УДК 544.227:544.542.122.3

С.І. Яремій

Кристалічна структура приповерхневих шарів монокристалів $Gd_3Ga_5O_{12}$, імплантованих йонами He^+

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

У роботі, використовуючи сучасні експериментальні методи дво- і трикристальної *X*-променевої дифрактометрії, та теоретичні підходи – узагальнену динамічну теорію розсіяння *X*-променів, проаналізовано закономірности перебудови кристалічної структури йонно-імплантованих приповерхневих шарів монокристалів ҐҐҐ у залежности від величини дози імплантації йонами He^+; проведено ідентифікацію основних типів ростових і радіяційних дефектів, та визначені їх кількісні характеристики. Показано, що основними типами складних радіяційних дефектів, які утворюються в приповерхневих шарах монокристалів ҐҐҐ при імплантації йонами He^+, є дислокаційні петлі, концентрація яких із ростом дози збільшується, а радіус зменшується.

Проаналізовано процеси, які відбуваються в приповерхневих імплантованих йонами He^+ шарах монокристалів ҐҐҐ при їх природному старінні. Показано, що процес природного старіння імплантованих йонами He^+ приповерхневих шарів монокристалів ҐҐҐ характеризується двома етапами, перший з яких супроводжується зростанням величини максимальної деформації, зміщенням профілів відносної деформації до поверхні та збільшенням радіусів дислокаційних петель, а другий – спаданням величини максимальної деформації, зміщенням профілів відносної деформації в глибину та зменшенням радіусів дислокаційних петель.

Встановлено, що стан приповерхневих порушених шарів у площині пластин імплантованих йонами He^+ монокристалів ҐҐҐ є повністю напруженим; при цьому деформація кристалічної ґратки у імплантованому шарі відбувається тільки у перпендикулярному до площини пластин напрямку. Показано вплив йонного опромінення на механічні властивости порушених приповерхневих шарів монокристалів ҐҐҐ.

Ключові слова: монокристали ґадоліній-ґалієвого ґранату, йонна імплантація, радіяційні дефекти, *X*-променева дифрактометрія, профілі відносної деформації.

S.I. Yaremiy

The Crystal Structure of Near-Surface Layers of $Gd_3Ga_5O_{12}$ Single Crystals Implanted by He^+ Ions

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

Using both the modern experimental methods of double-crystal and tricrystal *X*-ray diffractometry and the generalized dynamic theory of *X*-ray scattering the regularities of the crystal structure of ion-implanted near-surface layers of gadolinium-gallium garnet (GGG) single crystals depending on the dose implantation by He^+ ions are analysed in this paper; the main types of radiation defects are identified and their quantitative characteristics are determined too. It is shown that the main types of complex radiation defects formed in the surface layers of GGG single crystals at He^+ ion implantation are the dislocation loops, whose concentration increases with increasing of dose, and the radius decreases.

The processes occurring in near-surface layers of He^+-implanted GGG single crystals at their natural aging are analysed. It is shown that the natural aging process of He^+-implanted layers of GGG single crystals are characterized by two stages, the first of which was accompanied by increasing of maximum deformation (straing) and the second – its reduction.

It is determined that the state is completely strained in the plane of ion-implanted GGG single crystals. The effect of ion irradiation on their mechanical properties is shown.

Key words: GGG single crystals, ion implantation, radiation defects, *X*-ray diffractometry, straing profiles.

Стаття поступила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Монокристали гадоліній-галієвого гранату (ГГГ, $Gd_3Ga_5O_{12}$) широко використовуються як матеріял оптоелектронної техніки (хвилеводи, люмінофори для світлодіодів), так і в якости підкладок для ферит-гранатових плівок, які застосовуються в НВЧ-техніці, магнітооптиці, сенсорах магнітних полів. Вони є зручними модельними зразками із складним базисом для дослідження розподілу структурних дефектів (ростових, наведених післяростовою обробкою) в об'ємі та приповерхневих шарах монокристалів. Крім того, на відміну від гетероструктур (ферит-гранатових плівок), в яких розподіл дефектів та їх тип суттєво залежить від величини механічної напруги, в монокристалах ГГГ можна дослідити "чисті ефекти", які виникають в матеріялах із структурою гранату при їх модифікації.

Одним із перспективних методів впливу на приповерхневі шари монокристалів, з метою цілеспрямованого надання їм необхідних властивостей, є йонна імплантація, унікальні можливости якої пов'язані, насамперед, із нерівноважовим самим процесом, що дозволяє подолати принципові обмеження методів хеміко-термічної обробки. Особливістю йонної імплантації легкими йонами є можливість одержання матеріялів із різним ступенем деформації приповерхневих шарів при незначному руйнуванні структури матриці.

Структурні неоднорідности, зумовлені як ростовими так і радіяційно спричиненими дефектами, а також взаємодією між дефектами, мають визначальний вплив на властивости матеріялів. Крім того, наявність механічних напруг, наведених йонною імплантацією, сприяє процесам старіння, що призводить до зміни робочих параметрів елементів пристроїв у процесі експлуатації. Тому, вивчення зміни параметрів кристалів після їх модифікації та з часом, розуміння перебігу релаксаційних процесів, що відбуваються в приповерхневих шарах монокристалів, є необхідною передумовою отримання матеріялів із визначеними стабільними фізичними властивостями.

Для коректного опису параметрів дефектної підсистеми кристалів необхідно вибрати оптимальну модель дефектної структури. Також слід враховувати й те, що дефекти різних типів можуть бути взаємопов'язаними і по-різному впливати на хід структурних змін. Тому, проблема однозначного вибору домінуючих типів мікродефектів та побудови на їх основі моделей дефектної структури у кристалах ГГГ може бути розв'язана шляхом узагальнення усієї інформації про можливі структурні зміни в кристалах. Одним з експериментальних методів, які дають можливість це зробити, є високороздільна X-променева дифрактометрія.

Найбільш адекватний опис процесів розсіяння X-променів у монокристалах можливий засобами узагальненої динамічної теорії дифракції, за допомогою якої можна проводити аналізу як когерентної, так і дифузної складових розсіяння X-променів, визначати типи переважаючих структурних дефектів, їх концентрацію та розміри.

Незважаючи на значну кількість праць з дослідження монокристалів із структурою гранату, вказані підходи практично не використовувалися для аналізи дефектної підсистеми даних матеріялів та до модифікованих йонною імплантацією приповерхневих шарів у них. Відсутня інформація про процеси релаксації радіяційних дефектів у йонно-імплантованих шарах. Тому, визначення кількісних характеристик радіяційних дефектів та встановлення механізмів їх релаксації в монокристалах ГГГ має як практичне, так і наукове значення.

Аналітичний огляд літературних джерел, що висвітлює теоретичні та експериментальні аспекти досліджуваної тематики, показав на необхідність представлення будови елементарної комірки монокристалів із структурою гранату. Показано, що основними типами ростових дефектів, які виникають в ГГГ при їх вирощуванні методом Чохральського, є точкові дефекти, дислокації, включення чужорідних фаз. Післяростова обробка пластин монокристалів ГГГ призводить до появи на їх поверхні подряпин, виколів, ямок травлення. Проаналізовано вплив імплантації легких та важких йонів на кристалічну структуру гранатових матеріялів, а також викладено закономірности перебудови модифікованого йонною імплантацією приповерхневого шару.

Наявні в літературі дані про властивости йонно-імплантованих матеріялів із структурою гранату в більшости випадків стосуються магнітних характеристик, а дослідження кристалічної структури зазвичай обмежуються профілями відносної деформації. Практично відсутні літературні дані про еволюцію дефектної підсистеми йонно-імплантованого шару в процесі старіння. Тому є необхідність у визначенні кількісних характеристик радіяційних дефектів у монокристалах ГГГ та встановленні механізмів їх релаксації.

Таким чином, аналіз кристалічної структури монокристалів ГГГ, модифікованих імплантацією йонами He^+, є перспективним і актуальним завданням.

I. Мета і завдання дослідження

Основною метою роботи було вивчення кристалічної структури імплантованих йонами He^+ приповерхневих шарів монокристалів ГГГ, проведення ідентифікації основних типів радіяційних дефектів та визначення їх кількісних

характеристик, дослідження процесу релаксації радіяційних дефектів з часом.

Для досягнення даної мети вирішувалися наступні завдання:

1. Дослідити кристалічну структуру неімплантованих монокристалів ҐҐҐ.

2. Встановити основні типи дефектів кристалічної структури у імплантованих йонами He^+ приповерхневих шарах монокристалів ҐҐҐ.

3. Вивчити зміни механічних властивостей приповерхневих шарів монокристалів ҐҐҐ при їх модифікації шляхом імплантації йонами He^+.

4. Проаналізувати еволюцію радіяційних дефектів у процесі старіння при кімнатних температурах.

Об'єкт дослідження: структурні зміни в монокристалах ҐҐҐ, імплантованих йонами He^+.

Предмет дослідження: кристалічна структура приповерхневих шарів монокристалів ҐҐҐ, імплантованих йонами He^+, та її зміни у процесі старіння.

II. Методи та технології дослідження

Виконання вище вказаних завдань здійснювалося за допомогою комплексу X-променевих дифрактометричних методів (дво- та трикристальна дифрактометрія із різними методами сканування), математичної обробки експериментальних результатів X-променевих досліджень засобами узагальненої динамічної теорії розсіяння X-променів, моделювання процесу йонної імплантації, вимірювання мікротвердости та радіусів кривини пластин монокристалів.

Описано технологію отримання монокристалів ҐҐҐ, їх післяростової обробки та модифікації методом йонної імплантації. Звертаємо увагу на особливости методів дослідження та обробки експериментальних результатів.

Монокристалічні пластинки ґадолінійґалієвого ґранату з площиною зрізу (111), які досліджувалися у роботі, було отримано із буля, вирощеного методом Чохральського. Післяростова обробка монокристалів ҐҐҐ за допомогою механічного шліфування, механічного, хемікомеханічного та хемічного полірування забезпечила 14 клас шорсткости поверхні.

Імплантація йонів He^+ з енергією 100 кеВ у інтервалі доз $1\cdot10^{15}$ см$^{-2}$ – $1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ у монокристали ҐҐҐ проводилася на імплантаторі МРВ-202 фірми "Balzers" в режимі, що виключає каналювання.

Дослідження кристалічної структури неімплантованих монокристалів ҐҐҐ та йонноімплантованих приповерхневих шарів монокристалів ҐҐҐ проводилося методами дво- та трикристальної X-променевої дифрактометрії на установках ДРОН-2.0 (монохроматор ҐҐҐ) та високороздільному трикристальному дифрактометрі "X'Pert PRO MRD XL" (монохроматор Ge (220)) у бездисперсійній схемі з використанням $CuK_{\alpha 1}$ випромінювання.

Експериментальні КДВ, отримані від неімплантованих та імплантованих монокристалів ҐҐҐ, моделювалися із використанням узагальненої динамічної теорії розсіяння X-променів, яка дає можливість враховувати наявність у структурі дефектів різних типів.

При визначенні з експериментальних КДВ профілів відносної деформації в імплантованих йонами He^+ монокристалах ҐҐҐ неоднорідний приповерхневий шар розділявся на підшари, в кожному з яких вважалося, що усереднена по сукупности наявних дефектів деформація є постійна, а дефекти розподілені однорідно. Амплітуда когерентної складової розсіяння X-променів від непорушеної частини монокристалу обчислювалася за узагальненою динамічною теорією, а від порушеного шару – за рівняннями Такагі для дискретно-шаруватої структури.

Розрахунок теоретичних КДВ здійснювався із врахуванням наявности в порушеному шарі точкових дефектів і дислокаційних петель, а в непорушеній частині монокристалу крім точкових дефектів враховувалась наявність ростових мікродефектів (дислокаційних петель). Точкові дефекти моделювалися сферичними кластерами радіусом 0,5 нм.

III. Результати та обговорення

1. Аналіза результатів досліджень кристалічної структури неімплантованих та імплантованих йонами He^+ монокристалів ҐҐҐ показала, що експериментальні КДВ (відбивання (444) та (888)) з використанням $\omega/2\theta$ сканування по трикристальній схемі та ω сканування по дво- та трикристальній схемі (рис. 1) від неімплантованих монокристалів ҐҐҐ отримувалися на високороздільному X-променевому дифрактометрі "X'Pert PRO MRD XL".

Спроби наближення експериментальних КДВ теоретичними у припущенні існування сферичних чи дископодібних кластерів не були успішними. Також не були успішними наближення із введенням в модель дислокаційних петель тільки одних розмірів. Найкраще співпадання теоретичної та експериментальної КДВ (рис. 2) спостерігалося при наявности в неімплантованих монокристалах ҐҐҐ дислокаційних петель двох розмірів (табл. 1).

Адекватність вибраної моделі дефектної підсистеми підтверджується близкістю теоретичних та експериментальних КДВ, отриманих різними методами сканування та від різних рефлексів.

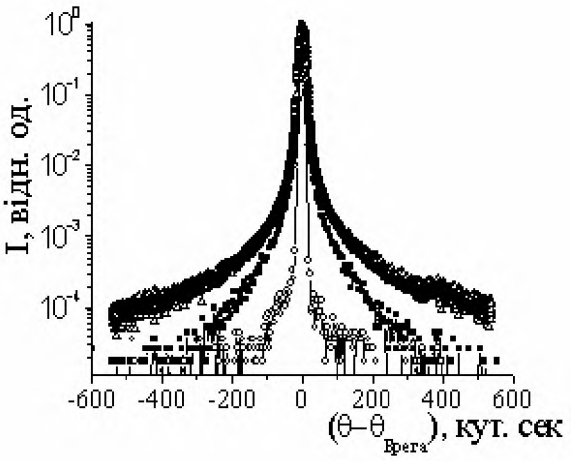

Рис. 1. Криві дифракційного відбивання (444):
Δ – ω-двокристальна схема,
○ – ω-трикристальна схема,
■ – ω/2θ-трикристальна схема.

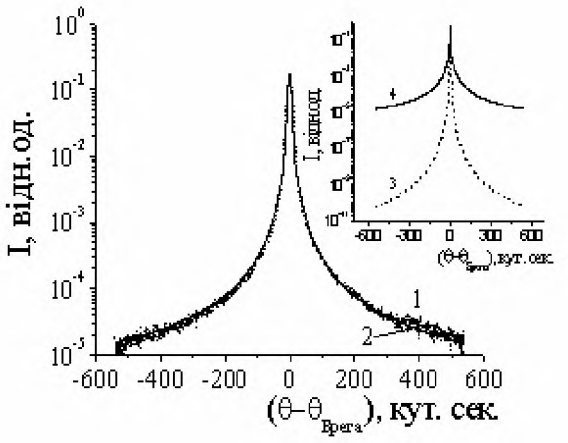

Рис. 2. Експериментальна (1) та теоретична [з урахуванням апаратного уширення] (2) КДВ (444) від пластини монокристалу ҐҐ. На вставці – когерентна (3) та дифузна (4) складові теоретичної КДВ.

Таблиця 1

Параметри дислокаційних петель у неімплантованих монокристалах ҐҐ

HKL	Радіус, нм	Концентрація, $см^{-3}$	Радіус, нм	Концентрація, $см^{-3}$
444	5,0	$1\cdot10^{15}$	600	$1{,}2\cdot10^{10}$
888	5,4	$1\cdot10^{15}$	590	$1{,}1\cdot10^{10}$

2. На КДВ, отриманих від імплантованих йонами He^+ монокристалів ҐҐ, крім інтенсивного піку від непорушеної йонною імплантацією частини монокристалу спостерігаються малоінтенсивні осциляції від розсіяних на приповерхневому деформованому шарі *X*-променів, що свідчить про зміни в кристалічній структурі приповерхневих шарів.

3. Розрахунок профілів відносної деформації здійснювався у припущенні його пропорційности профілю радіяційних дефектів (справедливо при низьких дозах опромінення), який, у свою чергу, можна представити сумою двох складових. Перша з них формується в результаті ядерних енергетичних втрат (описується асиметричною ґауссіяною), а друга – за рахунок електронних енергетичних втрат (описується спадною ґауссіяною). Тому, профіль відносної деформації у імплантованих легкими йонами приповерхневих шарах монокристалів ҐҐ задавався у вигляді суми асиметричної та спадної ґауссіян:

$$\frac{\Delta d}{d}(h)=\begin{cases}\left.\dfrac{\Delta d}{d}\right|_{n\max}\exp\left[-\left(\dfrac{h-R_{pn}}{w_{n1}}\right)^2\right] & \text{при } h<R_{pn}\\ \left.\dfrac{\Delta d}{d}\right|_{n\max}\exp\left[-\left(\dfrac{h-R_{pn}}{w_{n2}}\right)^2\right] & \text{при } h\geq R_{pn}\end{cases}+\left.\frac{\Delta d}{d}\right|_{e\max}\exp\left[-\left(\frac{h-R_{pe}}{w_e}\right)^2\right], \quad (1)$$

де h – відстань, яка відраховується від поверхні кристалу вглибину;

R_{pn} – точка об'єднання віток ґауссіян;

w_{n1}, w_{n2} і w_e – параметри ґауссіян, які характеризують їх ширину на піввисоті. Індекси *n* і *e* означають, що вказані параметри характеризують складові профілю відносної деформації, обумовлені ядерними та електронними енергетичними втратами йона-імплантанта відповідно.

4. Наявність структурних дефектів призводить до відхилень атомів від їхнього рівноважового положення у кристалічній ґратці, що відбивається на зменшенні інтегральної інтенсивности когерентної складової і описується статичним фактором Дебая-Валлера *L*. При розрахунках

теоретичних КДВ залежність статичного фактора E від глибини задавалася у вигляді:

$$E(h) = e^{-L(h)} = 1 - \left(\frac{\frac{\Delta d}{d}(h)}{\left.\frac{\Delta d}{d}\right|_{max}} \right)^2 k^2, \quad (2)$$

де k – коефіцієнт, який змінюється при наближенні теоретичної КДВ до експериментальної.

Використовуючи вище вказані функції та цілеспрямовано змінюючи їхні параметри за допомогою спеціально складеної програми обчислювалися профілі відносної деформації та статичних факторів.

5. Розраховані профілі відносної деформації у всьому досліджуваному інтервалі доз є однотипними (рис. 3). Зміна величини відносної максимальної деформації та відносної деформації на поверхні в інтервалі доз $1 \cdot 10^{15} – 6 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ (рис. 4) має лінійний характер, який порушується при більших значеннях доз опромінення, що свідчить про початок перекриття каскадів зміщених атомів. Товщина деформованого шару в монокристалах ГГГ з дозою незначно зростає (рис. 5), а положення максимальної деформації зміщується до поверхні. Екстремальне значення статичного фактора E (значення в ділянці максимальної відносної деформації) із ростом величини дози імплантації лінійно зменшується, причому для доз імплантації вище $6 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ ця лінійність порушується.

Моделювання теоретичної КДВ імплантованих зразків засобами узагальненої динамічної теорії розсіяння X-променів проводилося із врахуванням наявности дефектів (табл. 1) у неімплантованій частині монокристалічних пластин.

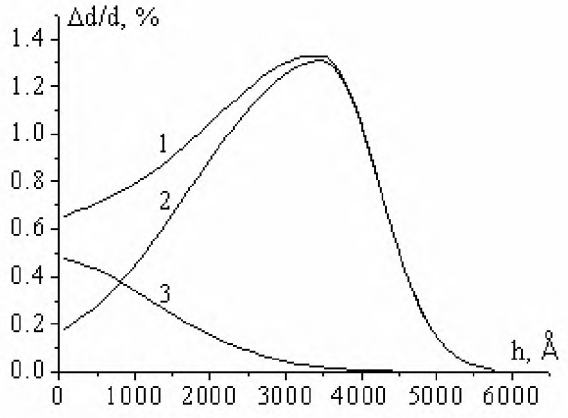

Рис. 3. Профіль відносної деформації (1) в приповерхневому шарі монокристалів ГГГ, імплантованих йонами He^+, та його складові, обумовлені ядерними (2) та електронними (3) енергетичними втратами йона-імплантанта (E=100 кеВ, $D = 4 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$).

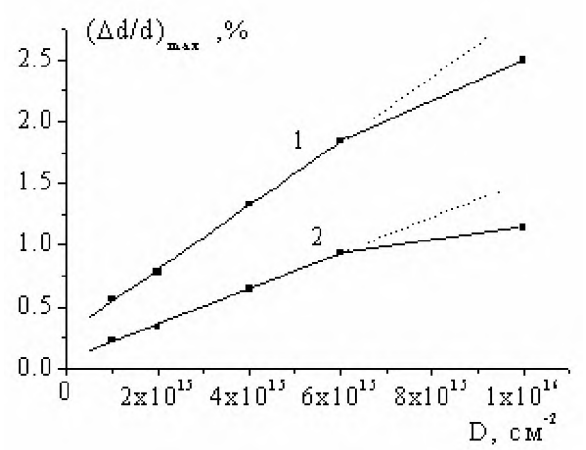

Рис. 4. Дозова залежність максимальної відносної деформації (1) та деформації на поверхні (2) монокристалів ГГГ, імплантованих йонами He^+ (E = 100 кеВ).

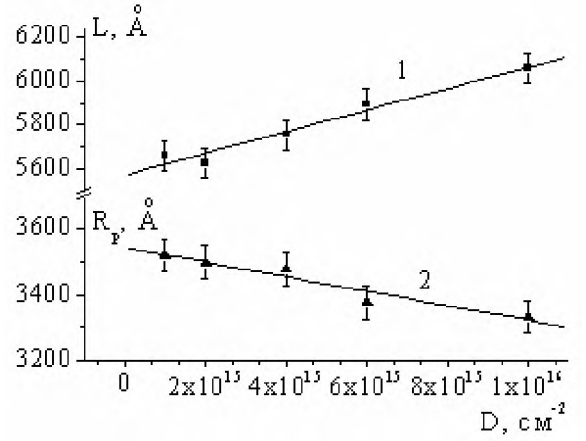

Рис. 5. Зміна товщини деформованого шару L (1) та положення максимальної деформації R_p (2) з дозою в імплантованих йонами He^+ монокристалах ГГГ.

6. Зважаючи на те, що при ω-скануванні з широкою щілиною перед лічильником у всій ділянці додаткової осциляційної структури КДВ фіксується як когерентне, так і дифузне розсіяння від приповерхневого порушеного шару, і їх розділення є практично неможливим, для аналізу дефектів у йонно-імплантованому шарі використовувалася частина КДВ, розміщена за додатковою осциляційною структурою, в якій вклад когерентної складової не перевищує 5 %.

7. Складні дефекти в йонно-імплантованому шарі моделювалися дислокаційними петлями, радіус та концентрація яких вважалися пропорційними відповідним профілям відносної деформації. Визначені із експериментальних КДВ (444) параметри дислокаційних петель у максимально деформованому шарі характеризуються рядом наборів значень радіусів R та концентрацій n, які приводять до задовільного співпадання теоретичних КДВ з експериментальними. Залежности параметрів дислокаційних петель n (R) у логарифмічному масштабі для

різних величин доз опромінення є лінійними (рис. 6).

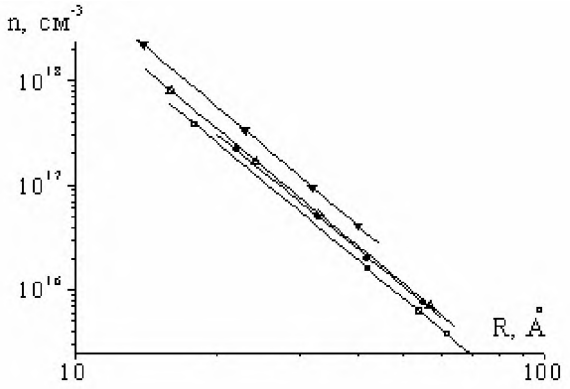

Рис. 6. Залежність концентрації дислокаційних петель у максимально деформованому шарі монокристалу ҐҐ від їх радіуса при різних дозах імплантації йонами He^+:
□ – $2\cdot10^{15}$см$^{-2}$, ● – $4\cdot10^{15}$см$^{-2}$,
Δ – $6\cdot10^{15}$см$^{-2}$, ▼ – $1\cdot10^{16}$см$^{-2}$.

8. Для уточнення інформації про параметри дефектної структури йонно-імплантованого шару отримувалися експериментальні КДВ (888) із використанням ω та $\omega/2\theta$ сканування. Для відбивань (888) величини статичного фактора E в порівнянні з відбиваннями (444) є меншими на ~ 20 %, що проявляється у зниженні інтенсивности когерентної та зростанні інтенсивности дифузної складових, і призводить до підвищення точности визначення параметрів дефектної підсистеми. На КДВ це особливо проявляється в останній осциляції, яка відповідає максимальній деформації.

9. Оптимальне наближення експериментальних КДВ теоретичними отримується при параметрах дислокаційних петель, представлених на рис. 7. Із збільшенням дози опромінення радіус дислокаційних петель зменшується, а їх концентрація зростає, що призводить до росту величини статичного фактора Дебая-Валлера L та інтенсивности дифузного розсіяння.

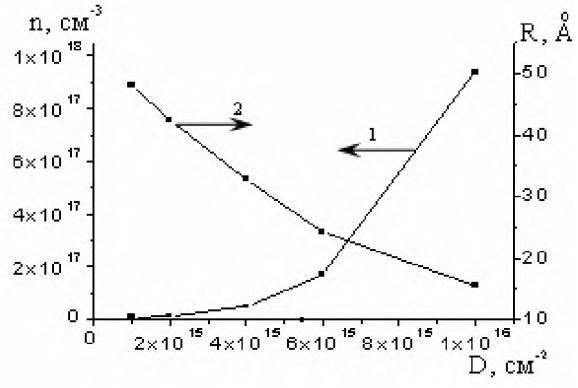

Рис. 7. Залежність концентрації (1) та радіуса дислокаційних петель (2) у максимально деформованому шарі імплантованих йонами He^+ монокристалів ҐҐ від дози йонної імплантації.

Приклад КДВ, які відповідають параметрам дефектів при найкращому наближенні теоретичної КДВ до експериментальної для відбивання (444), представлено на рис. 8.

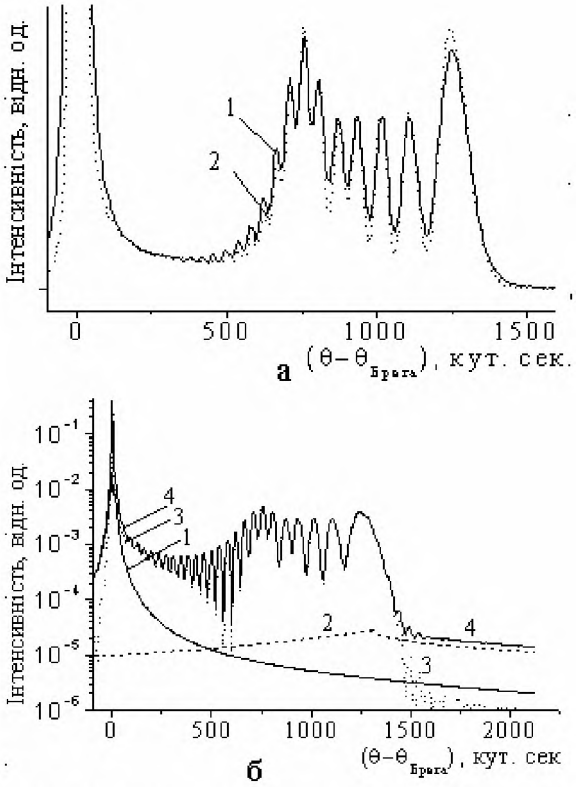

Рис. 8. КДВ (444) монокристала ҐҐ, імплантованого йонами He^+ з енергією 100 кеВ і дозою $4\cdot10^{15}$ см$^{-2}$: а – експериментальна (1) та теоретична із урахуванням апаратного уширення (2); б – теоретична КДВ без врахування апаратного уширення (4) та її складові: когерентна (3) та дифузна від недеформованої частини монокристала (1) і деформованого шару (2).

10. Пояснення отриманих залежностей випливають із результатів моделювання процесу імплантації йонів He^+ в монокристали ҐҐ за допомогою програми SRIM-2008. Виявлено, що при кожному прольоті йона-імплантанта в треку виникають 3-5 ділянок, в яких міститься більше 10 вибитих йонів матриці. Очевидно, що саме ці ділянки розупорядкування стають центрами виникнення дислокаційних петель. Із набором дози опромінення кількість вказаних центрів зростає, а розмір утворених із них дислокаційних петель зменшується за рахунок зростання кількости можливих стоків для одиничних дефектів.

11. Представлені результати аналізи параметрів елементарної комірки та досліджень механічних властивостей приповерхневих шарів монокристалів ҐҐ, імплантованих йонами He^+. Модифікація приповерхневих шарів шляхом йонної імплантації призводить до пониження симетрії кристалічної ґратки монокристалів ҐҐ від кубічної до ромбоедричної (деформація в

перпендикулярному до площини зразка напрямку [111]). Для вивчення трансформації кристалічної ґратки в йонно-імплантованому шарі було отримано КДВ (880) від площин (110), розміщених під кутом $\approx 35°$ до площини зрізу монокристала (111).

За обчисленими профілями відносної деформації із рефлексів (444) та (880) розраховувалися сталі ґратки ромбоедрично деформованих елементарних комірок a_p та величини кутів α при їх вершині на різних відстанях від поверхні зразка. Як показали розрахунки, a_p є меншою по всій товщині порушеного шару за аналогічні сталі ґратки, обчислені в псевдокубічному наближенні ($a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$), а кут при вершині ромбоедра менший 90°. З ростом величини дози опромінення спостерігалося збільшення a_p та зменшення величини кута α при вершині ромбоедра.

12. Однак, використання асиметричних відбивань не дало можливости надійно встановити зміни міжплощинної відстані в площині пластин монокристалів ҐҐ в йонно-імплантованому шарі. Тому, для одержання інформації про напружений стан деформованого шару використовувалися карти оберненого простору поблизу вузла (880), які дають можливість оцінити ступінь релаксації шаруватих структур. Із карт оберненого простору монокристалів ҐҐ, імплантованих йонами He^+ (рис. 9) видно, що міжплощинна відстань в площині імплантованого шару відповідає аналогічній величині у непошкодженій частині монокристалу. Це дає можливість зробити висновок про повністю напружений стан йонно-імплантованих шарів монокристалів ҐҐ у площині пластини.

13. Напружений стан йонно-імплантованих з однієї сторони пластин монокристалів ҐҐ проявляється у їх вигині. Розраховані за значеннями радіусів кривизни пластин монокристалів ҐҐ величини механічних напруг в йонно-імплантованому шарі зростають із збільшенням дози опромінення (рис. 10).

14. Збільшення концентрації радіяційних дефектів в йонно-імплантованому шарі при наборі дози опромінення проявляється у зміні величини мікротвердости приповерхневих шарів монокристалів ҐҐ (рис. 11). Її зменшення у порівнянні із значенням для неімплантованих монокристалів обумовлене незначною кількістю радіяційних дефектів, які практично не гальмують рух дислокацій, та порушенням зв'язків між атомами кристалу. Наступне зростання величини мікротвердости в ділянці доз $D > 2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ пояснюється інтенсифікацією процесів об'єднання радіяційних дефектів у комплекси, які перешкоджають руху дислокацій.

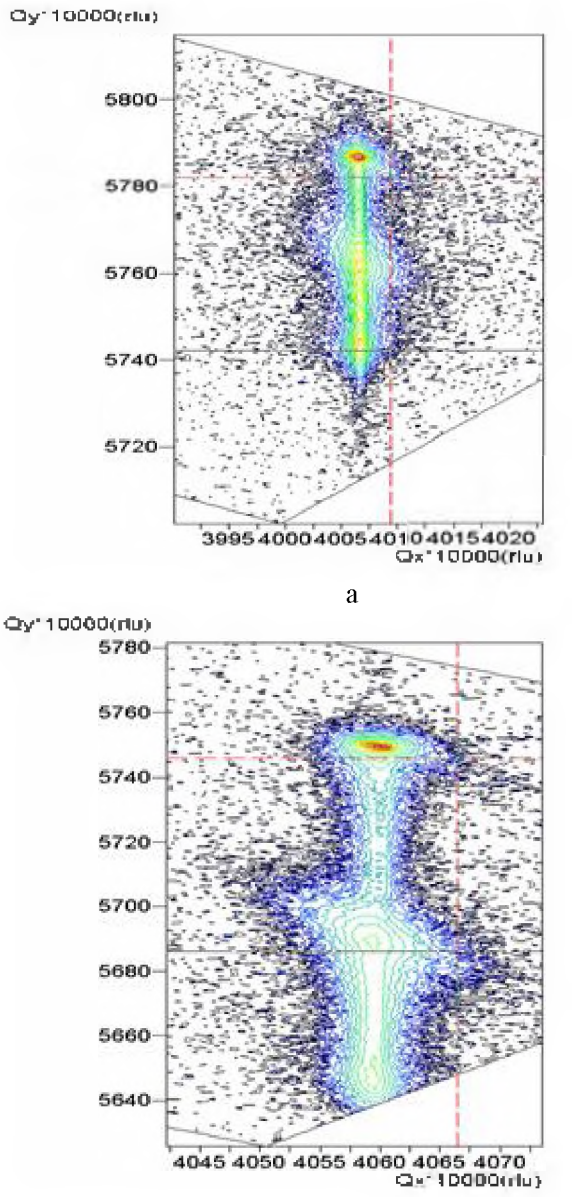

Рис. 9. Карти оберненого простору поблизу вузла (880) монокристалів ҐҐ імплантованих йонами He^+ з енергією 100 кеВ та дозами: а – $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$, б – $6 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$.

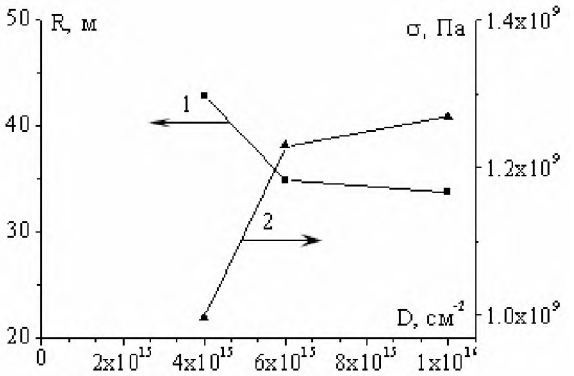

Рис. 10. Залежність експериментально обчисленого радіуса кривини пластин монокристалів ҐҐ (1) та величини механічних напруг (2) від дози імплантації йонів He^+ (E = 100 кеВ).

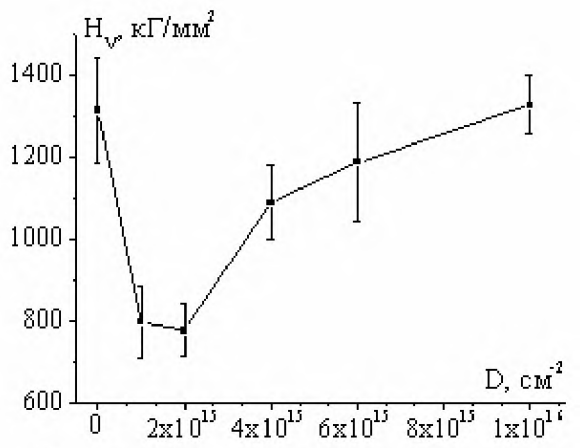

Рис. 11. Зміна величини мікротвердости H_V приповерхневих шарів монокристалів ҐҐ від величини дози імплантованих йонів He^+ (E = 100 кеВ).

15. Аналіза причини зміни параметрів кристалічної структури приповерхневих шарів імплантованих йонами He^+ монокристалів ҐҐ у процесі природнього старіння.

З часом параметри деформованого шару монокристалів ҐҐ зазнають змін, які можна прослідкувати вже за отриманими через певні проміжки часу експериментальними КДВ (у першу чергу за кутовою довжиною додаткової осциляційної структури, яка характеризує максимальну деформацію в йонно-імплантованому шарі).

Обчислена величина відносної максимальної деформації (рис. 12) зазнала дещо несподіваних змін: замість очікуваного монотонного спадання з часом вона спочатку протягом 38 місяців зростала, а для дози $1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ це зростання продовжувалося протягом всього досліджуваного інтервалу часу (50 міс.).

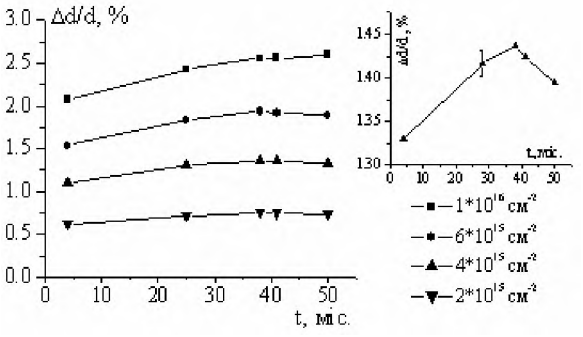

Рис. 12. Зміна з часом величини максимальної відносної деформації приповерхневих шарів монокристалів ҐҐ, імплантованих йонами He^+ (E =100 кеВ) для різних величин доз опромінення. На вставці – ця ж залежність для дози $4\cdot10^{15}$см$^{-2}$.

Профілі відносної деформації, розраховані з експериментальних КДВ, які отримані через різні проміжки часу після йонної імплантації, є однотипними. Товщина порушеного шару L та положення максимальної деформації R_p для всіх доз протягом 38 місяців зменшується, а потім незначно зростає, причому для дози $1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ вказане зростання не спостерігається (рис. 13). Відсутність змін ходу часових залежностей вище вказаних параметрів для дози опромінення $1\cdot10^{16}$см$^{-2}$ пов'язана з початком перекриття каскадів зміщених атомів, яке відбувається при цій дозі в матриці.

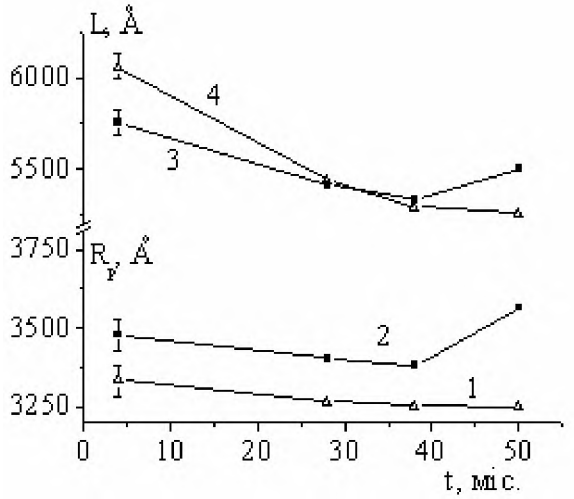

Рис. 13. Залежність положення максимальної деформації R_p (1, 2) та товщини порушеного шару L (3, 4) від часу в імплантованих йонами He^+ монокристалах ҐҐ (2, 3 – $4\cdot10^{15}$см$^{-2}$, 1, 4 – $1\cdot10^{16}$см$^{-2}$).

16. Таким чином, у процесі перебудови кристалічної структури приповерхневого порушеного шару з часом можна виділити два етапи (для доз $\leq 6\cdot10^{15}$ см$^{-2}$): І-й етап – до 38 місяців, ІІ-й етап – після 38 місяців. При $D = 1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$, на відміну від нижчих доз опромінення, І-й етап старіння продовжується протягом усього часу дослідження.

17. При розрахунку за узагальненою динамічною теорією розсіяння X-променів радіусів і концентрації радіяційних дефектів (дислокаційних петель) у приповерхневих шарах монокристалів ҐҐ вважалося, що їхня концентрація при кожному значенні величини дози імплантованих йонів He^+ у процесі природнього старіння залишається сталою, а змінюються тільки розміри. Розраховані середні радіуси дислокаційних петель у максимально деформованому шарі для різних значень доз опромінення представлено на рис. 14. Як видно з рис. 14, зміна величини радіуса дислокаційних петель у максимально деформованому шарі монокристалів ҐҐ з часом корелює із зміною величини максимальної відносної деформації.

Пояснення вказаних змін у приповерхневому деформованому шарі монокристала ҐҐ згідно сучасних уявлень про процес імплантації йонів у кристали є наступним. Радіяційні 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. 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.

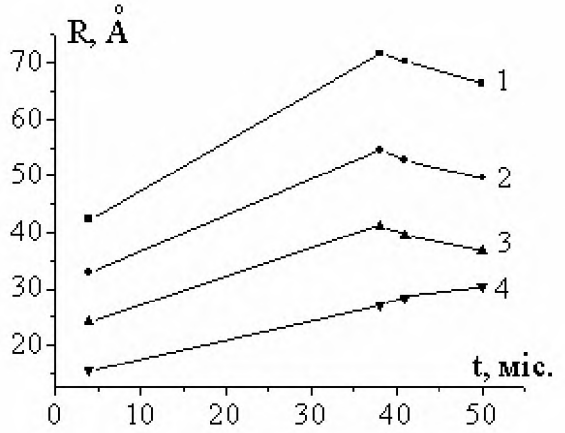

Рис. 14. Зміна з часом радіусів дислокаційних петель у максимально деформованому шарі монокристалів ҐҐҐ для різних величин доз імплантації йонами He^+ (1 – $2\cdot10^{15}$см$^{-2}$, 2 – $4\cdot10^{15}$см^2, 3 – $6\cdot10^{15}$см$^{-2}$, 4 – $1\cdot10^{16}$см$^{-2}$).

18. На І-му етапі старіння міжвузельні атоми у йонно-імплантованому шарі, як такі, що призводять до зростання міжплощинної відстані, дифундують в об'єм кристалу із більшою величиною деформації. При цьому їх потік із об'єму кристалу з більшим середнім значенням ґрадієнта деформації є інтенсивнішим. Ріст кількости міжвузельних атомів у максимально деформованому шарі призводить до зростання величини відносної максимальної деформації, а зміщення положення максимальної деформації до поверхні в модифікованих йонною імплантацією монокристалах ҐҐҐ пояснюється більш інтенсивним утворенням дислокаційних петель міжвузельного типу в ділянці максимальної деформації зі сторони кристалу з більшим значенням ґрадієнта деформації.

19. Таким чином, на І-му етапі старіння притік міжвузельних атомів у ділянку максимально деформованого шару монокристала ҐҐҐ переважає над процесом їх релаксації в результаті приєднання до дислокаційних петель.

20. На ІІ-му етапі старіння, на відміну від І-го, очевидно, переважає процес релаксації точкових дефектів, що веде до пониження значення максимальної деформації. При цьому деяка кількість вакансій релаксує із міжвузельними атомами, а решта – на дислокаційних петлях міжвузельного типу. Зміщення положення максимально деформованого шару вглиб кристалу пояснюється дифузією атомів гелію в об'єм кристалу з більшою величиною деформації та блокуванням їх руху в цій ділянці через накопичення атомів гелію біля дислокаційних петель та утворення домішкових атмосфер типу Коттрела.

Висновки

1. Комплексне X-променеве дифрактометричне дослідження монокристалів ҐҐҐ з використанням дво- та трикристальної дифрактометрії показало, що у досліджуваних матеріялах наявні в основному дефекти І класу за Кривоглазовим. При цьому, основним типом ростових дефектів є дислокаційні петлі з середніми розмірами 6 та 600 нм.

2. Профілі відносної деформації імплантованих йонами He^+ (E = 100 кеВ) монокристалів ҐҐҐ в межах доз $1\cdot10^{15}$–$1\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ є однотипними; товщина порушеного шару з ростом величини дози імплантації незначно зростає, а положення максимальної деформації зміщується до поверхні. В межах доз $1\cdot10^{15}$ – $6\cdot10^{15}$см$^{-2}$ зміна величини відносної максимальної деформації та деформації на поверхні має лінійний характер, який порушується із подальшим зростанням дози, що свідчить про початок взаємодії радіяційних дефектів між собою.

3. Основними типами радіяційних дефектів, які утворюються в приповерхневих шарах монокристалів ҐҐҐ при імплантації йонами He^+, є точкові дефекти та дислокаційні петлі з середніми розмірами 3 – 7 нм. Із збільшенням дози імплантації концентрація дислокаційних петель зростає, а їхній радіус зменшується.

4. Процес природнього старіння імплантованих йонами He^+ приповерхневих шарів монокристалів ҐҐҐ характеризується двома етапами: І-й етап – від 4 до 38 місяців, ІІ-й етап – більше 38 місяців (для доз $\leq 6\cdot10^{15}$ см$^{-2}$). На першому етапі дифузія міжвузельних атомів у напрямку максимально деформованого шару переважає над механізмом об'єднання їх у петлі, що призводить до зміщення профілю деформації до поверхні та зростання величини максимальної деформації і збільшення радіусів дислокаційних петель. На другому етапі переважаючою є релаксація вакансій з міжвузельними атомами та на дислокаційних петлях міжвузельного типу, і дифузія атомів гелію в ділянці з більшою деформацією, що приводить до зменшення величини максимальної деформації та радіусів дислокаційних петель із зміщенням профілю деформації у глибину.

5. Незважаючи на великі значення відносної деформації у перпендикулярному до площини пластини напрямі (до 3 %), стан у площині пластин імплантованих йонами He^+ монокристалів ҐҐҐ є повністю напруженим, а симетрія кристалічної ґратки в йонно-імплантованому шарі

понижується з кубічної до ромбоедричної (кут при вершині ромбоедра $\alpha < 90°$). Із збільшенням величини дози імплантації вище $2 \cdot 10^{15}$см$^{-2}$ мікротвердість йонно-імплантованого шару та радіус кривизни пластин монокристалів ҐҐ зростають.

Наукова новизна отриманих результатів

Використання сучасних експериментальних методів дослідження та теоретичних підходів дало можливість проаналізувати закономірности перебудови кристалічної структури йонно-імплантованих приповерхневих шарів монокристалів ҐҐ у залежности від величини дози імплантації йонами He^+ та у процесі старіння. Зокрема:

1. Виявлена динаміка зміни профілів відносної деформації імплантованих йонами He^+ монокристалів ҐҐ в інтервалі доз $1 \cdot 10^{15}$–$1 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$, при цьому показано, що лінійний характер зміни величини деформації в максимально деформованому шарі вище дози $6 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ порушується, що є свідченням початку взаємодії радіяційних дефектів між собою.
2. Вперше показано, що основними типами складних радіяційних дефектів, які утворюються в приповерхневих шарах монокристалів ҐҐ при імплантації йонами He^+, є дислокаційні петлі, концентрація яких із ростом величини дози вкорінених йонів He^+ збільшується, а радіус зменшується.
3. Вперше виявлено, що процес природнього старіння імплантованих йонами He^+ приповерхневих шарів монокристалів ҐҐ характеризується двома складовими, перший з яких супроводжується зростанням величини максимальної деформації, а другий – її зменшенням.
4. Проаналізовано процеси, які відбуваються в приповерхневих імплантованих йонами He^+ шарах монокристалів ҐҐ при їх природньому старінні. Встановлено, що на першому етапі старіння відбувається збільшення радіусів дислокаційних петель та зміщення положення максимальної деформації до поверхні, а на другому – зменшення їх радіусів та зміщення положення максимальної деформації в глибину.
5. Досліджено вплив імплантації йонами He^+ на параметри елементарних комірок та механічні властивости приповерхневих шарів пластин монокристалів ҐҐ. Показано, що симетрія кристалічної ґратки в йонно-імплантованому шарі понижується, стан у площині пластин йонно-імплантованих монокристалів ҐҐ є повністю напруженим, мікротвердість приповерхневих шарів монокристалів ҐҐ для доз вище $2 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ зростає.

Практичне значення отриманих результатів

Результати проведених досліджень дозволять розширити і поглибити розуміння фізики процесу утворення радіяційних дефектів у монокристалах ҐҐ та їх релаксації внаслідок природнього старіння. Отримані результати можуть бути використані для створення нових методів структурної діагностики йонно-імплантованих приповерхневих шарів монокристалів. Застосований у роботі комплексний підхід до вивчення явищ та закономірностей, які протікають в опромінених матеріялах, можна використати під час створення радіяційно стійких матеріялів.

Література

1. **Вплив кристалічної структури** епітаксійних плівок ЗІГ на профілі деформації. / [Б.К. Остафійчук, І.П. Яремій, В.І. Кравець, С.Я. Клюка, С.І. Яремій] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, №3. – С. 436-441.
2. **Структурна діагностика** приповерхневих шарів іонно-імплантованих монокристалів та плівок із структурою гранату. / [І.П. Яремій, В.І. Кравець, В.М. Пилипів, С.І. Яремій]// Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2007. – Вип. ІІІ. – С. 59-65.
3. **Механізми дефектоутворення** при імплантації монокристалів ГГГ іонами B^+ та He^+. / [Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, С.І. Яремій, І.П. Яремій, В.О. Коцюбинський , О.Ю. Бончик] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, № 9. – С. 1215-1227.
4. **Яремій С.І.** Вплив іонної імплантації на мікротвердість монокристалів ГГГ. / С.І. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 4. – С. 723-727.
5. **Яремій І.П.** Особливості старіння приповерхневих шарів монокристалів ҐҐ модифікованих імплантацією іонів He^+. / І.П. Яремій, В.Д. Федорів, С.І. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 93-99.
6. **Вплив опромінення** іонами He^+ на дефектну структуру монокристалів ҐҐ. / [С.І. Яремій, В.Д. Федорів, І.П. Яремій, І.М. Фодчук, Р.А. Заплітний, В.П. Кладько] // Науковий вісник Чернівецького національного університету: збірник праць. Фізика. Електроніка. – Чернівці: Рута. – 2009. Випуск 438.– С. 89-94.

7. **Яремій І.П.** Структурні зміни в монокристалах галій-гадолінієвого гранату при іонній імплантації. / І.П. Яремій, В.І. Кравець, С.І. Семців (Яремій) // Фізика і технологія тонких плівок: VIII Міжнародна конференція МКФТТП-VIII. – Івано-Франківськ, 2001. – С. 250–251.
8. **Про можливість** однозначного визначення профілів відносної деформації за даними двокристальної рентгенівської дифрактометрії. / [В.І. Кравець, І.П. Яремій, С.І. Яремій, Л.С. Яблонь] // Інформаційні технології в науці, освіті і техніці: III Всеукраїнська конференції молодих науковців ІТОНТ-2002. – Черкаси, 2002. – С. 24-25.
9. **Федорів В.Д.** Кристалічна структура приповерхневих шарів монокристалів ГГГ імплантованих легкими іонами. / В.Д. Федорів, С.І. Яремій, І.П. Яремій // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI Міжнародна конференція МКФТТПН-XI. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 150–151.
10. **Яремій С.І.** Механічні властивості монокристалів ГГГ імплантованих іонами He^+. / С.І. Яремій // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: ЕВРИКА-2008. – Львів, 2008.– С. В 28.
11. **Structural changes** in single crystals of gallium-gadolinium garnets after irradiation with He^+ ions. / [B.K. Ostafiychuk, I.P. Yaremiy, S.I. Yaremiy, I.M. Fodchuk, R.A. Zaplitnyy and V.P. Kladko] // High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging: 9th Biennial Conference X-Top 2008. – Linz, Austria, 2008. – P. WE – 111.
12. **Федорів В.Д.** Кінетика низькотемпературної релаксації монокристалів ГГГ імплантованих йонами He^+. / В.Д. Федорів, С.І. Яремій // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XII Міжнародна конференція МКФТТПН-XII. – Івано-Франківськ, 2009. – С. 285–286.
13. **Структурные изменения** в монокристаллах галлий-гадолиниевых гранатов после облучения ионами He^+. / [Б.К. Остафийчук, И.П. Яремий, С.И. Яремий, И.М. Фодчук, Р.А. Заплитный] // Физика и технология тонких пленок и наносистем: XII Международная конференция МКФТТПН-XII. – Івано-Франковск, 2009.– С. 234–236.
14. **Яремій С.І.** Вплив іонної імплантації на механічні напруги в пластинах монокристалів ГГГ. / С.І. Яремій // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: ЕВРИКА-2009. – Львів, 2009.– С. С-49.

Яремій С.І. **–** провідний фахівець Навчально-дослідного центру діагностики матеріялів.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.