15 років експериментальні КДВ від даних зразків (рис. 4.26, б) у межах похибки співпадають, тобто профілі деформації від них будуть однаковими.



Рис. 4.26. Експериментальні КДВ (444) імплантованих іонами  $B^+$  (E = 80 кеВ,  $D = 1.10^{15}$  см<sup>-2</sup>) плівок ЗІГ товщиною 0,49 мкм (1) та 5,11 мкм (2) відразу після імплантації – а, та через 15 років – б.



Рис. 4.27. Профілі деформації плівок ЗІГ, розраховані з КДВ отриманих відразу після імплантації (товщина 0,49 мкм – 1 та 5, 11 мкм – 2), та через 15 років (3, 4, відповідно).

Розраховані з представлених на рис. 4.26 КДВ профілі деформації плівок ЗІГ показані на рис. 4.27. Як бачимо, профілі деформації до старіння мають однакову форму і відрізняються значенням максимальної деформації, а після старіння різниці між ними в межах похибки немає. Отже, можна зробити висновок, що наявність додаткових напруг у плівці може сприяти утворенню дефектів із невеликими енергіями, які знаходяться на відстанях, що рівні границі зони нестійкості. З часом ці пари Френкеля анігілюють і після 15 років природного старіння залишаються тільки радіаційні дефекти, енергія яких значно перевищує енергію теплових коливань атомів.

## 4.3. Процеси старіння в La,Ga-заміщених ЗІГ, імплантованих іонами фтору

В даному пункті приводяться результати дослідження часової стабільності структурних параметрів імплантованих іонами  $F^+$  з енергією 90 кеВ та дозами  $4 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>,  $8 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> та  $2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> приповерхневих шарів епітаксійних плівок *LaGa*:ЗІГ, та встановлення закономірностей перебудови їх кристалічної структури в процесі старіння при кімнатних температурах.

### Структура неімплантованих плівок La,Ga-ЗІГ

Досліджувалися плівки *LaGa*:ЗІГ, які були вирощені методом рідкофазної епітаксії на підкладках ГГГ з площиною зрізу (111). Прогнозований вміст іонів лантану в плівках – 0,20 ат./ форм. од. та галію – 0,8 ат./форм. од.

Карта оберненого простору неімплантованої полівки поблизу вузла оберненої ґратки (880) представлена на рис. 4.28. Похила лінія на даній КОП, яка позначає нормаль до поверхні плівки, проходить чітко через вузли оберненої ґратки плівки і підкладки, що свідчить про псевдоморфний ріст плівки.



Рис. 4.28. Карта оберненого простору поблизу вузла оберненої ґратки плівки *LaGa*:ЗІГ.

Шляхом моделювання поширення Х-променів в неідеальному кристалі засобами статистичної динамічної теорії розсіяння Х-променів з експериментально одержаних КДВ розраховувалися параметри дефектів у плівці та підкладці, які потім задавалися при аналізі структури іонно-імплантованого шару.

Експериментальні та теоретично розраховані КДВ для різних рефлексів представлені на рис. 4.29. Хороше співпадання даних КДВ свідчить про правильність вибору моделі приповерхневого шару.



Рис. 4.29. КДВ від неімплантованої плівки *LaGa*:ЗІГ: а – (444), б – (888), в – (880) (1 – експериментальна; 2 – теоретична з урахуванням апаратного уширення; 3 – теоретична та її складові – дифузна від підкладки (4) та плівки (5) і когерентна (6)).

За результатами моделювання встановлено, що в підкладці спостерігаються великі дислокаційні петлі радіусом 6000 Å і концентрацією  $2 \cdot 10^8$  см<sup>-3</sup>, та малі дислокаційні петлі з середнім радіусом 50 Å і концентрацією  $4 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. У плівці великі дислокаційні петлі мають середні радіуси 6000 Å, (концентрація  $1 \cdot 10^8$  см<sup>-3</sup>) та 50 Å (концентрація  $1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>).

### Процеси, що відбуваються під час імплантації іонів фтору

Як і у випадку імплантації іонами гелію та фтору, середня величина енергетичних втрат іоном фтору на одиницю пробігу за рахунок зіткнень з ядрами *LaGa*:ЗІГ зі збільшенням енергії імплантації монотонно зростає, а за рахунок непружного гальмування монотонно спадає. У нашому випадку початкова енергія імплантованого іона фтору рівна 90 кеВ, електронні енергетичні втрати на початку пробігу є домінуючими і складають 30,7 еВ/Å, а ядерні 19,6 еВ/Å. Із зменшенням енергія іона  $F^+$  в LaGa:ЗІГ величина електронних енергетичних втрат спадає, а ядерних зростає. Таким чином, профіль непружних електронних втрат монотонно спадний, а пружних – із максимумом у глибині порушеного шару. Результати відповідних розрахунків згідно [150] представлені на рис. 4.30. Згідно даного методу розрахунку значення пружних та непружних втрат в приповерхневому шарі товщиною близько 500 Å є близькі між собою та знаходяться в межах 30-45 еВ/Å. Співмірність величин ядерних та електронних енергетичних втрат вказує на необхідність врахування дефектоутворення за рахунок кожного із вказаних процесів.



Рис. 4.30. Профілі енергетичних втрат іона *F*<sup>+</sup> в *LaGa*:ЗІГ (*E* = 90 кеВ) – а (1 – пружні втрати на ядрах мішені, 2 – непружні втрати на електронах мішені) та профілі розподілу іонів-імплантантів (б) (нормовано до дози) – 1, і зміщених іонів матриці (б) (2, 3, 4 – кисню, заліза та ітрію відповідно).

Для аналізу процесів, що відбуваються при імплантації іонами фтору використовувалася програма SRIM. З розрахованих за допомогою даної програми розподілів по глибині ядерних енергетичних втрат іона-імплантанта (рис. 4.30, а) та розподілів імплантованих іонів фтору і зміщених іонів матриці (рис. 4.30, б) видно, що максимум імплантованих іонів фтору знаходиться на глибині ≈ 1200 Å, максимуми зміщених іонів матриці та ядерних енергетичних втрат співпадають і дорівнюють ≈ 800 Å.

Як видно з рис. 4.30, б, максимуми профілів впроваджених іонів зміщені в глибину відносно положення максимумів профілів зміщених атомів матриці. Це є результатом того, що іони-імплантанти на кінцевих етапах свого руху мають недостатньо енергії для генерації дефектів, а тільки приводять до посилення коливань атомів матриці.



Рис. 4.31. Профілі розподілу ступеня розупорядкування при опроміненні іонами *F*<sup>+</sup> (E = 90 кеВ).

На рис. 4.31 представлено профілі розподілу ступеня розупорядкування структури гранатів при опроміненні іонами фтору, які було розраховано за моделлю Кінчіна-Піза. Критична доза опромінення, коли всі атоми ґратки є зміщеними, рівна  $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Використані в даній роботі дози імплантації згідно рис. 4.31 приводять до максимального розупорядкування  $\approx 8$  % при імплантації іонами фтору за дози  $2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

### Кристалічна структура іонно-імплантованого приповерхневого шару

Як і у випадку імплантації гелієм та бором, при аналізі експериментальних дифрактограм профіль деформації вважався пропорційним профілю дефектів (що справедливо для доз опромінення, при яких аморфізація структури незначна), і задавався у вигляді суми асиметричної (описує дефектоутворення за рахунок ядерних енергетичних втрат) та спадної (описує дефектоутворення за рахунок електронних енергетичних втрат) гаусіан. За результатами моделювання іонної імплантації також можна припускати, що профілі деформації будуть простягатися до глибини ≈ 2500 Å і мати максимуми в області ≈ 800-900 Å. Для коректного визначення профілів деформації та параметри дефектів враховувалися дефекти кристалічної структури в підкладці, плівці та порушеному шарі. Також використана модель дифракції враховувала анізотропію в орієнтації дислокаційних петель в іонно-імплантованому шарі та дископодібних кластерів.

В [162] описані профілі деформації, які визначалися для імплантованих іонами  $F^+$  ФГП. Хоча там вони були обчислені у вигляді лише однієї асиметричної гаусіани, вони виражають усі основні характеристики розподілу деформації в імплантованому іоном шарі. Однак, в ряді робіт [123] показано, що при імплантації фтором дефектоутворенням за рахунок електронних енергетичних втрат співмірне із дефектоутворенням за рахунок ядерних. Тому, для вияснення всіх можливих особливостей в розподілі механічних напруг для визначення профілів деформації використовувалося також функціональне задання у вигляді суми спадної та асиметричної гаусіан.



Рис. 4.32. Профілі деформації в плівках *LaGa*:ЗІГ, імплантованих іонами  $F^+$  з енергією 90 кеВ та дозою  $4 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> (а),  $8 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> (б) і  $2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> (в) (1, 2 – складові профілю, які пов'язані з ядерними та електронними енергетичними втратами, 3 – сумарний профіль).

Розраховані з експериментальних КДВ профілі деформації представлено

на рис. 4.32. З даних профілів видно, що максимум деформації припадає на глибину 500-700 Å і деформація поширюється до глибини 2500 Å. Товщина порушеного шару з ростом дози збільшується за рахунок поширення в глибину плівки пружно деформованого шару.

Залежність максимальної деформації від дози імплантації представлено на рис. 4.33. Як і при імплантації іонами гелію та бору дана залежність добре описується функцією для моделі, що враховує накопичення та взаємодію радіаційних дефектів.



Рис. 4.33. Дозова залежність максимальної відносної деформації в плівках *LaGa*:ЗІГ, імплантованих іонами *F*<sup>+</sup> (*E* = 90 кеВ).

При аналізі встановлено, що концентрація точкових дефектів (моделювалися сферичними кластерами радіусом 5 Å) із ростом дози опромінення зростає від  $1,5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> до  $1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> см<sup>-2</sup>. Із ростом дози імплантації радіус дислокаційних петель (25-45 Å) зменшується, а концентрація  $(2 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> см<sup>-2</sup>) збільшується.

При аналізі зразка імплантованого дозою 2·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>, у зв'язку із значною аморфізацією структури та неможливістю встановити конкретні типи дефектів, як і у випадку імплантації іонами бору використовувався статичний фактор Кривоглаза-Дебая-Валлера без прив'зки до типу дефекту у вигляді:

$$E(h) = 1 - \left(\frac{\Delta d}{d} \begin{pmatrix} h \end{pmatrix}}{\Delta d} \right)^2 k^2,$$

де *k* – підгоночний коефіцієнт.

Профілі статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера зразка імплантованого дозою  $2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> та  $8 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> представлені на рис. 4.34. Мінімальне значення величини *E* для дози  $2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> рівне 0,8.

Теоретично розраховані та експериментальні КДВ показано на рис. 4.35.



Рис. 4.34. Профілі статичного фактора Кривоглаза-Дебая-Валлера в плівках *LaGa*:ЗІГ, імплантованих іонами *F*<sup>+</sup> з енергією 90 кеВ та дозою

 $2 \cdot 10^{14} \,\mathrm{cm}^{-2}$  (a) i  $8 \cdot 10^{13} \,\mathrm{cm}^{-2}$  (б).



Рис. 4.35. Експериментальні (суцільна лінія) та теоретично розраховані (штрихова лінія) КДВ.

#### Зміни з часом структури приповерхневого порушеного шару

З часом навіть при кімнатних температурах в іонно імплантованому шарі відбуваються процеси дифузії. Дослідження змін структури іонноімплантованих шарів проводилося 3 часом методом Х-променевої дифрактометрії. Дифрактограми було отримано через 4, 11 та 14 років після іонної імплантації та природного старіння за кімнатної температури.



Рис. 4.36. Експериментальні КДВ (444) імплантованих іонами F<sup>+</sup> плівок LaGa:ЗІГ з енергією 90 кеВ та дозами 8·10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> (а) і 2·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> (б) відразу після імплантації – 1, через 4 роки – 2, 9 років – 3 та 14 років – 4.

Зміни можна прослідкувати вже за одержаними через певні проміжки часу експериментальними КДВ (область «хвостів» додаткової осциляційної структури (рис. 4.36)). Кутова довжина додаткової осциляційної структури з часом спочатку трохи зростає, а потім зменшується, що є свідченням немонотонної зміни максимальної деформації іонно імплантованого шару.

Розраховані профілі деформації для плівки *LaGa*:ЗІГ імплантованої дозою 8·10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> представлені на рис. 4.37. У результаті природного старіння спочатку відбувається незначне зростання максимальної деформації, а потім її зменшення (рис. 4.38).



Рис. 4.37. Профілі деформації, отримані від імплантованих іонами  $F^+$ (E = 90 кеВ) плівок LaGa:ЗІГ на різних етапах старіння.



Рис. 4.38. Зміна з часом величини максимальної відносної деформації приповерхневих шарів плівок *LaGa*:ЗІГ, імплантованих іонами  $F^+$  (E = 90 кеВ) для різних величин доз опромінення: а – 4·10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>, б – 8·10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>.

Як бачимо, як і під час природного старіння приповерхневих шарів імплантованих іонами бору та гелію, процес перебудови структури приповерхневого порушеного шару з часом після імплантації фтором можна охарактеризувати двома стадіями, які проявляються у рості максимальної деформації на першому етапі старіння та подальшому зменшенні величини деформації по всій товщині порушеного шару на другому етапі старіння. Найзначніші зміни у величині деформації відбулися в шарі глибшому за максимально деформований, причому, що більше значення деформації – то більші зміни.



Рис. 4.39. КДВ від імплантованої іонами  $F^+$  з енергією 90 кеВ та дозою 2·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> плівки *LaGa*:ЗІГ: а – рефлекс (444), б – рефлекс (888) (1 – експериментальна; 2 – теоретична з урахуванням апаратного уширення; 3 – теоретична та її складові – дифузна від плівки (4), підкладки (5) та порушеного шару (6) і когерентна (7)).

Приклад моделювання дифракції Х-променів у плівках  $LaGa:3I\Gamma$ імплантованих іонами  $F^+$  показано на рис. 4.39. Варто звернути увагу, що саме з рефлекса (888) можна точно побачити ступінь аморфізації плівки, та те, що максимально аморфізований шар відповідає шару з максимальною деформацією.

# 4.4. Еволюція системи радіаційних дефектів в іонно-імплантованих приповерхневих шарах матеріалів зі структурою гранату

Як вже було сказано в попередньому розділі, при імплантації гранатів іонами He<sup>+</sup>, B<sup>+</sup> та F<sup>+</sup> в області середніх енергій формуватиметься трек, який складається з ізольованих френкелівських пар та з ділянок, в яких енергодля формування кластерів точкових дефектів. Із виділення достатнє збільшенням опромінення руйнування кристалічної дози структури відбувається як результат накопичення точкових дефектів та кластерів. Градієнти деформації та концентрації дефектів, а також градієнт концентрації іонів-імплантантів, що виникають у порушеному шарі, відіграють визначальну роль в закономірностях подальшого природного старіння за кімнатних температур. Розупорядковані області з часом еволюціонують в дислокаційні петлі, а точкові дефекти дифундують в полі напруг, приєднуючись до дислокаційних петель, або залишаючись одиночними і стійкими. Дефекти які виникають в процесі іонної імплантації, мігрують, анігілюють одні з одними, залишаються одиничними і стійкими або утворюють комплекси різного типу. Чим більша ймовірність зустрічі точкових дефектів, тим вища імовірність утворення складних дефектів [158].

Подальша "доля" вакансій і міжвузельних атомів, після генерації пар Френкеля, залежить від наявності хімічних домішок та інших дефектів в кристалі. По всій довжині пробігу утворюються дефекти різних типів але, тільки в кінцях треків спостерігається максимум концентрації кластерів [158].

В процесі росту вакансійні кластери можуть розвиватися в залежності від температури кристалу та типу кристалічної структури. Вакансійні кластери, в першому випадку, утворюються із вакансій, які конденсувалися в дископодібні утворення, паралельні площині щільної упаковки. Дані утворення можуть бути товщиною в один або декілька шарів вакансій. Інший шлях еволюції вакансійних кластерів – це утворення вакансійних пор [163].

У випадку, коли точковий дефект дифундує до дислокації – понижується

енергія спотворення всієї системи. При цьому розрізняють три типи взаємодії дислокацій з точковими дефектами [164]: обумовлені полями пружних напруг довкола дислокацій і довкола домішкового атома, обумовлені відмінністю пружних констант біля дефекта і в бездефектній матриці, та електричною взаємодією. Дані види взаємодії дислокацій із точковими дефектами є можливими для матеріалів із структурою гранату.

При взаємодії точкових дефектів з дислокаціями спостерігається асиметрія [165]. Міжвузельні атоми, на відміну від вакансій, створюють сильніші поля напруг, тому відбувається переважаюче поглинання дислокаціями саме міжвузельних атомів. Захоплення точкових дефектів приводить до переповзання дислокацій та зміни розмірів дислокаційних петель. В результаті у кристалі створюється перенасичений розчин вакансій.

Якщо в монокристалах гранатів ураховувати сукупний вплив точкових дефектів, градієнтів концентрації дефектів, вакансійних кластерів та іонівімплантантів, то це призведе до певного роду самоорганізації дефектної підсистеми в приповерхневому порушеному шарі. В роботах [165, 166, 167] вказано про можливість процесів самоорганізації точкових дефектів при вивченні опромінення металів нейтронами. Отже, подібні процеси самоорганізації дефектів можуть мати місце і в імплантованих середніми за масою приповерхневих шарах монокристалів та плівок ферит-гранатів.

Якщо врахувати те, що енергія міграції вакансій є більшою за енергію міграції міжвузельних атомів, то міжвузельний атом, який утворений в каскаді за час «остигання», на відміну від вакансії, може віддалитися на більшу відстань від місця свого утворення. Тому радіаційний кластер можна представити як ядро з надлишком вакансій та периферійну область, збагачену міжвузельними атомами [168]. Міжвузельні атоми, навіть після завершення стадії термодинамічної стабілізації, яка триває від сплеску енергії в каскадній області до переходу в термодинамічну рівновагу з оточуючим середовищем, продовжують дифундувати, частина з них разом з вакансіями рекомбінується в ядрі свого кластера, а частина дифундує по матриці і пізніше рекомбінує з одиничними вакансіями, які розчинені в кристалічній матриці, або з вакансіями інших кластерів. Також, на стадії термодинамічної стабілізації деякі вакансії можуть вилетіти з каскадних областей. При збільшенні концентрації вакансій в матриці зменшується квазірівноважна концентрація міжвузельних атомів. За рахунок цього час життя кластерів збільшується.

При дифузії радіаційних дефектів у багатокомпонентних системах визначальну роль відіграє енергія активації процесу міграції дефектів, яка є різною для різних типів пар Френкеля та для різниого їх розміщення. Чіткої і точної інформації про дану енергію активації немає, однак з наявних літературних джерел можна оцінити її орієнтовну величину. З допомогою методу високотемпературної Х-променевої дифрактометрії у роботі [169] розраховано параметри, що характеризують процеси релаксації різних типів радіаційних дефектів. Розраховані у вказаній роботі значення енергії активації процесу міграції – 1,6-3,3 eB, що становить приблизно половину енергії утворення дефектів у структурі гранату згідно [170, 171]. Однозначне визначення типу дефекту є неможливим через відсутність даних про енергію міграції радіаційних дефектів в гранатовій структурі, хоча, порівнюючи експериментальні і розраховані значення, можна стверджувати, що мінімальній енергії міграції 1,6 еВ відповідає пари Френкеля аніонна вакансія - вкорінений кисень. Таким чином, при природному старінні основним компонентом, який найінтансивніше дифундує, є зміщені атоми кисню.

Для опису поведінки радіаційних дефектів з часом було проведено моделювання процесу дифузії міжвузельних атомів у приповерхневому шарі [172]. Початкове розміщеня міжвузельних атомів у приповерхневому шарі визначалося із профілю дефектів, який отримувався із моделювання процесу іонної імплантації. Моделювання дифузії проводилося методом Монте-Карло. При цьому кожен дифундуючий атом здійснює ряд стрибків між рівноважним положенням у гратці. Результати моделювання приведені на рис. 4.40. Зі

збільшенням кількості кроків спостерігається розмиття вершини концентраційного профілю, зростає глибина проникнення дифундуючих атомів, зменшується градієнти концентрації атомів дифузантів.



Рис. 4.40. Результати моделювання процесу дифузії.

Аналогічна ситуація спостерігалася при використанні континуального підходу, який розглядає дифундуючу речовину і речовину, в якій протікає дифузія, як безперервне середовище. Для цього використовувалося наближене розв'язання рівняння дифузії в шаруватій структурі методом скінченних різниць. Обидва підходи привели практично до однакового результату: при старінні за кімнатних температур максимальна деформація зменшується, а профіль розподілу радіаційних дефектів зменшує свій градієнт, особливо зі сторони поверхні.

Отримані результати не повністю узгоджуються із даними Х-променевої дифрактометрії імплантованих ФГП, тому для детальнішого опису дифузійних процесів, які відбуваються при старінні іонно-імплантованого шару, необхідно враховувати також можливість зникнення пар Френкеля при зустрічі міжвузельних атомів з вакансіями, та можливість об'єднання дефектів у кластери. Таким чином, моделювання дифузії показало, що процеси старіння пояснити тільки дифузією радіаційних дефектів без врахування їх взаємодії неможливо.

Для пояснення поведінки дефектної підсистеми, в якій з часом

деформація трохи зростає, а потім спадає, використаємо такі міркування. В приповерхневому шарі монокристалів чи плівок гранатів при імплантації іонами середніх мас та енергій виникає розподіл напруг, який можна вважати пропорційним профілю відносної деформації при незначних ступенях аморфізації. У іонно-імплантованому шарі міжвузельні атоми приводять до зростання міжплощинної відстані і створюють стискаючі напруги.

I етап старіння. Швидкість дифузії, при наявності поля механічних напруг, пропорційна градієнту деформації [38], тому буде інтенсивнішим дифузійний потік міжвузельних атомів із глибини порушеного шару до області із максимальною деформацією, на відміну від дифузійного потоку із поверхневих шарів. Дані потоки приводять до зростання у максимально деформованому шарі кількості міжвузельних атомів, а, отже, і максимальної відносної деформації. Із ростом концентрації міжвузельних атомів зростає швидкість об'єднання їх у петлі. Згідно моделювання за програмою SRIM, більшість великих кластерів, відносно області максимальної деформації, розміщуються глибше. В областях їх розміщення відбуватиметься максимальна кількість рекомбінацій міжвузельних атомів, які вилетіли з кластера, із вакансіями (свого чи "чужого" кластера, або одиничними).

Таким чином, на *I* етапі старіння незначне зростання максимальної деформації (до 3-10%) пов'язане із переважанням процесів дифузії міжвузельних атомів у напрямку максимально деформованого шару над процесами анігіляції дефектів. При цьому, основну роль у дифузійних процесах на *I* етапі відіграють міжвузельні атоми, бо вони дифундують по кристалу зі швидкістю більшою ніж вакансії.

*II* етап старіння. Зниження деформації на цьому етапі пов'язане із взаємною релаксацією точкових дефектів, яка переважає зростання деформації, спричинене потоком міжвузельних атомів до максимально деформованого шару. Внаслідок цього частина вакансій релаксує із міжвузельними атомами, а частина – на дислокаційних петлях міжвузельного типу. Цей процес може приводити як до реального зменшення розмірів дислокаційних петель, так і до

формального зменшення їх ефективного радіуса; це залежить від того з якої сторони вакансія буде наближатися до петлі. Із вакансійними кластерами теж відбувається подібна ситуація: внаслідок попадання міжвузельних атомів у вакансійний кластер, згідно даних [166], вони рекомбінують з вакансіями, що призводить до зменшення, а інколи і до повного зникнення кластера. При даному процесі діаметр кластера не зменшується, а зменшується тільки концентрація вакансій в ньому. Результатом цього є зменшення деформації по всій товщині порушеного шару.

Таким чином, на *II* етапі старіння зменшення величини деформації по товщині порушеного шару пов'язане із процесами анігіляції дефектів шляхом їх приєднання до дислокаційних петель та зменшенням концентрації точкових дефектів шляхом рекомбінації пар Френкеля, відстань між компонентами яких знаходиться на межі зони нестійкості.

Отже, незважаючи на те, що вакансії і міжвузельні атоми при іонній імплантації утворюються в однакових кількостях, їх подальша доля є різною, що пов'язано із різними стоками для їх анігіляції, в результаті чого буде і різний їх вклад у процеси, які відбуваються в опроміненому кристалі.

# 4.5. Природне старіння іонно імплантованих та лазерно опромінених плівок ферит-гранатів

За допомогою лазерного випромінювання можна змінювати фізичні характеристики монокристалічних ФГП в області прозорості, оскільки дане випромінювання поглинається тільки на недосконалостях структури, а це дає можливість створити такі умови та режими лазерного опромінення, при яких досягається мінімальний вплив недосконалостей на певні характеристики структур [66, 173]. Також використання лазерного опромінення дозволяє відновлювати кристалічну структуру монокристалічних плівок і генерувати дефекти різної природи, що впливає на зміни властивостей опромінених зразків.

З метою підвищення термостабільності структури іонно-імплантованого шару, часткового зняття механічних напруг та, відповідно, покращення магнітних характеристик, *La,Ga*:ЗІГ піддавалися відпалу (опроміненню) імпульсами YAG: $Nd^{3+}$ -лазера, що працював у режимі модульованої добротності (енергія випромінювання в імпульсі 0,04 Дж, тривалістю імпульсу 15 нс, частота слідування імпульсів 56 Гц). Тривалість відпалу була рівна 30 с. Плівки опромінювались як з імплантованого боку, так і з боку підкладки.

Щоб отримати прогнозований результат при опроміненні зразків необхідно враховувати співвідношення між енергією кванта лазерного випромінювання *hv* та шириною забороненої зони монокристалічних ФГП. Розглянемо випадки:

1.  $hv > E_g$  – фундаментальне поглинання. У цьому випадку в опроміненому зразку відбувається поглинання лазерного випромінювання у тонкому порядку  $\alpha^{-1}$  см приповерхневому шарі. Звідси випливає, що характер структурних перетворень у зразку визначається величиною ґрадієнта температури та ступенем нагрівання приповерхневого шару;

hv < E<sub>g</sub> – поглинання відбувається на структурних дефектах різної природи;

3. *hv* ~ *E<sub>g</sub>* – поглинання падаючого випромінювання в значній мірі залежить від ефектів, які приводять до зміни коефіцієнта поглинання.

Енергія кванта лазерного випромінювання, якими відпалювалися досліджувані плівки, є меншою від їх ширини забороненої зони, оскільки довжина хвилі лазерного випромінювання  $\lambda = 1,06$  мкм (E = 1,75 eB), а ширина забороненої зони ЗІГ –  $E_g = 2,8$  еВ. Це свідчить про те, що недосконалості кристалічної структури, які утворилися в процесі росту плівок та при іонній імплантації. енергію В основному якраз і поглинають лазерного випромінювання. Виходячи з того, що в іонно-імплантованому шарі концентрація дефектів на кілька порядків вища ніж у решто частині плівки, то там дія лазерного опромінення буде найбільшою. Логічним є опромінення лазером зразків із сторони іонно-імплантованого шару, однак у [174] запропоновано та описано переваги опромінення імплантованого шару і з неімплантованої сторони. Тому, для вияснення впливу напрямків лазерного опромінення зразків на структуру та процеси старіння іонно-імплантованого досліджуваних зразків шару половину опромінювалося зi сторони імплантованого шару, а половину з протилежної сторони.

Дифрактограми досліджуваних плівок було отримано відразу після іонної імплантації, після лазерного відпалу, та через 7 років природного старіння за кімнатних температур.

Лазерне опромінення стимулює протікання дифузійних та рекомбінаційних процесів, і, таким чином, відбувається часткове або повне усунення утворених при іонній імплантації радіаційних дефектів. Це можливо як шляхом рекомбінації ближніх френкелівських пар (найімовірніше кисень-аніонна вакансія), так і рухом дефектів до поверхні стоку (дислокаційні петлі, кластери, поверхня). При лазерному відпалі одним із визначальних факторів руху дефектів є градієнт деформації та температурний градієнт [175].

КДВ від зразків після іонної імплантації, лазерного відпалу та природного старіння представлені на рис. 4.41 [176].



Рис. 4.41. КДВ отримані від імплантованих іонами  $F^+$  плівок LaGa:ЗІГ (E = 90 кеВ, а, б – доза опромінення 6·10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>, в, г – 1·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>) після іонної імплантації, лазерного відпалу та природного старіння протягом 7 років: а, в – плівки опромінювалися лазером з імплантованої сторони, б, г – плівки опромінювалися лазером зі сторони підкладки.

Розраховані з даних КДВ профілі деформації внаслідок лазерного відпалу в зазначених режимах свій вигляд практично не змінили, крім незначних змін максимальної деформації (рис. 4.42).



Рис. 4.42. Профілі деформації від імплантованих іонами  $F^+$  плівок LaGa:ЗІГ (E = 90 кеВ, доза опромінення 1·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>) після іонної імплантації, лазерного відпалу та природного старіння протягом 7 років: а – плівки опромінювалися лазером з імплантованої сторони, б – плівки опромінювалися лазером зі сторони підкладки.

Для пояснення змін, які відбуваються в лазерно опроміненому іонно імплантованому шарі розглянемо ці процеси детальніше. Як відомо, лазерне опромінення стимулює протікання дифузійних та рекомбінаційних процесів. В роботах [177, 178] розглядався рух радіаційних дефектів при імпульсному лазерному опроміненні.

Напрям руху радіаційних дефектів  $\vec{J}$ , у випадку неоднорідного нагрівання, залежить від співвідношення сил, обумовлених ґрадієнтом температур  $F_T$  і термопружних напруг  $F_G$ . Авторами [73] описано рух домішок при імпульсному лазерному відпалі у напівпровідниках. Сила, що діє на атоми і обумовлена значними ґрадієнтами температур, рівна:

$$\vec{F}_{T} = -\frac{1}{3}\Omega_{0}C\left\langle \sigma_{0} / \sigma_{I} \right\rangle \nabla T,$$

де T – температура, C – теплоємність кристалу,  $\begin{pmatrix} \sigma_0 \\ \sigma_I \end{pmatrix}$  – усереднене відношення перерізів розсіювання фононів атомами кристалу і домішок,  $\Omega_0$  – елементарний об'єм атома основної речовини, Ω<sub>1</sub> – елементарний об'єм атома домішки, ∇ – оператор Пуассона.

При наявності термопружних напруг на атоми діє сила, яка рівна:

$$\vec{F}_G = \frac{2(1+\nu)}{3(1-2\nu)} G(\Omega_I - \Omega_0) \Delta \vec{u}$$

де v – коефіцієнт Пуассона, G – модуль зсуву,  $\Delta \vec{u} = \frac{2 - (1 - v)}{1 - 2v} \nabla (\alpha_T T)$  – функція вектора поля зміщень,  $\alpha_T$  – коефіцієнт лінійного термічного розши-

функція вектора поля зміщень,  $\alpha_T$  – косфіцієні лінійного терм рення кристалу.

Коли сила градієнта температур  $F_T$  є більшою за силу термопружних напруг  $F_G$ , то напрям руху дефектів  $\vec{J}$  протилежно напрямлений до напряму градієнта температур  $\Delta T$ , а, отже, рух дефектів відбуватиметься з гарячих в холодні місця. Якщо сила градієнта температур  $F_T$  є меншою за силу термопружних напруг  $F_G$ , то від знаку різниці  $\Omega_I - \Omega_0$  залежить напрям потоку дефектів. При  $\Omega_I > \Omega_0$ , напрям руху дефектів  $\vec{J}$  співпадає з напрямом градієнта температури і рух дефектів відбувається із холодних місць в гарячі. Коли  $\Omega_I < \Omega_0$  напрям руху імплантованих іонів фтору  $\vec{J}$  протилежно напрямлений градієнту температур і при цьому дефекти дифундують із гарячих місць в холодні.

Як і при природному старінні основним компонентом, який найінтансивніше дифундує, є зміщені атоми кисню. Пари Френкеля аніонна вакансія вкорінений кисень характеризуються різними енергіями міграції залежно від їх положення в ґратці. Зокрема, в [169] показано, що мінімальна енергія міграції рівна 1,6 еВ. При лазерному опроміненні, враховуючи значну дифузійну рухливість іонів кисню, а також те, що  $hc/\lambda = 1,75$  еВ для *YAG:*  $Nd^{3+}$ -лазера, можна вважати, що у використаному режимі в основному відбувається відновлення аніонної підґратки, тобто рух та анігіляція френкелівських дефектів аніонна вакансія - вкорінений кисень. Якщо відпал радіаційних дефектів проводився при відсутності температурного ґрадієнта, то в результаті дефекти рухатимуться в сторону з більшим ґрадієнтом деформації.

Профіль деформації при імплантації іонів фтору при дозах  $6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> та  $1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> є немонотонним із спадаючою в боки від максимуму деформацією, при чому швидкість спадання відносно положення максимуму є майже одинаковою в обидва боки (рис. 4.32, в, 4.42). Якщо розглянути відпал матеріалу з таким профілем деформації, то в результаті максимальна деформація мала б зменшуватися, а профіль деформації розпливався би в обидва боки. До такого ж результату приводить описане в попередньому пункті моделювання процесу дифузії. Тому, необхідним є врахування процесів взаємодії між дефектами, а лазерний відпал вносить додаткові фактори, які впливають на еволюцію дефектної підсистеми іонно-імплантованого шару.

Як видно з довжини додаткової осциляційної структури КДВ та профілів деформації, після лазерного відпалу значення максимальної деформації трохи зменшилося незалежно від того, з якого боку зразка здійснювалося опромінення, однак величина зменшення максимальної деформації більша в іонно-імплантованому шарі зразка опроміненому лазером з боку підкладки. Це пояснюється як наявністю ґрадієнтів деформації та різних температурних градієнтів, так і меншою концентрацією радіаційних дефектів, які поглинають енергію лазерного променя на його шляху до шару з максимальною деформацією.

Вигляд профілів деформації після лазерного відпалу зразків практично не змінився, а природне старіння впродовж 7 років проявляється у незначному перерозподілі деформації по товщині порушеного шару. Природне старіння зразка, опроміненого лазером зі сторони порушеного шару, проявляється в незначному зменшенні максимальної деформації. На противагу цьому, природне старіння зразка, опроміненого лазером з боку підкладки, до помітної зміни величини максимальної деформації не призводить, тобто лазерний відпал у зазначених умовах є ефективним для забезпечення термостабільності
порушеного шару за кімнатних температур.

Варто звернути увагу, що після лазерного відпалу і природного старіння КДВ від зразків, опромінених зі сторони порушеного шару та зі сторони підкладки, в межах точності не відрізняються, а отже і профілі деформації є однаковими. Таким чином, за 7 років різниця у впливі лазерного опромінення компенсувалася різницею в інтенсивності дифузійних процесів під час природного старіння.

Як підсумок, можна сказати, що під час природного старіння імплантованих іонам  $He^+$ ,  $B^+$  та  $F^+$  монокристалічних матеріалів зі структурою гранату в порушеному шарі відбуваються два послідовні процеси, перший з яких полягає в незначному зростанні деформації у максимально деформованому шарі, а другий – у зменшенні деформації по товщині порушеного шару.

Наявність залежних від товщини плівки механічних напруг приводить до утворення різних профілів деформації навіть при імплантації в ідентичних умовах, а після природного старіння спричинена ростовими напругами в плівках різниця між профілями деформації зникає.

Встановлено, що лазерний відпал зі сторони підкладки у використаних у роботі режимах є ефективним для забезпечення термостабільності порушеного шару при кімнатних температурах.

Література до розділу: 38, 40, 51, 52, 57, 60, 64, 73, 78, 79, 95, 120, 121, 123, 129, 146-178.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі встановлено закономірності перебудови кристалічної структури імплантованих іонами  $He^+$ ,  $B^+$  та  $F^+$  епітаксійних плівок і монокристалів гранатів при іонній імплантації та природному старінні за кімнатних температур.

1. Основними дефектами типу включення інших фаз в епітаксійних плівках *LaGa*:ЗІГ є зерна кристалів іридію, які утворюють плоскі гексагональні та трикутні кристали в площині (111). Розміри більшості гексагональних зерен рівні 10-20 мкм, хоча трапляються і до 50 мкм. Для трикутних зерен характерні більші розміри 20-30 мкм, трапляються і до 60 мкм. Форма зерен пов'язана із тим, що нормаль до площини росту плівки (111) є віссю симетрії 3 порядку кубічної чи ромбоедрично деформованої в напрямку вказаної осі ґратки.

Встановлено, що при імплантації гранатів іонами  $He^+$ ,  $B^+$  та  $F^+$  в 2. області середніх енергій формується трек, який складається із ізольованих френкелевих пар та кластерів точкових дефектів. При зростанні маси іонів імплантантів кількість каскадів, у яких зміщених атомів більше 20, збільшується від 0,7 % при імплантації іонів гелію до 6,5 % при імплантації іонів фтору. Із збільшенням дози опромінення руйнування кристалічної структури відбувається як результат накопичення точкових дефектів та кластерів. Розупорядковані області В подальшому еволюціонують В дислокаційні петлі, а точкові дефекти дифундують в полі напруг, приєднуючись до дислокаційних петель, або залишаючись одиночними і стійкими.

3. Для кристалів, які містять призматичні кластери будь-якої орієнтації та розмірів, отримано функціональні залежності та розраховано структурно чутливі до дефектів Х-променеві параметри (статичний фактор Кривоглаза-Дебая-Валлера та коефіцієнт екстинкції), в яких враховано ефекти анізотропії в орієнтації призматичних кластерів. Моделювання теоретичних КДВ від монокристалів з приповерхневим порушеним шаром показало, що інтенсивність дифузного фону, розрахованого з урахуванням та без урахування анізотропії в орієнтації нецентральносиметричних дефектів, може відрізнятися в кілька разів.

4. Під час природного старіння імплантованих іонами  $He^+$ ,  $B^+$  та  $F^+$  епітаксійних плівок та монокристалів гранатів у приповерхневому порушеному шарі відбуваються два послідовні процеси:

• незначне зростання максимальної деформації (до 3-10 %), яке пов'язане із переважанням процесів дифузії міжвузельних атомів у напрямку максимально деформованого шару над процесами анігіляції дефектів;

 зменшення величини деформації по товщині порушеного шару пов'язане із процесами анігіляції дефектів шляхом їх приєднання до дислокаційних петель та зменшенням концентрації точкових дефектів шляхом рекомбінації пар Френкеля, відстань між компонентами яких знаходиться на межі зони нестійкості.

5. Параметри профілів деформації, отриманих при імплантації плівок ЗІГ іонами бору середніх енергій, залежать від дози імплантації. Зокрема, при дозі імплантації  $\leq 3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> профіль деформації є пропорційним профілю дефектів і пружно-деформований перехідний шар за межами шару з радіаційними дефектами не утворюється. Імплантація іонів бору з дозами >  $3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> приводить до утворення пружно-деформованого перехідного шару товщиною близько 1000 Å. У процесі природного старіння іонно-імплантованих ФГП зменшення величини відносної деформації найбільш ефективно відбувається в області пружно-деформованого шару.

6. Наявність енергії пружної деформації, величина якої залежить від товщини плівки, приводить до відмінностей у розупорядкуванні приповерхневих шарів при іонній імплантації, що проявляється в залежності профілів деформації плівок ЗІГ від товщини плівки при однакових умовах імплантації. Природне старіння іонно імплантованих плівок ЗІГ різної товщини відбувається шляхом дифузії та рекомбінації пар Френкеля, відстань між компонентами яких знаходиться на межі зони нестійкості. У результаті цього, після 15 років природного старіння іонно-імплантованих ФГП за кімнатної

температури, вигляд профілів деформації не залежить від товщини імплантованої плівки і профілі деформації формуються тільки відносно стабільними дефектами із більшою енергією.

7. Зміни структури приповерхневих шарів плівок LaGa:ЗІГ у процесі природного старіння після імплантації іонами  $F^+$  та лазерного відпалу залежать від того, зі сторони імплантованого шару чи зі сторони підкладки відбувалося опромінення лазером. При цьому:

– опромінення іонно-імплантованих ФГП зі сторони підкладки приводить до сильнішого зменшення величини максимальної деформації порушеного шару, в порівнянні з опроміненням зі сторони імплантованого шару, що пояснюється як наявністю градієнтів деформації та різних температурних градієнтів, так і меншою концентрацією радіаційних дефектів, які поглинають енергію лазерного променя на його шляху до шару з максимальною деформацією;

природне старіння впродовж 7 років зразка відпаленого лазером зі сторони порушеного шару проявляється в незначному зменшенні максимальної деформації. На противагу цьому, природне старіння зразка відпаленого лазером зі сторони підкладки до помітної зміни величини максимальної деформації не приводить, що вказує на ефективність використання лазерного відпалу для забезпечення термостабільності іонно-імплантованих ФГП.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Летюк Л. М., Костишин В. Г., Гончар А. В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСИС, 2005. 352 с.

Белов К. П., Соколов В. И. Антиферромагнитные гранаты. УФН. 1977.
 Т. 121, Вып. 2. С. 285–317.

3. Gilleo M.A. Ferromagnetic insulators: garnets - ferromagnetic materials. Ed. by Wohlfarth.V.2. Noth - Holland Publishing Company. 1989. P. 1-53.

4. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 354 с. Т. 2. 502 с.

5. Stroska B., Holst B., Tolksdorf P. W. Empirial Formula for Calculation of Lattice Constants Oxide Garnet Based on Substituted Yttrium - and Gadolinium-Iron Garnets. Phil. J.Res. 1978. V. 33. P. 166-202.

6. Ефремов В. А., Захаров Н. Д., Кузьмичёва Г. М. и др. Иттрий-скандийгаллиевый гранат – кристаллическая структура *Журнал неорганической химии*. 1993. Т. 38, № 2. С. 220-225.

7. Зиновьев С. Ю., Кузьмичёва Г. М., Козликин С. Н. Особенности поведения твёрдых растворов редкоземельных галлиевых гранатов, содержащих скандий. *Журнал неорганической химии*. 1990. Т. 35, № 9. С. 2197-2204.

8. Nakatsuka A., Yoshiase A., Yamanaka T. Cation Distribution and Crystal chemistry of Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (0≤x≤5) garnet solid solution. *ActaCryst.B.* 1999. V. 55, № 3. P. 266-272.

9. Любутин И.С. Изучение магнитных свойств и кристаллохимия ферритгранатов с помощью мессбауеровской спектроскопии. *В сб. физика и химия ферритов*. М.: МГУ, 1973. С. 68 – 97.

10. Scott G.B., Lacklison D.E., Page J.L. Absorption Spectra of  $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) and  $Y_3Ga_5O_{12}$ :Fe<sup>3+</sup>. *Phys. Rev.* 1967. V.10, No. P.971-985.

11. Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. Прикладная магнитооптика. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.

12. Satoh T., Yokoyama Y., Oguro J. Field-Induced Uniaxial Anisotropy in Partially Ordered Ni<sub>3</sub>Mn at Low Temperatures. *J. Magn. Mater.* 1977. V.5, №1. P.18-22. 13. Гуревич А. Г., Мелков Г. А. Магнитные колебания и волны.М.: Наука, 1994. 407 с.

14. Яковлев Ю. М., Генделев С. Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М.: Сов. радио, 1975. 360 с.

15. Данилов В. В., Ветушинский С. А., Рубан В. А. Диффузия ионов галлия в эпитаксиальных гранатовых пленках. *Физическая электроника*. Львов, 1981. №22. С.133-136.

16. Ющук С. И., Костюк П. С., Лопатинский И. Е. Феррогранатовые пленки с повышенной термостабильностью магнитных параметров. *ЖТФ*. 1998. Т.68, №9. С.46-50.

17. Ющук С.И., Костюк П.С. Монокристаллические пленки феррогранатов с повышенной термостабильностью намагниченности и поля ферромагнитного резонанса. *Письма в ЖТФ*. 2001. Т.27, Вып.3. С.49-53.

18. Glass H.L., Liaw J.H. Temperature Stabilization of Ferromagnetic Resonance Field in Epitaxial YIG by Ga, La Substitution. *Matcr. Res.Bull.* 1977. V.12, №7. P.735 -740.

19. Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах. Справочник / под ред. Евтихеева Н. Н., Наумова Б. Н. М.: Радио и связь, 1987. 488 с.

20. Павлов П. В., Хохлов А. Ф. Физика твердого тела. Москва: Высшая школа, 2000. 115 с.

21. Гаврилюк В.Н., Кузьмик А.Г., Матковський А.О. и др. Дефекты в монокристаллах гадолиний-галлиевого граната. Препринт. К.: Ин – т металлофизики АН УССР, 1989. 30 с.

22. Кузьмык А. Г., Матковский А. О., Шевчук П. И. и др. Дефекты роста и обработки в монокристаллах гадолиний-галлиевого граната. *Минералогический сборник Львовского ун-та*. 1988. Т. 42, № 1, С 12-17.

23. Шевченко О.Ю. Основы физики твердого тела. Санкт-Петербург, 2010. 76 с.

24. Воробьёв Ю. П. Карбань О. В Дефекты оксидных кристаллов. *Журнал неорганической химии*. 2002. Т. 47, № 5. С. 738-747.

25. Воробьев Ю. П. Гончаров О. Ю., Фетисов Ю. Б. Оценка концентрации точечных дефектов в  $Y_3Fe_5O_{12}$  и других редкоземельных ферритахгранатах. *Кристаллография*. 2000. Т.45, №6. С.1053 – 1057.

26. Ломако И.Д., Дутов А. Г. Влияние нарушений стехиометрии и технологических примесей на структурные свойства и поглощение в ИК диапазоне кристаллов  $Y_3Fe_5O_{12}$ . *Кристаллография*. 2002. Т.47, №1. С.128–132.

27. Воробьев Ю.П. Метод определения нестехиометрии и оксидных эпитаксиальних пленок соструктурой граната. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2004. Т.26, №1. С. 27 – 34.

28. Фридель Ж. Дислокации. Москва: Мир, 1967. 627 с.

29. Иденбом В.Л., Никитенко В.И., Милевский Л.С. Поляризационнооптический анализ дислокационной структуры кристалла. *ФТТ*. 1962. V. 4, № 1. C. 231-235.

30. Mateika D. Substrates for epitaxial garnet layers: crystal growth and quality. Chapter 2. *Current Topicsin Materials Science*. 1984. V. 11. P. 151-239.

31. Stacy W. T., Pistorius J. A., Janssen M. M. Helical Growth Defectsin Gadolinium-Gallium Garnet. J. Cryst. Growth. 1974. V. 22, № 1. P. 37-43.

32. Иванов И.А., Маркова Т.И., Соловкина О.М. Источники дислокаций в монокристаллах ГГГ. Электронная техника. Сер. Материалы. Вып. 1222. 1987.

33. Matthews J. W., Klokholm E, Plaskett T. S. Dislocationsin Gadolinium Gallium Garnet (Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>): III. Nature of Prismatic Loops and Helical Dislocations. *IBM J. Res. DEVELOP*. September (1973). P. 426-428.

34. Kroupa F. Dislocatio dipoles and dislocation loops. *Journal de physique Colloque*. 1966. T. 27, № 7. P. 3-154.

35. Гевик В.Б., Новіков С.М., Федорцов Д.Г., Фодчук І.М. Х-променева топографія дислокаційних петель у кристалах кремнію. *Науковий вісник* Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. 2005. Випуск 237. С. 25-35.

36. Chaudhari P. Defects in Garnets Suitable for Magnetic Bubble Domain Devices. *IEEE Trans. Magn.* 1972. V 8, № 4. P. 333-339.

37. Seitz F. The Plasticity of Silicon and Germanium. *Phys. Rev.* 1952. V. 88, No4. P.722-724.

38. Физическое материаловедение: учебник для вузов: в 6 т. / под ред. Б.А. Калина. М.: МИФИ, 2007. Т. 1. *Физика твердого тела*. 636 с.

39. Эшенфельдер А. Физика и механика циллиндрических магнитных доменов. М.: Мир, 1983. 496 с.

40. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 320 с.

41. Бержанский В. Н., Евстафьев И. И., Кокоз В. Л. и др. Электрическая гетерогенность ионно-имплантированных феррит-гранатовых структур. *Письма в ЖТФ*. 1988. Т. 14, № 1. С. 80-82.

42. Абдрашидов В. Г., Рыжов В. В. Расчет температуры мишени при ионной имплантации. *Поверхность*. 1993. №2. С. 106 – 108.

43. Gerard P. Ion implantation in magnetic garnet. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B.* 1987. V. 19-20. P. 843 - 850.

44. Marest G., Perez A., Ponthenier J. L. et al. Mossbauer study of  $H^+$  and  $Ne^+$  implanted YIG. J. Appl. Phys. 1984. V. 85, No 6. P. 2560 - 2562.

45. Hausen P., Heitman H., Smith P. H. Nuclear tracks in ion implanted garnet films. *J. Phys. Condens. Mat.* 1982. V. 26, № 7. P. 3539-3546.

46. Kolleve D., Wielunski L. S, Jin H. S. et al. Comparison of strain and demage profiles indused by implantation of  $Xe^+$ ,  $Ne^+$  and  $H_2^+$  ions in yttrium iron garnet. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B.* 1984. V. 2. P. 729 - 732.

47. Kornilios N., Marest G., Peres A. et al. Medium and high dose iron implanttation in various garnet. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B.* 1987. V. 19-20. P. 860 - 864.

48. Costantini J., Brisard F., Autissier L. et al. Study of the amorphization of ion irradiated yttrium-iron garnet by high resolution diffraction techniques. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1993. V. 26, No 4. P.57-61.

49. Ионная имплантация и лучевая технология / под ред. Дж. С. Вильямса, Дж. М. Поута. К.: Наукова думка, 1988. 360 с.

50. Комаров Ф. Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. 216 с.

51. Немошкаленко В. В., Остафийчук Б. К., Олейник В. А. та інш. Степень структурного и магнитного разупорядочения в феррит-гранатовых пленках, имплантированных ионами бора. *ФТТ*. 1990. Т. 32, №3. С. 707–713.

52. Остафийчук Б. К., Олейник В. А., Пылыпив В. М. и др. Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок железо-иттриевого граната. Препринт АН УССР Ин-т металлофизики. 1991. 70 с.

53. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.

54. Кашкаров П. К. Образование точечных дефектов в полупроводниковых кристаллах. *Соросовский образовательный журнал.* Физика. 1999. № 1. С. 105-112.

55. Двуреченский А. В., Каранович А. А., Рыбин А. В. Механизм дефектообразования в кристаллах при неупругом торможении высокоэнергетических ионов. ЖЭТФ. 1995. Т. 107, № 2. С. 493-503.

56. Cai D., Gronbech-Jensen N., Snell C. M. et al. Phenomenological electronic stopping-power model for molecular dynamics and Monte Carlo simulation of ion implantation into silicon. *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. P. 17147.

57. Остафійчук Б. К., Федорів В. Д., Коцюбинський В. О. та ін. Механізми дефектоутворення в монокристалічних плівках залізо-ітрієвого гранату при іонній імплантації легкими іонами. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2003. Т. 4, № 1. С. 112-117.

58. Остафійчук Б. К., Федорів В. Д., Яремій С. І. та ін. Механізми дефектоутворення при імплантації монокристалів ГГГ іонами *B*<sup>+</sup> та *He*<sup>+</sup>. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008. Т. 30, № 9. С. 1215-1227.

59. Клингер М. И., Лущик Ч. Б., Машовец Т. Л. и др. Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений. УФН. 1985. Т. 147, №. 3. С.523-558.

60. Остафийчук Б. К., Федорив В. Д., Кравец В. И., Василишин Б. В. Структура приповерхносного слоя феррит-гранатовой пленки, имплантированной ионами бора. *Металлофизика и новейшие технологи*. 1995. Т. 17, № 2. С. 67-72.

61. Остафийчук Б. К., Ткачук В. М., Ворончак О. М. О возможном механизме аморфизации поверхности феррит-гранатовых пленок вследствие

ионной имплантации. *Металлофизика и новейшие технологии*. 1994. Т. 16, № 8. С. 51-54.

62. Balestrino G., Lagomarsino S., Milani E., Gerard P., Tucciarone A. Reconstruction mechanism in ion implanted yttrium iron garnet films. *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63, № 8. P. 2751-2755.

63. Яремій І. П. Рентгенодифрактометричне дослідження приповерхневих шарів монокристалічних плівок ЗІГ, імплантованих іонами *B*<sup>+</sup>. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2003. Т. 4. № 3. С. 451-455.

64. Ostafiychuk B. K., Fedoriv V. D., Yaremiy I. P. et al. Implantation of single crystalline iron garnet thin films with He<sup>+</sup>, B<sup>+</sup> and Si<sup>+</sup> ions. *Physica Status Solidi (A)* 208. 2011. No. 9. P. 2108-2114.

65. Качурин Г. А., Придачин Н. Б., Смирнов Л. С. Отжиг радиационных дефектов импульсным лазерным облучением. *ФТП*. 1975. Т. 9, №. 7. С.1428-1429.

66. Двуреченский А. В., Качурин Г. А. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М.: Наука, 1982. 208 с.

67. Мирзоев Ф.К., Панченко В. Я., Шелепин Л.А. Лазерное управление процессами в твердом теле. *УФН*. 1986. Т. 166, № 1. С.3-33.

68. Сеченов Д. А. Моделирование нагрева полупроводниковых структур лазерным излучением. *ФиХОМ*. 1995. №4. С.109-113.

69. Brugger K. Exact solution for the temperature rise in laser heated slab. *J.Appl.Phys.* 1972. V. 43, № 2. P. 577-583.

70. Ready J. F. Effects, due to absorption of laser radiation. *J.Appl.Phys.* 1965. V. 36, № 2. P. 462-468.

71. Смирнов Л. С., Нидаев Е. В. Импульсный отжиг. Проблемы и достижения. Электрон. техн. 1981. Т. 148, № 5. С. 50-59.

72. Хайбуллин И. Б., Смирнов Л. С. Импульсный отжиг полупроводников. Состояние проблемы и нерешенные вопросы. *ФТП*. 1985. Т. 19, № 4.
С. 569-591.

73. Воронков В. П., Гурченок Г. А. Диффузия примеси в полупроводниках при импульсном лазерном отжиге. *ФТП*. 1990. Т.24, № 10. С. 1831-1834. 74. Будзуляк И. М., Данилевич О. И., Збыковская Н. И. и др. Перераспределение примеси в бинарных полупроводниках под действием лазерного излучения. Изд. АН СССР. Сер. Физ. 1985. Т.49, № 4. С. 765-768.

75. Смирнов Л. С. Физические процессы в облученных полупроводниках. Новосибирск: Наука, 1977. 256с.

76. Готра З. Ю., Осередко С. А., Бобицкий Я. В. Импульсный лазерный отжиг ионно-имплантированных полупроводниковых материалов. *Зарубежная* электронная техника. 1983. № 6. С. 3-77.

77. Остафійчук Б. К., Будзуляк І. М., Соловко Я. Т. та ін. Лазерне опромінення імплантованих Ві-заміщених ФГП. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004. Т.5, №3. С.493-497.

78. Єфанов О. М., Кладько В. П., Мачулін В. Ф., Молодкін В. Б. Динамічна дифракція Х-променів у багатошарових структурах. К.: Наукова думка, 2008. 220 с.

79. Молодкин В. Б., Низкова А. И., Шпак А. П. идр. Дифрактометрия наноразмерных дефектов и гетерослоев кристаллов. К.: Академпериодика, 2005. 358 с.

80. Holy V., Pietsch U., Baumbach T. Higt-Resolution *X*-Ray Skattering from Thin Films and Multilayers. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 253 p.

81. Рентгенодифракционная диагностика упруго-напряженного состояния наногетероструктур / под.ред. Карамурзова Б. С., Хапачева Ю. П. Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет. 2008. 205 с.

82. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Ренгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994. 328 с.

83. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.

84. Федорів В.Д., Яремій І.П., Райтер П.М. та ін. Система автоматизованого керування рентгенівським дифрактометром типу ДРОН. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні матеріали. 2011. № 1. С. 90-93. 85. Беляев Ю.Н., Гуделов В.М., Колпаков А.В., Кузнецов Г.Ф., Кузьмин Р.Н. Рентгеновская дифракция на поверхностных слоях гетероструктур. *Поверхность*. 1984. № 3. С. 60-67.

86. Кон В. Г., Прилепский М. В., Суходрева И. М. Простой метод определения структуры нарушенного поверхностного слоя монокристаллов из рентгенодифракционных данных. *Поверхность*. 1984. Т. 11. С. 122-128.

87. Molodkin V. B., Olikhovskii S. I., Kislovskii E. N. et al. Bragg diffraction of X-rays by single crystals with large microdefects. I. Generalized dynamical theory. *Phys. Stat. Sol. B.* 2001. V. 227, № 2. P. 429-447.

88. Olikhovskii S. I., Molodkin V. B., Kislovskii E. N. et al. Bragg diffraction of X-rays by single crystals with large microdefects. II. Dynamical diffuse scattering amplitude and intensity. *Phys. Stat. Sol. B.* 2002. V. 231, № 1. P. 199-212.

89. Олиховский С. И., Молодкин В. Б., Кисловский Е. Н. и др. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в ионно-имплантированных кристаллах. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2005. Т. 27, № 5. С. 653-675.

90. Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. К.: Наукова думка, 1983. 407 с.

91. Dederics P. H. Effect of defect clustering on anomalous x-ray transmission. *Physical review B*. 1970. V. 1. № 4. P. 1306-1317.

92. Молодкин В. Б., Шпак А. П., Ковальчук М. В. и др. Многопараметрическая кристаллография на основе многообразности картины многократного рассеяния брэгговских и диффузных волн (метод стоячих диффузных волн). *УФН*. 2011. Т. 181, № 7. С. 681-712.

93. Кисловський Є. М., Оліховський С. Й., Молодкін В. Б. та ін. Визначення рентгенодифракційних параметрів монокристалів гранатів по кривих дифракційного відбиття. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2005. Т. 27, № 2. С. 217-231.

94. Пинскер З. Г. Рентгеновская кристалооптика. М.: Наука, 1982. 390 с.

95. Оліховський С. Й., Кисловський Є. М., Молодкін В. Б. та ін. Диференційна рентгенівська дифракційна діагностика складної дефектної структури в

монокристалах кремнію. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2000. Т. 22, № 6. С.3-19.

96. Яремій І. П., Остафійчук Б. К., Томин У. О., Яремій С. І., Повх М. М. Ефекти анізотропії в орієнтації призматичних дислокаційних петель і дископодібних кластерів у статистичній динамічній теорії розсіяння Х-променів. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2019. Т. 41, № 6. С. 699-715.

97. Остафійчук Б. К., Яремій І. П., Томин У. О. та ін. Вплив системи імплантаційно-індукованих дефектів на структурні, магнітні та морфологічні характеристики приповерхневих шарів ФГП за умови врахування ефектів анізотропії. *Науковий вісник Чернівецького національного університету імені* Юрія Федьковича. Серія: фізика, електроніка. 2014. Т. 3, № 1. С. 37-49.

98. Ion beam applications in surface and bulk modification of insulators. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2008. 112 p.

99. Ковальчук М. В., Кон В. Г., Лобанович Э. Ф. Измерение малых деформаций в тонких эпитаксиальных пленках кремния методом фотоэлектронной эмиссии, возбужденной стоячей рентгеновской волной. *Физика твердого тела.* 1985. Т. 27, № 11. С.3379-3387.

100. Speriosu, V. S., Wilts, C. H. X-ray rocking curve and ferromagnetic resonance investigations of ion-implanted magnetic garnet. *Journal of Applied Physics*. 1983. V. 54, No6. P. 3325-3343.

101. Kyutt R. N., Petrashen P. V., Sorokin L. M. Strain profils in Ion-doped silicon obtained from X-ray rocking curves. *Phys. Stat. Sol. A.* 1980. V. 60, № 2. P. 381-389.

102. Speriosu V. S. Kinematical X-ray diffraction in non-uniform crystalline films: Strain and damage distributions in ion-implanted garnets. *J. Appl. Phys.* 1981.
V. 5, № 10. P. 6094-6103.

103. Vartanyants I. A., Kovalchuk M. V. Theory and applications of x-ray standing waves in real crystals. *Reports on Progress in Physics*. 2001. Vol. 64, № 9. P. 1009–1084.

104. Пунегов В.И. Длина корреляции в статистической теории рентгеновской дифракции на одномерно искаженных кристаллах с дефектами. І. Модель дискретно-слоистой структуры. *Кристаллография*. 1996. Т.41, №1. С. 23-30.

105. Shreeman P. K. Dunn K. A., Novak S. W., Matyi R. J. Modified statistical dynamical diffraction theory: analysis of model sige heterostructures. *Journal of Applied Crystallography*. 2013. Vol. 46, № 4. P. 912–918.

106. Molodkin V. B., Kovalchuk M. V., Shpak A. P. et al. Diffuse Scattering and the Fundamental Properties of Materials. Momentum Press: New Jersey. 2009. 401 p.

107. Molodkin V. B., Olikhovskii S. I., Kislovskii E. N. et al. Dynamical theory of X-ray diffraction by multilayered structures with microdefects. *Phys. Status Solidi* (*A*). Vol. 204. Issue 8 August. 2007. P. 2606-2612.

108. Lagomarsino S., Giannini C., Guagliardi A. et al. An automatic analysis of strain-depth profile in X-ray microdiffraction. *Phys. B: Condens. Matter.* 2004. 353, № 1-2. P. 104-110.

109. Yaremiy I., Yaremiy S., Fedoriv V., Vlasii O., Lucas A. Developing and programming the algorithm of refinement of the crystal structure of materials with possible isomorphous substitution. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 5, N 5 (95). P. 61-67.

110. Подоров С. Г., Пунегов В. И. Решение обратной задачи динамической дифракции на неоднородных кристаллах методом итераций. *Журнал технической физики*. 1999. Т. 69, вып. 3. С. 39-42.

111. Liubchenko O. I., Kladko V. P., Gudymenko O. Yo. Modeling of X-ray rocking curves for layers after two-stage ion-implantation. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2017. V. 20, N 3. P. 355-361.

112. Lomov A., Shcherbachev K., Chesnokov Y., Kiselev D. The microstructure of Si surface layers after plasma-immersion He<sup>+</sup> ion implantation and subsequent thermal annealing. *J. Appl. Cryst.* 2017. V. 50. P. 539-546,

113. Boullea A. Debelleb Strain-profile determination in ion-implanted single crystals using generalized simulated annealing. *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43, P. 1046-1052.

114. Olikhovskii S. I., Molodkin V. B., Skakunova O. S. et al. Dynamical Xray diffraction theory: characterization of defects and strains in as-grown and ionimplanted garnet structures. *Physica Status Solidi (B)*. 2017. Vol. 254, No. 7. P. 1600689.

115. Коновалов О. М., Костына М. Б., Пузиков В. М., Балова О. П. Эпитаксиальное выращивание пленок ЖИГ из раствора в расплаве. В кн. Магнитные пленки. Минск, 1974. С.278–282.

116. Linares R. C., Sloan E. D. Epitaxial growth of narrow linewidth yttrium iron garnet film *J. Cryst.Growth.* 1974. V.27, No 2. P.249–252.

117. Blank S. L., Nielsen J. W. The Growth of Magnetic Garnets by Liquid Phase Epitaxy. *Journ. Cryst. Growth.* 1972. Vol. 17. P.302-311.

118. Чани В. И. Эмпирическое правило распределения компонентов при кристаллизации сложных феррогранатов в растворах-расплавах. *ЖТФ*. 1986. Т.56, Вып. 1. С. 193–196.

119 Kinchin G. H., Pease R. S. Displacement of Atoms in Solid by Radiation. *Reports on Progress in Physics*. 1955. Vol. 18, No. 4. P. 590-615.

120. Matkowski A. O., Sugak D. Yu, Ubizskii S. B., Kityk I. V. Spectroscopy and radiation defects of the Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals. *Opto-Electronics Review*. 1995. Vol. 3, No 2. P. 41-53.

121. Довгый Я.О., Китык В. И., Матковский А.О и др. Квантовомеханический подход к образованию дефектных состояний в гадолиний-галлиевых гранатах. *ФТТ*. 1992. Т. 34, № 4. С. 1078-1087.

122. Gary S. Was *Fundamentals of Radiation Materials Science*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007. 827 p.

123. Коцюбинський В.О., Пилипів В.М., Остафійчук Б.К. та ін. Моделювання та діягностика пошкоджень і деформацій у кристалі Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> після імплантації йонів F<sup>+</sup>. *Успіхи фізики металів*. Т. 15, №. 3. С. 121-143.

124. M. Nastasi, J. W. Mayer, and J. K. Hirvonen, Ion–Solid Interactions: Fundamentals and Applications (Cambridge: Cambridge University Press: 1996). 125. Komenou K., Hirai J., Asama K., Sakai M. Crystalline and magnetic properties of ion – implanted layer in bulble garnet films. *J. Appl. Phys.* 1978. Vol. 49, No. 12. P. 5806-5822.

126. Кошкин В. М. Зоны неустойчивости и короткоживущие дефекты в физике кристаллов. *Физика низких температур*. 2002. Т. 28, № 8/9. С. 963–977.

127. Остафійчук Б. К., Федорів В. Д., Коцюбинський В. О. та ін. Термостимульоване відновлення кристалічної структури розвпорядкованих імплантацією легкими іонами приповерхневих шарів епітаксійних плівок зі структурою гранату. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004. Т. 5, № 4. С. 722-730.

128. Башкиров Ш. Ш., Ивойлов Н. Г., Романов Е. С. Влияние ионной имплантации на свойства нарушенного слоя феррогранатовых ЦМД пленок. Физика твердого тела. 1985. Т. 27, №. 9. С. 2853-2856.

129. Eymery J. P., Fnidiki A. Laboratoire Formules analytiques pour le calcul du profil d'ions implantes. *Revue Phys. Appl.* 1988. № 23. P. 925-932.

130. Молодкін В. Б., Оліховський С. Й., Шелудченко Б. В. та ін. Анізотропна модель динамічної трикристальної Брегт-дифрактометрії монокристалів з дефектами. Когерентна і дифузна складові динамічної картини розсіяння. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008. Т. 30, № 9. С. 1173-1188.

131 Молодкін В. Б., Оліховський С. Й., Шелудченко Б. В., Лень Є. Г., Когут М. Т. Анізотропна модель динамічної трикристальної Ляве-дифрактометрії структурної досконалості кристалічних виробів нанотехнологій. І. Когерентна складова динамічної картини розсіяння. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2008. Т. 6, № 3. С. 785-806.

132 Молодкін В. Б., Оліховський С. Й., Шелудченко Б. В., Лень Є. Г., Когут М. Т. Анізотропна модель динамічної трикристальної Ляве-дифрактометрії структурної досконалості кристалічних виробів нанотехнологій. II. Дифузна складова динамічної картини розсіяння. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2008. Т.6, № 3. С. 807- 827.

133. Яремій І. П., Томин У. О., Уманців (Повх) М. М. Врахування ефектів анізотропії в орієнтації дископодібних кластерів при розрахунку

кристалографічних параметрів. *Фізика. Електроніка. Електротехніка:* матеріали науково-технічної конференції. Суми, 2013. С. 69.

134. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.

135. Даценко Л. И., Молодкин В. Б., Осиновский М. Е. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами. К.: Наукова думка, 1988. 200 с.

136. Сидоренко С. І., Барабаш Р. І. Сучасний рентгеноструктурний аналіз реальних кристалів. К.: Наукова думка, 1997. 367 с.

137. Eshelby J.D. The Continuum Theory of Lattice Defects. *Solid State Physics*. 1956. V. 3. P. 79-144.

138. Ostafiychuk B. K., Umantsiv (Povkh) M. M., Yaremiy I. P. et al. Taking into Account the Orientation of Disc-Shaped Clusters in the Static Debye-Waller Factor Calculation. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. *Materials of the XV International Conference ICPTTFN-XV*. Ivano-Frankivsk, 2015. P. 372.

139. Ostafiychuk B. K., Yaremiy I. P., Tomyn U. O., Yaremiy S. I., Umantsiv (Povkh) M. M. Calculation of the static Debye-Waller factor considering anisotropic effects. *Physics and Technology of thin films and nanosystems: Materials of the XIV International Conference ICPTTFN-XIV.* Ivano-Frankivsk, 2013. P. 571.

140. Молодкин В. Б., Тихонова Е. А. Влияние диффузного рассеяния на эффект Бормана // ФММ. 1967. Т. 24, № 3. С. 385.

141 Немошкаленко В. В., Молодкин В. Б., Кисловский Е. Н. и др. Интегральная трехкристальная рентгеновская дифрактометрия монокристаллов с микродефектами. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2000. Т. 22, № 2. С. 42-50.

142 Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. Москва, Высшая школа, 1983. 144 с.

143. Yaremiy I. P., Povkh M. M., Kotsyubynsky V. O. et al. Aging Processes in Films of Iron-Yttrium Garnet Implanted by Boron Ions. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. V. 20, № 1. P. 56-62. 144. Yaremiy I. P., Tomyn U. O., Yaremiy S. I., Umantsiv (Povkh) M. M. Complex Radiation Defects Orientation in Ion-Implanted Layers of Garnet Single Crystals. *Proceedings of the XIVth International Young Scientests conference on Applied Physics*. Kyiv, 2014. P. 238-239.

145. Yaremiy I., Yaremiy S., Povkh M. et al. X-ray diagnostics of the structurer of nearsurface layers of ionimplanted monocrystalline materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 6, N 12 (96). P. 50-57.

146. Остафійчук Б.К., Яремій І.П., Яремій С.І., Томин У.О., Уманців (Повх) М.М. Аналіз дефектної структури іонно-імплантованих шарів монокристалічних матеріалів *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 4. – С. 883-889.

147. Yaremiy I. P., Yaremiy S. I., Povkh M. et al. Aging Processes in Films of Iron-Yttrium Garnet Implanted by  $He^+$ ,  $B^+$  and  $F^+$  Ions / XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Abstract book. Ivano-Frankivsk, 2019. P. 272.

148. Kaladzedze L. Influence of Implantation on the Magneto-Optical Properties of Garnet Surface. *Trans. Magn.* 2008. Vol. 44, № 11. P. 3293-3295.

149. Физическое материаловедение: учебник для вузов: в 6 т. / под ред. Б.А. Калина. М.: МИФИ, 2007. Т. 1. *Физика твердого тела*. 636 с.

150. Fritzsche C. R. A simple method for the calculation of energy deposition profiles from range data of implanted ions. *Applied Physics*. 1977. Vol. 12, No 4. P. 347-353.

151. Nesterets Ya. I., Punegov V. I. The statistical kinematical theory of X-ray diffraction as applied to reciprocal space mapping. *Acta Cryst. A.* 2000. V. 56. P. 540-548.

152. Kaganer V. M., Koller R., Schmidbauer M. et al. X-ray diffraction peaks due to misfit dislocations in heteroepitaxial structures. *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55, No 55. P. 1793-1810.

153. Heinke H., Moller M., Hommel D. et al. Relaxation and mosaicity profiles in epitaxial layers studied by high resolution X-ray diffraction. *J. Cryst. Growth.* 1994. V 135, No 1-2. P. 41-52. 154. Ostafiychuk B. K., Yaremiy I. P., Yaremiy S. I., Fedoriv V. D., Tomyn U. O., Umantsiv (Povkh) M. M. et al. Modification of the Crystal Structure of Gadolinium Gallium Garnet by Helium Ion Irradiation. *Crystallography Reports*. 2013. Vol. 58, № 7. P. 1017-1022.

155. Яремій І. П., Томин У. О., Уманців (Повх) М. М., Кравець В. І. Вплив імплантації іонами гелію на форму елементарної комірки у приповерхневих шарах монокристалів ГГГ. *Фізична інженерія поверхні*. 2013. Т. 11, № 2. С. 237-242.

156. Яремій І. П., Томин У. О., Уманців (Повх) М. М., Кравець В. І. Трансформація елементарної комірки в приповерхневих шарах монокристалів ІПТ після імплантації іонами *He*<sup>+</sup>. *Сучасні напрямки теоретичних і прикладних досліджень 2013*. Одеса, 2013. С. 60-63.

157. Остафійчук Б. К., Яремій І. П., Яремій С. І., Федорів В. Д., Уманців (Повх) М. М. та ін. Структурні зміни в імплантованих іонами Не<sup>+</sup> монокристалах ІІТ в процесі природного старіння. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2013. Т. 35, № 10. С. 1333-1345.

158. Вавилов В. С., Челядинский А. Р. Ионная имплантация примесей в монокристаллы кремния: эффективность метода и радиационные нарушения. Успехи физических наук. 1995. Т. 165, № 3. С. 347-358.

159 Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М.: Мир, 2002. – 376 с.

160. Остафійчук Б. К., Яремій І. П., Кравец В. І. та ін. Вплив кристалічної структури епітаксійних плівок ЗІГ на профілі деформації. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. Т. 7, № 3. С. 436-441.

161. Родриг Г.П. Этапы развития ферритовой апаратуры диапазона СВЧ. *ТИИЭР*. 1988. Т.76, №2. С. 29-50.

162 Остафійчук Б.К., Федорів В.Д., Яблонь Л.С. та ін. Залежність ступеня деформації LaGa-заміщених ферит-гранатових плівок від дози іонної імплантації. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2002. Т. 3, № 4. С. 687-692.

163. Кирсанов В. В. Радиационные дефекты и связанные с ними эффекты. *Соросовский образовательный журнал.* 2001. Т. 7, № 10, С. 88-94. 164. Горелик С. С., Дашевский М. Я Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 576 с.

165. Трушин Ю. В. Радиационные процессы в многокомпонентных материалах (теория и компьютерное моделирование). СПб: ФТИ им. Иоффе, 2002. 115 с.

166. Козлов А. В. Действие нейтронного облучения на металлы при различных температурах и возможность самоорганизации протекающих при этом процессов. *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 2006. Т. 37, № 4, С. 1110-1150.

167. Ванина Е. А., Салмашова Е. М. Модель взаимодействия дислокаций в керамических материалах после нейтронного облучения. *Моделирование систем*. 2006. Т. 12, №2. С. 3-7.

168. Джафаров Т. Д. Радиационно-стимулированая диффузия в полупроводниках. М.: Энергоиздат, 1991. 288 с.

169. Коцюбинський В. О., Немошкаленко В. В., Остафійчук Б. К. та ін. Кінетика відпалу радіаційних дефектів в епітаксійних плівках залізо-ітрієвого гранату. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2001. Т. 23, № 11. С. 1455-1464.

170. Donnerberg H., Catlow C. R. A. Atomistic computer simulations of yttrium iron garnet as an approach to studying its defect chemistry: Extrinsic defects. *Phys. Rev. B*, 1994. V. 50, No. 2. P. 744.

171. Donnerberg H., Catlow C. R. A. Atomistic computer simulations of yttrium iron garnet (YIG) as an approach to materials defect chemistry. I. Intrinsic defects. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1993. V 5, No 8. P. 2947.

172 Yaremiy S.I., Povkh M.M., Burdiak V.R. et al. Simulation of ion implantation and diffusion processes in garnets. International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Abstract book. Ivano-Frankivsk: Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. 2019. P. 376.

173. Кошкин Л. И., Федулова И. И. Влияние лазерного отжига на эффект Фарадея и магнитные свойства пленок феррита Lu<sub>1,8</sub>Bi<sub>1,2</sub>Fe<sub>3,8</sub>Ga<sub>1,2</sub>O<sub>12</sub>. *Микроэлектроника*. 1988. Т.17. Вып.4. С.374-377. 174. Фистуль В. И., Павлов А. М. Лазерная имплантация примесей в кремний. *Физика и техника полупроводников*. 1983. №17. Вып.5. С.854-858.

175. Остафійчук Б. К., Будзуля І. М., Яремій І. П., Яблонь Л. С. Структурні перетворення в La, Ga – заміщених ФГП, обумовлені дією лазерного опромінення. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т.9, №1. С. 19-23.

176. Ostafiychuk B. K., Yaremiy I. P., Yaremiy S. I., Povkh M.M. et al. Aging Processes in Implanted Fluorine Ions and Laser Irradiated Films of LaGa: YIG. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. V. 20, № 2. P. 209-214.

177. Хайбуллин И. Б., Штырков Е. И., Зарипов М. М. и др. Отжиг ионнолегированных слоев под действием лазерного излучения. М.: ВИНИТИ. Деп. №2661-74. 32 с.

178. Marquardt C. L., Giuliani J. F., Fraser F. M. Observation of Impurity Migration in Laser-Damaged Junction Devices. *Rad. Eff.* 1974. Vol.23. №2. P.135-139.

#### **ДОДАТКИ**

#### Перелік публікацій за темою дисертації

1. Ostafiychuk B. K., Yaremiy I. P., Yaremiy S. I., Fedoriv V. D., Tomyn U. O., **Umantsiv (Povkh) M. M.**, Fodchuk I. M., Kladko V. P. Modification of the Crystal Structure of Gadolinium Gallium Garnet by Helium Ion Irradiation. *Crystallography Reports*. 2013. Vol. 58, No. 7. P. 1017-1022.

2. Яремій І. П., Остафійчук Б. К., Томин У. О., Яремій С. І., **Повх М. М.** Ефекти анізотропії в орієнтації призматичних дислокаційних петель і дископодібних кластерів у статистичній динамічній теорії розсіяння Хпроменів. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2019. Т. 41, № 6. С. 699-715.

3. Остафійчук Б. К., Яремій І. П., Яремій С. І., Федорів В. Д., Уманців (Повх) М. М., Томин У. О., Скакунова О. С. Структурні зміни в імплантованих іонами Не<sup>+</sup> монокристалах І́ГІ́ в процесі природного старіння. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2013. Т. 35, № 10. С. 1333-1345.

4. Ostafiychuk B. K., Yaremiy I. P., Yaremiy S. I., **Povkh M.M.**, Yablon L.S., Budzulyak I.M. Aging Processes in Implanted Fluorine Ions and Laser Irradiated Films of *LaGa*:YIG. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. Vol. 20, No 2. P. 209-214.

5. Yaremiy I.P., **Povkh M.M.**, Kotsyubynsky V.O., Fedoriv V.D., Yaremiy S.I., Pashkovska R.I. Aging Processes in Films of Iron-Yttrium Garnet Implanted by Boron Ions. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2019. V. 20, No 1. P. 56-62.

6. Остафійчук Б.К., Яремій І.П., Яремій С.І., Томин У.О., Уманців (Повх) М.М. Аналіз дефектної структури іонно-імплантованих шарів монокристалічних матеріалів*Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 4. – С. 883-889.

7. Яремій І.П., Томин У.О., **Уманців (Повх) М.М.**, Кравець В.І. Вплив імплантації іонами гелію на форму елементарної комірки у приповерхневих шарах монокристалів ПП. *Фізична інженерія поверхні*. 2013. Т. 11, № 2. С. 237-242.

8. Yaremiy I., Yaremiy S., **Povkh M.**, Vlasii O., Fedoriv V., Lucas A. X-ray diagnostics of the structure of nearsurface layers of ionimplanted monocrystalline materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 6, No 12 (96). P. 50-57.

9. Yaremiy I. P., Yaremiy S. I., Povkh M. M., Fedoriv V. D., Pashkovska R.
I. Aging Processes in Films of Iron-Yttrium Garnet Implanted by He<sup>+</sup>, B<sup>+</sup> and F<sup>+</sup> Ions
/ XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Abstract book. Ivano-Frankivsk, 2019. P. 272.

10. Ostafiychuk B. K., **Umantsiv (Povkh) M. M.**, Yaremiy I. P., Tomyn U. O., Yaremiy S. I. Taking into Account the Orientation of Disc-Shaped Clusters in the Static Debye-Waller Factor Calculation. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of the XV International Conference ICPTTFN-XV*. Ivano-Frankivsk, 2015. P. 372.

11. Ostafiychuk B. K., Yaremiy I. P., Tomyn U. O., Yaremiy S. I., Umantsiv (Povkh) M. M. Calculation of the static Debye-Waller factor considering anisotropic effects. *Physics and Technology of thin films and nanosystems: Materials of the XIV International Conference ICPTTFN-XIV.* Ivano-Frankivsk, 2013. P. 571.

12. Yaremiy I. P., Tomyn U. O., Yaremiy S. I., **Umantsiv (Povkh) M. M.** Complex Radiation Defects Orientation in Ion-Implanted Layers of Garnet Single Crystals. *Proceedings of the XIVth International Young Scientests conference on Applied Physics*. Kyiv, 2014. P. 238-239.

13. Яремій І. П., Томин У. О., Уманців (Повх) М. М., Кравець В. І. Трансформація елементарної комірки в приповерхневих шарах монокристалів ІТТ після імплантації іонами *He*<sup>+</sup>. *Сучасні напрямки теоретичних і прикладних досліджень 2013*. Одеса, 2013. С. 60-63.

14. Яремій І. П., Томин У. О., **Уманців (Повх) М. М.** Врахування ефектів анізотропії в орієнтації дископодібних кластерів при розрахунку кристалографічних параметрів. *Фізика. Електроніка. Електротехніка: матеріали науково-технічної конференції*. Суми, 2013. С. 69.

# Відомості про апробацію результатів дисертації

XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2013);

XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2015);

XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2019),

XIVth International Young Scientists conference on Applied Physics (Kyiv, Ukraine, 2014);

Международной научно-практической конференции "Современные направления теоретических и прикладных исследований" (Одеса, Україна, 2013);

Научно-технической конференции "Физика, Электроника, Электротехника" (Суми, Україна, 2013).