

ОЦІНКА СТРУКТУРНОЇ ДОСКОНАЛОСТІ ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ЗАЛІЗО-ІТРИЄВОГО ГРАНАТУ

В. В. Мокляк

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ,
Україна*

Надійшла до редакції 16.02.2015

В роботі представлено та апробовано на гетероструктурі ЗІГ/ГТГ сформований цілісний комплекс існуючих неруйнівних методів та методик для проведення повної оцінки структурної досконалості епітаксійних ферит-гранатових плівок.

Ключові слова: залізо-ітриєвий гранат, епітаксіальні ферит-гранатові плівки, рідкофазна епітаксія, тензор деформації, дислокації невідповідності.

ОЦЕНКА СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

В. В. Мокляк

В работе представлен и апробирован на гетероструктуре ЖИГ/ГТГ сформированный целостный комплекс существующих неразрушающих методов и методик для проведения полной оценки структурного совершенства эпитаксиальных феррит-гранатовых пленок.

Ключевые слова: железо-иттриевый гранат, эпитаксиальные феррит-гранатовые пленки, жидкофазная эпитаксия, тензор деформации, дислокации несоответствия.

EVALUATION OF STRUCTURAL PERFECTION OF EPITAXIAL FILMS YTTRIUM IRON GARNET

V. V. Moklyak

The paper presents and tested for heterostructure YIG/GGG formed a coherent set of existing non-destructive methods and techniques for a full assessment of structural perfection of epitaxial ferrite-garnet films.

Keywords: yttrium-iron garnet, epitaxial ferrite-garnet film, liquid phase epitaxy, tensor strain, misfit dislocations.

ВСТУП

На даний час в сучасній мікроелектроніці в якості магнітних матеріалів широко застовуються ферит-гранатові структури, що пов'язано із особливостями їхньої кристалічної будови та наявністю в них трьох взаємозв'язаних високочастотних коливальних систем: електромагнітної, магнітної та пружної. Базовим матеріалом слугує залізо-ітриєвий гранат (ЗІГ). Шляхом різноманітного заміщення катіонів основного складу модифікують дану структуру у відповідності до потреб поставленої задачі. Однак тут виникають певні труднощі пов'язані із тим, що в основному на практиці використовуються епітаксійні монокристалічні ферит-гранатові плівки (ЕФГП). Одним із найважливіших структурних параметрів епітаксійних ферит-гранатових гетероструктур є параметр сталості кристалічної ґратки, оскільки для того,

щоб відбувався епітаксійний ріст, необхідно, щоб параметри сталих ґраток плівки $a_{пл}$ та підкладки $a_{пд}$ були близькими за значеннями [1]. Окрім того, в залежності від знаку параметра невідповідності сталих ґраток Δa (додатні чи від'ємні значення) можна робити певні висновки про типи дефектів, які можуть утворюватись [1, 2]. А оскільки однією з основних вимог згідно потреб мікроелектроніки є висока структурна досконалість даних матеріалів, то питання її оцінки методами неруйнівного контролю стоїть надзвичайно гостро. В даній роботі представлено застосування термодинамічного і кристалохімічного аналізу, а також проведено адаптацію цілого комплексу існуючих методик неруйнівного контролю [3–9] з метою оцінки структурної досконалості та відтворення цілісної картини кристалічної будови епітаксійних плівок ЗІГ.

МЕТОДИКА ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ

Для експерименту, в якості модельного зразка, було використано плівку ЗП, вирощену методом рідкофазної епітаксії (РФЕ) на підкладці із гадоліній-галієвого гранату (ГГ) з площиною зрізу (111), згідно із розробленим авторами [10] технологічним процесом АУЭ.01001.00001 ТУ для отримання високоякісних плівок ЗП з вузькою лінією ФМР $\leq 0,5$ Е (40 А/м). Умови росту плівки та значення молярних коефіцієнтів Бленка-Нільсена представлені в табл. 1.

Підібрані молярні коефіцієнти Бленка-Нільсена характеризують найбільш оптимальний склад шихти для отримання високоякісної плівки з відтворюваними параметрами. Так, коефіцієнт $R_1 \approx 30$, що, згідно [10], відповідає стійкій області кристалізації фази гранату. Значення коефіцієнта $R_3 = 15,6$ характеризує найбільш стабільний розчин-розплав [10, 11]. При виборі молярного відношення R_4 виходили із необхідності зменшення кількості іонів Pb^{2+} та Pt^{4+} в структурі плівок ЗП. З цією ж метою, згідно [10], були підібрані оптимальні умови росту. В [12] показано, що при збільшенні температури насичення T_S від 1200 К до 1220 К концентрація іонів Pb^{2+} в плівках ЗП зменшується від 0,021 до 0,002 ат./форм. од. Вибір плівки заданої товщини обумовлений результатами отриманими у роботі [13], де було проведено дослідження структурної досконалості плівок ЗП в залежності від товщини і показано, що плівки товщиною $2-3 \cdot 10^{-6}$ м володіють найвищою структурною досконалістю. Таким чином, вибраний модельний зразок повинен характеризуватися найвищою ступінню структурної досконалості, і перед нами стоїть задача провести її оцінку, що й буде зроблено нижче.

АНАЛІЗ СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ

Для визначення параметру сталої ґратки плівки $a_{\text{пл}}$ отриманої гетероструктури було проведено прецизійні вимірювання міжплощинної відстані для сімейства площин {888}. Вимірювання проводилися на двокристалльному рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0 в $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ випромінюванні, в якості кристала-монохроматора використовувався високодосконалий кристал ГГ, вирізаний паралельно площині (111) і встановлений під кутом $\theta = 59,53^\circ$. Похибка визначення експериментального значення параметру сталої ґратки становить $\pm 0,0007$ Å.

Параметр сталої ґратки плівки $a_{\text{пл}}$ визначали за формулою для кубічної структури [14]:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (1)$$

де d – міжплощинна відстань; h, k, l – індекси Міллера відповідного сімейства площин.

Необхідно зауважити, що при прецизійних вимірюваннях потрібно враховувати, що обчислена за формулою Вульфа-Брега міжплощинна відстань не точно відповідає реальній міжплощинній відстані, оскільки в цьому випадку не враховується заломлення в речовині рентгенівських променів. Для обчислення міжплощинної відстані нами було використано наступне рівняння [13, 15, 16], яке враховує заломлення та інші динамічні ефекти при визначенні міжплощинної відстані у випадку напівнескінченного непоглинаючого кристалу:

$$n\lambda = 2d_h \left\{ 1 - \frac{|\chi_0| d_h^2}{n^2 \lambda^2} \left(\frac{|\gamma_H|}{\gamma_0} + 1 \right) \right\} \sin \tau, \quad (2)$$

тут d_h – шукана міжплощинна відстань;

Таблиця 1

Молярні коефіцієнти Бленка-Нільсена та умови вирощування епітаксійної плівки ЗП

Молярні коефіцієнти Бленка-Нільсена:				
R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
30,3	–	15,6	0,138	–
Товщ. плівки:	Умови росту:			
$h_{\text{пл}}, \text{ м}$	$T_S, \text{ К}$	$T_G, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$	$V, \text{ м/с}$
$2,85 \cdot 10^{-6}$	1270	1256	14	$8 \cdot 10^{-9}$

$n = 1, 2, \dots$ — порядок відбивання; λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання, в даному випадку $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ випромінювання; χ_0 — діелектрична сприйнятливність кристалу; γ_0, γ_H — відповідно косинуси кутів падіння та відбивання рентгенівських променів; τ — кут ковзання між сімейством відбиваючих площин і падаючим променем.

Обчислені за допомогою формул (1), (2) експериментальне та формул [17], [18] теоретичні значення для параметру сталої ґратки плівки залізо-ітрієвого гранату в гетероструктурі ЗП/ПГ відповідно рівні:

$a_{\text{експ}} = 12,3695 \text{ \AA}$ — для сімейства площин {888};

$a_{\text{теор}} = 12,3752 \text{ \AA}$ — за формулою Строка [17];

$a_{\text{теор}} = 12,8609 \text{ \AA}$ — за формулою Воробйова [18].

Як бачимо, експериментально визначене значення параметру сталої ґратки отриманої нами плівки є меншим в порівнянні із значеннями приведеними в літературі для монокристалів ЗП $a_{\text{теор}} = 12,376 \text{ \AA}$ [19]. Таке відхилення є проявом порушення структурної досконалості кристалічної ґратки плівки. Авторами [7–9, 18, 20–24] проаналізовано випадки, коли $a_{\text{експ}} \geq a_{\text{теор}}$, і зроблено висновки про те, що всі можливі технологічні домішки, в тому числі Pb^{2+} , Pt^{4+} , Fe^{2+} , $[\text{Y}^{3+}]$, а також киснева нестехіометрія, призводять до збільшення «роздування» сталої ґратки ферит-гранатів. Отримані нами результати можна пояснити виходячи з того, що в загальному випадку існує різниця в сталих ґратки плівки і підкладки і, згідно з [4], відбувається так звана «ромбоедризація» кристалічної ґратки плівки. Тобто в процесі росту структура плівки деформується і, як показано в [13], в залежності від товщини «стискається» або «роздувається» в напрямку, перпендикулярному площині росту. Це приводить до зміни параметру міжплощинної відстані для сімейства площин {888}, і відповідно до хибних значень параметру сталої ґратки при використанні формули для кубічної структури (1). В нашому випадку маємо занижені значення сталої ґратки плівки, тобто можна прогнозувати «стискання» плівки в напрямку, перпендикулярному площині росту.

Необхідно також відмітити, що кристалохімічно підсилена формула Воробйова [18, 24] не працює для кристалів ЗП, натомисть, напівемпірична залежність одержана авторами [17] дозволяє розрахувати значення параметру сталої ґратки ЗП, яке з високою точністю співпадає з багаточисельними експериментальними даними. Таким чином, саме формулу Строка було прийнято за основу при проведенні подальшого аналізу структурної досконалості епітаксієвих ферит-гранатових гетероструктур.

РОМБООДРИЗАЦІЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ҐРАТКИ ПЛІВКИ В ГЕТЕРОСТРУКТУРІ

Для детального аналізу ромбоедризації кристалічної ґратки плівки ЗП в гетероструктурі нами було застосовано методику, запропоновану авторами [4]. Параметри ромба елементарної ґратки плівки визначались методом найменших квадратів по різниці брегівських кутів плівки та підкладки:

$$2\Delta\theta^{hkl} = 2^* \left[\arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{\text{пл}}^{hkl}}\right) - \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{\text{пд}}^{hkl}}\right) \right], \quad (3)$$

де $d_{\text{пл}}^{hkl}$ та $d_{\text{пд}}^{hkl}$ — міжплощинні відстані для плівки та підкладки відповідно. Значення міжплощинної відстані для сімейства площин {hkl} підкладки $d_{\text{пд}}^{hkl}$ визначалося із рівняння (2), а міжплощинна відстань плівки $d_{\text{пл}}^{hkl}$ знаходилась в припущенні ромбоедричної структури [25]:

$$d_{\text{пл}}^{hkl} = a_{\text{ромб}} \times \sqrt{\frac{1 + 2\cos^3\alpha - 3\cos^2\alpha}{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}}. \quad (4)$$

Було використано наступні рефлексії: (444), (888), (880) та (4810). Параметри ромбоедричної структури $a_{\text{ромб}}$ та α знаходилися із умови мінімуму побудованої нами функції (рис. 1):

$$F = \sum_{(hkl)} \left(\Delta\theta_{\text{експ}}^{hkl} - \Delta\theta_{\text{розр}}^{hkl} \right)^2, \quad (5)$$

де $\Delta\theta_{\text{експ}}^{hkl}$ — виміряні значення різниць

кутів Брєга, а $\Delta\theta_{\text{розр}}^{hkl}$ — різниці розраховані за допомогою співвідношень (2) та (4). Для мінімізації функції було використано метод частинних похідних:

$$\begin{cases} \partial F / \partial a_{\text{ромб}} = 0 \\ \partial F / \partial \alpha = 0 \end{cases} \quad (6)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (6) знаходимо невідомі параметри ромбоєдричної структури для плівки ЗП: $a_{\text{ромб}} = 12,3710 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,0032^\circ$. Тобто процес деформації плівки ЗП відбувається за наступною схемою (рис. 2): кристалічна ґратка плівки стискається у напрямку $[111]$, і відповідно, значення міжплощинних відстаней даного сімейства площин зменшуються; в площині (111) плівка намагається досягти співпадіння лінійних розмірів кристалічної ґратки із підкладкою, тобто $l_{\text{пл}} \rightarrow l_{\text{пл}}$.

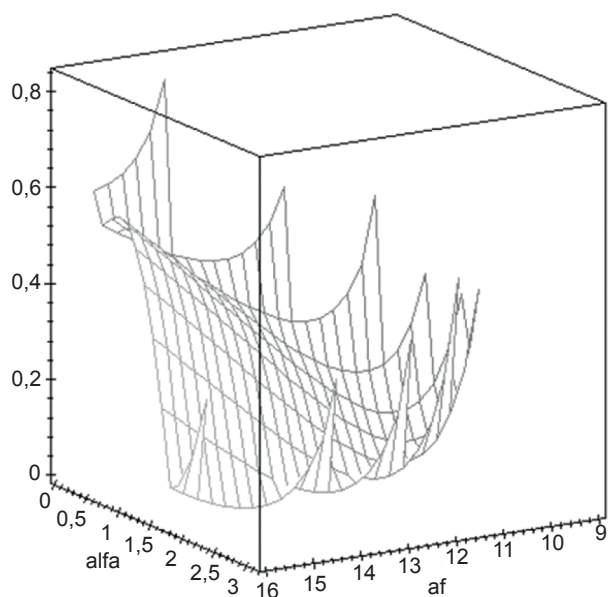


Рис. 1. Вигляд функціональної залежності

$$F(a_{\text{ромб}}, \alpha) = \sum_{(hkl)} (\Delta\theta_{\text{експ}}^{hkl} - \Delta\theta_{\text{розр}}^{hkl})^2$$

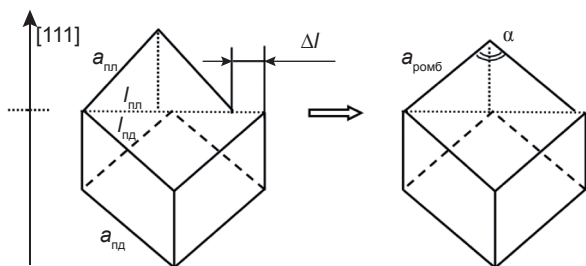


Рис. 2. Схема процесу «ромбоєдризації» кристалічної ґратки плівки ЗП в гетероструктурі ЗП/ПТ

ПОЛЕ МЕХАНІЧНИХ НАПРУГ В ГЕТЕРОСТРУКТУРІ

Для підтвердження даного типу деформації нами проведено оцінку розподілу деформацій по товщині плівки за допомогою методики запропонованої в [26]. Згідно цієї методики для двошарової гетероструктури компоненти тензора деформації для одномірного випадку будуть мати вигляд:

$$\varepsilon_{ij}(z) = A_{ij} + B_{ij} \left[z - (L/2) \right], \quad (7)$$

де L — загальна товщина гетероструктури. Величини A_{ij} та B_{ij} для орієнтації плівки (111) , коли товщина плівки K набагато менша товщини всієї гетероструктури ($K/L \ll 1$), будуть рівні:

$$A = \beta_0 \langle f \rangle, \quad (8)$$

$$B = \beta_0 \frac{12}{L^2} \left\langle \left(z - \frac{L}{2} \right) f \right\rangle, \quad (9)$$

де β_0 — амплітуда невідповідності; $f(z)$ — функція, яка описує модель гетероструктури; $\langle \dots \rangle$ означає усереднення по всій товщині гетероструктури. Діагональні компоненти тензора деформації у цьому випадку рівні:

$$\varepsilon_{zz} = \beta_0 \left[f q_z^{-1} - (q_z^{-1} - 1) D(z) \right], \quad (10)$$

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \beta_0 D(z). \quad (11)$$

Для двошарової системи з ступінчастим законом зміни невідповідності в якості функції $f(z)$ використовують функцію Хевісайда:

$$f(z) = 1 - \Theta(z - K),$$

$$\text{де } \Theta(z - K) = \begin{cases} 0, & \text{при } z < K \\ 1, & \text{при } z \geq K \end{cases} \quad (12)$$

Амплітуда невідповідності β_0 рівна:

$$\beta_0 = q_z \overline{\varepsilon_{zz}} / \left[1 - (1 - q_z) \overline{D} \right], \quad (13)$$

$$D(z) = \left\{ 1 + \frac{6}{L} \left[\frac{K}{L} - 1 \right] \left(z - \frac{L}{2} \right) \right\} \frac{K}{L}, \quad (14)$$

$$\overline{D}(z) = \left\{ 1 + 3 \left[\frac{K}{L} - 1 \right]^2 \right\} \frac{K}{L}. \quad (15)$$

В нашому випадку значення $\overline{\epsilon_{zz}}$ взяте рівним максимальній деформації, яка може бути в плівці за рахунок різниці в сталих ґратки плівки і підкладки. Величина q_z для орієнтації плівки (111), згідно [27], рівна:

$$q_z = \frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3(C_{11} + 2C_{12})}, \quad (16)$$

де C_{ij} — коефіцієнти пружності. Зважаючи на те, що в нашому випадку плівка і підкладка володіють структурою гранату, в першому наближенні можна вважати, що пружні константи плівки і підкладки будуть рівні. Пружні характеристики ЗП при кімнатній температурі приведені в табл. 2 [28]. При проведенні розрахунків ϵ_{zz} нами було вибрано три характерні значення товщини:

$z = 0$ — на поверхні плівки;

$z = K/2$ — середина плівки (дана точка вибрана для характеристики об'єму плівки);

$z = K$ — на межі розділу гетероструктури.

випадку при зйомці кривих дифракційного відбивання (КДВ) від сімейств площин паралельних поверхні кристалу запропоновано наступну рівність:

$$-\Delta\theta \cdot \text{ctg}\theta = \epsilon_{zz} - U_{zx} \cdot \text{ctg}\theta, \quad (17)$$

де U_{zx} — недиагональна компонента тензора дисторсії. Використовуючи КДВ для двох рефлексів від паралельних площин (444) та (888) утворимо систему рівнянь типу (17), розв'язавши яку отримаємо експериментальне значення $\epsilon_{zz} = -9,566 \cdot 10^{-4}$, що досить добре збігається із розрахованим значенням. Отож, епітаксійна гетероструктура знаходиться напруженому стані, і в залежності від товщини плівки можливе виникнення на границі розділу дислокацій невідповідності, які частково або повністю знімають напруги в об'ємі плівки. Тому наступним нашим кроком буде перевірка критеріїв можливості введення дислокацій невідповідності та оцінка їх поверхневої густини.

Таблиця 2

Пружні характеристики ЗП

S_{11}	$-S_{12}$	S_{44}	C_{11}	C_{12}	C_{44}	A
4,79	1,87	13,16	269,38	114,75	75,10	0,9713

Примітка: S_{ij} — пружні сталі (значення приведено в ГПа⁻¹); C_{ij} — модулі пружності (значення приведено в ГПа); A — фактор анізотропії $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{22})$.

Результати обчислень представлено в табл. 3. Як видно із табл. 3, величини компонент тензора деформації ϵ_{zz} та $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ практично не змінюються з товщиною в межах даної плівки, тобто плівку можна вважати однорідно деформованою за рахунок наявності невідповідності сталих ґраток плівки та підкладки. Знак величини ϵ_{zz} вказує на деформацію стиску. Також необхідно відмітити той факт, що величина ϵ_{zz} на порядок більша за $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$.

УТВОРЕННЯ ДИСЛОКАЦІЙ НЕВІДПОВІДНОСТІ

Критеріями можливості виникнення дислокацій невідповідності є 2 наступні умови:

— величина невідповідності

$$f = \frac{|a_{\text{пл}} - a_{\text{пд}}|}{a_{\text{пд}}} \geq 10^{-3} \quad [29];$$

— товщина плівки повинна перевищувати деяку критичну товщину h_c [30].

Таблиця 3

Діагональні компоненти тензора деформації плівки ЗП

$z, \cdot 10^{-6}$ м	0	1,42	2,85
$\epsilon_{zz}, \cdot 10^{-4}$	-9,691	-9,691	-9,692
$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}, \cdot 10^{-5}$	1,18	1,18	1,17

Експериментально значення ϵ_{zz} знаходили згідно методики [25], де для частинного

Величина параметра невідповідності в нашому випадку для гетероструктури ЗП/

ГПГ $f = 0,00089 \approx 10^{-3}$, тобто можна вважати що перший критерій виконується.

Другий критерій пов'язаний із накопиченням енергії деформації (енергія деформації накопичується в плівці і пропорційна її товщині), при цьому можливе виникнення дислокацій невідповідності, що призводить до часткового або повного зняття напруг в об'ємі плівки. Визначення критичної товщини плівки для введення дислокацій невідповідності проводилося згідно моделі енергетичного балансу, яка була запропонована Метьюзом [30], і ґрунтувалась на порівнянні енергій напруженої та пластично релаксованої плівки. Згідно даної моделі критична товщина h_c визначається з наступної рівності:

$$h_c = \frac{(b/b_{eff}) \cdot b \cdot (1 - \nu \cdot \cos^2 \tau)}{8\pi f \cdot (1 + \nu)} \left(\ln \frac{\beta \cdot h_c}{b} + 1 \right), \quad (18)$$

тут b — величина вектора Бюргерса дислокації; b_{eff} — ефективний вектор Бюргерса (тобто компонента вектора Бюргерса, яка лежить в площині границі розділу в напрямі, перпендикулярному дислокації невідповідності — величина абсолютної пластичної релаксації, яка є наслідком появи однієї дислокації невідповідності); τ — кут між вектором Бюргерса та лінією дислокації; β — параметр ядра дислокації; ν — коефіцієнт Пуассона.

Враховуючи результати досліджень [31], які вказують, що переважаючим типом дислокацій в напружених епітаксійних плівках ферит-гранатів є 60° дислокації, отримуємо: $\tau = 60^\circ$, $b/b_{eff} = 2$. Параметр ядра дислокацій β згідно [30] (для 60° дислокацій) рівний 0,76. Коефіцієнт Пуассона для більшості гранатових структур рівний $\nu \approx 0,3$ [19].

Числове значення вектора Бюргерса знаходимо за формулою [31]:

$$b = \frac{2a_{пл} a_{нд}}{a_{пл} + a_{нд}}. \quad (19)$$

Таким чином рівняння (18) зводиться до вигляду:

$$h_c = 787,8025 \cdot (\ln(0,0614 \cdot h_c) + 1). \quad (20)$$

Розв'язок даного рівняння дає наступне значення величини критичної товщини — $h_c \approx 0,4 \cdot 10^{-6}$ м. Товщина досліджуваного зразка $h_{пл} = 2,85 \cdot 10^{-6}$ м, тобто $h_{пл} > h_c$. Виконання двох критеріїв свідчить про те, що в плівці можливе утворення дислокацій невідповідності.

Оцінку поверхневої густини дислокацій невідповідності проводили за формулою [32]:

$$\sigma = \frac{(l_{нд} - l_{пл})^2}{(l_{нд} l_{пл})^2}. \quad (21)$$

$$l_{нд} = \sqrt{2} \cdot a_{пл}, \quad l_{пл} = 2a_{ромб} \sin(\alpha/2).$$

Визначене таким чином значення поверхневої густини дислокацій невідповідності для плівки ЗП рівне $\sigma = 2,4 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$. Отримане значення добре узгоджується із даними робіт [5, 13], де стверджується, що плівки ЗП товщиною $2-3 \cdot 10^{-6}$ м мають найбільш досконалу кристалічну структуру.

У [4] також запропоновано критерій існування дислокацій невідповідності за рахунок різниці в сталих ґратки плівка-підкладка. Дислокації невідповідності не виникають при виконанні наступної умови:

$$f = |\cos \alpha|. \quad (22)$$

В нашому випадку величина невідповідності становить $f = 0,00089$, а $\alpha = 90,0032^\circ$, і в результаті отримуємо: $0,00089 \neq 0,00006$. Тобто як бачимо, даний критерій не виконується, тому можна стверджувати, що в даному зразку утворюються дислокації невідповідності з максимальним значенням їх поверхневої густини $\sigma = 2,4 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$, і таким чином частина напруг у плівці знімається за рахунок виникнення дислокацій невідповідності на границі гетероструктури. Потрібно наголосити, що отримане значення характеризує тільки дислокації невідповідності, хоча існує велика ймовірність того, що дислокації невідповідності будуть утворювати своєрідні центри стікання інших типів структурних дефектів.

КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Вище нами проведено якісний та кількісний аналіз трансформації кристалічної ґратки

плівки ЗІГ внаслідок утворення гетероструктури ЗІГ/ІІГ за допомогою рентгеноструктурних методів дослідження. Однак, одне питання ще залишилося відкритим. А саме, навіть у припущенні ромбоєдричної структури, значення параметра кристалічної ґратки плівки визначене експериментально та розраховане теоретично значно відрізняються:

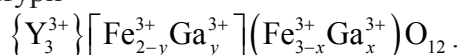
$$\begin{aligned} a_{\text{ромб}} &= 12,3710 \text{ \AA} \\ a_{\text{теор}} &= 12,3752 \text{ \AA} \text{ (за формулою Строка [17]).} \end{aligned}$$

Таке відхилення є проявом порушення структурної досконалості кристалічної ґратки плівки. Як вже згадувалось вище, усі типи домішкових атомів із розчину-розплаву (для даного складу шихти), антиструктурні дефекти та киснева нестехіометрія призводять до «роздуття» кристалічної ґратки вирощуваної плівки. У нашому випадку маємо ситуацію діаметрально протилежну, тобто параметр кристалічної ґратки отриманої плівки менший за величиною від очікуваного — $a_{\text{експ}} < a_{\text{теор}}$. Спробуємо за допомогою комплексного кристалохімічного та термодинамічного аналізу пояснити даний факт.

Це можливо лише при наявності в структурі плівки іонів із меншими іонними радіусами ніж у катіонів основного складу. При даному складі шихти така ситуація може реалізуватися за рахунок розчинення підкладки, і входження в структуру плівки малих іонів Ga^{3+} . Такий процес насправді міг мати місце, оскільки температура насичення була вибрана достатньо високою $T_s = 1270 \text{ K}$ з метою зменшення ступеня входження в гранатову структуру іонів Pb^{2+} , при цьому в розчині-розплаві збільшилась концентрація оксиду бору, що й зумовило додаткове розчинення підкладки, і, відповідно, збільшення ступеня входження в структуру іонів Ga^{3+} . Схильність іонів Ga^{3+} до зайняття d — та a — позицій в залежності від загального вмісту галію X (ат./форм. од.) в структурі гранату виражається згідно [10] відповідно наступним чином:

$$x = (0,97 - 0,07X) \cdot X, \quad y = X - x. \quad (23)$$

Тоді, враховуючи всі приведені вище факти, ми отримуємо наступну модель гранатової структури —



Використовуючи дану модель та експериментально визначене значення параметру кристалічної ґратки ромбоєдричної структури за допомогою формул [17] знаходимо величину $X \approx 0,3$ ат./форм. од. Тобто, для повного співпадіння експериментально визначеного та теоретично розрахованого значення параметра кристалічної ґратки плівки в її структурі повинні міститись іони Ga^{3+} в кількості $X \approx 0,3$ ат./форм. од.

Таке припущення добре узгоджується із дослідженнями проведеними в [9], де методом рентгеноспектрального мікроаналізу одержано розподіл хімічних елементів, які входять до складу розчину-розплаву та підкладки, по товщині плівок ЗІГ, і показано можливість утворення перехідних шарів «плівка – підкладка» та «плівка – повітря». Однак, необхідно відмітити, що в даному випадку величина необхідної кількості іонів Ga^{3+} в кількості $X \approx 0,3$ ат./форм. од. є інтегральною, тобто характеризує весь об'єм плівки. Це можна пояснити застосуванням в процесі росту мішалки. Про інтегральний характер також свідчать рентгеноструктурні дослідження: лінії кривих дифракційного відбивання плівки та підкладки чіткі, достатньо вузькі (ширина лінії становить $\omega = 0,004$), і на них відсутні будь-які додаткові піки чи напливи (рис. 3), які б можна було пов'язати із виникненням нових підшарів.

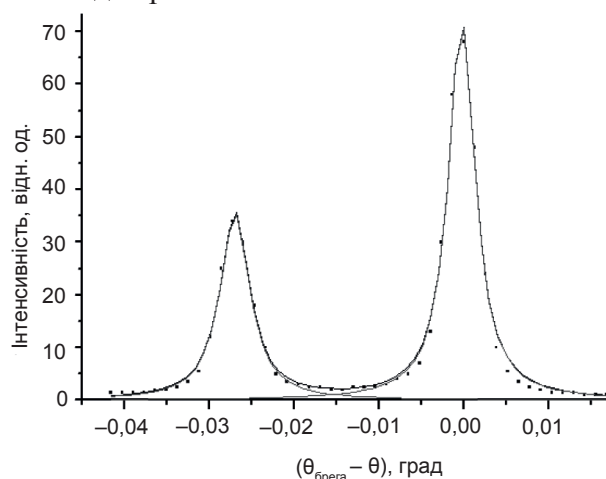


Рис. 3. КДВ для гетероструктури ЗІГ/ІІГ (рефлекс (444))

ВИСНОВКИ

В роботі представлено сформований цілісний комплекс існуючих неруйнівних методів

та методик, який забезпечує проведення повної оцінки структурної досконалості епітаксійних ферит-гранатових плівок. Він включає наступні етапи:

1. Аналіз структурних параметрів (в припущенні кубічної структури).
2. Відновлення параметрів ромбоєдризованої кристалічної ґратки плівки.
3. Оцінка розподілу деформацій по товщині ЕФП.
4. Перевірка критеріїв можливості виникнення дислокацій невідповідності та їх існування, а також оцінка максимально можливої концентрації їх густини.
5. Проведення кристалохімічного та термодинамічного аналізу стабільності вихідних продуктів в процесі РФЕ та встановлення на його основі природи структурних дефектів.

Приведений алгоритм було апробовано на модельному зразку — епітаксійна плівка ЗП товщиною $h_{\text{пл}} = 2,85 \cdot 10^{-6}$ м, яка вирощена методом РФЕ на підкладці із ГП з площиною зрізу (111), згідно із розробленим авторами [10] технологічним процесом АУЭ.01001.00001 ТУ. Встановлено, що плівка володіє ромбоєдричною структурою з параметрами ромбоєдра $a_{\text{ромб}} = 12,3710 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,0032^\circ$, є однорідно деформованою по товщині і величина компоненти тензора деформації ϵ_{zz} (в напрямі росту гетероструктури) становить $\approx 9,6 \cdot 10^{-4}$; значення компонент $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ на порядок менші за ϵ_{zz} . Для даної епітаксійної гетероструктури виконуються критерії можливості утворення та існування дислокацій невідповідності, і максимально можливе значення їх поверхневої густини в плівці ЗП становить $\sigma = 2,4 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$. В структурі плівки присутні домішкові немагнітні іони Ga^{3+} , які суттєво впливають на кристалічну структуру плівки і призводять до зменшення величини параметру сталої кристалічної ґратки, що зумовлено технологічними умовами росту, а зокрема підвищеною температурою насичення розчину-розплаву $T_s = 1270 \text{ К}$ для зменшення входження в структуру плівки іонів Pb^{2+} . Отримані результати дозволяють покращити вибір технологічних умов вирощування епітаксійних ферит-гранатових

гетероструктур та враховувати дані щодо їх структурної досконалості при їх подальшій експлуатації у відповідних приладах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Blank S. L., Nielsen J. W. The growth of magnetic garnets by liquid phase epitaxy // *J. Cryst. Growth.* — 1972. — Vol. 17. — P. 302–311.
2. Fratello V. J., Licht S. J., Brandle C. D., O'Bryan H. M., Baiocchi F. A. Effect of bismuth doping on thermal expansion and misfit dislocations in epitaxial iron garnets // *J. Cryst. Growth.* — 1994. — Vol. 142. — P. 93–102.
3. Воробьев Ю. П., Карбань О. В. Дефекты оксидных кристаллов // *Журн. неорганической химии.* — 2002. — Т. 47, № 5. — С. 738–747.
4. Руткин О. Г., Агеев А. Н., Духовская Е. Л., Саксонов Ю. Г., Шер Е. С. Деформация кристаллической решетки эпитаксиальных пленок иттрий-железного граната, выращенных на плоскости (111) подложки из гадолиний-галлиевого граната // *ЖТФ.* — 1982. — Т. 52, вып.12. — С. 2411–2415.
5. Яремій І. П. Рентгенодифрактометричні дослідження трансформації елементарної комірки плівок ЗП різної товщини // *Матеріали всеукраїнської конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2003».* — Львів. — 2003. — 60 с.
6. Соловко Я. Т., Яремій І. П., Федорів В. Д., Будзуляк І. М., Яворський Б. І. Модель блочної структури епітаксійних ферит-гранатових плівок // *ФХТТ.* — 2002. — Т. 3, № 3. — С. 544–547.
7. Воробьев Ю. П., Гончаров О. Ю., Фетисов Ю. Б. Оценка концентрации точечных дефектов в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и других редкоземельных ферритах-гранатах // *Кристаллография.* — 2000. — Т. 45, № 6. — С.1053–1057.
8. Воробьев Ю. П. Метод определения нестехиометрии оксидных эпитаксиальных пленок со структурой граната // *Металлофизика и новейшие технологии.* — 2004. — Т. 26, № 1. — С. 27–34.
9. Юшук С. И. Слоистая структура эпитаксиальных пленок железо-итриевого граната // *ЖТФ.* — 1999. — Т. 69, вып. 12. — С. 62–64.
10. Юшук С. И. Структура і властивості феритових плівок і феритів для приладів функціональної електроніки. Дисер. на ... доктора техн. наук. Львів, 1999, — 373 с.
11. Levinstein H. J., Licht S., Landorf R. W., Blank S. L. Growth of high quality garnet thin

- films from supercooled melts // *Appl. Phys. Lett.* — 1971. — Vol.19, No. 11. — P. 486–488.
12. Henry R. D., Besser P. J., Heinz D. M., Mee I. E. Ferromagnetic resonance properties of LPE YIG-films // *IEEE Trans. Magn.* — 173. — Vol. 9, No. 3. — P. 535–537.
 13. Яремій І. П. Модифікація приповерхневих шарів гранатових структур шляхом одно- та двократної імплантації іонами бору. Автореф. дисер. на ... кандидата фіз.-мат. наук. Івано-Франківськ, 2003, — 20 с.
 14. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографічний і електронно-оптичний аналіз. — М.: МІСІС, 1994. — 328 с.
 15. Бублик В. Т. Основы динамической теории интерференции рентгеновских лучей. — М.: МІСІС, 1971. — 142 с.
 16. Пинскер З. Г. Рентгеновская кристаллооптика. — М.: Наука, 1982. — 390 с.
 17. Strocka B., Holst P., Tolksdorf W. An empirical formula for calculation of lattice constants in oxide garnets based on substituted yttrium- and gadolinium iron garnets // *Philips J. Res.* — 1978. — Vol. 33, No. 3/4. — P. 166–202.
 18. Vorobiov Yu. P. Carban O. V. A New Empirical Formula far the Calculation of an Elementary Cell Parameter of Synthetic Oxides-Garnets // *J.Solid State Chem.* — 1997. — Vol. 134. — P. 338–343.
 19. Летюк Л. М., Костишин В. Г., Гончар А. В. Технология ферритовых материалов магнитозлектроники. — М.: МІСІС, 2005. — 352 с.
 20. Гончаров О. Ю. Кристаллографическое упорядочение и дефекты в редкоземельных алюмо-, галло- и ферогранатах. Автореф. дисс. на ... кандидата хим. наук. Екатеринбург, 1997, — 22 с.
 21. Воробьев Ю. П., Бамбуров В. Г., Виноградова-Жаброва А. С., Лобачевская Н. И. Магнитные вакансии, упорядочение и свойства висмутзамещенных редкоземельных ферритовых гранатов // *Изв. АН Сер. хим.* — 1999. — № 6. — С. 1040–1048.
 22. Воробьев Ю. П. Разновалентные катионы железа и марганца в иттриевогадолиниевых ферритах-гранатах // *Изв. Челябин. науч. центра.* — 2003. — Т. 21, вып. 4. — С. 60–64.
 23. Ломако И. Д., Дутов А. Г. Влияние нарушения 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.
 24. Воробьев Ю. П., Гончаров О. Ю., Карбань О. В. Структурное поле и формула для расчета параметра кристаллической решетки синтетических оксидов гранатов // *Журн. неорган. химии* — 1998. — Т. 43, № 4. — С. 644–652.
 25. Хапачев Ю. П., Чуховский Ф. Н. Деформации и напряжения в многослойных эпитаксиальных кристаллических структурах. Рентгенодифракционные методы их определения. Обзор // *Кристаллография* — 1989. — Т. 34, вып. 3, — С. 776–799.
 26. Хапачев Ю. П., Чуховский Ф. Н. Определение несоответствия и напряжений в эпитаксиальных пленках с учетом переменных упругих констант // *Металлофизика.* — 1987. — Т. 9, № 4. — С. 64–68.
 27. Дышеков А. А., Хапачев Ю. П. Рентгенодифрактометрическое определение упругих напряжений и несоответствия в многослойных эпитаксиальных пленках // *Металлофизика.* — 1986. — Т. 8, № 6. — С. 15–22.
 28. Буренков Ю. А., Никаноров С. П. Влияние температуры на упругие свойства иттриевого феррита-граната $Y_3Fe_5O_{12}$ // *ФТТ* — 2002. — Т. 44, № 2. — С. 307–311.
 29. Прохоров А. М., Смоленский Г. А., Агеев А. И. Оптические явления в тонкопленочных магнитных волноводах и их техническое использование // *УФН.* — 1984. — Т. 143, вып. 1. — С. 33–73.
 30. Болховитянов Ю. Б., Пчеляков О. П., Чикичев С. И. Кремний-германиевые эпитаксиальные пленки: физические основы получения напряженных и полностью релаксированных гетероструктур. Обзор // *УФН.* — 2001. — Т. 171, № 7. — С. 689–716.
 31. Дубинко С. В., Недвига А. С., Вишневский В. Г., Шапошников А. Н., Ягупов В. С., Нестерук А. Г., Прокопов А. Р. Особенности поведения коэрцетивной силы в напряженных эпитаксиальных пленках феррит-гранатов // *Письма в ЖТФ.* — 2005. — Т. 31, вып. 22. — С. 68–73.
 32. Соловко Я. Т., Яремій В. О., Коцюбинський В. О., Мокляк В. В. Оцінка структурної досконалості епітаксієвих Ві-заміщених ферит-гранатових плівок методом рентгеноструктурного аналізу // *Матеріали III Всеукраїнської конференції молодих науковців «Інформаційні технології в науці, освіті і техніці» (ІТОНТ-2002).* — Черкаси. — 2002. — С. 45–46.

LITERATURA

1. Blank S. L., Nielsen J. W. The growth of magnetic garnets by liquid phase epitaxy // *J. Cryst. Growth*. — 1972. — Vol. 17. — P. 302–311.
2. Fratello V. J., Licht S. J., Brandle C. D., O'Bryan H. M., Baiocchi F. A. Effect of bismuth doping on thermal expansion and misfit dislocations in epitaxial iron garnets // *J. Cryst. Growth*. — 1994. — Vol. 142. — P. 93–102.
3. Vorob'ev Yu. P., Karban' O. V. Defekty oksidnyh kristallov // *Zhurn. neorgan. himii*. — 2002. — Vol. 47, No. 5. — P. 738–747.
4. Rutkin O. G., Ageev A.N., Duhovskaya E. L., Saksonov Yu. G., Sher E. S. Deformaciya kristallicheskoj reshetki epitaksial'nyh plenok ittrij-zheleznoogo granata, vyraschennyh na ploskosti (111) podlozhki iz gadolinij-gallievogo granata // *ZhTF*. — 1982. — Vol. 52, vyp.12. — P. 2411–2415.
5. Yaremij I. P. Rentgenodifraktoметрични doslidzhennya transformacii elementarnoi komirki plivok ZIG riznoi tovschini // *Materiali vseukraïns'koï konferencii studentiv i molodih naukoviciv z teoretichnoi ta eksperimental'noi fiziki «EVRIKA-2003»*. — L'viv. — 2003. — 60 p.
6. Solovko Ya. T., Yaremij I. P., Fedoriv V. D., Budzulyak I. M., Yavors'kij B. I. Model' blochnoi strukturi epitaksijnih ferit-granatovih plivok // *FHTT*. — 2002. — Vol. 3, No. 3. — P. 544–547.
7. Vorob'ev Yu. P., Goncharov O. Yu., Fetisov Yu. B. Ocenka koncentracii tochechnyh defektov v $Y_3Fe_5O_{12}$ i drugih redkozemel'nyh ferritah-granatah // *Kristallografiya*. — 2000. — T. 45, No. 6. — P. 1053–1057.
8. Vorob'ev Yu. P. Metod opredeleniya nestehiometrii oksidnyh epitaksial'nyh plenok so strukturaj granata // *Metallofizika i novejshe tehnologii*. — 2004. — Vol. 26, No. 1. — P. 27–34.
9. Yuschuk S. I. Sloistaya struktura epitaksial'nyh plenok zhelezo-itrievogo granata // *ZhTF*. — 1999. — Vol. 69, vyp.12. — P. 62–64.
10. Yuschuk C. I. Struktura i vlastivosti feritovih plivok i feritiv dlya priladiv funkcional'noi elektroniki. *Diser. na ... doktora tehn. nauk*. L'viv, 1999, — 373 p.
11. Levinstein H. J., Licht S., Landorf R. W., Blank S. L. Growth of high quality garnet thin films from supercooled melts // *Appl. Phys. Lett.* — 1971. — Vol. 19, No. 11 — P. 486–488.
12. Henry R. D., Besser P. J., Heinz D. M., Mee I. E. Ferromagnetic resonance properties of LPE YIG-films // *IEEE Trans.Magn.* — 173. — Vol. 9, No. 3 — P. 535–537.
13. Yaremij I. P. Modifikaciya pripoverhnevih shariv granatovih struktur shlyahom odno- ta dvokratnoi implantacii ionami boru. *Avtoref. diser. na ... kandidata fiz.-mat. nauk*. Ivano-Frankivs'k, 2003, — 20 p.
14. Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N. Rentgenograficheskij i elektronno-opticheskij analiz. — M.: MISIS, 1994. — 328 p.
15. Bublik V. T. Osnovy dinamicheskoi teorii interferencii rentgenovskih luchej. — M.: MISIS, 1971. — 142 p.
16. Pinsker Z. G. Rentgenovskaya kristaloptika. — M.: Nauka, 1982. — 390 p.
17. Strocka B., Holst P., Tolksdorf W. An empirical formula for calculation of lattice constants in oxide garnets based on substituted yttrium- and gadolinium iron garnets // *Philips J. Res.* — 1978. — Vol. 33, No. 3/4. — P. 166–202.
18. Vorobiov Yu. P. Carban O. V. A New Empirical Formula for the Calculation of an Elementary Cell Parameter of Synthetic Oxides-Garnets // *J.Solid State Chem.* — 1997. — Vol.134. — P. 338–343.
19. Letyuk L. M., Kostishin V. G., Gonchar A. V. Tehnologiya ferritovyh materialov magnitoelektroniki. — M.: MISIS, 2005. — 352 p.
20. Goncharov O. Yu. Kristallograficheskoe uporyadochenie i defekty v redkozemel'nyh alyumo-, gallo- i ferogranatah. *Avtoref. diss. na ... kandidata him. nauk*. Ekaterinburg, 1997, — 22 p.
21. Vorob'ev Yu. P., Bamburov V. G., Vinogradova-Zhabrova A. S., Lobachevskaya N. I. Magnitnye vakansii, uporyadochenie i svojstva vismutzameschennyh redkozemel'nyh ferritovyh granatov // *Izv. AN Ser. him.* — 1999. — No. 6. — P. 1040–1048.
22. Vorob'ev Yu. P. Raznovalentnye kationy zheleza i marganca v ittrievogadolinievyh ferritah-granatah // *Izv. Chelyabin. nauch. centra.* — 2003. — Vol. 21, vyp. 4. — P. 60–64.
23. Lomako I. D., Dutov A. G. Vliyanie narushenij stehiometrii i tehnologicheskikh primesej na strukturnye svojstva i pogloschenie v IK diapazone kristallov $Y_3Fe_5O_{12}$ // *Kristallografiya*. — 2002. — Vol. 47, No. 1. — P.128–132.
24. Vorob'ev Yu. P., Goncharov O. Yu., Karban' O. V. Strukturnoe pole i formula dlya rascheta parametra kristallicheskoj reshetki sinteticheskikh oksidov granatov // *Zhurn. neorgan. himii* — 1998. — Vol. 43, No. 4. — P. 644–652.
25. Hapachev Yu. P., Chuhevskij F. N. Deformacii i napryazheniya v mnogoslujnyh epitaksial'nyh kristallicheskih strukturah.

- Rentgenodifrakcionnye metody ih opredeleniya. Obzor // Kristallografiya — 1989. — Vol. 34, vyp.3, — P. 776–799.
26. Hapachev Yu. P., Chuhovskij F. N. Opredelenie nesootvetstviya i napryazhenij v epitaksial'nyh plenках s uchetom peremennyh uprugih konstant // Metallofizika. — 1987. — Vol. 9, No. 4. — P. 64–68.
27. Dyshekov A. A., Hapachev Yu. P. Rentgenodifraktoметрическое определение упругих напряжений и несоответствия в многослойных epitaksial'nyh plenках // Metallofizika. — 1986. — Vol. 8, No. 6. — P. 15–22.
28. Burenkov Yu. A., Nikanorov S. P. Vliyanie temperatury na uprugie svojstva itrievogo ferritgranata $Y_3Fe_5O_{12}$ // FTT — 2002. — Vol. 44, No. 2 — P. 307–311.
29. Prohorov A. M., Smolenskij G. A., Ageev A. I. Opticheskie yavleniya v tonkoplennych magnitnyh volnovodah i ih tehničeskoe ispol'zovanie // UFN. — 1984. — Vol. 143, vyp.1. — P. 33–73.
30. Bolhovityanov Yu. B., Pchelyakov O. P., Chikichev S.I. Kremnij-germanievye epitaksial'nye plenki: fizicheskie osnovy polucheniya napryazhennyh i polnost'yu relaksirovannyh geterostruktur. Obzor // UFN. — 2001. — Vol. 171, No. 7. — P. 689–716.
31. Dubinko S. V., Nedviga A. S., Vishnevskij V. G., Shaposhnikov A. N., Yagupov V. S., Nesteruk A. G., Prokopov A. R. Osobennosti povedeniya koercetivnoj sily v napryazhennyh epitaksial'nyh plenках ferrit-granatov // Pis'ma v ZhTF. — 2005. — Vol. 31, vyp. 22 — P. 68–73.
32. Solovko Ya. T., Yaremij V. O., Kocyubins'kij V. O., Moklyak V. V. Ocinka strukturnoi doskonalosti epitaksijnih Vizamischenih ferrit-granatovih plivok metodom rentgenostrukturnogo analizu // Materiali III Vseukraïns'koï konferencii molodih naukovciv «Informacijni tehnologii v nauci, osviti i tehnicu» (ITONT-2002). — Cherkasi. — 2002. — P. 45–46.