Narodowe Centrum Badań Jądrowych

Przemysław Jóźwik

# Zastosowanie kanałowania jonów w analizie deformacji w kryształach

Praca doktorska

wykonana w Zakładzie Technologii Plazmowych i Jonowych NCBJ

pod kierunkiem prof. dr. hab. Andrzeja Turosa

Warszawa 2017

Ogromnie dziękuję:

prof. dr. hab. inż. Andrzejowi Turosowi - za opiekę merytoryczną, cenne dyskusje i nieocenioną pomoc

dr. Lechowi Nowickiemu - za wsparcie przy programowaniu i dopilnowanie, by wszystkie nowe procedury znalazły się we właściwym miejscu McChasy'ego

dr Renacie Ratajczak, dr Annie Stonert, dr. Cyprianowi Mieszczyńskiemu - za pomoc w symulacjach i testach nowych wersji

> prof. dr hab. inż. Jackowi Jagielskiemu, dr. Markowi Wójcikowi, dr. Jarosławowi Gacy

> > Rodzinie - za miłość i motywację

## STRESZCZENIE

Celem badań objętych niniejszą rozprawą było udoskonalenie procedury symulacji Monte Carlo (MC) procesu rozpraszania wstecznego jonów w trybie kanałowania (RBS/C) w kryształach zawierających defekty. Zbadano wpływ dyslokacji krawędziowych na kształt sąsiadujących rzędów (płaszczyzn) atomowych i w konsekwencji na proces rozpraszania. Wysokorozdzielcze obrazy TEM bombardowanych jonami Ar kryształów AlGaN, SrTiO<sub>3</sub> i ZnO pozwoliły stworzyć model dystorsji struktury krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji oraz wyznaczyć jego parametry geometryczne. Dane te wykorzystano w modyfikacji programu symulacyjnego *McChasy* oraz w symulacjach MC dla widm RBS/C badanych związków. Po raz pierwszy na świecie wyznaczono niezależnie rozkłady głębokościowe defektów prostych i dyslokacji powstających w badanych materiałach wskutek bombardowania jonowego. W przypadku ZnO zbadano proces akumulacji defektów wraz z dawką jonów Ar, a dzięki wysokorozdzielczym rentgenowskim profilom dyfrakcyjnym XRD wyjaśniono mechanizm odpowiedzialny za transformacje defektowe zachodzące przy pewnych dawkach jonów Ar.

## ABSTRACT

The aim of research described in this thesis has been an improvement of a Monte Carlo (MC) simulation procedure which is applied in analysis of a Rutherford backscattering process in channeling mode (RBS/C) in defect-containing crystals. The impact of dislocations on surrounding atomic rows (planes) as well as on the scattering process has been deeply examined. High resolution TEM micrographs of Ar ion-bombarded crystals (AlGaN, SrTiO<sub>3</sub>, ZnO) helped to model a disorder of the lattice in the vicinity of dislocations and to obtain its geometric parameters. This model has been used to modify a simulation software *McChasy* and to perform MC simulation for RBS/C spectra of examined materials. Independent depth-distributions of simple defects and dislocations, being created in crystals during the ion-bombardment, have been obtained from the MC simulations for the first time in the world. In case of ZnO a defect-accumulation process as a function of Ar-ion fluence has been examined. A driving force responsible for a transformation of defects at some Ar-fluences has been explained thanks to high resolution XRD.

## SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	v
ABSTRACT	v
SPIS TREŚCI	vi
SŁOWNIK POJĘĆ I SKRÓTÓW	viii
WSTĘP	xi
CHARAKTERYSTYKA BADANYCH MATERIAŁÓW	xvii
1. DEFEKTY STRUKTURY KRYSTALICZNEJ	1
1.1 Rodzaje defektów	2
1.1.1 Defekty punktowe	2
1.1.2 Dyslokacje	4
1.1.3 Defekty płaszczyznowe	7
1.2 Wpływ defektów strukturalnych na właściwości ciał stałych	8
2. ODDZIAŁYWANIE JONÓW Z MATERIĄ	11
2.1 Oddziaływanie jonu z atomem	11
2.2 Straty energetyczne i zasięg jonów w materii	16
3. WPŁYW BOMBARDOWANIA JONOWEGO NA STRUKTURĘ MATERIAŁÓW	19
3.1 Kaskady zderzeniowe; powstawanie defektów w kryształach	20
3.2 Migracja defektów; termicznie aktywowane transformacje defektowe	26
3.3 Modele akumulacji defektów	27
4. TECHNIKI DOŚWIADCZALNE I METODY ANALIZY DANYCH	31
4.1 Rozpraszanie jonów wstecz (RBS)	32
4.1.1 Kanałowanie jonów (RBS/C)	38
4.1.2 Przybliżenie dwóch strumieni	43
4.2 Symulacje Monte Carlo widm RBS; program McChasy	45
4.3 Wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (HRTEM)	48
4.4 Wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska (HRXRD)	49

4.5 Przeprowadzone eksperymenty i prace badawcze	50
5. ZASTOSOWANIE SYMULACJI MONTE CARLO DO ANALIZY WIDM RBS/C	53
5.1 Modelowanie dyslokacji krawędziowej na bazie modelu Peierlsa- Nabarro	53
5.2 Analiza obrazów HRTEM	57
5.3 Modyfikacja kodu źródłowego programu McChasy	66
5.3.1 Procedura symulacji MC z uwzględnieniem dyslokacji	67
5.3.2 Koncentracja dyslokacji	74
5.3.3 Procedura symulacji MC z uwzględnieniem efektu przezroczystości	77
5.4 Procedura Deflec	80
5.5 Testy zastosowanych zmian	84
6. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ	89
6.1 Symulacje Monte Carlo widm RBS/C	90
6.1.1 AlGaN	90
6.1.2 SrTiO <sub>3</sub>	94
6.1.3 ZnO	99
6.2 Dyskusja wyników	107
6.2.1 Niezależność energetyczna rozkładów defektów w AlGaN	107
6.2.2 Niezależność energetyczna rozkładów defektów w SrTiO3	109
6.2.3 Transformacje defektowe w temperaturze pokojowej w ZnO	109
PODSUMOWANIE	115
BIBLIOGRAFIA	118

# SŁOWNIK POJĘĆ I SKRÓTÓW

a.u.	(ang. arbitrary units), jednostka umowna		
DPA	(ang. <i>displacements per atom</i> ), miara stopnia zniszczenia kryształu wywołanego wiązką jonów (a także neutronów), informuje o dawce jonów bombardujących próbkę		
EMSL	(ang. <i>Environmental Molecular Science Laboratory</i> ), instytut naukowy w Richland, WA 99352 (USA)		
HRTEM	(ang. <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> ), wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa		
HRXRD	(ang. <i>High Resolution X-Ray Diffraction</i> ), wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska		
HZDR	(niem. Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf), instytut naukowy w Dreźnie (Niemcy)		
IFPAN	Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, instytut naukowy w Warszawie		
ITME	Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, instytut naukowy w Warszawie		
МС	(ang. <i>Monte Carlo</i> ), rodzaj symulacji komputerowych, wykorzystujący mechanizm przypadkowości realizowany na drodze losowania z przypisaną (lub nie) wagą zdarzeń elementarnych		
MOCVD	(ang. <i>metalorganic chemical vapour deposition</i> ), technika osadzania warstw na powierzchni materiałów		
РКА	(ang. <i>primary knock-on atom</i> ), atom wybity z położenia sieciowego przez jon wiązki podczas procesu bombardowania jonowego		
RBS/C	(ang. Rutherford Backscattering Spectrometry/Channeling), rozpraszanie jonów wstecz (także: wsteczne rozpraszanie jonów) w trybie kanałowania		
RDA	(ang. <i>randomly displaced atom</i> ), określenie rodzaju defektów punktowych (prostych), polegających na występowaniu w sieci pojedynczych atomów		

przypadkowo przemieszczonych z ich położeń węzłowych

- SKA(ang. secondary knock-on atom), atom wybity z położenia sieciowegoprzez PKA podczas procesu bombardowania jonowego
- SRIM (ang. *The Stopping and Range of Ions in Matter*), program symulacyjny pozwalający wygenerować położenia atomów w kaskadzie zderzeniowej oraz wyznaczyć ich straty energii czy zasięg w materiale tarczy
- Virgin (kryształ dziewiczy lub bezdefektowy), określenie odnoszące się do kryształów nieposiadających defektów intencjonalnie w nich wytworzonych (np. wskutek bombardowania jonowego), czyli w przybliżeniu idealnych (w ujęciu tym pomija się naturalnie występujące defekty strukturalne)

## WSTĘP

Wiele materiałów wykorzystywanych w przemyśle bądź nauce charakteryzuje się budową krystaliczną. Powszechną cechą jest występowanie niedoskonałości ich struktur. Zaburzenia regularnej budowy kryształów powstają przede wszystkim w trakcie ich wzrostu, ale również wskutek domieszkowania (np. przy użyciu implantacji jonów) czy w wyniku oddziaływania z wysokoenergetycznymi cząstkami (np. w energetyce jądrowej).

Defekty strukturalne wpływają na właściwości materiałów krystalicznych – mogą zmieniać zarówno ich właściwości elektryczne, magnetyczne, optyczne czy wytrzymałość. Rodzi to konieczność rozwoju m.in. metod ilościowej oceny koncentracji defektów. Podstawowa dla tego celu nieniszcząca technika pomiarowa (kanalowanie jonów – RBS/C) napotykała ograniczenia związane z analizą uzyskiwanych wyników. Opisany w §4.1.2 często stosowany sposób otrzymywania rozkładów głębokościowych defektów na podstawie widm RBS/C (przybliżenie dwóch strumieni – TBA) ograniczał się do struktur, w których defekty powstawały wskutek nieskorelowanych ze sobą zmian położeń pojedynczych atomów względem ich położeń równowagowych. Ten rodzaj deformacji nazywany jest przypadkowo przemieszczonymi atomami (ang. randomly displaced atoms – RDA). Podstawową wadą metody TBA jest brak możliwości uwzględnienia innych rodzajów defektów w badanej strukturze. Również w przypadku materiałów składających się z więcej niż jednego pierwiastka dokładność TBA nie była zadowalająca, a jej stosowanie w przypadku struktur wielowarstwowych różnych materiałów było wręcz niemożliwe.

Powyższe ograniczenia pokonano częściowo dzięki zastosowaniu do analizy widm RBS/C symulacji Monte Carlo (MC) w programie McChasy (§4.2). Odtwarzanie ruchu jonów poruszających się w kanałach utworzonych między rzędami atomowymi dowolnych struktur krystalicznych, zwłaszcza przy uwzględnieniu zadanego rozkładu defektów, stanowiło ogromny krok naprzód w tej dziedzinie. To podejście dość długo jednak pozwalało wyłącznie na ocenę koncentracji RDA w badanych materiałach.

W przypadku większości materiałów krystalicznych, zwłaszcza stosowanych w elektronice czy energetyce jądrowej, dominującym typem defektów są jednak dyslokacje. Oceny ich koncentracji dokonuje się głównie poprzez wytrawianie i obserwacje mikroskopowe. Metoda ta jest niszcząca i pozwala uzyskać informacje jedynie o średniej

koncentracji dyslokacji w jednostce powierzchni na wybranych głębokościach, bez danych dotyczących ich pełnego rozkładu głębokościowego. Opracowanie nowych metod analizy defektów struktury krystalicznej, zwłaszcza takich, które pozwalałyby na jednoczesną ilościową ocenę koncentracji obu rodzajów defektów: prostych (RDA) i liniowych (dyslokacji) było zatem niezwykle pożądane.

#### Niniejszej rozprawie doktorskiej przyświecały trzy cele:

- I. Opracowanie modelu dystorsji struktury krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji tworzących się na drodze bombardowania jonowego w trzech związkach krystalicznych (AlGaN, SrTiO<sub>3</sub> i ZnO) oraz określenie parametrów geometrycznych tego modelu i wyznaczenie szybkości ich zmiany wraz z odległością od dyslokacji.
- II. Wykorzystanie opracowanego modelu w modyfikacji kodu źródłowego programu McChasy – modyfikacja ta miała poszerzyć możliwości programu o możliwość analizy widm RBS/C dla kryształów wieloskładnikowych zawierających dyslokacje.
- III. Analiza widm RBS/C (na drodze symulacji MC z wykorzystaniem zmodyfikowanej wersji programu McChasy) otrzymanych dla bombardowanych jonami Ar monokryształów AlGaN, SrTiO<sub>3</sub> i ZnO.

Prowadzone prace obejmowały trzy popularne związki chemiczne: AlGaN i ZnO, półprzewodniki o bardzo szerokim spektrum zastosowania m.in. w elektronice, oraz SrTiO<sub>3</sub> (STO), wykorzystywany m.in. w energetyce jądrowej. Materiały te poddano uprzednio bombardowaniu wiązką jonów Ar o energiach 300-320 keV w celu wytworzenia dystorsji sieci krystalicznej.

Do realizacji wymienionych wyżej celów użyto dwóch (w przypadku ZnO trzech) komplementarnych technik badawczych: wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) oraz wstecznego rozpraszania jonów w trybie kanałowania (RBS/C). Obrazy HRTEM umożliwiły opracowanie nowej metody analizy zaburzeń strukturalnych powstających w kryształach w sąsiedztwie dyslokacji, dzięki której wyznaczono parametry geometryczne ugiętych płaszczyzn atomowych (zwanych w skrócie parametrami geometrycznymi dyslokacji). Wyniki te pozwoliły stworzyć model dystorsji sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji krawędziowych. Na jego podstawie dokonano

xii

modyfikacji programu McChasy: opracowano procedurę symulacji MC procesu rozpraszania wstecznego jonów w obszarach zawierających dyslokacje.

Otrzymanie stabilnej wersji programu McChasy pozwoliło na dokonanie analizy widm RBS/C zarejestrowanych dla bombardowanych jonami Ar struktur krystalicznych objętych niniejszą rozprawą. Na drodze symulacji MC otrzymano oddzielne rozkłady głębokościowe dwóch rodzajów defektów powstających w badanych materiałach: przypadkowo przemieszczonych atomów (RDA) oraz dyslokacji. W przypadku AlGaN i STO zbadano niezależność energetyczną koncentracji defektów od energii analizującej wiązki jonów He (stosowanej w pomiarach RBS/C), a dla ZnO wyznaczono krzywą akumulacji defektów strukturalnych w zależności od dawki jonów Ar. W przypadku ZnO zastosowano również wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską (HRXRD), która pozwoliła na zbadanie sił napędowych odpowiedzialnych za transformacje defektowe zachodzące podczas bombardowania jonowego w tym materiale ze wzrostem dawki jonów Ar.

\*\*\*

Pierwsze dwa rozdziały niniejszej rozprawy poświęcono przeglądowi stanu wiedzy w dziedzinach będących przedmiotem pracy: defektom struktur krystalicznych oraz oddziaływaniu jonów z materią. Rozdział 3 omawia wpływ wiązki jonów na bombardowane materiały. W rozdziale 4 opisano stosowane techniki eksperymentalne i metody analizy uzyskanych danych, opisano też doświadczenia, których przeprowadzenie było kluczowe dla realizacji celów rozprawy. Rozdział 5 poświęcono omówieniu procesu modyfikacji programu McChasy. Odwzorowanie zjawiska kanałowania jonów w bombardowanych jonowo kryształach wymagało od programu McChasy umiejętności odtworzenia zachowania się jonów He w obecności struktur defektowych – ze szczególnym uwzględnieniem dyslokacji krawędziowych, które powodują odkształcenia kanałów międzyatomowych, wykazując istotny wpływ na ruch jonów He. Modelowi dystorsji struktury krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji krawędziowych poświęcony został §5.1. W rozdziale 6 przedstawiono wyniki symulacji MC dla widm RBS/C zarejestrowanych dla badanych materiałów (AlGaN, SrTiO<sub>3</sub> i ZnO) wraz z dyskusją.

Wyniki badań objętych niniejszą rozprawą zostały umieszczone w następujących publikacjach:

*Analiza odkształceń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji* **P. Jóźwik, A. Turos, J. Jagielski, S. Natarajan, L. Nowicki** Materiały Elektroniczne 43 (2), 2015, 18-26

Monte Carlo simulations of backscattering process in dislocation-containing SrTiO<sub>3</sub> single crystal

**P. Jozwik, N. Sathish, L. Nowicki, J. Jagielski, A. Turos, L. Kovarik, B. Arey** Nucl. Instr. Meth. B 326 (2014) 234–237

Ion channeling study of defects in compound crystals using Monte Carlo simulations A. Turos, P. Jozwik, L. Nowicki, N. Sathish Nucl. Instr. Meth. B Vol. 332 (2014) 50

RBS/C, HRTEM and HRXRD study of damage accumulation in irradiated SrTiO<sub>3</sub> J. Jagielski, P. Jozwik, I. Jozwik-Biala, L. Kovarik, B. Arey, J. Gaca and W. Jiang Radiat. Eff. Defects 168(6): 442-449 (2013)

Analysis of crystal lattice deformation by ion channeling P. Jóźwik, N. Sathish, L. Nowicki, J. Jagielski, A. Turos, L. Kovarik, B. Arey, S. Shutthanandan, W. Jiang, J. Dyczewski and A. Barcz

Acta Phys. Pol. A 123 (2013) 828

Monte Carlo simulations of channeling spectra recorded for samples containing complex defects

J. Jagielski, A. Turos, L. Nowicki, P. Jozwik, S. Shutthanandan, Y. Zhang, N. Sathish, L. Thomé, A. Stonert, I. Jozwik-Biala Nucl. Instr. Meth. B 273 (2012), 91–94

*Defects and Minor Phases in O*<sup>+</sup> *and Zr*<sup>+</sup> *Ion Co-implanted SrTiO*<sub>3</sub> **W. Jiang, M. E. Bowden, Z. Zhu, P. Jóźwik, J. Jagielski, A. Stonert** Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 621

RBS/Channeling and TEM Study of Damage Buildup in Ion Bombarded GaN K. Pągowska, R. Ratajczak, A. Stonert, A. Turos, L. Nowicki, N. Sathish, P. Jozwik, A. Muecklich Acta Phys. Pol. A 120 (2011) 153-155

Były także prezentowane na następujących konferencjach naukowych:

Defect accumulation in Ar-ion bombarded ZnO single crystals

A. Stonert, <u>P. Jóźwik,</u> R. Ratajczak, A. Turos, J. Gaca, M. Wójcik, E. Wierzbicka
14 – 19.09.2014 (poster)
19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2014), Leuven, Belgium

### Mechanism of damage buildup in ion bombarded compound single crystals <u>Przemysław Jóźwik</u>, Andrzej Turos, Jacek Jagielski, Lionel Thomé 23-26.06.2014 (invited talk)

X-th International Conference "Ion Implantation And Other Applications Of Ions And Electrons", Kazimierz Dolny, Poland (ION 2014)

#### Defect accumulation in Ar-ion bombarded ZnO single crystals

# <u>A. Stonert</u>, R. Ratajczak, P. Jóźwik, A. Turos, J. Gaca, M. Wójcik, E. Wierzbicka 23-26.06.2014 (talk)

X-th International Conference "Ion Implantation And Other Applications Of Ions And Electrons", Kazimierz Dolny, Poland (ION 2014)

Monte Carlo simulations of backscattering process in dislocation-containing SrTiO<sub>3</sub> single crystal

<u>P. Jozwik</u>, N. Sathish, L. Nowicki, J. Jagielski, A. Turos, L. Kovarik, B. Arey 30.06 – 5.07.2013 (poster)

The 17<sup>th</sup> International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-2013), Helsinki, Finland 2013

Ion channeling study of defects in compound crystals using Monte Carlo simulations <u>A. Turos</u>, P. Jozwik, L. Nowicki, N. Sathish

23-28.06.2013 (invited talk)

21st International Conference on Ion Beam Analysis (IBA-2013), Seattle, USA

Analysis of crystal lattice deformation by ion channeling

<u>P. Jóźwik</u>, N. Sathish, L. Nowicki, J. Jagielski, A. Turos, L. Kovarik, B. Arey, S. Shutthanandan, W. Jiang, J. Dyczewski and A. Barcz 25-28.06.2012 (talk) IX-th International Conference "Ion Implantation And Other Applications Of Ions And

Electrons", Kazimierz Dolny, Poland (ION 2012)

Analysis of crystal lattice deformation by ion channeling

 <u>P. Jóźwik</u>, S. Natarajan, L. Nowicki, R. Ratajczak, A. Stonert , J. Jagielski, A. Turos 15.06.2012 (poster)
 Sympozjum NCBJ oraz
 23.08.2011 (poster)
 International Summer School "Material Challenges for Advanced Nuclear Energy Systems", Peking University, Beijing, China

On the mechanism of damage buildup in compound semiconductors

A. Turos, K. Pągowska, R. Ratajczak, A. Stonert, S. Natarajan, P. Jóźwik 24 – 28.10.1010 (talk) III International Meeting On Recent Developments In The Study Of Radiation Effects In Matter, Gramado, Brazil

## CHARAKTERYSTYKA BADANYCH MATERIAŁÓW

Analiza defektów struktur krystalicznych ujęta w niniejszej rozprawie objęła izolator (SrTiO<sub>3</sub>) oraz dwa związki półprzewodnikowe (AlGaN i ZnO):

**Tytanian strontu (SrTiO<sub>3</sub> lub STO)** jest izolatorem, który krystalizuje w strukturze perowskitu o stałych sieci  $a_{STO} = 390.5 \ pm$  i  $c_{STO} = 396.8 \ pm$ , a ze względu na jednorodne wiązania jest zaliczany jednocześnie do struktur homodesmicznych. Znajduje zastosowanie w jubilerstwie jako substytut diamentu, ale ze względu na wyjątkowe właściwości fizyczne i chemiczne (m.in. wysoka odporność na amorfizację w przypadku bombardowania ciężkimi jonami) jest materiałem wysoce pożądanym w energetyce jądrowej jako matryca pochłaniająca produkty rozpadu promieniotwórczego bądź jako nośnik izotopu <sup>90</sup>Sr w radioizotopowym generatorze termoelektrycznym.

W pracach objętych niniejszą rozprawą badano monokryształy STO o orientacji (100) bombardowane jonami Ar<sup>+</sup> o energii 320 keV w dawce 3×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>.

Azotek glinowo-galowy (AlGaN) jest stopem dwóch półprzewodników: azotku galu (GaN) i azotku glinu (AlN), wykazującym cechy pośrednie obu związków. GaN ma stałe sieci  $a_{GaN} = 318.0 \ pm$  oraz  $c_{GaN} = 516.6 \ pm$  i prostą przerwę energetyczną wynoszącą około 3.45 eV, czyli jest przezroczysty dla całego zakresu widzialnego promieniowania elektromagnetycznego. Natomiast AlN cechuje się stałymi sieciowymi  $a_{AlN} = 310.4 \ pm$  i  $c_{AlN} = 496.5 \ pm$  oraz wyjątkowo dużą przerwą (6.2 eV). Oba związki krystalizują w strukturze heksagonalnej (typ wurcytu).

Ogólnie związki III-N (związki azotu z metalami grupy III układu okresowego) mogą emitować światło w szerokim zakresie długości fali promieniowania, od czerwonego po daleki ultrafiolet (m.in. 356 nm w przypadku GaN czy 210 nm dla AlN, zależnie od szerokości przerwy energetycznej). Związki Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N mogą być z tego powodu wykorzystywane np. w produkcji diod, laserów, tranzystorów czy detektorów światła o określonej częstotliwości. Stosunek stechiometryczny Ga:Al w monokryształach objętych niniejszą rozprawą wynosił 3:2, zatem wzór ogólny badanej struktury to Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N. Próbki AlGaN o grubości 0.5  $\mu$ m i orientacji (0001) wytworzone epitaksjalnie na podłożu szafirowym metodą MOCVD poddano bombardowaniu jonami Ar<sup>+</sup> o energii 320 keV w dawce 5×10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>.

**Tlenek cynku (ZnO)** to również półprzewodnik krystalizujący w strukturze wurcytu, o stałych sieci  $a_{ZnO} = 324.9 \ pm$  oraz  $c_{ZnO} = 520.7 \ pm$ . Cechuje go szeroka prosta przerwa wzbroniona 3.37 eV, jest też piezoelektrykiem. Może być stosowany m.in. w bateriach słonecznych i różnych źródłach światła, w których wykazuje przewagę nad GaN ze względu na znacznie wyższą energię wiązania ekscytonu (60 meV wobec 24 meV w GaN). Ta cecha pozwala obserwować świecenie w ZnO nawet w temperaturze pokojowej. Technologia wytwarzania ZnO jest też tańsza niż GaN, co stwarza obiecujące pole zastosowania tego materiału w elektronice.

W niniejszej rozprawie badano monokryształy ZnO firmy MaTeck o orientacji (0001), bombardowane jonami Ar<sup>+</sup> o energii 300 keV w dawkach  $1 \times 10^{14} - 4 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>.

\*\*\*

Odpowiednie domieszkowanie może poszerzyć zakres stosowalności półprzewodników poprzez wywoływanie w materiale zjawisk nie zachodzących w nim spontanicznie. Np. wprowadzenie do struktury krystalicznej jonów metali ziem rzadkich pozwala na wzbudzanie światła o określonej długości fali, co umożliwia m.in. konstrukcję diod wysyłających trzy podstawowe barwy światła (RGB) – czerwone (red), zielone (green) i niebieskie (blue). Ich połączone działanie dawałoby światło białe.

Wprowadzanie domieszki do struktury krystalicznej jest zatem pożądane z punktu widzenia zastosowań praktycznych, może jednak wiązać się z wytworzeniem defektów krystalicznych, które mogą wpływać na intensywność wywoływanego zjawiska. Fakt ten stanowił motywację podjęcia badań nad AlGaN i ZnO w zakresie powstawania defektów strukturalnych w obu materiałach na drodze bombardowania jonowego z wykorzystaniem zmodyfikowanego programu McChasy.

## **1. DEFEKTY STRUKTURY KRYSTALICZNEJ<sup>\*</sup>**

Budowa ciał krystalicznych w skali atomowej charakteryzuje się uporządkowaniem, które odróżnia je od innych materiałów. Wyraża się ono poprzez periodycznie powtarzające się położenia molekuł, z których zbudowany jest kryształ (atomów, jonów bądź cząsteczek<sup>†</sup>). Tworzą one w przestrzeni *sieć krystaliczną*, a ich ułożenie może być opisane za pomocą 3-wymiarowej siatki wyznaczonej przez trzy grupy prostych równoległych, dzielących przestrzeń na szereg identycznych równoległościanów zwanych *komórkami elementarnymi*. Punkty w miejscach przecięcia się prostych (tzw. *węzły*) definiują *sieć przestrzenną* kryształu. Każdy węzeł idealnego kryształu miałby wobec tego identyczne otoczenie – taka struktura cechowałaby się budową o doskonałej periodyczności.

Kryształy mogą być sklasyfikowane na podstawie symetrii budowy ich sieci przestrzennej do jednego z siedmiu *układów krystalograficznych*, w ramach układu do odpowiedniej *grupy punktowej*, a w obrębie niej do *grupy przestrzennej*. Przynależność do danej struktury nie warunkuje jednak właściwości fizycznych, które zależą istotnie także od charakteru i przestrzennego rozmieszczenia wiązań chemicznych między molekułami kryształu. Wyróżnia się cztery grupy kryształów posiadające różne rodzaje wiązania chemicznego: jonowe, kowalencyjne, metaliczne i van der Waalsa.

Większość ciał stałych charakteryzuje się budową polikrystaliczną – składają się z dużej liczby przypadkowo rozmieszczonych monokrystalicznych *ziaren*, cechujących się regularnością jedynie w ograniczonej objętości [2]. W dalszej części pracy pojęcie kryształu będzie bez utraty ogólności tożsame z monokryształem.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Na podstawie [1] oraz źródeł wskazanych w treści.

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> W celu ograniczenia licznych powtórzeń często stosowanymi w niniejszej pracy określeniami odnoszącymi się do molekuł wchodzących w skład kryształu będą bez utraty ogólności pojęcia atomu bądź jonu.

### 1.1 Rodzaje defektów

Rzeczywiste kryształy posiadają defekty, czyli zaburzenia budowy idealnej sieci krystalicznej. W skali makroskopowej ma to wyraz w postaci budowy mozaikowej czy defektów morfologicznych (pęknięć, inkluzji bądź rys). Do najmniejszych fluktuacji doskonale periodycznej struktury można zaliczyć drgania termiczne atomów wokół ich położeń równowagowych. Amplituda tych drgań zależy m.in. od charakteru wiązań łączących sąsiadujące atomy czy ich wzajemnej odległości i rośnie wraz z temperaturą. Kwanty drgań termicznych atomów są nazywane *fononami* i nie uważa się ich za typowe defekty sieci krystalicznej, a raczej za przyczynę powstawania defektów atomowych.

W skali atomowej niedoskonałości sieci krystalicznej można podzielić ze względu na ich geometrię przestrzenną na: punktowe (0-wymiarowe), liniowe (1-wymiarowe) i powierzchniowe (2-wymiarowe). Są one zwane *właściwymi defektami strukturalnymi*. Swoistymi rodzajami defektów są powierzchnie kryształów oraz granice ziaren w polikryształach. Ich obecność wiąże się z nagłym zanikiem periodycznej struktury krystalicznej.

W skali subatomowej wyróżniane są również defekty elektronowe (elektrony nadmiarowe, dziury elektronowe i ekscytony), jednak nie będą one przedmiotem niniejszej rozprawy.

Defekty strukturalne powstają przede wszystkim już w trakcie wzrostu kryształów, jednak mogą pojawiać się również w wyniku oddziaływania kryształu z energetycznymi jonami, np. podczas bombardowania jonowego lub przy ekspozycji na promieniowanie w reaktorach jądrowych. Proces powstawania dystorsji sieci krystalicznej w wyniku bombardowania jonami Ar będzie szczegółowo analizowany w niniejszej rozprawie.

#### 1.1.1 Defekty punktowe

Można wyróżnić dwa rodzaje defektów 0-wymarowych sieci krystalicznej: *dodatkowe atomy międzywęzłowe* danej struktury oraz *wakanse*, czyli puste węzły sieci powstające wskutek usunięcia atomu z idealnej sieci. Atomy międzywęzłowe pojawiają się w siatce przestrzennej pomiędzy węzłami sieci, czyli w miejscu nieprzewidzianym budową idealną, np. wskutek przypadkowego przemieszczenia wywołanego drganiami termicznymi sieci. Są

one wobec tego, w przeciwieństwie do fononów, właściwymi zaburzeniami termicznymi. Pojawienie się w sieci krystalicznej wakansu z jednoczesnym przemieszczeniem atomu do pozycji międzywęzłowej nosi nazwę *defektu Frenkla*.

W kryształach jonowych defekty punktowe są związane z brakującym w strukturze lub nadmiarowym jonem. Jednoczesny ubytek kationu i anionu w sieci krystalicznej jest nazywany *defektem Shottky'ego*. Wakanse kationowe i anionowe są wzajemnie sprzężone i występują równolegle ze względu na konieczność zachowania obojętności elektrycznej ciała. Defekt Frenkla w krysztale jonowym wiąże się z przesunięciem kationu lub anionu z węzła do pozycji międzywęzłowej. Wymiary kationu są zwykle mniejsze niż anionu, przez co łatwiej przemieszcza się on do pozycji międzywęzłowej. Z tego względu kationowy defekt Frenkla jest częściej obserwowany.

Węzeł bądź przestrzeń międzywęzłowa rzeczywistego kryształu może być również wypełniona atomem obcego pochodzenia. W takim wypadku defekt punktowy znany jest jako *domieszka*. W zależności od miejsca pojawienia się domieszki wyróżniamy dwa typy domieszkowania: *międzywęzłowy*, gdy atom domieszkowy znajduje się w siatce przestrzennej pomiędzy najbliższymi węzłami, oraz *podstawieniowy*, gdy dodatkowy atom zastępuje atom sieci macierzystej w węźle sieciowym.

Defekty punktowe pozostają w równowadze termicznej, co oznacza, że każdy kryształ posiada określone stężenie równowagowe tego typu defektów – opisuje je zależność:

$$n = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right),\tag{1.1}$$

w której n jest liczbą atomów nie znajdujących się w macierzystych węzłach sieci, N' oznacza liczbę luk w strukturze, E jest energią potrzebną, by utworzyć atom międzywęzłowy (zależną od wymiaru atomu doznającego przemieszczenia oraz wymiaru luki, którą atom może zająć, jak również od temperatury, rzędu kilku eV), k jest stałą Boltzmanna, a T temperaturą bezwzględną.

Przy pewnej koncentracji wakansów sieciowych struktura krystaliczna znajduje się w stanie równowagi, odpowiadającym minimum energii swobodnej tej sieci. Stężenie wakansów w kryształach monopierwiastkowych może być opisane wyrażeniem:

$$\frac{n}{N} \cong \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),\tag{1.2}$$

gdzie n/N jest stosunkiem liczby wakansów do liczby obsadzonych pozycji atomowych w idealnej strukturze, a *E* oznacza energię aktywacji na utworzenie pojedynczego wakansu (rzędu eV).

## 1.1.2 Dyslokacje

Defekt krystaliczny nazywany jest liniowym, gdy zaburzenie regularności w rozmieszczeniu atomów sieci może być powiązane z pewną wyróżnioną prostą. Oznacza to, że w jednym kierunku krystalograficznym defekt ten zajmuje znaczną część kryształu, natomiast w innym jego rozmiar jest rzędu co najwyżej kilku-kilkunastu odległości międzyatomowych. W związku z tym defekty liniowe zwane są często również 1-wymiarowymi.

*Dyslokacje* są właściwymi defektami liniowymi. Zazwyczaj wyodrębnia się dwa ich typy: dyslokację *krawędziową* oraz *śrubową*. W rzeczywistych kryształach obserwowane są także pętle dyslokacyjne oraz dyslokacje *mieszane*, które są tworem pośrednim wykazującym cechy obu rodzajów dyslokacji.

<u>Dyslokacja krawędziowa</u> może być opisana jako dodatkowa półpłaszczyzna atomowa pojawiająca się w strukturze krystalicznej, nieprzewidziana jej prawidłową budową (rys. 1.1). Regularność sieci jest silnie zaburzona w bliskim sąsiedztwie *krawędzi dyslokacji*, która wyznacza jednocześnie *oś dyslokacji* (na rys. 1.1 jest to prosta prostopadła do powierzchni kartki przechodząca przez pierwszy z czerwonych atomów powyżej płaszczyzny poślizgu zaznaczonej linią przerywaną). Jeśli tę oś otoczymy cylindrem o promieniu rzędu kilku odległości międzyatomowych, wówczas część kryształu na zewnątrz tego cylindra może być uważana jako sieć idealna, podczas gdy atomy wewnątrz cylindra są znacząco przesunięte w stosunku do pozycji węzłowych w sieci prawidłowej. Atomy znajdujące się wewnątrz takiego cylindra nazywane są *rdzeniem dyslokacji* [3].

W celu ilościowego scharakteryzowania dyslokacji wprowadza się tzw. *wektor Burgersa* **b**. Opisuje on kierunek i wielkość nieuporządkowania związanego z dyslokacją. Jeśli w idealnej sieci krystalicznej połączymy atomy zamkniętym konturem (rys. 1.2a), a następnie konturem tym spróbujemy połączyć atomy wokół rdzenia dyslokacji, to koniec i początek konturu nie spotkają się. Z tego faktu wynika definicja wektora Burgersa – jest to



Rys. 1.1 Schematyczny przekrój poprzeczny otoczenia dyslokacji krawędziowej (czerwone koła) w przypadku prostej regularnej struktury krystalicznej; płaszczyznę poślizgu zaznaczono linią przerywaną.



Rys. 1.2 Przykład konstrukcji wektora Burgersa: (a) kontur Burgersa w niezdeformowanej części kryształu; (b) ten sam kontur narysowany wokół rdzenia dyslokacji; wektor Burgersa **b** został zaznaczony na czerwono.

dodatkowy wektor niezbędny do domknięcia owego konturu w sieci zawierającej dyslokację (rys. 1.2b). Zgodnie z konwencją przyjmuje się, że kontur musi być prowadzony zgodnie z

kierunkiem wskazówek zegara, co wyznacza zwrot wektora Burgersa. Jak łatwo zauważyć, wektor Burgersa jest prostopadły do linii dyslokacji krawędziowej, czyli wyznacza jednocześnie kierunek normalny do dyslokacji.

Wokół linii dyslokacji istnieje pole naprężeń sprężystych. W części kryształu zawierającej dodatkową półpłaszczyznę, gdzie odległości między atomami są mniejsze od stałych sieciowych, pojawiają się naprężenia ściskające. W pozostałej części kryształu występują naprężenia rozciągające, wskutek których odległości między sąsiednimi atomami są większe od stałych sieciowych. Pod wpływem naprężeń wewnętrznych bądź w wyniku działania sił zewnętrznych dyslokacje krawędziowe mają zdolność poruszania się wzdłuż płaszczyzny poślizgu (linia przerywana na rys. 1.1).

Innym typem ruchu, jakiemu mogą podlegać dyslokacje krawędziowe, jest ich *wspinanie się*, przebiegające prostopadle do płaszczyzny poślizgu. Zachodzi ono głównie w podwyższonych temperaturach i jest związane z obecnością w sieciach rzeczywistych kryształów wakansów i atomów międzywęzłowych. Ich migracja w kierunku dyslokacji może doprowadzić do przemieszczenia atomu krawędziowego w miejsce wakansu występującego w sąsiednim rzędzie atomowym bądź do pozycji międzywęzłowej, powodując wstępujący ruch dyslokacji. Możliwy jest również proces odwrotny – atom z rzędu sąsiadującego z dodatkową półpłaszczyzną dyslokacji lub z pobliskiej pozycji międzywęzłowej może dobudować się do jej krawędzi – ten rodzaj ruchu dyslokacji krawędziowej nazywany jest jej zstępowaniem. Wspinanie dyslokacji powoduje powstawanie progów na linii dyslokacji, przez co linia dyslokacji przybiera kształt schodkowy.

<u>Dyslokacja śrubowa</u> (rys. 1.3b) związana jest ze wzajemnym przemieszczeniem dwóch części kryształu, przy czym linia dyslokacji śrubowej może być uznawana za granicę między przesuniętą i nieprzesuniętą częścią kryształu. Pojawienie się tego rodzaju dyslokacji zmienia płaszczyzny sieciowe w powierzchnie śrubowe, zwane *helikoidami*. Powierzchnia zewnętrzna kryształu, w którym wytworzyła się dyslokacja śrubowa, będzie zdeformowana – powstanie na niej półka, której jeden z brzegów będzie zanikał w głąb kryształu.

W przeciwieństwie do dyslokacji krawędziowej, wektor Burgersa dyslokacji śrubowej jest równoległy do linii dyslokacji, co wynika z kształtu konturu Burgersa (rys. 1.3). Jeśli wyobrazimy sobie niedomknięte kontury Burgersa umieszczone jeden pod drugim w idealnej części kryształu, wówczas jasny stanie się powód, któremu dyslokacja śrubowa zawdzięcza swoją nazwę.



Rys. 1.3 Schemat powstawania dyslokacji śrubowej na przykładzie konstrukcji wektora Burgersa: a) kontur Burgersa w sieci idealnej; b) wzajemne przesunięcie dwóch części kryształu i kontur Burgersa narysowany wokół rdzenia dyslokacji śrubowej [4].

Naprężenia sieci mają największą wartość w najbliższym sąsiedztwie linii dyslokacji śrubowej ze względu na wzajemne przesunięcia atomów względem siebie sięgające stałej sieci. Pole naprężeń związane z dyslokacją śrubową ma symetrię cylindryczną względem osi dyslokacji, a wartości naprężeń maleją wraz ze wzrostem odległości od środka rdzenia dyslokacji jak r<sup>-1</sup> [5].

W krystalografii koncentrację dyslokacji podaje się zwyczajowo w jednostce m<sup>-2</sup> lub cm<sup>-2</sup>. Sens tej wielkości wynika ze sposobu uzyskiwania koncentracji dyslokacji na drodze trawienia elektrochemicznego, które odsłania warstwy kryształu na różnych głębokościach. W wyniku różnego tempa trawienia w miejscach występowania krawędzi dyslokacji, na odsłoniętej powierzchni tworzą się jamki, które są następnie obserwowane pod mikroskopem optycznym i liczone, po czym ich liczba jest dzielona przez wielkość powierzchni próbki.

#### 1.1.3 Defekty płaszczyznowe

Defekty, których jeden z wymiarów przestrzennych nie przekracza kilku odległości międzyatomowych, zaś pozostałe dwa osiągają wielokrotnie większe rozmiary nazywane są defektami płaszczyznowymi (powierzchniowymi lub 2-wymiarowymi). Do tej grupy

\*\*\*

deformacji kryształów zaliczane są błędy ułożenia oraz granice oddzielające obszary kryształu o podobnej budowie.

Jeśli charakterystyczny dla danej struktury układ płaszczyzn atomowych zostaje zaburzony i w pewnym obszarze sieci krystalicznej zmienia się sekwencja tych płaszczyzn, to taki defekt nazywany jest *błędem ułożenia*. Niedoskonałości tego typu powstają w trakcie wzrostu kryształów lub wskutek wydzielenia w strukturze i oddzielenia od siebie dwu lub więcej dyslokacji częściowych, występujących początkowo w ustalonej sekwencji.

Swoistym defektem 2-wymiarowym jest powierzchnia zewnętrzna kryształu, której tworzenie można opisać poprzez przecięcie sieci płaszczyzną o określonych wskaźnikach Millera [hkl]. Nawet najdokładniejsze cięcie nie powoduje zazwyczaj powstania idealnie gładkiej powierzchni – będzie się ona składać ze stopni i tarasów (półek), których wielkość uzależniona jest od wskaźników [hkl] płaszczyzny. Na powierzchniach rzeczywistych kryształów obserwuje się również inne nieregularności: kolanka, adatomy czy wakanse powierzchniowe.

## 1.2 Wpływ defektów strukturalnych na właściwości ciał stałych

Wiele fizycznych i chemicznych właściwości kryształów zależy nie tylko od typu struktury, w której dany materiał krystalizuje, czy charakteru wiązania łączącego jego molekuły, lecz dość istotnie również od obecności defektów w rzeczywistej sieci krystalicznej. Wiele z mechanicznych, optycznych, elektrycznych czy magnetycznych własności kryształów jest nie tylko wrażliwa na obecność defektów, lecz często wręcz przez nie zdeterminowana. Np. w temperaturach bliskich zera bezwzględnego defekty są przyczyną oporu resztkowego występującego w fazie nadprzewodzącej wielu materiałów.

Defekty w kryształach wpływają m.in. na koncentrację nośników ładunku i ich ruchliwość, poziomy energetyczne czy wielkość przerwy zabronionej półprzewodników, a zatem warunkują zdolność materiałów do przewodzenia prądu elektrycznego. Substancje krystaliczne o budowie idealnie periodycznej (w rzeczywistości oczywiście nieistniejące) byłyby często kwalifikowane jako izolatory, a nie półprzewodniki. Defekty odpowiadają również m.in. za współczynniki absorpcji czy załamania światła kryształów, zmiany ich twardości, a nawet temperatury przemian fazowych. Natomiast niektóre z właściwości (np. dielektryczne czy ciepło właściwe) nie wykazują zmian wywołanych obecnością defektów.

Duże znaczenie w wielu procesach fizycznych i chemicznych ma nie tylko występowanie defektów w strukturze, lecz przede wszystkim ich rodzaj oraz koncentracja, od których zależą m.in. tempo dyfuzji, reaktywność czy podatność na obróbkę plastyczną. Istotnym i pożądanym np. w elektronice rodzajem defektów są wprowadzane sztucznie do półprzewodników domieszki (m.in. pierwiastków ziem rzadkich) w celu wywołania określonego rodzaju luminescencji. Samo domieszkowanie (na drodze implantacji jonowej) jest nierozerwalnie związane z tworzeniem się w strukturze także innych rodzajów defektów, które mogą tłumić pożądane właściwości kryształu.

Z punktu widzenia przydatności danego materiału istotna staje się więc umiejętność oceny koncentracji wybranych rodzajów defektów oraz jej zależności od różnych czynników (jak dawka implantowanych jonów czy temperatura). Pozwala to np. na opracowanie procedur redukcji negatywnego wpływu jednego typu defektów (atomy przemieszczone) na oczekiwane efekty wywołane innym rodzajem defektów (domieszki), m.in. poprzez odpowiednie wygrzewanie.

Z kolei umiejętność określania krzywej tempa akumulacji defektów (zależnej od dawki implantowanych jonów) jest podstawą wyznaczenia tzw. progu deformacji plastycznej, powyżej którego pozbycie się defektów strukturalnych (nawet na drodze wygrzewania w wysokich temperaturach) staje się niemożliwe. Znajomość tego progu pozwala na znalezienie sposobu wprowadzania do materiału wysokich stężeń domieszki.

## 2. ODDZIAŁYWANIE JONÓW Z MATERIĄ\*

## 2.1 Oddziaływanie jonu z atomem

Badania, będące przedmiotem niniejszej rozprawy, związane są z oddziaływaniem wiązki jonów z atomami tarczy krystalicznej. W zależności od energii jonów wiązka może być wykorzystywana w celu modyfikacji materiału, z którym oddziałuje, bądź do analizy jego składu chemicznego czy struktury defektowej. Jony o stosunkowo niewielkich energiach (rzędu 10-100 eV) mogą zatrzymać się na powierzchni próbki bądź w jej pobliżu i uczestniczyć następnie we wzroście warstwy epitaksjalnej. Jony o energiach rzędu 1 keV są wykorzystywane w procesie sputteringu, czyli odrywaniu powierzchniowych atomów tarczy. Energia wiązki rzędu 100-300 keV pozwala na modyfikację właściwości materiałów (np. elektrycznych czy optycznych) na drodze implantacji jonów, które grzęzną na głębokościach od kilkudziesięciu do kilkuset nm od powierzchni próbki. Zagadnieniu temu poświęcono §3 niniejszej rozprawy. Skład chemiczny czy deformacje struktury krystalicznej spowodowane implantacją mogą być analizowane dzięki wykorzystaniu rozpraszania elastycznego lekkich jonów o energiach rzędu MeV. Technikę tę opisano szerzej w §4.1.

Liczne zderzenia jonów z atomami prowadzą do zmian kierunków ich ruchu w wyniku działania sił kulombowskich. Jest to zatem przykład oddziaływania na odległość i termin 'zderzenia' nie może być rozumiany dosłownie – między cząstkami nie dochodzi do bezpośredniego kontaktu.

Interakcje między jonem i atomem wygodnie jest rozpatrywać w układzie odniesienia związanym ze środkiem mas oddziałujących obiektów. Jeśli układ ten jest odosobniony, czyli nie działają na niego siły zewnętrzne, to środek mas pozostaje w spoczynku bądź porusza się ze stałą prędkością – jest więc układem inercjalnym, a ruch jonu i atomu podlega drugiej zasadzie dynamiki. Promień wodzący środka mas w układzie laboratoryjnym ma postać:

<sup>\*</sup> Na podstawie [6] oraz źródeł wskazanych w treści.

$$r_C = \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{m_1 + m_2},\tag{2.1}$$

gdzie  $m_1$ ,  $m_2$  – masy oddziałujących obiektów, a  $r_1$ ,  $r_2$  – ich promienie wodzące w układzie laboratoryjnym. W układzie środka mas  $r_c$  jest oczywiście równy zero, co pozwala zredukować dwa równania ruchu – opisujące osobno ruch jonu i atomu – do jednego:

$$m\frac{d^2r}{dt^2} = F(r), \tag{2.2}$$

gdzie  $r = r_1 - r_2$ , F(r) jest siłą centralną wzajemnego oddziaływania, a m – masą zredukowaną postaci:

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$
 (2.2a)

Układ środka mas pozwala zatem sprowadzić zagadnienie zderzenia jonu z atomem do ruchu cząstki o masie m w polu siły centralnej F(r), którego środek (tożsamy ze źródłem siły) pokrywa się ze środkiem wybranego układu współrzędnych związanego z układem laboratoryjnym.

Z zasady zachowania momentu pędu wynika, że tor ruchu dowolnej cząstki w centralnym polu sił jest krzywą płaską, co umożliwia jego opis w układzie biegunowym poprzez wyznaczenie w dowolnej chwili dwóch współrzędnych: odległości od początku układu r oraz kąta  $\varphi$ . W klasycznej teorii rozpraszania dwóch cząstek (jon-centrum rozpraszające) kąt rozproszenia  $\theta$ , czyli kąt między początkowym a końcowym wektorem prędkości rozpraszanego jonu (rys. 2.1), może być wyznaczony w oparciu o zasady zachowania energii, pędu i momentu pędu. W układzie środka mas przyjmuje on postać wyrażenia zwanego *funkcją odchylenia* lub *klasyczną calką rozpraszania* [7, 8]:

$$\theta(b) = \pi - 2b \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{dr}{r^2 f(r)}$$
(2.3)

z funkcją f(r) postaci:

$$f(r) = \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_r} - \frac{b^2}{r^2}},$$
 (2.3a)

gdzie *b* jest parametrem zderzenia, V(r) energią potencjalną wzajemnego oddziaływania cząstek<sup>†</sup>, *r* odległością między cząstkami, *r<sub>min</sub>* odległością największego zbliżenia, a *E<sub>r</sub>* energią ich wzajemnego ruchu, liczbowo równą początkowej energii kinetycznej cząstki (w nieskończoności).



Rys. 2.1: Schemat trajektorii jonu poruszającego się w polu elektrostatycznym centrum rozpraszającego o tym samym znaku ładunku. Zaznaczono parametr zderzenia b, kąt rozproszenia  $\theta$  oraz odległość największego zbliżenia  $r_{min}$  i odpowiadający jej kąt  $\varphi$ . Ze względu na symetrię zdarzenia ruch może odbywać się w obu kierunkach trajektorii, bez zmian żadnej z charakteryzujących ją wielkości.

Dokładna postać zależności  $\theta(b)$  może być wyznaczona analitycznie tylko dla kulistosymetrycznych pól sił centralnych, czyli odwrotnie proporcjonalnych do kwadratu odległości. Przykładami takich pól są oddziaływania: grawitacyjne między cząstkami posiadającymi

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> W literaturze energia ta jest powszechnie nazywana po prostu *potencjałem oddziaływania*, co zostanie zatrzymane także w niniejszej rozprawie

masę oraz elektrostatyczne między ładunkami punktowymi, dla których ogólna postać energii potencjalnej może być wyrażona wzorem:

$$V(r) = \frac{\Phi}{r},\tag{2.4}$$

gdzie  $\Phi = const$ . Takie podstawienie w równaniu (2.3a) pozwala wyprowadzić relację wiążącą kąt rozproszenia  $\theta$  i parametr zderzenia *b*:

$$b = \frac{\Phi}{2E_r} ctg \frac{\theta}{2}.$$
 (2.5)

W przypadku ładunku punktowego q poruszającego się w polu elektrostatycznym wytwarzanym przez ładunek Q wielkość  $\Phi$  występująca we wzorze (2.4) wyraża się zależnością  $\Phi = \frac{qQ}{4\pi\varepsilon_0}$ , gdzie  $\varepsilon_0$  jest przenikalnością dielektryczną próżni, której występowanie wynika z doboru układu jednostek (SI), przy czym  $\Phi$  przyjmuje wartości ujemne, gdy oddziałujące ładunki są różnoimienne, i dodatnie w przeciwnym wypadku. Wobec powyższego relacja (2.5) może być zapisana następująco:

$$tg\frac{\theta}{2} = \frac{qQ}{4\pi\varepsilon_0 2E_r b}.$$
(2.5a)

W celu opisania oddziaływania jonu z atomem, którego jądro jest otoczone chmurą elektronową ekranującą jego dodatni ładunek, wprowadza się tzw. *potencjał ekranowany* postaci:

$$V_{screen} = V_C \chi(r), \tag{2.6}$$

gdzie  $V_C$  jest potencjałem kulombowskim, zaś bezwymiarowa wielkość  $\chi(r)$  to tzw. *funkcja ekranowania* wyrażająca stosunek rzeczywistej wartości potencjału do wartości potencjału kulombowskiego jądra w danym punkcie. W nieskończonej odległości od atomu przyjmuje ona wartość 0 i rośnie do 1 w miarę zbliżania się do jądra.

Ekranujący wpływ elektronów na ładunek jądra wyrażony funkcją ekranowania powoduje, że potencjał wokół jądra atomu przestaje być odwrotnie proporcjonalny do kwadratu odległości, co uniemożliwia wyznaczenie funkcji odchylenia (2.3) w analityczny sposób. Dyskusja wyznaczenia zależności  $\theta(b)$  w sposób numeryczny dla jonu poruszającego się względem atomu z parametrem zderzenia *b* została podjęta w §5.4.

Postaci funkcji ekranowania były szeroko dyskutowane w literaturze [7]. Najdokładniej oddająca rzeczywiste zachowanie jonu w ekranowanym potencjale atomu, łącząca założenia mechaniki klasycznej, statystycznej i kwantowej, jest funkcja występująca w potencjale zwanym *uniwersalnym* lub (od nazwisk twórców: Ziegler, Biersack i Littmark) *ZBL*:

$$\chi_U = \chi_{ZBL} = \sum_{i=1}^{4} A_i exp(-B_i x), \qquad (2.7)$$

gdzie x jest zredukowaną odległością od jądra atomu postaci:

$$x = \frac{r}{a_U},$$
 (2.7a)

zaś  $a_U$  wyrażone jest zależnością:

$$a_U = \frac{0.8854a_0}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23'}}$$
(2.7b)

w której  $a_0$  jest promieniem Bohra równym 0.0529 nm, a  $Z_i$  oznacza liczby atomowe odpowiednio jądra i jonu. Współczynniki  $A_i$  oraz  $B_i$  występujące we wzorze (2.7) zebrano w tabeli 2.1:

i	A <sub>i</sub>	B <sub>i</sub>
1	0.1818	3.2
2	0.5099	0.9423
3	0.2802	0.4028
4	0.02817	0.2016

Tab. 2.1: Współczynniki ekranowanej funkcji ZBL (2.7).

Znajomość potencjału oddziaływania w każdym punkcie przestrzeni pozwala odtworzyć ruch jonu oddziałującego z atomem poprzez wyznaczenie dla dowolnej chwili wektorów przyspieszenia i prędkości, a następnie całej jego trajektorii dzięki zależności łączącej potencjał z siłą działającą na rozpraszany jon:

$$F_i = a_i m = -\nabla_i V, \tag{2.8}$$

gdzie indeks *i* odnosi się do dowolnej pary współrzędnych, np. kartezjańskich x i y – jak wspomniano wyżej tor ruchu jonu w polu elektrostatycznym atomu jest krzywą płaską, wobec

czego można tak dobrać układ współrzędnych, by wyeliminować trzecie równanie w równaniu wektorowym (2.8). Fakt ten wykorzystano do numerycznego wyznaczenia wartości  $\theta(b)$  jonu poruszającego się w ekranowanym potencjale atomu, co opisano w §5.4.

Z parametrem zderzenia *b* i odpowiadającym mu kątem rozproszenia  $\theta_b$  związany jest *całkowity przekrój czynny na rozpraszanie*  $\sigma$ , zdefiniowany zależnością:

$$\sigma(\theta_b) = \pi b^2. \tag{2.9}$$

Całkowity przekrój czynny jest zatem kołem o promieniu *b*, narysowanym wokół centrum rozpraszającego, prostopadłym do wektora prędkości początkowej jonu. W przypadku skolimowanej wiązki jonów wszystkie cząstki, których trajektorie przecięłyby powierzchnię koła przekroju czynnego, zostaną odchylone od początkowego kierunku ruchu o kąty większe bądź równe  $\theta_b$ . Jak łatwo zauważyć, *b* jest proporcjonalne do  $\sigma(\theta_b)$ , podczas gdy  $\sigma(\theta_b)$  oraz strumień jonów są zależne od odwrotności  $\theta_b$ .

## 2.2 Straty energetyczne i zasięg jonów w materii

Jon poruszający się w kierunku powierzchni ciała stałego doznaje w pierwszej fazie ruchu działania tzw. siły obrazowej, powstającej wskutek indukcyjnego przesunięcia elektronów w strukturze tarczy. Wpływ tej siły na ruch jonu może być jednak pominięty w pierwszym przybliżeniu. W miarę zbliżania się do tarczy zaczyna oddziaływać z jej atomami powierzchniowymi w sposób opisany w §2.1, przy czym potencjał, jakiego doznaje, jest potencjałem ekranowanym.

W zależności od wartości parametrów zderzenia trajektorii jonu względem najbliższych molekuł i sumarycznego oddziaływania pochodzącego od każdej z nich, jon może zostać rozproszony wstecz (pod kątem większym niż 90° względem pierwotnego kierunku ruchu) bądź kontynuować ruch w głębi kryształu. Ze względu na niezerową średnicę wiązki jonów w typowym eksperymencie (rzędu milimetra) oraz stosunkowo duże wartości stałych sieci względem promieni atomowych zdecydowana większość jonów wiązki przeniknie do wnętrza kryształu i zaledwie część nich zostanie rozproszona na powierzchni.

Jon poruszający się wewnątrz ciała stałego traci swoją energię kinetyczną w nieelastycznych procesach oddziaływania z elektronami oraz wskutek elastycznych zderzeń z jądrami atomów tarczy. Proces ten można opisać wprowadzając wielkość  $S = \frac{dE}{dx}$ , będącą

miarą strat energii na jednostkę długości trajektorii jonu i przyjmującą wartości ujemne. W zależności od mas i liczb atomowych oddziałujących obiektów, jak również od energii wiązki i gęstości materiału tarczy, straty energetyczne jonów w typowych procesach zawierają się w przedziale od kilku do 100 eV na nanometr długości drogi.

Procesy strat energii wskutek oddziaływania z elektronami oraz jądrami tarczy z dobrym przybliżeniem można uważać za nieskorelowane, wobec czego zwyczajowo zapisuje się:  $S = S_e + S_n$ , gdzie  $S_e$  i  $S_n$  oznaczają odpowiednio elektronowe i jądrowe (nuklearne) straty energii na jednostkę długości. Gdy prędkość jonu poruszającego się w ciele stałym jest duża (np. rzędu MeV w przypadku He<sup>+</sup>), wówczas dominującym procesem jakiego doznaje jon jest nieelastyczne oddziaływanie z elektronami. Energia jonu maleje kosztem wzbudzeń elektronów bądź jonizacji atomów.

W miarę utraty energii kinetycznej coraz większe znaczenie zaczyna odgrywać proces elastycznych zderzeń jonu z jądrami tarczy. Ponieważ oddziałujące cząstki wciąż posiadają stosunkowo dużą energię względną (rzędu keV), a potencjał ekranowany wymaga ich znacznego zbliżenia, żeby wzajemne oddziaływanie stało się wystarczająco silne do transferu energii i zmiany kierunku ruchu, zatem z dobrym przybliżeniem można przyjąć, że proces ten polega wyłącznie na zderzeniach binarnych, w których uczestniczą jednocześnie dokładnie dwa obiekty.

Straty energetyczne jonów w materii z mikroskopowego punktu widzenia są oczywiście procesem dyskretnym, związanym z licznymi oddziaływaniami jonu z poszczególnymi atomami tarczy. Jednak w ujęciu makroskopowym, ze względu na statystyczny charakter procesu, uwzględniający średnie oddziaływania bardzo dużej liczby jonów, można uznać, że wiązka jonów traci energię w sposób ciągły. Straty energii są wyrażane zwykle w eV/nm lub keV/µm.

Zderzenia jonów z jądrami tarczy są odpowiedzialne nie tylko za nuklearne straty energii jonu ( $S_n$ ), lecz również za powstawanie defektów strukturalnych w materiale bombardowanym przez wiązkę. Oddziaływania z elektronami powodują zaniedbywalne straty energii przypadające na pojedyncze kolizje, a w związku z tym wynikające z tego zmiany trajektorii jonów czy położeń atomów również mogą być pominięte.

Wkład poszczególnych procesów ( $S_e$  i  $S_n$ ) do całkowitych strat energii zależy od energii i liczby atomowej jonu. W przypadku wolnych jonów o dużym Z dominującym procesem są nuklearne straty energii, podczas gdy  $S_e$  ma istotnie większy wkład do S dla

lekkich i szybkich jonów. Zatem wiązki cięższych jonów o energiach rzędu keV są stosowane w procesach modyfikacji właściwości materiałów, a lekkie jony (np. H<sup>+</sup>, He<sup>+</sup>) o energiach rzędu MeV znajdują zastosowanie w analizie różnych struktur, nie powodując modyfikacji ich budowy.

Znajomość strat energii na jednostkę długości trajektorii jonu S pozwala wyznaczyć zasięg R jonu o energii początkowej  $E_0$  w tarczy z zależności [9]:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{\frac{dE}{dx}} dE.$$
 (2.10)

Jest to jednak zagadnienie natury statystycznej – zderzenia z jądrami i elektronami tarczy, jak również czas między nimi oraz kierunki ruchu po zderzeniu są zależne od wzajemnych chwilowych położeń jonów wiązki i atomów tarczy, wartości ich względnej energii oraz parametrów zderzenia trajektorii jonów względem atomów tarczy, a zatem w przypadku ogromnej liczby zdarzeń mogą być traktowane jako przypadkowe. Wobec tego zasięgi poszczególnych jonów wiązki nie będą identyczne.

Energia kinetyczna przekazywana przez jon o energii początkowej  $E_0$  w zderzeniu elastycznym z jądrem tarczy, wynikająca z zasad zachowania energii, pędu i momentu pędu, może być przedstawiona jako funkcja kąta rozproszenia  $\theta$  oraz mas oddziałujących obiektów:

$$T = \left[\frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}\right] E_0.$$
 (2.11)

Ze wzoru (2.11) wynika, że maksymalny transfer energii zachodzi, gdy parametr zderzenia jonu względem jądra tarczy b=0 (wówczas kąt rozproszenia  $\theta = 180^{\circ}$ ), natomiast całkowity przekaz energii może nastąpić wyłącznie w przypadku, gdy masy oddziałujących obiektów są równe. W pozostałych wypadkach zawsze tylko część energii jonu wiązki zostaje przekazana atomowi tarczy.
### 3. WPŁYW BOMBARDOWANIA JONOWEGO NA STRUKTURĘ MATERIAŁÓW

Oddziaływanie wiązki jonów z materiałami zależy od wielu czynników. Po stronie wiązki są to m.in. rodzaj jonów wiązki oraz jej energia i natężenie, a w przypadku tarczy: rodzaj struktury, jej skład chemiczny i typy wiązań chemicznych, temperatura, a także orientacja względem wiązki jonów. W zależności od rodzaju pierwiastków wiązki i tarczy oraz energii wiązki, można wyróżnić trzy obszary oddziaływania wiązki na materiał:

- a) modyfikacja powierzchni: poprzez osadzanie się bardzo wolnych jonów lub wyrywanie atomów powierzchniowych przez wolne i ciężkie jony;
- b) modyfikacja struktury materiału: wskutek bombardowania (implantacji) wiązką jonów wytwarzane są defekty i wprowadzane atomy domieszki;
- c) mikroanaliza: nieniszcząca technika pomiarowa pozwalająca na wykorzystanie rozpraszania lekkich szybkich i jonów do analizy składu chemicznego bądź struktury defektowej próbki;

Niniejsza rozprawa poświęcona jest obszarom b i c. Wskutek bombardowania jonowego wytworzono struktury defektowe w trzech materiałach monokrystalicznych (AlGaN, ZnO i STO). Analizę tych struktur dokonano wykorzystując wiązkę lekkich jonów <sup>4</sup>He<sup>+</sup> o energiach rzędu MeV.

Należy zauważyć, że terminy *bombardowanie jonowe* i *implantacja jonów* są terminami bliskoznacznymi – są to metody modyfikacji ciał stałych polegające na poddaniu materiału tarczy działaniu wiązki jonów o ustalonych parametrach (energia, natężenie prądu wiązki, kąt padania). Fizyczne podstawy obu procesów są identyczne, różnica między nimi wynika z ich odmiennego zastosowania. Mierzalnym skutkiem bombardowania jonowego są powstałe w jego wyniku defekty w strukturze tarczy, bez intencjonalnej zmiany właściwości materiału spowodowanej domieszkowaniem jonami wiązki. Dlatego w procesie tym stosuje się najczęściej jony gazu szlachetnego (np. Ar) o odpowiednio dobranej energii (odpowiedzialnej za zasięg jonów w materiale) i dawce (różne jej wartości wpływają na gęstości powstałych defektów). Natomiast celem implantacji jonowej jest wytworzenie w strukturze tarczy warstwy o niezerowej koncentracji jonów implantowanych, w efekcie czego modyfikowany materiał może zyskać właściwości, których nie posiadał przed implantacją (zdolności luminescencyjne, większą wytrzymałość etc.). W ten sposób można m.in. domieszkować różnego rodzaju substancje (związki krystaliczne, elastomery, ceramiki). Oczywiście, zjawiskiem ubocznym implantacji jest również powstawanie struktur defektowych.

#### 3.1 Kaskady zderzeniowe; powstawanie defektów w kryształach

Jon penetrujący materiał doznaje elastycznych i nieelastycznych zderzeń z atomami tarczy, w wyniku czego następują straty energii jonu i zmiana jego kierunku lotu (§2.2). Z zasady zachowania energii wynika oczywiście, że te straty muszą być kompensowane – następuje przekaz energii strukturze tarczy. W jego wyniku może nastąpić wzbudzenie lub jonizacja systemu elektronowego bądź przekaz energii kinetycznej atomom materiału. W tym rozdziale przyjęto następujące oznaczenia:  $E_0$  – energia jonu przed zderzeniem z atomem,  $E_1$ – energia jonu po zderzeniu,  $E_2$  – energia przekazana atomowi tarczy w wyniku zderzenia.

Aby nastąpił przekaz energii kinetycznej jonu atomowi sieci jon musi poruszać się po trajektorii kolizyjnej względem atomu tarczy z dostatecznie małą wartością prędkości – by zapewnić odpowiedni czas oddziaływania. Atomy sieciowe kryształu oddziałującego z wiązką jonów mogą bowiem zostać przemieszczone z położeń węzłowych dopiero wówczas, gdy zostanie im dostarczona tzw. *energia progowa*  $E_D$ . Atom, któremu przekazana została mniejsza ilość energii ( $E_2 < E_D$ ), wytraci ją pod postacią fononów (energia zostanie zużyta na wzbudzenie wibracji sieci).

Wartości  $E_D$  zależą od rodzaju materiału i jego struktury, a także kierunku przemieszczenia, jednak przyjmuje się, że wartość 25 eV jest uniwersalnym i ogólnie akceptowalnym przybliżeniem  $E_D$  dla wszystkich substancji. Należy zauważyć, że jest to wartość kilkukrotnie większa od wartości energii progrowych dla tworzonych spontanicznie (w wyniku drgań termicznych sieci) wakansów (rzędu 1 eV) i atomów międzywęzłowych (rzędu 5 eV) – powodem tej różnicy jest niestabilność defektu Frenkla, który rekombinuje spontanicznie, jeśli atom wybity z położenia węzłowego nie znajdzie się wystarczająco daleko od pozostawionego po sobie wakansu. Założenie utworzenia stabilnej pary Frenkla w wyniku wybicia atomu węzłowego przez jon wiązki wymaga przemieszczenia na dostatecznie dużą odległość – jest to przyczyną przyjęcia wartości 25 eV jako uniwersalnej wartości  $E_D$ .

Jeśli w wyniku zderzenia z jonem wiązki atom zyska energię  $E_2 = E_D$ , to ulegnie stabilnemu przemieszczeniu z położenia węzłowego, ale część  $E_2$  (rzędu eV) zostanie zużyta

na zerwanie wiązań sieciowych i bezpowrotnie stracona. Pozostałą część energii atom wytraci w nieelastycznych procesach związanych z lokalnym wzrostem temperatury materiału.

Atom wybity z położenia sieciowego przez jon wiązki jest nazywany PKA (ang. primary knock-on atom). Jeśli PKA posiada energię  $E_2 > E_D$ , wówczas na swojej drodze może wybijać kolejne atomy zwane SKA (secondary knock-on atom), te kolejne (tertiary knock-on atom – TKA) etc. W ten sposób powstaje kaskada zderzeniowa, w której z położeń węzłowych wybijane są kolejne generacje atomów tarczy – aż do momentu osiągnięcia progu  $E_D$ , poniżej którego nie może nastąpić stabilne przemieszczenie atomu.

Teoretyczny opis zagadnienia kaskad zderzeniowych jest złożonym problemem oddziaływań wielu ciał, przez co w jego charakterystyce stosuje się wiele przybliżeń. Zakłada się często, że kaskada jest łańcuchem niezależnych zderzeń dwóch ciał, a pomiędzy zderzeniami atomy poruszają się bez oddziaływań – jest to istota modelu kaskady liniowej. W jego najprostszym ujęciu, zaproponowanym przez Kinchina i Pease'a [10], atomy traktuje się jak kule o równych masach. PKA zyskuje pewną energię *E* od jonu wiązki (bez uwzględniania strat na pokonanie wiązania), a następnie dzieli się nią równo w zderzeniu z SKA – po kolizji każdy z 2 atomów (SKA i PKA) ma energię *E*/2. W kolejnych zderzeniach energia jest ponownie przekazywana w równych proporcjach i kaskada obejmuje już 4 atomy o energii *E*/4 każdy. Po *n* zderzeniach 2<sup>*n*</sup> atomów posiada energię *E*/*n* każdy. Propagacja kaskady (wzrost liczby atomów przemieszczonych) zachodzi dopóki *E*/*n*  $\ge 2E_D$ .

Liczba  $N_D$  atomów przemieszczonych w kaskadzie wywołanej pojedynczym PKA jest w modelu Kinchina i Pease'a uzależniona od wartości *E* uzyskanej przez PKA:

- 1) gdy  $E < E_D$ , to PKA nie jest w stanie wybić żadnego atomu, więc  $N_D = 0$ ;
- 2) dla  $E_D < E < 2E_D$  PKA może wybić i spowodować przemieszczenie tylko jednego SKA, ale energia samego PKA spada poniżej  $E_D$ , więc zajmie on wakans powstały po SKA i straci zdolność dalszego poruszania się po krysztale – wobec tego  $N_D = 1$ ;
- 3) gdy  $E > 2E_D$ , to atomy w kaskadzie mogą być przemieszczane aż do osiągnięcia energii  $2E_D$  na atom, stąd  $N_D = E/2E_D$ .

Oczywiście wartość *E* może okazać się zbyt duża dla przekazu energii kinetycznej atomowi sieci (gdy dominują nieeleastyczne oddziaływania z elektronami sieci) – wówczas prawdopodobieństwo wybicia SKA i dalszej propagacji kaskady jest niewielkie. Jednak mało prawdopodobne jest również pojawienie się PKA o tak dużej energii.

a) AlGaN – 1 jon Ar



b) AlGaN – 100 jonów Ar



c) SrTiO<sub>3</sub> – 1 jon Ar



d) SrTiO<sub>3</sub> – 100 jonów Ar



e) ZnO – 1 jon Ar



f) ZnO – 100 jonów Ar



 $\leftarrow$  Rys. 3.1: Kaskady zderzeniowe otrzymane w SRIM dla (a-b) AlGaN, (c-d) STO i (e-f) ZnO wywołane jonami Ar o energii 320 keV (a-d) bądź 300 keV (e-f) skierowanymi pod kątem ~7° do normalnej do powierzchni struktur. Rysunki (a, c, e) przedstawiają kaskadę wywołaną przez pojedynczy jon Ar, natomiast (b, d, f) obrazują kaskady wywołane przez 100 jonów Ar.

W zależności od energii deponowanej w jednostce objętości tarczy, powstała kaskada zderzeniowa może charakteryzować się większą lub mniejszą liczbą atomów w niej uczestniczących – dla lekkich i szybkich jonów przekaz energii jest nieznaczny, więc wywołane przez nie kaskady nie będą rozbudowane. Przeciwnie w przypadku ciężkich i wolnych jonów – te mogą powodować powstawanie wielu generacji atomów przemieszczonych, które mogą być uważane za początki mniejszych kaskad w obrębie tej wywołanej przez padający jon.

Wizualizacja przestrzenna kaskady zderzeniowej jest możliwa dzięki zastosowaniu symulacji komputerowych, opartych jednak również na szeregu przybliżeń. Powszechnie stosowanym w świecie nauki programem pozwalającym na symulację propagacji kaskady jest SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) [11]. Dzięki wyznaczeniu trajektorii wielu tysięcy jonów (oraz wybitych przez nie atomów tarczy) program pozwala oszacować także m.in. zasięg jonów w materii, ich straty energii czy liczbę wakansów tworzących się na danych głębokościach.

Na rys. 3.1 przedstawiono przykładowe kaskady zderzeniowe otrzymywane w SRIM. Wytworzono je przy zadaniu warunków odpowiadających rzeczywistym procesom bombardowania jonowego, którym poddano materiały objęte badaniami opisanymi w niniejszej rozprawie (AlGaN, STO, ZnO).

Propagacja kaskady może być podzielona na trzy etapy (rys. 3.2):

- I. *Faza przemieszczeń* gwałtownie rośnie liczba atomów przemieszczonych spowodowana częstymi zderzeniami i przekazem energii od PKA do kolejnych generacji atomów przemieszczeonych, region propagacji kaskady staje się silnie wzbudzony i zdeformowany; faza I trwa  $\sim 10^{-13} s$  do momentu osiągnięcia przez atomy energii niewystarczających do dalszego ruchu w sieci.
- II. *Faza relaksacji* jeszcze przed zakończeniem fazy I zaczyna się spontaniczna rekombinacja części defektów, pozostałe osiągają stan równowagi i powodują powstanie obszarów naprężeń; faza II trwa  $\sim 5 \times 10^{-13} s$ .
- III. *Faza chłodzenia* ostatnie stadium relaksacji wywołane dużymi naprężeniami i szczątkowym wzbudzeniem sieci. Liczba atomów przemieszczonych nadal maleje

dzięki dodatkowej rekombinacji, którą umożliwia ruch dyfuzyjny defektów. Faza III trwa  $\sim (1 - 10) \times 10^{-12} s$  do momentu osiągnięcia stanu równowagi termicznej z otoczeniem.



Rys. 3.2: Schemat ewolucji liczby atomów przemieszczonych w kaskadzie zderzeniowej w strukturze W wywołanej PKA o energii 2.5 keV (na podstawie [12]).

Faza I może być dość poprawnie opisana przy założeniu zderzeń binarnych. Rozkład energetyczny SKA dobrze przybliża zależność  $1/E^2$  [13], zatem w fazie I częściej występują atomy wybite o niskiej energii niż wysokoenergetyczne. W celu przewidzenia zachowania się kaskady przy niskich energiach atomów konieczne staje się zastosowanie dynamiki molekularnej. Okazuje się, że niskoenergetyczny atom traci energię głównie kosztem zderzeń wymiennych – po opuszczeniu pozycji węzłowej wybija inny atom zajmując jego miejsce, ten wybity atom zachowuje się podobnie i tak powstaje łańcuch podobnych przemieszczeń. W efekcie rozkład atomów przemieszczonych do pozycji międzywęzłowych jest przesunięty w

głąb kryształu w porównaniu z rozkładem wakansów, które nie doświadczają takiej propagacji.

Pod koniec fazy relaksacji dynamiczna segregacja defektów w regionie kaskady powoduje powstawanie obfitujących w wakanse obszarów otoczonych atomami międzywęzłowymi (rys. 3.3) [9]. Duże koncentracje wakansów (obserwowane np. w [14] i sięgające 20%) są motorem transformacji do struktur korzystniejszych energetycznie – uskoków i pętli dyslokacyjnych. Także atomy międzywęzłowe, które po ustaniu propagacji kaskady nie uległy rekombinacji, aglomerują – nawet znacznie chętniej niż wakanse [15] – tworząc pętle dyslokacyjne.



Rys. 3.3: Schemat wysoce zdefektowanego obszaru w materiale, uformowanego podczas przejścia kaskady zderzeniowej, gdy średnia droga swobodna między kolizjami była porównywalna z odległościami między atomami tarczy [9].

# 3.2 Migracja defektów; termicznie aktywowane transformacje defektowe

Drgania termiczne atomów są przyczyną ich ruchu, tzw. *migracji*. Po uzyskaniu określonej minimalnej wartości energii, tzw. *energii aktywacji migracji*, atom może pokonać opór stawiany mu przez najbliższych sąsiadów wskutek oddziaływań elektrostatycznych i przemieścić się np. z pozycji węzłowej do międzywęzłowej lub w miejsce wakansu. Wskutek migracji defekty punktowe mogą oddziaływać na siebie aglomerując w klastry (wakansowe lub atomów międzywęzłowych) – te z kolei mogą transformować w pętle dyslokacyjne lub dyslokacje właściwe.

Kaskady zderzeniowe stanowią istotną przyczynę migracji defektów, o czym wspomniano już w §3.1. Towarzyszą im zarówno procesy rekombinacyjne, jak również aglomeracje defektów punktowych i ich transformacje w złożone formy defektowe. Struktura kryształu po przejściu kaskady staje się silnie naprężona. Badania nad GaN ujawniły np., że wielkość naprężeń rośnie ze wzrostem koncentracji dyslokacji (podobna zależność przy wzroście liczby atomów przemieszczonych nie jest obserwowana) [16]. Naprężenia te są przyczyną odkształceń sieci (zmianie ulegają odległości międzypłaszczyznowe), podlegających prawu Hooke'a. Po osiągnięciu pewnego krytycznego naprężenia ścinającego następują przemieszczenia całych obszarów kryształu wzdłuż płaszczyzn poślizgu. Przekroczony zostaje tzw. *próg deformacji plastycznej* i prawo Hooke'a przestaje obowiązywać.

Z punktu widzenia dziedzin, w których stosowane krystaliczne elementy narażone są na bombardowanie wiązką jonów, istotny staje się wpływ temperatury na defekty strukturalne. W wielu przypadkach można bowiem termicznie aktywować transformacje defektowe prowadzące do rekombinacji defektów i odbudowy struktury krystalicznej. Proces ten wymaga stosowania wysokich temperatur (często przekraczających 1000 °C) i pozwala na niemal całkowitą odbudowę sieci pod warunkiem, że kryształ nie doznał odkształcenia plastycznego. Jeśli kryształ był bombardowany dawką jonów przekraczającą wielkość krytyczną, wówczas następuje przekroczenie progu deformacji plastycznej, w wyniku czego odbudowa struktury w temperaturach nieprzekraczających temperaturę topnienia materiału staje się niemożliwa.

#### 3.3 Modele akumulacji defektów

Dystorsja sieci krystalicznej jest związana z istnieniem pola naprężeń, które może być siłą napędową wielu procesów. Wraz ze wzrostem dawki jonów rośnie stopień deformacji kryształu. Nie jest to jednak proces dający się w prosty sposób opisać, bowiem silnie zależy on od rodzaju struktury i zastosowanej wiązki jonów. Rosnąca dystorsja sieci i towarzyszący jej wzrost naprężeń jest przyczyną transformacji defektowych, co było przedmiotem wielu badań [16, 17, 18, 19].

Ze względu na wagę problemu badane są przede wszystkim tzw. *modeli akumulacji defektów*, opisujące zmianę koncentracji defektów wraz z rosnącą dawką bombardujących jonów. Model zaproponowany przez Gibbonsa [20] wiązał *nagromadzoną koncentrację defektów f*<sub>D</sub> nie tylko z dawką jonów, lecz również z trudną do wyznaczenia maksymalną wartością  $f_D(\infty)$ . W jego modelu występuje też czynnik *n*, mający interpretację liczby zderzeń jonu niezbędnej do wytworzenia trwałej deformacji (przy n = 1 każdy jon tworzy trwały defekt, przy  $n \gg 1$  dystorsja kryształu jest wynikiem gromadzenia się defektów ze wzrostem dawki jonów). Model ten nie przewidywał etapowego procesu akumulacji defektów z transformacjami defektowymi zachodzącymi na granicach między poszczególnymi etapami, a takie procesy stwierdzono doświadczalnie m.in. w [21] i [22] (rys. 3.4).

Można podać przykłady bardziej wyszukanych modeli [24], jednak żaden z nich nie odwzorowywał wielostopniowych krzywych narastania defektów uzyskanych doświadczalnie. Wszystkie zakładały bowiem, że akumulacją deformacji rządzi tylko jeden mechanizm. Nie były też w stanie wyjaśnić np. przypadku amorfizacji spowodowanej efektami chemicznymi [23].

Zastosowany w niniejszej rozprawie model akumulacji defektów ma akronim MSDA (*Multi-Step Damage Accumulation*). Zakłada on, że narastanie dystorsji kryształu wskutek gromadzenia defektów może zachodzić stopniowo, z uwzględnieniem transformacji, którym podlegają atomy sieci przy przejściu między poszczególnymi stopniami. Dopóki dany stopień jest korzystny energetycznie dla defektów narastających w strukturze, dopóty nie następuje zmiana konfiguracji atomowych.

Pierwszy stopień przewidziany przez model MSDA jest przejściem od kryształu dziewiczego do częściowo zdefektowanego w wyniku prostej aglomeracji defektów (rys. 3.4). Nagromadzona koncentracja defektów  $f_{D,1}$  w tym etapie może być wyrażona zależnością:

$$f_{D,1} = f_{D,1}^{sat} [1 - \exp(-\sigma_1 \phi)], \qquad (3.1)$$

gdzie  $\phi$  oznacza dawkę jonów,  $f_{D,1}^{sat}$  jest wartością nasycenia  $f_{D,1}$  odpowiadającą dawce  $\phi_1$  (która może być wyznaczona doświadczalnie), a  $\sigma_1$  przekrojem na tworzenie danego typu defektu (parametr ustalany przy wyznaczaniu krzywej MSDA).

Deformacje będące wynikiem bombardowania większymi dawkami jonów mogą prowadzić do destabilizacji sieci i skutkować transformacją strukturalną. Proces ten można opisać równaniem analogicznym do (3.1), przy czym wartości  $f_{D,2}$  będą przebiegały od  $f_{D,1}^{sat}$  do  $f_{D,2}^{sat}$ , stąd:

$$f_{D,2} = f_{D,1}^{sat} + (f_{D,2}^{sat} - f_{D,1}^{sat})[1 - \exp(-\sigma_2(\phi - \phi_1))].$$
(3.2)

Jeśli struktura przechodzi kolejne transformacje defektowe w wyniku rosnącej dawki jonów  $\phi$ , wówczas równanie ogólne dla *n* stopni procesu akumulacji defektów ma postać:

$$f_D = \sum_{i=1}^n (f_{D,i}^{sat} - f_{D,i-1}^{sat}) G[1 - \exp(-\sigma_i(\phi - \phi_{i-1}))], \qquad (3.3)$$

gdzie:

$$G(x) = \begin{cases} x, & x \ge 0\\ 0, & x < 0 \end{cases}$$
(3.3a)

Model MSDA uwzględnia stopniową akumulację defektów i pozwala wziąć pod uwagę transformacje struktury, które mogą zachodzić przy przejściu między kolejnymi etapami narastania defektów. Poszczególne stopnie są charakteryzowane osobnym parametrem ( $\sigma_i$ ), co z założenia sugeruje odmienny charakter defektów po transformacji zachodzącej między stopniami. Model MSDA nie wyjaśnia jednak mechanizmów wywołujących transformacje strukturalne jak również nie tłumaczy, czemu proces akumulacji defektów w jednych strukturach można odwzorować 1-stopniową krzywą MSDA, a w innych wymaga aż 3 stopni. Odpowiedzi na te pytania należy poszukiwać stosując komplementarne techniki badawcze, takie jak RBS/C, HRXRD i HRTEM.



Rys. 3.4: Zależność  $f_D$  od dawki jonów dla MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MAS) i ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ) bombardowanych jonami Cs o energii 160 keV oraz krzywe dopasowane do danych doświadczalnych wg modelu MSDA [23].

## 4. TECHNIKI DOŚWIADCZALNE I METODY ANALIZY DANYCH

Badanie deformacji w bombardowanych jonowo materiałach krystalicznych wymaga nie tylko zrozumienia praw rządzących procesami zachodzącymi w ich sieciach pod wpływem wiązek jonów, lecz również odpowiedniego doboru metod analizy, które ujawnią stopień zdefektowania rozważanych struktur, pozwolą określić rodzaje powstałych deformacji i ocenić ilościowo ich koncentrację.

Okazuje się, że nie ma jednej uniwersalnej metody, zaspokajającej wszystkie potrzeby badań ujętych w niniejszej rozprawie. Konieczne staje się poszukiwanie metod komplementarnych, wzajemnie uzupełniających się. Takich, których wyniki z jednej strony stanowią zamkniętą całość, ale jednocześnie mogą być wykorzystane w modyfikacji innej techniki eksperymentalnej bądź stanowią jej istotne uzupełnienie, pozwalające na głębszą analizę otrzymywanych danych.

W badaniach opisanych w niniejszej rozprawie zastosowano trzy komplementarne metody badawcze: rozpraszanie wsteczne jonów w trybie kanałowania (RBS/C) oraz wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową (HRTEM), a ponadto wysokorozdzielczą dyfraktometrię rentgenowską (HRXRD).

Analiza obrazów HRTEM umożliwiła stworzenie modelu dystorsji struktury krystalicznej zawierającej dyslokacje. Parametry tego modelu wykorzystano w modyfikacji programu McChasy, który w oparciu o zadane rozkłady głębokościowe defektów (oddzielnie atomów przemieszczonych i dyslokacji) pozwala odtworzyć widma RBS/C na drodze symulacji Monte Carlo (MC). Dzięki nowej wersji programu McChasy wyznaczono niezależnie rozkłady defektów prostych i dyslokacji w bombardowanych jonowo monokryształach AlGaN, STO oraz ZnO.

Z kolei HRXRD pozwoliła na dodatkową ocenę poziomu naprężeń powstających wskutek bombardowania jonowego w ZnO, co ułatwiło zrozumienie procesów zachodzących w wyniku aglomeracji defektów w tym materiale i stanowiło potwierdzenie poprawności

działania nowej wersji programu McChasy oraz sensowności uzyskiwanych za jego pomocą wyników.

#### 4.1 Rozpraszanie jonów wstecz (RBS)

RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) jest metodą mikroanalizy jądrowej służącą do badania przypowierzchniowych warstw ciał stałych. Wysokoenergetyczne lekkie jony stosowane w metodzie RBS pozwalają na głęboką penetrację próbek, a jednocześnie nie wpływają w znaczący sposób na ich strukturę. Przekrój czynny na rozpraszanie, rozkład strumienia oraz straty energetyczne jonów w trakcie poruszania się w krysztale są znane, co czyni tę metodę niezwykle użyteczną. Czas trwania pojedynczego pomiaru nie przekracza kilkudziesięciu minut, co pozwala na stosunkowo szybkie zbadanie wielu próbek. Pomiary nie muszą też być przeprowadzane przy bardzo wysokiej próżni.



Rys. 4.1. Schemat typowego eksperymentu RBS.

Podstawowymi elementami układu badawczego w metodzie RBS są (rys. 4.1): źródło skolimowanej wiązki lekkich jonów (zazwyczaj <sup>4</sup>He<sup>+</sup>), detektor jonów rozproszonych wstecz pod ustalonym kątem oraz goniometr pozwalający na manipulowanie położeniem próbek,

które umieszcza się zazwyczaj w komorze próżniowej. Na drodze jonów stosuje się separator mas, a często także dodatkowy magnes odchylający wiązkę o kilka stopni w celu wyeliminowania z niej potencjalnych cząstek nienaładowanych. Wiązka jonów może wywołać w badanej próbce różne efekty, np. emisję elektronów, cząstek naładowanych czy kwantów gamma lub X, zatem RBS jest najczęściej tylko jedną z linii badawczych powiązanych z danym akceleratorem.

W wyniku kulombowskiego oddziaływania z atomami tarczy (§2.1) jony analizującej wiązki o ustalonej energii są rozpraszane w różnych kierunkach, jednocześnie tracąc część energii (§2.2). Stosunek energii jonu po zderzeniu z atomem tarczy  $E_1$  do energii początkowej  $E_0$  jest nazywany *współczynnikiem kinematycznym*. Przyjmuje on wartości dodatnie mniejsze od jedności i można go wyznaczyć z zasad zachowania energii i pędu dla dowolnych oddziałujących jonów – jest on wówczas rozwiązaniem trójmianu kwadratowego względem zmiennej będącej stosunkiem prędkości (energii kinetycznej) jonu padającego po rozproszeniu do jego prędkości (energii kinetycznej) początkowej:

$$k = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{m_1 \cos\theta \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2 (\sin\theta)^2}}{m_1 + m_2}\right)^2,\tag{4.1}$$

gdzie  $m_{1,2}$  oznaczają odpowiednio masę jonu i atomu tarczy, a  $\theta$  jest kątem między wektorami prędkości jonu przed i po rozproszeniu, zależnym od parametru zderzenia b (§2.1). Znak  $\pm$  przyjmuje wartość "+" dla przypadku  $m_1 < m_2$ , rozważanym w niniejszej rozprawie, a wartość "–" w przypadku odwrotnym.

Zależność (4.1) wskazuje, że wraz ze wzrostem  $\theta$  rośnie rozdzielczość energetyczna i masowa RBS. Detekcja jonów rozproszonych pod dostatecznie dużym kątem (np. 170°) pozwala zatem na wiarygodne rozdzielenie sygnałów od pierwiastków wchodzących w skład próbki (strzałki na rys. 4.2). Jony rozproszone pod ustalonym kątem są rejestrowane przez detektor krzemowy, który dokonuje ich analizy energetycznej i zlicza jony posiadające energię o wartościach odpowiadających poszczególnym kanałom energetycznym. Ich szerokość w skali energii (najczęściej rzędu kilkuset eV) jest ustalana przed rozpoczęciem pomiaru. Wynikiem pomiaru RBS jest zatem widmo energetyczne jonów rozproszonych wstecznie pod wybranym kątem przedstawiające liczbę jonów zarejestrowanych przez detektor w funkcji ich energii.



← Rys. 4.2. Widmo RBS/R kryształu ZnO o grubości 500 nm (a) i 1500 nm (b), którego 50% atomów Zn w przypowierzchniowej warstwie o grubości 5 nm zostało podstawionych atomami Au. Energia wiązki He<sup>+</sup> to 2 MeV.

Dla struktur amorficznych charakterystyczne jest tzw. widmo *random* (RBS/R). Jego nazwa nawiązuje do faktu braku możliwości wyróżnienia jakiegoś kierunku w próbce, wzdłuż którego mogłaby poruszać się wiązka jonów. Jony oddziałują więc z atomami próbki zbliżając się do nich z przypadkowych kierunków. Widmo to charakteryzuje się bardzo dużą wydajnością (liczbą jonów zarejestrowanych przez detektor) w poszczególnych kanałach energetycznych. W przypadku materiałów o budowie krystalicznej widmo RBS/R uzyskiwane jest wskutek przeprowadzania pomiaru z jednoczesnym odchyleniem próbki o kilka stopni od jednego z głównych kierunków krystalograficznych i jej obrotem wokół osi wyznaczonej przez ten kierunek (i wiązkę jonów).

Na rys. 4.2a zaprezentowano schematycznie widmo RBS/R dla monokryształu ZnO o grubości 500 nm, w którym 50% atomów Zn w warstwie przypowierzchniowej o grubości 5 nm zostało podstawionych atomami Au. Wiązka jonów He o energii 2 MeV oddziaływała w pierwszej fazie z atomami Zn, O i Au, a po wniknięciu do próbki na głębokości większe niż 5 nm już tylko z atomami Zn i O. Jony rozproszone wstecznie na atomach powierzchniowych zaznaczono strzałkami – ich energie wynikają bezpośrednio ze wzoru (4.1), zatem pozwalają wyznaczyć parametry kinetyczne tych pierwiastków i tym samym je zidentyfikować. Napylanie na powierzchniach próbek cienkich warstw atomów ciężkich metali (np. Au, Pt) przed rozpoczęciem pomiarów RBS jest powszechnie stosowanym zabiegiem pozwalającym zarówno na odprowadzanie ładunku mogącego gromadzić się w trakcie eksperymentu, jak i późniejszą kalibrację energetyczną widm oraz identyfikację atomów próbki.

Jony rozproszone na pewnej głębokości od powierzchni materiału docierają do detektora z energiami mniejszymi niż jony rozproszone na powierzchni. Wynika to z faktu, że wiązka doznaje strat energii (§2.2), więc wewnątrz próbki oddziałuje z centrami rozproszeniowymi (atomami tarczy) z mniejszymi niż  $E_0$  energiami. Zatem, zgodnie ze wzorem (4.1), im głębiej rozpraszane są jony, tym mniejsza jest ich energia po rozproszeniu.

Wynikiem pomiaru RBS jest suma widm elementarnych pochodzących od poszczególnych pierwiastków: rozciągają się one od maksymalnych energii charakterystycznych dla rozproszeń na pierwszych warstwach atomowych zawierających

dany pierwiastek do energii odpowiadających rozproszeniom na ostatniej warstwie atomowej. Szerokość widma RBS zależy zatem od grubości próbki. Przy pewnych grubościach widma elementarne częściowo zachodzą na siebie, co uwidoczniono na rys. 4.1b. Z kolei na wysokość widma RBS wpływa koncentracja poszczególnych pierwiastków w próbce – im więcej rozproszeń od atomów danego pierwiastka, tym wyższe jego widmo elementarne.

Ogromną zaletą metody RBS jest możliwość dokładnego i prostego wyznaczenia gęstości powierzchniowej  $N_S$  atomów obcych. Liczba rozpraszanych wstecznie cząstek może być bowiem określona zależnością:

$$Y = N_S \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta \Omega \ Q, \tag{4.2}$$

gdzie  $d\sigma/d\Omega$  jest znanym różniczkowym przekrojem czynnym na rozpraszanie,  $\Delta\Omega$  kątem bryłowym detektora, a *Q* liczbą oddziałujących jonów wiązki.

Od liczby  $N_S$  atomów przypadających na jednostkę powierzchnię próbki  $N_S$  zależy prawdopodobieństwo zderzenia padającej cząstki naładowanej i atomu próbki, mierzone jako stosunek liczby jonów rozproszonych i zarejestrowanych przez detektor  $Q_D$  do całkowitej liczby jonów padających na tarczę Q. Dla cienkich warstw o grubości l i koncentracji atomów N [cm<sup>-3</sup>] zachodzi:  $N_S = Nl$ .

Wiązka jonów o liczbie atomowej  $Z_1$  jest jednorodna, jeśli liczba cząstek *n* przechodzących przez jednostkę powierzchni jej poprzecznego przekroju w jednostce czasu (tzw. *gęstość wiązki*) jest jednakowa w całym przekroju. W celu ilościowego scharakteryzowania procesu rozpraszania jednorodnej wiązki stosuje się pojęcia *różniczkowego przekroju czynnego na rozpraszanie*  $d\sigma(\theta_b)$ , zdefiniowanego jako stosunek liczby cząstek *dn* rozproszonych w jednostce czasu pod kątami należącymi do przedziału ( $\theta_b$ ;  $\theta_b + d\theta$ ) do liczby cząstek *n*. Parametry zderzenia tych cząstek zawierają się w przedziale (b; b + db). Oznacza to, że wszystkie jony poruszające się w wycinku cylindra ograniczonym promieniami *b* oraz b + db, na osi którego znajduje się centrum rozproszeniowe (źródło sił elektrostatycznych), zostaną odchylone o kąt pomiędzy  $\theta_b$  a  $\theta_b + d\theta$ . Ze względu na fakt, że pole elektrostatyczne jest polem centralnym, zjawisko rozproszenia wykazuje symetrię osiową [2], a z (2.9) wynika:

$$d\sigma(\theta_b) = 2\pi b \ db \tag{4.5}$$

(1 2)

Uwzględnienie zależności (2.5) w (4.3) pozwala wyprowadzić następującą postać  $d\sigma(\theta_b)$  dla przypadku rozpraszania kulombowskiego:

$$d\sigma(\theta) = \pi \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot 2E_0}\right)^2 \frac{\cos\frac{\theta}{2}}{\sin^3\frac{\theta}{2}} d\theta, \tag{4.4}$$

gdzie e jest ładunkiem elementarnym.

Jony wiązki są przez centrum rozpraszające odchylane w kąt bryłowy równy  $4\pi$ . Można to zobrazować konstruując wokół tego centrum sferę o promieniu *R* (i powierzchni  $4\pi R^2$ ) – wszystkie trajektorie odchylonych jonów przetną tę sferę. W eksperymentach RBS detektor umieszczony jest tak, by rejestrować tylko te cząstki, które zostały odchylone pod kątem z przedziału ( $\theta_b$ ;  $\theta_b + d\theta$ ). Inaczej mówiąc, detektor rejestruje jony rozproszone w wycinek kąta bryłowego  $d\Omega$  o mierze zawierającej się w przedziałe ( $\Omega$ ;  $\Omega + d\Omega$ ). Odpowiada to wycinkowi sfery w kształcie pierścienia o promieniu  $R \sin \theta_b$ , obwodzie  $2\pi R \sin \theta_b$  i szerokości  $Rd\theta_b$ , czyli o powierzchni  $2\pi R^2 \sin \theta_b d\theta_b$ . Z definicji kąta bryłowego wynika wyrażenie na różniczkowy kąt bryłowy, w który rozpraszane są jony poruszające się po trajektoriach charakteryzujących się parametrami zderzenia z przedziału (*b*; *b* + *db*):

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta_h \, d\theta_h, \tag{4.5a}$$

Kąt rozwarcia powierzchni stożkowej kąta bryłowego  $d\Omega$  wynosi  $2\theta_b$ , skąd:

$$d\Omega = 4\pi \sin \frac{\theta_b}{2} \cos \frac{\theta_b}{2} d\theta_b, \tag{4.5b}$$

co pozwala na zapisanie wyrażenia (4.4) w postaci znanej jako wzór Rutherforda [7]:

$$d\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot 4E_0}\right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}.$$
(4.6)

Wobec powyższej zależności liczba jonów rozproszonych wskutek oddziaływania z atomem o liczbie atomowej  $Z_2$  w jednostce czasu w jednostkowy kąt bryłowy wyraża się następująco:

$$\frac{dn}{d\Omega} = \frac{n}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}.$$
(4.7)

Ze wzoru (4.7) wynika, że dla określonej wiązki jonów o stałej gęstości strumienia i ustalonej energii oraz dla konkretnego materiału rozpraszającego iloczyn  $\frac{dn}{d\Omega}\sin^4\frac{\theta}{2}$  jest stały. przy czym wszystkie kierunki zawierające tworzące tego stożka są sobie równoważne

W przypadku metody RBS jony He<sup>+</sup> rozproszone pod ustalonym kątem  $\theta$  (najczęściej 170°) względem pierwotnego kierunku ruchu wiązki są rejestrowane przez detektor cząstek ustawiony tak, by jego oś pokrywała się z jedną wybraną tworzącą stożka odpowiadającego kątowi  $d\Omega$ . Ze względu na niezerowe rozmiary detektora rzeczywistym obszarem, z którego jony docierają do detektora, jest kąt bryłowy  $\omega$ , którego oś symetrii jest jednocześnie osią detektora i tworzy kąt  $\theta_b$  z kierunkiem początkowym wiązki. Dla powierzchni detektora A niewielkiej w porównaniu z odległością L od tarczy, jego miara może być przybliżona stosunkiem  $A/L^2$  steradianów.

Kąt  $\omega$  jest mały, zatem ś*redni różniczkowy przekrój czynny na rozpraszanie*  $\sigma(\theta_b)$ , zwany często po prostu *przekrojem czynnym na rozpraszanie*, dla takiego (typowego) układu detektora względem padającej wiązki jonów może być zdefiniowany następująco:

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\omega} \int_{\omega} \frac{d\sigma(\theta)}{d\omega} d\omega.$$
(4.8)

Jest on wyrażony w cm<sup>-2</sup>.

Liczba jonów  $Q_D$  zarejestrowanych w wyniku rozproszenia w kąt bryłowy  $\omega$  (przy założeniu 100% skuteczności detektora) jest związana z całkowitą liczbą jonów w wiązce Q oraz liczbą atomów tarczy przypadającą na jednostkę powierzchni  $N_S$ :

$$Q_D = \sigma(\theta) \cdot \omega \cdot Q \cdot N_S. \tag{4.9}$$

 $(1 \circ)$ 

Q można wyznaczyć znając natężenie prądu wiązki oraz czas jej oddziaływania z próbką.

#### 4.1.1 Kanałowanie jonów (RBS/C)

Orientacja materiałów o budowie monokrystalicznej względem analizującej wiązki jonów używanej w metodzie RBS jest nie bez znaczenia dla rejestrowanego widma. Jeśli wiązka jonów będzie skierowana równolegle do jednego z głównych kierunków krystalograficznych badanej próbki (z dokładnością do ~1°), wówczas z perspektywy jonów rozpościerająca się przed nimi struktura wygląda jak układ kanałów utworzonych między atomami tarczy (rys. 4.3).



Rys. 4.3. Perspektywiczny widok heksagonalnej struktury Si z punktu widzenia jonu (czerwone koło) zmierzającego w kierunku monokrystalicznej tarczy [25].

Pomiary RBS wykonane przy takiej orientacji próbki względem wiązki nazywane są RBS/C (ang. *RBS/Channeling*). Zarejestrowane w takim przypadku widma noszą nazwę *aligned* i charakteryzują się istotnym spadkiem (nawet o 95-99% w stosunku do widma random) liczby jonów rozproszonych wstecz. Z perspektywy wiązki atomy tarczy są niejako

schowane w cieniu atomów powierzchniowych, co wymusza ruch większości jonów He w kanałach utworzonych pomiędzy rzędami atomowymi. Dla widma aligned charakterystyczny jest natomiast tzw. *pik powierzchniowy*, powstały w wyniku rozproszeń wiązki właśnie na atomach powierzchniowych.

Co więcej, powierzchnia kryształu działa jak siatka kolimująca wiązkę w kanałach – jony nie rozproszone na atomach powierzchniowych, ale biegnące w ich pobliżu z parametrami zderzenia wystarczającymi na powstanie stosunkowo niewielkich odchyleń od kierunku ruchu są kierowane ku środkowi kanału. Ta poprzeczna zmiana pędu nie musi być przyczyną rozproszenia bezpośredniego, ale daje wkład do późniejszego ruchu oscylacyjnego między ścianami kanału.

Podwaliny zagadnieniu kanałowania jonów dała praca Lindharda [26], której zawdzięczamy m.in. pojęcia *kąta krytycznego*  $\Psi_C$  dla procesu kanałowania. Dopóki kąt między wektorem prędkości jonu a kierunkiem krystalograficznym tarczy nie przekracza  $\Psi_C$ , dopóty proces kanałowania nie zostaje przerwany. Kąt krytyczny można wyznaczyć eksperymentalnie przeprowadzając tzw. *skan kątowy* przed przystąpieniem do pomiarów RBS/C. Podstawowym celem skanu kątowego jest jednak prawidłowe zorientowanie próbki (zapewnienie równoległości wiązki jonów do wybranego kierunku krystalograficznego).

Odległości między sąsiadującymi atomami w kryształach są rzędu  $10^{-10}$  m, a długość fali de Broglie'a jonu He o energii rzędu MeV wynosi ~ $10^{-14}$  m. Oznacza to, że wiązka jonów o tak dużej energii nie ulega dyfrakcji na atomach kryształu i kryształ nie stanowi dla niej siatki dyfrakcyjnej, jak np. w przypadku promieni X czy wiązek elektronów. Co więcej, atomy w strukturach wykonują drgania termiczne o amplitudach rzędu 10 pm i prędkościach rzędu  $10^3$  m/s, jon He o energii z zakresu 1-3 MeV zmierza w kierunku tarczy z prędkościami o 4 rzędy wielkości większymi (~ $10^7$  m/s). Te fakty pozwalają przyjąć, że wiązka jonów ma do czynienia z quasi-statyczną strukturą rzeczywistych rzędów atomów, w których (niemal) nieruchome atomy są przypadkowo wychylone ze swoich położeń równowagowych i kolimują ruch wiązki wokół osi danego kanału.

Fakt istnienia wibracji termicznych skutkuje niewielkim zmniejszeniem gęstości wiązki jonów – jej część ulega rozproszeniu. Wraz ze wzrostem temperatury tarczy rosną amplitudy wychyleń atomów, większe jest zatem prawdopodobieństwo rozproszenia jonów wiązki, co skutkuje większą liczbą jonów rozproszonych wstecznie i zwiększoną wydajnością widma *aligned*.

Straty energii w procesie kanałowania są istotnie mniejsze niż np. w przypadku random, gdyż dominującą formą są wówczas straty elektronowe ( $S_e$ ), a zderzenia z atomami tarczy zdarzają się wyjątkowo rzadko. Gęstość elektronów maleje ponadto w miarę zbliżania się do środka kanału, co dodatkowo obniża zdolności hamujące jonów poruszających się w kanałach. Jednak także w wyniku niskokątowych rozproszeń na elektronach może okazać się, że ich sumaryczny wpływ spowoduje przekroczenie kąta  $\Psi_c$  i przerwanie kanałowania.

Możliwe są także pewne orientacje monokryształów względem wiązki jonów, przy których zachodzi tzw. kanałowanie planarne – ruch jonów jest ograniczony płaszczyznami atomowymi i zachodzi między nimi. Ten przypadek nie był jednak rozpatrywany w niniejszej rozprawie.

Rys. 4.4 przedstawia widma RBS/C zarejestrowane dla monokryształu STO o grubości 1,8 µm z użyciem wiązki jonów He o energii 2.2 MeV. Na widmie *random* widoczne są charakterystyczne stopnie, będące wynikiem nakładania się widm elementarnych pochodzących z rozproszeń wiązki na atomach poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład próbki. Czoła tych stopni tworzą się przy energiach 1.85, 1.61 oraz 0.85 MeV, co wynika z rozproszeń wiązki na atomach powierzchniowych, odpowiednio Sr, Ti i O. Dodatkowo, przy energiach 2.04 i 1.91 MeV, znajdują się widma cięższych pierwiastków, które zostały napylone na próbkę STO. Wzór (4.1) pozwala je zidentyfikować: to Au i Pd.

Widma oznaczone jako *aligned* na rys. 4.4 zostały zarejestrowane, gdy wiązka He była równoległa do kierunku (001) monokryształu STO. W tej konfiguracji jony He podlegały procesowi kanałowania, zatem wydajność tych widm wyraźnie spadła. Widoczne charakterystyczne piki przy energiach 2.04, 1.91, 1.85, 1.61 oraz 0.85 MeV odpowiadają rozproszeniom powierzchniowym na atomach pierwiastków wchodzących w skład próbki oraz cienkich warstw napylonych na jej powierzchni. Widmo *virgin* odpowiada temu obszarowi próbki, który nie został poddany żadnym procesom przed pomiarami RBS.

Stosunek intensywności widma virgin  $\chi_V$  wyznaczonej dla wąskiego przedziału energetycznego za pikiem powierzchniowym do intensywności widma random  $\chi_R$  odpowiadającej temu samemu przedziałowi energii nosi nazwę  $\chi_{min}$  i jest miarą jakości kryształu – wartości  $\chi_{min}$  nieprzekraczające 3-5% otrzymuje się dla kryształów bardzo wysokiej czystości. W przypadku kryształu, którego widma RBS pokazano na rys. 4.4 wartość  $\chi_{min}$  zmierzona dla przedziału energetycznego 1750 – 1825 keV wynosiła 3,2%.

Wydajność procesu rozpraszania wzrasta zauważalnie, gdy na drodze wiązki jonów pojawiają się defekty strukturalne. Jeśli w kanale, w którym porusza się jon, znajdują się atomy istotnie przemieszczone z położeń równowagowych (czyli ich przemieszczenia nie wynikają z wibracji termicznych), wówczas na widmie pojawia się tzw. pik zniszczeń świadczący o wystąpieniu warstwy zdefektowanej na danej głębokości. Z kolei dyslokacje nie powodują tak gwałtownych rozproszeń (poza stosunkowo rzadką sytuacją, gdy jon porusza się w kanale zawierającym krawędź dyslokacji), ale ich obecność jest przyczyną uporządkowanych przesunięć atomów tarczy z położeń węzłowych w pewnym obszarze kryształu wokół krawędzi dyslokacji. Ten fakt również odpowiada za większe prawdopodobieństwo procesu rozpraszania wstecznego i podniesienie wydajności widma aligned kryształu posiadającego defekty w porównaniu do widma virgin kryształu czystego.



Rys. 4.4. Widma RBS kryształu SrTiO<sub>3</sub> o grubości 1.8 µm zarejestrowane przy energii wiązki jonów He 2.2 MeV: *random* oraz dwa widma *aligned* zarejestrowane dla próbki dziewiczej (*virgin*) i bombardowanej jonami Ar o energii 320 keV (*ion-bombarded*).

Widmo *ion-bombarded* na rys. 4.4 odnosi się do części próbki, która była uprzednio bombardowana wiązką jonów Ar o energii 320 keV (pod kątem ~7° do normalnej do powierzchni próbki). Jego wydajność jest większa niż widma virgin, a w widmie elementarnym każdej z podsieci widoczne są też charakterystyczne wybrzuszenia – świadczy to o występowaniu defektów w strukturze krystalicznej spowodowanych bombardowaniem jonowym.

Szczegółowa analiza widm aligned zarejestrowanych dla kryształów bombardowanych jonowo (lub posiadających zaburzenia sieci powstałe w innych procesach) może pozwolić na identyfikację rodzajów defektów, poznanie ich rozkładów głębokościowych czy wyznaczenie charakteru ich akumulacji i powodowanych tym transformacji strukturalnych.

#### 4.1.2 Przybliżenie dwóch strumieni

Wiązkę jonów penetrującą kryształ w metodzie RBS/C można uważać za składającą się z dwóch frakcji: ulegającej rozproszeniom na atomach tarczy pod dużymi kątami tzw. *frakcji randomowej*  $\chi_R$  oraz poruszającej się w kanałach utworzonych między rzędami atomowymi tzw. *frakcji kanałującej*  $(1 - \chi_R)$ . Liczba jonów w poszczególnych frakcjach może zmieniać się z odległością od powierzchni tarczy – jony pierwotnie kanałujące mogą doznawać rozproszeń np. wskutek pojawienia się na ich drodze defektów strukturalnych lub w wyniku sumarycznego wpływu od niskokątowego rozpraszania na elektronach przy współudziale wibracji termicznych atomów sieciowych. Mechanizm ten nosi nazwę *dechannelingu* (dekanałowania)  $\chi_D$ .

Zmiana prawdopodobieństwa dekanałowania wiązki jonów  $P_D$  z głębokością z w krysztale jest proporcjonalna do lokalnej gęstości defektów  $n_D(z)$  [6]:

$$\frac{dP_D}{dz} = \sigma_D n_D(z), \tag{4.10}$$

gdzie  $\sigma_D$  jest *współczynnikiem dechannelingu*, zależnym od rodzaju defektów. W przypadku defektów punktowych  $\sigma_D$  może być interpretowany jako przekrój czynny na dechanneling, podczas gdy  $n_D(z)$  jest gęstością atomów przemieszczonych w jednostce objętości na danej głębokości próbki. Dekanałowanie związane z dyslokacją zależy od wartości jej wektora Burgersa *b*, kąta krytycznego dla kanałowania  $\Psi_C$  i właściwości elastycznych materiału. Można przyjąć, że:

$$\sigma_{DIS} \sim \frac{b}{\pi \Psi_C}.\tag{4.11}$$

W przypadku dyslokacji śrubowej postać  $\sigma_{DIS}$  jest dokładnie taka jak w zależności (4.11), dla dyslokacji krawędziowej  $\sigma_{DIS}$  zależy jeszcze od współczynnika Poissona danej struktury (ze względu na to, że pole naprężeń wokół dyslokacji krawędziowej nie jest radialnie symetryczne).

Dla typowych wartości kąta krytycznego (~1°)  $\sigma_{DIS}$  jest rzędu 10 nm, co przy koncentracji dyslokacji  $n_{DIS} \approx 10^{10} cm^{-2}$  oznacza, że około 10% wiązki jonów dozna dechannelingu po przejściu przez 100 nm próbki.

Współczynnik dechannelingu zależy też od energii wiązki – w przypadku defektów prostych  $\sigma_{RDA}$  maleje wraz z pierwiastkiem energii wiązki, a dla dyslokacji  $\sigma_{DIS}$  rośnie z pierwiastkiem energii [6].

Wpływ defektów na dechanneling  $\chi_D$  (w wyniku którego maleje udział frakcji kanałującej w strumieniu jonów) przyjmuje się następująco:

$$\chi_D(z) = \chi_R(z) + [1 - \chi_R(z)] \frac{f n_D(z)}{n}, \qquad (4.12)$$

gdzie *n* jest koncentracją atomów tarczy, a *f czynnikiem rozpraszania* zależnym od rodzaju defektu. W krysztale dziewiczym f = 0, więc  $\chi_D = \chi_R$ , a dla RDA f = 1, zatem gęstość frakcji dekanałującej zależy jawnie od stosunku  $n_D/n$ . W przypadku dyslokacji *f* ma wymiar cm<sup>-1</sup> i jest bliskie 0, przez co często niesłusznie pomijane.

Równanie (4.12) pozwala na uzyskanie rozkładu głębokościowego defektów bezpośrednio z widma aligned przy założeniu, że defekty są typu RDA i nie osiągają bardzo dużych koncentracji. Z widma RBS/C odejmowana jest część frakcji randomowej niezależnej od defektów, a pozostałą część  $\chi_D$  poddaje się odpowiedniej kalibracji i przedstawia w skali głębokości jako rozkład defektów (rys. 4.5). Stanowi to istotę praktycznego zastosowania przybliżenia dwóch strumieni (*Two Beam Approximation - TBA*) w analizie defektów w kryształach [27].

W przypadku kryształów złożonych (ze względu na dość skomplikowany charakter widm RBS/C i częściowe nakładanie się widm elementarnych pochodzących od poszczególnych pierwiastków), przy występowaniu dyslokacji na równi z defektami punktowymi oraz dla dużych koncentracji defektów metoda TBA nie może być stosowana. Jedynie symulacje Monte Carlo pozwalają na analizę widm RBS/C dla takich przypadków.



Rys. 4.5. Schemat odejmowania frakcji randomowej  $\chi_R$  odpowiadającej dekanałowaniu w krysztale dziewiczym od sumarycznej frakcji randomowej  $\chi_D$ , zawierającej również dechanneling na defektach [6].

#### 4.2 Symulacje Monte Carlo widm RBS; program McChasy

Głównym narzędziem stosowanym przy ilościowym wyznaczaniu rozkładów głębokościowych defektów opisanych w niniejszej pracy jest program symulacyjny McChasy (od słów *Monte Carlo CHAnelling SYmulation*), napisany w języku programowania Delphi (będącym rozszerzeniem języka Turbo Pascal) i przeznaczony do użytku na komputerach klasy PC (rys. 4.6). Program McChasy pozwala na odwzorowanie widm RBS/C na drodze symulacji ruchu wielu tysięcy wirtualnych jonów He w ekranowanym polu elektrostatycznym atomów próbki [28].

W trakcie symulacji program McChasy tworzy w pamięci wirtualną komórkę wybranego przez użytkownika materiału i obliczając małymi krokami oddziaływania z jej atomami odtwarza ruch jonów He w materiale, co umożliwia wyznaczenie prawdopodobieństwa rozproszenia jonów na poszczególnych głębokościach od powierzchni kryształu pod kątem ustalonym przez użytkownika programu przed rozpoczęciem symulacji.



Rys. 4.6. Program McChasy - widok okna dostępnego dla użytkownika.

Za każdym razem, gdy jon He dotrze na koniec wirtualnej komórki dzięki symetrii translacyjnej kryształu jest przenoszony na jej początek - proces ten jest powtarzany do momentu obliczenia tzw. *prawdopodobieństwa zderzenia jądrowego* odpowiadającego danej trajektorii. W ujęciu matematycznym jest ono splotem rozkładu strumienia jonów wiązki analizującej i rozkładu prawdopodobieństwa wibracji termicznych atomów tarczy obliczanym kolejno dla każdej płaszczyzny atomowej prostopadłej do początkowego kierunku ruchu jonów He [29]. Na koniec symulacji wartości prawdopodobieństwa zderzenia jądrowego odpowiadające kilkudziesięciu tysiącom trajektorii jonów He są przeliczane na widmo RBS

[28]. Za optymalne uznaje się wyniki symulacji przeprowadzonych z uwzględnieniem ~90 tys. wirtualnych jonów He.

Użytkownik programu może zadać rozkład głębokościowy defektów RDA, który zostanie uwzględniony w procesie symulacji – położenia części atomów wirtualnej komórki badanego materiału zostaną odpowiednio (losowo) zmienione, co wpłynie na ich oddziaływanie z jonami He i spowoduje zmianę kształtu widma RBS/C. Jeśli ten kształt odbiega od kształtu widma doświadczalnego, wówczas użytkownik modyfikuje zadawany rozkład defektów i program McChasy ponownie dokonuje obliczeń – aż do uzyskania zadowalającego odwzorowania widma doświadczalnego.

Wyznaczając rozkłady defektów w próbkach bombardowanych różnymi dawkami jonów (a zatem różniące się stopniem zdefektowania) można poznać charakter akumulacji defektów. Ta wiedza jest wykorzystywana np. przy ocenie zachowania materiałów narażonych na promieniowanie jonizujące w elektrowniach jądrowych czy do wyznaczenia progu deformacji plastycznej kryształów domieszkowanych wysokimi dawkami jonów.

W pierwszej wersji program McChasy potrafił dokonywać symulacji widm RBS/C przy założeniu, że w krysztale występują wyłącznie defekty proste (RDA). To podejście okazywało się niedostateczne w przypadku niektórych bombardowanych jonowo materiałów, dla których odtworzenie widm eksperymentalnych było możliwe tylko przy założeniu, że rozkład RDA nie kończy się i stały resztkowy procent atomów pozostaje przypadkowo przemieszczony – nawet na głębokościach znacznie przekraczających zasięg jonów bombardującej wiązki [30, 31]. Ten niefizyczny wynik nie mógł wyjaśniony nawet dyfuzją, zwłaszcza że musiałaby ona zachodzić w temperaturach pokojowych. Stało się jasne, że w tych materiałach obecny był także inny typ defektów, nie mogący być pominięty w symulacjach – badania HRTEM potwierdziły natomiast występowanie dyslokacji.

Podjęto próby wprowadzenia w programie McChasy modyfikacji umożliwiającej uwzględnienie dyslokacji w trakcie procesu symulacji ruchu jonu. W pierwszym podejściu kształt kanału ugiętego wskutek pojawienia się dodatkowej półpłaszczyzny w krysztale (*bent channel* – BC) przybliżany był dwoma łukami o stałych promieniach [32], co determinowało stały kąt ugięcia dla wszystkich kanałów równy 1°, bez uwzględnienia jego zależności od rodzaju struktury ani zmian wraz z odległością od krawędzi dyslokacji. Możliwe było zadanie wyłącznie płaskiego rozkładu głębokościowego dyslokacji, dyslokacje zaś miały interpretację probabilistyczną – na podstawie ich rozkładu program ustalał prawdopodobieństwo ugięcia

kanałów na danych głębokościach i na tej podstawie dokonywał odpowiednich przesunięć atomów wirtualnej komórki.

Późniejsze wersje programu były stopniowo modyfikowane w oparciu o teorię elastyczności (model Peiersa-Nabarro), co zostało szczegółowo opisane w §5. Obecna wersja programu pozwala na reprodukcję doświadczalnych widm RBS/C na drodze symulacji ruchu jonów He przy zadanych niezależnie rozkładach dwóch typów defektów: RDA i dyslokacji. Uwzględniany jest również efekt przezroczystości, czyli możliwość przeskoku jonu do sąsiedniego kanału i kontynuowanie w nim ruchu. Dzięki symulacjom MC metoda RBS/C okazuje się niezastąpiona w analizie próbek, w których gęstość defektów jest zbyt duża dla poprawnej analizy przy użyciu innych metod badawczych, jak również w przypadku struktur krystalicznych składających się z wielu pierwiastków lub nałożonych na siebie licznych warstw.

#### 4.3 Wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (HRTEM)

Wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) jest techniką bezpośredniego obrazowania struktur atomowych na drodze rejestracji 2-wymiarowych rozkładów amplitud przestrzennych fal elektronowych. Istotą HRTEM jest powstawanie obrazów kontrastowych będących wynikiem interferencji analizującej wiązki elektronowej ze sobą w płaszczyźnie rejestracji obrazu po przejściu przez cienką (grubości rzędu setek nm) płytkę [33]. HRTEM osiąga rozdzielczość 50 pm, co pozwala rozróżnić poszczególne atomy struktur oraz powstające w nich defekty.

Wiązka elektronów ulega dyfrakcji na atomach sieci krystalicznej analogicznie do fali elektromagnetycznej, wynikiem obrazowania metodą HRTEM są zatem obrazy sieci odwrotnej (rys. 4.7). Oprogramowanie sterujące mikroskopem HRTEM umożliwia ich konwersję do sieci prostej po wybraniu odpowiednich masek i przy wykorzystaniu prostej lub odwrotnej transformaty Fouriera. Szczególne przydatne dla badań objętych niniejszą rozprawą okazało się zastosowanie trybu odwrotnej transformaty Fouriera, który po nałożeniu odpowiedniego kontrastu pozwolił na zapisanie obrazów HRTEM w postaci czarno-białych map naprzemiennych białych i czarnych grubych linii. Tak wygenerowane obrazy pokazano i omówiono w §5.2, gdzie opisano również pomiar parametrów geometrycznych zdeformowanego otoczenia dyslokacji możliwy dzięki analizie obrazów HRTEM.



Rys. 4.7. Obraz dyfrakcyjny otrzymany za pomocą HRTEM dla monokryształu AlGaN bombardowanego dawką 5x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> jonów Ar.

#### 4.4 Wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska (HRXRD)

Wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska (*High Resolution X-Ray Diffraction*) jest nieniszczącą techniką pomiarową stosowaną przede wszystkim do nalizy realnej struktury cienkich warstw krystalicznych. Pozwala na ocenę czystości materiałów, określenie ich struktury przestrzennej, analizę fazową i badanie naprężeń. Ze względu na tę ostatnią cechę HRXRD została zastosowana w celu uzupełnienia analizy widm RBS/C.

U podstaw tej metody leży prawo Bragga opisujące geometrię zjawiska odbicia promieni X o długości fali  $\lambda$  od płaszczyzn atomowych kryształu odległych od siebie o d:

$$n\lambda = 2d\sin\delta,\tag{4.13}$$

gdzie  $\delta$  jest kątem padania (i odbicia) promieni X względem płaszczyzn atomowych. Spełnienie zależności (4.13) warunkuje interferencję wzmacniającą fal ugiętych na atomach kryształu, który pełni rolę siatki dyfrakcyjnej; *n* jest rzędem ugięcia.

#### 4.5 Przeprowadzone eksperymenty i prace badawcze

Materiały krystaliczne objęte badaniami opisanymi w niniejszej rozprawie poddano następującym procesom i pomiarom (wszystkie przeprowadzono w temperaturze pokojowej):

- I. Bombardowanie wiązką jonów Ar. Proces ten wykonano w ITME z użyciem implantatora Balzers MBP 202RP oraz wiązek jonów Ar<sup>+</sup> o energii 320 keV (w przypadku AlGaN i STO) bądź 300 keV (ZnO). Wiązkę jonów Ar kierowano zawsze pod kątem ~7° względem normalnej do powierzchni próbek w celu uniknięcia kanałowania jonów Ar. W procesie tym uczestniczył autor rozprawy.
- II. Rejestracja obrazów HRTEM wykonana w laboratoriach:
  - EMSL dla AlGaN i STO (na JEOL JEM 2010 TEM);
  - IFPAN dla ZnO (na TITAN CUBED 80-300 TEM).

Analizę obrazów HRTEM przeprowadził autor rozprawy (§5.2).

- III. Pomiary RBS/C materiałów poddanych bombardowaniu jonowemu jak w p. I.Wykonano je w laboratoriach:
  - CSNSM Orsay we Francji przy energiach wiązki He 1.5, 2.2 i 3.0 MeV skierowanej wzdłuż kierunku (0001) próbek AlGaN i ustawieniu detektora na kąt rozproszenia 165°;
  - PNNL Richland w USA przy energiach wiązki He 1.4, 2.2 i 2.9 MeV skierowanej wzdłuż kierunku (001) próbek STO i ustawieniu detektora na kąt rozproszenia 150°;
  - HZDR Rossendorf w Niemczech przy energii wiązki He 1.7 MeV skierowanej wzdłuż kierunku (0001) próbek ZnO i ustawieniu detektora na kąt rozproszenia 170°;

W części pomiarów (STO i ZnO) czynnie uczestniczył autor rozprawy.

IV. Rejestracja profili HRXRD próbek ZnO w Pracowni Rentgenografii Zakładu Badań Mikrostrukturalnych ITME na wysokorozdzielczym trójkrystalicznym dyfraktometrze rentgenowskim SmartLab 9kW wyposażonym w rotacyjną anodę miedziową generującą falę  $CuK_{\alpha_1} = 0.154 nm$ . Na drodze pierwotnej wiązki promieni X zastosowano germanowy monochromator w celu wycięcia składowej spektralnej  $CuK_{\alpha_2}$ . Podczas pomiarów oś *c* próbek była równoległa do osi  $\varphi$ goniometru, co pozwoliło na wykonanie skanów w pozycji (004) sieci odwrotnej monokryształów ZnO.

### 5. ZASTOSOWANIE SYMULACJI MONTE CARLO DO ANALIZY WIDM RBS/C

#### 5.1 Modelowanie dyslokacji krawędziowej na bazie modelu Peierlsa-Nabarro

Dyslokacja krawędziowa może być utożsamiona z pojawieniem się w sieci dodatkowej półpłaszczyzny atomowej (§1.1.2). Atomy płaszczyzn atomowych równoległych do takiej półpłaszczyzny ulegają przemieszczeniom względem położeń równowagowych prawidłowej struktury (rys. 5.1). Charakter tych przemieszczeń może być opisany zgodnie z teorią Peierlsa-Nabarro [34, 35, 36], w myśl której kształt ugiętego rzędu atomowego bardzo dobrze odtwarza funkcja *arctg* (zostało to później potwierdzone również w pomiarach HRTEM opisanych w §5.2).

Z perspektywy jonów ulegających procesowi kanałowania największy wpływ na ich ruch w kanale mają te dyslokacje, których wektory Burgersa są prostopadłe do kierunku kanałowania – historycznie jest on opisywany za pomocą zmiennej z – i tylko tak zorientowane dyslokacje zostały uwzględnione w dalszych rozważaniach. W przypadku struktur objętych niniejszą rozprawą kierunek kanałowania jest jednocześnie tożsamy z osią c kryształów.

Poszczególne płaszczyzny w sąsiedztwie dyslokacji składają się z szeregu ugiętych rzędów atomowych – w myśl teorii Peierlsa-Nabarro atomy każdego z takich rzędów ulegają przemieszczeniom w płaszczyźnie XY (równolegle do wektora Burgersa danej dyslokacji), a wielkość tych przemieszczeń opisuje funkcja:

$$u_{x,y}(z) = d\operatorname{arctg}(gz), \tag{5.1}$$

gdzie *d* i *g* to współczynniki multiplikatywne funkcji, charakteryzujące poszczególne płaszczyzny sąsiadujące z dyslokacją i prostopadłe do jej wektora Burgersa.

•	•	•	•	•	۲	٠	● n-1	2	• ۲	4	_ •	6
•	•	•	٠	٠	٠	٠	•	<b>2</b> ,	, ●	⊐, ●	•	•
•	•	•	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠
•	•	•	•	•	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠
•	•	٠	•	٠	٠	•	٠	٠	٠	٠	٠	٠
•	•	٠	٠	٠	٠	٠	٠	•	•	٠	٠	•
٠	•	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠
•	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠	٠
•	•	٠	٠	٠		•	٠	٠	٠	٠	٠	٠
•	٠	٠	٠	٠			•	٠	٠	٠	٠	٠
•	٠	٠	٠	•		₽	•	٠	٠	٠	٠	٠
•	٠	٠	٠	٠	•	Þ	•	٠	٠	٠	٠	٠
•	٠	٠	٠	٠		Ð	٠	٠	٠	٠	٠	٠
•	٠	٠	٠	٠		Þ	٠	٠	٠	٠	٠	٠
•	٠	٠	٠	•		Þ	•	٠	٠	٠	٠	٠
•	٠	٠	٠	٠		₽	•	٠	٠	٠	٠	٠

Rys. 5.1: 2-wymiarowy schemat ilustrujący przesunięcia atomów sieci krystalicznej zawierającej dyslokację (czerwone punkty). Dla przejrzystości atomy rzędów sąsiadujących z dyslokacją oznaczono naprzemiennie czarnym i szarym kolorem. Parametryzację kształtu ugiętych kanałów (numerowanych z odległością od dyslokacji kolejno od n=1) zapewnia funkcja *arctg* (linia ciągła).

Płaszczyzna z = 0 (linia przerywana na rys. 5.1) to tzw. *płaszczyzna poślizgu dyslokacji*. Stanowi ona granicę między obszarem kryształu zawierającym półpłaszczyznę dyslokacji a obszarem niezdefektowanym, jednocześnie obejmuje punkty przegięcia poszczególnych funkcji *arctg*, opisujących kolejne ugięte rzędy atomowe. Można powiedzieć, że po obu stronach płaszczyzny poślizgu położenia atomów poszczególnych ugiętych rzędów układają się wzdłuż jednej z asymptot funkcji *arctg*, a jedynie w miarę zbliżania się do punktu przegięcia znacząco się od asymptot oddalają.
Współczynniki d i g wszystkich rzędów atomowych w obrębie danej płaszczyzny równoległej do półpłaszczyzny dyslokacji są identyczne. Dystorsja ugiętych płaszczyzn zanika natomiast w pewnej odległości od dyslokacji (płaszczyzny odległe o – w zależności od struktury – kilkanaście-kilkadziesiąt stałych sieci od półpłaszczyzny dyslokacji w kierunku prostopadłym do niej mogą być już traktowane jak niezniekształcone). Współczynniki d i gbędą zatem zależały od odległości poszczególnych płaszczyzn od dyslokacji. Znajomość dokładnej postaci u(z) dla każdej ugiętej płaszczyzny pozwala otrzymać pole przesunięć atomów w obszarze kryształu zaburzonym wskutek pojawienia się dyslokacji.

Parametryzacja ugiętych rzędów atomowych z użyciem funkcji *arctg* stanowi model odkształceń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji i jest podstawą modyfikacji programu *McChasy*. Model ten wymaga wyznaczenia współczynników *d* i *g* występujących we wzorze (5.1) dla kolejnych rzędów (płaszczyzn) atomowych w miarę oddalania się od dyslokacji. Można je otrzymać pośrednio poprzez określenie dwóch parametrów, ukazanych schematycznie na rys. 5.2:

- maksymalnego kąta ugięcia kanału mierzonego w punkcie przegięcia funkcji arctg, η;
- odległości między asymptotami funkcji arctg, D.

Współczynnik *d* funkcji *arctg* jest związany z odległością między asymptotami funkcji, *D*. Gdy bowiem *d* przyjmuje wartość 1, wówczas z własności funkcji *arctg*  $D = \pi$ , skąd wynika zależność:

$$d = \frac{D}{\pi}.$$
 (5.2)

Parametr *d* będzie nazywany zredukowaną odległością (między asymptotami funkcji *arctg*). Jego wartość w rzeczywistych strukturach ograniczona jest wartością wektora Burgersa, który jest miarą maksymalnego przesunięcia rzędu atomowego w sąsiedztwie dyslokacji.



Rys. 5.2: Schemat ilustrujący wykres funkcji *arctg*, jej asymptoty (linie przerywane), odległość między nimi (*D*), styczną do wykresu funkcji w punkcie przegięcia oraz kąt  $\eta$  w tym punkcie.

Z wartości pochodnej *arctg* w punkcie z = 0 oraz z faktu, że wartość liczbowa pochodnej jest współczynnikiem kierunkowym stycznej do wykresu funkcji w tym punkcie wynika zależność [37]:

$$tg\eta = dg, \tag{5.3}$$

skąd:

$$g = \frac{\operatorname{tg} \eta}{d} = \frac{\pi \operatorname{tg} \eta}{D}.$$
(5.4)

Znajomość parametrów  $\eta$  i *D* umożliwia wobec tego jednoznaczne odwzorowanie kształtu rzędów atomowych ugiętych w wyniku pojawienia się dyslokacji w krysztale przy pomocy funkcji *arctg*. Parametry  $\eta$  i *D* mogą być natomiast wyznaczone dzięki analizie zdefektowanych struktur krystalicznych ujawnionych przy pomocy HRTEM.

### 5.2 Analiza obrazów HRTEM

Modyfikacja metody symulacji widm RBS/C okazała się możliwa dzięki analizie zdjęć defektowanych struktur krystalicznych AlGaN, STO i ZnO uzyskanych przy pomocy HRTEM. Otrzymane obrazy dyfrakcyjne przedstawiono przy użyciu odwrotnej transformaty Fouriera (IFFT, ang. *Inverse Fast Fourier Transform*) oraz z zastosowaniem odpowiedniego kontrastu. Dzięki tym zabiegom struktura krystaliczna odwzorowana na danej głębokości próbki przyjmuje formę naprzemiennych jasnych i ciemnych linii odnoszących się odpowiednio do rzędów atomowych oraz kanałów pomiędzy nimi (rys. 5.3). Dyslokacje na takich obrazach widoczne są jako dodatkowe linie, zakończone w pewnym miejscu i sąsiadujące z rozwidlającą się linią przeciwnego koloru. Dla każdego z materiałów dokonano analizy obrazów przedstawiających różne obszary kryształów na kilku wybranych głębokościach, różniące się stopniem zdefektowania zależnym od dawki jonów Ar.

Do wyznaczenia parametrów  $\eta$  i *D* zaadaptowano program *Zwilżalność v1.0*, przeznaczony do pomiaru kąta zwilżania cieczy. Umożliwia on poprowadzenie wzdłuż dowolnego z ugiętych rzędów atomowych lub kanałów między nimi krzywej Bézier 4-stopnia w taki sposób, by bardzo dobrze sparametryzować kształt funkcji *arctg* (czerwona linia na rys. 5.4a). Do możliwości programu *Zwilżalność v1.0* należy również ustalenie asymptot krzywej (rys. 5.4b) i pomiar kąta między nimi a styczną do krzywej w punkcie przegięcia (rys. 5.4c).



Rys. 5.3: Odwrotna transformata Fouriera obrazu HRTEM próbki AlGaN o powiększeniu 620 tys. razy, wykonanego na głębokości 350 nm od powierzchni. Widoczne są rzędy atomowe (białe linie) i kanały (czarne), których kierunek odpowiada osi c kryształu.

Na rys. 5.4 pokazano przykład pomiaru kąta  $\eta$  dla kanału ugiętego w wyniku pojawienia się dyslokacji w AlGaN (jest to fragment mikrografu HRTEM z rys. 5.3). Wartości  $\eta$  między styczną do funkcji *arctg* punkcie przegięcia a każdą z dwóch asymptot wynoszą odpowiednio 32,61° i 31,96° (w wartościach bezwzględnych, po uwzględnieniu niedokładności wyznaczenia asymptot – odpowiednio 0,06° i -0,01°), co daje kąt średni 32,29°. Różnice w wartościach kątów mierzonych dla każdej z asymptot wynikają z faktu, że wyznaczenie krzywej Bézier jest obarczone niepewnością, a zatem równoległość jej asymptot – występująca w przypadku idealnej funkcji *arctg* – może nie zostać zachowana.

a)



b)



Rys. 5.4: Program Zwilżalność v1.0. Pomiar maksymalnego kąta ugięcia kanału: a) krzywa parametryzująca funkcję *arctg* opisującą kształt ugiętego kanału; b) wyznaczenie asymptot funkcji; c) pomiar kąta utworzonego w punkcie przegięcia funkcji *arctg* przez styczną do wykresu i asymptotę funkcji.

Odległość między asymptotami może być ustalona przy pomocy dowolnego programu graficznego (np. MS Paint), w którym obraz wpisywany jest w 2-wymiarową siatkę współrzędnych wyrażonych w pikselach. Dla każdej z asymptot krzywej Bézier parametryzującej funkcję *arctg* wybrana zostaje para punktów jednoznacznie je wyznaczających, co pozwala (np. w programie MS Excel) obliczyć równania kierunkowe asymptot. Następnie zostaje wyznaczona odległość między nimi na wysokości punktu przegięcia funkcji – ze względu na zaburzenie równoległości asymptot odległość między nimi nie jest stała, więc jej wyznaczenie wymagało wyboru umownego miejsca, dla którego będzie obliczana.

Dzięki znajomości geometrii mikroskopu HRTEM oraz właściwości obrazu (tj. jego powiększenia) odległość wyrażona w pikselach jest ostatecznie przeliczana na jednostkę układu SI.

Pomiary obu parametrów geometrycznych dyslokacji przeprowadzono dla wszystkich 3 materiałów objętych niniejszą rozprawą (AlGaN, STO, ZnO) – uwzględniono niezależnie wszystkie ugięte kanały utworzone między rzędami atomowymi sąsiadującymi z dyslokacjami zaobserwowanymi na obrazach HRTEM, dla których kąty w punkcie przegięcia wynosiły co najmniej 2°. Wyznaczanie mniejszych kątów wiązało się ze zbyt dużą względną niepewnością pomiarową.

Ugięcie rzędów atomowych struktur defektowanych ma tendencję do zanikania wraz z odległością od krawędzi dyslokacji, co jest widoczne także na obrazach HRTEM. Istotnie, wraz z odległością od krawędzi dyslokacji w kierunku normalnym do półpłaszczyzny dyslokacji wartości każdego z parametrów geometrycznych dyslokacji ( $\eta$  i *D*) maleją. Charakter zaniku wartości obu tych parametrów w funkcji odległości (w kierunku normalnym) od krawędzi dyslokacji został wyznaczony dla każdej z zaobserwowanych dyslokacji we wszystkich trzech materiałach.

Zanik kąta ugięcia  $\eta$  z odległością może być dobrze przybliżony funkcją hiperboliczną z odpowiednimi współczynnikami (multiplikatywnym i w wykładniku potęgi) różniącymi poszczególne struktury. Z kolei zanik zredukowanej odległości między asymptotami *D* dobrze przybliża funkcja eksponencjalna, której współczynniki również różnią się w zależności od materiału. Uśrednione postaci tych zależności wyznaczone dla wszystkich zaobserwowanych dyslokacji w każdym z trzech badanych materiałów zebrano w tab. 5.1. Przykładowe zależności współczynników  $\eta$  i *D* od odległości (w kierunku normalnym) od krawędzi wybranych dyslokacji zilustrowano na rys. 5.5 dla AlGaN, 5.6 dla STO oraz 5.7 dla ZnO. Średnie zależności zaniku parametrów geometrycznych dyslokacji dla wszystkich trzech badanych struktur, zebrane w tab. 5.1, wykorzystano przy modyfikacji programu McChasy.



Rys. 5.5: Przykładowe zależności maksymalnego kąta ugięcia kanału w sąsiedztwie dyslokacji (a) oraz zredukowanej odległości między asymptotami funkcji *arctg*, parametryzującej kanały w sąsiedztwie dyslokacji (b) od odległości w kierunku normalnym od krawędzi wybranych dyslokacji zaobserwowanych w AlGaN; j.s. – jednostka sieciowa.



Rys. 5.6: Przykładowe zależności maksymalnego kąta ugięcia kanału w sąsiedztwie dyslokacji (a) oraz zredukowanej odległości między asymptotami funkcji *arctg*, parametryzującej kanały w sąsiedztwie dyslokacji (b) od odległości w kierunku normalnym od krawędzi wybranych dyslokacji zaobserwowanych w SrTiO<sub>3</sub>; j.s. – jednostka sieciowa.



Rys. 5.7: Przykładowe zależności maksymalnego kąta ugięcia kanału w sąsiedztwie dyslokacji (a) oraz zredukowanej odległości między asymptotami funkcji *arctg*, parametryzującej kanały w sąsiedztwie dyslokacji (b) od odległości w kierunku normalnym od krawędzi wybranych dyslokacji zaobserwowanych w ZnO; j.s. – jednostka sieciowa.

Struktura	Zależność $\eta$ od odległo	ości	Zależność D od odległości		
AlGaN	$\eta(r) = 31.50^{\circ} r^{-0.91}$	(5.5a)	$D(r) = 186.72 \exp\left(-\frac{r-1}{7.73}\right)$	(5.5b)	
SrTiO <sub>3</sub>	$\eta(r) = 9.74^{\circ}r^{-0.96}$	(5.5c)	$D(r) = 194.36\exp\left(-\frac{r-1}{41.84}\right)$	(5.5d)	
ZnO	$\eta(r) = 59.90^{\circ} r^{-1.04}$	(5.5e)	$D(r) = 166.06\exp\left(-\frac{r-1}{10.91}\right)$	(5.5f)	

Tabela 5.1: Zależności maksymalnego kąta ugięcia kanału w sąsiedztwie dyslokacji,  $\eta(r)$ , oraz zredukowanej odległości między asymptotami funkcji *arctg*, D(r), od odległości normalnej od krawędzi dyslokacji.

Odległość *r* wyrażona jest w jednostkach sieciowych danej struktury i ma interpretację numeru kolejnych kanałów (utworzonych między rzędami atomowymi równoległymi do dyslokacji) liczonych w kierunku normalnym do półpłaszczyzny dyslokacji. Jest ona wielokrotnością jednostki sieciowej danej struktury (wielkość bezwymiarowa). Wartości r =n + 0.5 pozwolą na wyznaczenie  $\eta$  i *D* charakteryzujących nie kolejne kanały, lecz rzędy atomowe. Współczynniki multiplikatywne występujące w zależnościach  $\eta(r)$  i D(r)wyrażono odpowiednio w stopniach i pm. Współczynniki w mianowniku wykładników eksponent we wzorach (5.5 b, d, f) definiują odległość na prostej prostopadłej do półpłaszczyzny dyslokacji, na której parametr *D* zmaleje e-krotnie.

Wyniki pomiarów pokazują wyraźnie, że wcześniejszy opis kształtu dyslokacji oparty na modelu Pathaka [32] był dużym uproszczeniem. W poprzedniej wersji programu McChasy każda struktura krystaliczna traktowana była tak samo – kąt ugięcia kanału związany z pojawieniem się dyslokacji w krysztale był niezależny od rodzaju materiału, lecz jedynie od zadanego rozkładu defektów, który w przypadku defektów liniowych miał – analogicznie do defektów prostych – interpretację wyłącznie probabilistyczną.

Należy podkreślić, że maksymalne wartości (odpowiadające kanałowi bezpośrednio sąsiadującemu z półpłaszczyzną dyslokacji, r = 1) i szybkość zaniku parametrów geometrycznych dyslokacji,  $\eta$  i *D*, wyraźnie zależą od rodzaju badanego materiału. Różnice największych wartości kąta  $\eta$  sięgają kilkudziesięciu stopni w zależności od analizowanej struktury – od 9.74° dla STO do 59.9° dla ZnO, podczas gdy stosunek maksymalnych wartości parametru *D* do stałej sieci danego materiału wynosi 52,1% dla AlGaN, 48,6% dla

STO i 46,6% dla ZnO. Także tempo zaniku parametrów  $\eta$  i *D* z odległością od dyslokacji nie jest jednakowe dla wszystkich materiałów – w przypadku ZnO kąt  $\eta$  osiąga 10% wartości maksymalnej już w 9. kanale, podczas gdy w STO w 11., a w AlGaN dopiero w 12. kanale od półpłaszczyzny dyslokacji. Odległości między asymptotami ugiętych kanałów maleją najszybciej w przypadku AlGaN, a najwolniej w STO.

Odmienne zachowanie się parametrów geometrycznych dyslokacji w poszczególnych materiałach nie pozwala na obecnym etapie na uzależnienie ich wartości i szybkości zaniku w funkcji odległości od dyslokacji od mierzalnych stałych materiałowych. Wobec tego faktu próba stworzenia uniwersalnego modelu umożliwiającego proste wyznaczanie parametrów geometrycznych dyslokacji dla innych struktur krystalograficznych zakończyła się niepowodzeniem. Oznacza to konieczność szczegółowych badań innych materiałów w celu przeprowadzenia poprawnych symulacji MC: omówione w niniejszym rozdziale parametry geometryczne dyslokacji okazują się bowiem istotnym czynnikiem wpływającym na otrzymywane wyniki.

Przed przystąpieniem do symulacji widm rozpraszania wstecznego dla każdego nowego materiału należy wyznaczyć w pierwszej kolejności wymienione wyżej parametry geometryczne dyslokacji oraz współczynniki funkcji opisujących ich zanik z odległością od dyslokacji, np. poprzez analizę obrazów HRTEM. W obecnej postaci program McChasy stosuje tylko parametry wyznaczone dla AlGaN, STO i ZnO.

## 5.3 Modyfikacja kodu źródłowego programu McChasy

Modyfikacja kodu źródłowego programu McChasy polegała na opracowaniu i wkomponowaniu do obecnej wersji programu nowych procedur uwzględniających dwa ważne zagadnienia:

- 1. Obecność dyslokacji w strukturze oraz ich wpływ na ruch jonu poruszającego się w kanale, a co za tym idzie na widmo RBS/C.
- 2. Efekt przezroczystości.

Tak zmieniona wersja programu została później zastosowana do analizy widm RBS/C materiałów przedstawionych w niniejszej rozprawie (§6).

#### 5.3.1 Procedura symulacji MC z uwzględnieniem dyslokacji

Dyslokacja krawędziowa zaburza w swoim sąsiedztwie płaszczyzny prostopadłe do jej wektora Burgersa, powodując ich ugięcie malejące wraz z odległością od dyslokacji. Atomy tworzące takie ugięte płaszczyzny doznają przemieszczeń w kierunku zgodnym z wektorem Burgersa dyslokacji, rosnących w miarę zbliżania się do jej płaszczyzny poślizgu. Maksymalne względne przemieszczenie atomów wybranej płaszczyzny ugiętej wskutek sąsiedztwa dyslokacji jest równe odległości między asymptotami funkcji *arctg* charakteryzującej rzędy atomowe tworzące daną płaszczyznę.

Pole przemieszczeń atomów wchodzących w skład tych płaszczyzn zostało opisane w oparciu o teorię Peierlsa-Nabarro (§5.1) i z wykorzystaniem parametrów geometrycznych dyslokacji (§5.2). Znajomość położenia krawędzi dyslokacji (współrzędna z oraz kierunek i zwrot wektora Burgersa) pozwala na wyznaczenie ze wzorów (5.5a-f) parametrów  $\eta$  i D odpowiadających dowolnemu rzędowi atomowemu równoległemu do półpłaszczyzny dyslokacji (bądź kanałowi utworzonemu między nimi). Po skorzystaniu ze wzoru (5.4) znana będzie dokładna postać funkcji *arctg* parametryzującej dany rząd (kanał), a zatem możliwe będzie ustalenie przesunięć u(z) na kolejnych głębokościach z kryształu. Przesunięcia u(z) mogą być dodawane do położenia jonu w trakcie symulacji jego ruchu w kanale bądź do położeń atomów tworzących dany rząd (rys. 5.8).

Program McChasy został rozbudowany w oparciu o powyższe założenia. W trakcie symulacji nie są przemieszczane atomy wirtualnej komórki, lecz odpowiednie odchylenia wynikające z aktualnej wartości funkcji *arctg* na danej głębokości kryształu są dodawane do chwilowego położenia jonu, ustalanego w trakcie kolejnych iteracji na podstawie oddziaływań z atomami tarczy. Pozwala to na znaczne skrócenie czasu obliczeniowego. Wartości tych przemieszczeń zależą od odległości (w kierunku normalnym) od dyslokacji – im bliżej kanału uformowała się dyslokacja, tym silniej zniekształca ona kanał i tym większych przesunięć będzie doznawał poruszający się w nim jon w miarę zbliżania się do płaszczyzny poślizgu dyslokacji.



Rys. 5.8: Schemat działania pola przemieszczeń w modelu struktury krystalicznej zawierającej dyslokację opartym na teorii Peierlsa-Nabarro: półpłaszczyzna dyslokacji (czerwona) powoduje ugięcie równoległych do niej płaszczyzn atomowych (granatowe) malejące w miarę oddalania się od dyslokacji. Dla przejrzystości wyróżniono tylko pojedyncze rzędy atomowe wchodzące w skład płaszczyzn atomowych/półpłaszczyzny dyslokacji oraz usunięto niektóre płaszczyzny.

Dla lepszego zrozumienia nowego podejścia do symulacji należy wyobrazić sobie dowolny kanał utworzony między rzędami atomowymi kryształu wzdłuż jednego z głównych kierunków (np. 001). W tym kanale porusza się jon He, którego ruch jest odtwarzany na drodze symulacji MC. Wokół kanału konstruujemy *cylinder oddziaływania* o promieniu *na* i długości *THI*, gdzie *a* jest stałą sieci, *n* jej krotnością, zaś *THI* oznacza grubość kryształu (rys. 5.9). Wartości *n* oraz *THI* są zadawane przez użytkownika przed przystąpieniem do symulacji.



Rys. 5.9: Schemat konstrukcji cylindra oddziaływania wokół wybranego kanału utworzonego między rzędami atomowymi sieci krystalicznej (linia zielona). Tylko dyslokacje, których krawędzie znajdą się wewnątrz tego cylindra, będą zakłócały rzędy atomowe otaczające kanał symulacyjny, a zatem wpływały na symulacje MC procesu kanałowania.

Dla procesu kanałowania szczególnie istotne są dyslokacje, których krawędzie oraz wektory Burgersa leżą jednocześnie w płaszczyźnie XY kryształu (czyli są prostopadłe do kierunku kanałowania), ponieważ w najbardziej istotny sposób zaburzają kształt kanału i ruch jonów (odbywający się w kierunku *z*). Wobec tego tylko takie dyslokacje zostały rozważone podczas modyfikacji programu McChasy. Uwzględniono ponadto tylko te dyslokacje, których krawędzie pokrywają się z jednym z głównych kierunków danej struktury (suma wartości bezwzględnych wskaźników Millera równa 1). Formowanie się takich dyslokacji jest najbardziej korzystne energetycznie, a zatem najbardziej prawdopodobne [1]. Wobec tego w strukturze regularnej (STO) możliwe są 4 położenia linii dyslokacji względem dowolnego kanału [001], a w strukturze heksagonalnej (AlGaN, ZnO) krawędzie dyslokacji mogą być rozmieszczone na 6 sposobów (rys. 5.10).

Wybrana linia dyslokacji nie determinuje jednoznacznie położenia związanej z nią półpłaszczyzny dyslokacji, która może rozpościerać się albo od powierzchni próbki (z = 0) i na linii dyslokacji się kończyć, albo od linii dyslokacji się zaczynać i sięgać aż do dna próbki (z = THI). Dzięki symetrii funkcji *arctg* i równemu prawdopodobieństwu tworzenia się ugiętych kanałów wg dwu możliwych orientacji funkcji *arctg* (+u(z) oraz –u(z)) nie jest konieczne rozpatrywanie położenia nadmiarowej półpłaszczyzny dyslokacji w procesie symulacji – można uznać, że znajduje się ona zawsze za krawędzią dyslokacji i biegnie w głąb kryształu (rys. 5.11). Dodatkowe przemieszczenia u(z) będą zatem zależne tylko od aktualnej wartości funkcji *arctg* oraz od wzajemnej orientacji linii dyslokacji i kanału, w którym porusza się jon w trakcie procesu kanałowania (rys. 5.10).



Rys. 5.10: Przykładowe rozmieszczenie krawędzi (linii) dyslokacji w strukturze regularnej (a) i heksagonalnej (b) wokół wybranego kanału (zielony okrąg) utworzonego między rzędami atomowymi wzdłuż kierunku kanałowania z (prostopadły do powierzchni kartki). Dyslokacje tworzą się na różnych głębokościach kryształu, zatem w ogólności ich krawędzie nie przecinają się. Wektorami zaznaczono schematycznie maksymalne przemieszczenia u(z), jakich będzie doznawał jon w wyniku pojawienia się dyslokacji o danej orientacji. Linia przerywana oznacza cylinder oddziaływania.

Przed uruchomieniem programu użytkownik podaje zmienną *rho* mającą wymiar gęstości liniowej, oznaczającą liczbę linii dyslokacji zawierających się w cylindrze oddziaływania o długości 1 µm. Użytkownik może również zadać głębokościowy rozkład dyslokacji, dzieląc kryształ na warstwy i przypisując inną wartość *rho* do każdej z nich – analogicznie jak w przypadku rozkładu RDA. Na tej podstawie program McChasy ustala odpowiednią liczbę dyslokacji w poszczególnych obszarach próbki, których wpływ zostanie uwzględniony przy symulacji ruchu jonu w kanale.

Dokładne rozmieszczenie dyslokacji odbywa się w drodze losowania, podobnie jak wybór parametrów charakteryzujących każdą z wylosowanych dyslokacji. W pamięci programu przechowywane są następujące dane:

- głębokość, na której znajduje się krawędź dyslokacji, liczona od powierzchni próbki,

- azymut dyslokacji, czyli jej położenie i orientacja wektora Burgersa względem kanału (rys. 5.10),
- odległość n kanału od dyslokacji (n=1 oznacza kanał, który napotyka na krawędź dyslokacji i rozwidla się na dwa kanały bezpośrednio sąsiadujące z półpłaszczyzną dyslokacji).



Rys. 5.11: Schemat ilustrujący położenie dyslokacji (w strukturze regularnej) podczas symulacji MC. W programie McChasy losowane jest położenie krawędzi dyslokacji (koła) względem osi *z*, a nadmiarowe półpłaszczyzny biegną zawsze w głąb kryształu (ujemne *z*). W zależności od wzajemnego położenia wiązki jonów i dyslokacji, jony będą doznawać przemieszczeń +u(z) lub -u(z) zgodnie ze wzorem (5.1).

Obliczenia odchyleń i położenia jonu w programie McChasy dokonywane są skokowo z krokiem wynikającym z rozmieszczenia atomów w poszczególnych strukturach. Jon zaczyna swój ruch oddziałując z powierzchnią próbki (z = 0), a następnie przemieszczając się w głąb kryształu. Ponieważ przed przystąpieniem do symulacji znane są położenia wszystkich dyslokacji, które będą zakłócały ruch jonu, zatem przy każdej iteracji obliczane są dodatkowo wartości funkcji *arctg* dla każdej z dyslokacji niezależnie, a następnie dodawane jako przemieszczenia do aktualnego położenia jonu w wirtualnej komórce.

Można to lepiej wytłumaczyć analizując poniższy przykład dla struktury regularnej. Niech kanał poruszania się jonu będzie miał współrzędne x = 0, y = 0, przy czym x jest osią pionową, y poziomą, a oś z prostopadłą do nich osią tożsamą z osią c kryształu. Jon rozpoczyna proces kanałowania na powierzchni próbki (z = 0) i przemieszcza się w kierunku rosnących wartości z. Wylosowano dyslokację na głębokości z = 100 nm, znajdującą się po prawej stronie kanału (tj. krawędź dyslokacji jest prostą o równaniu y = const, przy czym const > 0) i w odległości n = 5 od niego. Takie położenie dyslokacji względem kanału symulacyjnego oznacza, że jon będzie doznawał dodatkowych odchyleń w kierunku -y, rosnących w miarę zbliżania się do płaszczyzny poślizgu dyslokacji (czyli z rosnącymi wartościami z).

Program McChasy ustala najpierw parametry d i g funkcji arctg na podstawie danych zawartych w tab. 5.1 i przy wykorzystaniu wzoru (5.4) – w ten sposób ustalany jest stopień ugięcia kanału. W przypadku STO kanał o współczynniku n = 5 od dyslokacji charakteryzuje przesunięcie rzędów (odległość między asymptotami funkcji arctg) D=176.64 pm oraz kąt w punkcie przegięcia wynoszący 2.09° (ze wzorów 5.1a i b). Będzie on zatem parametryzowany funkcją arctg o współczynnikach  $g = 6.5 \times 10^{-4}$  oraz zredukowaną odległością między asymptotami d = 56.23. Punkt przegięcia funkcji arctg znajduje się w wylosowanej płaszczyźnie poślizgu na głębokości z = 100 nm. Wartości u(z) funkcji arctg obliczane są teraz kolejno w zależności od aktualnej głębokości, na której znajduje się jon. Wynoszą one np.: 1.15 pm dla odległości 25 nm od powierzchni, 88.32 pm na głębokości 100 nm i 174.91 pm na głębokości 150 nm (względem asymptoty funkcji arctg). Po uwzględnieniu położenia dyslokacji względem kanału symulacyjnego wartości te będą ujemne.

Wyjściowe położenie jonu na danej głębokości w krysztale wyznaczane jest zawsze na drodze oddziaływania ekranowanego z atomami tarczy, które modyfikuje poprzednie położenie. Wartości przemieszczenia u(z) otrzymane w wyniku uwzględnienia obecności

dyslokacji w strukturze dodawane są do niego – w zależności od azymutu dyslokacji mogą to być przemieszczenia w kierunku x bądź y, a w przypadku struktur heksagonalnych u jest 2wymiarowym wektorem o współrzędnych zależnych od azymutu dyslokacji (przemieszczenie jest rzutowane na kierunki x i y). Program McChasy dodaje do aktualnego położenia jonu oczywiście tylko względny przyczynek pochodzący od oddziaływania z dyslokacją:  $u(z_i) - u(z_{i-1})$ .

Schemat procedury symulacji uwzględniającej obecność dyslokacji w krysztale został zamieszczony poniżej:

 Użytkownik tworzy plik wsadowy \*.SIP zawierający w treści komendy DIM (charakterystyka cylindra oddziaływania) oraz DED (głębokościowy rozkład koncentracji dyslokacji zadanej w DIM) wraz z ich parametrami:

```
THI x
DIM rho n //rho - liczba krawędzi dyslokacji na µm
        //m - liczba warstw
DED m
*** depth1 depth2 weight
01 0
        d1
             w1
02 d1
        d2
              w2
. . .
М
   dm
        THI
             Wm
```

- Na podstawie danych zawartych w pliku \*.SIP program McChasy oblicza liczbę dyslokacji w każdej z warstw wydzielonych przez użytkownika komendą DED, a następnie losuje parametry tych dyslokacji (głębokość, azymut, odległość n od kanału).
- Podczas standardowej procedury symulacyjnej program McChasy wyznacza przemieszczenie jonu wynikające z obecności każdej dyslokacji osobno, a następnie dodaje wektorowo wszystkie przemieszczenia do aktualnego położenia jonu otrzymanego wskutek ekranowanego oddziaływania jonu z atomami tarczy.

Jeśli w pliku \*.SIP użytkownik zadał również głębokościowy rozkład defektów prostych, wówczas określony procent atomów zostaje w trakcie symulacji trajektorii kanałującego jonu – jak w dotychczasowej wersji programu – dodatkowo losowo

przemieszczony. W takiej sytuacji jon doznaje odchyleń od aktualnego kierunku ruchu wskutek zarówno oddziaływania z atomami przemieszczonymi, jak i w wyniku wpływu na jego ruch pochodzącego od dyslokacji. Zwiększa to prawdopodobieństwo rozproszenia jonu wstecz. Tak zadany rozkład ma interpretację rzeczywistą, a podawane w komendzie DED wagi odnoszące się do liczby dyslokacji wpływających na ruch jonu w kanale mogą być przeliczone na koncentrację dyslokacji wyrażoną w m<sup>-2</sup> lub cm<sup>-2</sup> wg procedury opisanej w §5.3.2.

Ostateczny wynik symulacji (widmo jonów rozproszonych wstecz pod wybranym kątem) porównuje się z eksperymentem i dokonuje korekty postulowanych rozkładów głębokościowych obu rodzajów defektów do momentu, gdy widmo symulacyjne zgadza się z eksperymentalnym w granicach niepewności statystycznych.

#### 5.3.2 Koncentracja dyslokacji

Wielkości *rho* oraz *n* zadawane przez użytkownika w komendzie DIM można powiązać z powszechnie uznawaną jednostką koncentracji dyslokacji (§1.1.2). Rozważmy w tym celu przekrój osiowy cylindra oddziaływania z rys. 5.9 i uznajmy go za powierzchnię kryształu odsłoniętą w wyniku trawienia elektrochemicznego. Pole tej powierzchni wynosi:

$$P = 2 \cdot n \cdot a \cdot THI. \tag{5.6}$$

Koncentracja dyslokacji, będąca miarą liczby krawędzi dyslokacji  $L_D$  przecinających daną powierzchnię *P*, wyraża się wzorem  $\sigma = L_D/P$ .

Liczba wszystkich krawędzi dyslokacji znajdujących się w cylindrze oddziaływania o wysokości *THI* wynosi *rho*·*THI*, czyli na każdy z głównych kierunków przypada średnio *rho*·*THI/2* dyslokacji w sieci regularnej oraz *rho*·*THI/3* dyslokacji w sieci heksagonalnej (rys. 5.12). Jednak nie wszystkie te dyslokacje przetną wybrany przekrój osiowy cylindra oddziaływania - linie dyslokacji biegnące w kierunku równoległym do przekroju osiowego nie mają z nim punktów wspólnych. Te dyslokacje nie zostałyby zatem uwzględnione podczas wyznaczania koncentracji dyslokacji na drodze trawienia elektrochemicznego, gdyż nie spowodowałyby powstania charakterystycznych jamek. Wobec tego dla sieci regularnej liczba linii dyslokacji przecinających przekrój osiowy cylindra oddziaływania wynosi

$$L_D^{reg} = \frac{1}{2} \cdot rho \cdot THI , \qquad (5.7)$$

a koncentracja dyslokacji przyjmuje postać:

$$\sigma_{reg} = \frac{1}{4} \cdot \frac{rho}{n \cdot a}.$$
(5.7a)

W sieci heksagonalnej przekrój osiowy cylindra oddziaływania nie zostanie przecięty także przez część linii dyslokacji uformowanych w kierunkach nierównoległych do niego, choć przecinają powierzchnię cylindra oddziaływania (rys. 5.12b). Liczba linii dyslokacji posiadających punkty wspólne z przekrojem osiowym cylindra oddziaływania wynosi

$$L_D^{hex} = 2 \cdot \frac{rho \cdot THI}{3} \cdot \sin \alpha = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot rho \cdot THI, \qquad (5.8)$$

zatem postać  $\sigma$  dla sieci heksagonalnej wyraża się następująco:

$$\sigma_{hex} = \frac{\sqrt{3}}{6} \cdot \frac{rho}{n \cdot a}.$$
(5.8a)

Należy zauważyć, że otrzymane wyrażenia na koncentrację dyslokacji odnoszą się wyłącznie do dyslokacji uwzględnianych w programie symulacyjnym McChasy, czyli takich, których wektory Burgersa leżą w płaszczyźnie XY kryształu i są prostopadłe to jednego z głównych kierunków krystalograficznych. Rzeczywiste wartości  $\sigma$ , uwzględniające także dyslokacje o innej orientacji, będą większe niż wynikające ze wzorów 5.7b oraz 5.8b, jednak ich wyznaczenie nie jest przedmiotem niniejszej rozprawy.



← Rys. 5.12: Schemat wyznaczania koncentracji dyslokacji. Dyslokacje równoległe do trawionej powierzchni nie powodują powstania charakterystycznych jamek, zatem nie są wliczone do koncentracji dyslokacji. Przecięcia linii dyslokacji z przekrojem osiowym cylindra oddziaływania oznaczono niebieskimi kołami. Zielone koło jest kanałem, w którym porusza się jon w metodzie RBS/C.

#### 5.3.3 Procedura symulacji MC z uwzględnieniem efektu przezroczystości

Efekt przezroczystości opisuje sytuację, mogącą wystąpić podczas ruchu jonów w kanale kryształu, polegającą na przeskoku niektórych jonów (przy sprzyjających warunkach) do jednego z sąsiadujących kanałów i kontynuacji ruchu w tym nowym kanale. Skutkiem oddziaływania z atomami tarczy nie musi zatem być tylko rozproszenie jonów, lecz również rozogniskowanie wiązki, przy czym jony wciąż poruszają się w wybranym z kanałów kryształu (rys. 5.13a).

W obecności dyslokacji, gdy kanały w jej sąsiedztwie ulegają regularnym ugięciom (§5.1), efekt przezroczystości może zostać wzmocniony, gdyż rośnie szansa przeskoku do sąsiednich kanałów, przy czym procesowi temu nie musi towarzyszyć bezpośrednie rozproszenie jonu.

W dotychczasowych wersjach programu McChasy efekt przezroczystości realizowany był procedurą *KeepCorridor*, która w przypadku przeskoku jonu do sąsiedniego kanału przenosiła go z powrotem do komórki symulacyjnej o odpowiedni wektor translacji danej sieci. Było to uzasadnione dzięki uwzględnianiu podczas symulacji tylko obecności atomów przemieszczonych, których obecność była realizowana w programie na drodze losowego przesuwania atomów komórki symulacyjnej w zależności od rozkładu głębokościowego tych atomów zadanego przez użytkownika programu McChasy. Obecność tego typu defektów nie zaburzała symetrii translacyjnej zastosowanej w procedurze KeepCorridor – przeskok jonu do sąsiedniego kanału nie wpływał na prawdopodobieństwo pojawienia się atomu przemieszczonego z położenia równowagowego w kanale, w którym porusza się jon, czyli nie zakłóca ani samego procesu symulacji, ani otrzymywanego wyniku.



↑ Rys. 5.13: Schemat wyjaśniający mechanizm efektu przezroczystości w strukturze dziewiczej (a) oraz w kanałach ugiętych wskutek pojawienia się dyslokacji (b). Linia czerwona oznacza alternatywną trajektorię jonu z możliwością przeskoku do sąsiedniego kanału i kontynuacji procesu kanałowania.

→ Rys. 5.14: Schemat działania procedury TransparencyEffect: a) jon (błękitne koło) porusza się w kanale (zielone koła), a na jego ruch wpływa dyslokacja (czerwone koła) odległa o 3 jednostki sieciowe od kanału i znajdująca się po jego lewej stronie; b) jon przeskoczył do sąsiedniego kanału; c) jon jest przenoszony do kanału symulacyjnego o wektor translacji danej sieci, ale jednocześnie zmieniany jest parametr dyslokacji informujący o jej odległości w kierunku normalnym od kanału – odpowiednio z 3. na 4.



W przypadku struktury zawierającej dyslokacje każdy przeskok między kanałami oznacza, że jon porusza się w kanale znajdującym się bliżej bądź dalej dyslokacji niż poprzednio (w kierunku normalnym do jej półpłaszczyzny), czyli w kanale o innym stopniu zdeformowania. Wobec powyższego należało uzupełnić procedurę KeepCorridor o procedurę TransparencyEffect, uruchamiającą się w momencie przeskoku jonu i przeliczającą parametry geometryczne opisujące funkcje arctg w zależności od tego, czy wylosowane wcześniej dyslokacje znalazły się bliżej czy też dalej rozpatrywanego podczas danej symulacji jonu (rys. 5.14). W przypadku struktury heksagonalnej procedura TransparencyEffect jest aktywna także wtedy, gdy nie nastapił przeskok do sąsiedniego kanału. Jest to spowodowane tym, że wybór komórki symulacyjnej, a zatem i wirtualnego kanału, w którym porusza się jon, jest umowny. Komórka symulacyjna sieci heksagonalnej w programie McChasy ma kształt rombu, zatem przekroczenie przez jon płaszczyzny wyznaczonej przez oś z oraz krótszą przekątną komórki symulacyjnej powoduje de facto ruch w kanale znajdującym się bliżej bądź dalej tych dyslokacji, których krawędzie są równoległe do krótszej przekątnej komórki symulacyjnej, przy czym kanał pozostaje niezmieniony względem dyslokacji o pozostałych dwóch orientacjach.

#### **5.4 Procedura Deflec**

Stosowanie potencjału ekranowanego w opisie procesu rozpraszania (§2.1) stwarza problem natury obliczeniowej – rozwiązanie całki (2.3) staje się możliwe jedynie dla ograniczonej liczby przypadków i przy uwzględnieniu pewnych przybliżeń. Proces kanałowania jonu w krysztale może być łatwo symulowany przy założeniu rozpraszania nisko-kątowego. Dopóki odchylenie jonu od pierwotnego kierunku ruchu nie przekracza ustalonego kąta krytycznego (zwykle kilka stopni), dopóty jon porusza się w kanale powstałym między rzędami atomowymi. To podejście wymaga zastosowania słusznych jedynie dla małych kątów przybliżeń sin  $\theta \approx \theta$  oraz tg $\theta \approx \theta$ . Wówczas wartości  $\theta$  poniżej kąta krytycznego (odpowiadające relatywnie dużym parametrom zderzenia) mogą być wyznaczone przy zastosowaniu metody kwadratur Gaussa-Mehlera [38], przy czym odchylenie jonu powyżej kąta krytycznego prowadzi z założenia do przerwania symulacji procesu kanałowania. Uwzględnienie obecności dyslokacji w strukturze krystalicznej wymagało zrewidowania powyższych założeń ze względu na *efekt przezroczystości* [39]. Charakterystyczne ugięcie kanałów w pobliżu dyslokacji może powodować odchylenia jonu o bardzo duże kąty, co nie musi prowadzić do rozproszenia – jon może trafić do sąsiedniego kanału i w nim kontynuować ruch. Aby poprawnie uwzględnić ten efekt w programie symulacyjnym, należy dysponować wartościami  $\theta(b)$  powyżej kąta krytycznego, czyli odpowiadającymi bardzo małym parametrom zderzenia. Ich uzyskanie z całki (2.3) w sposób analityczny nie jest możliwe ze względu na stosowane wcześniej przybliżenia, które w przypadku dużych kątów przestają być słuszne.

Problem można rozwiązać numerycznie, w oparciu o metodę Eulera-Cromera, która pozwala na rozwiązywanie równań ruchu jonu poruszającego się w ekranowanym potencjale ZBL wybranego atomu. Wykorzystując tę metodę autor rozprawy napisał program *DeflecZBL* (w języku programowania Delphi), który oblicza numerycznie trajektorię jonu w polu atomu dowolnego pierwiastka ( $Z \in \langle 3; 92 \rangle$ ). W oparciu o równanie (2.8) i przy potencjale oddziaływania zadanym równaniem (2.7) dla ustalonych wartości początkowych energii  $E_0$ oraz położenia jonu  $r_0 = [x_0, y_0]$  (współrzędna  $y_0$  determinuje jednocześnie parametr zderzenia *b*) program oblicza kolejne składowe *x* i *y* wektorów przyspieszenia *a*, prędkości *v* oraz położenia *r* na drodze skończonej liczby iteracji zgodnie z poniższymi relacjami:

$$v_{x,1/2} = v_{x,0} + (1/2)a_{x,0}\tau,$$

$$x_1 = x_0 + v_{x,1/2}\tau,$$

$$v_{x,n+1/2} = v_{x,n-1/2} + a_{x,n}\tau,$$

$$x_{n+1} = x_n + v_{x,n+1/2}\tau,$$
(5.9)

gdzie  $\tau$  jest interwałem czasowym pomiędzy następującymi po sobie iteracjami.

Należy zauważyć, że dla uzyskania najbardziej zadowalającej dokładności obliczeń zastosowano podejście, w którym  $\tau$  nie jest stały, lecz maleje, gdy jon zbliża się do atomu. Oznacza to, że w dużej odległości od centrum rozproszeniowego, gdy jon praktycznie nie doznaje działania siły pochodzącej od atomu (ekranowanego przez chmurę elektronową), odstęp czasowy pomiędzy iteracjami jest stosunkowo duży, co pozwala istotnie zmniejszyć czas obliczeniowy. Gdy jon zaczyna odczuwać działanie potencjału elektrostatycznego atomu, krok pomiędzy iteracjami staje się mniejszy i zachodzą one częściej. Dla przejrzystości, we wzorach 5.9 pokazano jedynie przypadek wyznaczania współrzędnej x

promienia wodzącego, prędkości i przyspieszenia – w rzeczywistości każda iteracja obejmowała wyznaczenie par wartości (x i y) każdej wielkości.

Ze względu na symetrię zjawiska, trajektoria jonu może być wyznaczana tylko do momentu osiągnięcia odległości największego zbliżenia  $r_{min}$ . Kąt rozproszenia jest wówczas określony zależnością:

$$\theta_{num} = \pi - 2\varphi, \tag{5.10}$$

gdzie  $\pi = 180^{\circ}$ , a  $\varphi$  jest kątem pomiędzy pierwotnym kierunkiem ruchu jonu a wektorem wodzącym o długości równej odległości największego zbliżenia  $r_{min}$ , co dla lepszego zobrazowania zaznaczono na rys. 5.15.



Rys. 5.15: Fragment przykładowej, znalezionej numerycznie, trajektorii jonu w ekranowanym potencjale ZBL atomu (zaznaczonym na czerwono i umieszczonym w początku układu współrzędnych) parametru zderzenia b = 0.5 pm.

Przy obliczaniu oddziaływania kanałującego jonu z atomami tarczy program McChasy korzysta z tablic wartości  $\theta(b)$  odpowiadających w sumie 12000 wartościom b dla każdego pierwiastka. Tablice te zostały podzielone ze względu na wielkość b i odnoszą się do oddziaływań bliskich (małe b, duże  $\theta$ ) i dalekich (duże b, małe  $\theta$ ). Każda tablica zawiera wartości  $\theta$  odpowiadające 6000 wartościom b, dobranym umownie dla poszczególnych pierwiastków, np. od 6.42 x  $10^{-4}$  pm do 5.93 pm dla Li czy od 1.91 x  $10^{-2}$  pm do 176.25 pm dla U. Tablice oddziaływań bliskich uzyskane z użyciem metody kwadratur Gaussa-Mehlera nie zawierały jednak wartości  $\theta$  odpowiadających zbyt małym wartościom *b*, dla których  $\theta$  przekraczałaby 6°.

Aby zapewnić możliwość łatwego porównania i użycia nowych wyników, wartości  $\theta$  wyznaczono numerycznie dla tych samych wartości *b*, dla których kąty odchylenia wyznaczono wcześniej z użyciem metody kwadratur Gaussa-Mehlera (i uzupełniono je o wartości  $\theta$  dla bardzo małych *b*) – zachowano przy tym ten sam krok, czyli ustaloną dla każdego pierwiastka różnicę między kolejnymi parametrami zderzenia.

Poprawność wartości  $\theta_{num}(b)$  uzyskanych w programie DeflecZBL została zweryfikowana dzięki analogicznym obliczeniom numerycznym przeprowadzonym dla potencjału kulombowskiego (bez funkcji ekranowania), dla którego wartości  $\theta_C(b)$  mogą być wyznaczone analitycznie dla dowolnych *b*. Zgodność numerycznych wartości  $\theta_{num}(b)$  w stosunku do analitycznych  $\theta_C(b)$  przekraczała 99,99% dla oddziaływań bliskich, dla których podejście Gaussa-Mehlera nie dawało zadowalających rezultatów. Poprawność wyników numerycznych załamywała się dla oddziaływań dalekich, prawdopodobnie z powodu dodawania się zbyt dużej liczby małych przyczynków w poszczególnych iteracjach.

Porównanie numerycznych wartości  $\theta_{num}(b)$  otrzymanych dla potencjału ZBL z wartościami  $\theta_{GM}(b)$  w obrębie oddziaływań bliskich ujawniło różnice nieprzekraczające 4%, dążące do zgodności 99,99% ze wzrostem *b*, gdy wzrasta słuszność stosowania przybliżeń sin  $\theta \approx \theta$  oraz tg  $\theta \approx \theta$  w metodzie kwadratur Gaussa-Mehlera. Należy jednak zauważyć, że wartości  $\theta_{GM}(b)$  otrzymane z użyciem metody kwadratur Gaussa-Mehlera dla pewnych małych *b* przewyższały wartości  $\theta_C(b)$  odpowiadające potencjałowi kulombowskiemu, co może być wynikiem stosowania przybliżeń małych kątów w procesie obliczania wartości  $\theta_{GM}(b)$ . Ponieważ z definicji funkcji ekranowania występującej w potencjale ekranowanym ZBL wynika, że jej wartości należą do przedziału (0; 1), zatem dla każdego *b* zachodzi nierówność:

$$\theta_{GM}(b) \le \theta_C(b) \tag{5.11}$$

i sytuacja odwrotna jest nieuzasadniona.

Okazuje się zatem, że podejście numeryczne pozwala na wyznaczenie dokładnych wartości  $\theta_{num}(b)$  w obszarze oddziaływań bliskich, a metoda kwadratur Gaussa-Mehlera w obszarze oddziaływań dalekich.

Opisana powyżej procedura wyznaczania wartości  $\theta_{num}(b)$  posłużyła do utworzenia tablic tych wartości dla każdego z pierwiastków od Li (Z=3) do U (Z=92) i zastąpieniu nimi tablic stosowanych poprzednio (z wartościami  $\theta_{GM}(b)$ ) w obszarze oddziaływań bliskich.

# 5.5 Testy zastosowanych zmian

Wprowadzenie do kodu programu McChasy procedur związanych z obecnością dyslokacji w strukturze oraz efektem przezroczystości wymagały przeprowadzenia testów wskazujących, czy zmiany w kodzie są spójne z pozostałą jego częścią oraz czy wyniki otrzymywane zmodyfikowaną wersją programu są sensowne i wiarygodne.

Istotnym sprawdzianem dla programu było wykazanie zgodnej z przewidywaniami zależności widm symulacyjnych od wartości n w komendzie DIM rho n, gdzie n oznacza największą odległość dyslokacji od kanału symulacyjnego (wyrażoną w jednostkach danej sieci), która wpływa na przemieszczenie jonu poruszającego się w kanale (czyli wywołuje ugięcie rzędów atomowych). Na rys. 5.16 zademonstrowano wynik testu dla przypadku struktury z 1 dyslokacją, odległą o n jednostek sieciowych od kanału poruszania się jonu He<sup>+</sup>. Dyslokacja sąsiadująca z kanałem symulacyjnym powoduje jego największe ugięcie i wywiera największy wpływ na lokalne rozproszenia wiązki jonów, zatem zgodnie z przewidywaniami widmo RBS/C dla n = 1 jest najwyższe. Im dalej kanału symulacyjnego znajduje się półpłaszczyzna dyslokacji (w kierunku normalnym), tym mniejszy ma ona wpływ na ruch jonu – intensywność widma RBS/C maleje ze wzrostem n.

Podczas właściwych symulacji MC koncentracja dyslokacji zadawana przez użytkownika jest oczywiście większa, a odległości ich krawędzi od kanału symulacyjnego są losowana z przedziału liczb (1; n).

Należy zauważyć, że dyslokacje wpływają na ruch jonu w kanale kryształu odmiennie niż atomy przypadkowo przemieszczone. W przypadku RDA istnieje wysokie prawdopodobieństwo rozproszenia wstecznego jonów, na drodze których pojawiają się atomy tarczy – parametry zderzenia jonów względem takich atomów mogą być bardzo małe i w wyniku odpychania kulombowskiego następuje gwałtowna zmiana ich wektorów pędu, w wielu przypadkach skutkująca rozproszeniem wstecz. Z tego powodu widmo RBS/C w obszarze odpowiadającym warstwie zawierającej defekty proste charakteryzuje się tzw. pikiem defektowym, czyli garbem wynikającym z intensywnego rozpraszania wstecznego jonów w tym rejonie kryształu.



Rys. 5.16: Widmo symulacyjne procesu rozproszenia wstecznego jonów He<sup>+</sup> o energii 2000 keV w monokrysztale ZnO o grubości 500 nm zawierającym 1 dyslokację w odległości n od kanału poruszania się jonów He.

Dyslokacje powodują uporządkowaną dystorsję sąsiadujących kanałów, która wpływa na ruch jonów na znacznie większym obszarze, nie wywołując bezpośrednich rozproszeń, lecz powodując wzrost frakcji dechannelingowej wiązki. Obecność dyslokacji może być istotnie zauważalna dla jonu już w kanałach oddalonych od półpłaszczyzny dyslokacji (w kierunku normalnym do niej) o kilkanaście stałych sieci. W miarę zbliżania się do płaszczyzny poślizgu dyslokacji jon zaczyna bowiem odczuwać, że atomy wyznaczające kanał zaczynają się w pewnym momencie regularnie odchylać od asymptot funkcji *arctg* (zgodnie z przebiegiem funkcji). Na odległościach od kilku do kilkunastu jednostek sieciowych od płaszczyzny poślizgu dyslokacji odchylenia rzędów atomowych względem

asymptot funkcji *atctg* stają się istotne dla procesu kanałowania, ale zmiany wektorów pędu jonów He<sup>+</sup> nie są duże i rzadko przekraczają wartości dziesiątych części stopnia. Wpływa to istotnie na zjawisko dekanałowania i wnosi przyczynek do prawdopodobieństwa rozproszenia wstecznego, jednak praktycznie nie wywołuje go bezpośrednio (poza przypadkiem, gdy krawędź dyslokacji znajduje się w kanale poruszania się jonu). W konsekwencji obecność dyslokacji nie powoduje powstania piku zniszczeń w widmie RBS/C, a jedynie wzrost jego intensywności spowodowany wzrostem dekanałowania jonów. Widma symulacyjne są zgodne z tą zasadą, co potwierdza poprawne wprowadzenie w programie McChasy modelu rozpraszania wstecznego na dyslokacjach.

Weryfikacji poddano również prawidłowość działania procedury odpowiedzialnej za efekt przezroczystości w strukturze zawierającej dyslokacje. Ze względu na charakter dystorsji rzędów atomowych w sąsiedztwie dyslokacji i zanikający stopień ich ugięcia z odległością od linii dyslokacji w kierunku normalnym znacznie bardziej prawdopodobny jest przeskok jonu do kanału bardziej oddalonego od półpłaszczyzny dyslokacji niż zbliżenie się do niej. Procedura TEF uwzględnia kierunek przeskoku i zmienia parametry dyslokacji tak, by odpowiadały faktycznej odległości dyslokacji od kanału. Ruch w kanale o mniejszym ugięciu będzie skutkował słabszym dekanałowaniem wiązki jonów. Wobec tego widmo RBS/C powinno być niższe niż gdyby procedura TEF nie korygowała parametrów dyslokacji. Istotnie tak jest, co udokumentowano na rys. 5.17.



Rys. 5.17: Widma symulacyjne procesu rozproszenia wstecznego jonów He<sup>+</sup> o energii 1700 keV w monokrysztale ZnO o grubości 1250 nm zawierającym dyslokacje o jednorodnej koncentracji w całej grubości struktury; wartość *rho* = 10 dyslokacji na mikrometr długości kanału, widma są wynikiem symulacji przy włączonej (TEF on) bądź wyłączonej (TEF off) procedurze uwzględniającej efekt przezroczystości.

# 6. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ

Opisane w §5 prace pozwoliły lepiej zrozumieć naturę defektów tworzących się w kryształach pod wpływem bombardowania jonowego, zwłaszcza dyslokacji. Model dystorsji kryształu w sąsiedztwie dodatkowej półpłaszczyzny dyslokacji umożliwił modyfikację programu McChasy, który w trakcie symulacji uwzględnia teraz postulowany przez użytkownika rozkład głębokościowy dyslokacji – wybór położenia ich krawędzi odbywa się losowo z uwzględnieniem koncentracji zadanych w poszczególnych obszarach kryształu. Dzięki nowemu modułowi Deflec symulacje nie są też przerywane, gdy jon ulegnie odchyleniu o kąt przekraczający 6° względem osi kanałowania – wcześniej przyjmowano, że tak rozproszony jon porusza się w kierunku przypadkowym (random). Co więcej, kanałowanie jonu jest możliwe także po przeskoku do sąsiedniego kanału (efekt przezroczystości).

Zmodyfikowaną wersję programu McChasy wykorzystano do analizy widm eksperymentalnych RBS/C zarejestrowanych dla bombardowanych jonami Ar monokryształów trzech materiałów. Dane eksperymentalne zebrano w tab. 6.1.

Rodzaj struktury	Energia jonów Ar [keV]	Dawka jonów Ar [cm <sup>-2</sup> ]	Energia wiązki He [MeV]	Kąt rejestracji jonów He [°]
AlGaN	320	5×10 <sup>15</sup>	1.5, 2.2, 3.0	165
SrTiO <sub>3</sub>	320	3×10 <sup>14</sup>	1.4, 2.2, 2.9	150
ZnO	300	$1 \times 10^{14} - 4 \times 10^{16}$	1.7	170

Tabela 6.1: Dane dotyczące warunków eksperymentów przeprowadzonych w ramach badań objętych niniejszą rozprawą: bombardowania jonowego z użyciem wiązki jonów Ar+ (skierowanej pod kątem ~7° do normalnej do powierzchni próbek) oraz RBS/C z użyciem wiązki jonów <sup>4</sup>He+.

W §6.1 przedstawiono wyniki pomiarów RBS/C i HRXRD oraz wykonanych symulacji MC. W §6.2 przeprowadzono dyskusję tych wyników.

# 6.1 Symulacje Monte Carlo widm RBS/C

6.1.1 AlGaN

Symulacje MC dla widm AlGaN zebrano na rys. 6.1, a odpowiadające im rozkłady defektów pokazano na rys. 6.2.



 $\uparrow$ → Rys. 6.1. Widma RBS/R i RBS/C bombardowanego jonowo monokryształu AlGaN zarejestrowane przy energiach (a) 1.5 MeV, (b) 2.2 MeV i (c) 3.0 MeV wiązki jonów He. Linie ciągłe są wynikiem symulacji MC otrzymanych przy zadaniu rozkładów głębokościowych defektów przedstawionych na rys. 6.2.




Rys. 6.2. Głębokościowe rozkłady defektów otrzymane z symulacji MC przeprowadzonych dla widm RBS/C z rys. 6.1. Brązowe linie schodkowe odnoszą się do RDA, niebieskie linie przerywane do dyslokacji, a linia zielona jest znormalizowanym rozkładem zasięgów jonów Ar w AlGaN uzyskanym ze SRIM.

Dzięki symulacjom MC wyznaczono wartości nagromadzonej koncentracji defektów  $f_D$  (tab. 6.2), a ich zależność od energii wiązki przedstawiono na rys. 6.3.

Energia wiązki He [MeV]	$f_{RDA}$ [at.%]	$f_{DIS} [10^{11} \mathrm{cm}^{-2}]$
1.5	$20.75\pm1.04$	$2.39\pm0.05$
2.2	$23.50\pm1.17$	$2.39\pm0.05$
3.0	$26.00\pm1.30$	$2.39\pm0.05$

Tabela 6.2 Wartości nagromadzonej koncentracji defektów  $f_D$  w przypadku defektów prostych (RDA) i dyslokacji (DIS) w bombardowanych jonowo monokryształach AlGaN.



Rys. 6.3 Zależności energetyczne (a)  $f_{RDA}$  oraz (b)  $f_{DIS}$  dla bombardowanych jonowo monokryształów AlGaN.

Dyskusję przedstawionych wyżej wyników zawiera §6.2.1.

Symulacje MC dla widm STO zebrano na rys. 6.4, a odpowiadające im rozkłady defektów na rys. 6.5.





Rys. 6.4. Widma RBS/R i RBS/C bombardowanego jonowo monokryształu AlGaN zarejestrowane przy energiach (a) 1.4 MeV, (b) 2.2 MeV i (c) 2.9 MeV wiązki jonów He. Linie ciągłe są wynikiem symulacji MC otrzymanych przy zadaniu rozkładów głębokościowych defektów przedstawionych na rys. 6.5.

Symulacje MC przy założeniu, że rozkłady defektów są identyczne we wszystkich podsieciach nie były w stanie poprawnie odwzorować widm RBS/C. Konieczne okazało się prowadzenie symulacji z uwzględnieniem odmiennych rozkładów głębokościowych RDA dla każdej z podsieci (w obecnej wersji programu McChasy nie ma możliwości zadania osobnych rozkładów dyslokacji dla podsieci). Było to zagadnienie znacznie bardziej skomplikowane, ale udało się otrzymać zadowalające wyniki, zebrane na rys. 6.5.





Rys. 6.5. Rozkłady głębokościowe defektów w podsieciach Sr i Ti odpowiadające symulacjom MC przeprowadzonym dla widm RBS/C z rys. 6.4. Brązowe linie schodkowe odnoszą się do RDA, niebieskie linie przerywane do dyslokacji, a linia zielona jest znormalizowanym rozkładem zasięgów jonów Ar w krysztale STO uzyskanym ze SRIM.

Dzięki symulacjom MC wyznaczono wartości nagromadzonej koncentracji defektów  $f_D$  (tab. 6.3), a ich zależność od energii wiązki przedstawiono na rys. 6.6.

Energia wiązki He [MeV]	$f_{RDA,Sr}$ [at.%]	$f_{RDA,Ti}$ [at.%]	$f_{DIS}$ [10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> ]
1.4	$20.00 \pm 1.00$	$25.00 \pm 1.25$	$1.47\pm0.05$
2.2	$20.00 \pm 1.00$	$25.00 \pm 1.25$	$1.47\pm0.05$
2.9	$20.00\pm1.00$	$25.00 \pm 1.25$	$1.47\pm0.05$

Tabela 6.3 Wartości nagromadzonej koncentracji defektów  $f_D$  w przypadku defektów prostych (RDA) i dyslokacji (DIS) w bombardowanych jonowo monokryształach STO.



Rys. 6.6 Zależności energetyczne (a)  $f_{RDA}$  dla Sr, (b)  $f_{RDA}$  dla Ti oraz (c)  $f_{DIS}$  dla bombardowanych jonowo monokryształów STO.

Otrzymano bardzo dobrą zgodność wyników symulacji z przewidywaniem – wykazano niezależność energetyczną nagromadzonej koncentracji defektów.

Symulacje MC odtwarzające eksperymentalne widma RBS/C pokazano na rys. 6.7, a rozkłady głębokościowe defektów, dla których odtworzono widma RBS/C na rys. 6.8. Dla przejrzystości rys. 6.7 przedstawia tylko wybrane widma RBS/C wraz z wynikami symulacji.



Rys. 6.7. Widma RBS/R i RBS/C bombardowanych jonowo monokryształów ZnO zarejestrowane przy energii 1.7 MeV wiązki jonów He. Linie ciągłe są wynikiem symulacji MC otrzymanych przy zadaniu rozkładów głębokościowych defektów przedstawionych na rys. 6.8.





Rys. 6.8. Rozkłady głębokościowe RDA i dyslokacji odpowiadające symulacjom MC przeprowadzonym dla widm RBS/C z rys. 6.7. Brązowe linie schodkowe odnoszą się do RDA, a niebieskie linie przerywane do dyslokacji. Zielona linia ciągła wizualizuje znormalizowany rozkład jonów Ar podczas procesu bombardowania ZnO uzyskany ze SRIM. Dla przejrzystości wykresy dla dawek 1e14 – 2e15 cm<sup>-2</sup> sporządzono w innej skali.

Maksymalne wartości koncentracji obu rodzajów defektów (z pominięciem maksimów przypowierzchniowych) posłużyły do wyznaczenia krzywych akumulacji defektów w modelu MSDA, które przedstawiono na rys. 6.9. Dawkę jonów Ar wyrażono również w DPA (górna oś pozioma).

Analiza wyników symulacji MC oraz krzywej MSDA ujawniła, że w pierwszej fazie ze wzrostem dawki jonów Ar szybkość kumulacji defektów jest niewielka. RDA tworzą się w obszarze kaskad zderzeniowych wywołanych przez jony Ar, a powstające w wyniku migracji i aglomeracji części atomów przemieszczonych dyslokacje charakteryzują się rozkładem przesuniętym w głąb kryształu.

Próg widoczny między dwoma stopniami, rozpoczynający się przy dawce  $\sim 3.5 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>, wskazuje na rozpoczynające się transformacje defektowe, które prowadzą do nagłego wzrostu gęstości atomów przemieszczonych i koncentracji dyslokacji. Nasycenie procesu gwałtownej akumulacji defektów następuje przy dawce  $\sim 1 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, powyżej której dalszy wzrost maksymalnych wartości rozkładów nie jest obserwowany. Bombardowanie większymi dawkami jonów Ar powoduje jednak zmianę kształtu rozkładów, świadczącą o częściowej migracji defektów, głównie w głąb kryształu.

Obszar przejściowy pomiędzy fazami powolnej akumulacji defektów jest szczególnie interesujący ze względu na mechanizm transformacji defektowych. Ich zrozumienie może pozwolić np. na opanowanie technik domieszkowania kryształów dużymi koncentracjami domieszki, co wyjaśniono w Podsumowaniu rozprawy.

Wprawdzie symulacje MC pozwalają na zbadanie zmian zachodzących w strukturze defektowej, ale nie dostarczają informacji o siłach napędowych zachodzących procesów. Na tym etapie badań konieczne jest zastosowanie komplementarnej metody, jaką jest wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska HRXRD.

102



Rys. 6.9. Nagromadzona akumulacja defektów  $f_D$  w bombardowanych jonowo monokryształach ZnO w zależności od dawki jonów Ar. Punkty odpowiadają maksimom rozkładów głębokościowych defektów z rys. 6.8. Linie ciągłe są wynikiem zastosowania modelu MSDA – wzór (3.2) dla 2-stopniowego charakteru akumulacji.

Na rys. 6.10 pokazano rentgenowskie profile dyfrakcyjne zarejestrowane dla próbek ZnO różniących się stopniem zdefektowania. W przypadku próbki dziewiczej dla kąta  $\delta \approx$ 36.3° widoczny jest refleks powstały wskutek interferencji promieni X odbitych od płaszczyzn (0001) prostopadłych do osi *c* kryształów ZnO. W profilach próbek bombardowanych jonowo można zauważyć, że ze wzrostem dawki jonów Ar profil virgin początkowo wybrzusza się od strony mniejszych kątów, a poczynając od dawki 1×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> rozdziela na pewną liczbę maksimów. Najbardziej skrajny pik niskokątowy powstaje w wyniku interferencji promieni X odbitych od płaszczyzn, których wzajemna odległość jest największa, a więc jest miarą największego naprężenia w implantowanej warstwie. Występujące przy wyższych kątach oscylacje są efektem interferencji promieni X rozproszonych na różnych głębokościach. Dla poprawienia czytelności wykresy odpowiadające kryształom defektowanym zostały przesunięte pionowo względem profilu virgin.



Rys. 6.10. Profile HRXRD zarejestrowane dla bombardowanych jonowo monokryształów ZnO. Dla przejrzystości profile zostały przesunięte w kierunku pionowym.

Ze względu na próg na krzywej MSDA tworzący się przy dawce  $\sim 3.5 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>, zdecydowano się uzupełnić pomiary HRXRD w tym zakresie dawek jonów Ar. Ich wyniki pokazano na rys. 6.11. Skrajny refleks niskokątowy jest widoczny jeszcze dla dawki 4×  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>, po czym zanika.



Rys. 6.11. Profile HRXRD zarejestrowane dla bombardowanych jonowo monokryształów ZnO odpowiadające dawkom jonów Ar, dla których na krzywej MSDA tworzy się charakterystyczny próg (rys. 6.9). Dla przejrzystości profile zostały przesunięte w kierunku pionowym.

Dyskusję przedstawionych poniżej wyników zawiera §6.2.3.

#### 6.2 Dyskusja wyników

Symulacje Monte Carlo widm RBS/C zarejestrowanych dla monokryształów trzech struktur opisanych we Wstępie do rozprawy prowadzono na przestrzeni kilku lat aktualną w danym momencie wersją programu McChasy. Uzyskane wyniki oraz ich interpretacja były każdorazowo przedmiotem publikacji i prezentacji konferencyjnych, zebranych we wstępie do niniejszej rozprawy. Po modyfikacji programu McChasy część symulacji powtórzono w celu weryfikacji poprawności procedur wprowadzonych do kodu źródłowego programu.

Poniżej przedstawiono dyskusję wyników symulacji omówionych w §6.1.1-3 wraz z ich porównaniem z wynikami symulacji prowadzonych z użyciem poprzednich wersji programu McChasy.

## 6.2.1 Niezależność energetyczna rozkładów defektów w AlGaN

W latach 2010-2011 analizowano na drodze symulacji MC w programie McChasy widma RBS/C otrzymane dla bombardowanych jonowo monokryształów AlGaN. Wyniki tych prac opublikowano w [30]. Proces rozpraszania na dyslokacjach w aktualnej w tamtym czasie wersji programu McChasy polegał na przemieszczaniu atomów wirtualnej komórki symulacyjnej zgodnie z modelem opisanym w §5.1 i liczeniu odchyleń jonu od takich przemieszczonych atomów. Wiązało się to z użyciem większych ilości pamięci podręcznej aplikacji i znacznie wydłużyło czas symulacji. Wprowadzono więc ograniczenia obszaru działania dyslokacji, zadawane przez użytkownika w pliku \*.SIP. Tylko w określonej odległości od wylosowanej krawędzi dyslokacji (osobno dla kierunku wzdłuż osi z oraz kierunku prostopadłego do krawędzi) atomy komórki były przemieszczane. Oznaczało to, że dystorsja kryształu w sąsiedztwie dyslokacji z punktu widzenia jonu nie była ciągła, co mogło powodować niedokładności w symulacjach. Nie uwzględniano też efektu przezroczystości.

Otrzymane wówczas wyniki były z dobrym przybliżeniem niezależne od energii analizującej wiązki jonów He, jednak niektórym rozkładom defektów można było zarzucić brak ciągłości na pewnych głębokościach (np. na rys. 4 w [30]) – gradient koncentracji RDA gwałtownie malał, by później się ustabilizować, co nie wydaje się mieć fizycznego uzasadnienia.

Symulacje MC w najnowszej wersji programu McChasy pozwoliły wyeliminować niedoskonałości poprzednich wyników. Prowadzono je przy zachowaniu stałej maksymalnej koncentracji dyslokacji i poprzez modyfikacje rozkładów RDA oraz dyslokacji starano się

odtworzyć widma RBS/C. Rys. 6.3 ujawnia, że w przypadku RDA nagromadzona akumulacja defektów  $f_{RDA}$  nieznacznie zależy od energii, co wykazano dopasowując do danych prostą metodą najmniejszych kwadratów:  $f_{RDA} = f(E^{1/2})$ . Wartość współczynnika determinacji R<sup>2</sup>, będącego miarą jakości dopasowania prostej do danych, znajduje się pod równaniem prostej regresji.

Ta niewielka zależność od energii nie musi świadczyć o niepoprawnie przeprowadzanych symulacjach MC, a raczej o niedoskonałości zastosowanego modelu. Program McChasy zakłada, że defekty typu RDA są pojedynczymi, przypadkowo przemieszczonymi atomami, które pojawiając się na drodze wiązki wpływają na bezpośrednie rozproszenia jonów. Tymczasem defekty punktowe mogą mieć tendencję do migracji i aglomeracji w klastry, których wpływ na rozpraszanie jest znacząco inny – atomy w klastrze mogą np. być częściowo przesłonięte przez atom najbardziej zewnętrzny z punktu widzenia jonu i zachowywać się jak twór pośredni między defektem prostym a pętlą dyslokacyjną.

Ujawnienie rzeczywistej struktury kryształu po bombardowaniu jonowym jest zagadnieniem interesującym, ale wymaga zastosowania dodatkowych technik badawczych, np. HRTEM. Natomiast problem powstawania w krysztale innych form defektów niż tylko RDA i dyslokacje, stanowi wyzwanie dla dalszej modyfikacji programu McChasy.

Należy zauważyć, że mimo nieosiągnięcia pełnej niezależności  $f_{RDA}$  od energii, współczynnik kierunkowy prostej regresji (wynoszący 0.33 keV<sup>-1/2</sup>) jest kilkukrotnie mniejszy niż współczynniki prostych otrzymane w [30], przy zastosowaniu symulacji MC poprzednimi wersjami programu McChasy. Najlepsze wyniki otrzymano wówczas dla symulacji opartych na modelu Pathaka [32], które pozwalały na uzyskanie współczynnika kierunkowego 12.8 keV<sup>-1/2</sup>, co jest wartością ponad 387 razy większą niż otrzymana obecnie. Można wobec tego wnioskować, że rozkłady głębokościowe defektów uzyskiwane przy użyciu obecnej wersji programu McChasy są bardzo bliskie rzeczywistości, a ich niewielka zależność od energii wiązki jonów He sugeruje raczej konieczność korekty modelu defektów tworzących się w strukturze AlGaN pod wpływem bombardowania jonami Ar.

#### 6.2.2 Niezależność energetyczna rozkładów defektów w SrTiO<sub>3</sub>

W latach 2011-2013 badano defekty strukturalne tworzące się pod wpływem bombardowania jonami Ar w SrTiO<sub>3</sub>. Wyniki tych prac opublikowano w [31, 37 i 40]. Symulacje MC dla widm RBS/C wykonano wersją programu McChasy opisaną w §6.2.1. Uzyskane wyniki były jednocześnie testem wprowadzonych wówczas modyfikacji i pozwoliły wyznaczyć krzywe MSDA. W [40] zauważono jednak, że maksymalne koncentracje otrzymywanych rozkładów dyslokacji nie wykazują niezależności od energii analizującej wiązki jonów. Motywowało to podjęcie prac nad modyfikacją modułu Deflec, opisaną w §5.4 i [40]. Podejrzewano bowiem, że stosowane wówczas wartości funkcji odchylenia dla potencjału ekranowanego (nie dopuszczające odchyleń o kąty większe niż 6°) mogą ograniczać symulacje ruchu jonu w strukturach zdeformowanych wskutek obecności dyslokacji. Uporządkowane ugięcia płaszczyzn (rzędów) atomowych nie muszą bowiem powodować bezpośredniego rozproszenia jonu, a takie założenie wprowadzono do programu McChasy, gdy trajektoria jonu odchylała się o więcej niż 6° względem osi kanałowania. Modyfikacja modułu Deflec pozwoliła później także na uwzględnienie efektu przezroczystości w procesie symulacji MC.

Wyniki symulacji przedstawione w §6.1.2 wykazują niezależność energetyczną maksymalnych wartości rozkładów głębokościowych defektów – zarówno RDA w podsieciach Sr i Ti, jak również dyslokacji. Można stwierdzić zatem, że wyeliminowano mankamenty procedury symulacyjnej, których istnienie postulowano w [40]. Dowodzi to poprawności działania działającej obecnie wersji programu McChasy jak również zgodności przyjętego modelu powstawania w strukturze STO dwóch typów defektów: RDA i dyslokacji.

#### 6.2.3 Transformacje defektowe w temperaturze pokojowej w ZnO

Dzięki symulacjom przeprowadzonym dla widm RBS/C otrzymanym dla monokryształów ZnO bombardowanych różnymi dawkami jonów Ar zaobserwowano 2stopniowy charakter akumulacji defektów w ZnO. Szczegółowa analiza problemu była możliwa dzięki uzupełnieniu badań o pomiary HRXRD.

Widoczny na rys. 6.9 próg tworzący się na obu krzywych (RDA i dyslokacji) między dwoma wypłaszczonymi stopniami rozpoczyna się w przybliżeniu przy dawce  $3 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> jonów Ar i gwałtownie rośnie do momentu nasycenia procesu akumulacji przy dawce  $\sim 1 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. Ten interesujący obszar przejściowy wskazuje na zachodzenie w tym

zakresie dawek transformacji defektowych, po ustaniu których dalsze gromadzenie się defektów w sieci spowalnia.

Analiza rentgenowska (rys. 6.10) ujawniła, że profile dyfrakcyjne zarejestrowane dla próbek ZnO bombardowanych różnymi dawkami jonów zawierają ciąg maksimów, z których podstawowe znaczenie mają dwa:

- dominujące, obserwowane dla wartości kąta δ ≈ 36.3°, co odpowiada sygnałowi z próbki dziewiczej, a w przypadku kryształu implantowanego pochodzi od nieuszkodzonej części znajdującej się pod zdefektowaną warstwą;
- skrajny (niskokątowy), pochodzący promieni X odbitych od płaszczyzn, których wzajemna odległość jest największa, a więc jest miarą największego naprężenia w implantowanej warstwie.

Sygnały widoczne pomiędzy wymienionymi wyżej są wynikiem interferencji promieni rentgenowskich rozproszonych na różnych głębokościach. Dla małych dawek refleks niskokątowy zlewa się z refleksem głównym.

Odległość (w skali kątowej) między położeniem sygnału pochodzącego od struktury dziewiczej a najbardziej skrajnym sygnałem po lewej stronie profilu jest miarą względnej zmiany parametru sieciowego c struktury bombardowanej (w obszarze zdefektowanym) i świadczy o pojawieniu się naprężeń sieci. Rosnące z dawką jonów Ar odległości międzypłaszczyznowe odpowiadają za refleksy przy coraz niższych wartościach kąta  $\delta$  na profilach HRXRD. Względne odkształcenia sieci, będące miarą pojawiających się w strukturze naprężeń, przedstawiono w funkcji dawki jonów Ar na rys. 6.12. Rosną one liniowo, co oznacza, że spełnione jest prawo Hooke'a w tym zakresie dawek.

Naprężenia w strukturze ZnO spowodowane kaskadami zderzeniowymi wywołanymi przez jony Ar i związane z nimi odkształcenia sieci narastają aż do dawki  $4 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> jonów Ar, powyżej której następuje zniszczenie sieci krystalicznej. Dla kryształów ZnO bombardowanych wyższymi dawkami zmienia się kształt profilu dyfrakcyjnego i znacząco zmniejsza się jego intensywność (rys. 6.10, 6.11). Świadczy to daleko idącym zniszczeniu struktury krystalicznej implantowanej warstwy będące najpewniej skutkiem jej deformacji plastycznej.



Rys. 6.12. Wykres zależności naprężeń sieci ZnO w funkcji dawki jonów Ar w zakresie odpowiadającym pierwszemu stopniowi na krzywej MSDA (przed odkształceniem plastycznym).

Proces akumulacji defektów w bombardowanych jonowo monokryształach ZnO może być opisany z wyróżnieniem 2 etapów (stopni) oraz obszaru przejściowego między nimi (progu), w którym zachodzi gwałtowny wzrost koncentracji defektów.

# Etap I $(1 \times 10^{14} - 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2})$ :

Analiza widm RBS/C odpowiadającym temu zakresowi dawek jonów Ar ujawnia stosunkowo niewysokie rozkłady defektów prostych (RDA) z maksimami wolno rosnącymi z dawką jonów. Jednocześnie profile XRD wskazują na stopniowy wzrost parametru sieciowego *c*. Oba te fakty świadczą o obecności w kryształach ZnO bombardowanych niewielkimi dawkami jonów defektów o małym przekroju czynnym na dechanneling i przynajmniej częściowo nie powodujących deformacji płaszczyzn atomowych. Takimi defektami mogą być błędy ułożenia, dyslokacje lub pętle dyslokacyjne. Ich powstawanie może być wytłumaczone poprzez aglomerację wakansów i atomów międzywęzłowych powstałych w kaskadach zderzeniowych wywołanych przez jony Ar.

Analiza HRXRD w refleksie asymetrycznym przy bardzo małym kącie padania promieni X do powierzchni próbek nie wykazała zmiany parametru sieciowego w kierunku prostopadłym do kierunku z kryształu, co może świadczyć o istotnym wpływie niezniszczonej warstwy kryształów na obszar zdefektowany. Struktura dziewicza stanowi przeciwwagę dla naprężeń wywołanych przez przemieszczone atomy, które wytwarzając naprężenia hydrostratyczne usiłują rozepchnąć sieć we wszystkich kierunkach. Sumaryczny efekt rozciągania, które próbują wywołać defekty, i przeciwstawiającego mu się (poprzecznie do osi *c*) ściskania pochodzącego od warstwy niezniszczonej powoduje deformację komórek sieciowych – zgodnie z efektem Poissona komórka wydłuża się w kierunku, w którym nie jest stawiany opór. Skutkuje to wzrostem odległości między płaszczyznami prostopadłymi do kierunku *c*. Ze wzrostem naprężeń obserwowany jest liniowy wzrost jednostki sieciowej, spełnione jest zatem prawo Hooke'a. Ten proces zachodzi do momentu osiągnięcia pewnej krytycznej wartości naprężeń.

## Transformacja defektowa ( $\sim 4 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ):

Po osiągnięciu pewnego naprężenia granicznego następuje deformacja plastyczna warstwy i prawo Hooke'a przestaje obowiązywać. W konsekwencji załamuje się równoległość płaszczyzn atomowych, o czym informuje brak wyróżnionego refleksu niskokątowego na profilach HRXRD. Świadczy to o postępującej deformacji struktury kryształu. Podobny proces był obserwowany dla GaN [16], w którym również rosnące naprężenia powodowały wzrost stałej sieci dla małych dawek bombardujących jonów. Podobieństwo profili dyfrakcyjnych ZnO i GaN sugeruje analogiczny mechanizm tej transformacji w obu strukturach.

Należy podkreślić, że w obszarze dużych dawek symulacje MC nie były w stanie prawidłowo odtworzyć widma RBS/C przy założeniu istnienia w zdefektowanych kryształach ZnO tylko RDA i dyslokacji. Niezbędnym okazało się uzupełnienie modelu o tzw. *poligonizację*. Jest ona realizowana w programie McChasy na zasadzie podziału struktury na wzajemnie skręcone i przesunięte ziarna. Można przypuszczać, że zachodzące transformacje prowadzą do takiego właśnie zachowania części kryształu.

## Etap II (powyżej $1 \times 10^{16}$ cm<sup>-2</sup>):

Profile dyfrakcyjne nie wskazują na dalszy wzrost naprężeń i jednostki sieciowej, co jest prawdopodobnie spowodowane przez poślizg dyslokacji i powstawanie licznych uskoków. W tym etapie mogą powstawać nowe dyslokacje, wzrasta też ich mobilność przejawiająca się ich poślizgiem wzdłuż możliwych płaszczyzn poślizgu i/lub wspinaniem. W symulacjach miało to odzwierciedlenie przez rosnące wzajemne skręcenie i przesunięcie ziaren. Proces ten obrazuje rys. 6.13. Wzrost kąta wzajemnego skręcenia ziaren jest dobrze skorelowany z nasycaniem się obserwowanym dla krzywej MSDA przy największych dawkach jonów Ar.



Rys. 6.13. Rosnące skręcenie ziaren w funkcji dawki jonów Ar.

Analiza procesu akumulacji defektów w kryształach ZnO obejmowała obszar, do którego, zgodnie z symulacjami SRIM, docierały jony Ar i w którym powstawały kaskady zderzeniowe. Widma RBS/C oraz symulacje MC wskazały na nietypowe zachowanie się piku powierzchniowego – na rozkładach głębokościowych defektów prostych można zauważyć charakterystyczne maksimum blisko powierzchni próbek, przy niskich dawkach jonów Ar wyższe niż rozkład RDA na większych głębokościach.

Zbadanie tej anomalii nie było istotą niniejszej pracy, niemniej próbki ZnO poddano dalszej analizie przy użyciu spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS). Według wstępnych wyników powierzchnie próbek bombardowanych jonowo wykazują znaczne zakłócenie stechiometrii obszaru powierzchniowego. Zubożenie powierzchni w atomy tlenu prowadzi do powstawania wydzieleń metalicznego Zn.

# PODSUMOWANIE

W ramach badań objętych niniejszą rozprawą dla trzech materiałów monokrystalicznych (AlGaN, SrTiO<sub>3</sub> i ZnO) przeprowadzono poniższe eksperymenty wraz z ich analizą:

- I. Bombardowanie wiązką jonów Ar o energiach 300 lub 320 keV.
- II. Analiza HRTEM.
- III. Modelowanie dystorsji struktury krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji w oparciu o wyniki HRTEM.
- IV. Modyfikacja programu McChasy z wykorzystaniem modelu zgodnie z p. III.
- V. Pomiary RBS/C próbek poddanych bombardowaniu jonowemu jak w p. I.
- VI. Symulacje MC z wykorzystaniem zmodyfikowanego programu McChasy dla zmierzonych widm.
- VII. Pomiary HRXRD w celu ustalenia sił napędowych transformacji defektowych zaobserwowanych na podstawie analizy widm RBS/C w ZnO.

Po raz pierwszy na świecie wyznaczono niezależnie rozkłady RDA i dyslokacji, weryfikując jednocześnie poprawność działania programu symulacyjnego McChasy. W przypadku widm RBS/C zarejestrowanych przy różnych energiach analizującej wiązki jonów He dla AlGaN i SrTiO<sub>3</sub> wykazano dobrą niezależność energetyczną rozkładów defektów uzyskiwanych dzięki symulacjom MC.

Dzięki uzyskaniu przez autora rozprawy dofinansowania projektu badawczego dla młodego naukowca w NCBJ (tytuł projektu: *Zbadanie transformacji defektowych w bombardowanych jonowo kryształach ZnO*) możliwe było również zbadanie charakteru akumulacji defektów w ZnO zachodzącej pod wpływem bombardowania jonami Ar o energii 300 keV. Uzyskane wyniki porównano ze znanymi modelami akumulacji defektów mającymi zastosowanie dla innych materiałów i omówiono podczas wykładu zaproszonego *Mechanism of damage buildup in ion bombarded compound single crystals*, który autor rozprawy wygłosił podczas konferencji X-th International Conference "Ion Implantation And Other Applications Of Ions And Electrons", Kazimierz Dolny, Poland (ION 2014).

Ważnym elementem rozprawy była modyfikacja programu McChasy. Uwzględnienie w procesie symulacji MC efektu przezroczystości było możliwe dzięki uzyskaniu

dofinansowania projektu *Analiza struktur defektowych przy pomocy symulacji widm RBS/C metodą Monte Carlo* w konkursie dla młodych pracowników ITME – projekt ten obejmował m.in. implementację efektu przezroczystości do kodu źródłowego programu McChasy.

Rozwój i stosowanie opisanej w niniejszej rozprawie metody analizy defektów mogą wpłynąć m.in. na opracowanie sposobów wprowadzania wysokich koncentracji domieszek do materiałów krystalicznych, co jest metodą powszechnie używaną do uzyskiwania np. pożądanych właściwości luminescencyjnych materiałów stosowanych w optoelektronice. Kryształy poddaje się procesowi tzw. implantacji sekwencyjnej. W pierwszej fazie tak dobiera się dawkę jonów domieszki, by nie został przekroczony próg deformacji plastycznej, wyznaczony dzięki zastosowaniu RBS/C i symulacji MC. Następnie implantowaną próbkę poddaję się obróbce termicznej (różnego rodzaju wygrzewanie) w wyniku czego następuje znaczna rekombinacja defektów i odbudowa struktury. Następnie powtarza się ten cykl aż do momentu uzyskania pożądanej koncentracji domieszki. Właściwa ocena rodzajów defektów tworzących się w kryształach wskutek bombardowania jonowego oraz znajomość charakteru ich akumulacji ze wzrostem dawki bombardujących jonów mogą również wpłynąć na lepszy dobór materiałów stosowanych w energetyce jądrowej (np. inertnych matryc).

Badania opisane w niniejszej rozprawie stanowią odrębną całość, ale nie wyczerpują niezwykle obszernego zagadnienia, jakim jest analiza defektów powstających w kryształach, ze szczególnym uwzględnieniem defektów będących wynikiem bombardowania jonowego. Opracowanie modelu dystorsji sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji z wykorzystaniem modelu dyslokacji Peierlsa-Nabarro stworzyło możliwość modyfikacji programu symulacyjnego McChasy, a analiza danych pozyskanych dzięki HRTEM ujawniła istotną zależność parametrów geometrycznych dyslokacji od rodzaju struktury. Nawet tak podobne do siebie pod względem budowy AlGaN i ZnO okazały się różnić zarówno co do wartości maksymalnego kąta ugięcia płaszczyzn atomowych w bezpośrednim sąsiedztwie dyslokacji, jak również odnośnie do szybkości zaniku obu parametrów geometrycznych z odległością od dyslokacji.

W toku badań objętych niniejszą rozprawą pojawiło się wiele pomysłów dotyczących dalszego rozwoju programu McChasy, a wdrażanie części z nich zostało już zapoczątkowane. Dzięki dofinansowaniu w konkursie dla młodych pracowników ITME wprowadzono 3wymiarowe położenie atomów kryształu. Umożliwia to uwzględnienie drgań termicznych w 3 (a nie jak dotychczas tylko w 2) wymiarach i wyznaczanie dokładnego kierunku ruchu jonu między kolejnymi warstwami atomowymi. To rozwiązanie zastąpiło poprzedni model, w myśl którego podczas symulacji brano pod uwagę tylko rzuty położenia atomów struktury na płaszczyzny prostopadłe do osi kanałowania *z*, natomiast kierunek ruchu jonu w krysztale służył wyłącznie do wyznaczenia położenia jonu w kolejnej iteracji – jego parametry zderzenia względem atomów leżących na danej płaszczyźnie obliczane były jednak przy założeniu, że jon porusza się równolegle do osi *z*. Po przeprowadzeniu testów tej zmiany będzie można przy pomocy programu McChasy przeprowadzać znacznie dokładniejsze symulacje ruchu jonu w strukturze krystalicznej.

Wyniki badań omówione w niniejszej rozprawie były zwieńczeniem jednego z etapów wieloletnich prac, którym przyświeca podstawowy cel: modyfikacja programu McChasy. Jest on niezastąpionym narzędziem do analizy defektów w kryształach i ciągła poprawa otrzymywanych za jego pomocą wyników stanowi istotne wyzwanie w tym obszarze nauki.

Zmiany w programie McChasy są wprowadzane stopniowo, a analiza defektów wykonywana z jego pomocą jest regularnie przedmiotem publikacji i wystąpień konferencyjnych, które wymieniono we Wstępie do niniejszej rozprawy. Analiza defektów strukturalnych w ZnO na drodze rejestracji widm RBS/C i symulacji MC nie była jeszcze publikowana (pierwsze wyniki badań zaprezentowano na dwóch konferencjach naukowych) i rezultaty opisane w niniejszej rozprawie niebawem doczekają się publikacji.

# **BIBLIOGRAFIA**

- [1] Z. Bojarski i inni: Krystalografia; Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
- [2] B.M. Jaworski, A.A. Dietłaf: Fizyka. Poradnik encyklopedyczny; Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004
- [3] A. M. Kosevich: The Crystal Lattice. Phonons, Solitons, Dislocations, Superlattices; 2005
  WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [4] Omar Alsayyari, http://129.89.58.197/mediawiki/index.php/Burger's\_Vector
- [5] L. Kalinowski: Fizyka metali; Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1970
- [6] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, Materials Analysis by Ion Channeling, Academic Press, New York 1982
- [7] M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen, Ion-solids interactions: fundamentals and applications, Cambridge University Press 1996
- [8] P. Sigmund, Particle Penetration and Radiation Effects, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006
- [9] M. Nastasi, J.W. Mayer, Ion Implantation and Synthesis of Materials, Springer-Verlag 2006
- [10] G.H.Kinchin and R.S.Pease, Rep. Progr. Phys., 18 (1955) 1
- [11] Ziegler, James F.; Ziegler, M. D.; Biersack, J. P., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Volume 268, Issue 11-12, p. 1818-1823
- [12] M.W. Guinan and H.J. Kinney, J. Nucl. Mater. 103/104 (1981) 1319
- [13] P. Sigmund, Rev. Roum. Phys. 17 (1972) 823
- [14] D. Pramanik and D.N. Seidman, Nucl. Instr. Methods 209/210 (1983) 453
- [15] O.Meyer, A.Turos, Mat. Sci. Reports, 2 (1987) 371
- [16] A. Turos, Rad. Effects Def. 168 (2013) 431
- [17] J. Jagielski, L. Thomé, Nucl. Instrum. Methods B 261, 1155 (2007)
- [18] L. Thomé, J. Jagielski, C. Binet, F. Garrido, Nucl. Instrum. Methods B 166–167, 258 (2000)
  - R. Ratajczak, A. Turos, A. Stonert, L. Nowicki, W. Strupiński, Acta Phys. Pol., A 120 (2011)
- [19] 136
- [20] J.F. Gibbons, IEEE 60, 1062 (1972)
- [21] E. Wendler, A. Kamarou, E. Alves, K. Gärtner, W. Wesh, Nucl. Instrum. Methods B 206, 1028 (2003)
- [22] K. Pągowska, R. Ratajczak, A. Stonert, A. Turos, L. Nowicki, N. Sathish, P. Jozwik, A. Muecklich, Acta Physica Polonica A, 120, 1, 153-155 (2011)

- [23] J. Jagielski, L. Thomé, Appl. Phys A 97 (2009) 147
- [24] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, Hj. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, J. Mater. Res. 13, 1434 (1998)
- [25] http://www.powerguru.org/doping-silicon-wafers
- [26] J.Lindhard, Mat. Fys. Medd. Dan. Selsk. 34 (1965)
- [27] E. Bøgh, Can. J. Phys. 46, 653 (1968)
- [28] A. Turos, P. Jozwik, L. Nowicki, N. Sathish, Nucl. Instr. Meth. B Vol. 332 (2014) 50
- [29] J.H. Barret, Phys. Rev. B 3, 1527 (1971)
- [30] J. Jagielski, A. Turos, L. Nowicki, P. Jozwik, S. Shutthanandan, Y. Zhang, N. Sathish, L. Thomé,
  A. Stonert, I. Jozwik-Biala, Nucl. Instr. Meth. B 273 (2012), 91–94
- [31] J. Jagielski, P. Jozwik, I. Jozwik-Biala, L. Kovarik, B. Arey, J. Gaca and W. Jiang, Radiat. Eff. Defects 168(6): 442-449 (2013)
- [32] A. P. Pathak, Phys. Rev. B, 15, 15, 1977
- [33] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan: Nanotechnologie. Warszawa: PWN, 2008, 2012, s. 79. ISBN 978-83-01-17233-6
- [34] R. Peierls, Proc. Phys. Soc. 52 (1940) 34
- [35] F.R.N. Nabarro, Proc. Phys. Soc. 59 (1947) 256
- [36] Y. Xiang, Commun. Comput. Phys., 1(2006), 383

P. Jóźwik, N. Sathish, L. Nowicki, J. Jagielski, A. Turos, L. Kovarik, B. Arey, S. Shutthanandan,

- [37] W. Jiang, J. Dyczewski, A. Barcz, Acta Phys. Pol., A 123 (2013) 828
- [38] A. Dygo and A. Turos, Radiat. Eff. Lett. 85, 237 (1985)
- [39] L.Wielunski, D.Wielunska, G.Della Mea, A.Turos, Nucl. Instr. and Meth. 168 (1980) 323
- [40] P. Jozwik, N. Sathish, L. Nowicki, J. Jagielski, A. Turos, L. Kovarik, B. Arey, Nucl. Instr. Meth. B 326 (2014) 234–237