

УДК 538.911+519.688

DOI: 10.15587/1729-4061.2018.151806

## Рентгенівська діагностика структури приповерхневих шарів іонно-імплантованих монокристалічних матеріалів

І. П. Яремій, С. І. Яремій, М. М. Повх, О. О. Власій, В. Д. Федорів,  
А. В. Луцась

*Розроблено методику отримання інформації про розподіл параметрів кристалічної структури по товщині приповерхневого іонно-імплантованого шару, типи та характеристики радіаційних дефектів (розмір, концентрацію та ін.). Встановлено вплив основних дифракційних параметрів на криві дифракційного відбивання, що дало можливість розробити алгоритм наближення експериментальних кривих дифракційного відбивання теоретично обчисленими. Показано, що при невеликих дозах імплантації на інтенсивність кривих дифракційного відбивання величина коефіцієнта екстинкції  $\mu_{ds}$  найбільше впливає за межами додаткової осциляційної структури, а величина статичного фактора Дебая-Валлера  $E$  – в межах останніх осциляцій додаткової осциляційної структури, які відповідають максимальній деформації. При цьому для характеристики дефектної системи необхідно аналізувати дифузну складову, використовуючи частину кривої дифракційного відбивання, яка розміщена за додатковою осциляційною структурою і в якій вклад когерентної складової є мінімальним. Методику апробовано при аналізі імплантованих іонами бору плівок залізо-ітрієвого гранату. Представлений підхід дає можливість отримати велику кількість інформації про структуру іонно-імплантованого шару, оскільки використовує статистичну динамічну теорію розсіяння рентгенівських променів, яка враховує наявність дефектів кристалічної структури будь-яких типів та розмірів. Також даний підхід дає можливість використовувати всю інформацію, яку несуть в собі криві дифракційного відбивання, та оцінити ступінь однозначності визначених параметрів*

*Ключові слова: профіль деформації, дифракція рентгенівських променів, іонна імплантація, дефекти структури, статистична динамічна теорія розсіяння рентгенівських променів*

### 1. Вступ

Рентгеноструктурний аналіз є одним із основних методів вивчення структури приповерхневих шарів монокристалічних матеріалів з іонно-імплантованим приповерхневим шаром [1]. Іонна імплантація приводить до виникнення дефектів у приповерхневому порушеному шарі і, відповідно, змін міжплощинної відстані в ньому [2]. Ефективність використання рентгенівської дифрактометрії до дослідження іонно-імплантованих монокристалів та плівок пов'язана з тим, що біля основного брегівського піка від ідеальної частини монокристала утворюються додаткові піки і напливи (додаткова осциляційна

структура). Вони є результатом наявності змінної по товщині імплантованого шару міжплощинної відстані та інтерференційних ефектів.

Аналіз додаткової осциляційної структури на КДВ від іонно-імплантованих монокристалів дозволяє отримати інформацію про розподіл з глибиною радіаційних дефектів та деформацій. Структурні зміни в приповерхневому шарі однозначно впливають на вигляд кривих дифракційного відбивання (КДВ). Вирішення оберненої задачі, тобто визначення структури приповерхневих шарів за даними КДВ, нашою хується на значні труднощі. Така ситуація існує тому, що для однозначного опису структури приповерхневого шару за КДВ необхідно знати комплексну амплітуду відбивання у всьому кутовому інтервалі, а експериментально вимірюваний коефіцієнт є лише модулем цієї величини.

Тому подальші дослідження в напрямку рентгеноструктурної діагностики приповерхневих шарів монокристалів є актуальною задачею.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Хоча аналіз вказаної додаткової осциляційної структури проводиться вже давно [3–5], однак проблема коректності та однозначності отриманих результатів в даних статтях залишилася відкритою. Також є необхідність врахування останніх досягнень в описі розсіяння рентгенівських променів кристалами.

Аналіз приповерхневих шарів монокристалів на даний час здійснюється засобами кінематичної теорії розсіяння рентгенівських променів [6], динамічних теорій, які ґрунтуються на рівняннях Такагі [7–9], та засобами статистичної динамічної теорії розсіяння рентгенівських променів [10, 11]. Статистична динамічна теорія дає можливість враховувати наявність у структурі конкретних типів дефектів та не накладає обмеження на розмір дефекту. Варто зауважити, що при визначенні профілів деформації дифузне розсіяння рентгенівських променів на дефектах в значній кількості публікацій не враховується [12].

Основні підходи до моделювання дифракції рентгенівських променів та алгоритми до визначення профілів деформації розглянуто у роботі [13]. В ній використовується підхід до моделювання КДВ, який базується на напівкінематичній теорії рентгенівської дифракції у випадку бреггової геометрії. Також детально описано алгоритм наближення експериментальних КДВ теоретичними. Однак в даній роботі, як і в більшості робіт, дифузне розсіяння рентгенівських променів на дефектах не враховується.

Дуже детальна і строга модель дифракції рентгенівських променів в монокристалах із дефектами будь-яких типів і розмірів була розроблена в [10, 11] використовуючи статистичну динамічну теорію. Було визначено типи, розміри та профілі концентрації дефектів в іонно-імплантованому шарі. Однак метод мінімізації функції відхилення теоретичних КДВ від експериментальних не вказано. В загальному, в більшості публікацій дана проблема обмежується фразою «використовувався метод найменших квадратів» без аналізу однозначності отриманих результатів. При визначенні профілів деформації також використовують генетичний алгоритм [14] та алгоритм моделювання відпалу [15]. Дані методи дозволяють визначити профіль деформації навіть без "припущення"

щодо його форми. Однак при аналізі виданих програмою результатів потрібно критично підходити до фізичної обґрунтованості отриманих залежностей.

Як показує практика, при наближенні теоретичних КДВ до експериментальних часто виникає неоднозначність у визначених параметрах. Це буває як через взаємодоповнюваність чи взаємокомпенсацію деяких параметрів, через наявність похибок експерименту та похибок обчислень, так і через попадання в локальні мінімуми функції середньоквадратичного відхилення (СКВ). Також причиною неоднозначності є інтерференція рентгенівських променів на неоднорідностях структури, зокрема, в аморфному шарі.

Таким чином, в більшості публікацій дослідження іонно-імплантованого шару обмежується визначенням профілів деформації і не визначаються параметри дефектів. Також не враховується дифузна складової розсіяння рентгенівських променів на створених імплантацією дефектах та не проводиться аналіз однозначності визначених параметрів порушеного шару. Не проводиться аналіз методів наближення теоретичних кривих дифракційного відбивання до експериментальних. Тому є підстави вважати, що наявні підходи не повністю охоплюють всі задачі, які виникають при рентгеноструктурному аналізі іонно-імплантованих монокристалів та плівок. Це є причиною необхідності подальшої роботи в напрямку розробки підходів для коректного визначення структури приповерхневих шарів імплантованих монокристалічних матеріалів.

### **3. Мета та задачі дослідження**

Метою роботи є розробка методики отримання інформації про розподіл деформації по товщині іонно-імплантованого шару, типи та параметри радіаційних дефектів, та розподіл дефектів по товщині імплантованого шару.

Для виконання поставленої мети потрібно виконати завдання:

- проаналізувати вплив параметрів дефектів у іонно-імплантованому шарі на вигляд КДВ;
- розробити підхід до аналізу КДВ, який би включав визначення профілів деформації і параметрів дефектів кристалічної структури іонно-імплантованого шару, та оцінку однозначності отриманих параметрів;
- розробити відповідний для даного типу задач метод мінімізації функції багатьох змінних для знаходження мінімуму функції СКВ;

## **4. Методика визначення параметрів кристалічної структури іонно-імплантованого шару**

### **4. 1. Моделювання теоретичних КДВ**

Для реалізації рентгеноструктурного аналізу іонно-імплантованих приповерхневих шарів монокристалів використовують різні методи сканування вузла оберненої ґратки. Одним із найпоширеніших методів є  $\omega$ -сканування із широкою щілиною перед лічильником – отримання кривих ґойдання.

Для аналізу експериментальних кривих дифракційного відбивання при визначенні параметрів дефектів в неімплантованих та імплантованих монокристалах та плівках використовують моделювання дифракції рентгенівських променів в неідеальних кристалах. При цьому використовувалася статистична ди-

намічна теорія розсіяння рентгенівських променів, яка дає можливість враховувати наявність у структурі конкретних типів дефектів та не накладає обмеження на розмір дефекта [16]. Для цього, використовуючи мову програмування C++ Builder, було розроблено відповідне програмне забезпечення, яке дало можливість моделювати теоретичні КДВ при даних параметрах дефектної підсистеми кристалів. Для моделювання дифракції рентгенівських променів в іонно-імплантованому шарі неоднорідний приповерхневий шар розділявся на підшари, в кожному з яких дефекти вважалися розподіленими однорідно, а параметри дефектів, деформація та ступінь аморфізації – сталими. Таким чином, розподіл різних параметрів порушеного шару з глибиною (в тому числі профіль деформації) задавався у вигляді сходинок. На рисунках він представляється у вигляді сходинок або у вигляді усереднюючої лінії.

Для порівняння експериментальної і теоретичної КДВ робиться згортка обчисленої теоретичної КДВ з апаратною функцією спектрометра, а також враховується поляризація падаючих на зразок рентгенівських променів.

Розглядалося дві моделі порушеного шару:

– профіль деформації (чи профіль дефектів) задається функціонально (використовується у випадках, коли деяка функціональна залежність є фізично обґрунтованою) [17];

– профіль деформації (чи профіль дефектів) задається у вигляді сходинок, кожна з яких характеризується шириною – товщиною підшару та висотою – відносна деформація чи концентрація дефектів (використовується, коли вигляд профілю наперед невідомий) [18];

Для аналізу експериментальних КДВ використовується комплекс мінімізації функції, яка характеризує відхилення теоретично розрахованих КДВ від експериментальних (в найпростішому випадку середнє квадратичне відхилення (СКВ)). При цьому, вказаний комплекс методів мінімізації може застосовуватися до декількох експериментальних КДВ одночасно, що дозволяє вирішувати багатопараметричну задачу.

В залежності від параметрів дефектної підсистеми, наближення яких потрібно проводити, при мінімізації використовувалися два підходи:

– перший підхід – коли параметри, які наближаються, різнорідні (така ситуація виникає при цілеспрямованій зміні значень параметрів функціонально заданих профілів відносної деформації). Ця ситуація відповідає першій моделі порушеного шару;

– другий підхід – коли параметри, які наближаються, однорідні і їх можна звести до двох типів. Ця ситуація відповідає другій моделі порушеного шару.

#### **4. 2. Алгоритм визначення параметрів структури 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 імплантованих 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, на якій розміщений максимум дефектів) можна прямо використовувати як параметри профілю деформації. Зі співвідношення між параметрами, що характеризують концентрації дефектів, можна визначити співвідношення між параметрами профілів деформації, які характеризують деформацію в іонно-імплантованому шарі (наприклад, максимальна деформація, деформація на поверхні).

З експериментальних кривих дифракційного відбивання за кутовою відстанню  $\Delta\Theta$  між піком плівки та останньою осциляцією, продиференціювавши формулу Вульфа-Брега, наближено знаходиться величину максимальної деформації

$$\frac{\Delta d}{d} = \Delta\Theta \operatorname{ctg}\Theta_B,$$

де  $\Theta_B$  – кут Брега для недеформованої частини монокристалу. Варто звернути увагу на те, що дана формула застосовується тільки до симетричних відбивань або у випадку однакового у всіх напрямках спотворення кристалічної ґратки. Коли деформація відбувається тільки в нормальному до поверхні напрямку, змінюються не тільки відстані між сусідніми відбиваючими площинами, але й кут нахилу непаралельних до поверхні площин. Це призводить до зміни кутового відхилення дифрагованого променя:

$$\Delta\Theta = -\frac{\Delta d}{d} (tg\Theta_B \pm tg\Psi),$$

де  $\Psi = \Theta_B - \Theta_{in}$ ,  $\Theta_{in}$  – кут ковзання падаючого променя. В загальному випадку, коли  $i$  нормальна  $\frac{\Delta d^\perp}{d}$ ,  $i$  тангенціальна  $\frac{\Delta d^\parallel}{d}$  складові деформації залежать від глибини, кутового відхилення

$$\Delta\Theta = -\left(\frac{\Delta d^\perp}{d} + \frac{\Delta d^\parallel}{d} \frac{tg\Psi}{\cos\Psi}\right) tg\Theta_B \pm \left(\frac{\Delta d^\perp}{d} - \frac{\Delta d^\parallel}{d}\right) tg\Psi.$$

Для оцінки однозначності параметрів профілю деформації використовувалася спеціально складена програма. Вона здійснює перебір з певним кроком всіх можливих параметрів профілю деформації  $P_1, P_2, \dots, P_p$  у певному інтервалі. При цьому отримувалась багатомірна поверхня залежності СКВ від параметрів  $P_i$ , яка безпосередньо за кількістю мінімумів давала можливість оцінити однозначність визначення профіля. Вибраний з певних міркувань тип профілю далі наближався за допомогою сукупності градієнтних методів. З метою економії часу можна проводити перебір параметрів з використанням напівкіне-

матичного наближення та не враховувати дифузну складову при близькому до одиниці статичному факторі Дебая-Валлера. Якщо в кінематичній теорії не враховувати поглинання при переході між шарами, то кількість мінімумів, знайдених за кінематичною теорією розсіяння рентгенівських променів, є більшою, ніж за динамічною. Причиною цього є те, що при зміні підшарів місцями результат не міняється, оскільки в даному методі розрахунку обчислюється звичайна сума амплітуд від кожного з підшарів. У випадку, коли статичний фактор Дебая-Валлера чи інші параметри дефектної підсистеми не рівні нулю, а зміна даних параметрів по товщині порушеного шару також описується деякою функцією, то параметри вказаних функцій також можуть включатися в перебір.

Коли з певних фізичних міркувань, задовільного співпадання теоретичних КДВ і експериментальних або додаткових експериментальних досліджень вибрано один із локальних мінімумів функції СКВ, то для уточнення параметрів профілю здійснювався подальший "спуск" в мінімум. Як стартовий вибирався профіль, параметри якого відповідають найменшому СКВ в даному локальному мінімумі.

Після вибору стартового наближення проводиться уточнення параметрів порушеного шару шляхом мінімізації відхилення теоретично розрахованих КДВ від експериментальних. При цьому використовується перший підхід до мінімізації функції СКВ, який відповідає першій моделі порушеного шару. При цьому параметри, які наближаються, різнорідні і описують функціональні залежності профілів деформації чи параметрів дефектів від глибини.

Зважаючи на те, що реальний профіль деформації може дещо відрізнитися від використаного функціонального задання, використовується наступний етап наближення. Цьому етапу відповідає другий підхід до мінімізації функції СКВ, що реалізується при використанні другої моделі порушеного шару, в якій профіль деформації задавався сходинками, котрі описуються двома типами параметрів: деформацією та товщиною підшару [18]. Також даний підхід до мінімізації функції СКВ використовується при аналізі мозаїчного шару на поверхні кристалу, де параметрами виступають кількість блоків та кут нахилу даних блоків. В моделі мозаїчного шару вважається, що блоки є деформовані по товщині, а частина блоків розвернута на деякі кути  $\phi_i$  [19].

При  $\omega$ -скануванні з широкою щільною перед лічильником у всій області додаткової осциляційної структури КДВ фіксується як когерентне, так і дифузне розсіяння від приповерхневого порушеного шару. Коректне розділення обох складових в межах додаткової осциляційної структури є практично неможливим. Тому для аналізу дифузної складової використовувалася частина КДВ, яка розміщена за додатковою осциляційною структурою, і в якій вклад когерентної складової не перевищує 5 %.

Для опису розподілу та характеристик дефектів з глибиною, неоднорідний приповерхневий шар розділявся на підшари, в кожному з яких дефекти вважалися однорідно розподіленими. Це ті ж самі підшари, на які розділявся профіль деформації. Розподіл дефектів у іонно-імплантованому шарі задавався у вигляді сходинок, які описують два типи параметрів: концентрації дефектів та

їх радіуси. Мінімізація функції СКВ проводилася шляхом зміни концентрації та радіусів дефектів згідно другого підходу [20].

#### **4. 3. Методика наближення експериментальних КДВ теоретично розрахованими**

Уточнення параметрів порушеного шару проводиться за допомогою сукупності методів мінімізації відхилення теоретично розрахованих КДВ від експериментальних. При цьому доцільною є розробка алгоритму, який поєднує кілька різних методів мінімізації. При програмній реалізації даного алгоритму використовувалися три різних методи мінімізації, що суттєво підвищило ефективність використання процедури мінімізації. Тому, на прикладі другого підходу до мінімізації функції СКВ при визначенні профіля деформації опишемо даний алгоритм детальніше.

Даний підхід дозволяє обчислити сумарний профіль, не використовуючи якого-небудь наперед визначеного функціонального задання вигляду профілю, а коректно накладені умови дозволяють мінімізувати неоднозначність, яка може виникати при обчисленні профілів деформації. Змінюючи товщину підшарів та відносну деформацію мінімізувалося середнє квадратичне відхилення теоретичної КДВ від експериментальної.

Алгоритм мінімізації СКВ зручно розглянути в  $2m$ -вимірному просторі, координатами якого є товщини підшарів порушеного шару  $L_i$  та відносні деформації  $D_i$  ( $D_i = \frac{\Delta d_i}{d}$ ,  $\Delta d_i = d_i - d$ , де  $d_i$  та  $d$  – міжплощинна відстань в  $i$ -тому підшарі та в непорушеній частині кристала відповідно). Кожній точці простору ( $L_i, D_i$ ) відповідає певне значення СКВ.

Для початку обчислення можна вибрати стартовий профіль будь-якого виду, тобто деяку точку  $2m$ -вимірного простору ( $L_i, D_i$ ), і одержати величину СКВ для вибраної стартової точки. Однак для вибору стартової точки доцільно використовувати результати наближення за першим підходом до мінімізації СКВ. Далі, по черзі змінюючи параметри  $L_i$  та  $D_i$  на задану величину у бік більших та менших значень та враховуючи обмеження на параметри  $L_i \geq 0$ , обчислюється СКВ для нових  $4m$  точок. Серед цих точок вибирається точка (профіль) з мінімальним СКВ і запам'ятовується.

Зважаючи на те, що більшість машинного часу в основному використовується на обчислення СКВ, для мінімізації функції СКВ були також використані метод найшвидшого спуску (належить до градієнтних методів) та метод найменших квадратів Гаусса. Використання поєднання вказаних методів детально розглянуто в [21], де аналогічний алгоритм ефективно використовувався до аналізу дифрактограм від полікристалічних матеріалів.

#### **5. Визначення параметрів іонно-імплантованого шару на прикладі ферит-гранатових плівок**

Використання описаної методики може бути продемонстровано на прикладі аналізу експериментально отриманих КДВ для відбивань (444) та (888) від плівок залізо-ітрієвого гранату, імплантованих іонами  $V^+$  з енергією  $E=80$  кеВ

та дозою  $D=3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Рентгеноструктурні дослідження проводилися методами двокристалльної дифрактометрії на установці ДРОН-3 в  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$  випромінюванні.

Визначена методом Бонда величина сталої ґратки підкладки рівна  $12,382 \text{ \AA}$ , а плівки –  $12,376 \text{ \AA}$ .

Для матеріалів із структурою гранату характерні ряд особливостей, зокрема, можливість створення приповерхневих шарів із значною деформацією при незначній їх аморфізації та наявність експериментально зафіксованих двох центрів розупорядкування [17, 22]. Профіль дефектів має дві складові: дефекти, які утворюються внаслідок зіткнень з ядрами мішені (за рахунок ядерних енергетичних втрат) та дефекти, які утворилися за рахунок електронних енергетичних втрат. Моделювання за допомогою програми SRIM дає можливість врахувати тільки перший механізм, тому дефектоутворення з другим механізмом розраховувалося згідно [22]. Розрахований профіль дефектів представлено на рис. 1, а.

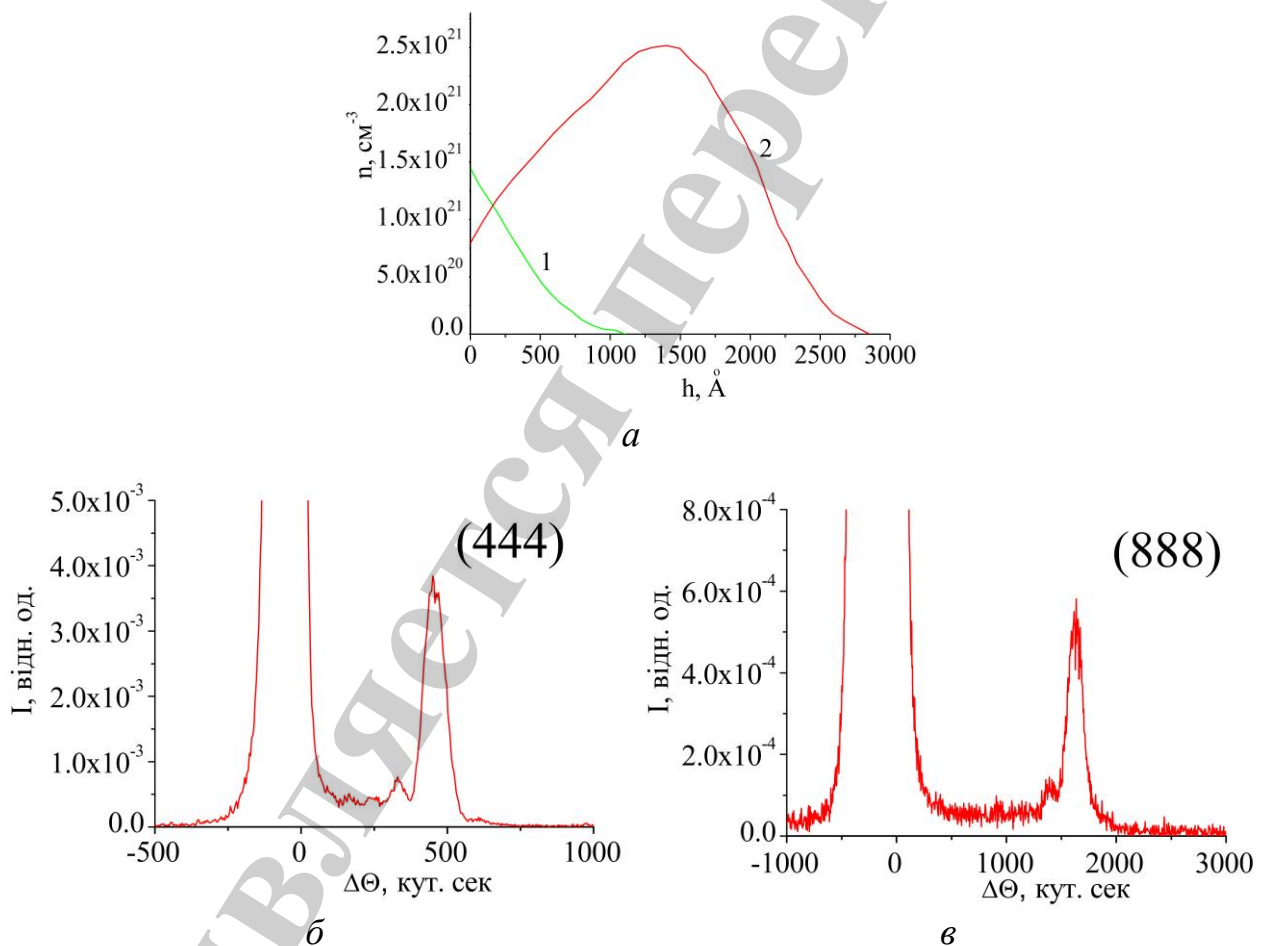


Рис. 1. Вихідні дані для визначення параметрів іонно-імплантованого шару: а – теоретично розраховані розподіли концентрації дефектів, утворених внаслідок електронних енергетичних втрат (1) та ядерних енергетичних втрат (2); б, в – експериментальні КДВ від іонно-імплантованих плівок залізо-ітрієвого гранату: рефлекси (444) та (888) відповідно.



Зважаючи на те, що при невеликих дозах профіль деформації пропорційний профілю дефектів, який можна описати сумою асиметричної та спадної гаусіан, профіль деформації також вибирався у вигляді суми асиметричної та спадної гаусіан [22]:

$$D = \begin{cases} D_{\max}^{\mathcal{A}} \exp[-(z - R_p^{\mathcal{A}})^2 / \sigma_1^{\mathcal{A}2}], & \text{якщо } z < R_p^{\mathcal{A}} \\ D_{\max}^{\mathcal{A}} \exp[-(z - R_p^{\mathcal{A}})^2 / \sigma_2^{\mathcal{A}2}], & \text{якщо } z \geq R_p^{\mathcal{A}} \end{cases} + D_{\max}^E e^{[-(z - R_p^E)^2 / \sigma^{E2}]},$$

$D = \frac{\Delta d}{d}$ ,  $h$  – відстань, яка відраховується від поверхні в глибину кристалу,  $R_p^N$  – точка зшивки асиметричної гаусіани,  $\sigma_1^N$ ,  $\sigma_2^N$  і  $\sigma^E$  – параметри гаусіан, які характеризують їх ширину на піввисоті. Верхні індекси  $N$  і  $E$  означають, що вказані параметри характеризують складові профілю, пов'язані з ядерними та електронними енергетичними втратами відповідно. Перший доданок описується асиметричною гаусіаною, яка є складовою профілю, пов'язаною з ядерними енергетичними втратами. Другий доданок описується спадною гаусіаною ( $R_p^E < 0$ ), яка є складовою профілю, пов'язаною з електронними енергетичними втратами, які з глибиною монотонно спадають.

У матеріалах із структурою гранату асиметричним рефлексом високої інтенсивності є рефлекс (880), відповідні якому площини лежать під кутом  $\approx 35^\circ$  до площини площини росту плівки. Крім того, використання геометрії зйомки при якій кут ковзання падаючого променя  $\approx 9^\circ$  робить даний рефлекс особливо чутливим до структури тонких приповерхневих шарів. Згідно карт оберненого простору вузла (880), 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. 1, б) за кутовою відстанню  $\Delta\Theta$  між піком плівки та останньою осциляцією визначаємо величину максимальної відносної деформації:

$$\frac{\Delta d}{d} = \Delta\Theta \operatorname{ctg}\Theta_B \approx 0,61\%.$$

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  $\frac{\Delta d}{d}\Big|_{\min}$ , яка рівна мінімальному значенню ординати і визначає товщину порушеного шару, як  $\max\{L^N, L^E\}$ .

Використовуючи теоретично розрахований профіль концентрації дефектів (рис. 1, *a*) та експериментальні КДВ (рис. 1, *б, в*) отримуються такі стартові параметри профілю:  $L^N=2900 \text{ \AA}$ ,  $L^E=1100 \text{ \AA}$ ,  $R_p^N=1400 \text{ \AA}$ . Виходячи з (рис. 1, *a*) в максимальну деформацію буде вносити вклад тільки складова з ядерними енергетичними втратами. Тоді з експериментальних КДВ і з розрахунків отримаємо:

$\frac{\Delta d}{d}\Big|_{\max}^N = 0,61 \%$ . З рис. 1, *a* 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:  $\frac{\Delta d}{d}\Big|_0^N = \frac{\Delta d}{d}\Big|_{\max}^N / 3,125 = 0,20 \%$ . З рис. 1, *a* відношення максимальної

кількості дефектів згенерованих за рахунок ядерних енергетичних втрат до максимальної кількості дефектів згенерованих за рахунок електронних енергетичних втрат рівна:  $2,5/1,4=1,786$ . Тоді:

$$\frac{\Delta d}{d}\Big|_0^E = \frac{\Delta d}{d}\Big|_{\max}^N / 1,786 = 0,34 \%$$

Параметр  $R_p^E$  з рис. 1, *a* орієнтовно дорівнює  $-1500 \text{ \AA}$ .

Отриманий стартовий профіль деформації має вигляд, показаний на рис. 2, *a*, а відповідні йому теоретичні та експериментальні КДВ – на рис. 2, *б, в*. 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.

Для уточнення застосуємо перший підхід до мінімізації відхилення теоретично розрахованої КДВ від експериментальної, який використовується в першій моделі порушеного шару, згідно якої функція, що задає профіль деформації є відомою.

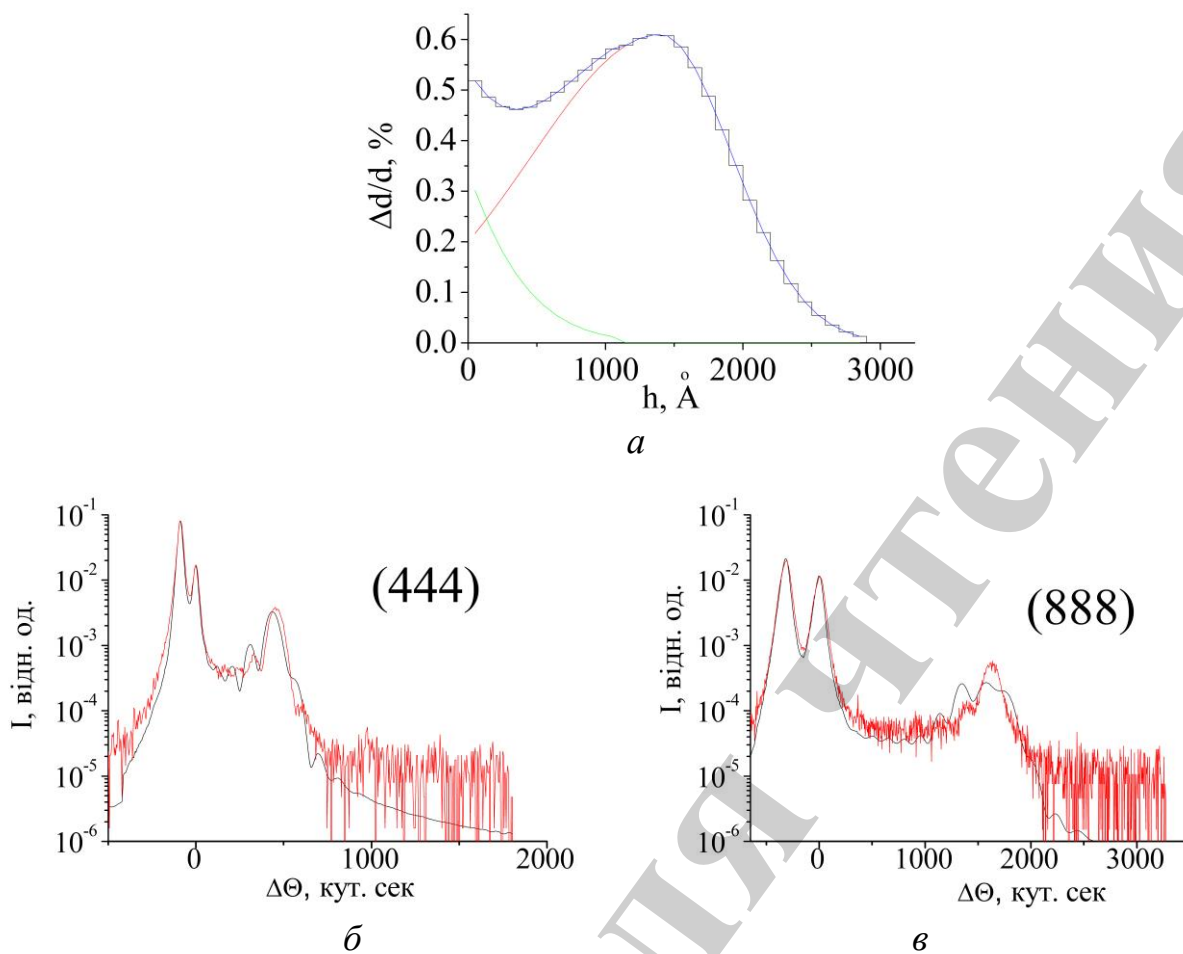


Рис. 2. Результати моделювання дифракції рентгенівських променів: *a* – стартовий профіль деформації у вигляді сходинок (чорна лінія) і усереднюючої лінії (синя лінія), та його складові, пов’язані з дефектоутворенням за рахунок електронних (зелена лінія) та ядерних (червона лінія) енергетичних втрат; *б, в* – відповідні йому експериментальні (червона лінія) та теоретично розраховані з урахуванням апаратного уширення (чорна лінія) КДВ: рефлекси (444) та (888) відповідно

Після уточнення параметрів профілю отримали результат, показаний на рис. 3. Як бачимо з рис. 3, *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 відсутні. Це пов’язано з не врахуванням радіаційних дефектів у порушеному шарі та створеного ними дифузного фону.

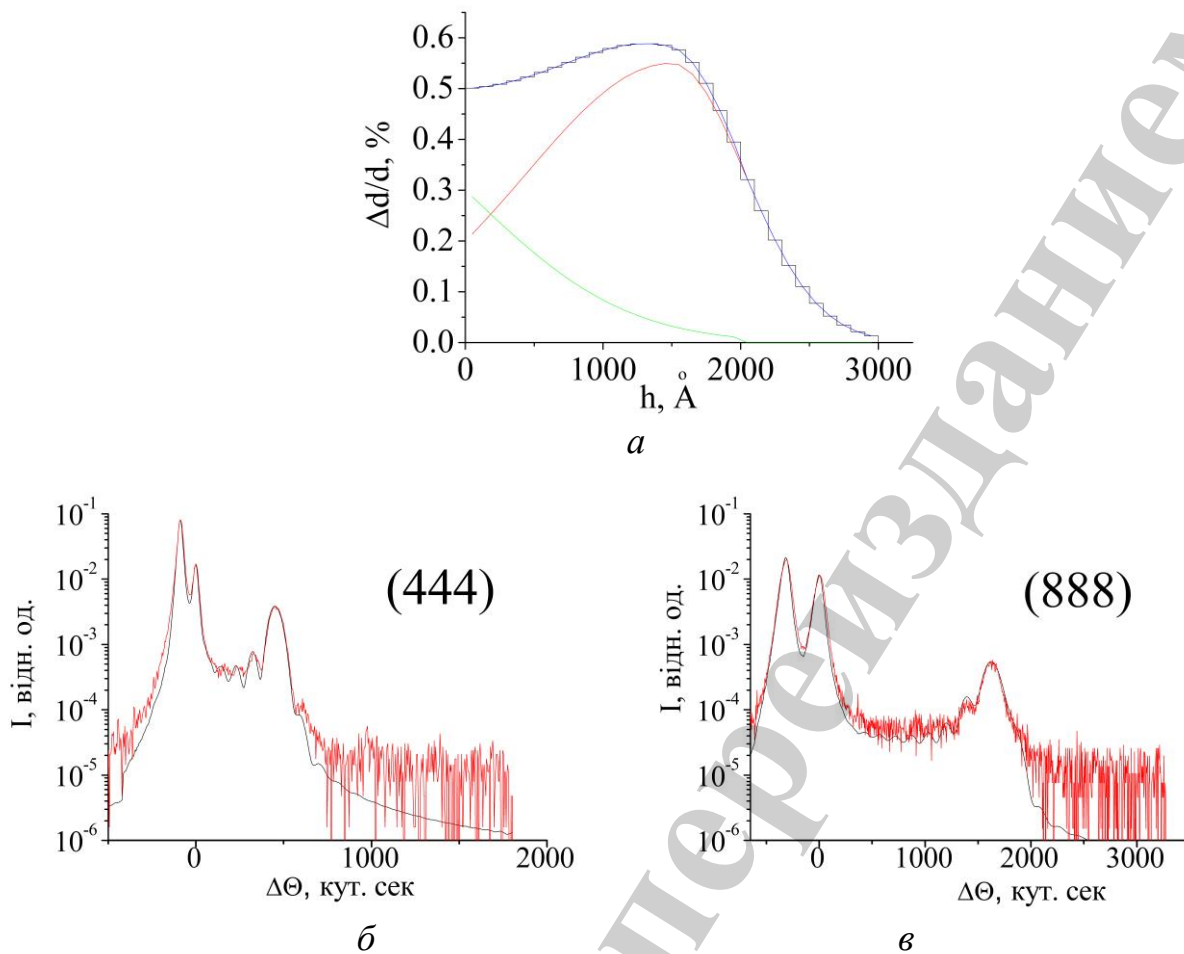


Рис. 3. Результати моделювання дифракції рентгенівських променів: *a* – уточнений профіль деформації; *б, в* – відповідні йому експериментальні та теоретично розраховані з урахуванням апаратного уширення КДВ.

Пояснення – як на рис. 2

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

Взявши отриманий профіль деформації як стартовий та використавши другу модель порушеного шару і другий підхід до мінімізації функції СКВ, було отримано представлений на рис. 4 результат. 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.

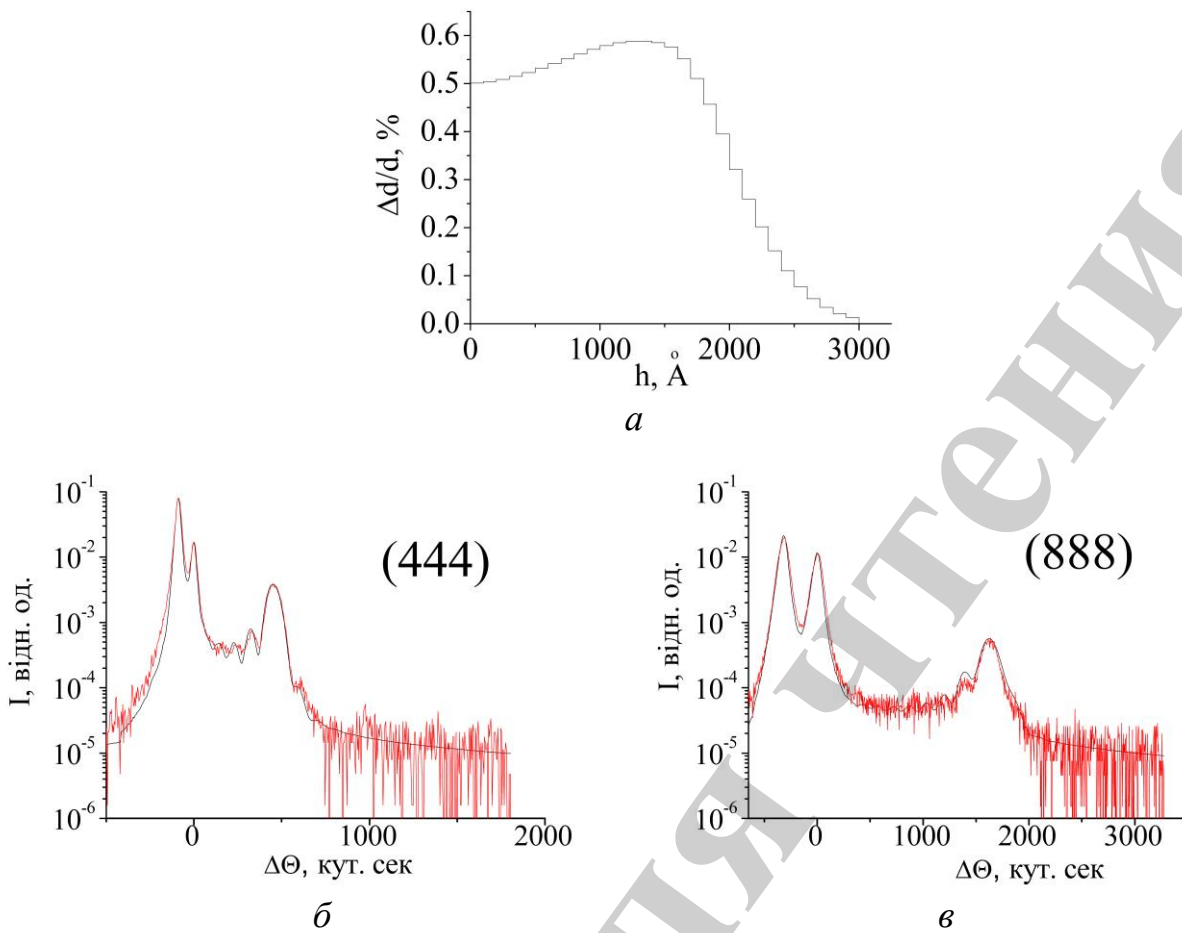


Рис. 4. Результати моделювання дифракції рентгенівських променів:  
*a* – уточнений без врахування функціонального задання профіль деформації;  
*б, в* – відповідні йому експериментальні та теоретично розраховані з урахуванням дефектів у порушеному шарі та апаратного уширення КДВ.

Пояснення – як на рис. 2

Всі складові теоретичних КДВ представлено на рис. 5.

З рис. 5 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 іонно-імплантованого шару.

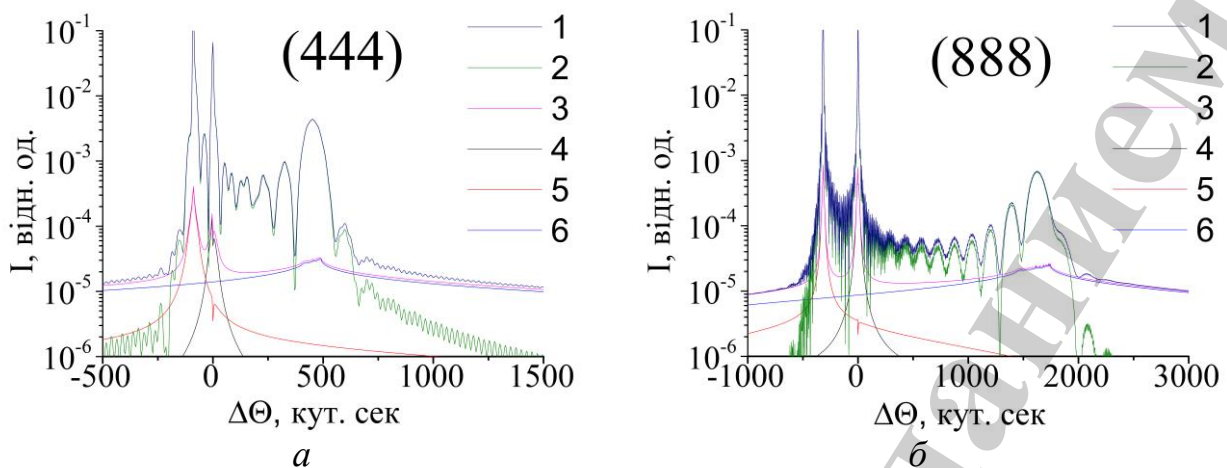


Рис. 5. Теоретично розраховані КДВ (1) та її складові: когерентна (2) і дифузна (3) (дифузна від підкладки (4), плівки (5), та порушеного шару (6)): *a* – рефлекс (444), *б* – рефлекс (888)

## 6. Обговорення методики визначення параметрів кристалічної структури іонно-імплантованого шару та її практичної реалізації

Вибір стартового наближення часто є визначальним для коректного визначення параметрів іонно-імплантованого шару. Особливо це стосується однозначності визначення параметрів. Тому важлива роль тут відводиться моделюванню процесу іонної імплантації та врахуванню всіх механізмів дефектоутворення. Зокрема, коли утворенням дефектів за рахунок електронних енергетичних втрат можна знехтувати, другий доданок у формулі, яка задає вигляд профілю деформації, буде рівний нулю. При багатократній іонній імплантації в даній формулі будуть з'являтися додаткові доданки.

При іонній імплантації утворюються точкові дефекти, які можуть об'єднуватися у дислокаційні петлі. Згідно [16] 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 рентгенівських променів показали, що на інтенсивність КДВ величина коефіцієнта екстинкції  $\mu_{ds}$  найбільш відчутно впливає за межами додаткової осциляційної структури. Величина статичного фактора Дебая-Валлера  $E$  найвідчутніше впливає на останні осциляції додаткової осциляційної структури, які відповідають максимальній деформації.

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

Варто зауважити, що 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 деяких режимах імплантації (значній аморфізації) та інших 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. Для виходу з даної ситуації можна вводити коефіцієнт на вплив кожного з рефлексів на загальну СКВ. Також можна спочатку максимально аналізувати найінтенсивніший рефлекс, а потім отримані параметри уточнювати з інших рефлексів, які є чутливими до них. Зокрема, при аналізі монокристалічних матеріалів із структурою гранату можна спочатку детально аналізувати когерентну складову розсіювання з рефлекса (444), а потім дифузну з рефлексів (888) та (880).

В загальному, даний підхід показує, що при дослідженні структури іонно-імплантованих шарів монокристалів і плівок та при моделюванні дифракції X-променів необхідно враховувати як когерентну, так і дифузну складові для всіх частин шаруватої структури. Неврахування дифузної складової при обчисленні профілів відносної деформації та використання тільки одного рефлексу приводить до значного спотворення параметрів розрахованих профілів деформації (зміщенню положення максимальної деформації більше ніж на  $100 \text{ \AA}$  при товщині порушеного шару  $5000 \text{ \AA}$ ). Використання статистичної динамічної теорії розсіювання рентгенівських променів [16] до всіх частин шаруватої структури дає можливість отримати інформацію про конкретні типи дефектів (радіуси, концентрації, орієнтації та їх зміни по товщині порушеного шару) без обмежень на розміри дефектів. Передбачена в програмі можливість моделювання дифракції рентгенівських променів також за допомогою інших підходів (кінематичних, напівкінематичних та динамічних, які ґрунтуються на рівняннях Такагі [23]) дає можливість порівняти результати і мінімізувати неточності при визначенні профілів деформації та інших параметрів порушеного шару. На відміну від інших робіт в цьому напрямку, в даному підході послідовно враховується вся інформація про досліджуваний зразок (ймовірні розподіли деформацій, параметрів дефектів), враховується можливість невідповідності профілів вибраній стартовій фізичній моделі, та визначається однозначність отриманих результатів.

Використання трьох різних методів мінімізації суттєво підвищує ефективність застосування процедури мінімізації в порівнянні із використанням тільки методу найменших квадратів чи тільки градієнтного методу. При попаданні цільової функції одного з методів у локальний мінімум чи зону неефективного його використання є можливість спрацювання інших методів і продовження загальної процедури мінімізації. У зв'язку з тим, що у розробленому підході використовується поєднання методів мінімізації, цільові функції кожного з яких можуть попадати в локальні мінімуми, автори вважають доцільним в майбутньому також включення у загальний комплекс і методів мінімізації, які використовують генетичний алгоритм та алгоритм моделювання відпалу.

Дана методика повністю або частково може бути використана і до аналізу приповерхневих шарів після інших видів модифікації (дослідження багатошарових структур, дифузійного насичення тощо).

## 7. Висновки

1. Встановлено, що при дозах імплантації, для яких профіль деформації можна вважати пропорційним розподілу радіаційних дефектів, на інтенсивність КДВ величина коефіцієнта екстинкції  $\mu_{ds}$  найбільш відчутно впливає за межами додаткової осциляційної структури, а величина статичного фактора Дебая-Валлера  $E$  – в межах останніх осциляцій додаткової осциляційної структури, які відповідають максимальній деформації.

2. Встановлено, що на початкових етапах наближення профіль деформації потрібно визначати з ділянки КДВ з додатковою осциляційною структурою шляхом моделювання когерентної складової розсіяння рентгенівських променів. Для характеристики дефектної системи необхідно аналізувати дифузну складову, використовуючи частину КДВ, яка розміщена за додатковою осциляційною структурою і в якій вклад когерентної складової не перевищує 5 %.

3. Розроблено та апробовано методику визначення характеристик дефектів у іонно-імплантованих приповерхневих шарах кристалів, згідно якої:

- профілі деформації визначаються із рефлексів для яких статичного фактора Дебая-Валлера  $E$  та коефіцієнта екстинкції  $\mu_{ds}$  мінімальні;
- уточнення параметрів дефектів проводиться шляхом одночасної обробки експериментальних КДВ від ряду симетричних та асиметричних рефлексів;
- перевіряється однозначність визначення профілів деформації та параметрів дефектів.

## Література

1. Pietsch U., Holy V., Baumbach T. High-Resolution X-Ray Scattering. From Thin Films to Lateral Nanostructures. New York: Springer, 2004. 408 p. doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4050-9>
2. Ion beam applications in surface and bulk modification of insulators. International Atomic Energy Agency. Vienna, 2008.
3. 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.
4. Speriosu V. S., Wilts C. H. Abstract: Comparison of magnetic and crystalline profiles in He+-implanted Gd,Tm,Ga:YIG // Journal of Applied Physics. 1982. Vol. 53, Issue 3. P. 2516–2516. doi: <https://doi.org/10.1063/1.330855>
5. Kyutt R. N., Petrashen P. V., Sorokin L. M. Strain profiles in ion-doped silicon obtained from X-ray rocking curves // Physica Status Solidi (a). 1980. Vol. 60, Issue 2. P. 381–389. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210600207>
6. Speriosu V. S. Kinematical x-ray diffraction in nonuniform crystalline films: Strain and damage distributions in ion-implanted garnets // Journal of Applied Physics. 1981. Vol. 52, Issue 10. P. 6094–6103. doi: <https://doi.org/10.1063/1.328549>
7. 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, Issue 9. P. 1009–1084. doi: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/64/9/201>



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

9. Modified statistical dynamical diffraction theory: analysis of model SiGe heterostructures / Shreeman P. K., Dunn K. A., Novak S. W., Matyi R. J. // Journal of Applied Crystallography. 2013. Vol. 46, Issue 4. P. 912–918. doi: <https://doi.org/10.1107/s0021889813011308>

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

11. Dynamical theory of X-ray diffraction by multilayered structures with microdefects / Molodkin V. B., Olikhovskii S. I., Kislovskii E. N., Fodchuk I. M., Skakunova E. S., Pervak E. V., Molodkin V. V. // Physica status solidi (a). 2007. Vol. 204, Issue 8. P. 2606–2612. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.200675686>

12. An automatic analysis of strain-depth profile in X-ray microdiffraction / Lagomarsino S., Giannini C., Guagliardi A., Cedola A., Scarinci F., Aruta C. // Physica B: Condensed Matter. 2004. Vol. 353, Issue 1-2. P. 104–110. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.09.065>

12. Liubchenko O. I. Modeling of X-ray rocking curves for layers after two-stage ion-implantation // Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics. 2017. Vol. 20, Issue 3. P. 355–361. doi: <https://doi.org/10.15407/spqeo20.03.355>

13. The microstructure of Si surface layers after plasma-immersion He<sup>+</sup> ion implantation and subsequent thermal annealing / Lomov A., Shcherbachev K., Chesnokov Y., Kiselev D. // Journal of Applied Crystallography. 2017. Vol. 50, Issue 2. P. 539–546. doi: <https://doi.org/10.1107/s1600576717003259>

14. Boule A., Debelle A. Strain-profile determination in ion-implanted single crystals using generalized simulated annealing // Journal of Applied Crystallography. 2010. Vol. 43, Issue 5. P. 1046–1052. doi: <https://doi.org/10.1107/s0021889810030281>

15. Dynamical X-ray diffraction theory: Characterization of defects and strains in as-grown and ion-implanted garnet structures / Olikhovskii S. I., Molodkin V. B., Skakunova O. S., Len E. G., Kyslovskyy Y. M., Vladimirova T. P. et. al. // Physica status solidi (b). 2017. Vol. 254, Issue 7. P. 1600689. doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.201600689>

16. Implantation of single crystalline iron garnet thin films with He<sup>+</sup>, B<sup>+</sup>, and Si<sup>+</sup> ions / Ostafiychuk B. K., Fedoriv V. D., Yaremiy I. P., Garpul O. Z., Kurovets V. V., Yaremiy I. C. // Physica status solidi (a). 2011. Vol. 208, Issue 9. P. 2108–2114. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.201026749>

17. Structural disordering of the near-surface layers of films of an iron-yttrium garnet under action of implantation of ions of an arsenium and annealing / Ostafijchuk B. K., Kravets V. I., Pylypiv V. M. et. al. // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. 2007. Vol. 29, Issue 9. P. 1199–1207.

18. The influence of high-dose irradiation by N<sup>+</sup> ions on the Y<sub>2</sub>.95La<sub>0.05</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystal structure / Fodchuk I. M., Gutsuliak I. I., Zaplit-

nyy R. A., Yaremiy I. // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2013. Vol. 35, Issue 7. P. 993–1004.

19. Modification of the crystal structure of gadolinium gallium garnet by helium ion irradiation / Ostafiychuk B. K., Yaremiy I. P., Yaremiy S. I., Fedoriv V. D., Tomyn U. O., Umantsiv M. M. et. al. // *Crystallography Reports*. 2013. Vol. 58, Issue 7. P. 1077–1022. doi: <https://doi.org/10.1134/s1063774513070122>

20. Developing and programming the algorithm of refinement of the crystal structure of materials with possible isomorphous substitution / Yaremiy I., Yaremiy S., Fedoriv V., Vlasii O., Lucas A. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 5, Issue 5 (95). P. 61–67. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.142752>

21. Mechanisms of a defect formation at implantation of single crystals of a gadolinium-gallium garnet by B<sup>+</sup> and He<sup>+</sup> ions / Ostafijchuk B. K., Fedoriv V. D., Yaremiy S. I. et. al. // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2008. Vol. 30, Issue 9. P. 1215–1227.

22. X-Ray diffractometry of lanthanum-doped iron-Yttrium garnet structures after ion implantation / Fodchuk I. M., Dovganiuk V. V., Gutsuliak I. I. et. al. // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2013. Vol. 35, Issue 9. P. 1209–1222.

Не являється первинним джерелом