

Analiza odkształceń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji

Przemysław Józwik^{1,2}, Andrzej Tuross^{1,2}, Jacek Jagielski^{1,2}, Sathish Natarajan^{1,2}, Lech Nowicki¹

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: przemyslaw.jozwik@itme.edu.pl

² Narodowe Centrum Badań Jądrowych
ul. Andrzeja Sołtana 7, 05-400 Świerk/Otwock

Streszczenie: W pracy opisano procedury symulacji Monte Carlo procesu rozpraszania wstecznego w kryształach zawierających dyslokacje. Sigmoidalny kształt ugiętych rzędów (płaszczyzn) atomowych można przybliżyć funkcją \arctan , co stanowi model dystorsji sieci krystalicznej w pobliżu półpłaszczyzny dyslokacji krawędziowej. Badania strukturalne kryształów AlGa_N i SrTiO₃ za pomocą HRTEM pozwoliły wyznaczyć parametry geometryczne zaburzeń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji (kąt ugięcia w punkcie przegięcia funkcji \arctan oraz odległość między jej asymptotami). Zależność każdego z tych parametrów od odległości od krawędzi dyslokacji można przybliżyć funkcją eksponencjalnego zaniku i wyznaczyć współczynniki tej funkcji. Dane te zostały wykorzystane w symulacjach Monte Carlo widm rozpraszania wstecznego AlGa_N oraz SrTiO₃ i pozwoliły na ilościową parametryzację rozkładu dyslokacji w defektowanych kryształach.

Słowa kluczowe: analiza defektów złożonych, kanałowanie jonów, symulacje Monte Carlo

Analysis of crystal lattice deformations in the vicinity of dislocations

Abstract: A procedure of Monte Carlo simulation of a backscattering process in crystals containing dislocations was described in this publication. Sigmoidally bent atomic rows (planes) can be approximated by an arctan function being a model of the lattice distortion in the vicinity of a dislocation. HRTEM analysis of AlGa_N and SrTiO₃ crystals allowed determination of the geometrical parameters of crystalline structure distortion in the vicinity of a dislocation (a bending angle at the inflexion point of the arctan function as well as the distance between its asymptotes). A dependence of each of these parameters on the distance from a dislocation edge can be approximated by an exponential decay function. The parameters of this function can be calculated from the experimental data. The parameters obtained were used in Monte Carlo simulation of the backscattering process in AlGa_N and SrTiO₃ and enabled quantitative determination of the depth distribution of dislocations in defected crystals.

Key words: complex defect analysis, ion channeling, Monte Carlo simulations

1. Wprowadzenie

Defekty strukturalne wpływają na zmiany właściwości materiałów krystalicznych, co oznacza konieczność rozwoju m.in. metod ilościowej oceny ich koncentracji. Defekty te powstają w trakcie wzrostu kryształów, ich domieszkowania (np. implantacji jonów) czy też w wyniku oddziaływania z wysokoenergetycznymi cząstkami (np. w energetyce jądrowej).

Podstawowa metoda ilościowego pomiaru rozkładu defektów - kanałowanie jonów umożliwia analizę tylko tych struktur, w których defekty powstawały wskutek nieskorelowanych ze sobą zmian położeń atomów względem ich położeń równowagowych. Ten rodzaj deformacji nazywany jest przypadkowo przemieszczonymi atomami (*RDA - randomly displaced atoms*). W większości przypadków, zwłaszcza w elektronice i 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.

Celem badań opisanych w niniejszej publikacji było stworzenie modelu odkształceń sieci w sąsiedztwie dyslokacji poprzez opracowanie nowych metod analizy zaburzeń strukturalnych powstających w kryształach zawierających dyslokacje oraz zastosowanie tych metod do wyznaczenia parametrów geometrycznych charakteryzujących ten model. Modyfikacja procedury symulacji rozpraszania wstecznego na dyslokacjach była niezwykle istotna ze względu na umożliwienie ilościowego pomiaru rozkładu głębokościowego dyslokacji metodą nieniszcząca, co stanowi ogromny postęp w dziedzinie analizy defektów w kryształach.

Skupienie uwagi na AlGa_N, powszechnie stosowanym półprzewodniku, oraz wykorzystywanym w energetyce jądrowej SrTiO₃ (STO) pozwoliło precyzyjnie wyznaczyć rozkłady głębokościowe defektów prostych i dyslokacji oraz ocenić charakter procesu narastania defektów w tych popularnych związkach. Rozwój tej metody analizy defektów może wpłynąć m.in. na lepszy dobór materiałów stosowanych w elektrowniach jądrowych (np. inertnych matrycy) czy też opracowanie sposobów wprowadzania

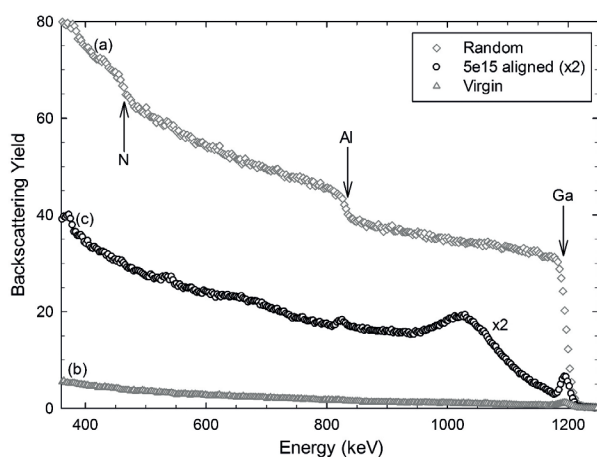
wysokich koncentracji domieszek do materiałów krystalicznych.

2. Metody badawcze

W badaniach zastosowano dwie komplementarne metody badawcze: rozpraszanie wsteczne jonów w trybie kanałowania (RBS/C) oraz wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową (HRTEM). Wyniki analizy obrazów HRTEM posłużyły jako dane wejściowe do analizy widm rozpraszania wstecznego uzyskanych dzięki RBS/C przy pomocy symulacji Monte Carlo (MC), co umożliwiło modyfikację programu symulacyjnego stosowanego w analizie widm RBS/C.

2.1. Rozpraszanie wsteczne (RBS, RBS/C)

RBS (*Rutherford BackScattering*) jest metodą mikroanalizy jądrowej służącą do badania przypowierzchniowych warstw ciał stałych. W wyniku kulombowskiego oddziaływania z atomami tarczy jony analizującej wiązki (zazwyczaj He^+) o ustalonej energii są rozpraszane w różnych kierunkach. Detekcja jonów rozproszonych wstecz pod wybranym kątem (np. 170°) pozwala m.in. na zróżnicowanie pierwiastków wchodzących w skład próbki (Rys. 1a) dzięki dobrej rozdzielczości masowej, która rośnie wraz z kątem detekcji [1].



Rys. 1. Widma RBS zarejestrowane dla AlGaIn przy energii analizującej wiązki jonów He 1,5 MeV: (a) widmo *random* rejestrowane podczas obracania próbki, gdy niewyróżniony jest żaden kierunek krystalograficzny, (b) widmo *virgin* rejestrowane, gdy kierunek $\langle 0001 \rangle$ kryształu niebombardowanego jest równoległy do wiązki jonów He, (c) widmo *aligned* rejestrowane, gdy kierunek $\langle 0001 \rangle$ kryształu bombardowanego jonami Ar jest równoległy do wiązki jonów He (dawka jonów Ar $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). **Fig. 1.** RBS spectra for AlGaIn recorded at energy of a He ion beam of 1.5 MeV: (a) random spectrum, recorded whilst a sample is rotating, when none of the crystallographic directions is parallel to the ion beam, (b) virgin spectrum, recorded when the $\langle 0001 \rangle$ direction of the non-bombarded sample is parallel to the beam, (c) aligned spectrum, recorded when the $\langle 0001 \rangle$ direction of the Ar ion-bombarded sample is parallel to the beam (dose of Ar ions: $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$).

W przypadku materiałów o budowie monokrystalicznej RBS umożliwia poznanie rozkładów głębokościowych defektów strukturalnych dzięki tzw. kanałowaniu jonów (*RBS/Channeling*). Orientacja badanego materiału tak, by jeden z głównych kierunków krystalograficznych był równoległy do wiązki analizującej, wymusza ruch większości jonów He w kanałach utworzonych pomiędzy rzędami atomowymi. Jednocześnie istotnie spada liczba jonów rozproszonych wstecz (Rys. 1b). Do ich rozproszenia dochodzi głównie wtedy, gdy na ich drodze pojawią się defekty strukturalne. Na widmie pojawia się wówczas tzw. pik zniszczeń świadczący o wystąpieniu defektów w pewnym obszarze kryształu (Rys. 1c) [2]. Metoda RBS/C jest niezastąpiona w analizie próbek, w których gęstość defektów jest zbyt duża dla poprawnej analizy przy użyciu innych metod badawczych.

2.2. Symulacje Monte Carlo (MC)

Głównym narzędziem stosowanym przy ilościowym wyznaczaniu rozkładów głębokościowych defektów jest program symulacyjny McChasy (*Monte Carlo CHAnelling SYmulation*), napisany w języku programowania Delphi (rozszerzenie języka Turbo Pascal) i przeznaczony na komputery klasy PC [3]. Program McChasy pozwala na odwzorowanie widm RBS/C na drodze symulacji ruchu wielu tysięcy wirtualnych jonów He w ekranowanym polu elektrycznym atomów tarczy. W trakcie symulacji McChasy tworzy w pamięci wirtualną komórkę i obliczając małymi krokami oddziaływania z jej atomami wyznacza trajektorie jonów He. Za każdym razem, gdy jon He dotrze na koniec wirtualnej komórki, jest przenoszony na jej początek - proces ten jest powtarzany do momentu obliczenia tzw. prawdopodobieństwa zderzenia jądrowego odpowiadającego danej trajektorii. Jest ono matematycznym splotem rozkładu strumienia jonów wiązki analizującej i rozkładu prawdopodobieństwa wibracji termicznych atomów tarczy obliczanym kolejno dla każdej płaszczyzny atomowej prostopadłej do kierunku jonów He. Na koniec symulacji wartości prawdopodobieństwa zderzenia jądrowego są przeliczane na widmo RBS [3].

Użytkownik programu może zadać rozkład głębokościowy defektów, który zostanie uwzględniony w procesie symulacji – położenia części atomów wirtualnej komórki badanego materiału zostaną wówczas 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 – proces jest powtarzany 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 narastania defektów. Wiedza ta jest wykorzystywana np. przy ocenie zachowania materiałów narażonych na promieniowanie jonizujące w elektrowniach jądrowych czy

też do wyznaczenia progu deformacji plastycznej kryształów domieszkowanych wysokimi dawkami domieszki.

W pierwszej wersji program McChasy potrafił dokonywać symulacji widm RBS/C przy założeniu, że w kryształach występują wyłącznie defekty proste – atomy przemieszczone (RDA). Wprowadzona później modyfikacja umożliwiała uwzględnienie także dyslokacji, przy czym spowodowane tym przesunięcia atomów wirtualnej komórki były obliczane przez program w oparciu o przybliżenie kształtu rzędu atomowego ugiętego w sąsiedztwie rdzenia dyslokacji dwoma łukami o stałych promieniach [4]. Determinowało to stały kąt ugięcia równy 1° i nie uwzględniało zależności jego wartości od rodzaju struktury ani ich zmian wraz z odległością ugiętych rzędów od dyslokacji. Możliwe było zadanie wyłącznie płaskiego rozkładu głębokościowego dyslokacji, które miały interpretację probabilistyczną – na podstawie ich rozkładu program ustalał tylko prawdopodobieństwo ugięcia kanałów na danych głębokościach i na tej podstawie dokonywał odpowiednich przesunięć atomów wirtualnej komórki.

Obecna wersja programu została zmodyfikowana w oparciu o teorię sprężystości (model Peiersa-Nabarro), w myśl której kształt rzędów (płaszczyzn) atomowych w sąsiedztwie dyslokacji może być przybliżony funkcją $arctan$. Determinuje to odpowiednie przemieszczenia atomów komórki wirtualnej tworzonej w trakcie symulacji [5 - 6] i wpływa na większą precyzję uzyskiwanych wyników symulacji, przez co poprawia zgodność teorii z eksperymentem.

3. Przebieg prowadzonych badań

3.1. Model odkształceń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji krawędziowej

Dyslokacja krawędziowa jest przykładem defektu liniowego struktury krystalicznej. Może być ona utożsamiona z pojawieniem się w sieci nadmiarowej półpłaszczyzny. Zgodnie z teorią Peierlsa-Nabarro (co zostało potwierdzone w badaniach strukturalnych za pomocą HRTEM) kształt rzędów atomowych tworzących płaszczyzny ugięte w sąsiedztwie takiej półpłaszczyzny dyslokacji najlepiej przybliży funkcja $arctan$ [5 - 6]:

$$f(z) = b \arctan(az), \quad (1)$$

gdzie a i b to współczynniki multiplikatywne funkcji, charakteryzujące poszczególne rzędy w pobliżu dyslokacji, zaś z jest zmienną tożsamą z osią c kryształu (określającą kierunek kanałowania). Płaszczyzna $z = 0$ jest granicą między obszarem zawierającym półpłaszczyznę dyslokacji, a obszarem niezdefektowanym (tzw. płaszczyzna poślizgu dyslokacji), jednocześnie zawiera ona punkty przegięcia funkcji $arctan$ opisujących kolejne ugięte rzędy atomowe.

Współczynniki a i b wszystkich rzędów atomowych w obrębie danej płaszczyzny równoległej do półpłaszczyzny dyslokacji są identyczne. Dystorsja ugiętych płasz-

czyzn zanika natomiast dopiero w pewnej odległości od dyslokacji, wobec czego współczynniki a i b będą zależały od odległości poszczególnych płaszczyzn od dyslokacji. Znajomość zależności $f(z)$ dla każdej ugiętej płaszczyzny pozwala zatem otrzymać pole przesunięć atomów na obszarze kryształu zaburzonym wskutek pojawienia się dyslokacji. Parametryzacja ugiętych rzędów atomowych funkcją $arctan$ stanowi model odkształceń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji i jest podstawą modyfikacji programu McChasy. Model ten wymaga wyznaczenia współczynników a i b występujących we wzorze (1) dla kolejnych rzędów (płaszczyzn) atomowych, w miarę oddalania się od dyslokacji. Można je otrzymać pośrednio poprzez określenie dwóch parametrów:

- maksymalnego kąta ugięcia rzędu mierzonego w punkcie przegięcia funkcji $arctan$, η ;
- odległości między asymptotami funkcji $arctan$, D .

Współczynnik b jest związany z odległością między asymptotami D zależnością:

$$b = \frac{D}{\pi}, \quad (2)$$

gdym b przyjmuje wartość 1, wówczas z własności funkcji $arctan D = \pi$. Parametr b będzie nazywany zredukowaną odległością (między asymptotami funkcji $arctan$).

Z wartości pochodnej $arctan$ w punkcie $z = 0$ oraz z faktu, że wartość liczbowa pochodnej jest współczynnikiem kierunkowym stycznej do wykresu funkcji w tym punkcie wynika zależność [8]:

$$\operatorname{tg} \eta = ab, \quad (3a)$$

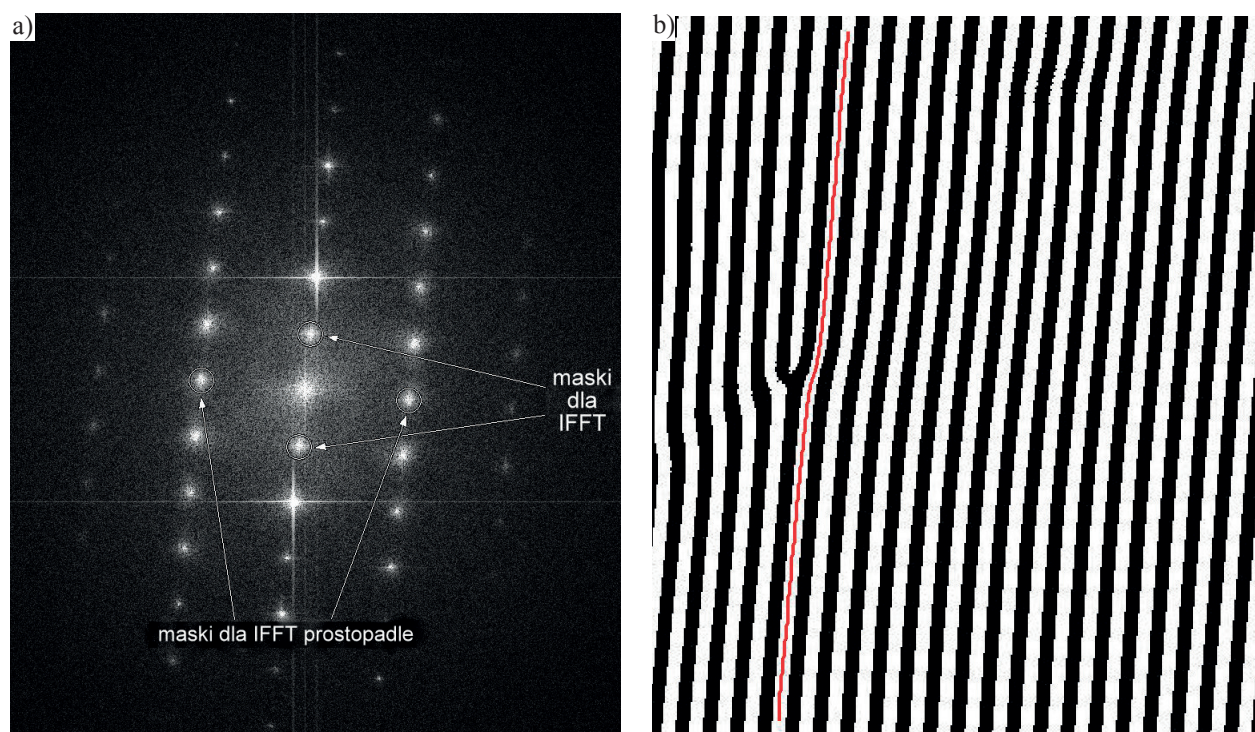
skąd:

$$a = \frac{\operatorname{tg} \eta}{b} = \frac{\pi \operatorname{tg} \eta}{D}. \quad (3b)$$

Znajomość parametrów η i D umożliwia wobec tego jednoznaczne sparametryzowanie kształtu dowolnego rzędu atomowego ugiętego w wyniku pojawienia się dyslokacji w kryształach przy pomocy funkcji $arctan$. Parametry η i D mogą być natomiast wyznaczone dzięki analizie zdefektowanych struktur krystalicznych ujawnionych przy pomocy HRTEM.

3.2. Analiza obrazów HRTEM

Wysokorozdzielcze pomiary TEM (HRTEM) wykonano w laboratoriach HZDR Rossendorf (Niemcy) dla $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ (na JEOL JEM 2010 TEM obrazującym przy napięciu przyspieszającym 200 kV) oraz w PNNL Richland (USA) dla SrTiO_3 (na FEI Titan HRTEM obrazującym przy napięciu 300 keV). Oba materiały zostały uprzednio poddane bombardowaniu różnymi dawkami jonów Ar o energii 320 keV w celu wytworzenia defektów strukturalnych. Obrazy dyfrakcyjne przedstawiono przy użyciu odwrotnej transformaty Fouriera (IFFT - *Inverse Fast Fourier Transform*) oraz z zastosowaniem odpo-



Rys. 2. Obraz dyfrakcyjny otrzymany za pomocą HRTEM dla monokryształu AlGaIn bombardowanego dawką $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ jonów Ar (a) oraz jego odwrotna transformata Fouriera o powiększeniu 620 kx, wykonana na głębokości 350 nm od powierzchni (b). Widoczne rzędy atomowe (linie białe) i kanały między nimi (linie czarne) ułożone zgodnie z kierunkiem osi c kryształu. Czerwona linia jest krzywą Béziera 4-stopnia ułatwiającą pomiar parametrów geometrycznych zaburzeń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji w programie Zwilżalność v1.0.

Fig. 2. A diffraction image of the AlGaIn monocrystal bombarded with Ar ions (to the dose of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) recorded by HRTEM (a) and its inverse fast Fourier transform (magnification 620 kx) recorded at the depth of 350 nm from the surface. White lines refer to atomic rows parallel to the crystal c-axis, whereas the black ones refer to channels between them. A solid red line is a 4-degree Bézier curve which enables measurements of geometrical parameters of the crystal lattice distortion in the vicinity of dislocations by the Wettability v1.0 program.

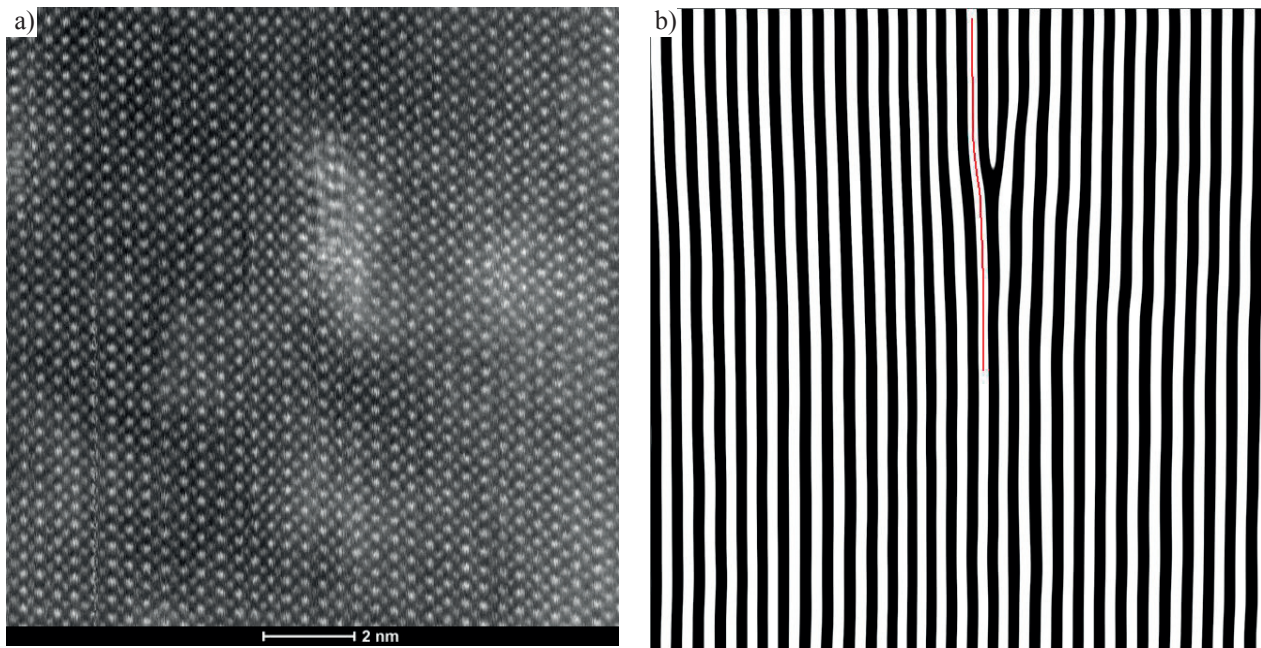
wiedniego kontrastu. Na Rys. 2 zaprezentowano przykładowy obraz dyfrakcyjny monokryształu AlGaIn (Rys. 2a) i odpowiadającą mu mikrografię powstałą po zastosowaniu IFFT (Rys. 2b). Rys. 3 przedstawia uzyskany z HRTEM obraz struktury STO (Rys. 3a) i odpowiadający mu obraz IFFT (Rys. 3b). Linie białe widoczne na mikrografiach IFFT reprezentują rzędy atomowe, linie czarne oznaczają kanały, w których poruszają się jony He w trakcie pomiarów RBS/C.

Do wyznaczenia parametrów η i D zaadaptowano program Zwilżalność v1.0 przeznaczony do pomiaru kąta zwilżania cieczy. Umożliwia on poprowadzenie wzdłuż każdego z widocznych na obrazie IFFT rzędów atomowych ugiętych w pobliżu dyslokacji krzywej Béziera 4-stopnia, która parametryzuje kształt funkcji $atctg$ (linie czerwone na Rys. 2b i 3b), a następnie ustalenie jej asymptot i pomiar kąta między nimi, a styczną do krzywej w punkcie przegięcia. 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 wybiera się parę punktów jednoznacznie ją wyznaczających i analitycznie wyznacza się odległość między asymptotami. Dzięki

znajomości geometrii mikroskopu TEM oraz właściwości obrazu (tj. jego powiększenia) odległość wyrażona w pikselach może być przeliczona na jednostkę układu SI.

Dla każdego z materiałów dokonano analizy wielu obrazów IFFT przedstawiających zdeformowane i zawierające dyslokacje obszary kryształów na kilku wybranych głębokościach, różniące się stopniem zdefektowania, zależnym od dawki jonów Ar. Zauważono, że wartości parametrów geometrycznych η i D charakteryzujących poszczególne płaszczyzny atomowe równoległe do półpłaszczyzny dyslokacji (czyli tym samym wszystkie tworzące je rzędy) maleją wraz z odległością płaszczyzn atomowych od dyslokacji. Charakter tego zaniku dobrze przybliża funkcja eksponencjalna, której współczynniki mogą być wyznaczone w dowolnym programie do analizy danych, pozwalającym dopasować linię trendu do znanej serii wyników (np. MS Excel, Sigma Plot).

Dla każdej z zaobserwowanych dyslokacji wyznaczono eksponencjalny charakter zaniku wartości parametrów η i D w funkcji odległości r opisywanych przez nie płaszczyzn atomowych od dyslokacji. Uśrednione zależności zebrano w Tab. 1 i wykorzystano przy modyfikacji programu McChasy, co zostało szerzej opisane w § 3.3. W przypadku obu materiałów maksymalna wartość para-



Rys. 3. Obraz struktury monokryształu SrTiO_3 bombardowanego dawką $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ jonów Ar otrzymany za pomocą HRTEM (a) oraz jego odwrotna transformata Fouriera (b). Widoczne rzędy atomowe (linie białe) i kanały (linie czarne) ułożone zgodnie z kierunkiem osi c kryształu. Czerwona linia jest krzywą Béziera 4-stopnia ułatwiającą pomiar parametrów geometrycznych dyslokacji w programie Zwiłżalność v1.0.

Fig. 3. An image of the SrTiO_3 monocrystal bombarded with Ar ions (to the dose of $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) recorded by HRTEM (a) and its inverse fast Fourier transform (b). White lines refer to atomic rows parallel to the crystal c -axis, whereas the black ones refer to channels between them. A solid red line is a 4-degree Bézier curve which enables measurements of geometrical parameters of the crystal lattice distortion in the vicinity of dislocations by the Wettability v1.0 program.

Tab. 1. Zależność kąta ugięcia rzędów (płaszczyzn) atomowych w sąsiedztwie dyslokacji (η) oraz zredukowanej odległości między asymptotami funkcji atctg (b) w funkcji odległości od półpłaszczyzny dyslokacji [7 - 8]. Wartości liczbowe (poza wartościami kątów) wyrażono w pm, r jest odległością płaszczyzn od dyslokacji w kierunku wyznaczonym przez jej wektor Burgersa.

Tab. 1. The dependence of the bending angle of the atomic rows (planes) in the vicinity of a dislocation (η) and the dependence of the reduced distance between atctan asymptotes (b) on the distance from a dislocation half plane [7 - 8]. Values in all formulas (except angle values) are in pm, whereas r is the distance of the atomic planes from the dislocation measured in the direction determined by its Burgers vector.

AlGaN	SrTiO_3
$\eta(r) = 45^\circ \exp(-r/1000)$	$\eta(r) = 11^\circ \exp(-r/2500)$
$b(r) = 155,4 \exp(-r/2000)$	$b(r) = 122,5 \exp(-r/5000)$

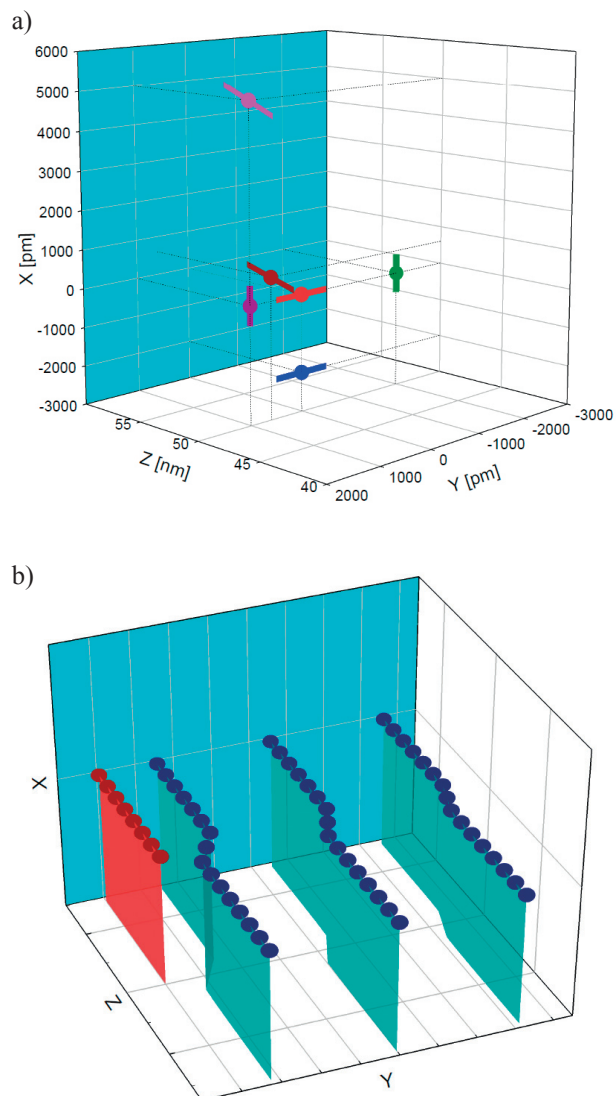
metru D wynika z wartości wektora Burgersa dla danej struktury, który – zgodnie z teorią sprężystości – ogranicza maksymalne przesunięcie atomów płaszczyzny sąsiadującej bezpośrednio z pojedynczą dyslokacją krawędziową w obszarze, w którym w strukturze pojawiła się nadmiarowa półpłaszczyzna.

3.3. Modyfikacja kodu źródłowego programu McChasy

Modyfikacja kodu źródłowego programu McChasy polegała na wprowadzeniu nowego sposobu przemieszczania atomów tworzących wirtualną komórkę, oddziaływania z którą są brane pod uwagę podczas symulacji ruchu atomu He w badanej strukturze. W najnowszej wersji, na podstawie postulowanego przez użytkownika rozkładu głębokościowego dyslokacji, program McChasy losowo wybiera współrzędne przestrzenne krawędzi dyslokacji

(ich liczba odpowiada zadanej koncentracji na danej głębokości). Położenia atomów wirtualnej komórki kryształu są następnie modyfikowane w zależności od dwóch czynników: odległości rzędu atomowego, w skład którego wchodzi, od dyslokacji (w kierunku wyznaczonym przez wektor Burgersa) oraz od odległości atomów wirtualnej komórki od punktu przegięcia funkcji arctan opisującej dany rząd. Najpierw, na podstawie zależności zawartych w Tab. 1 oraz odległości między rzędem atomowym a półpłaszczyzną dyslokacji, ustalane są wartości parametrów η i D charakteryzujące rząd, a następnie (wg wzorów 2 i 3b) obliczane są współczynniki a i b występujące we wzorze 1.

Rys. 4 przedstawia przykładowy schemat losowego rozmieszczania krawędzi dyslokacji w kryształach (Rys. 4a) oraz wpływ, jaki pojawienie się dodatkowej półpłasz-



Rys. 4. Schemat uwzględnienia dyslokacji w programie McChasy: a) przykład losowo wybranych położenia i orientacji krawędzi dyslokacji; b) stopień ugięcia trzech przykładowych rzędów atomowych (niebieskie koła) w różnej odległości od półpłaszczyzny wybranej dyslokacji (czerwone koła).

Fig. 4. A scheme showing how dislocations are selected in the McChasy program: a) random positions and orientations of dislocation edges, b) distortions of three exemplary atomic rows (blue circles) at different distances from an extra half-plane of a selected dislocation (red circles).

czynny dyslokacji wywiera na przemieszczenia atomów sąsiadujących rzędów od ich położenia równowagowych (Rys. 4b). Kierunek linii dyslokacji krawędziowej losowany jest z zachowaniem sensu fizycznego wektora Burgersa (prostopadłego do krawędzi dodatkowej półpłaszczyzny), czyli pokrywa się z jednym z głównych kierunków krystalograficznych danej struktury, przy czym kierunek ten jest zawsze prostopadły do osi c kryształu, tożsamej z kierunkiem kanałowania w metodzie RBS/C. Wpływ wielu dyslokacji na położenie atomów jest addytywny – przemieszczenia atomów komórki elementarnej wynikające z różnego przebiegu funkcji $arctan$ danej

płaszczyzny, zależnego od jej odległości od poszczególnych dyslokacji, sumują się.

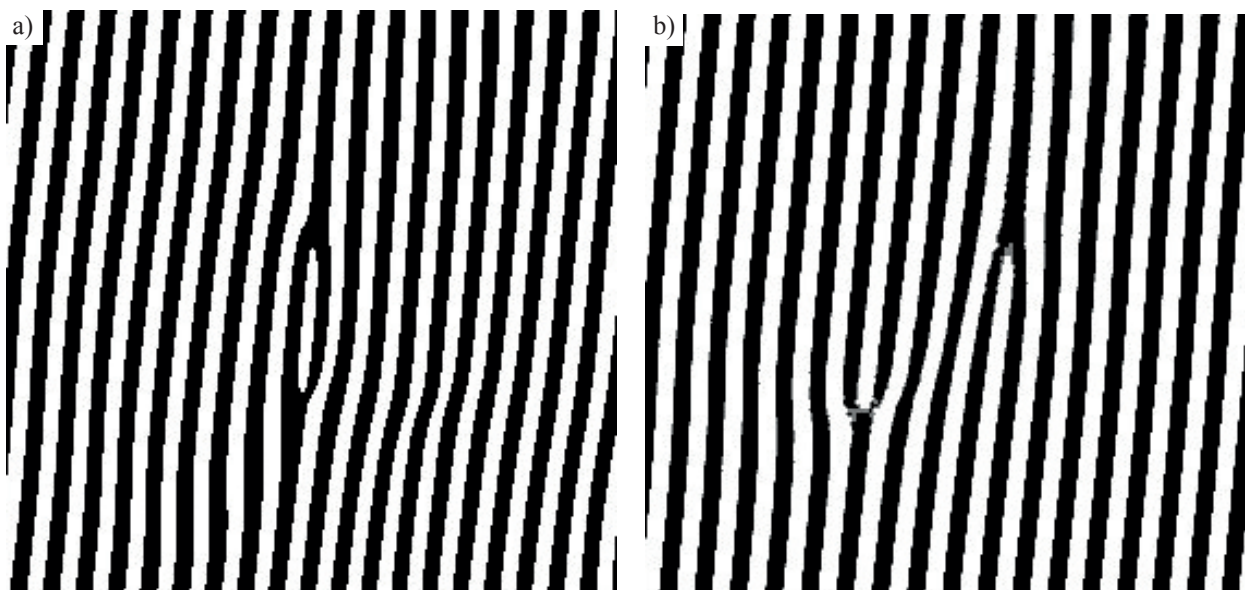
W wyniku zadanej przez użytkownika koncentracji defektów prostych (RDA), określony procent atomów zostaje ponadto – jak w dotychczasowej wersji programu – dodatkowo losowo przemieszczony w trakcie symulacji trajektorii kanałującego jonu. Oznacza to, że atomy wirtualnej komórki tworzonej przez program McChasy doznają początkowo przesunięć wynikających z wartości funkcji $arctan$ opisującej kształt poszczególnych płaszczyzn w pobliżu dyslokacji, a następnie część z nich (w zależności od zadanej przez użytkownika rozkładu głębokościowego defektów prostych) dodatkowych przypadkowych przesunięć. Ostateczny wynik symulacji (widmo jonów rozproszonych wstecz pod wybranym kątem) porównuje się z eksperymentem i dokonuje korekcji postulowanych rozkładów głębokościowych defektów do momentu, gdy widmo symulacyjne zgadza się z rzeczywistym w granicach niepewności statystycznych.

3.4. Symulacje AlGaN

W celu weryfikacji zmodyfikowanej wersji programu McChasy przeprowadzono symulacje MC próbek $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$ bombardowanych jonami Ar o energii 320 keV (dawkami zawierającymi się w przedziale $1 \times 10^{14} - 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Dzięki obrazom HRTEM stwierdzono, że w sieci tej dominują pojedyncze dyslokacje, a kształt rzędów atomowych ugiętych w ich sąsiedztwie odpowiada wykresowi funkcji $arctan$. W miarę wzrostu dawki jonów Ar stopień zdefektowania struktury AlGaN rośnie i na obrazach IFFT widoczne stają się pętle dyslokacyjne oraz układy wielu dyslokacji występujących w odległości kilku-kilkunastu odległości atomowych od siebie (Rys. 5).

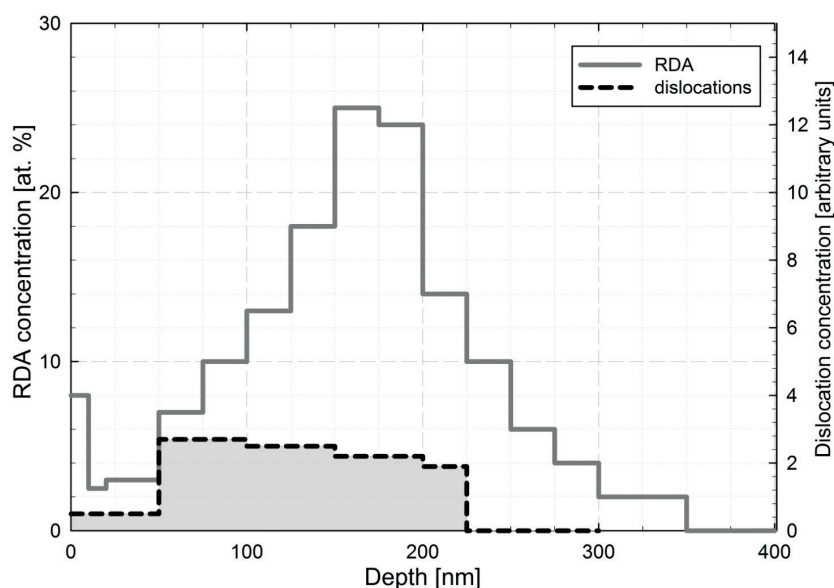
Pomiary RBS/C dla AlGaN wykonano w HZDR przy trzech wartościach energii analizującej wiązki jonów He: 1.5, 2.2 oraz 3.0 MeV. Zbadano próbki o różnym stopniu zdefektowania zależnym od dawki jonów Ar. Przeprowadzono następnie dwa rodzaje symulacji w programie McChasy: przy założeniu, że w materiale powstały wyłącznie defekty proste (RDA) oraz zakładając istnienie w strukturze kombinacji defektów prostych i dyslokacji. Otrzymane rozkłady głębokościowe defektów potwierdziły, że zgodnie z przewidywaniem przyjęcie założenia o występowaniu w strukturze krystalicznej wyłącznie RDA prowadzi do niefizycznego rozwiązania, które sugeruje istnienie defektów na całej głębokości próbki, czyli również w obszarze znacznie wykraczającym poza zasięg jonów Ar. Jest to nieuzasadnione i wymusza sformułowanie naturalnego wniosku, że oprócz defektów prostych w materiale pojawiają się dyslokacje, które modyfikują trajektorie jonów He i mają istotny wpływ na kształt widma RBS/C.

Symulacje przeprowadzone z uwzględnieniem kombinacji RDA i dyslokacji prowadzą do sensownej postaci rozkładów głębokościowych defektów, zgodnych w dobrym przybliżeniu z zasięgiem jonów Ar. Rys. 6



Rys. 5. Fragmenty obrazów IFFT (powiększenie 620 kx) monokryształów AlGaIn bombardowanych dawką $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ jonów Ar z widoczną pętlą dyslokacyjną (a) i parą dyslokacji (b).

Fig. 5. Snapshots of the IFFT micrographs (magnification 620 kx) of AlGaIn monocrystals bombarded with Ar ions (dose of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) with visible dislocation loop (a) and dislocation couple (b).



Rys. 6. Przykładowe rozkłady głębokościowe defektów prostych (RDA) oraz dyslokacji uzyskane dzięki symulacjom MC w programie McChasy dla monokryształu AlGaIn bombardowanego dawką $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ jonów Ar.

Fig. 6. Exemplary depth distributions of simple defects (RDA) and dislocations in the Ar ion-bombarded AlGaIn crystal (dose of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) obtained from the McChasy simulations.

przedstawia przykładowe głębokościowe rozkłady defektów otrzymane dla próbki AlGaIn bombardowanej jonami Ar w dawce $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Uzyskane wyniki były kontynuacją pracy [9], w której opisano symulacje przeprowadzono korzystając z poprzedniej wersji programu McChasy. Jakościowa zgodność przewidywań dotyczących rozkładu defektów została zachowana. Stwierdzono, że maksymalne wartości rozkładów głębokościowych dyslokacji (na Rys. 6 maksimum rozkładu odpowiada głębokości 50 - 100 nm od powierzchni próbki) są praktycznie niezależne od pier-

wiastka z energii analizującej wiązki jonów He, podczas gdy analogiczne maksima rozkładów głębokościowych RDA (na Rys. 6 maksimum to odpowiada głębokości 150 - 175 nm) wykazują silną zależność od pierwiastka z energii. Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia, że dominującą formą defektów w badanych próbkach AlGaIn są raczej płątaniny dyslokacji niż obszary amorficzne utworzone z atomów przemieszczonych w nieuporządkowany sposób. Szczegółowy opis badań można znaleźć w publikacji [7].

3.5. Symulacje SrTiO₃

Współpraca z Environmental Molecular Sciences Laboratory (EMSL) należącym do Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) w Richland, WA (USA), umożliwiła kontynuację realizowanych wcześniej wspólnych badań nad bombardowanymi jonowo próbkami STO [10], materiału wykorzystywanego w energetyce jądrowej. Przeprowadzone w ITME bombardowanie jonami Ar o energii 320 keV w zakresie dawek $3 \times 10^{14} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ pozwoliło na wykonanie badań strukturalnych za pomocą HRTEM oraz RBS/C w EMSL w ramach projektu Open Acces oraz wyznaczenie parametrów geometrycznych zaburzeń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji (Tab. 1).

Uzyskane widma RBS/C ujawniły, że dawki jonów Ar przekraczające $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ powodują całkowitą amorfizację próbek w obszarze odpowiadającym maksimum rozkładu zasięgu jonów Ar, co wymusiło ponowne przeprowadzenie procesu bombardowania jonami Ar w niższym zakresie dawek (w przedziale $1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Pomiar RBS/C wykonano w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie (IFPAN) przy energii wiązki He wynoszącej 2,0 MeV, a do zarejestrowanych widm dopasowano w programie McChasy widma symulacyjne. Założenie, że w strukturze występuje tylko jeden rodzaj defektów (RDA) dały ponownie (jak w przypadku AlGaN) niefizyczną postać głębokościowych rozkładów defektów. Symulacje przeprowadzone dla kombinacji obu rodzajów defektów (RDA + dyslokacje) pozwoliły wyznaczyć krzywe tempa narastania defektów w funkcji dawki jonów Ar. Wyniki tych badań zostały szczegółowo opisane w pracach [3, 8, 11].

4. Dyskusja wyników

Wartości parametrów geometrycznych zaburzeń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji w bombardowanych jonami Ar monokryształach AlGaN i SrTiO₃ wyznaczone dzięki badaniom strukturalnym za pomocą HRTEM pokazują, że poprzedni model kształtu ugiętego rzędu atomowego w pobliżu dyslokacji (przybliżanego dwoma łukami o stałych promieniach) był dużym uproszczeniem. Kąt ugięcia η rzędów (płaszczyzn) atomowych sąsiadujących z dyslokacją zależy wyraźnie od rodzaju struktury i znacznie przewyższa wartość 1° – w przypadku AlGaN osiąga nawet 45° (Tab. 1). Ponadto, mimo znacznie większego maksymalnego kąta ugięcia ugięte płaszczyzny w AlGaN szybciej dążą do wyprostowania niż w STO, gdzie maksymalny kąt ugięcia maleje e-krotnie $\sim 2,5$ x dalej od półpłaszczyzny dyslokacji (Tab. 1). Także przesunięcia atomów w obrębie ugiętych rzędów atomowych (mierzone parametrem D) nie są stałe i maleją z odległością od dyslokacji, a tempo ich zaniku zależy od materiału. Fakty te świadczą o tym, że traktowanie wszystkich rzędów w sąsiedztwie dyslokacji identycznie jest nieuzasadnione.

Oba te fakty świadczą również o silnej zależności parametrów geometrycznych dyslokacji od rodzaju struktury krystalograficznej i oznaczają konieczność prowadzenia analogicznych badań także w przypadku innych struktur. Parametry geometryczne dystorsji sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji okazują się bowiem niezwykle istotnym czynnikiem wpływającym na dokładność symulacji Monte Carlo i poprawność otrzymanywnych dzięki nim wyników.

5. Podsumowanie i wnioski

Procedura symulacji Monte Carlo procesu rozpraszania wstecznego w kryształach zawierających dyslokacje została zmodyfikowana z wykorzystaniem badań strukturalnych za pomocą HRTEM. Kształt płaszczyzn atomowych odkształconych sigmoidalnie wskutek pojawienia się dyslokacji w strukturze sparametryzowano za pomocą funkcji *arctan*, co pozwoliło na stworzenie modelu zaburzeń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji. Współczynniki opisujące funkcję *arctan* są zależne od dwóch parametrów geometrycznych: kąta ugięcia η oraz odległości między asymptotami D . Wyznaczyć je można dzięki nowo opracowanej metodzie analizy zaburzeń strukturalnych, wykorzystującej krzywe Bézier 4-stopnia prowadzone wzdłuż ugiętych rzędów atomowych widocznych na obrazach HRTEM struktur krystalicznych zawierających defekty liniowe.

Parametry η i D maleją z odległością ugiętych rzędów (płaszczyzn) atomowych od dyslokacji. Charakter ich zaniku dobrze opisuje funkcja eksponencjalna, której współczynniki wyznaczone dla dwu struktur: AlGaN oraz SrTiO₃ zebrano w Tab. 1. Dane te wykorzystano do modyfikacji programu McChasy oraz w symulacjach Monte Carlo widm rozpraszania wstecznego, co pozwoliło na ilościową parametryzację rozkładu dyslokacji w defektowanych kryształach. Uzyskano dobrą zgodność wyników symulacji z danymi eksperymentalnymi (otrzymane głębokościowe rozkłady defektów liniowych zgadzały się co do rzędu wielkości z gęstościami wynikającymi z analizy obrazów HRTEM na danych głębokościach) i tym samym potwierdzono poprawność zastosowanych procedur.

Zmierzone dla AlGaN i SrTiO₃ parametry geometryczne sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji (η i D) są obok postulowanych rozkładów głębokościowych defektów, zadawane przez użytkownika w pliku źródłowym zaczytywanym przez program McChasy przed rozpoczęciem symulacji. Wobec tego przed przystąpieniem do symulacji widm RBS/C każdego nowego materiału należy wcześniej wyznaczyć parametry η i D charakteryzujące dystorsję jego struktury krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji. Można tego dokonać np. wykorzystując kosztowną, czasochłonną i niszczącą dla próbek metodę HRTEM – lub przyjęc *ad hoc* arbitralne wartości parametrów η i D .

Docelowo planowane jest stworzenie uniwersalnego modelu pozwalającego na wyznaczenie parametrów η i D

dowolnego związku w sposób mniej skomplikowany niż poprzez analizę obrazów IFFT uzyskanych przy użyciu HRTEM. Obiecujące możliwości symulacji zaburzeń struktury krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji daje dynamika molekularna, a jej wykorzystanie dla potrzeb badań analogicznych do opisanych w niniejszym artykule będzie przedmiotem badań naszego zespołu w przyszłości. Gdy zachowanie parametrów η i D charakteryzujących ugięcie rzędów (płaszczyzn) atomowych w miarę oddalania się od półpłaszczyzny dyslokacji zacznie być znane dla szerszej grupy związków, wówczas informacje te zostaną wbudowane w kod źródłowy programu McChasy i wybór struktury krystalicznej będzie jednoznacznie determinował wartości parametrów geometrycznych uwzględnianych przez program podczas symulacji.

6. Podziękowania

Badania zostały przeprowadzone w ramach działalności statutowej ITME oraz częściowo przy udziale projektu EMSL Open Access 34930. W publikacji zacytowano fragmenty rozprawy doktorskiej mgr. Przemysława Jóźwika obejmującej wyniki badań opisane w niniejszej pracy.

7. Bibliografia

- [1] Feldman L. C., Mayer J. W.: Fundamentals of surface and thin film analysis. New York–Amsterdam–London: North-Holland, 1986, ISBN: 0-444-00989-2
- [2] Chu W.-K., Mayer J. W., Nicolet M.-A.: Backscattering spectrometry. San Diego: Academic Press, Inc., 1978, ISBN: 0-12-173850-7
- [3] Turos A., Jóźwik P., Nowicki L., Sathish N.: Ion channeling study of defects in compound crystals using Monte Carlo simulations, *Radiat. Eff. Defects*, 2013, 168, 431
- [4] Prakash Goteti L. N. S., Pathak A. P.: Dechanneling by dislocations: A model quantum-mechanical calculation, *Phys. Rev. B.*, 1998, 58, 5243
- [5] Peierls R. : The size of a dislocation, *Proc. Phys. Soc.*, 1940, 52, 34
- [6] Nabarro F. R. N.: Dislocations in a simple cubic lattice, *Proc. Phys. Soc.*, 1947, 59, 256
- [7] Jagielski J., Turos A., Nowicki L., Jozwik P., Shutthanandan S., Zhang Y., Sathish N., Thomé L., Stonert A., Jozwik-Biala I.: Monte Carlo simulations of channeling spectra recorded for samples containing complex defects, *Nucl. Instr. Meth. B*, 2012, 273, 91–94
- [8] Jóźwik P., Sathish N., Nowicki L., Jagielski J., Turos A., Kovarik L., Arey B., Shutthanandan S., Jiang W., Dyczewski J., Barcz A.: Analysis of crystal lattice deformation by ion channeling, *Acta Phys. Pol. A*, 2013, 123, 828
- [9] Jagielski J., Thomé L., Zhang Y., Wang C. M., Turos A., Nowicki L., Pagowska K., Jozwik I.: Defect studies in ion irradiated AlGaIn, *Nucl. Instr. Meth. B*, 2010, 268, 2056
- [10] Jiang W., Bowden M. E., Zhu Z., Jóźwik P., Jagielski J., Stonert A.: Defects and minor phases in O⁺ and Zr⁺ ion Co-implanted SrTiO₃, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 621
- [11] Jagielski J., Jozwik P., Jozwik-Biala I., Kovarik L., Arey B., Gaca J., Jiang W.: RBS/C, HRTEM and HRXRD study of damage accumulation in irradiated SrTiO₃, *Radiat. Eff. Defects*, 2013, 168, 6, 442 - 449