

Narodowe Centrum Badań Jądrowych

Karolina D. Pągowska

**Procesy defektowania i termicznie aktywowane
transformacje defektowe w implantowanych
warstwach epitaksjalnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$**

Praca doktorska

**wykonana w Zakładzie Reakcji Jądrowych NCBJ
pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Turosa**

Warszawa 2012

Serdeczne podziękowania dla:

***Prof. dr hab. Andrzeja Turosa
za cenne wskazówki merytoryczne,
za możliwość realizacji pracy pod jego opieką,
za wszelką życzliwość, serdeczność oraz pomoc,***

***dr Anny Stonert, dr Renaty Ratajczak, dr Lecha Nowickiego,
dr Jarosława Gacy, dr Marka Wójcika, dr Edyty Wierzbickiej oraz
dr A. Mücklich,***

Rodzinie dziękuję za wsparcie i mobilizację.

Spis treści

1. Wstęp

1.1. Motywacja badań – rola technologii warstw epitaksjalnych w dziedzinie wytwarzania przyrządów mikro- i optoelektronicznych

1.1.1. Związki półprzewodnikowe III-N (GaN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, AlN)

1.1.2. Struktury warstwowe

1.1.2.1. Struktury defektowe i metody ich badań

1.1.2.2. Stan wiedzy w dziedzinie obejmującej zakres rozprawy

1.2. Cel pracy

1.3. Układ pracy

2. Bombardowanie jonowe

2.1. Procesy strat energii

2.2. Przemieszczenia atomowe w przybliżeniu binarnych zderzeń

2.3. Kaskady zderzeniowe o dużej gęstości

2.4. Struktury defektowe wytwarzane przez kaskady zderzeniowe

2.5. Rozważane modele akumulacji defektów

2.5.1. Model Gibbonsa i jego ewolucje

2.5.2. Model MSDA

3. Podstawy metod analitycznych wykorzystywanych w pracy

3.1. Rozpraszanie elastyczne jonów (RBS)

3.1.1. Podstawy teoretyczne metody

3.1.2. Straty energii

3.1.3. Skala głębokości

3.1.4. Wydajność widma RBS

3.2. Kanałowanie jonów

3.2.1. Podstawowe pojęcia

3.2.2. Metoda dwóch strumieni

3.3. Wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska (HRXRD)

3.3.1. Wysokorozdzielczy dyfraktometr rentgenowski w ITME

3.3.2. Stanowisko BM – 20 do badania materiałów w ESRF

3.3.3. Interpretacja profili dyfrakcyjnych – metoda HRXRD

3.4. Wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (HRTEM)

4. Opis eksperymentu

4.1. Wzrost warstw epitaksjalnych związków III-N

4.2. Termiczna obróbka badanych warstw epitaksjalnych

4.3. Implantacja jonami Ar o energii 320 keV

4.4. Układ eksperymentalny do pomiaru RBS/c

5. Metody analizy widm energetycznych – programy symulacyjne
 - 5.1. Program symulacyjny McChasy
 - 5.2. Analiza danych doświadczalnych przy pomocy programu symulacyjnego Monte Carlo – McChasy
 - 5.3. Symulacje rentgenowskich profili dyfrakcyjnych
6. Analiza warstw epitaksjalnych przed implantacją (warstwy virgin)
 - 6.1. Analiza RBS/channeling
 - 6.2. Analiza HRXRD
7. Implantacja jonów w warstwach epitaksjalnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ – defektowanie w temperaturze pokojowej w funkcji składu związku
 - 7.1. Procesy defektowania GaN
 - 7.1.1. Analiza RBS/c dla próbek implantowanych
 - 7.1.2. Analiza HRTEM dla próbek implantowanych
 - 7.1.2.1. Dawka $5 \cdot 10^{15}$ at/cm²
 - 7.1.2.2. Dawka $3 \cdot 10^{16}$ at/cm²
 - 7.1.2.3. Dawka $6 \cdot 10^{16}$ at/cm²
 - 7.1.2.4. Dawka $1 \cdot 10^{17}$ at/cm²
 - 7.1.3. Dyskusja wyników uzyskanych przy pomocy HRTEM
 - 7.1.4. Wyniki symulacji MC dla widm RBS/c
 - 7.1.5. Porównanie wyników otrzymanych z dwóch metod badawczych RBS/c oraz HRTEM
 - 7.1.6. Krzywe akumulacji defektów
 - 7.1.7. Analiza HRXRD dla próbek implantowanych
 - 7.1.8. Podsumowanie wyników uzyskanych przy pomocy HRXRD
 - 7.2. Procesy defektowania $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$
 - 7.2.1. Analiza RBS/c dla próbek implantowanych
 - 7.2.2. Wyniki symulacji MC dla widm RBS/c
 - 7.2.3. Krzywe akumulacji defektów
 - 7.3. Procesy defektowania $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$
 - 7.3.1. Analiza RBS/c dla próbek implantowanych
 - 7.3.2. Analiza TEM dla próbek implantowanych
 - 7.3.3. Wyniki symulacji MC dla widm RBS/c
 - 7.3.4. Krzywe akumulacji defektów
 - 7.3.5. Analiza HRXRD dla próbek implantowanych
 - 7.4. Procesy defektowania AlN
 - 7.4.1. Analiza RBS/c dla próbek implantowanych
 - 7.4.2. Wyniki symulacji MC dla widm RBS/c

7.4.3. Krzywe akumulacji defektów

8. Transformacje defektowe pod wpływem wygrzewania w różnych atmosferach i temperaturach w funkcji składu związku

8.1. Analiza RBS/channeling dla próbek GaN implantowanych i wygrzewanych

8.1.1. Pomiary RBS/c

8.1.2. Pomiary HRXRD

8.2. Analiza RBS/channeling dla próbek $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ implantowanych i wygrzewanych

8.3. Analiza RBS/channeling dla próbek $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanych i wygrzewanych

9. Interpretacja wyników - wnioski

9.1. Akumulacja defektów w związkach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ powstałych pod wpływem bombardowania jonami argonu – dopasowanie modelu MSDA

9.2. Porównanie zgodność wyników uzyskanych dwiema metodami badawczymi: RBS/c oraz HRXRD dla GaN

9.2.1. Zależność odkształcenia od naprężenia – Prawo Hooke’a i Schmida-Boasa. Odkształcenie w GaN.

9.3. Porównanie wyników uzyskanych dla warstw epitaksjalnych GaN bombardowanych w temperaturach 15 K i 300 K

9.4. Podsumowanie i wnioski

10. Bibliografia

1. Wstęp

1.1. Motywacja badań – rola technologii warstw epitaksjalnych w dziedzinie wytwarzania przyrządów mikro- i optoelektronicznych

Zarówno w Polsce jak w innych krajach na świecie już od wielu lat są prowadzone prace technologiczne i badawcze nad przyrządami znajdującymi zastosowanie dla niebieskiej optoelektroniki oraz przyrządami elektronowymi dużej mocy i dużej częstotliwości. Jednak dalszy rozwój technologii związków III-N wymaga udoskonalenia sposobów skutecznego domieszkowania tych materiałów. Niezbędne do tego jest stworzenie obszernej bazy danych o warunkach wprowadzania domieszek przy pomocy implantacji jonów jak również o sposobach eliminacji powstałych podczas implantacji defektów w podwójnych oraz potrójnych związkach półprzewodnikowych typu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Wszechstronna charakteryzacja warstw epitaksjalnych jest zagadnieniem trudnym do poznania i złożonym do opisu. Praca ta miała na celu opracowanie metodyki badań takich warstw. Pozwoliło to na ocenę strukturalną implantowanych warstw jak również znalazło zastosowanie w szeroko zakrojonych badaniach procesów nukleacji, powstawania i relaksacji naprężeń, generacji defektów niedopasowania, a także ich migracji oraz aglomeracji.

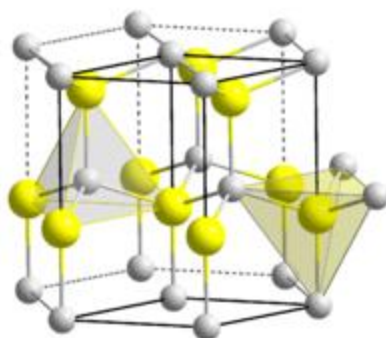
Rozprawa ta poświęcona została zbadaniu przemian struktur defektowych w warstwach epitaksjalnych związków półprzewodnikowych III-N poddawanych implantacji jonów oraz procesom wygrzewania termicznego. Istotna rola badań struktur defektowych wynika z szczególnego wpływu, jaki mają one na parametry i niezawodność produkowanych na ich bazie przyrządów półprzewodnikowych. Stopień złożoności układów, związków półprzewodnikowych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ spowodował, że szczegółowe badanie podstawowych procesów defektowych wymagało zastosowania różnorodnych metod badawczych. Każda z użytych metod miała za zadanie dostarczenie informacji o wybranym elemencie badanych zjawisk.

W ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzono całkowitą charakteryzację realnej struktury oraz rozkładu defektów przed i po implantacji, jak również po wygrzewaniu termicznym. Zbadano wpływ składu chemicznego, dawek oraz temperatury wygrzewania na procesy defektowe zachodzące w badanych związkach półprzewodnikowych ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$). Do tego celu użyto nowatorskich metod analizy wyników doświadczalnych uzyskanych przy pomocy wzajemnie dopełniających się metod badawczych: RBS/channeling (Rozpraszanie Elastyczne Jonów), HRXRD (Wysokorozdzielcza Dyfraktometria Rentgenowska) oraz HRTEM (Wysokorozdzielcza Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa). Nowością było wykorzystywanie wyników jednej z metod jako danych wejściowych do analizy danych

uzyskanych metodą komplementarną. Procedura taka pozwoliła na przeprowadzenie kompleksowej charakteryzacji realnej struktury defektowej przed i po implantacji. Jako podstawową metodę analizy badanych związków $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ użyto RBS/c. Jako dane wejściowe do programu symulacyjnego zastosowanego do interpretacji uzyskanych wyników wprowadzono rezultaty uzyskane z metody mikroskopowej – HRTEM.

1.1.1. Związki półprzewodnikowe III-N (GaN , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, AlN)

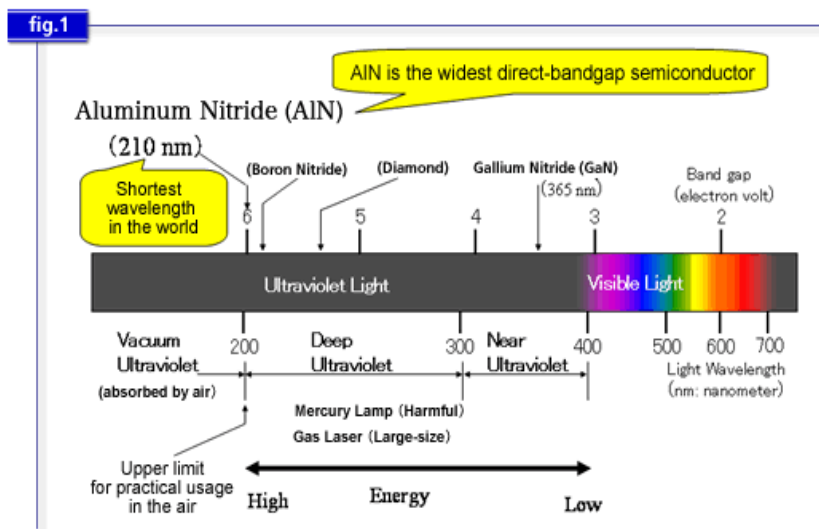
Azotek galu GaN jest materiałem krystalizującym w heksagonalnej strukturze wurcytu (rys. 1.1.1.) o stałych sieci $a=3.190 \text{ \AA}$, $c=5.189 \text{ \AA}$. Jest on półprzewodnikiem prostoprzerwowym o wartości przerwy zabronionej w środku strefy Brillouina około 3.45 eV , co oznacza że jest on przezroczysty dla całego zakresu widzialnego. Stosowany głównie jako materiał półprzewodnikowy w optoelektronice, między innymi w laserach półprzewodnikowych (niebieski laser) [1], diodach elektroluminescencyjnych, detektorach i przetwornikach elektroakustycznych. Azotek galu stanowi podstawę struktur używanych w produkcji (białych, UV, fioletowych, niebieskich i zielonych) diod elektroluminescencyjnych oraz laserów (UV, fioletowych, niebieskich i zielonych). W prawie wszystkich tych przyrządach światło jest emitowane z azotku indowo-galowego ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$).



Rys. 1.1.1. Struktura wurcytu.

Azotek glinu AlN to półprzewodnik o stałych sieci $a=3.111 \text{ \AA}$, $c=4.978 \text{ \AA}$. Cechuje go wyjątkowo duża przerwa energetyczna, która wynosi $6,2 \text{ eV}$, co ma potencjalne zastosowanie w optoelektronice dalekiego ultrafioletu.

Alumino-azotek galu $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ jest wykorzystywany do produkcji diod pracujących w obszarze od niebieskiego do ultrafioletu. Jest także używany do produkcji niebieskich laserów półprzewodnikowych. Stosuje się go np. do produkcji detektorów promieniowania ultrafioletowego, tranzystorów typu HEMT.



Rys. 1.1.2. Zakres widmowy.

Związki III-N emitują światło w bardzo szerokim zakresie promieniowania. Długość fali zależy bowiem od szerokości przerwy energetycznej. Półprzewodniki należące do grupy III-N wysyłają światło od koloru czerwonego do ultrafioletu. Związki $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ emitują światło w zakresie widmowym - rysunek 1.1.2. (AlN emituje falę o długości 210 nm, zaś GaN o długości 356 nm). Można powiedzieć, że związki $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ wysyłają promieniowanie krótkofalowe w zakresie od niebieskiego do ultrafioletu. Natomiast związki $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ emitują światło w zakresie światła widzialnego czyli promieniowanie długofalowe. Konstruując urządzenia wysyłające światło w trzech podstawowych kolorach (RGB) można otrzymać światło białe.

1.1.2. Struktury warstwowe

Struktury warstwowe są wytwarzane dzięki zastosowaniu technologii planarnej, epitaksja umożliwia wzrost planarny. Epitaksja to technika półprzewodnikowa wzrostu nowych warstw monokryształu na istniejącym podłożu krystalicznym, która powiela układ istniejącej sieci krystalicznej podłoża. Opracował ją w 1957 roku N. N. Sheftal z zespołem. Z technologicznego punktu widzenia osadzanie warstw epitaksjalnych związków III-V jest drogie i wymaga stosowania skomplikowanej aparatury. Często wytworzenie przyrządów półprzewodnikowe o żądanych parametrach jest możliwe wyłącznie tą metodą. Dwie podstawowe techniki epitaksji to: epitaksja z wiązki molekularnej MBE (Molecular Beam Epitaxy) oraz epitaksja z fazy gazowej MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition). Poza wymienionymi powyżej technikami wzrostu można wymienić także ALD (Atomic Layer Deposition). Jest to metoda osadzania warstw z fazy gazowej. Zaletą tej technologii jest samoograniczający się proces wzrostu – implikuje to, że grubość warstwy zależy tylko od

ilości cykli, dzięki temu łatwo można kontrolować grubość materiału. Metoda ALD daje możliwości otrzymywania wysokiej jakości materiałów w niskich temperaturach. Techniki te pozwalają otrzymać jednorodne warstwy materiałów półprzewodnikowych, metalicznych czy dielektrycznych o grubości od pojedynczych warstw atomowych do tysięcy nanometrów. To umożliwia wytwarzanie struktur o zadanych parametrach elektrycznych i optycznych (wykorzystywanych m. in. w technologii laserowej). Niezwykle ważne jest wytwarzanie warstw bezdefektowych, ponieważ defekty strukturalne stają się centrami rekombinacji bezpromienistej i ich obecność obniża radykalnie jakość przyrządów. A więc doskonałość warstw krystalicznych odgrywa decydującą rolę w ich praktycznych zastosowaniach.

Domieszkowanie związków półprzewodnikowych takich jak GaN jest bardzo trudne gdyż ze względu na wysoką temperaturę topnienia stosowanie metod dyfuzyjnych domieszki jest bardzo utrudnione. W związku z tym implantacja jonów jest jedną z niewielu obiecujących metod modyfikacji własności materiałów. Wprowadzenie danego typu jonów ma w konkretny sposób modyfikować własności materiału. Między innymi takie jak zmiana przewodności elektrycznej (domieszkowanie półprzewodników) i aktywacja domieszki, tworzenie związków chemicznych. W wyniku bombardowania jonowego w zmodyfikowanej warstwie powstają różnego rodzaju defekty strukturalne. Z reguły pojawienie się defektów powoduje wzrost oporności materiału co jest wykorzystywane do wytwarzania lokalnych warstw izolacyjnych. Zdarza się, że wysokooporowe obszary zdefektowane wytwarza się intencjonalnie. Jako przykład można podać amorficzne warstwy izolujące od podłoża, lub izolacje lateralne między poszczególnymi przyrządami na jednej płytce. W takich przypadkach rekonstrukcja sieci krystalicznej byłaby zjawiskiem niepożądanym, prowadzącym do powstania przejść elektrycznych między tymi elementami. Jednakże w większości zastosowań defekty są niepożądane, bowiem w istotny sposób wpływają na skuteczność modyfikacji, a tym samym mają decydujący wpływ na parametry, sprawność i niezawodność wytwarzanych przyrządów. Ważnym zagadnieniem staje się zatem eliminacja powstałych w wyniku bombardowania defektów w procesie wygrzewania. Zarówno tworzenie defektów jak i ich usuwanie silnie zależy od rodzaju materiału. Amorficzne warstwy w niektórych materiałach mogą całkowicie rekrytalizować w odpowiednio dobranej temperaturze, podczas gdy w innych ze względu na obecność defektów złożonych proces ten wymaga dużo wyższych temperatur a niekiedy nie da się już uzyskać jakości krystalograficznej sprzed bombardowania. Do produkcji przyrządów półprzewodnikowych stosuje się różne materiały. Z tego względu ważne jest poznanie rodzaju oraz własności defektów występujących w wykorzystywanych materiałach, sposobów ich tworzenia oraz zbadanie procesów transformacji struktur defektowych w funkcji takich parametrów jak czas i temperatura.

1.1.2.1. Struktury defektowe i metody ich badań

Defekty struktury krystalicznej to niedoskonałości kryształów polegające na punktowym lub warstwowym zerwaniu regularności ich sieci przestrzennej. Defekty występują praktycznie we wszystkich rzeczywistych kryształach. Wynikają one z natury procesu krystalizacji. W zależności od rozciągłości przestrzennej, defekty dzieli się na punktowe, liniowe i powierzchniowe. Można je też podzielić na defekty proste i złożone. Defektami prostymi w kryształach są atomy międzywęzłowe i wakanse. Atomami międzywęzłowymi mogą być atomy macierzyste lub atomy obcego pierwiastka (domieszki). Atomy domieszek mogą zajmować miejsce także w węzłach sieci i wtedy, mimo iż sieć krystaliczna pozostaje zachowana, zmienia ulega układ poziomów energetycznych. Do defektów prostych zalicza się także defekty antystrukturalne (antisite) w kryształach dwuskładnikowych. Są to defekty, w których atom jednej z podsieci zajmuje położenie w węzle drugiej podsieci. Do defektów prostych zalicza się pary Frenkla. Są to defekty dwuelementowe składające się z atomu międzywęzłowego (X_i) i wakansu (V_X) (indeks oznacza wakans po atomie X, a X_i atom międzywęzłowy X). Wprowadza się oznaczenia dla defektów antystrukturalnych: Ga_N oznacza atom Ga znajduje się w położeniu sieciowym N. Może się zdarzyć, że defekty proste grupują się w klastry tworząc defekt złożony odkształcający sieć. Do innych defektów złożonych należą: dyslokacje, pętle dyslokacyjne

Struktury defektowe bada się różnymi metodami. Można je podzielić na dwie grupy. Jedną z nich jest grupa metod dająca informacje o defektach na podstawie zmian strukturalnych. Metody te pokazują globalne zmiany strukturalne tak jak XRD (X-Ray Diffraction) oraz lokalne tak jak TEM (Transmission Electron Microscopy). Należą też do niej metody, które bezpośrednio wykrywają jeden typ defektów np. metoda elastycznego rozpraszania jonów RBS/c (Rutherford Backscattering Spektrometry) umożliwiająca identyfikację atomów przemieszczonych lub metoda spektroskopii anihilacji pozytonów PAS (Positron Annihilation Spectroscopy) wykrywająca wakanse. Metoda PAS jest metodą bezpośredniej identyfikacji wakansów zarówno rodzimych jak i powstałych podczas bombardowania poprzez obserwację wzrostu czasu życia pozytonów. Przemieszczony w wyniku bombardowania atom pozostawia ujemnie naładowaną lukę, która przyciąga pozytony. W takim miejscu gęstość elektronowa jest znacznie obniżona, zatem zmniejsza się prawdopodobieństwo anihilacji pozytonu i rośnie ich czas życia. Wzrost czasu życia pozytonów jest dowodem na obecności wakansów.

Do drugiej należą metody elektryczne takie jak: pomiary oporności, stałej Halla, pomiary pojemnościowo-napięciowe, DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) lub metody optyczne takie jak MCDA (Magnetic Circular Dichroism of the optical Absorbtion), fotoluminescencja i fotoodbicie. O defektach struktury z tych metod dowiadujemy się na

podstawie obserwowanych zmian położenia elektronowych i dziurowych poziomów energetycznych w przerwie wzbronionej lub na podstawie powstałych w niej nowych poziomów. Metody te mogą być używane do badania defektów znajdujących się w określonych stanach ładunkowych. Jednak nie nadają się do identyfikacji defektów elektrycznie obojętnych, takimi jakimi są na ogół atomy międzywęzłowe.

1.1.2.2. Stan wiedzy w dziedzinie obejmującej zakres rozprawy

Technologia wzrostu warstw epitaksjalnych GaN została szczegółowo opisana w pracy Jain et al. [2]. Ze względu na trudną dostępność monokryształów GaN stosuje się heteroepitaksję na krystalicznych podłożach takich jak szafir Al_2O_3 , 6H-SiC, Si. Najczęściej wykorzystywane są dwie techniki epitaksji (GaN oraz AlN) MOVPE (Metalorganic Vapour Phase Epitaxy) oraz MBE (Molecular Beam Epitaxy). Z publikacji wynika też, że w związkach III-N typowymi defektami strukturalnymi są defekty punktowe oraz defekty złożone (takie jak dyslokacje oraz pętle dyslokacyjne). Autorzy omawiają także własności optyczne oraz elektryczne azotku galu GaN domieszkowanego: zarówno na typ n oraz p. Przedstawiają wyniki ruchliwość e^- przy zastosowaniu do tego metody Halla. Końcowe podrozdziały zawierają informacje o własnościach przyrządów zbudowanych na bazie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Opracowane podstawy technologii przyrządów zostały opisane w następującej pracy Pearton et al. [3]. Są tam informacje na temat wytwarzania, defektowania jak i tworzenia przyrządów na bazie azotku galu (GaN). Opisuje powstawanie defektów punktowych, jak i mówi o roli domieszkowania (C, O, H). Są w niej zawarte kluczowe informacje na temat elektrycznych jak i optycznych własności azotku galu.

Domieszkowanie związków półprzewodnikowych takich jak azotek galu (GaN) jest bardzo trudne gdyż ze względu na wysoką temperaturę topnienia stosowanie metod dyfuzyjnych domieszki jest bardzo utrudnione. W związku z tym implantacja jonów jest jedną z niewielu obiecujących metod. Niestety, balistyczny charakter procesów implantacji prowadzi nieuchronnie do powstawania defektów strukturalnych. Z tego też względu poznanie procesów defektowania ma kluczowe znaczenie dla dalszych zastosowań tej techniki. Procesy defektowania pod wpływem bombardowania jonowego warstw azotku galu były badane od dawna. Azotek galu (GaN) bombardowano jonami o różnych masach oraz energiach.

Badano także procesy defektowania azotku galu (GaN) powstałe pod wpływem bombardowania jonami $^{197}\text{Au}^{16+}$ o energii 200 MeV. Jednak implantacja jonami o tak dużej energii nie ma zastosowania technologicznego i nie będzie przedmiotem tej pracy Kucheyev et al. [4].

W tym przeglądzie skupiono się na energiach jonów padających poniżej 1 MeV, bowiem jony o takiej energii mają zastosowanie technologiczne.

W warstwach implantowanych obserwowane są dwa mechanizmy defektowania warstw: defekty zlokalizowane na głębokości zbliżonej do zasięgu padających jonów oraz defekty powstałe na powierzchni. Z przeglądu prac wynika, że badana była akumulacja defektów w funkcji dawki zarówno w jednym jak i drugim obszarze. Przebieg defektowania zależy od masy jonów padających.

Dla lekkich oraz średnich mas jonów padających pik powierzchniowy jest mały i jego koncentracja narasta powoli, tak jak to jest w przypadku bombardowania jonami argonu. Przypadek ten będzie szczegółowo badany w tej pracy.

Badania nad procesami defektowania warstw epitaksjalnych azotku galu pod wpływem bombardowania jonowego w temperaturze 15 K były prowadzone na Uniwersytecie w Jenie przez Wendler et al. [5]. W eksperymencie tym zastosowano jony Ar o energii 300 keV. Zaobserwowano występowanie trzech charakterystycznych stopni w krzywej akumulacji defektów (zależność koncentracji przemieszczonych atomów w funkcji dawki). Ostatnim etapem jest amorfizacja. Program obliczeniowy stosowany przez Wendler et al. uwzględniał tylko wkład od atomów przemieszczonych a nie uwzględniał wkładu od dyslokacji. Powstające pod wpływem bombardowania defekty (wybite atomy) nie mogą się poruszać w 15 K (zostają zamrożone), nie rekombinują z lukami, a więc dla niższej dawki następuje ich akumulacja.

W pracy Usman et al. [6] przedstawiono wyniki bombardowania jonami Si^+ o energii 100 keV oraz jonami Ar^+ o energii 300 keV. Domieszkowaniem lekkimi jonami Si, O, Be, Mg, Ca, Zn zajmował się zespół Zolper et al. [7]. W pracach Jiang et al. [8] oraz [9] przedstawiono wyniki bombardowania jonami O^+ o energii 0.6 MeV. Implantacja jonami wodoru H^+ w przedziale energii (40-120) keV została przedstawiona w [10] pracy Kumar et al. Implantacja Mg w zakresie energii (200-500) keV została opisana w pracy Whelan et al. [11]. Z publikacji Pearton et al. [3] dowiadujemy się o roli domieszkowania (C, O, H). Grupa Liu et al. badała defekty powstałe pod wpływem bombardowania jonami Ca^+ oraz Ar^+ o energii 180 keV [12], [13], [14]. Sprawdzali również sposób defektowania pod wpływem implantacji jonami Ca^+ Liu et al. [15] oraz Mg^+ [16], [17].

Dla ciężkich jonów np. Au dominującym obszarem jest zdefektowany obszar powierzchniowy. Wraz z rosnącą dawką obserwujemy jego rozrastanie wraz z głębokością aż do amorfizacji warstwy. Bombardowanie jonami $^{166}\text{Er}^+$ o energiach: 170 keV oraz 80 keV przedstawił Pipeleers et al. w pracy [18]. Informacje o bombardowaniu złotem o energii 1 MeV można znaleźć w pracach Jiang et al. [19], [20]. W pracy Zhang et al. [21] badano akumulacje defektów powstające pod wpływem bombardowania jonami Fe^+ oraz Mo^+ o energii 110 keV oraz jonami $^{208}\text{Pb}^{27+}$ o energii 1.1 MeV. W pracy Lorentz et al. przedstawione

są wyniki implantacji jonami ziem rzadkich Tm oraz Eu o energii 150 keV [22]. Natomiast w pracy Gloux et al. do implantacji użyto jonów ziem rzadkich Er, Eu, Tm o energii 300 keV [23]. Zaś w publikacji Wójtowicza et al. badano defektowanie GaN jonami Tm [24]. W pracy Jiang et al. [25] przedstawiono wyniki akumulacji defektów powstałych pod wpływem jonów Au^{3+} o energii 3 MeV. Kucheyev et al. prezentuje [26] wyniki bombardowania jonami złota. Tak jak w pracach Jiang et al. [8], [9] przedstawione są wyniki bombardowania jonami Au^{2+} o energii 1 MeV. W publikacji Burchard et al. GaN bombardowany był ciężkimi jonami ^{111}Cd oraz ^{112}Cd [27]. W publikacji Wendler et al. [28] także badana była implantacja złotem.

Obecny zasób wiedzy na temat azotku galu (GaN) pochodzi w głównej mierze z pracy Kucheyev et al. [29]. Mimo, że badania tej grupy były prowadzone ok. 11 lat temu pozostają nadal aktualne, ponieważ nie dokonał się żaden znaczący postęp w tej dziedzinie. Intensywnie badano zarówno podstawowe parametry implantacji jonów w azotku galu jak i metody wygrzewania poimplantacyjnego. Omawiane są tam, takie aspekty implantacji jonowej jak: tworzenie defektów i obszarów amorficznych. Pod wpływem bombardowania z powierzchni kryształu uwalniane są atomy azotu, co powoduje zaburzenie struktury sieci na powierzchni kryształu. Pod wpływem wiązki jonów struktura powierzchni staje się porowata. Poznajemy efekty implantacji i ich wpływ na mechaniczne własności materiału, a także opis wygrzewania po implantacji. Publikacja ta zawiera również informacje na temat własności elektrycznych, optycznych jak i sposobów domieszkowania oraz wytwarzania obszarów izolacyjnych. Od momentu pojawienia się tej publikacji nie pojawiły się kolejne doniesienia o istotnym postępie w tej gałęzi badań materiałowych.

Bieżący stan wiedzy pozwala na stosowanie implantacji jonów w azotku galu (GaN) w następujących procesach technologicznych:

- domieszkowanie wybranych obszarów,
- wytwarzanie warstw izolacyjnych,
- trawienie jonowe (dry etching).

Prowadzono także badania wpływu domieszki na własności elektryczne GaN (domieszkowanie jonami Ca^+ oraz Mg^+). Prace [12], [13] Liu et al. poświęcone implantacji jonami Ca oraz Ar [14] o energii 180 keV [12], [13]. W pracach [16] zespół Liu et al. bada implantacje jonami Ca o energii 180 keV oraz jonami Mg o energii 90 keV, zaś w publikacji [17] Liu et al. zajmuje się implantacją Mg oraz Ca o energii 90 keV. Praca [11] Whelan et al. przedstawia wyniki implantacji Mg w zakresie energii (200-500) keV.

Domieszkowanie przeprowadza się także celem modyfikacji własności materiałów pod względem optycznym, do implantacji stosuje się ziemie rzadkie. Takie prace były prowadzone przez Lorentz et al [22], Gloux et al. [23], Wójtowicz et al. [24] oraz Pipeleers et al. [18].

Podczas badań zaobserwowano, że proces akumulacji defektów nie jest procesem monotonicznym, ale wielostopniowym Lorentz et al. [22], Gloux et al. [23], Wójtowicz et al. [24], Wendler et al. [5]. Jak do tej pory brak jest jednak spójnego modelu przemian zachodzących w implantowanych warstwach.

Usuwanie defektów poimplantacyjnych jest nieodzownym warunkiem zastosowania w technologii przyrządów materiałów implantowanych. Implantowane warstwy epitaksjalne były poddawane wygrzewaniu w różnych temperaturach i atmosferach ochronnych. Najwyższa temperatura jaką zastosowano do wygrzewania defektów poimplantacyjnych wynosiła 1200°C. Informacje o wygrzewaniu warstw implantowanych GaN można znaleźć w następujących publikacjach: w pracy [30], Matsunaga et al. zajmowano się wygrzewaniem w temperaturach w przedziale (800-1250) °C. Zaś w pracy [31], Dai et al. przedstawiono wyniki wygrzewania przede wszystkim w temperaturze 950 °C. Praca [27] Burchard et al. zajmuje się wygrzewaniem w temperaturach (1323 i 1375) K w atmosferach ochronnych N₂ oraz NH₃. Także w publikacji [15] Liu et al. badano wygrzewanie w atmosferze ochronnej N₂ w zakresie temperatur (950-1150) °C. W pracy Wójtowicz et al. [24] opisano wygrzewanie w przedziale temperatur (1000-1200) °C, gdzie warstwą ochronną dla warstwy GaN była warstwa AlN. Zespół [32] Rana et al. opisał zaś wyniki wygrzewania w zakresie temperatur (500-1000) °C. Bardzo ciekawą publikacją jest praca [32a] Usov et al. opisująca wielokrotną implantację odbywającą się na przemian z wygrzewaniem w temperaturze 900 °C.

Natomiast jeśli chodzi o potrójne związki półprzewodnikowe III-N, to poza zacytowanymi publikacjami Kucheyev et al. [33], Wendler et al. [34] w dostępnej literaturze brak jest informacji o systematycznych badaniach. W pracy Kucheyev et al. [33] badano akumulację defektów strukturalnych w Al_xGa_{1-x}N (x=0.05 do 0.06) powstałych pod wpływem bombardowania jonowego, ciężkimi jonami w temperaturze pokojowej. Metody analizy to RBS/c oraz HRTEM. Dla wysokich dawek obserwujemy stopnie na krzywej akumulacji defektów na podobnym poziomie, które zasadniczo nie zależą od zawartości Al. W przeciwieństwie do GaN, w Al_xGa_{1-x}N nie obserwujemy zniszczenia powierzchni pod wpływem bombardowania ciężkimi jonami. Badania HRTEM pokazują, że w obu materiałach występują te same typy defektów. Zespół Wendler et al. [34] prowadził badania dotyczące AlN w temperaturze 15 K. Zarówno implantacja jak i pomiar własności materiałów odbywał się w temperaturze 15 K. Defekty jakie powstają w AlN są to defekty punktowe oraz kompleksy defektów punktowych. Jako wiązki analizującej użyto jonów helu o energii 1,4 MeV. AlN był implantowany jonami Ar o energii 200 keV (najwyższa zastosowana dawka wynosiła 5*10¹⁵ at/cm²).

Obecny stan wiedzy odnośnie Al_xGa_{1-x}N jest niewystarczający z punktu widzenia zastosowań technologicznych i może być jedynie traktowany jako wstęp do dalszych badań. Prezentowana praca ma na celu próbę ścisłego powiązania rozkładów defektowych

wytworzonych w badanych kryształach (GaN , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) w wyniku implantacji jonów z powstałymi w jej wyniku naprężeniami. Celem pracy jest próba znalezienia korelacji pomiędzy rozkładami defektów a deformacją sieci. Wiadomo, iż w przypadku GaN powstają naprężenia rozciągające Liu et al. [14]. W przypadku wieloskładnikowych związków III-N brak jest jakichkolwiek danych.

1.2. Cel pracy

Z zaprezentowanego powyżej stanu wiedzy wynika, że azotek galu był w kręgu zainteresowań badaczy od dawna. Prowadzono w tym czasie wiele badań i powstało na jego temat wiele publikacji. Jeśli chodzi o związki $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, obecna wiedza na ich temat jest znacznie uboższa. W tej pracy skupiono się przede wszystkim na zbadaniu mechanizmu defektowania związków $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, transformacji jego struktury, jak również eliminowaniu defektów strukturalnych przy zastosowaniu wygrzewania. Celem tej pracy było poszerzenie wiedzy na temat defektowania oraz eliminacji struktur defektowych kryształów $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ poprzez wygrzewanie.

Zasadnicze nowatorstwo tej pracy polega jednak na sposobie analizy otrzymanych widm eksperymentalnych. Do tej pory metoda analizy widm doświadczalnych RBS/c dla związków $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nie była prawidłowa. Zakładała ona bowiem, że jedynym rodzajem defektów powstałych w procesie bombardowania jonowego są defekty typu przemieszczonych atomów (RDA). To jednak nie jest prawdą, gdyż podczas bombardowania w kryształach powstają także defekty typu zakrzywionych kanałów (BC). Dopiero uwzględnienie w symulacjach obu rodzajów defektów jest prawidłowe i odzwierciedla rzeczywistość. Zastosowanie takiej a nie innej techniki symulacji było możliwe dzięki zastosowaniu komplementarnych metod badawczych. A także użyciu jednej z nich jako bazy wyjściowej dla drugiej. Nie oceniony był również program symulacyjny – Monte Carlo McChasy dający takie możliwości.

Obecne ale i przyszłe możliwości technologiczne oraz perspektywy aplikacyjne struktur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ były podstawą do kontynuacji i rozwijania badań nad tymi związkami w tej pracy.

Zasadniczymi celem pracy jest:

- poznanie mechanizmów tworzenia defektów w wyniku bombardowania jonowego,
- identyfikacja powstałych defektów,
- zbadanie mechanizmu termicznie aktywowanej migracji i transformacji defektów,

- korelacja rozkładów defektowych z profilami odkształceń sieci,
- określenie sposobów usuwania defektów na drodze wygrzewania piecowego,
- zbadanie kinetyki dekompozycji termicznej badanych związków w funkcji ich składu chemicznego i stanu zdefektowania,
- zastosowanie nowatorskiej metody analizy widm RBS/c przy użyciu programu Monte Carlo McChasy z użyciem nowego modelu BC + RDA.

Wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej były przedmiotem następujących publikacji:

- 1) A. Turos, R. Ratajczak, K. Pągowska, A. Stonert, L. Nowicki and P. Caban, *Nitrogen sublattice analysis in III-N compound semiconductors by non-Rutherford He-ion scattering*, Nucl.Instr. and Meth B 266, 1897 (2008).
- 2) A. Stonert, K. Pągowska, R. Ratajczak, P. Caban, W.Strupinski, and A. Turos, *Channeling study of thermal decomposition of III-N compound semiconductors*, Nucl.Instr. and Meth B 266, 1224 (2008).
- 3) K. Pągowska, R. Ratajczak, A. Stonert and A. Turos, *Compositional dependence of damage buildup in Ar-ion bombarded AlGaIn*, Vacuum, 83, 145 (2009).
- 4) A. Turos, R. Ratajczak, K. Pągowska, L. Nowicki, A. Stonert, *Stopping power and energy straggling of channeled He-ions in GaN*, Nucl. Instr. and Meth. B **Vol. 266 (2008) 1897**.
- 5) A. Turos, L. Nowicki, Stonert, K. Pągowska, J. Jagielski, and A. Muecklich, *Monte Carlo simulations of ion channeling in crystals containing extended defects*, Nucl. Instr. and Meth. B 268 (2010) 1718.
- 6) J. Jagielski, L. Thomé, Y. Zhang, A. Turos, L. Nowicki, K. Pągowska, I. Józwik, *Defect studies in ion irradiated AlGaIn*, Nucl. Instr. and Meth. B 268 (2010) 2056.
- 7) A. Turos, R. Ratajczak, K. Pągowska, L. Nowicki, A. Stonert, *Stopping power and energy straggling of channeled He-ions in GaN*, Acta Phys. Pol. A Vol. 120 No. 1 (2011) 163

8) K. Pągowska, R. Ratajczak, A. Stonert, A. Turos, L. Nowicki, A. Mücklich, *RBS/channeling and TEM study of damage buildup in ion bombarded III-N compounds*, Acta Phys. Pol. A Vol. 120 No. 1 (2011) 153

9) M. Wójcik, J. Gaca, E. Wierzbicka, A. Turos, W. Strupiński, P. Caban, N. Sathish, K. Pągowska, *Badanie odkształceń sieci krystalicznej w implantowanej warstwie epitaksjalnej GaN osadzonej metodą MOCVD na podłożu szafirowym o orientacji [001]*, Materiały Elektroniczne T. 39 – 2011 nr 4 (2011) 22-31

Były one także przedstawione na następujących międzynarodowych konferencjach naukowych:

1. XVIII-th International Conference on Ion Beam Analysis, **IBA 2007**, Hyderabad, India, 2007
2. VII-th International Conference Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons, **ION 2008**, Kazimierz Dolny, Poland, 2008
3. XXIII-th International Conference on Atomic Collisions in Solids, **ICACS 2008**, Phalaborwa, South Africa, 2008
4. XIX-th International Conference on Ion Beam Analysis, **IBA 2009**, Cambridge, Great Britain, 2009
5. VIII-th International Conference Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons, **ION 2010**, Kazimierz Dolny, Poland, 2010
6. III-th International Meeting on Recent Developments in the Study of Radiation Effects in Matter, **REM 3**, Gramado, Brazil, 2010
7. XVI Conference on Radiation Effects in Insulators, Beijing, Chiny 2011.
8. V Conference on Radiation Effects in Materials, Kona, USA, 2012.

1.3. Układ pracy

W rozdziale pierwszym znajduje się wprowadzenie do tematu rozprawy oraz streszczenie stanu wiedzy na temat struktur defektowych w azotkach.

W rozdziale drugi zamieszczony został opis teoretyczny procesów oddziaływania jonu bombardującego z ciałem stałym, jak również mechanizmów wytwarzania defektów na

drodze bombardowania jonowego. Pod koniec rozdziału zamieszczono ogólną charakterystykę teoretycznych modeli akumulacji defektów.

W trzecim rozdziale opisano metody analityczne wykorzystane w pracy, dające możliwość wyznaczania podstawowych własności badanych struktur półprzewodnikowych - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

W rozdziale czwartym zamieszczono opis eksperymentu: zarówno opis procesu wzrostu warstw epitaksjalnych, przebieg wygrzewania warstw w atmosferze ochronnej a także opis charakterystyki bombardowania jonowego. Jak również opis układu eksperymentalnego metody RBS/c.

W rozdziale piątym znajduje się opis metody analizy widm energetycznych – opis programu symulacyjnego Monte Carlo – McChasy. A także programu symulacyjnego X_Diffraction służącego do analizy rentgenowskich profili dyfrakcyjnych.

W rozdziale szóstym zamieszczono sposób analizy warstw epitaksjalnych przed implantacją – (virgin).

W rozdziale siódmym opisano przebieg implantacji jonów w warstwach epitaksjalnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Jak również procesy defektowania w temperaturze pokojowej (300 K) w funkcji składu dla związków $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

W rozdziale ósmym znajdują się opisy transformacji defektowych pod wpływem wygrzewania w różnych atmosferach i temperaturach dla związków: GaN, $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ oraz $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$.

W rozdziale dziewiątym opisano podsumowanie otrzymanych rezultatów, przedstawienie wniosków oraz perspektywy dalszych badań.

2. Bombardowanie jonowe

2.1. Procesy strat energii

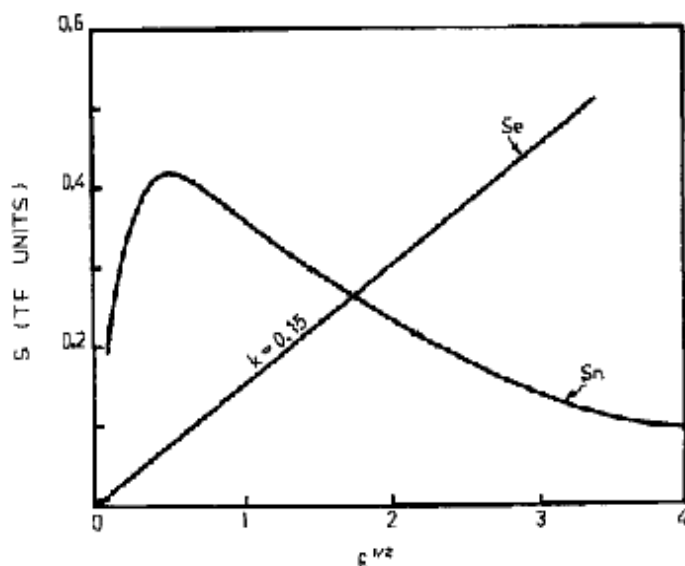
Jon o wysokiej energii przenikając przez ciało stałe traci swoją energię w serii zderzeń z atomami tarczy [35], [36]. Lindhard i współpracownicy przedstawili podstawowe zrozumienie tych problemów w dobrze znanym artykule pod tytułem „Opis atomowych zderzeń” [37]. Opisano tam spowalnianie jonów w dwóch nieskorelowanych procesach. Jednym z nich jest niesprężyste oddziaływanie z elektronami, które prowadzi do wzbudzenia i/lub jonizacji chmury elektronowej. Drugim procesem są elastyczne zderzenia pomiędzy padającym jonem i jądrem tarczy.

Chociaż oba rodzaje oddziaływań mogą wpływać na siebie, okazuje się, że założenie że są one nieskorelowane jest bardzo dobrym przybliżeniem. Zatem całkowita strata energii S , strata energii na jednostkę długość drogi jest dana:

$$S = S_n + S_e, \quad (2.1.1.)$$

gdzie: S_n i S_e są odpowiednio jądrowymi i elektronowymi stratami energii.

Zależność S_n i S_e od energii są pokazane na rysunku 2.1.1.



Rys. 2.1.1. Jądrowe (S_n) i elektronowe (S_e) straty energii.

Współrzędne w jednostkach zredukowanej energii (ε) i zasięgu (ρ) zostały wprowadzone przez Lindharda [37] dla potencjału Thomas-Fermi. Bezwymiarowa energia ma postać:

$$\varepsilon = E \frac{aM_2}{Z_1Z_2e^2(M_1 + M_2)} \quad (2.1.2.)$$

a zasięg:

$$\rho = RN M_2 \frac{4\pi a^2 M_1}{(M_1 + M_2)^2}, \quad (2.1.3.)$$

gdzie: M_1 i M_2 są masami pocisku i atomu tarczy, Z_1 i Z_2 są odpowiednio liczbami atomowymi, E jest energią pocisku, R jest zasięgiem pocisku, a jest promieniem Thomas-Fermi oraz N jest gęstością atomową tarczy.

Zaletą takiego skalowania energii jest możliwość wyrażania S_n poprzez półuniwersalne krzywe dla wszystkich kombinacji Z_1 i Z_2 . Ponadto pozwala to na rozdzielenie bombardowania jonowego na dwa różne obszary: implantacji jonów i mikroanalizy jądrowej.

Widać na rysunku 2.1.1. S_n osiąga maksymalną wartość dla $\varepsilon^{1/2} \cong 0.6$. Obszar implantacji rozciąga się dla $\varepsilon^{1/2} \leq 4$. W tym obszarze ciężkie jony ($Z_1 \geq 4$) poruszają się powoli. W odróżnieniu od S_n elektronowe straty energii S_e nie podlegają skalowaniu Thomasa-Fermiego i nie mogą być przedstawiane jako krzywe uniwersalne. Implantowany region zależy od zakresu energii, S_e zmienia się liniowo z energią pocisku jak pokazano na rysunku 2.1.1. Współczynnik k jest wolnozmienną funkcją M_1 , M_2 i Z_1 , Z_2 . Jak długo $Z_1 < Z_2$, wartość k zawiera się w przedziale 0.14 ± 0.03 . Dla $Z_1 \geq Z_2$ typowe wartości k zmieniają się od 0.1 do 0.3. Zatem zarówno S_n jak i S_e wpływają istotnie na spowalnianie. Elektronowe zdolności hamujące nigdy nie stają się zaniedbywalne w porównaniu z S_n , nawet dla bardzo małych ε . Opis teoretyczny powinien obejmować oba te procesy, przy czym szczególnie ważną rolę odgrywa wybór potencjału oddziaływania [38], [39].

Dla $\varepsilon^{1/2} > 4$ rozciąga się obszar mikroanalizy jądrowej, gdzie dominują elektronowe zdolności hamujące i S_n stanowi jedynie bardzo mały ułamek S_e ($S_n/S_e \approx 10^{-3}$). Ten obszar jest wykorzystywany dla metod jądrowej analizy takiej jak rozpraszanie elastyczne jonów (RBS) i reakcje jądrowe.

Znając straty energii możemy obliczyć całkowitą drogę jonu w tarczy. Składa się ona z wielu małych odcinków w różnych kierunkach. Zasięg R_p jest rzutem całkowitej trajektorii

jonu na kierunek jego padania. Sekwencje zderzeń jądrowych są procesami przypadkowymi: straty energii i długość przebytej drogi dla poszczególnych pocisków zmienia się a ich rozkład jest opisywany funkcją Gaussa. Zatem rozkład koncentracji implantowanych jonów dany jest:

$$N(x) = N_p \exp[-0.5(x - R_p)^2 / \Delta R_p^2],$$

(2.1.4.)

gdzie: $N_p = N_s / (2\pi)^{1/2} \Delta R_p$ jest pikiem koncentracji, N_s jest ilością implantowanych jonów na m^2 , R_p i ΔR_p są odpowiednio: średnimi rzutami oraz odchyleniami standardowymi zasięgu.

Wartości przewidywanych zasięgów i ich odchyłeń standardowych znajdują się w tabeli w pracach [40], [41].

2.2. Przemieszczenia atomowe w przybliżeniu binarnych zderzeń

Straty energii dostarczają dogodnej parametryzacji (opisu) uśrednionego losu padających cząstek. Nie dostarczają jednakże informacji o oddziaływaniach padającej cząstki z materiałem tarczy. Efekty oddziaływania pocisk-atom tarczy są dwojakie: chmura elektronowa atomu tarczy może zostać wzbudzona lub zjonizowana albo może nastąpić nagły przekaz energii kinetycznej.

W przypadku metali pierwszy proces nie wpływa na ośrodek hamujący (tarczę). Jon posiadający energię może przekazać znaczną ilość energii kinetycznej atomom sieci. Przekaz energii T osiąga maksimum podczas czołowego zdarzenia, które jest dane przez wzór:

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E, \quad (2.2.1.)$$

gdzie: M_1 , M_2 są odpowiednio masami zderzającego pocisku i atomu tarczy oraz E jest energią kinetyczną uderzającej cząstki.

Przekaz energii zmniejsza się wraz z maleniem kąta rozpraszania (duży parametr zderzenia) i staje się bardziej wydajny, jeśli M_1 zbliżone jest do M_2 .

Atomy sieci mogą być przemieszczone z ich położeń węzłowych, jeśli dostarczymy pewnej minimalnej ilości energii, która jest nazywana energią progową E_d i zależy to od rodzaju materiału i jego struktury krystalicznej oraz kierunku przemieszczenia [42]. Wartość

25 eV jest generalnie akceptowalna jako dobre przybliżenie E_d , niezależnie od rodzaju materiału i mechanizmu przemieszczania.

Typowe energie tworzonych termicznie wakansów (1 eV) i atomów międzywęzłowych akronim (SIA) (5 eV) są istotnie mniejsze od E_d . Wytworzenie pary Frenkla wymaga większej energii niż generowanie termiczne wakansów i atomów międzywęzłowych. Stabilne pary Frenkla powstają w materiale objętościowym, kiedy elementy tworzące parę są w znacznej odległości od siebie. Wakanse i SIA oddziałują za sobą elastycznie w obrębie kilku stałych sieci. Symulacje komputerowe Gibsona i współpracowników [43] pokazują znaczne oddzielenie składników pary. Jest ono potrzebne dla zapewnienia stabilnej konfiguracji, szczególnie w przypadku gęsto-upakowanych kierunków. Atomy międzywęzłowe otoczone objętością 100 atomów mogą rekombinować z wakansem niezależnie od temperatury. Ten proces nazywany jest rekombinacją spontaniczną.

Atom, który został przemieszczony przez padający jon lub „pierwotny atom wybity” (PKA) ma energię w zakresie od eV do keV . PKA z energią poniżej E_d nie mogą przemieszczać kolejnych atomów i tracą swoją energię w różnych oddziaływaniach, które produkują lokalne podgrzanie sieci. PKA o większej energii przenikają przez sieć wybijając inne atomy z ich położeń węzłowych i opuszczają zdefektowany obszar. Każdy z wtórnych, wybitych atomów może przemieszczać kolejne atomy. Z teoretycznego punktu widzenia jest to zagadnienie wielu ciał, trudne do opisu bez stosowania drastycznych przybliżeń.

Jednym z najczęściej używanych modeli jest model kaskady liniowej. Jest to model zaniedbujący oddziaływanie między wybitymi atomami oraz kolektywnymi wzbudzeniami. Rozbudowana kaskada jest rozważana jako łańcuch niezależnych zderzeń dwóch ciał między zderzającymi i nieruchomymi atomami. Zakłada się, że biorące udział w zderzeniu atomy poruszają się swobodnie między zderzeniami.

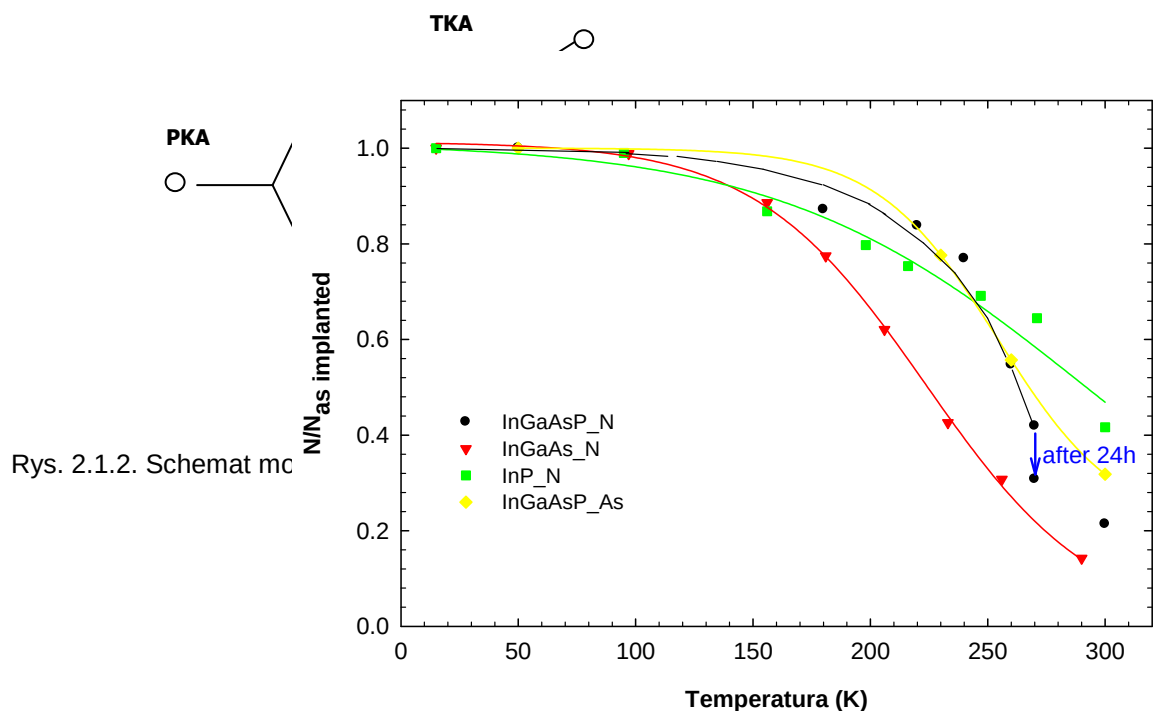
Model Kinchina-Pease [44] jest najprostszą wersją modelu kaskady liniowej, zakładający, że atomy są twardymi kulami o tych samych masach. Energia uderzającego pocisku jest przekazywana do PKA, który potem dzieli energię w jednakowych porcjach między następne atomy biorące udział w zderzeniu. Zatem, kaskada zderzeń składa się z łańcucha zdarzeń, w których ilość przemieszczonych atomów jest podwajana w każdym kroku, tak więc energia kinetyczna przemieszczonych atomów w każdej następnej generacji zmniejsza się do połowy. Ciąg kolizji jest przerywany po n krokach, kiedy energia E/n staje się mniejsza niż $2E_d$. Zgodnie z modelem Kinchina-Pease wyróżniamy cztery różne obszary zależnie od energii PKA. Ilość przemieszczonych atomów N_d wynosi:

- a) $N_d = 0$ dla $E < E_d$, przekaz energii poniżej energii progowej.
- b) $N_d = 1$ dla $E_d \leq E < 2E_d$, gdy atom sieci otrzyma energię większą niż E_d będzie przemieszczony, podczas gdy padający atom którego energia jest mniejsza niż E_d wpadnie do właśnie wytworzonej luki. W rezultacie obserwujemy przemieszczanie atomów sieci.
- c) $N_d = E/2E_d$ dla $2E_d \leq E < E_1$, kaskada przemieszczeń rozwija się aż do momentu kiedy energia kolejnych generacji przemieszczonych atomów zmniejszy się do energii z obszaru b).
- d) $N_d = E_1/2E_d$ dla $E > E_1$, gdy ich energia jest powyżej E_1 jest ona tracona tylko na wzbudzenia elektronowe i nie powoduje przemieszczeń atomowych. W pierwszym przybliżeniu $E_1 = M_1 \text{ keV}$.

Model Kinchina-Pease jest modelem bardzo uproszczonym (rys. 2.1.2.). W rzeczywistości nie ma ograniczeń, co do wartości E_d , $2E_d$ i E_1 . Ponadto, zderzenia atomowe nie są zderzeniami twardych kul a elektronowe straty energii są istotne nawet dla niskich energii. Realistyczna ilość par Frenkla generowanych w kaskadzie jest dana przez zmodyfikowany wzór Kinchina-Pease [45]

$$N_d = \kappa(E - Q)/2E_d \quad (2.2.2.)$$

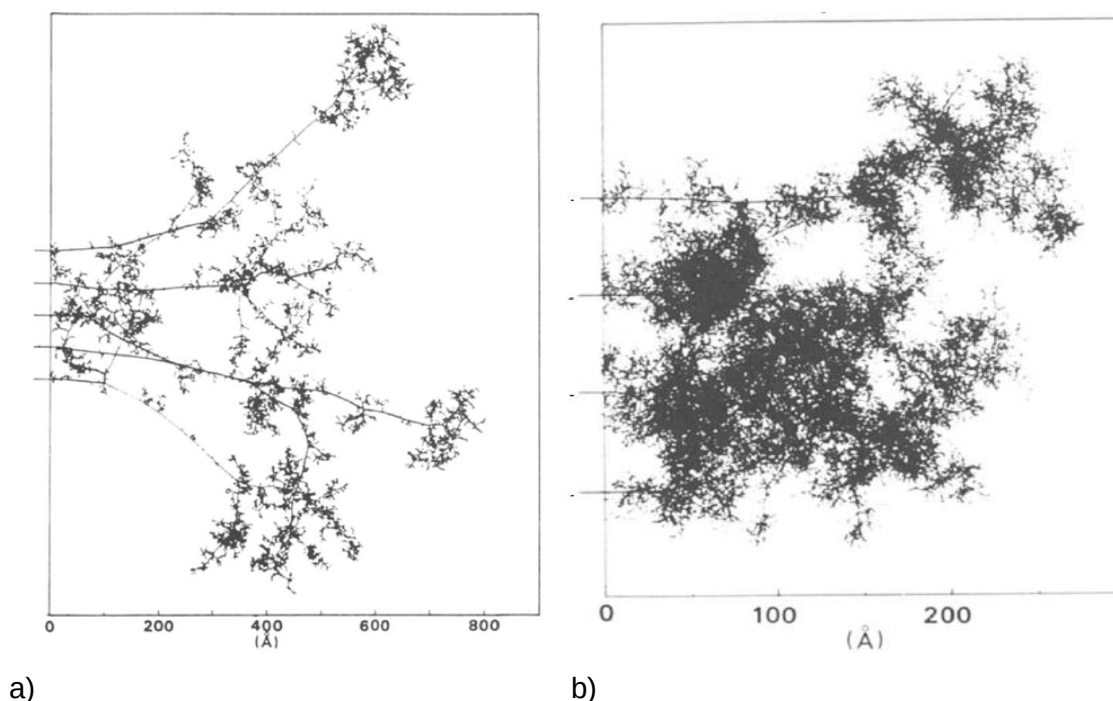
dla $E - Q > 2E_d$, gdzie Q jest całkowitą stratą energii użytą na wzbudzenie elektronu zaś κ jest współczynnikiem korekcyjnym. Robinson oraz Torres [46] postulują wartość $\kappa = 0.8$, niezależną od energii i tarczy. W celu poznania szczegółów dotyczących przestrzennych rozkładów kaskad przemieszczeń, niezbędne są symulacje komputerowe.



2.3. Kaskady zderzeniowe o dużej gęstości

Mając do czynienia z symulacjami komputerowymi modelu kaskad liniowych stawiamy pytanie, jakie mają one odzwierciedlenie w rzeczywistości. Mając do czynienia z symulacjami komputerowymi modelu kaskad liniowych stawiamy pytanie, jakie mają one odzwierciedlenie w rzeczywistości.

Sigmund [47] definiował liniowe i nieliniowe kaskady zderzeniowe poprzez przestrzenną gęstość atomów przemieszczonych przez pocisk. Dla kaskad nieliniowych gęstość przemieszczonych atomów jest duża, dlatego nie można pominąć oddziaływań między wybitymi atomami. Takie zderzenia nie są rozważane w przybliżeniu kaskad liniowych. Typowa kaskada nieliniowa jest pokazana na rysunku 2.1.3. b), dla przypadku ciężkich jonów o małej prędkości, uderzających w ciężką tarczę.



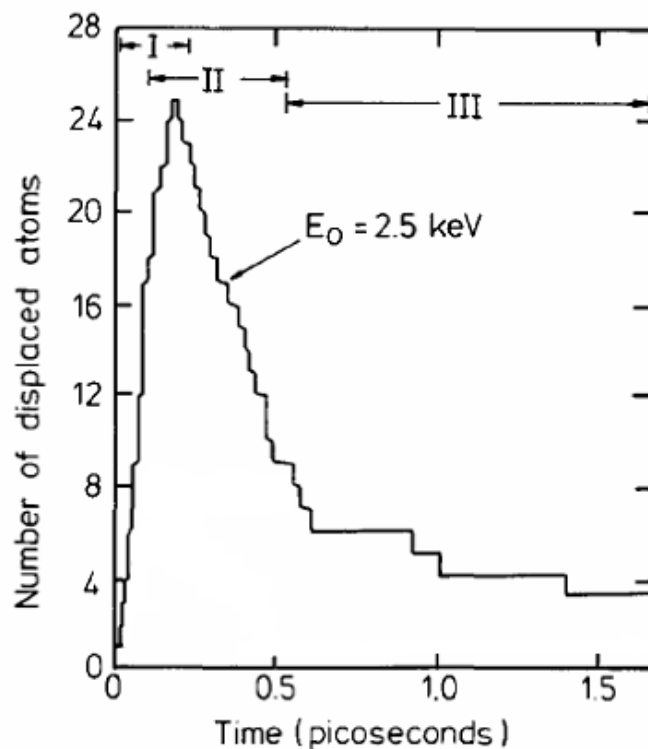
Rys. 2.1.3.

- a) Kaskada zderzeniowa produkowana przez 100 keV jony Ar padające na tarczę Cu – rzadka kaskada. [48]
- b) Kaskada zderzeniowa produkowana przez 100 keV jony Au padające na tarczę Au – gęsta kaskada. [48]

Na początku zderzenia [49], można je traktować jako zderzenie dwóch ciał. Wraz z upływem czasu, zmniejszającą się energią kaskady (poniżej kilkuset eV) przybliżenie modelu zderzeń binarnych przestaje być odpowiednie i zderzenia wielociałowe stają się istotne. Zatem każda kaskada staje się nieliniową, wyjątkiem jest taka, która została wywołana przez lekkie jony.

Mikroskopowe zrozumienie oddziaływań wielu ciał a także wydarzeń mających miejsce w fazie relaksacji uzyskujemy poprzez symulacje komputerowe opisujące cały kryształ oraz końcowy etap kaskady. Metodę dynamiki molekularnej zapoczątkował Vineyard i współpracownicy [43]. Symulacja zaczyna się od jednego atomu posiadającego energię kinetyczną oraz kierunek ruchu i pozostałych atomów sieci w spoczynku. Klasyczne równanie ruchu dla zbioru atomów opisywało zmienne w czasie, przekaz energii sąsiadom, rozproszenie energii kinetycznej oraz relaksację atomów w kryształ w nowym obszarze zniszczeń. W symulacjach Guinan i Kinney używających modelu dynamiki molekularnej [49], można wyróżnić trzy fazy (Rys. 2.1.4.):

- 1) faza przemieszczeń, trwająca w przybliżeniu 10^{-13} s. W tym czasie ilość przemieszczonych atomów wzrasta gwałtownie i jest jako energia PKA przekazywana między kolejne generacje atomów wybitych aż ich energia spadnie poniżej kilku eV i atomy nie mogą dłużej opuszczać swoich miejsc sieciowych.
- 2) faza relaksacji, trwająca w przybliżeniu 5×10^{-13} s. Po wygaśnięciu fazy I obszar kaskady jest mocno wzbudzony i występuje duża koncentracja defektów. Spontaniczna rekombinacja bliskich par staje się ważna, zachowane defekty zajmują miejsce w równowagowym położeniu a także powstaje lokalne minimum. Rekombinacja może mieć miejsce tak szybko jak tylko SIA zostanie zatrzymany, zatem faza II zaczyna się przed końcem fazy I.
- 3) faza chłodzenia, trwająca w przybliżeniu $(1-10) \times 10^{-12}$ s. Na końcu fazy relaksacji pojawiają się duże naprężenia a także wzbudzenia sieci. Ilość przemieszczonych atomów dalej spada i w rezultacie rekombinacja jest wspierana przez ruch dyfuzyjny. Ten obszar kaskady jest często nazywany termiczną szpilką. Na końcu tej fazy obszar kaskady pozostaje w termicznej równowadze wraz z otoczeniem.



Rys. 2.1.4. Rozbudowa kaskady zderzeniowej w czasie wyprodukowanej przez PKAs o energii 2,5 keV.

W pewnym stopniu dobrym przybliżeniem fazy przemieszczeń jest model binarnych zderzeń. Sigmund [50] pokazuje rozkład energii wtórnych, rozproszonych atomów odrzutu przybliżonych jako $1/E^2$, zatem faza I charakteryzuje się małą ilością wysokoenergetycznych atomów odrzutu i wielu niskoenergetycznych. Gdy energia spadnie poniżej kilkuset eV do analiz stosuje się dynamikę molekularną. Obliczenia dynamiki molekularnej wskazują, że większość przemieszczeń ma miejsce przez zamianę w czasie zderzeń z niską energią wybicia, początkiem łańcucha staje się wakans i obserwujemy transport nadmiaru atomów na koniec łańcucha. Taki twór nazwany jest otwartym łańcuchem. Transport międzywęzłowy odbywa się na ograniczonych odległościach na końcu fazy I. Możemy dostać różny rozkład przestrzenny atomów międzywęzłowych i wakansów. Na końcu obserwujemy otoczkę z atomów międzywęzłowych. Zakończenie fazy przemieszczania obserwujemy, gdy ilość par Frenkla osiąga maksimum i zaczyna się zmniejszać jako rezultat rekombinacji termicznej defektów. Na końcu fazy drugiej ilość par Frenkla zgadza się z przewidywaniem modelu Kinchana-Pease.

Na końcu fazy relaksacji znaczną część pozostałych defektów rekombinuje, a następnie migruje podczas fazy chłodzenia.

Jeśli deponowana energia na atom jest większa niż energia kohezji i ma wartość około 1 eV/atom, to w tym obszarze, temperatura powoduje, że struktura materiału może być przegrzana lub stopiona. Ochłodzenie obszaru odbywa się poprzez transport ciepła po sieci.

Obliczony czas chłodzenia jest rzędu 10^{-11} s i jest on rzędu czasu chłodzenia kaskady w przybliżeniu obliczeń dynamiki molekularnych zderzeń.

2.4. Struktury defektowe wytwarzane przez kaskady zderzeniowe

W końcu fazy relaksacji kaskady tworzoną bogate w wakanse obszary otoczone atomami międzywęzłowymi. Badania prowadzone przez Pramanika i Seidmana [51] przy użyciu mikroskopu polowego ujawniają rdzeń kaskady obejmujący dużą ilość wakansów, z których wiele zajmuje miejsca najbliższych sąsiadów. Ta duża koncentracja wakansów jest źródłem dużej siły napędowej dla aglomeracji w konfiguracji o mniejszej energii swobodnej. Jest oczywiste, że podczas fazy chłodzenia kaskady aglomeracje wakansów mogą łączyć się i tworzyć większe skupiska.

Przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego zbadano morfologię tych aglomeratów, to znaczy trójwymiarowych dziur, pętli dyslokacyjnych lub czworościennych błędów ułożenia [52], [53]. Zaobserwowano, że w wielu przypadkach występują obszary bogate w wakanse, które często w celu zmniejszenia energii swobodnej przeobrażają się w zdefektowane pętle dyslokacyjne. Jak proces zapadania się kaskad zależy od masy jonu? Przy stałej energii padającego jonu a przy rosnącej masie pocisku obserwujemy rosnącą ilość zapadających się kaskad. Taka zależność od masy jonu nie może być przypisana różnicom ilości wyprodukowanych defektów, ponieważ liczba par Frenkla dla stałej energii początkowej jest taka sama. Uważa się, że przyczyną wzrostu liczby zapadających się kaskad w funkcji masy jest wzrost przesycenia w wakanse. Głównym czynnikiem, który zmienia się wraz ze wzrastającą masą jonu przy stałej energii jest rozmiar kaskady. Dla ciężkich jonów kaskada staje się bardziej zwarta w wyniku, czego wzrasta gęstość energii i koncentracja defektów. Zapadaniu kaskady przeciwstawia się energetyczna bariera, dopóki nie zostanie ona pokonana kaskada nie może się zapaść. Wysokość tej bariery zależy od energii tworzenia błędów ułożenia i energii powierzchniowej. Kiedy kaskada staje się bardziej zwarta, wzrasta przesycenia wakansów i w rezultacie powstaje większa siła napędowa dla jej zapadania, zatem prawdopodobieństwo tworzenia pętli rośnie. Krytyczna wartość koncentracji wakansów jest w przybliżeniu pomiędzy (0.5 do 1) %.

Koncentracja wakansów może lokalnie wzrastać, kiedy dwie lub więcej kaskad przekrywa się przestrzennie [54]. Zatem dla jonu o średniej masie, pętle dyslokacji tworzą się nie przez bezpośrednie zapadanie się poszczególnych kaskad, ale w wyniku oddziaływania obszarów zubożonych kolejnych kaskad. Średnio od (1-10) % produkowanych pętli dyslokacji tworzonych jest w wyniku zapadania rdzeni kaskad. Zjawisko to było obserwowane przy pomocy mikroskopu typu TEM.

Podczas analizy procesu zapadania pojawia się podstawowe pytanie czy tworząca się pętla jest procesem nukleacji i wzrostu w wyniku dyfuzji czy też bezdyfuzyjnej transformacji niestabilnego obszaru zubożenia.

Symulacje przy użyciu dynamiki molekularnej wykonane przez Kapinosa i Platonova [55] sugerują, że pętla mogą być wytwarzane przez migrujące defekty przyjmując, że energia aktywacji dla migrujących wakansów podczas fazy chłodzenia kaskady jest znacznie niższa niż dla dyfuzji objętościowej. Wynika z faktu wzrostu wewnętrznego ciśnienia spowodowanego elastyczną reakcją ośrodka wywołaną rozszerzaniem termicznym nagrzanego obszaru. W konsekwencji tego następuje obniżenie efektywnej temperatury topnienia proporcjonalnie do przesycenia wakansów. Migracja małych klastrów wakansowych (dwu- i trójwakansowych), które zachodzą z energią aktywacji mniejszą niż dla monowakansów może odgrywać ważną rolę. Migracja wakansów w fazie chłodzenia nie jest termicznie aktywowana to znaczy jest niezależna od temperatury sieci (otoczenia).

2.5. Rozważane modele akumulacji defektów

2.5.1. Model Gibbonsa i jego ewolucja

Wiele współczesnych metod doświadczalnych daje możliwość ujawniania zmian strukturalnych powstających w kryształach jako wynik bombardowania jonowego. Należą do nich między innymi metody, jakich używano do celów tej pracy: RBS/c, HRTEM oraz HRXRD. Do interpretacji a także opisu ilościowego obserwowanych zniszczeń służą modele teoretyczne, które opisują proces akumulacji defektów w funkcji dawki bądź innego interesującego parametru [56]. Najogólniejszy a zarazem pierwszy model zaproponował Gibbons [57]. Model ten opisany jest równaniem:

$$f_d = f_d(\infty) \left[1 - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\sigma \cdot \Phi)^k}{k!} \exp(\sigma \cdot x) \right] \quad (2.5.1.1.)$$

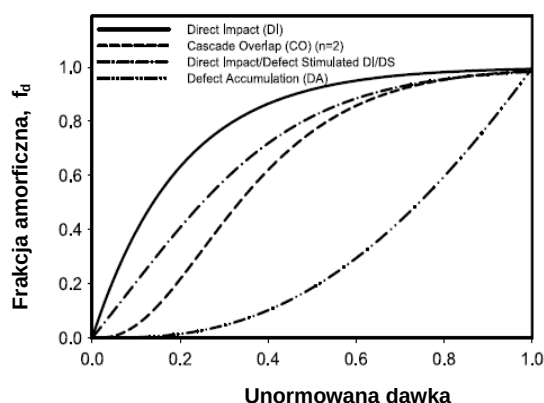
gdzie:

f_d – oznacza unormowaną wartość liczby kumulowanych defektów, $f_d(\infty)$ – jest określoną wartością f_d w nasyceniu dla bardzo dużych dawek (gdy $f_d=1$ to bombardowanie jonowe prowadzi do amorfizacji warstwy), σ – jest przekrojem czynnym na defektowanie, Φ – oznacza strumień jonów, zaś n – jest liczbą zderzeń niezbędnych do wytworzenia trwałego defektu w materiale.

Głównym parametrem w modelu Gibbonsa jest n . Kolejne pochodne modele teoretyczne kształtowały się w zależności od wartości parametru n , ich przebieg jest pokazany na

rysunku (2.5.1.1). Gdy $n=1$ mamy doczynienia z *modelem bezpośredniego tworzenia defektów (direct impact - DI)*. W rozważanym modelu zakłada się, że każdy padający jon tworzy trwałe zniszczenia w danej objętości materiału tarczy. Proces akumulacji defektów określa natomiast prawdopodobieństwo, że jon po jednokrotnym zderzeniu z atomem trafia w obszar niezniszczony bombardowanego materiału.

Gdy rozwiążemy równanie (2.5.1.1.) dla przypadku $n \gg 1$ wówczas mamy doczynienia z *modelem tworzenia defektów w wyniku akumulacji uszkodzeń (damage accumulation - DA)*. Rozważając taki model przyjmuje się, że wzrost ilości defektów jest skutkiem wielokrotnych zderzeń jonu padającego z atomami tarczy w tej samej objętości materiału. Oba opisane powyżej przypadki są przykładem jednostopniowego procesu akumulacji defektów. Przedstawione na rysunku (2.5.1.1.) krzywe opisuje funkcja eksponencjalnego wzrostu aż do osiągnięcia nasycenia. Poziom nasycenia nie zależy od typu defektu spowodowanego bombardowaniem.



Rys. (2.5.1.1) Modele akumulacji defektów – wybrane.

Od czasu pojawienia się pierwszego modelu powstało wiele innych modeli [58] przewidujących bardziej skomplikowane kształty krzywych akumulacji defektów. Jednak były to kombinacje DI oraz DA uwzględniające dodatkowe procesy między innymi: nakładanie się kaskad wybiciowych (***cascade overlap - CO***), powstawanie struktur defektowych na granicy obszaru uszkodzonego (***interface controlled - IC***) oraz tworzenie struktur defektowych w wyniku transformacji defektowych (***defect-stimulated - DS***). Na rysunku (2.5.1.1.) przedstawiono niektóre z omówionych powyżej modeli. Po analizie rysunku (2.5.1.1.) można zaobserwować, że wszystkie prezentowane modele zakładają jednostopniowy proces akumulacji defektów aż do momentu osiągnięcia amorfizacji. Wynika to z założenia, że procesu akumulacji defektów zachodzi jednocześnie z początkiem procesu bombardowania jonowego. Prezentowane modele oparte są na założeniu, że w procesie akumulacji defektów mamy do czynienia tylko z defektami prostymi albo klastrami amorficznymi. Jednak jak pokazują wyniki doświadczalne, dla wielu materiałów proces narastania defektów jest

procesem wielostopniowy [59],[60],[61],[62]. Inną wadą omawianych powyżej modeli jest założenie, że procesy defektowania mają miejsce jedynie w obszarze, rozwinęcia się kaskady. To z kolei mogłoby sugerować, że proces akumulacji defektów nie powinien zależeć od makroskopowych właściwości materiałów. Jednak z obserwacji wynika, że zależy silnie od własności, takich jak grubość próbki czy wielkość ziarna.

2.5.2. Model MSDA

Nazwa modelu MSDA [56],[63],[64] pochodzi od angielskich słów: MultiStep Damage Accumulation, które można przetłumaczyć w sposób następujący jako model wielokrokowego tworzenia defektów w wyniku akumulacji uszkodzeń. Jest to model teoretyczny opisujący proces akumulacji defektów w funkcji deponowanej dawki jonów bombardujących. Zakłada on, że proces akumulacji defektów jest skutkiem występujących po sobie kolejnych przeobrażeń struktur defektowych. Każdy następny etap ma miejsce, gdy zdeponowana pod postacią defektów energia przekroczy pewną wartość krytyczną. Gdy zostanie osiągnięta wielkość krytyczna obecna struktura defektowa bombardowanego materiału ulega destabilizacji i to staje się energetycznie niekorzystna. To właśnie jest przyczyną przejścia do kolejnego etapu, w który dominuje inny typ defektów. Jeśli chodzi o energię swobodną kryształu zawierającego struktury defektowe to jest ona zawsze wyższa od energii dla doskonałego kryształu. Jednak zawsze jest tak, że pomiędzy różnymi ewentualnymi strukturami defektowymi dla jednej z nich energia swobodna kryształu jest niższa niż innych. Z tego dostajemy założenie, że każdy padający jon wywołuje transformacje struktur defektowych do takiej konfiguracji, która będzie na danym etapie najbardziej korzystna energetycznie. A więc aby symulować transformacje mające miejsce w próbce danego materiału, wystarczy eksperymentalnie wyłonić te etapy i określić najważniejszy w danym momencie typ defektu.

Proces akumulacji defektów w modelu MSDA jest opisany następującym wzorem:

$$f_d = f_{d,m}^{sat} G[1 - \exp(-\sigma_m(\Phi - \Phi_m))] + \sum_{i=1}^{m-1} \left\{ f_{d,i}^{sat} G[1 - \exp(-\sigma_i(\Phi - \Phi_i))] * \prod_{k=1}^{i-1} G[1 - \exp(-\sigma_{i+1}(\Phi - \Phi_{i+1}))] \right\} \quad (2.5.2.1.)$$

gdzie:

$f_{d,m}^{sat}$ – oznacza poziom zniszczeń w nasyceniu dla m -tego progu.

gdy $f_{d,m}^{sat} = 1$ to poziom amorfizacji warstwy został osiągnięty w m krokach,

Φ – oznacza dawkę bombardujących jonów,

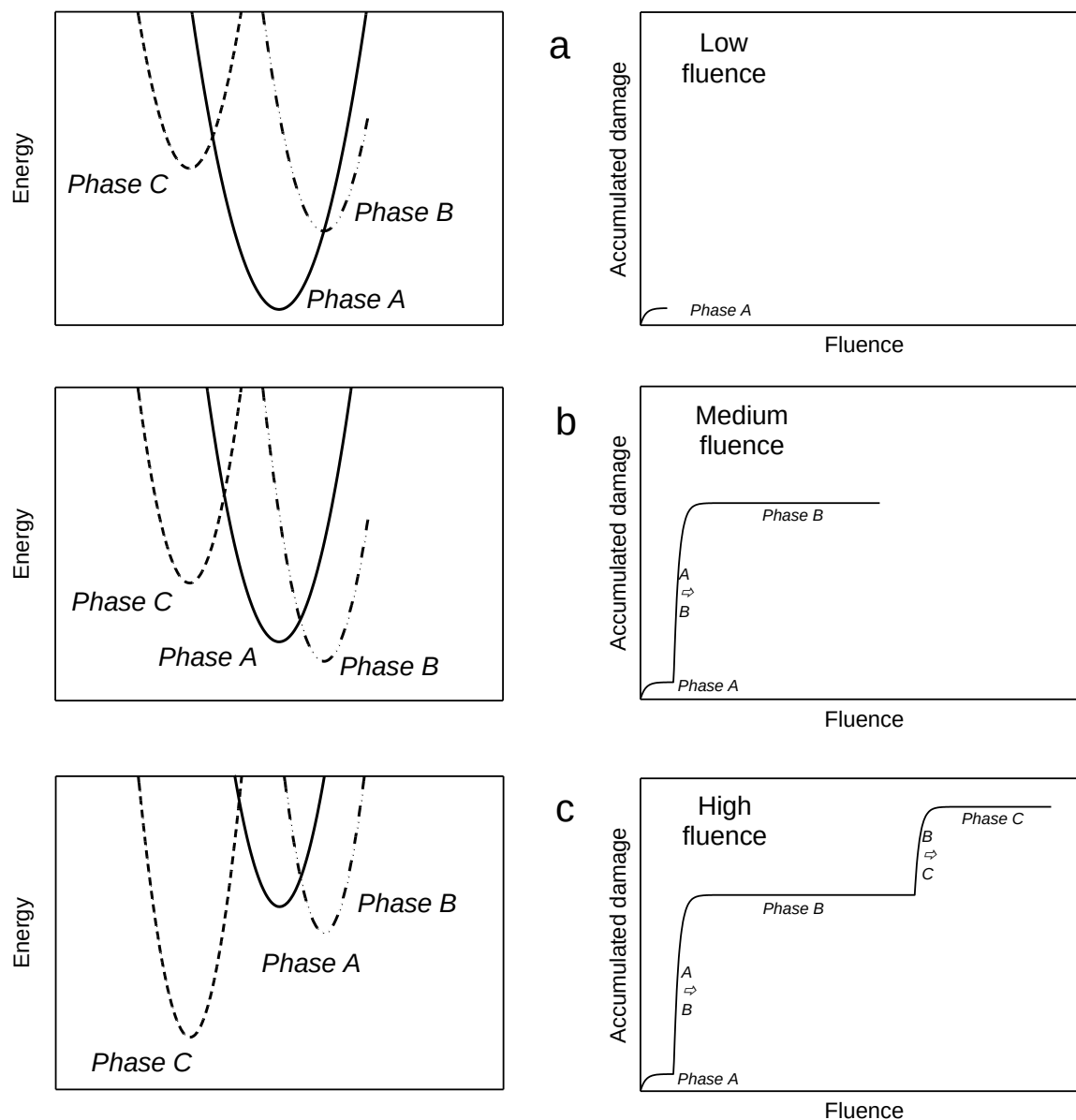
σ – oznacza przekrój czynny na formowanie danej struktury defektowej,

m – oznacza liczbę kroków niezbędnych do przejścia pełnej sekwencji przemian prowadzących do akumulacji defektów,

G – oznacza funkcję, która ujemnym wartościom argumentu przypisuje wartość 0, zaś argumenty o wartościach dodatnich pozostawia bez zmian.

Z powyższego wzoru wynika, że każdy próg aż do nasycenia opisuje funkcja eksponencjalnego wzrostu. We wzorze (2.5.2.1.) występuje także człon opisujący eksponencjalny zanik struktury defektowej jednego rodzaju w trakcie transformacji na następny etap transformacji. Ten model opisuje drogę całkowitej transformacji od doskonałego kryształu do całkowitej amorfizacji. Każdy etap jest opisywany przez jeden mechanizm defektowania kontrolowany przez parametr σ . Jeśli chodzi o różnice w równaniach opisujących proces akumulacji defektów w modelu MSDA i wcześniejszych modelach opartych na modelu Gibbonsa dotyczą parametrów m i n a także opisu przebiegu zmienności f_d . Parametry n i m mają inne znaczenie w obu modelach. Jeśli chodzi o parametr f_d w modelu MSDA nie zmienia się z Φ lecz $(\Phi - \Phi_0)$. Ta różnica pokazuje, że w modelu MSDA proces akumulacji defektów w funkcji deponowanej dawki może być procesem wieloetapowy.

Schemat działania modelu MSDA



Rys. 2.5.2.1 Schemat działania modelu MSDA.

Podczas bombardowania jonowego mamy do czynienia z transformacjami struktury w bombardowanych kryształach. W bombardowanym azotku galu GaN obserwujemy trzy fazy. Te procesy mogą być interpretowane w ramach modelu MSDA. Na początku fazy A kryształ ma najniższą energię swobodną. Podczas bombardowania jonowego swobodna energia w fazie B staje się niższa niż w fazie A i to staje się siłą napędową do transformacji A→B. Wraz z rosnącą dawką jonów sytuacja powtarza się dla fazy C i to prowadzi do transformacji z fazy B do fazy C. W ten sposób można wytłumaczyć obserwowaną w kryształach GaN trzystopniową krzywą akumulacji defektów.

3. Podstawy metod analitycznych wykorzystywanych w pracy

Ze względu na bardzo skomplikowany charakter procesów zachodzących podczas bombardowania jonowego a także następnie obróbki termicznej wybór odpowiednich metod mikroanalizy strukturalnej oraz morfologicznej miał duże znaczenie. Po przeanalizowaniu ograniczeń poszczególnych dostępnych metod badawczych, dokonano wyboru tych z nich które się uzupełniają oraz pozwalają na wszechstronną analizę badanych próbek.

Decydujące znaczenie dla powodzenia realizacji założeń rozprawy miał wybór właściwej metody analizy zniszczeń. Niezbędna była możliwość ilościowego wyznaczania koncentracji defektów w funkcji głębokości (tzw. profili głębokościowych) oraz identyfikacja ich rodzaju. Ze względu na fakt, że typowe koncentracje defektów przekraczają znacznie 1% at. i sięgają aż do pełnej amorfizacji struktury typowe metody spektroskopii ciała stałego (metody optyczne, spektrometria ramanowska) czy też topografia lub dyfraktometria rentgenowska dają wyniki trudne do interpretacji. Natomiast transmisyjna mikroskopia elektronowa jest metodą niszczącą a co za tym idzie uniemożliwia powtórne użycie badanych próbek np. w celu wygrzewania. I co nie jest bez znaczenia preparatyka próbek jest wysoce pracochłonna. Wszystkie te czynniki powodują, że HRTEM nie nadaje się do analizy dużej ilości próbek.

Te argumenty zdecydowały o tym, że postanowiono oprzeć się głównie na metodzie Rutherfordowskiego rozpraszania jonów wstecz (Rutherford Backscattering Spectroscopy – RBS). Zaś dzięki zastosowaniu techniki kanałowania jonów możliwa była identyfikacja defektów oraz ilościowa analiza ich rozkładów głębokościowych.

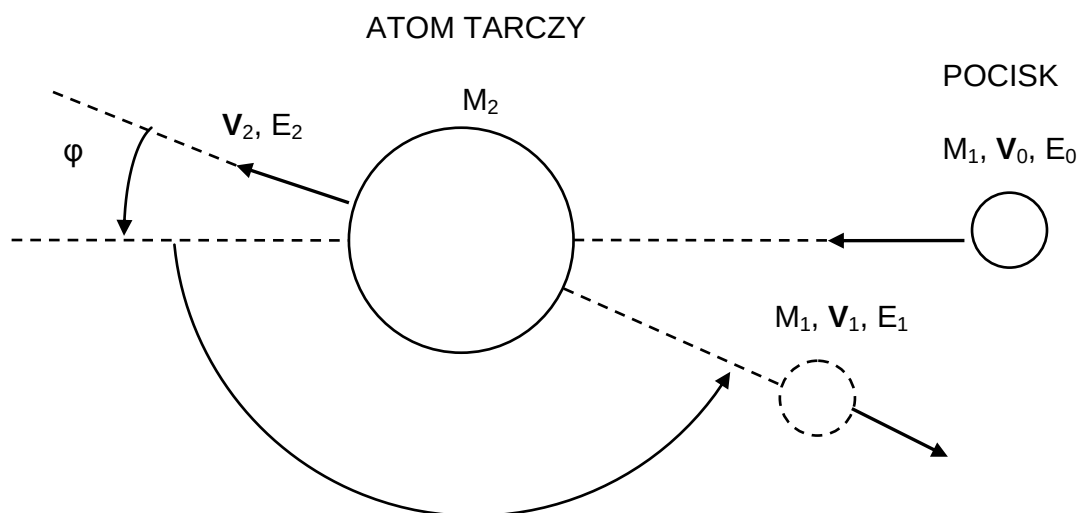
3.1. Rozpraszanie elastyczne jonów

(Rutherford Backscattering Spectroscopy - RBS)

Metoda RBS jest powszechnie stosowana na świecie do badania zjawisk zachodzących w warstwach powierzchniowych ciała stałego. Mimo, że podstawy RBS oraz kanałowania jonów (RBS/c) są znane od wielu dziesięcioleci metodyka pomiarów jest wciąż udoskonalana oraz dostosowywana do konkretnych celów badawczych. Niewątpliwie do jej zalet należą następujące własności: jest to metoda nieniszcząca a czas pojedynczego pomiaru wynosi ok. 30 min. Jednym z najistotniejszych zagadnień jest umiejętność prawidłowej analizy danych doświadczalnych to znaczy otrzymanych z pomiaru widm energetycznych rozproszonych cząstek.

3.1.1. Podstawy teoretyczne metody

W analizach metodą RBS [67] bardzo ważna jest informacja, jaką energię (w układzie laboratoryjnym) ma cząstka po elastycznym zderzeniu z atomem tarczy.



Rys. 3.1.1 Schematyczne przedstawienie zderzenia sprężystego dwóch cząstek.

Podczas elastycznego zderzenia poruszającej się cząstki z nieruchomym atomem tarczy traci ona na jego korzyść część swojej energii. Miarą straty energii jest współczynnik kinematyczny K. Jest on stosunkiem energii E_1 cząstki po zderzeniu do energii E_0 przed zderzeniem:

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (3.1.1.)$$

Gdy M_1 i M_2 to odpowiednio masy cząstki pocisku i atomu tarczy, przy założeniu $M_1 \leq M_2$ oraz θ kąt rozproszenia (w układzie laboratoryjnym), to współczynnik kinematyczny ma wtedy postać:

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2, \quad (3.1.2.)$$

Zależy on tylko od stosunku mas: cząstki pocisku i atomu tarczy oraz od kąta rozproszenia. Masę atomu tarczy można wyznaczyć mierząc energię cząstki po rozproszeniu, przy określonej masie M_1 , energii E_0 oraz ustalonym kącie θ . Ta zależność daje metodzie RBS możliwość identyfikacji pierwiastków wchodzących w skład badanej tarczy.

Miarą prawdopodobieństwa rozproszenia cząstki pocisku o energii E_0 i ładunku Z_1e na atomie tarczy o ładunku Z_2e pod kątem θ w kąt bryłowy $d\Omega$ jest różniczkowy przekrój czynny. W układzie środka masy jest on wyrażony wzorem Rutherforda [68]. Natomiast po transformacji do układu laboratoryjnego wzorem Darwina [69]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - (\kappa \sin \theta)^2} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - (\kappa \sin \theta)^2}} \quad (3.1.3.)$$

We wzorze (3.1.3.) zastosowano następujące oznaczenia: ϵ_0 jest przenikalnością dielektryczną próżni, κ jest stosunkiem mas: cząstki pocisku i atomu tarczy. Wzór ten ma zastosowanie dla energii cząstki pocisku mniejszej niż wysokość bariery kulombowskiej.

3.1.2. Straty energii

Jony przechodząc przez materię tracą swoją energię. Straty te zależą od rodzaju oddziaływania jonów z jądrami i elektronami atomów ośrodka (tarczy).

Dla obszaru energetycznego kilku MeV dla He^+ głównym mechanizmem strat energii podczas przechodzenia jonu przez ciało stałe jest hamowanie jonizacyjne. Jon traci energię kinetyczną na wzbudzanie i jonizację atomów ośrodka, przez który przechodzi. Ze względu na to, że promienie jąder atomowych są małe w porównaniu z rozmiarami atomów, więc rozpraszanie na jądрах występuje dużo rzadziej w porównaniu z oddziaływaniami z elektronami. W pierwszym przybliżeniu przy analizie strat energii można zaniedbać wpływ oddziaływań jądrowych jako procesu drugiego rzędu.

Mikroskopowo straty energii na wzbudzenia i jonizację ośrodka mają miejsce w procesach dyskretnych. Makroskopowo z dobrym przybliżeniem można uznać, że poruszające się jony tracą energię w sposób ciągły.

Strata energii na jednostkę drogi to znaczy ilość energii ΔE na jednostkę przebytej drogi Δx można opisać wzorem (3.1.4). Zależy ona od rodzaju cząstki, gęstości i składu materiału tarczy oraz prędkości (energii) cząstki:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E) \quad (3.1.4.)$$

Energia jaką traci jon na jednostkę drogi nazywana zdolnością hamującą. Opisuje ona ilość energii traconej przez cząstkę o dużej prędkości, gdy ta mija na swej drodze chmury elektronowe atomów. Wielkość tę należy traktować jako uśrednienie po wszystkich możliwych procesach strat energii, jakie są aktywowane przez cząstkę na jej drodze w materiale tarczy. Można przyjąć założenie, że jest to suma niezależnych wkładów od każdego atomu eksponowanego na wiązkę. Wielkością która dobrze to opisuje jest atomowa zdolność hamująca ε (stopping cross section):

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (3.1.5.)$$

Gdzie: N jest koncentracją atomów ośrodka (at/cm³). Wielkość ta jest niezależna od sposobu upakowania atomów w materiale tarczy.

Na straty energii wynikające z oddziaływań elektronowych składają się dwa procesy, których wkład jest prawie równy: bliskie oddziaływania z dużym przekazem pędu, kiedy jony wnikają w obszar powłok elektronowych. A także oddziaływania dalekie, z małym przekazem pędu, gdy jony pozostają na zewnątrz obszaru powłok elektronowych. Procesy te przedstawione jako suma tych wkładów opisuje wzór Bethe-Blocha [70]

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 n}{M_1 v^2} \ln \frac{2M_1 v^2}{I} \quad (3.1.6.)$$

Gdzie $n=NZ_2$, I – średni potencjał jonizacji atomów ośrodka (wynosi on średnio $10Z_2$ w eV). Wzór ten jest wzorem uproszczonym, który nie uwzględnia poprawek relatywistycznych dla jonów o bardzo dużych energiach, a także poprawek wynikających z dużej energii wiązania elektronów na najbardziej wewnętrznych powłokach.

W praktyce do obliczeń strat energii w materiałach stosuje się empiryczne formuły i tablice współczynników zaproponowane przez Zieglera [71].

Gdy tarcze złożone są z więcej niż jednego pierwiastka straty energii są sumą strat dla poszczególnych składników z uwzględnieniem ich wagi. Zasada ta jest zasadą addytywności atomowych zdolności hamujących zwana regułą Bragga. Atomowa zdolność

hamująca ε^{AmBn} dla cząsteczek związku A_mB_n lub mieszaniny atomów A i B w stosunku m:n jest opisana za pomocą wzoru:

$$\varepsilon^{A_mB_n} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (3.1.7.)$$

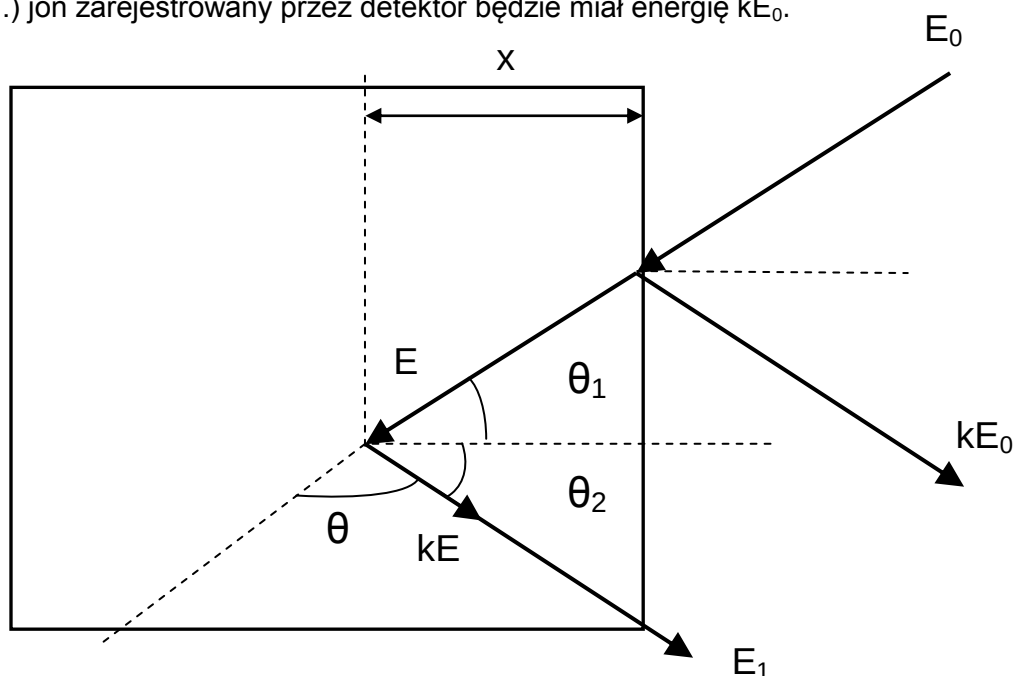
Gdzie: ε^A i ε^B są odpowiednio atomowymi zdolnościami hamującymi poszczególnych składników.

Wówczas zdolność hamująca materiału jest opisana poniższym wzorem:

$$\frac{dE}{dx} = N^{A_mB_n} \varepsilon^{A_mB_n} \quad (3.1.8.)$$

3.1.3. Skala głębokości

Znajomość wartości współczynnika kinematycznego umożliwia określenie energii jonu po rozproszeniu na atomie na powierzchni tarczy. Zazwyczaj celem jest nie tylko badanie powierzchni, ale także warstwy materiału leżącej pod powierzchnią. W celu identyfikacji, na jakiej głębokości zostały rozproszone cząstki zarejestrowane przez detektor, potrzebna jest znajomość zależności tej energii z głębokością. Gdy rozproszenie jonów o energii początkowej E_0 padających na tarczę, ma miejsce na jej powierzchni, to zgodnie ze wzorem (3.1.1.) jon zarejestrowany przez detektor będzie miał energię kE_0 .



Rys. 3.1.2 Wnikanie jonów w głąb próbki (tarczy).

Natomiast jeśli rozproszenie nastąpiło na określonej głębokości x , to jon traci energię na drodze wejścia i bezpośrednio przed rozproszeniem jego energia wynosiła E :

$$E = E_0 - \Delta E_{wej} = E_0 - \int_0^{\frac{x}{\cos \theta_1}} \left(\frac{dE}{dx} \right) dx \quad (3.1.9.)$$

Energia jonu po rozproszeniu wynosi KE , zaś po opuszczeniu tarczy i przebyciu drogi wyjścia jest równa E_1 :

$$E_1 = E_0 - \Delta E_{wyj} = E_0 - \int_0^{\frac{x}{\cos \theta_2}} \left(\frac{dE}{dx} \right) dx \quad (3.1.10.)$$

Gdy przyjmie się założenie, że dE/dx jest stała lub wolnozmienna wzdłuż drogi wejścia i wyjścia, to można przyjąć:

$$\Delta E_{wej} = \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{wej} \quad (3.1.11.)$$

$$\Delta E_{wyj} = \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{wyj} \quad (3.1.12.)$$

W przeciwieństwie do E_0 i E_1 , energii E nie można zmierzyć w bezpośrednim pomiarze. Gdy się ją wyeliminuje otrzymujemy wzór na różnicę ΔE : pomiędzy energią jonu rozproszonego na powierzchni a energią jonu rozproszonego na pewnej głębokości x :

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{wej} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{wyj} \right] x \quad (3.1.13.)$$

ΔE można wyrazić także jako zależność atomowej zdolności hamującej:

$$\Delta E = [\varepsilon] N x \quad (3.1.14.)$$

Gdzie:

$$[\varepsilon] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon_{wej} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{wyj} \right] \quad (3.1.15.)$$

Gdzie ε_{wej} i ε_{wyj} w przybliżeniu powierzchniowym prawdziwym dla obszaru w pobliżu powierzchni tarczy są przyjmowane jako: $\varepsilon_{wej} = \varepsilon(E_0)$ i $\varepsilon_{wyj} = (KE_0)$. Otrzymujemy stąd skalę głębokości:

$$x = \frac{\Delta E}{[\varepsilon]N} \quad (3.1.16.)$$

$[\varepsilon]$ często nazywany współczynnikiem atomowej zdolności hamującej (*stopping cross section factor*).

3.1.4. Wydajność widma RBS

Pomiędzy energią w widmie cząstek rozproszonych a głębokością, na jakiej zachodzi rozpraszanie istnieje bezpośredni związek. Każdy kanał o numerze (i) widma ma odzwierciedlenie w próbce w postaci warstwy o określonej grubości τ_i usytuowanej na pewnej głębokości x_i . Z tej właśnie warstwy pochodzą wszystkie zdarzenia rozproszenia i są one rejestrowane w kanale o numerze (i). Liczba zliczeń w kanale (i) jest opisana dwoma parametrami: grubością warstwy i liczbą centrów rozpraszających w tej warstwie. Dla wiązki jonów, padających na grubą jednoskładnikową próbkę pod kątem θ_1 względem normalnej do powierzchni próbki, całkowita liczba jonów zarejestrowanych w kanale (i) jest równa:

$$H_i = \sigma(E_i) \Omega Q N \tau_i / \cos \theta_1 \quad (3.1.17.)$$

Gdzie: $\sigma(E_i)$ jest różniczkowym przekrojem czynnym obliczonym dla energii E_i i uśrednionym po kącie bryłowym detektora Ω , Q jest całkowitą liczbą cząstek padających na próbkę (ładunkiem) oraz N gęstością atomową próbki, $\tau_i / \cos \theta_1$ jest długością drogi wejścia. W szczególnym przypadku, jeśli rozważamy rozpraszanie na powierzchni próbki, wysokość „schodka” oznaczającego krawędź wysokoenergetyczną widma można opisać wzorem:

$$H_0 = \sigma(E_0) \Omega Q N \tau_0 / \cos \theta_1 \quad (3.1.18)$$

Gdzie: τ_0 jest opisane przez szerokość energetyczną ξ kanału. Cząstki rozproszone na atomach wewnątrz warstwy o grubości τ_0 mają energię między KE_0 a $KE_0 - \xi$. Z równania

(3.1.16.) skala głębokościowa energii jest wyrażona jako $\xi = [\varepsilon_0] N \tau_0$, więc wzór (3.1.18.) przyjmuje postać:

$$H_0 = \sigma(E_0) \Omega Q \xi / [\varepsilon_0] \cos \theta_1, \quad (3.1.19.)$$

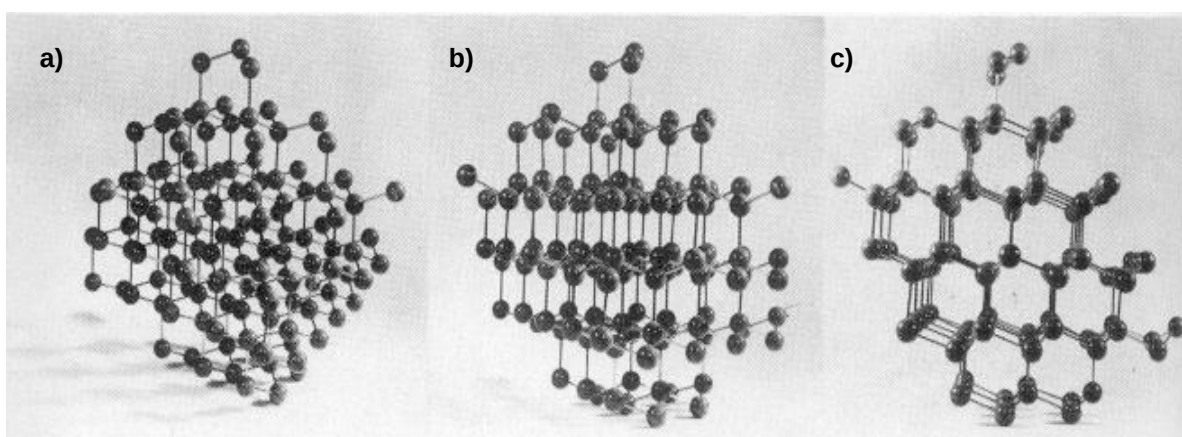
Dla materiałów o większej ilości składników, w widmach widoczne są dodatkowe krawędzie odpowiadające poszczególnym pierwiastkom. Mogą to być pojedyncze piki, schodki lub ich superpozycja, w zależności od profilu głębokościowego poszczególnych składników, a także usytuowania składników w próbce, grubości warstw oraz relacji ilościowych.

3.2. Kanałowanie jonów

3.2.1. Podstawowe pojęcia

W rozdziale 3.1. w opisie metody rozpraszania wstecz rozpatrywano tylko takie przypadki, gdy materiał tarczy był jednorodny i izotropowy. Wówczas obserwowane wydajności procesów oddziaływania wiązki jonów z tarczą nie zależą od kierunku. Fakt, że atomy w ciele stałym mogą stanowić periodycznie uporządkowaną strukturę, czyli kryształ wcześniej nie był uwzględniany. Należy oczekiwać, że uzyskany przy pomocy metody RBS obraz materiału o strukturze krystalicznej może znacznie odbiegać od obrazu materiału o takim samym składzie, ale o strukturze amorficznej.

Obraz modelu kryształu bardzo zależy od kierunku jego obserwacji.



Rys. 3.2.1. Przedstawia przykładowe orientacje kryształu a) zobrazowana jest geometria przypadkowa – random, b) zobrazowane są rzędy atomowe, c) zobrazowana jest geometria kanałowania – aligned.

Podobnie, sytuacja wygląda dla wiązki jonów. W 1912 roku w pracy Starka [72] dotyczącej oddziaływania przyspieszonych protonów z ciałem stałym, pojawia się teoria, istnienia otwartych kanałów w krystalicznych ciałach stałych i wniosek, że jony padające na tarczę krystaliczną mają większe prawdopodobieństwo przeniknięcia w pewnych kierunkach głębiej niż gdyby była rozważana tarcza amorficzna. Na dalszy rozwój tego tematu trzeba było czekać, aż do roku 1963, kiedy to opublikowano wyniki symulacji komputerowej, pokazujące, że mimo iż większość jonów bombardujących tarczę (pod przypadkowym kątem) grzęźnie w niej po kilkuset zderzeniach z atomami sieci, to dla pewnych kątów możliwy jest ich dalszy ruch między rzędami atomowymi, na dużo większe odległości. W tym też roku potwierdzono doświadczalnie istnienie zjawiska kanałowania jonów, poprzez rejestrację jonów po przejściu przez cienką monokrystaliczną złotą folię, jednak na tyle grubą, że w przypadku gdyby nie posiadała struktury krystalicznej wszystkie padające jony uległyby zatrzymaniu [73].

Gdy rozważymy sytuację gdy jednorodna wiązka jonów pada na tarczę krystaliczną zorientowaną tak, że jej kierunek jest bliski kierunkowi jednej z niskowskaźnikowych osi krystalograficznych, wówczas wiązka napotyka pierwszą monowarstwę atomów. Nieznaczna część jonów ulega rozproszeniu wstecznemu na atomach tej warstwy, w widmie obserwujemy to jako pik powierzchniowy. Natomiast pozostałe ok. 98% ulega sekwencji skorelowanych, łagodnych zderzeń z leżącymi w rzędach atomami, zmieniając kierunek ruchu o małe kąty. Na początku, ich ruch ma charakter oscylacyjny o okresie przestrzennym około kilkudziesięciu nanometrów. Cząstki te nie mogą zbliżyć się do atomów leżących w rzędach na tyle blisko, by uległy rozproszeniu wstecz, to znajduje odbicie w obniżeniu wydajności widma nawet o dwa rzędy wielkości [74], [75].

Podstawową i najważniejszą pracą dotyczącą kanałowania jest praca Lindharda [Lindhard 1965] z 1965 roku. Aby zbadać wpływ skorelowanych niskokątowych rozprośnień na ruch cząstki przyjął przybliżenie potencjału ciągłego, tzn. potencjał łańcucha atomowego opisał potencjałem struny.

Przybliżenie potencjału ciągłego jest obowiązujące przy założeniu, że cząstki przebiegają na tyle daleko, że nie odczuwają „nierówności” potencjału struny spowodowanych dyskretną naturą rzędów atomowych i drganiami termicznymi. Jest możliwe określenie minimalnej odległości $r_{\min}$, zbliżenia cząstek do rzędu atomowego, by założenie to było spełnione. Tej minimalnej odległości zbliżenia (najmniejszemu parametrowi zderzenia) odpowiada maksymalny kąt wejścia, dla którego cząstki są kierowane jeszcze wzdłuż rzędów atomowych. Kąt ten nosi nazwę kąta krytycznego Ψ_c . Gdy kąt wejścia jest większy od kąta

krytycznego model potencjału ciągłego przestaje dobrze opisywać sytuację. Cząstki zaczynają „widzieć” sieć atomów jako zbiór indywidualnych centrów rozpraszających. Kąt krytyczny definiuje się przez porównanie odpowiadającej mu energii poprzecznego ruchu cząstki $E\Psi_c^2$ z energią największego zbliżenia $U(r_{\min})$:

$$\Psi_c = \sqrt{\frac{U(r_{\min})}{E}} \quad (3.2.1.)$$

Uwzględnienie rozmycia położeń atomów ze względu na drgania termiczne i uwzględnienie potencjału struny prowadzi w pierwszym przybliżeniu do:

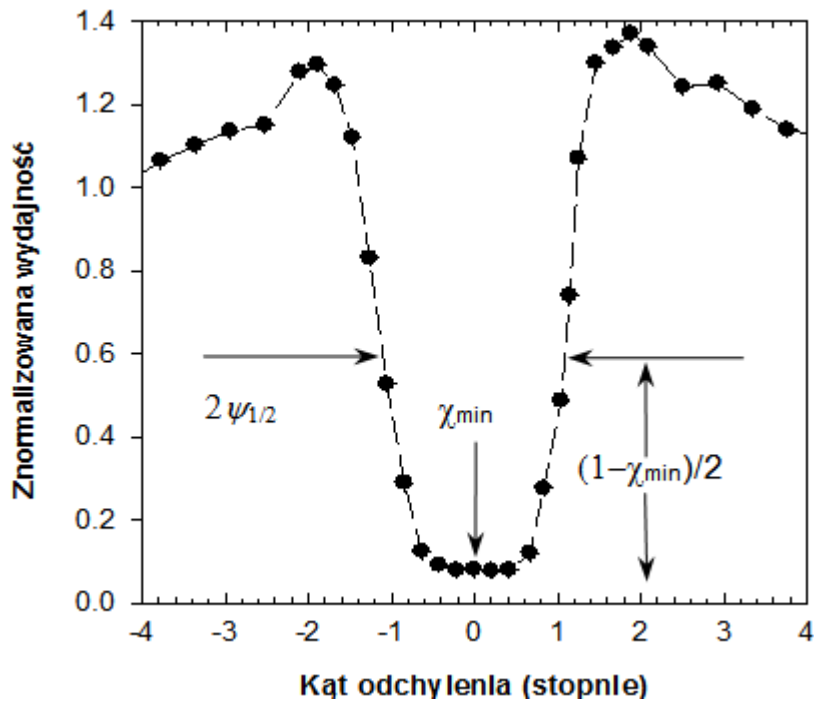
$$\Psi_c = \frac{\Psi_1}{\sqrt{2}} \left| \ln \left[\left(\frac{Ca}{\rho} \right)^2 + 1 \right] \right|^{1/2} \quad (3.2.2)$$

gdzie:

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z_1Z_2e^2}{Ed}} \quad (3.2.3.)$$

natomiast p jest średnią amplitudą drgań termicznych w kierunku poprzecznym.

Kąt krytyczny wyznaczamy eksperymentalnie przez pomiar prawdopodobieństwa największego rozproszenia (zbliżenia) w funkcji kąta pomiędzy wiązką a osią symetrii kryształu.



Rys. 3.2.2. Skan kątowy, czyli obraz prawdopodobieństwa rozproszenia w warstwie leżącej bezpośrednio pod powierzchnią w zależności od kąta między wiązką a osią krystalograficzną.

Wydajność widma kanałowania

Stosunek wydajności widm aligned oraz random w obszarze zaraz za powierzchnią oznacza się symbolem $\chi_{\min}$. Wartość $\chi_{\min}$ jest określona przez cząstki zbliżające się dostatecznie blisko rzędu atomowego, aby zostały rozproszone przez najbardziej zewnętrzne atomy o kąt większy niż Ψ_1 . Lindhard opisał tę zależność następującym wzorem:

$$\chi_{\min} = Nd\pi(2\rho^2 + a^2) \quad (3.2.4.)$$

gdzie: **N** to koncentracja atomów, **d** średnia odległość między atomami w rzędzie (w określonym kierunku), **p** jest średnią amplitudą drgań termicznych w kierunku poprzecznym, zaś **a** to promień ekranowania.

Straty energii kanałującego jonu

Wcześniej opisano straty energii cząstek poruszających się w materiale amorficznym. Kiedy cząstki przechodzą przez kryształ wzdłuż kierunku osi krystalograficznej, straty energii są mniejsze. Dla energii padających cząstek to znaczy rzędu 1 MeV o stratach decyduje głównie oddziaływanie z powłokami elektronowymi atomów. Wewnątrz kanału, blisko jego osi, gęstości elektronów są mniejsze niż w pobliżu rzędów atomowych. Straty energii w ciałach amorficznych są dobrze opisane wzorem Bethe-Blocha. Z równania tego wynika, że procesy strat energii mogą być rozdzielone między dwa typy oddziaływań elektronowych: bliskie (mały parametr zderzenia) z dużym przekazem pędu oraz dalekie (parametr zderzenia dużo większy od promienia orbitali elektronowych) z małym przekazem pędu. Lindhard założył, że udział zderzeń bliskich jest wprost proporcjonalny do lokalnej gęstości elektronów $n_e(r)$, natomiast udział zderzeń dalekich do średniej gęstości elektronów w kryształach.

Opierając się na zasadzie ekwipartycji energii założył, że udziały obu tych procesów są równorzędne i przedstawił wzór na lokalną atomową zdolność hamującą $\varepsilon_{ch}(r)$

w postaci:

$$\varepsilon_{ch}(r) = \frac{n_e(r)}{n_e} \varepsilon_R \alpha + (1 - \alpha) \varepsilon_R \quad (3.2.5.)$$

gdzie: n_e uśredniona gęstość elektronowa, ε_R atomowa zdolność hamująca dla kierunku random, parametr $\alpha = 0$ dla kierunku random natomiast dla idealnego kanałowania $\alpha = 0.5$.

3.2.2. Metoda dwóch strumieni

Wcześniejsze rozważania dotyczyły kryształów idealnych. Jednak ze względu na to, że w wielu przypadkach istotny wpływ na własności materiałów mają defekty sieci krystalicznej, ważna jest możliwość oceny ilości oraz charakteru tych defektów. Od początku metoda kanałowania jonów była z powodzeniem używana do analizy doskonałości struktury krystalicznej badanych materiałów [76]. Pionierska praca Bogh [77] dała podstawy ilościowej analizy defektów na podstawie tzw. przybliżenia dwóch strumieni (TBA – Two Beam Approximation). Metoda ta daje możliwość odtworzenia głębokościowego rozkładu defektów. Jej zasadniczym elementem jest relacja pomiędzy rozpraszaniem bezpośrednim i dechannelingiem. Śledząc losy jonów pochodzących z wiązki padającej na kryształ, można

wewnątrz kryształu na określonej głębokości, pierwotną wiązkę jonów podzielić na dwa strumienie.

Pierwszy z tych strumieni to strumień jonów, które mogą ulegać bezpośredniemu rozpraszaniu na wszystkich atomach sieci pod dużymi kątami. Można go nazwać frakcją niekanałującą lub randomową. Drugi zaś to strumień jonów kanałujących, frakcją kanałującą, które nie mogą rozpraszać się bezpośrednio na węzłach prawidłowej sieci krystalicznej. Ilość jonów w każdym z tych strumieni ulega zmianie wraz z głębokością. Jony z frakcji kanałujących mogą rozpraszać się bezpośrednio pod dużym kątem na atomach defektów leżących w kanale lub na zakrzywieniach ścian kanałów. Jak również w prawidłowych strukturach mogą one ulegać wielokrotnym niskokątowym rozproszeniom na elektronach w taki sposób, że ich trajektorie ulegają coraz większemu odchyleniu od kierunku kanałowania oraz zbliżają się do rzędów atomowych. Natomiast jeśli zbliżenie to będzie dostatecznie duże cząstki mogą zderzać się z atomami sieci przemieszczonymi ze swych położeń równowagi w wyniku drgań termicznych. W tak bliskich zderzeniach część cząstek jest rozpraszana pod zbyt dużymi kątami ($\Psi > \Psi_{1/2}$) by cząstki mogły pozostać wewnątrz kanałów. Mechanizm rozproszeń cząstek, których pierwotne trajektorie znajdowały się w kanale nazywamy dechannelingiem, zmienia on proporcje między frakcją kanałującą i randomową wiązki jonów.

Frakcja kanałująca zależy od ilości oraz rodzaju defektów jakie natrafi na swej drodze strumień jonów. Prawdopodobieństwo dechannelingu na jednostkę głębokości jest proporcjonalne do koncentracji defektów na danej głębokości, współczynnik proporcjonalności σ_D nazywamy czynnikiem dechannelingu.

$$\frac{dP_D}{dz} = \sigma_D n_D(z) \quad (3.2.6.)$$

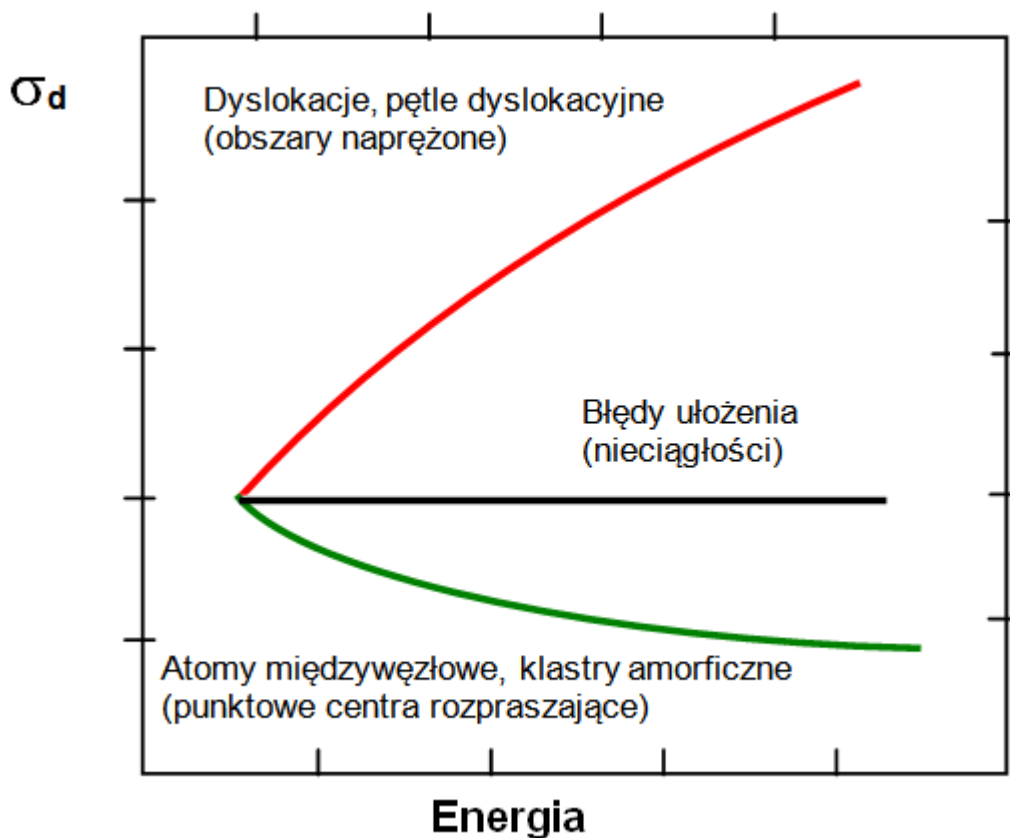
Ze względu na odmienny charakter oddziaływania poszczególnych defektów strukturalnych z kanałującą wiązką czynnik σ_D wyraża się w różnych jednostkach, także jednostki koncentracji defektów $n_D(z)$ dobrane są tak, aby wymiar wielkości $\sigma_D n_D$ był cm^{-1} , a więc są zależne od rodzaju defektów.

Zarówno definicję czynnika dechannelingu σ_D jak i gęstość n_D w zależności od rodzaju defektów przedstawia w tabeli 3.2.1. [78]

Tabela 3.2.1.

Rodzaj defektów	Klasa	Czynnik dechannelingu σ_D (jednostki)	Gęstość defektów n_D (jednostki)
Atomy międzywęzłowe	punktowe	$\sigma_D = \text{const} \frac{Z_1 Z_2 d}{E}$ j. powierzchniowe – (cm ²)	liczba def./j. powierzchni (cm ⁻³)
Dyslokacje	liniowe	$\sigma_D = \frac{b}{\pi \Psi_{1/2}}$ j.powierzchni/długość defektu – (cm)	rzut długości/j. objętości (cm ⁻²)
Błędy ułożenia	powierzchniowe	$\sigma_D = \chi_{\min}$ j.powierzchnia/powierzchnia defektu (bezwymiarowe)	rzut powierzchni/j. objętości (cm ⁻¹)
Zbliżniaczenia	objętościowe	$\sigma_D = \frac{d\chi}{dz}$ j.powierzchnia/objętość defektu (cm ⁻¹)	Objętość defektu/j. objętości (bezwymiarowe)

W pracach Quere jak i współpracowników [79] rozpatrywano szczegółowo zależność parametru dechannelingu od energii. Otrzymano wyniki, które przedstawiono na rys. 3.2.2a.



Rys. 3.2.2a. Schematyczne przedstawienie zależności czynnika dechannelingu od energii padających jonów dla różnych typów defektów.

Te zależności mogą być podstawą do identyfikacji rodzaju defektów przy użyciu channeling.

W metodzie dwóch strumieni [77] znormalizowana intensywność widma opisana jest następującą zależnością:

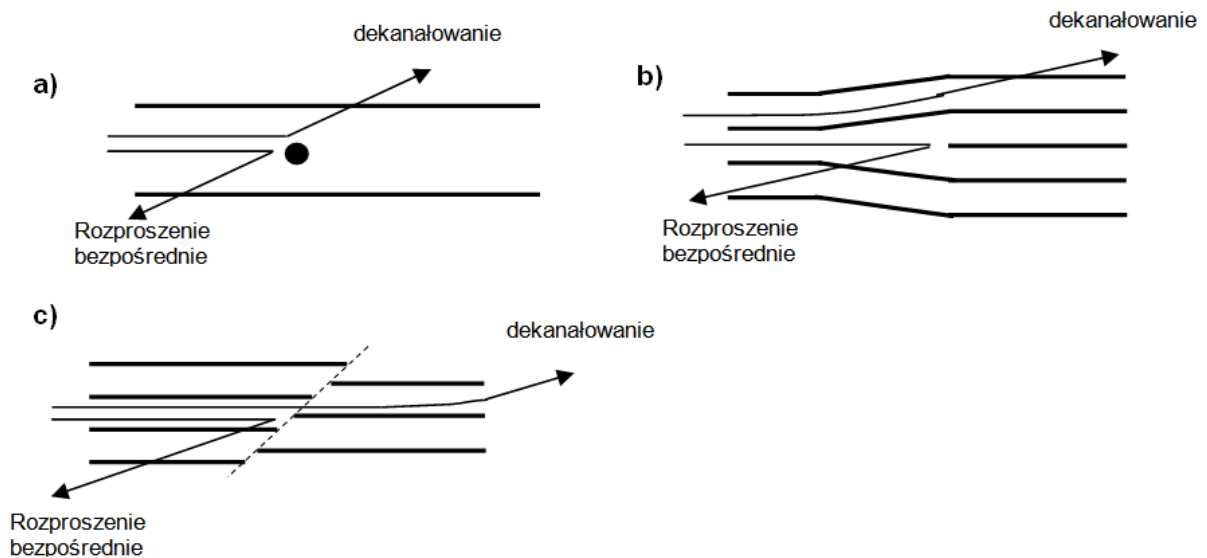
$$\chi_D(z) = \chi_R(z) + [1 - \chi_R(z)] \frac{fn_D(z)}{n} \quad (3.2.7.)$$

gdzie: f jest czynnikiem charakteryzującym intensywność rozpraszania przez określony rodzaj defektów. Wielkość f dla rozkładu $n(r)$ izolowanych centrów rozpraszających jest określona wzorem:

$$f = \frac{\int F(r)n(r)dr}{\int n(r)dr} \quad (3.2.8.)$$

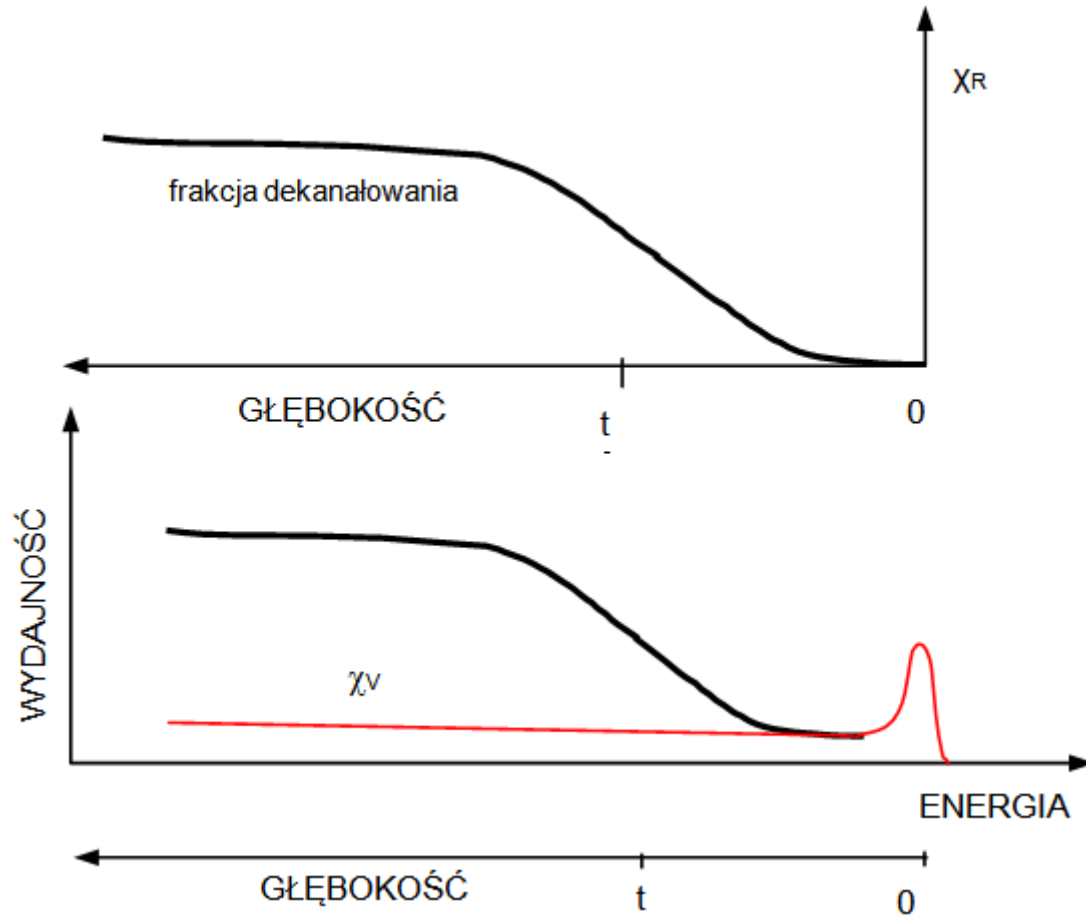
gdzie: $F(r)$ oznacza gęstość strumienia cząstek w kanale. Natomiast całowanie odbywa się po powierzchni przekroju kanału, tak że $\int n(r)dr / \int dr = n_D(z)$. Czynnik rozpraszania f został użyty gdyż wkład do rozpraszania bezpośredniego zależy od rodzaju defektów. W tych rozważaniach wszystkie rodzaje defektów sprowadzone są do dających ten sam wkład centrów rozpraszających. Ilość takich centrów przypadających na jeden defekt jest zależna od ich rodzaju. Dla pojedynczych przypadkowo rozmieszczonych atomów $f=1$ (gdyż $n(r)$ jest stałe zaś $\frac{\int F(r)dr}{\int dr} = 1$), natomiast dla defektów powodujących jedynie niewielkie

odkształcenia sieci (np. dyslokacje), f jest bliskie zeru. W takim przypadku występowanie defektów wpływa jedynie na wzrost dechannelingu, przy praktycznie całkowitym braku rozpraszania bezpośredniego. Dla przykładu oddziaływanie z wybranymi rodzajami defektów zaprezentowano schematycznie na rysunku 3.2.3.



Rys.3.2.3. Cząstki bezpośrednio rozproszone i zdekanalowane w wyniku oddziaływania z defektami trzech typów (a) atom przemieszczony; (b) dyslokacja; i (c) błąd ułożenia.

Najprostszy przypadek dla analizy profili defektowych zachodzi przy $f \approx 0$. Wówczas frakcja dechannelingu χ_R w równaniu (3.2.7.) wyznacza zmierzoną wydajność widma kanałowania rys. (3.2.4.) i nie ma tu wkładu od cząstek bezpośrednio rozproszonych na defektach.

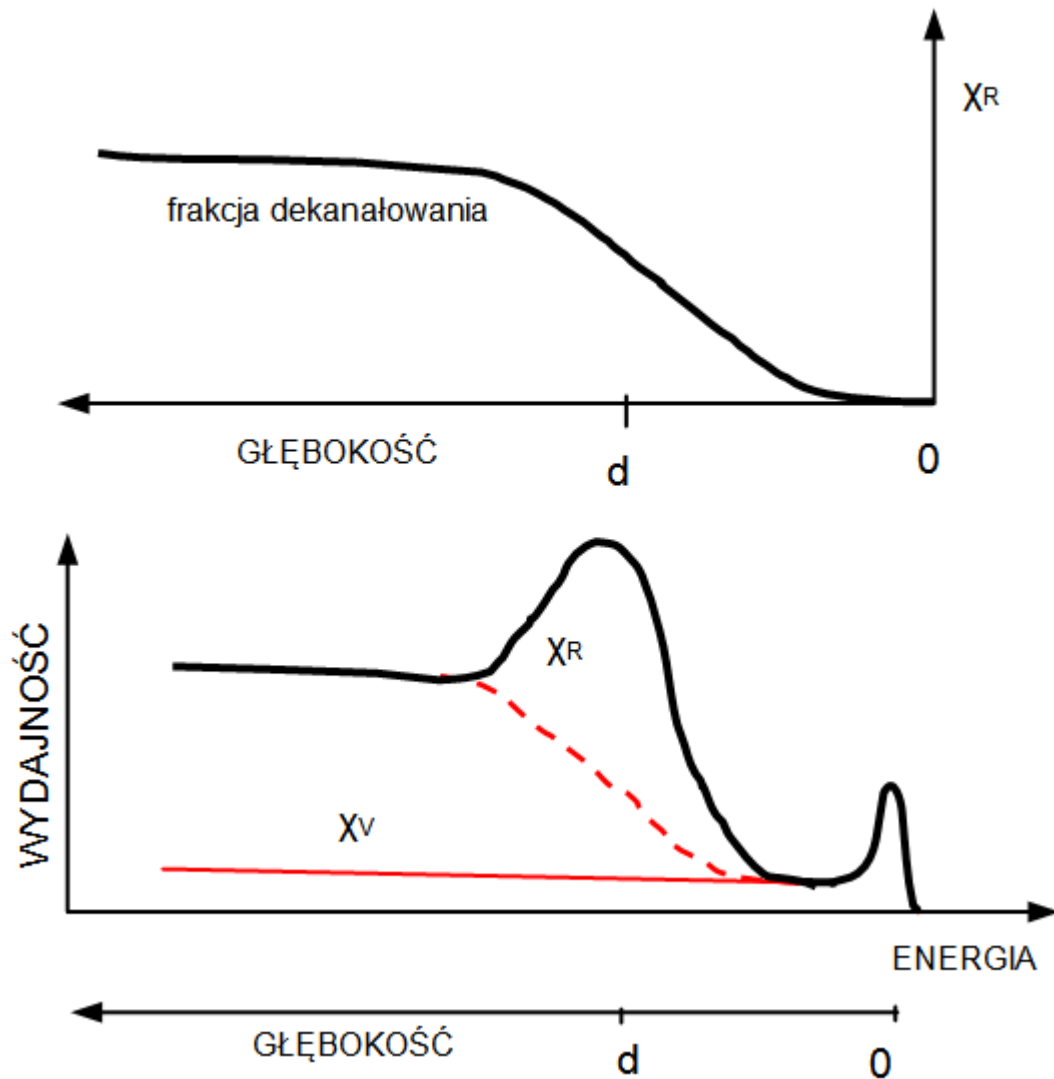


Rys. 3.2.4. Schematyczne przedstawienie zmian w wydajności widma kanałowania unormowanego do widma random zachodzących w miarę przechodzenia cząstek przez obszar zdefektowany tak, że nie daje wkładu do rozproszeń bezpośrednich a tylko do dechannelingu.

dla niewielkiej zawartości defektów otrzymujemy równanie [75]:

$$\chi_D(z) \approx \chi_v(z) + \frac{n_D(z)}{n} + \int_0^z \sigma_D n_D(z) dz \quad (3.2.9.)$$

pierwszy człon po prawej stronie tego równania daje wkład od virginu, drugi człon od rozpraszania bezpośredniego, zaś trzeci to wkład od dechannelingu, bardzo ważny jest charakter całkowy tego członu. Te zależności przedstawiono na rys. 3.2.5.



Rys. 3.2.5. Schematyczne przedstawienie zmian w wydajności widma kanałowania wraz z głębokością, w obszarze dającym wkład do dechannelingu i do rozproszenia bezpośredniego.

Do podstawowych trudności w praktycznym stosowaniu metody dwóch strumieni w realnym przypadku gdy $0 < f < 1$ jest wyznaczanie całkowitej zależności dechannelingu – to znaczy sposobu odcinania tła pochodzącego od dechannelingu, w celu wyodrębnienia piku rozpraszania bezpośredniego.

3.3. Wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska (HRXRD)

HRXRD jest akronimem od angielskiej nazwy metody High Resolution X-Ray Diffraction. W krystalografii technika ta jest stosowana w celu ustalenia wymiarów i geometrii komórki elementarnej tworzącej daną sieć krystaliczną. Ogromną zaletą tej metody jest możliwość dokładnego ustalenia struktury chemicznej związków chemicznych z niemal absolutną pewnością, umożliwiającą zbudowanie ich rzeczywistego modelu przestrzennego. Żadna inna metoda analityczna nie daje takiej pewności i zawsze zostawia możliwość różnej interpretacji wyników.

Ważną i podstawową zaletą rentgenografii strukturalnej jest fakt, że w przeciwieństwie do wielu innych metod jakościowych i ilościowych próbka nie ulega zniszczeniu w trakcie badania. Oznacza to, że można ją ponownie wykorzystać do dalszych analiz.

Dyfrakcja rentgenowska HRXRD jest nowoczesną techniką umożliwiającą badania szerokiego zakresu materiałów w postaci ciał stałych takich jak półprzewodniki. W analizach własności materiałów, dyfrakcja rentgenowska stała się niezastąpioną metodą badania, charakteryzowania i kontroli jakości materiałów. Obszary zastosowań techniki HRXRD to jakościowa i ilościowa analiza fazowa, określanie struktur, badanie tekstury i naprężeń.

Do celów tej pracy metoda ta została zastosowana jako technika uzupełniająca ze względu na możliwość analizy naprężeń strukturalnych powstałych pod wpływem bombardowania jonowego a tym samym uzyskania informacji o strukturach defektowych wytworzonych w kryształach.

Prawo Bragga – podstawa metody HRXRD

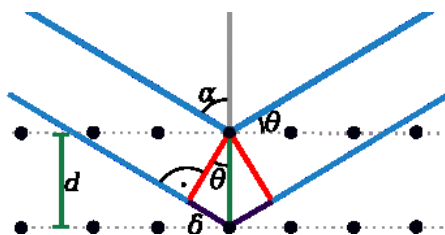
Prawo Bragga jest to zależność wiążąca geometrię kryształu z długością fali padającego promieniowania i kątem, pod którym obserwowane jest interferencyjne maksimum. Prawo to dotyczy tzw. dyfrakcji Bragga. Gdy promieniowanie rentgenowskie pada na kryształ, na każdym jego atomie dochodzi do dyfrakcji. Warunek Bragga zakłada odbicie od płaszczyzn na których układają się atomy kryształu. Przy znanych odległościach międzypłaszczyznowych i długości fali prawo Bragga określa kąt, pod którym musi padać fala, aby nastąpiła interferencja konstruktywna (to znaczy wzmocnienie). Oznacza to, że promienie rentgenowskie padające na kryształ dają maksima promieniowania ugiętego tylko pod pewnymi kątami padania. Ostateczną postać tego prawa podali William Henry Bragg i jego syn William Lawrence Bragg [80] w roku 1913.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3.1.)$$

gdzie: n – rząd ugięcia, liczba całkowita, ale nie dość duża, ze względu na to, że $\sin\theta < 1$; λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego, taka że: $\lambda \leq 2d$; d – odległość międzypłaszczyznowa – odległość między płaszczyznami na których zachodzi rozproszenie; θ – kąt padania definiowany jako kąt między wiązką promieni pierwotnych, a płaszczyzną kryształu.

Rozpatrywana wiązka zostaje rozproszona w tym samym kierunku, każda od innej płaszczyzny. Jeżeli różnica dróg optycznych wiązek (równa w tym przypadku różnicy dróg geometrycznych), będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali, to w wyniku interferencji nastąpi wzmocnienie fali odbitej i ten przypadek opisuje warunek Bragga.

Wzór Bragga można wyprowadzić na podstawie rysunku. Widać z niego, że różnica między drogą promienia odbitego od górnej płaszczyzny i a drogą drugiego promienia wynosi 2δ . Wyznaczając δ z zależności trygonometrycznych można znaleźć szukany wzór.



Rys. 3.3.1. Warunek Bragga dyfrakcji promieni rentgenowskich.

Rentgenowskie profile dyfrakcyjne prezentowane w tej pracy wykonano przy użyciu wysokorozdzielczego trójkrystalicznego dyfraktometru rentgenowskiego w Pracowni Rentgenografii Zakładu Badań Mikrostrukturalnych ITME, jak również na stanowisku pomiarowym BM 20 – ROBL w ośrodku Europejskiego Synchrotronowego Centrum Badawczego – ESRF w Grenoble we Francji.

3.3.1. Wysokorozdzielczy dyfraktometr rentgenowski w ITME

Zastosowany do pomiarów wysokorozdzielczy trójkrystaliczny dyfraktometr rentgenowski posiada ognisko liniowe o rozmiarach (0,1 mm na 10 mm). Geometria ogniska umożliwia oświetlenie wiązką promieniowania rentgenowskiego dużej powierzchni próbki oraz dobre przybliżenie fali płaskiej. Zapewnienie dużego oświetlenia powierzchni jest niezbędne do otrzymania wystarczająco dużych natężeń wiązki ugiętej. Ta cecha ma decydujący wpływ na badanie bardzo cienkich warstw, zaś przybliżenie fali płaskiej powinno być spełnione gdy do interpretacji wyników wykorzystuje się dynamiczną teorię dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Na drodze wiązki pierwotnej postaviono płaski germanowy

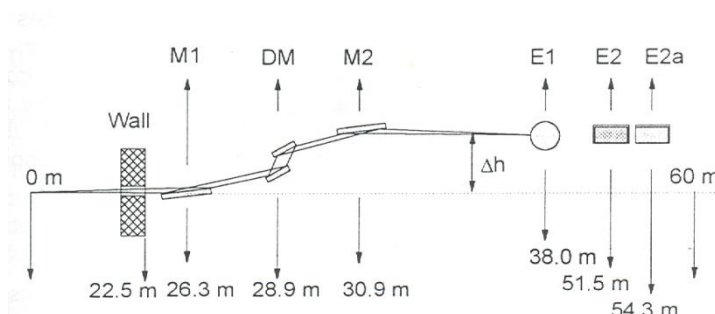
monochromator, którego zastosowanie wycięło składową spektralną $\text{CuK}\alpha_2$ oraz ograniczyło poszerzenia krzywej odbicia.

Aby zapewnić ograniczenia rozbieżności wiązki w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny dyfrakcji, wykorzystano dwie szczeliny Sollera - jedną umieszczoną bezpośrednio między ogniskiem i monochromatorem, zaś drugą przed licznikiem. W odległości 130 mm za monochromatorem umieszczono regulowaną szczelinę ograniczającą rozbieżność wiązki w płaszczyźnie dyfrakcji. Szerokość szczeliny 0,05 mm umożliwiła wyeliminowanie składowej spektralnej $\text{CuK}\alpha_2$ z wiązki pierwotnej. W tym urządzeniu odległość ognisko - monochromator wynosi 130 mm. Najmniejszy krok skanowania dla obrotu ω to 0.7 sekundy kątowej. Sieć odwrotną można badać wszystkimi możliwymi sposobami skanowania w płaszczyźnie dyfrakcji.

3.3.2. Stanowisko BM-20 do badania materiałów w ESRF

Część pomiarów prezentowanych w pracy została wykonana na stanowisku pomiarowym BM 20 – ROBL w ośrodku Europejskiego Synchrotronowego Centrum Badawczego – ESRF w Grenoble we Francji.

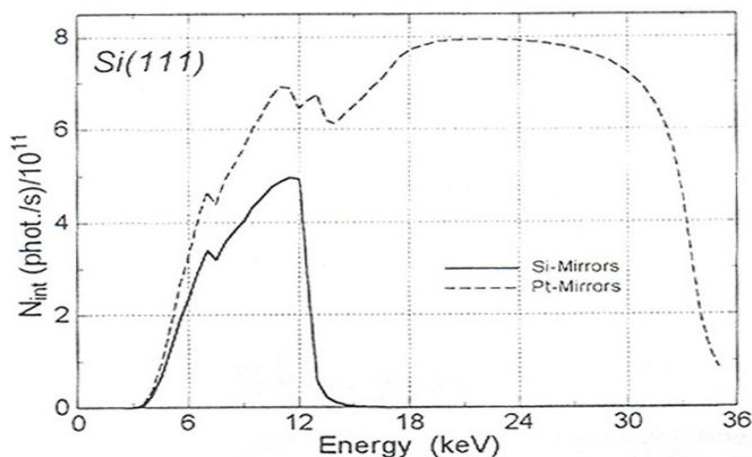
Wiązka promieniowania synchrotronowego ma początkową rozbieżność w płaszczyźnie horyzontalnej równą 2,8 miliradianów. Na rysunku poniżej 3.3.2.1. zaprezentowany jest schemat geometrii układu optycznego. Elementy czynne optycznie są podpisane następująco: M1 – pierwsze zwierciadło, DM – monochromator dwukrystaliczny, M2 – drugie zwierciadło, E1 – eksperyment radiochemiczny, E2 – goniometr do badań materiałowych, E2a – trzeci eksperyment.



Rys. 3.3.2.1. Schemat optyki rentgenowskiej stosowanej na stanowisku badawczym BM 20.

Najważniejszą własnością geometrii układu optycznego jest użycie dwukrystalicznego dzielonego monochromatora z regulowanym kątem nachylenia, usytuowanego między dwoma zwierciadłami. Stanowisko badawcze BM 20 zostało zaprojektowane dla energii z zakresu od 5 keV do 35 keV (rys. 3.3.2.2.), przy czym dolne

ograniczenie zakresu wynika z zastosowania okienka berylowego, zaś górną wybrano tak, aby przedział dostępnych energii zawierał co najmniej jedną krawędź absorpcji dla przeprowadzania doświadczeń w dziedzinie rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (X-ray Absorption Spectroscopy – XAS) dla pierwiastków cięższych od tytanu.



Rys. 3.3.2.2. Widma energii wiązki promieni rentgenowskich stosowanej w BM 20.

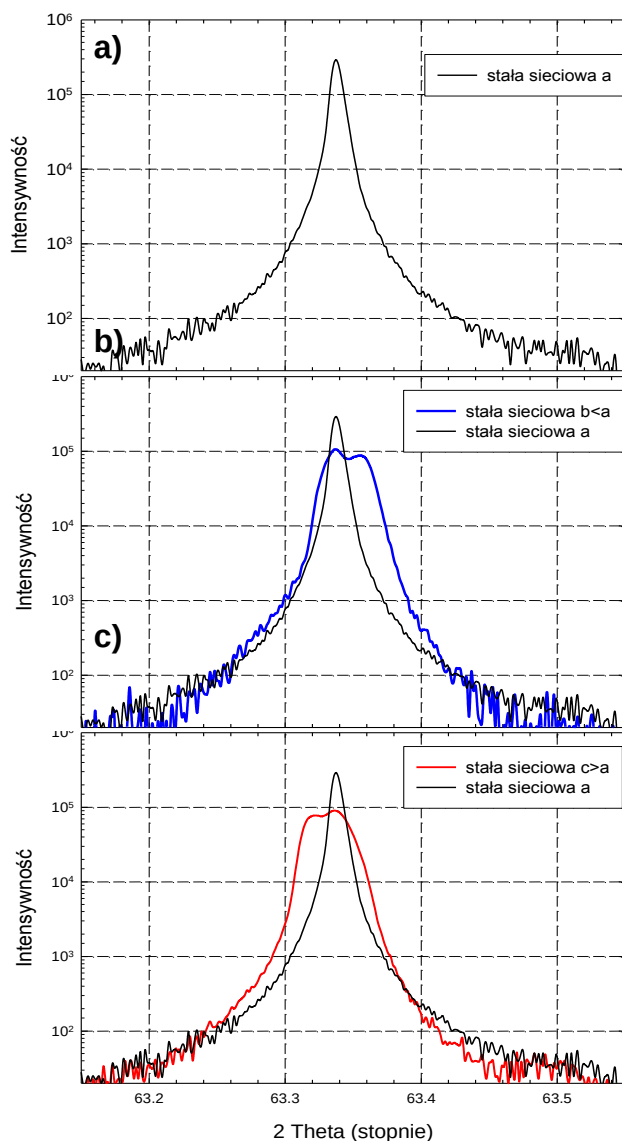
Podstawowymi metodami pomiarowymi używanymi podczas pomiarów rentgenowskich były jedno, i dwuwymiarowe skanowanie otoczenia wybranego węzła sieci odwrotnej, w tym również węzła zerowego, tak w przypadku dyfrakcyjnym jak i reflektometrycznym. Techniki te umożliwiają nie tylko otrzymanie profilu składu chemicznego ale i ocenę porządku krystalicznego zarówno w kierunku wzrostu jak i w kierunkach do niego prostopadłych ale także są używane, przy wykorzystaniu metod statystycznych, do oceny gęstości, jak również rozkładu obiektów zero i jedno-wymiarowych, a także dyslokacji niedopasowania.

3.3.3. Interpretacja profili dyfrakcyjnych – metoda HRXRD

W celu charakteryzacji próbek dokonuje się pomiaru krzywej odbić, czyli tzw. rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego. Odbicie następuje na kolejnych płaszczyznach krystalicznych równoległych do siebie. Zwykle skanowanie odbywa się w kierunku równoległym do wektora sieci odwrotnej (004) w konkretnie wybranym otoczeniu tego refleksu [81]. Kąt padania wynosi zwykle (30°– 35°). A intensywność rozpraszania (krzywa odbicia) jest mierzona w niewielkim obszarze kątów (kilku dziesiątych stopnia).

Przykład profilu rentgenowskiego zamieszczono na rysunku (3.3.3.1.), zależność intensywności wiązki odbitej (w skali logarytmicznej) w funkcji kąta 2θ. Dla danego kryształu o stałej sieciowej (a), czyli odpowiedniej odległości międzypłaszczyznowej (d) wzrost

intensywności następuje wtedy, gdy spełniony zostanie warunek Bragga wzór (3.3.1.). Na podstawie położenia refleksu dyfrakcyjnego wyznacza się stałe sieci kryształów. Gdy dokonujemy pomiaru próbki (warstwa epitaksjalna o stałej sieci innej niż stała sieci kryształu podłożowego) mamy do czynienia z dwoma różnymi grupami płaszczyzn odbijających (o dwóch różnych odległościach międzypłaszczyznowych). Wtedy w krzywej odbicia otrzymujemy dwa refleksy dyfrakcyjne. Gdy stała sieci podłoża (a) będzie większa od stałej sieci warstwy (b) dodatkowy refleks od warstwy pojawia się po stronie większych kątów (rys 3.3.2.1. b). Gdy obserwowany refleks będzie po stronie przeciwnej, oznacza to mniejszą stałą sieci warstwy w stosunku do podłoża (rys 3.3.2.1. c).



Rys. 3.3.3.1. Schematyczny profil dyfrakcyjny dla kryształu podłoża (a) i warstwy epitaksjalnej niedopasowanej sieciowo (b) i (c).

3.4. Wysokorozdzielcza Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (HRTEM)

W celu potwierdzenia oraz uzupełnienia uzyskanych wyników uzyskanych z metod badawczych: RBS oraz kanałowania jonów (RBS/c) a także wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej HRXRD wykonano serię pomiarów przy pomocy wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy).

Do badań zastosowano wysokorozdzielczy elektronowy mikroskop transmisyjny typu Titan 80-300 firmy FEI. Zastosowany mikroskop pracował przy napięciu 400 kV. Urządzenie to jest wyposażone w unikalny układ korektora obrazu eliminujący różne rodzaje aberracji oraz pozwalający na uzyskanie punktowej zdolności rozdzielczej ok. 0.1 nm. Tą część badań przeprowadzono w Instytucie Technik Jonowych i Badań Materiałowych Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) w Niemczech.

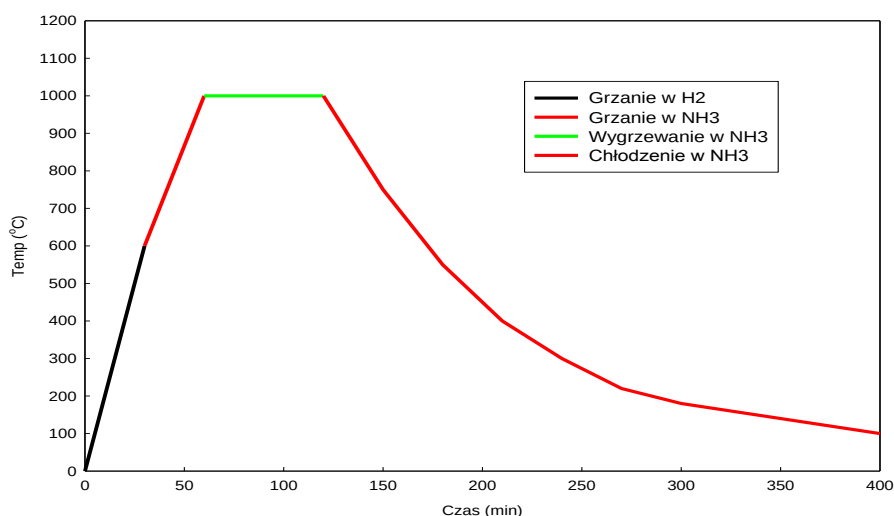
4. Opis eksperymentu

4.1. Wzrost warstw epitaksjalnych związków III-N

Warstwy epitaksjalne związków III-N analizowane w pracy a mianowicie: GaN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, AlN były osadzane w ITME metodą MOVPE przy zastosowaniu reaktora AX100HTRD firmy Aixtron. Warstwy były wytwarzane na monokrystalicznych podłożach szafirowych (Al_2O_3) o średnicy 50 mm oraz orientacji (0001). Zastosowano standardową procedurę osadzania dwustopniowego. Na początku płytki podłożowe były wstępnie grzane do temperatury około 1000 °C w atmosferze H_2 a następnie chłodzone do temperatury 500 °C. W tej temperaturze osadzano warstwy nukleacyjne GaN lub AlN o grubości od 20 nm do 100 nm. Następnie podnoszono temperaturę do 1050 °C, a po jej osiągnięciu dokonywano osadzania właściwej warstwy o grubości od 200 nm do 8000 nm. Trymetylan galu (TMGa) oraz amoniak (NH_3) były używane jako prekursory natomiast gazem nośnym był wodór. Wytworzone tą metodą warstwy epitaksjalne miały polarność galową (Ga).

4.2. Termiczna obróbka badanych warstw epitaksjalnych

Do wygrzewania implantowanych próbek użyto tego samego reaktora MOVPE, w którym wzrastano warstwy epitaksjalne. Takiego wyboru dokonano ze względu na konieczność zapewnienia atmosfery ochronnej, w której nie następuje rozkład warstw jak również nie ma miejsca utlenianie. Związki III-N są bardzo podatne na utlenianie nawet jeśli zawartości tlenu w atmosferze wygrzewającej jest śladowa. Już takie ilości tlenu mogą powodować daleko idące zmiany składu i morfologii próbek. [82]



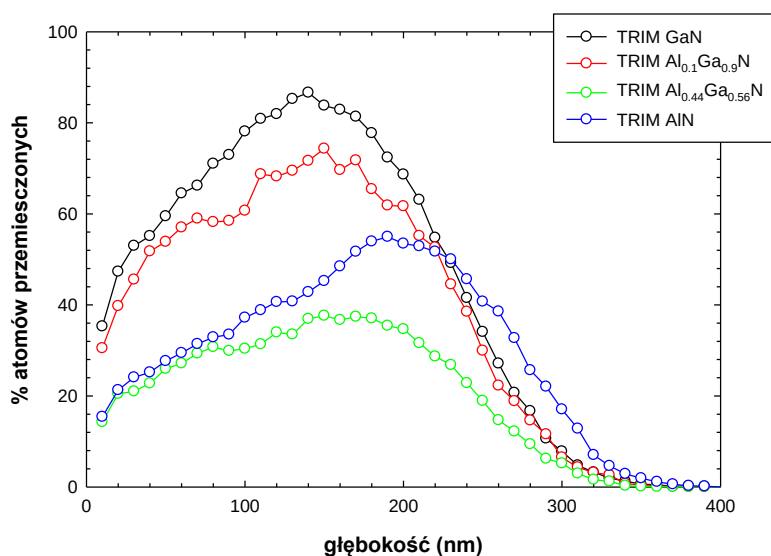
Rys. 4.2.1. Wykres przedstawia schemat procesu wygrzewania w reaktorze MOCVD.

Po wielu próbach doboru właściwej metodyki wygrzewania opracowano instrukcję niedestrukcyjnego wygrzewania warstw. Obróbkę termiczną próbek przeprowadzano według schematu na rys. 4.2.1.

4.3. Implantacja jonami Ar o energii 320 keV

Wszystkie próbki, których wyniki prezentowane są w tej pracy zostały zaimplantowane jonami Ar o energii 320 keV. Implantację wykonano w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych przy zastosowaniu implantatora Balzers MPB 202 RP. W komorze tarczowej była utrzymywana próżnia poniżej 10^{-5} torr. Aby wyeliminować grzanie się próbek w czasie implantacji gęstość prądu wiązki była ograniczana do $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Rozkłady defektowe prezentowane na rys. 4.3.1. sięgają na głębokość około 400 nm co umożliwia poprawne użycie wybranych metod do ich analizy. Dla warstw poniżej grubości około 200 nm analiza byłaby znacznie utrudniona.



Rys. 4.3.1. Rozkłady głębokościowe defektów w badanych materiałach wytworzone w wyniku bombardowania jonami 320 keV Ar obliczone przy użyciu programu symulacyjnego SRIM [82a].

4.4. Układ eksperymentalny do pomiaru RBS oraz kanałowania jonów (RBS/c)

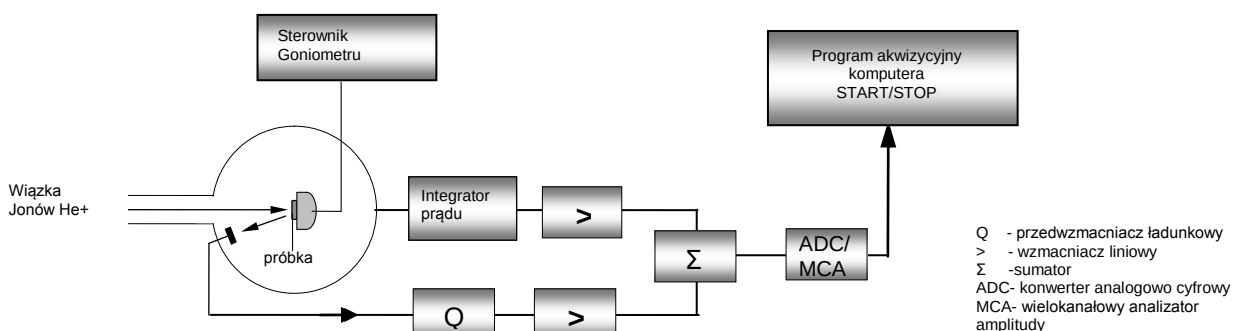
Układ pomiarowy składa się z akceleratora elektrostatycznego typu Van de Graaffa. Urządzenie to wytwarza monoenergetyczną wiązkę lekkich jonów. Do analiz prowadzonych

w ramach tej pracy użyto wiązki jonów $^4\text{He}^+$. Zasadniczym elementem układu doświadczalnego jest komora rozproszeń z umieszczoną wewnątrz tarczą (próbką) i detektorem cząstek naładowanych. W komorze utrzymywana jest próżnia rzędu 10^{-6} Pa. W skład układu eksperymentalnego wchodzi także przedwzmacniacz ładunkowy, wzmacniacz liniowy, układ akwizycji danych to znaczy konwerter analogowo-cyfrowy, analizator wielokanałowy oraz urządzenie wyjściowe.

W procesie bombardowania próbki skolimowaną, monoenergetyczną wiązką jonów, większość z nich zostaje zatrzymana w materiale tarczy. Niewielki procent padających jonów ulega rozproszeniu wstecz na atomach tarczy. Wśród nich pewna część pada na obszar czynny detektora półprzewodnikowego i są przez niego rejestrowane. Sygnał pochodzący z detektora jest wstępnie wzmacniany i formowany przez przedwzmacniacz ładunkowy, który daje na wyjściu sygnał proporcjonalny do wytworzonego w detektorze ładunku, zapewniając przy tym maksymalny stosunek sygnału do szumu. Następnie sygnał jest wzmacniany i formowany przez wzmacniacz liniowy. Dalej dokonywana jest konwersja sygnału analogowego do postaci cyfrowej przez przetwornik analogowo cyfrowy (ADC), każdemu zdarzeniu przypisywany jest „numer kanału”, proporcjonalny do wysokości impulsu, a zatem do energii rozproszonego jonu. W wielokanałowym analizatorze amplitudy zdarzenie to jest rejestrowane. Zbiór numerów kanałów i odpowiadających im zliczeń przedstawia się cyfrowo, lub graficznie w postaci histogramu. W rezultacie uzyskujemy widmo energetyczne. Schemat układu doświadczalnego znajduje się na rysunku nr 4.4.1.

Do pomiarów metodą kanałowania jonów próbki montowane są na goniometrze, pozwalającym na precyzyjną orientację przestrzenną badanej próbki. Jego użycie daje możliwość takiego ustawienia próbki względem wiązki padających jonów aby strumień jonów trafiała w „kanał” to znaczy poruszał się wzdłuż jednego z głównych kierunków krystalograficznych mierzonego kryształu.

Wszystkie pomiary RBS oraz kanałowania jonów (RBS/c) prezentowane w tej pracy zostały zmierzone w niemieckim laboratorium w Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR).



Rys. 4.4.1. Schemat układu doświadczalnego

5. Metody analizy widm energetycznych – programy symulacyjne

5.1. Program symulacyjny McChasy

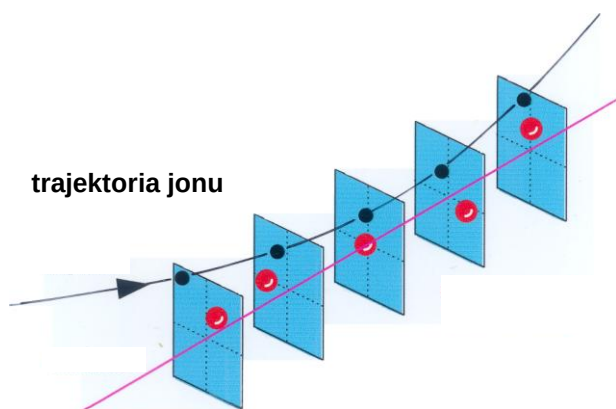
Od wielu lat (około 40) stosuje się metodę kanałowania jonów do analizy struktur defektowych. Pik zniszczeń w widmach kanałowania daje możliwość określenia profilu głębokościowego defektów, jest to podstawowa zaleta metody. Od prac Bogh [77] do interpretacji defektów używana była metoda dwóch strumieni (TBA), w której określenie profilu głębokościowego wymaga odseparowania dwóch procesów. To znaczy pik pochodzącego od rozpraszania bezpośredniego od tła od dekanalowania. Widma eksperymentalne opracowuje się zwykle przy użyciu analitycznych przybliżeń bądź półempirycznych algorytmów [75],[83]. Metoda dawała wystarczająco dobre wyniki we wczesnych zastosowaniach kanałowania, gdy najczęściej badanym materiałem był krzem. Prowadzone pod koniec lat 60 badania związków krystalicznych bombardowanych jonami metali wyraźnie wykazały istotny wkład do widma kanałowania pochodzący od defektów rozciągniętych.

Po raz pierwszy odtworzenie poziomu dekanalowania przez dyslokacje przeprowadził Quéré oraz współpracownicy [84],[85], poprzez wprowadzenie do obliczeń przekrojów czynnych na dekanalowanie. Ta koncepcja pozwoliła na ilościową interpretację wkładu do widma kanałowania pochodzącą od defektów złożonych: dyslokacji, pętli dyslokacyjnych oraz błędów ułożenia. Podstawowa trudność w analizie rzeczywistych struktur defektowych polega na tym, że nie składają się one wyłącznie z jednego typu defektów, który może być oszacowany przy pomocy TBA czy analizy Quéré. Gdy zastosujemy te metody do defektów mieszanych to prowadzi to do niefizycznych interpretacji. Ze względu na to, że badane w tej pracy kryształy to związki wieloskładnikowe wymienione powyżej metody analizy z trudem znajdują zastosowanie.

W przypadku związków półprzewodnikowych znacznie bardziej uniwersalne są metody symulacji zjawiska kanałowania oparte na procedurach Monte Carlo [86],[87],[88]. Jednak istniejące programy przystosowane do analizy tylko defektów prostych typu przemieszczonych atomów (RDA *random displaced atoms*), są niewystarczające do analizy złożonych struktur defektowych. Jest to związane z dużą złożonością w modelowaniu numerycznym defektów rozciągniętych takich jak dyslokacje, pętle dyslokacyjne, błędy ułożenia. Gdy w kryształach znajdują się defekty rozciągnięte jest prawie niemożliwe otrzymanie dobrego dopasowania do widma eksperymentalnego tylko przy zastosowaniu przybliżenia RDA. Stosując ten model zwykle łatwo można otrzymać dopasowanie w pik zniszczeń, ale nie jest możliwe dopasowanie poziomu dekanalowania tuż za nim.

W tej pracy wykorzystano do analizy defektów w materiałach bombardowanych jonowo program McChasy oparty na symulacji metodą Monte Carlo [89],[90]. Nazwa programu McChasy jest skrótem od angielskich słów Monte Carlo Channeling Simulation. Jest to program komputerowy służący do symulacji widm wstecznie rozproszonych jonów dla kryształów jak również dla materiałów amorficznych. Dla kryształów możliwe jest symulowanie widm w orientacji przypadkowej (random) oraz widm dla przypadku kanałującego jonu. Program daje możliwość symulowania rozkładów kątowych oraz map gęstości strumienia jonów w funkcji głębokości [90]. Przy jego użyciu możemy analizować defekty strukturalne: prostych i złożone w warstwach epitaksjalnych wieloskładnikowych związków półprzewodnikowych.

W McChasy została zastosowana technika symulacyjna Monte Carlo. Program był wzorowany na programie J. H. Barreta [87], w którym symulacje Monte Carlo widm kanałowania opierały się na modelu zderzeń binarnych. Trajektorię jonu w modelu zderzeń binarnych tworzy się analizując sekwencję zderzeń jonu z atomami na kolejnych płaszczyznach atomowych kryształu. Korzystając z faktu, że ruch zachodzi pod niewielkim kątem w porównaniu do osi krystalograficznej, w programie założono, że zmiany kierunku jonu w wyniku zderzeń z atomami zachodzą na kolejnych płaszczyznach atomowych prostopadłych do kierunku osi. Na rysunku nr 5.1.1. przedstawiono zasadę symulacji kanałowania omawianego modelu.



Rys. 5.1.1. Przedstawienie zderzenia jonów na kolejnych płaszczyznach atomowych w modelu zderzeń binarnych. Przecięcie linii przerywanych oznacza położenie równowagi atomu na danej płaszczyźnie.

Schemat działania programu McChasy można opisać w następujący sposób: symulacja zaczyna się od losowania współrzędnych początkowych jonu padającego i znajduje się najbliższy do trajektorii jonu atom w pierwszej płaszczyźnie atomowej kryształu. Potem aby odtworzyć drgania termiczne atomu zostaje wylosowane jego aktualne położenie. Gdy mamy aktualne współrzędne jonu padającego oraz najbliższego atomu w sieci krystalicznej obliczany jest parametr zderzenia. Dla konkretnego parametru zderzenia oblicza się straty energii oraz kąt odchylenia. To jest podstawą obliczenia energii oraz współrzędnych atomu w kolejnej płaszczyźnie atomowej, dla której całą procedurę się powtarza.

Zgodnie z teorią Lindharda [87a] na odcinkach między płaszczyznami ruch jonu jest prostoliniowy. Odległość jon - atom na danej płaszczyźnie atomowej to parametr zderzenia. Dla konkretnego potencjału oddziaływania jon - atom, parametr zderzenia wyznacza kąt rozproszenia jonu i jego kierunek do następnej płaszczyzny atomowej. W programie Baretta jako potencjał oddziaływania przemieszczającego się jonu z atomem sieci został przyjęty potencjał ekranowania jądra w postaci zaproponowanej przez Molierę'a [91]. Z tego względu trajektorię jonu przybliża się przez linię łamaną. W procedurze tworzenia trajektorii jonu w modelu zderzeń binarnych położenie atomu w czasie zderzenia znajduje się uwzględniając wynikające z drgań termicznych jego losowe wysunięcia z położenia równowagi. W programie zakłada się wysunięcia atomu z położenia równowagi wylosowane zgodnie z dwuwymiarowym rozkładem Gaussa.

Prześledzenie trajektorii dużej liczby cząstek padających na kryształ w sposób opisany powyżej pozwala na odszukanie wielu wielkości określających zjawisko kanałowania. W programie Baretta najważniejsze jest tzw. prawdopodobieństwo bliskiego zderzenia (close encounter probability, nuclear encounter probability NEP). Określenie bliskie zderzenie oznacza tu zbliżenie się jonu do jądra atomowego na odległość pozwalającą na zajście rozproszenia wstecz, lub innego zjawiska wymagającego dużego zbliżenia, tj. reakcje jądrowe, jak również wzbudzenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Wyznaczone prawdopodobieństwo może być porównywane z odpowiednimi wielkościami mierzonymi w doświadczeniu to znaczy wydajnością rozproszenia wstecz. Wyznaczenie NEP w funkcji kąta nachylenia wiązki umożliwia między innymi wyznaczenie kąta krytycznego $\psi_{1/2}$. Dokładne informacje na temat trajektorii jonów otrzymane w wyniku symulacji dają możliwość określenia rozkładu jonów w kanale oraz ich ewolucji w funkcji głębokości wnikania. Te parametry mają podstawowe znaczenie przy analizie defektów strukturalnych w postaci atomów domieszki znajdujących się poza węzłami atomowymi.

Zasadnicze założenia dotyczące technik symulacyjnych użyte w McChasy są w dużej części zgodne z założeniami Barreta. Trzeba jednak nadmienić, że posiadają też ważne

uzupełnienia. Program symulacyjny poza binarnymi zderzeniami pocisku z najbliższym atomem uwzględnia także zderzenia pocisku z sąsiednimi atomami. Unowocześnienie dotyczy również potencjału oddziaływania jon–atom. Na ten moment za najlepszy potencjał uważa się [89] potencjał Zieglera-Biersacka-Littmarka [71]. W programie uwzględniono także elektronowe straty energii kanałującego jonu, zaś do opisu zastosowano model strat energii oparty na modelu Lindharda [87a]. Inaczej są liczone programem *McChasy* widma RBS. Liczy on widma bezpośrednio podczas, gdy program Baretta liczy zależność NEP od głębokości. Do nowości należy również zdolność programu *McChasy* do analizy drgań termicznych (prostopadłych do rzędów atomowych) oraz struktur defektowych w postaci przemieszczonych atomów jak również dyslokacji.

Analizy programem *McChasy* są oparte na znanych (lub założonych) parametrach eksperymentów kanałowania oraz znanych (lub założonych) właściwościach krystalicznych badanego materiału. Zarówno widma kanałowania jak i skany kątowe mogą być obliczone zarówno dla idealnego kryształu jak i zdefektowanego. Do wykonywanych obliczeń można przyjąć różnego typu defekty strukturalnych.

Przed przystąpieniem do symulacji programem *McChasy* niezbędne jest przygotowanie protokołu wejściowego. Start programu może nastąpić po wprowadzenie protokołu. Taki plik zawiera informacje o warunkach eksperymentu (takich jak kalibracja energetyczna, kąt bryłowy, FWHM i inne), własnościach kryształu (takich jak rodzaj kryształu, stopień jego zdefektowania, rodzaj defektu i inne). Wszystkie te parametry podaje się w postaci konkretnych komend. Podawane w pliku komendy mogą dotyczy także następujących wielkości (np. rodzaj widma, przedział głębokości, z jakiej zbierane jest widmo i inne). Po zakończeniu symulacji produkowany jest zbiór tekstowy zawierający dwukolumnową zależność liczby jonów rozproszonych od energii, czyli symulowane widmo RBS/c. Otrzymany rezultat można zaimportować do arkusza kalkulacyjnego programu graficznego.

Analiza defektów strukturalnych przy użyciu programu McChasy

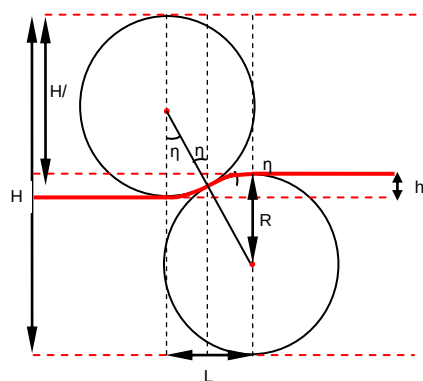
Najważniejszą zaletą programu McChasy jest możliwość analizy defektów strukturalnych. Obecność w kryształach tego typów defektów w istotny sposób wpływa (zakłóca) na proces kanałowania. Różnego rodzaju defektów strukturalnych w różnorodny sposób wpływają na „kształt” widm eksperymentalnych. Zastosowany do interpretacji widm program McChasy daje możliwość analizy defektów prostych w postaci atomów przemieszczonych jak również defektów złożonych, które powodują odkształcenie sieci typu dyslokacji oraz klastrów defektowych. Obydwa typy defektów są traktowane przez program niezależnie.

Analiza defektów prostych i złożonych

Międzywęzłowe atomy przemieszczone mogą powstawać m.in. w wyniku bombardowania jonowego. Gdy znajdują się one na drodze kanałującego jonu, to zwiększa prawdopodobieństwo bezpośredniego zderzenia oraz zajście zjawiska rozproszenia wstecz. Takie bezpośrednie zderzenia z atomami przemieszczonymi są przyczyną powstania w widmie kanałowania piku zniszczeń bezpośrednich. Analiza defektów prostych przy użyciu programu McChasy polega na wyznaczeniu, tzw. rozkładów atomów przemieszczonych. To znaczy zależności koncentracji defektów prostych (wyrażonej w procentach atomowych) od głębokości. Aby osiągnąć cel należy na początku założyć pewien wejściowy głębokościowy rozkład atomów przemieszczonych. Następnie taki rozkład się modyfikuje tak długo (po każdej zmianie program uruchamia się od nowa), aż osiągnie się dobrą zgodność widma symulacyjnego z eksperymentalnym.

W obecnej wersji program McChasy daje możliwość analizy atomów przemieszczonych w każdej podsieci danego materiału osobno. Można także wybrać, czy w ramach jednej warstwy zadawana wielkość defektów ma być stała (rozkład zadany w postaci histogramu) czy ma płynnie przechodzić z jednej wartości w drugą (program zadana wartość uznaje za średnią i dokonuje ekstrapolacji) oraz sposobu przemieszczenia [92].

Gdy naszym celem jest analiza defektów złożonych będących przyczyną odkształceń sieci np.: klastrów defektowych, dyslokacji, pętli dyslokacyjnych, błędów ułożenia itd. Wtedy stosuje się model zakrzywionych kanałów (Bent Channel - BC). Model schematycznie jest pokazany na poniższym rysunku 5.1.2. Ten model zakłada, że odkształcenie sieci tworzą dwa wzajemnie styczne okręgi o promieniu (R). W zależności od wzajemnego położenia okręgów długość (L) i wysokość (h) odkształcenie sieci ulega zmianie.



Rys 5.1.2. Schemat modelu zakrzywionych kanałów (BC).

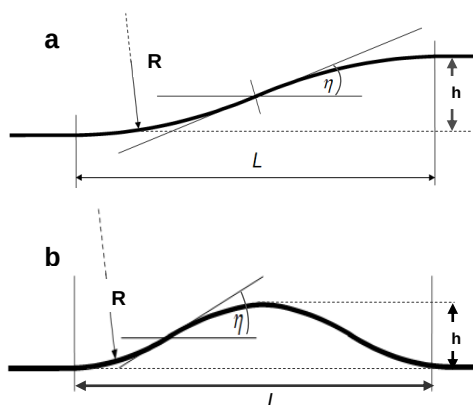
W programie McChasy defekt odkształcający sieć typu dyslokacji opisany jest parametrami: $(V, \eta_d, L_d, D_{d1}, D_{d2}, q)$. Parametr (V) opisuje prawdopodobieństwo pojawienia się odkształcenia sieci w zadanym przedziale głębokości, (L_d) opisuje jego długość w nanometrach, zaś $(D_{d1} D_{d2})$ jest przedziałem głębokości. Zakłada się, że $D_{d1} < D_{d2}$, zaś (q) opisuje kształt odkształcenia. Na rysunku 5.1.3. pokazano możliwe kształty odkształcenia sieci.

Parametry, opisujące odkształcenie sieci są ze sobą powiązane poniższymi zależnościami:

$$h = 2(R - R \cos \eta) = 2R(1 - \cos \eta), \quad (5.1.1.)$$

$$H = 2(R + R \cos \eta) = 2R(1 + \cos \eta), \quad (5.1.2.)$$

$$L = 2R \sin \eta. \quad (5.1.3.)$$



Rys 5.1.3. Kształty dyslokacji.

Wartość kąta (η) także nie jest dowolna. Program nie zakłada ograniczenia, jednak sens fizyczny tej wartości dla liczenia odkształceń sieci jest związany z wartością kąta

krytycznego $\psi_{1/2}$. Jeśli chodzi o wartość kąta krytycznego to jest ona charakterystyczna dla danego kryształu, ale zwykle nie przekracza ona wartości 1° . Po przekroczeniu wartości kąta krytycznego $\psi_{1/2}$ jon jest wyprowadzany z kanału i dalej podróżuje w kryształach jako jon dekanalujący, który może bezpośrednio oddziaływać z atomami tarczy. Dlatego, rozważanie odkształcenia sieci z kątem $\eta > \psi_{1/2}$ nie ma sensu.

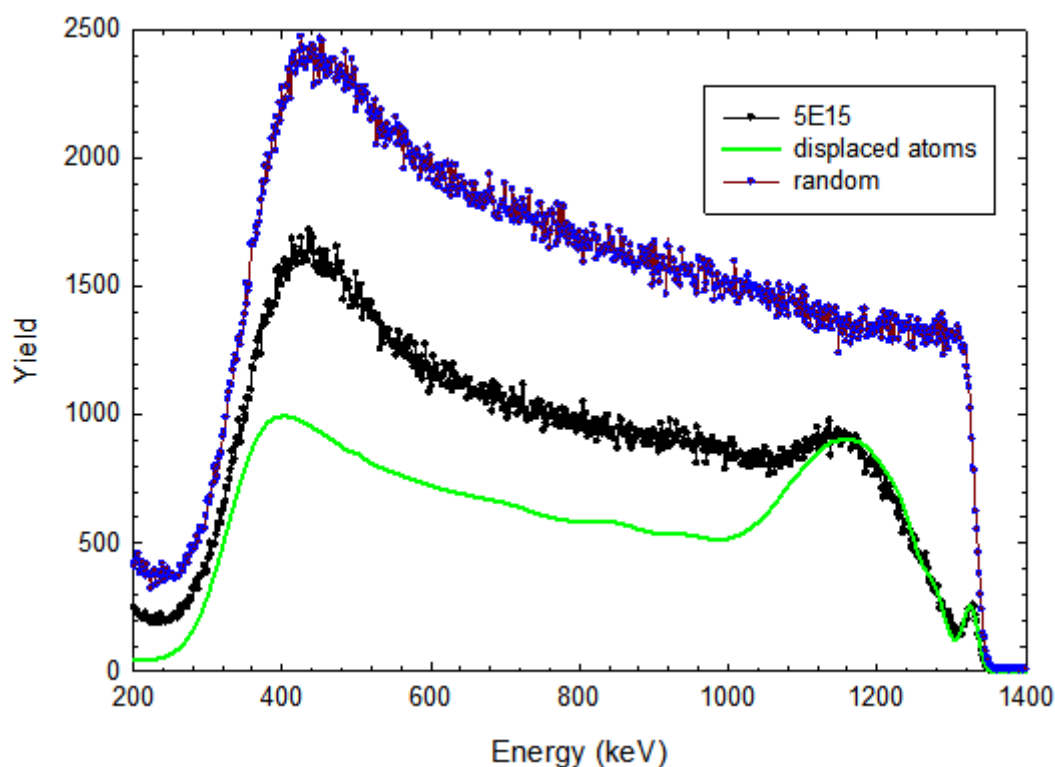
5.2. Analiza danych doświadczalnych przy pomocy programu symulacyjnego Monte Carlo - McChasy

Wyniki wszystkich symulacji uzyskanych dla metody RBS/c przedstawionych w tej pracy zostały uzyskane przy użyciu programu McChasy. Do tych analiz użyto najnowszej wersji programu dającej możliwość symulacji defektów strukturalnych powstałych podczas bombardowania jonowego jako kombinację defektów prostych typu przemieszczonych atomów oraz dyslokacji jako zakrzywionych kanałów.

Informacje o typach defektów powstałych podczas bombardowania kryształów związków $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ jonami Ar uzyskano przy pomocy HRTEM. Badania te pozwoliły na identyfikację typu defektów powstających podczas procesów bombardowania jonowego. Zostały one szczegółowo omówione w rozdziale (3.). Metoda RBS/c jest czuła na atomy przemieszczone poza rzędy atomowe. Ze względu na to, że kanałownie odbywa się wzdłuż osi „c” nie możliwe było uzyskanie informacji z metody RBS/c o typach defektów znajdujących się wzdłuż tej osi. Komplementarne metody badawcze takie jak HRXRD i HRTEM zastosowane w tej pracy pozwoliły na uzyskanie pełnej informacji o strukturze defektowej badanych warstw.

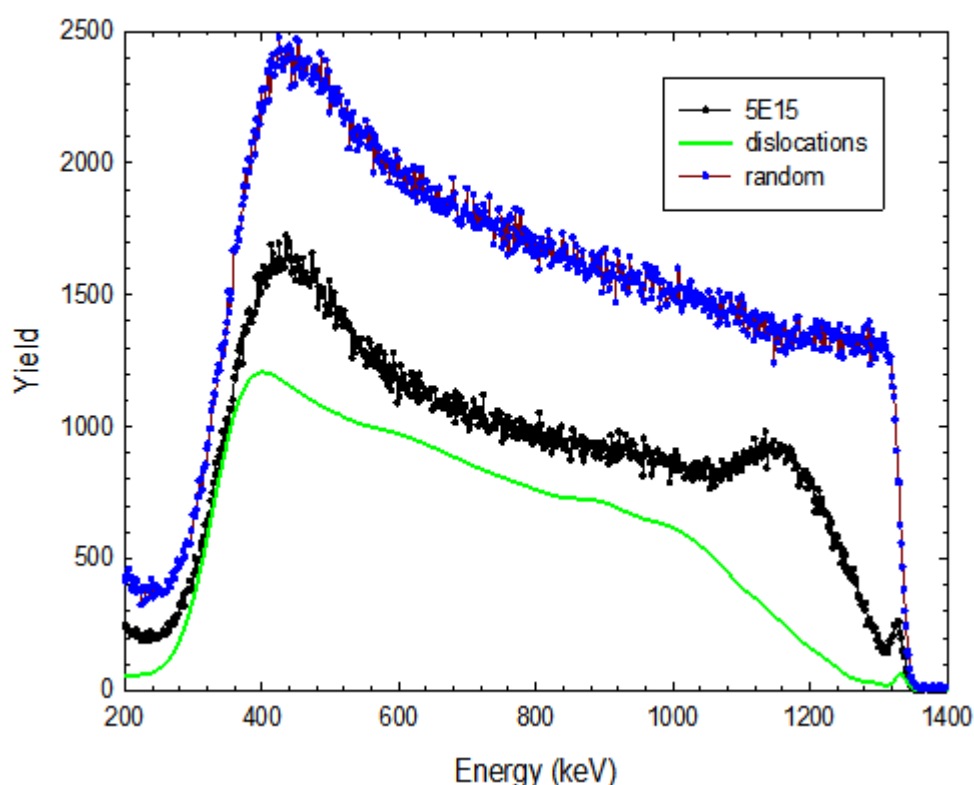
Poniżej na przykładzie widma RBS/c dla GaN bombardowanego jonami Ar o energii 320 keV dla dawki $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ został przedstawiony schemat uzyskania najlepszego dopasowania symulacji do widm aligned. Na rysunku 5.2.1. przedstawiono zestaw widm dla dawki $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, to znaczy widmo random i aligned wraz z wynikami symulacji. Przedstawiony jest wynik symulacji uzyskany dla prostokątnego rozkładu głębokościowego defektów będących przemieszczonymi atomami (displaced atoms). Jak widać udaje się odtworzyć pik zniszczeń (w obszarze energii od 1150 keV do 1400 keV) powstały pod wpływem bombardowania jonowego przy zastosowaniu rozkładu defektów jako atomy przemieszczone. Jednak poziom dechannelingu jest zaniżony. Stąd wniosek, że w kryształach znaczna ilość defektów nie powoduje rozpraszania bezpośredniego a dechanneling. Tego typu defektów jest znacznie więcej (widać to na rys. 5.2.1.). Drugi obszar zniszczeń widoczny na widmie pochodzi od defektów powstających na interfejsie między warstwą epitaksjalną (w tym przypadku azotkiem galu) a podłożem Al_2O_3 . W celu próby odtworzenia

tego obszaru zniszczeń stosuje się również rozkład prostokątny atomów przemieszczonych uzyskany z symulacji widma aligned dla próbki GaN typu virgin. W przypadku tak ustalonego rozkładu defektów, wynik symulacji odtwarza tylko obszar zniszczeń powstały pod wpływem bombardowania. Jak widać, tak ustalony rozkład defektów nie odtwarza w sposób zadowalający widma eksperymentalnego.



Rys. 5.2.1. Przedstawiony jest zestaw widm dla dawki $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, widmo random i aligned. Linia ciągłą przedstawiono wyniki obliczeń MC (Monte Carlo) przy założeniu jednego rodzaju defektów (atomy przemieszczone).

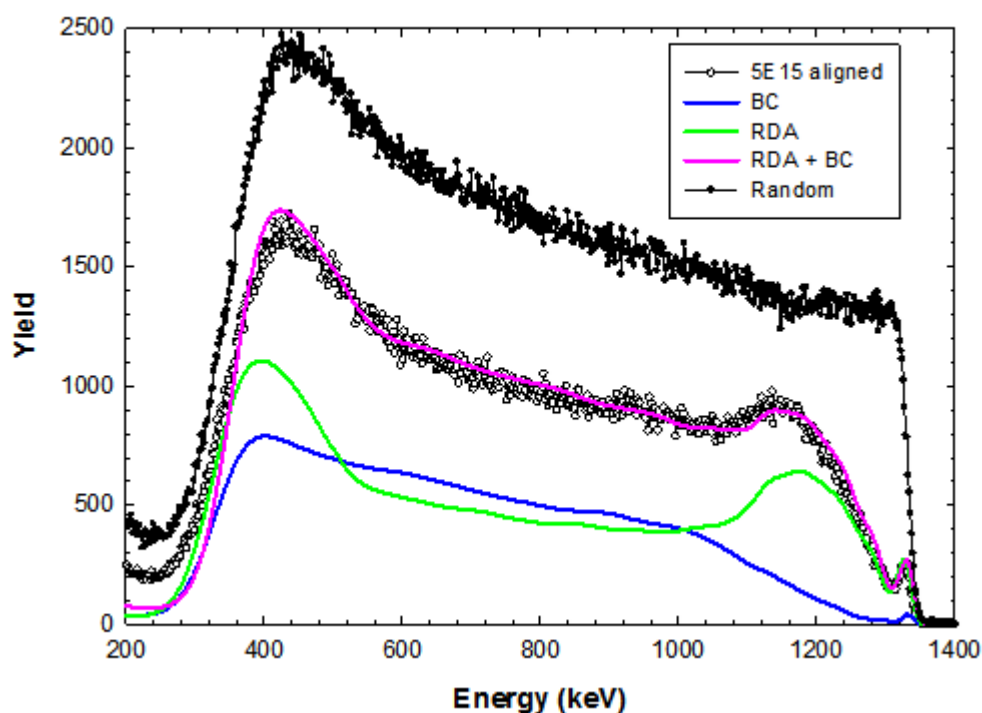
Stosując do obliczeń tylko rozkład atomów przemieszczonych (zaobserwowanych w kryształach przy zastosowaniu techniki RBS/c) nie da się odtworzyć widma eksperymentalnego. Przy użyciu techniki HRTEM została stwierdzona obecność defektów złożonych typu dyslokacji oraz pętli dyslokacyjnych w analizowanych kryształach [93]. Do programu została wprowadzona możliwość symulacji tego typu defektów jako zakrzywionych kanałów (dyslokacji) jak również podwójnych - zakrzywionych kanałów odwzorowujących pętle dyslokacyjne. Jednakże jak widać na rysunku 5.2.2., zastosowanie takiego rozkładu defektów do obliczeń także nie daje zadowalającego wyniku symulacji. Stosując ten typ defektów w obliczeniach nie jesteśmy w stanie odtworzyć piku zniszczeń powstałego podczas bombardowania jonowego. Jak widać na rys. 5.2.2. zastosowanie rozkładu samych dyslokacji w obliczeniach nie odtwarza widma eksperymentalnego.



Rys. 5.2.2. . Przedstawiony jest komplet widm dla dawki $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, widmo random i aligned. Linia ciągłą przedstawiono wyniki obliczeń MC (Monte Carlo) przy założeniu jednego rodzaju defektów (dyslokacje).

Natomiast gdy zastosujemy do obliczeń kombinację rozkładu atomów przemieszczonych wraz z dyslokacjami otrzymujemy dobrą zgodność widma eksperymentalnego wraz z wynikiem symulacji. Na rysunku 5.2.3. pokazano wyniki symulacji z wyróżnieniem składowych widma pochodzących od poszczególnych typów defektów. Przez skrót BC oznaczono symulację zawierającą tylko rozkład dyslokacji, RDA oznaczono symulację zawierającą tylko rozkład atomów przemieszczonych, zaś RDA+BC oznaczono symulację zawierającą w pliku wejściowym atomy przemieszczone wraz z dyslokacjami.

Jak widać jedynie wersja programu McChasy dająca możliwość symulowania atomów przemieszczonych wraz z dyslokacjami daje dobre wyniki końcowe, zgodne z wynikami doświadczalnymi.



Rys. 5.2.3. Przedstawiony jest komplet widm dla dawki $5 \cdot 10^{15}$ at/cm², widmo random i aligned. Linia ciągłą przedstawiono wyniki obliczeń MC (Monte Carlo) przyjmując rozkłady obu rodzajów defektów dające najlepsze dopasowanie do widma eksperymentalnego.

5.3. Symulacje rentgenowskich profili dyfrakcyjnych

Interpretacja uzyskanych profili dyfrakcyjnych wymaga stosowania symulacji komputerowych. Analiza wewnętrznych naprężeń, określenie typów defektów oraz ich charakteryzacja wymaga stosowania obliczeń numerycznych.

Rentgenowska metoda analizy profili: składu chemicznego i odległości międzypłaszczyznowych polega na porównaniu eksperymentalnego rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego z profilem wyznaczonym teoretycznie przy zastosowaniu programu symulacyjnego. Obliczenia profilu teoretycznego oparte są na równaniach elektrodynamiki i opisują propagację pól falowych w kryształach. Teoria, która pozwala wyprowadzić te równania - to dynamiczna teoria dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

Zjawisko dyfrakcji rentgenowskiej jest opisywane przez dwie powszechnie stosowane teorie: teorię dynamiczną i kinematyczną. Dynamiczną teorię dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego stosuje się głównie do analizy efektów dyfrakcyjnych zachodzących w doskonałych strukturach krystalicznych. Zaś do analizy zdefektowanych struktur krystalicznych stosuje się teorię kinematyczną. Elementy obu teorii oraz przykłady zastosowania dyfrakcji rentgenowskiej można znaleźć w literaturze [94,95].

Do analizy rentgenowskich profili dyfrakcyjnych stosowano program symulacyjny *X_Diffraction* oparty na dynamicznej teorii dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Dynamiczna teoria dyfrakcji rozwinięta została niezależnie przez Lauego i Darwina. W teorii Lauego równania Maxwella dla ośrodka ciągłego przekształca się do postaci równań Takagi-Taupina uwzględniając w ten sposób okresowość struktury krystalicznej. W teorii Darwina zakłada się, że kryształ jest zbiorem płaszczyzn atomowych o zadanym składzie chemicznym i dobrze zdefiniowanych odległościach między nimi. Dla każdej płaszczyzny atomowej, w oparciu o teorię Fresnela oblicza się współczynniki odbicia i transmisji, a następnie pola falowe. Dla zbioru płaszczyzn atomowych tworzących kryształ rozwiązuje się układ równań różniczkowych uwzględniając wielokrotne odbicie promieni rentgenowskich od płaszczyzn rozpraszających. Odbicia te powodują stopniowe osłabianie wiązki wnikałej w głąb kryształu, aż do całkowitego jej zaniku. Zjawisko to nosi nazwę ekstynkcji. Dla kryształów o grubościach dużo poniżej długości ekstynkcji można je zaniedbać. Otrzymuje się wówczas uproszczoną, kinematyczną wersję teorii dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Do obliczeń jednowymiarowego profilu dyfrakcyjnego programem *X_Diffraction* stosuje się algorytm oparty o założenia dynamicznej teorii dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w ujęciu darwinowskim [96].

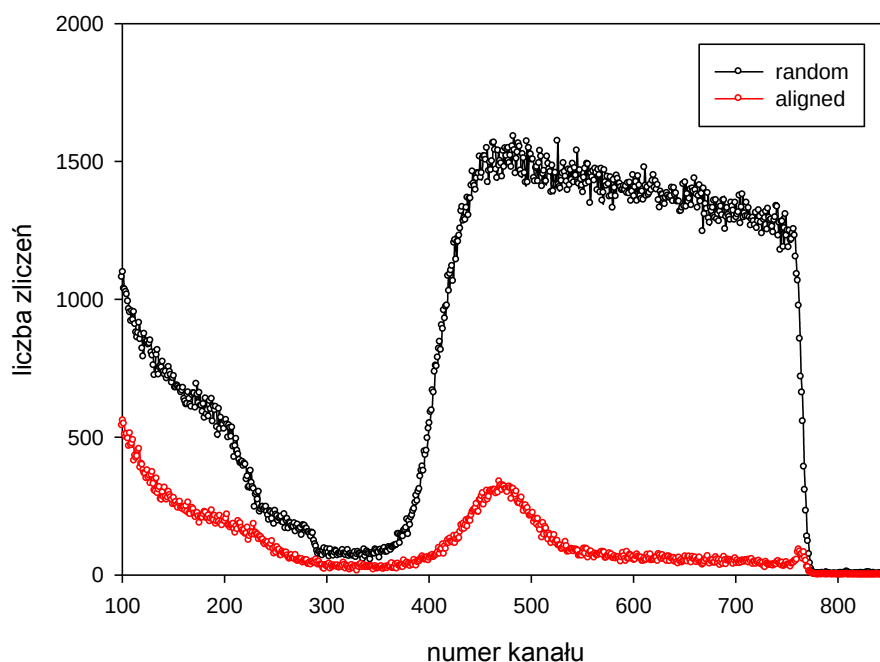
Dla pojedynczej symulacji profilu dyfrakcyjnego badanej próbki niezbędne jest przyjęcie modelu rozważanego kryształu, który powinien zawierać jednoznaczną informację o składzie chemicznym każdej płaszczyzny atomowej prostopadłej do kierunku wzrostu. Wstępnie przyjmuje się model odpowiadający strukturze nominalnej, a następnie zmieniając wartości liczbowe parametrów strukturalnych doprowadza się do najlepszego dopasowania. Oceny dopasowania program symulacyjny *X_Diffraction* dokonuje się za pomocą procedury, która oblicza sumę kwadratów różnic natężeń dwóch punktów o tej samej współrzędnej kątowej. Wynik jest podawany w formie liczbowej.

6. Analiza warstw epitaksjalnych przed implantacją (warstwy virgin)

6.1. Analiza RBS/channeling

Dla wszystkich typów próbek analizowanych w tej pracy (GaN, $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$, $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$, AlN) zastosowano identyczną procedurę badania ich przed implantacją. Będzie ona omówiona bardziej szczegółowo na przykładzie warstw epitaksjalnych azotku galu (GaN).

Na rysunku 6.1. pokazano widma RBS/c dla warstwy epitaksjalnej GaN. Widmo random daje możliwość dokładnego wyznaczenia grubości warstwy. Natomiast stosunek wydajności widma kanałowania (widma aligned) do wydajności widma random jest miarą doskonałości krystalicznej warstwy. Ten stosunek jest to tzw. parametr $\chi_{\min}$. Kryształy, które uznaje się za dobre charakteryzują się ($\chi_{\min} \leq 3\%$). Omówiony parametr $\chi_{\min}$ dla warstwy epitaksjalnej pokazanej na rysunku 6.1. wynosi (1.8 %), a to wskazuje na jej bardzo dobrą jakość. Rozległy pik w widmie aligned w kanałach (400 - 500) odpowiada warstwie nukleacyjnej. Jest ona osadzana w niskich temperaturach przed rozpoczęciem właściwego procesu wzrostu GaN. Warstwy nukleacyjne mają często silnie teksturowaną strukturę polikrystaliczną a to powoduje intensywne rozpraszanie kanałujących jonów. Ta warstwa jest naniesiona bezpośrednio na podłoże w tym przypadku Al_2O_3 , zaś niedopasowanie sieciowe między tymi warstwami sięga około 13 % stąd widmie obserwujemy dość intensywny pik zniszczeń.



Rys. 6.1. Widma RBS/c dla warstwy epitaksjalnej GaN.

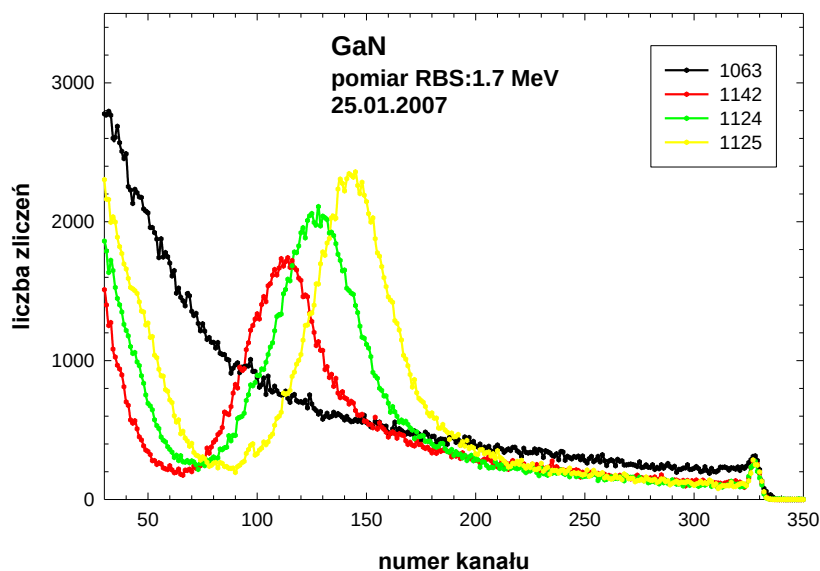
Na rysunku 6.2. zaprezentowano przykładowe widma RBS/c dla warstw GaN o grubości około (1 μm) wytworzonych na różnej grubości warstwach nukleacyjnych [97]. Na podstawie tych widm wyznaczono grubości warstw nukleacyjnych (wartości znajdują się w tabeli 6.1.)

Tabela 6.1. Grubości warstw nukleacyjnych dla czterech różnych procesów.

Numer procesu (próbka)	Grubość warstwy nukleacyjnej (nm)
1142	30
1124	50
1125	70
1063	Obszar warstwy nukleacyjnej poza zakresem analizy

Grubość warstwy dla procesu numer (1063) była znacznie powyżej 1 μm i obszar warstwy nukleacyjnej nie był widoczny w widmie ze względu na zbyt niską energię wiązki analizującej wynoszącą w tym przypadku (1.7 MeV).

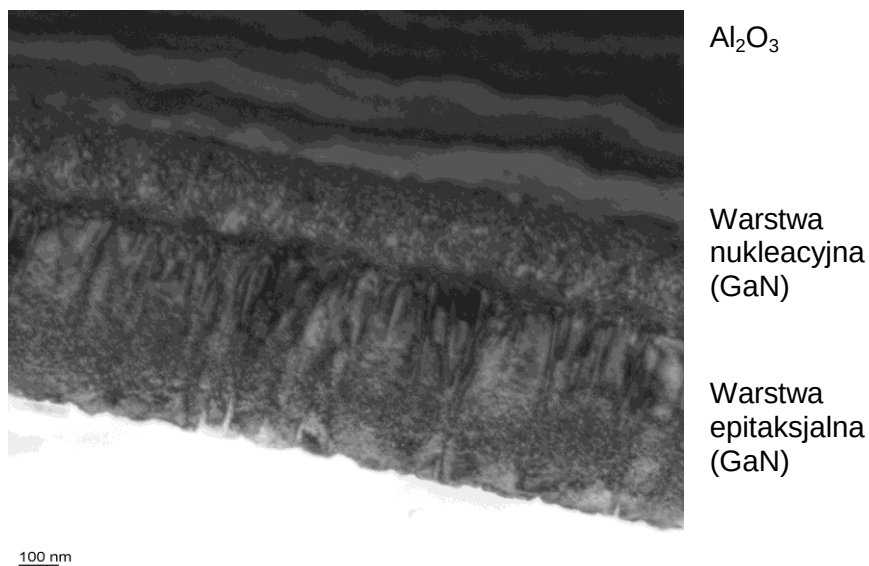
Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że dla uniknięcia interferencji pomiędzy pikiem pochodzącym od warstwy nukleacyjnej i pikiem zniszczeń poimplantacyjnych grubość analizowanych warstw powinna przekraczać 500 nm.



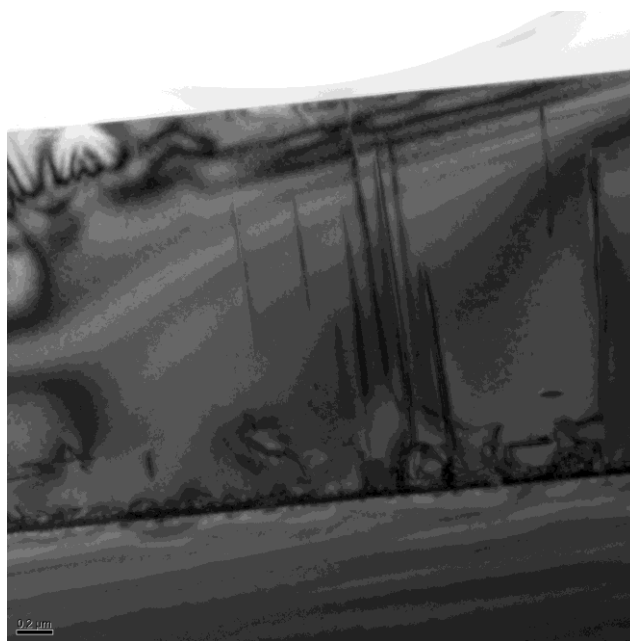
Rys. 3.2. Widma kanałowania dla warstwy epitaksjalnej GaN wytworzonej na warstwach nukleacyjnych o różnej grubości.

6.2. Analiza HRTEM

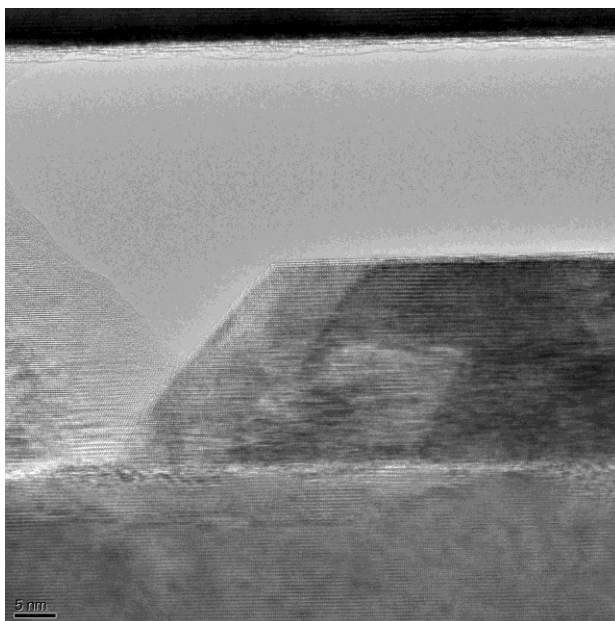
W celu zilustrowania poszczególnych warstw powstałych podczas osadzania badanych próbek użyto mikroskopu elektronowego. Typowy obraz TEM nieimplantowanej warstw GaN pokazano na rysunku 6.3. Patrząc na rysunek od góry można kolejno wyróżnić trzy obszary: podłoże Al_2O_3 , warstwę nukleacyjną (GaN) i na końcu warstwę właściwą (GaN).



Rys. 6.3. Obraz TEM uzyskany dla warstwy epitaksjalnej (GaN) wytworzonej na warstwie nukleacyjnej (GaN).



Rys. 6.4. Obraz TEM dla warstwy epitaksjalnej (GaN) wytworzonej na warstwie nukleacyjnej (GaN), obrazujący układ powstałych dyslokacji przenikających.



Rys. 6.5. Obraz TEM pokazujący strukturę warstwy nukleacyjnej (GaN).

Na rysunku 6.4. widać dokładnie powstałe podczas wzrostu dyslokacje przenikające od podłoża (Al_2O_3) aż do warstwy właściwej (GaN). Zaś na rysunku 6.5. zobrazowane są struktury defektowe powstałe w warstwie nukleacyjnej. Mają one kształt ściętych piramid.

7. Implantacja jonów w warstwach epitaksjalnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ – defektowanie w temperaturze pokojowej w funkcji składu związku

7.1. Procesy defektowania GaN

Obszar jak i rodzaj zniszczeń zależy zarówno od masy jak i energii jonów padających. Wybierając maksymalną energię trzeba się kierować możliwościami technicznymi dostępnych urządzeń implantacyjnych. Mając do dyspozycji urządzenie o napięciu przyspieszającym nie przekraczającym 160 kV, w przypadku dwukrotnie zjonizowanych jonów maksymalnie można otrzymać energię 320 keV. Dla określonej energii padających jonów ich zasięg (a zatem głębokość modyfikowanej warstwy) zależy od ich masy.

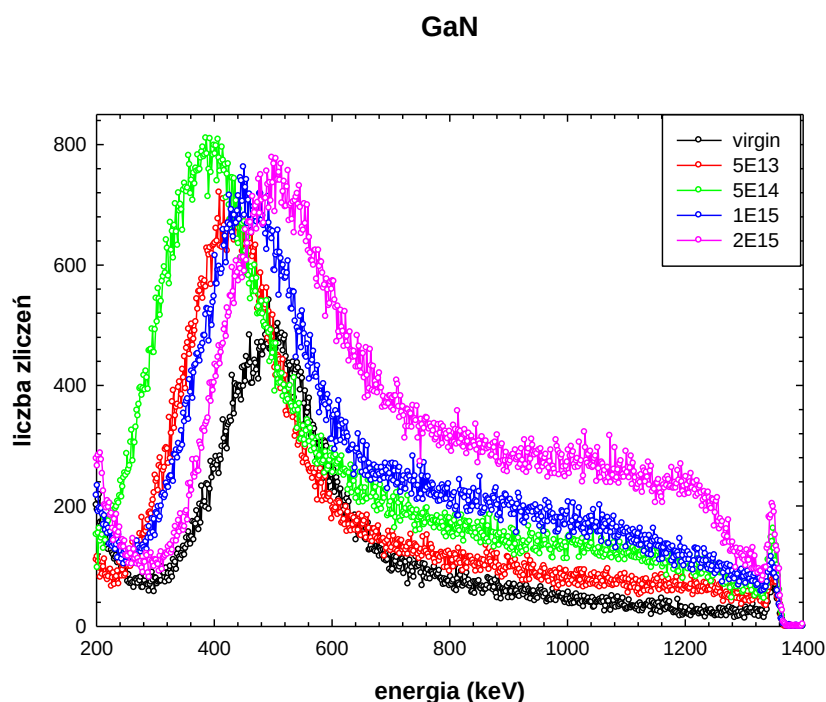
W przypadku wyników przedstawionych poniżej najistotniejszym aspektem badań była analiza defektów powstających pod wpływem deponowanej w materiale energii. Przeprowadzone badania miały na celu poznanie jak zachodzi proces defektowania związków (GaN , $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$, $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$, AlN).

I tak dla jonów Ar o energii 320 keV ich zasięg w GaN wynosi około 250 nm. Taki obszar zniszczeń jest odpowiedni do analiz metodami badawczymi takimi jak: RBS/c i HRXRD oraz HRTEM, które zostały zastosowane w tej pracy. W rozdziale 4.3. na rysunku 4.3.1. pokazano rozkłady głębokościowe takich jonów w GaN uzyskane z programu symulacyjnego SRIM.

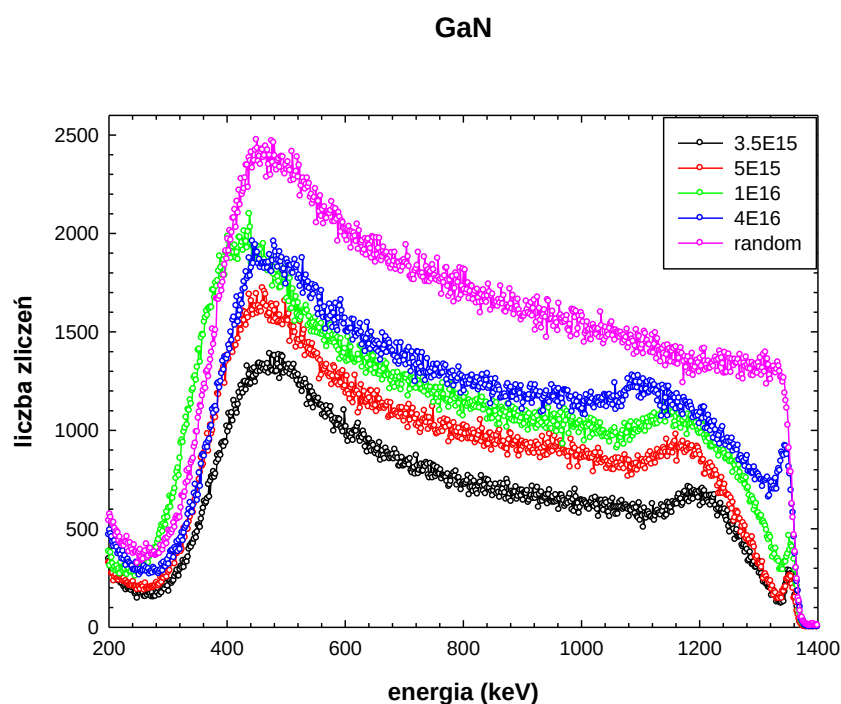
7.1.1. Analiza RBS/channeling dla próbek implantowanych

Na rysunkach 7.1.1.1. oraz 7.1.1.2. pokazano widma energetyczne zmierzone dla warstw epitaksjalnych GaN bombardowanych różnymi dawkami jonów Ar o energii 320 keV. Na rysunku 7.1.1.1. zostały zamieszczone widma dla GaN bombardowanego małymi dawkami z zakresu ($5 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 jak również widmo dla próbki virgin. Natomiast na rysunku 7.1.1.2. widma dla dużych dawek z zakresu ($3.5 \cdot 10^{15} - 4 \cdot 10^{16}$) at/cm^2 oraz widmo random. W celu uzyskania czytelnych wykresów nie zamieszczono na nich wszystkich zmierzonych widm.

Pik zniszczeń powstających pod wpływem bombardowania jonowego obserwujemy w obszarze (900 - 1300) keV. Widać, że pod wpływem rosnącej dawki jonów padających pik zniszczeń rośnie w opisanym powyżej obszarze.



Rys. 7.1.1.1. Widma energetyczne RBS/c uzyskane dla warstw epitaksjalnych GaN bombardowanych małymi dawkami ($5 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15}$) at/cm² jonów Ar o energii 320 keV oraz widmo dla warstwy nieimpantowanej GaN.

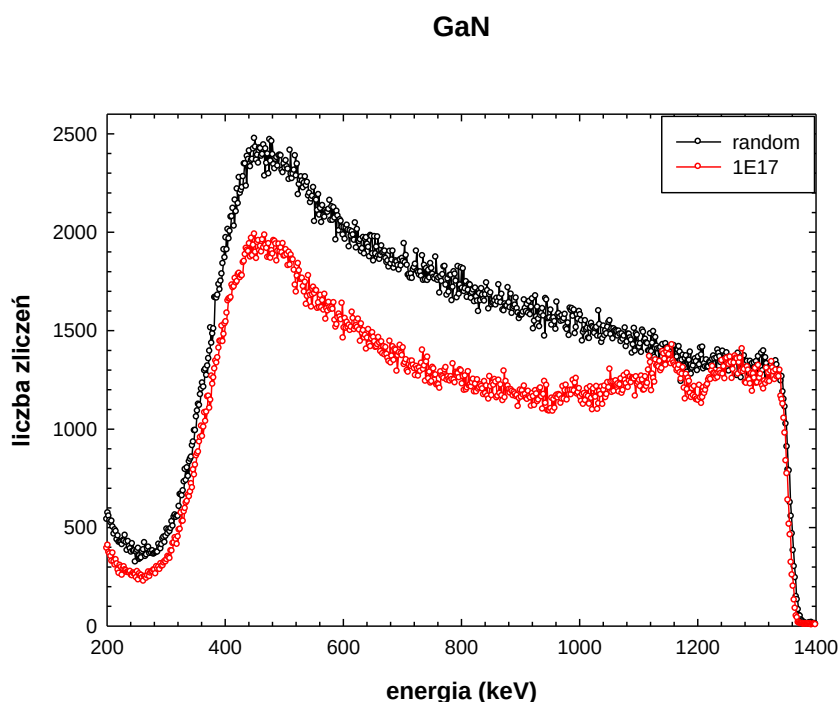


Rys. 7.1.1.2. Widma energetyczne RBS/c uzyskane dla warstw epitaksjalnych GaN bombardowanych dużymi dawkami ($3.5 \cdot 10^{15} - 4 \cdot 10^{16}$) at/cm² jonów Ar o energii 320 keV oraz widmo random.

Położenie pików zniszczeń na interfejsie warstwa – podłoże (Al₂O₃) świadczy o tym, że badane próbki różnią się między sobą grubością. Ze względu na to, że prowadzone analizy

dotyczą obszarów poddanych bombardowaniu jonowemu (to znaczy za obszar interesujący przyjmujemy pierwsze 250 nm) różnice w grubościach warstw są nieistotne.

Dla coraz większych dawek widać na widmie coraz większe zniszczenia w obszarze wysokich energii. Dla największej analizowanej dawki $1 \cdot 10^{17}$ at/cm² w bombardowanym obszarze warstwa GaN ulega amorfizacji. W widmie GaN dla dawki $1 \cdot 10^{17}$ at/cm² obserwujemy charakterystyczny ubytek intensywności, około energii 1200 keV spowodowany dużą koncentracją atomów argonu w tym obszarze. Na rysunku 7.1.1.3. zaprezentowano porównanie widma random z widmem kanałowania dla dawki $1 \cdot 10^{17}$ at/cm² dla warstwy epitaksjalnej GaN.



Rys. 7.1.1.3. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dużą dawką ($1 \cdot 10^{17}$) at/cm² jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem random.

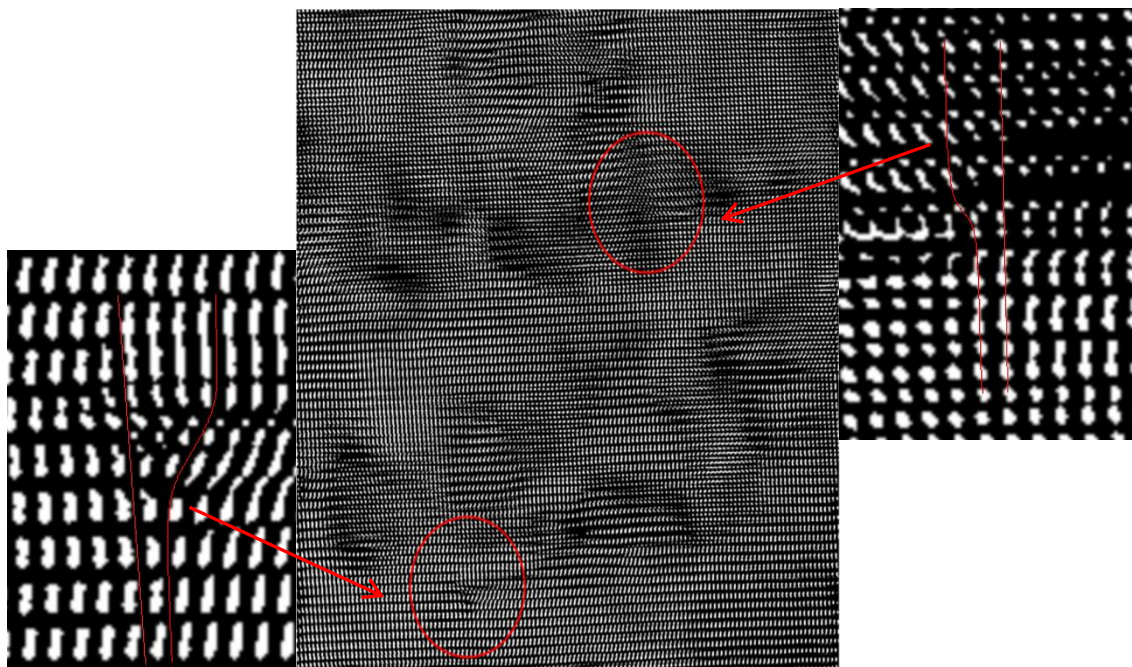
7.1.2. Analiza HRTEM dla próbek implantowanych

Zastosowanie do analizy badanych warstw metody HRTEM wniosło wiele cennych informacji odnośnie struktur defektowych powstałych podczas bombardowania jonowego. Podstawowa metoda analizy tzn. RBS/c nie daje informacji o typach defektów powstałych podczas bombardowania badanych materiałów. Natomiast zdjęcia HRTEM są doskonałym narzędziem służącym do obrazowania powstałych podczas bombardowania jonowego struktur i transformacji defektowych.

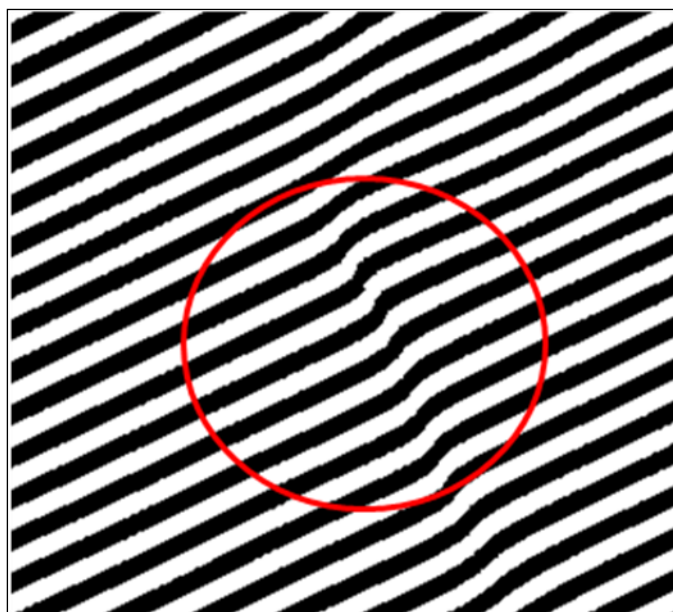
W dalszej części przedstawiono serię zdjęć HRTEM dla GaN implantowanego różnymi dawkami jonów Ar. Ze względu na wiele różnych czynników wpływających na jakość zdjęć takich jak: ilość szumów, pole kontrastów, różne grubości badanych warstw, lokalne

naprężenia część z prezentowanych zdjęć została pokazana w postaci (IFT) jest to akronim od angielskiej nazwy metody Inverse Fourier Transform – co oznacza odwrotną transformatę Fouriera.

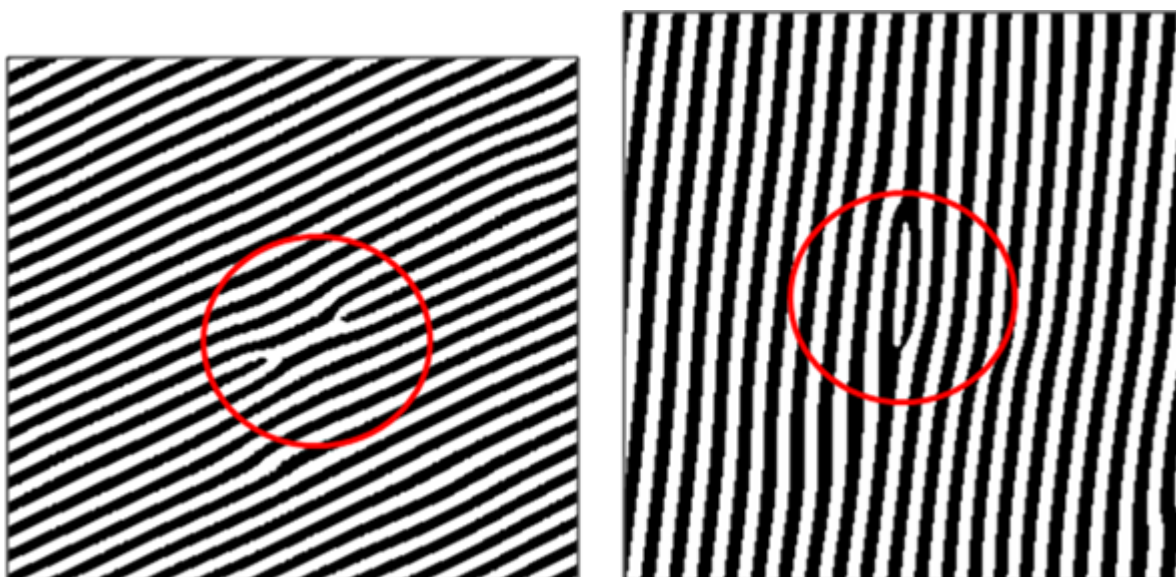
Tak jak przewidywano, dla małych dawek koncentracja defektów jest niewielka, zaś wraz z rosnącą dawką obserwujemy wzrost ich koncentracji i zmianę ich struktury. Dla małych dawek z zakresu ($5 \cdot 10^{12} - 2 \cdot 10^{15}$) at/cm² obserwujemy głównie pojedyncze zakrzywione kanały a także pętle dyslokacyjne. Poniżej zostały zamieszczone zdjęcia obrazujące typy defektów charakterystyczne dla tego rzędu dawek. Na podstawie zdjęć można także ocenić koncentrację defektów powstałych podczas bombardowania. Na rysunkach 7.1.2.1. – 7.1.2.3. zostały zaprezentowane rodzaje defektów charakterystyczne dla małych dawek.



Rys. 7.1.2.1. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM. Centralne zdjęcie pokazuje zakrzywione kanały, po prawej i po lewej stronie centralnego zdjęcia znajdują się powiększenia interesujących obszarów.



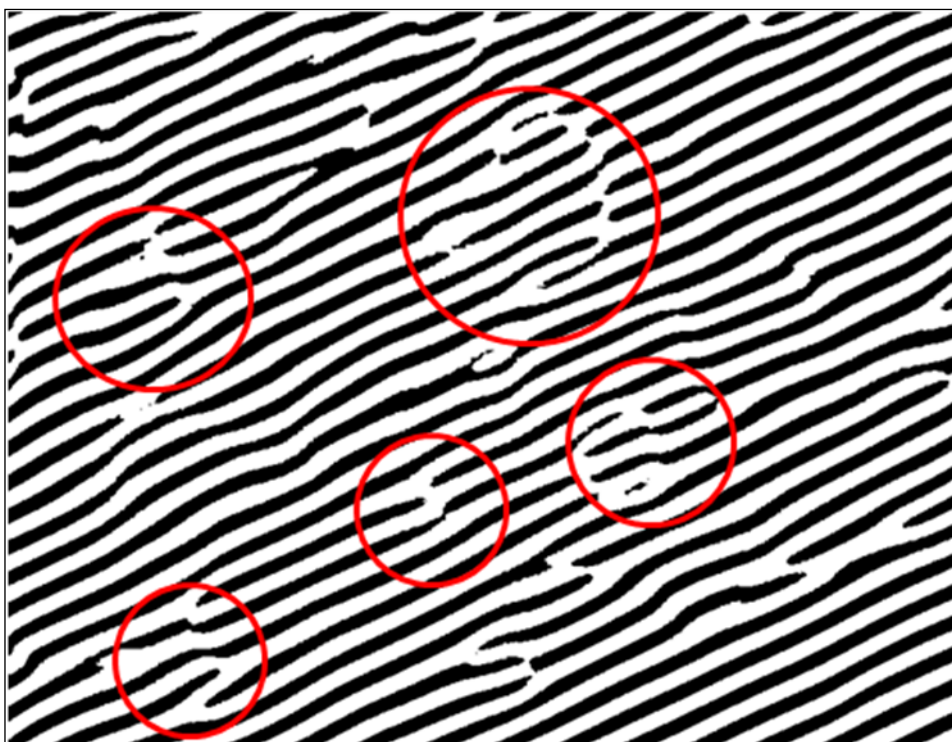
Rys. 7.1.2.2. Obraz uzyskany po zastosowaniu (IFT).



Rys. 7.1.2.3. Obrazy uzyskane po zastosowaniu (IFT). Pokazujące struktury defektowe: po lewej stronie pętlę wakansową a po prawej pętlę utworzoną z atomów międzywęzłowych.

Zdjęcia HRTEM dla dawek z zakresu ($7 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{16}$) at/cm^2 pokazują coraz bardziej skomplikowane struktury defektowe. Na rysunku 7.1.2.4. widać płątaninę dyslokacji.

Struktura warstwy epitaksjalnej GaN pod wpływem bombardowania jonowego dawką $1 \cdot 10^{17}$ at/cm^2 ulega całkowitemu zniszczeniu czyli amorfizacji. Na zdjęciu HRTEM dla wskazanej dawki oprócz bardzo gęstej płątaniny dyslokacji widać także występujące miejscowo – obszary amorficzne.

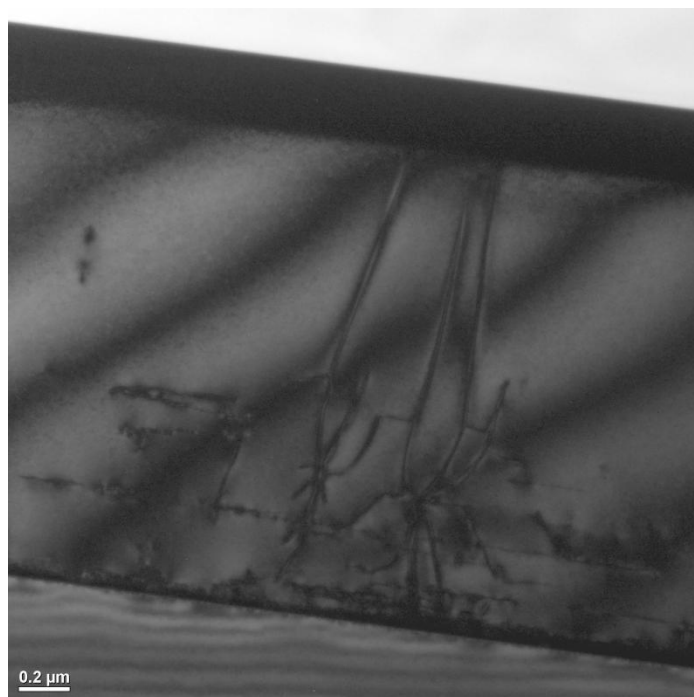


Rys. 7.1.2.4. Obraz uzyskany po zastosowaniu (IFT). Widać na nim skomplikowaną strukturę defektową: plątanie zakrzywionych kanałów oraz pętle dyslokacyjnych.

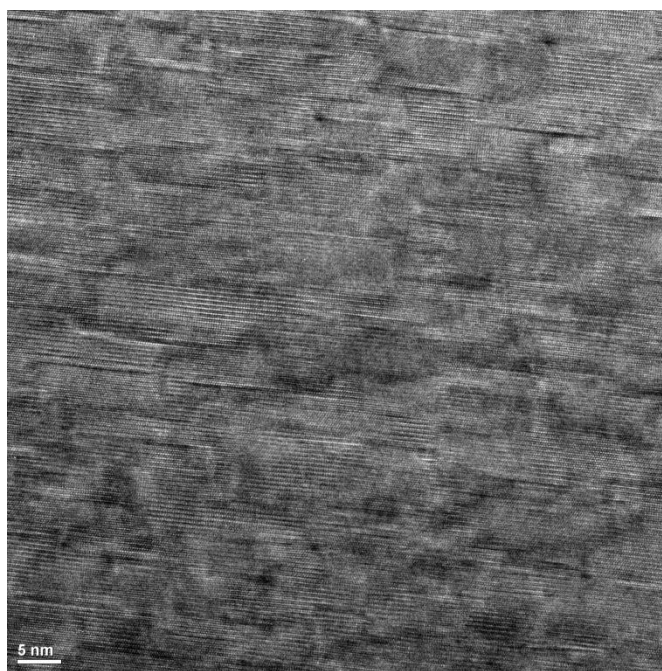
Na zamieszczonych powyżej obrazach (IFT) na rysunkach 7.1.2.2. – 7.1.2.4 czerwonymi okręgami zostały zaznaczone obszary o dużej koncentracji zakrzywionych kanałów. Poza nimi zakrzywione kanały także występują, ale już w mniejszej koncentracji.

7.1.2.1. Dawka $5 \cdot 10^{15}$ at/cm²

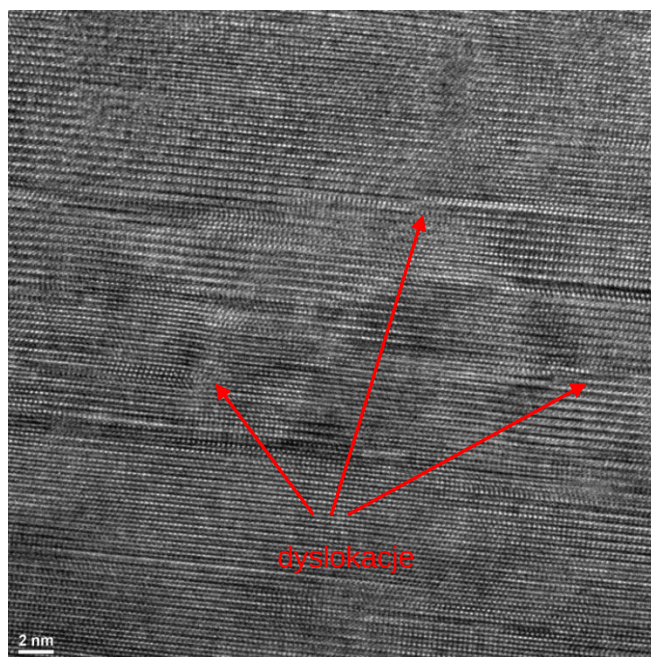
Poniżej znajdują się obrazy uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy GaN bombardowanej dawką $5 \cdot 10^{15}$ at/cm². W celu jak najlepszego zobrazowania charakterystycznych dla tej dawki typów defektów, przedstawione zdjęcia są pokazane w różnych powiększeniach (8kx, 300kx, 620kx), zamieszczone na rysunkach 7.1.2.4. – 7.1.2.6.



Rys. 7.1.2.4. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $5 \cdot 10^{15}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 8kx.



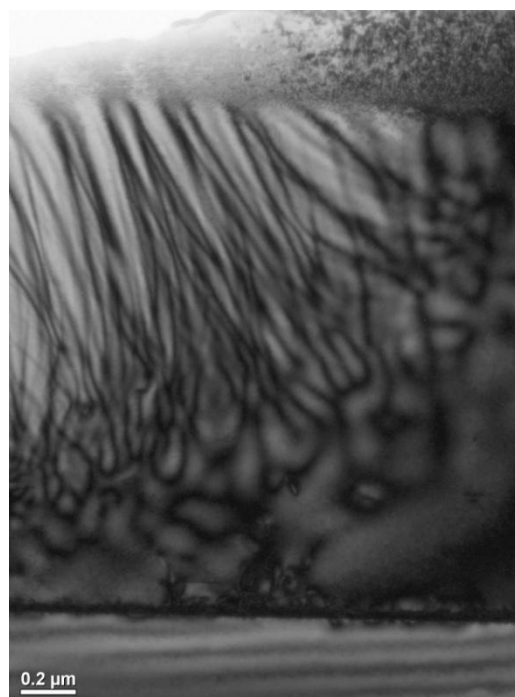
Rys. 7.1.2.5. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $5 \cdot 10^{15}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 300kx.



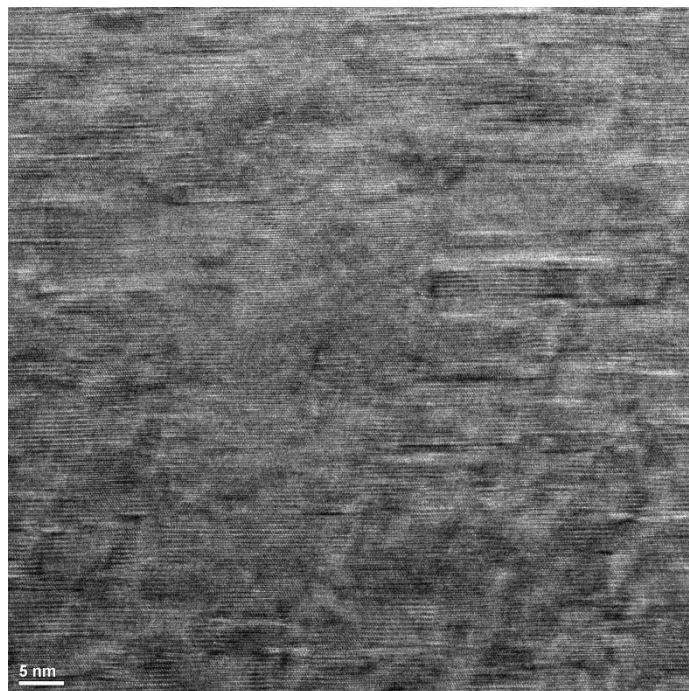
Rys. 7.1.2.6. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $5 \cdot 10^{15}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 620kx.

7.1.2.2. Dawka $3 \cdot 10^{16}$ at/cm²

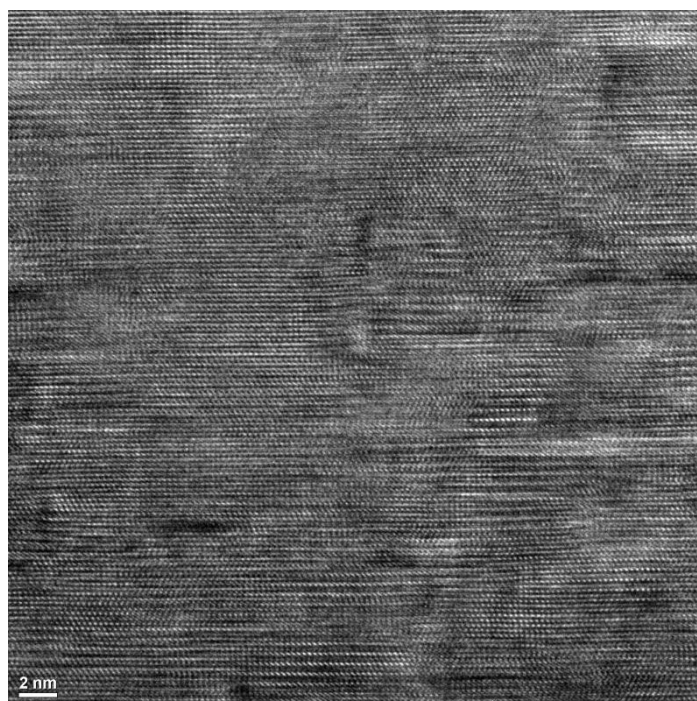
Obrazy uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy GaN bombardowanej dawką $3 \cdot 10^{16}$ at/cm² znajdują się odpowiednio na rysunkach 7.1.2.7 – obraz w powiększeniu 8kx, 7.1.2.8 – obraz w powiększeniu 300kx, 7.1.2.9 – obraz w powiększeniu 620kx.



Rys. 7.1.2.7. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $3 \cdot 10^{16}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 8kx.



Rys. 7.1.2.8. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $3 \cdot 10^{16}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 300kx.



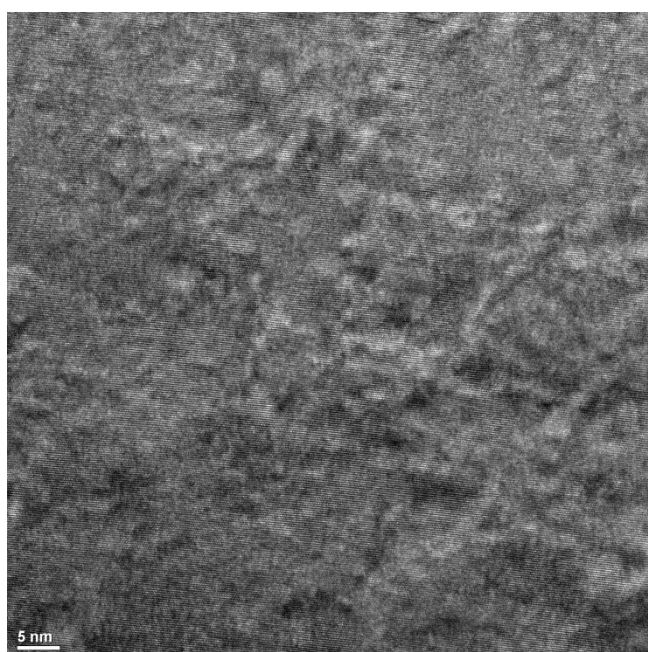
Rys. 7.1.2.9. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $3 \cdot 10^{16}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 620kx.

7.1.2.3. Dawka $6 \cdot 10^{16}$ at/cm²

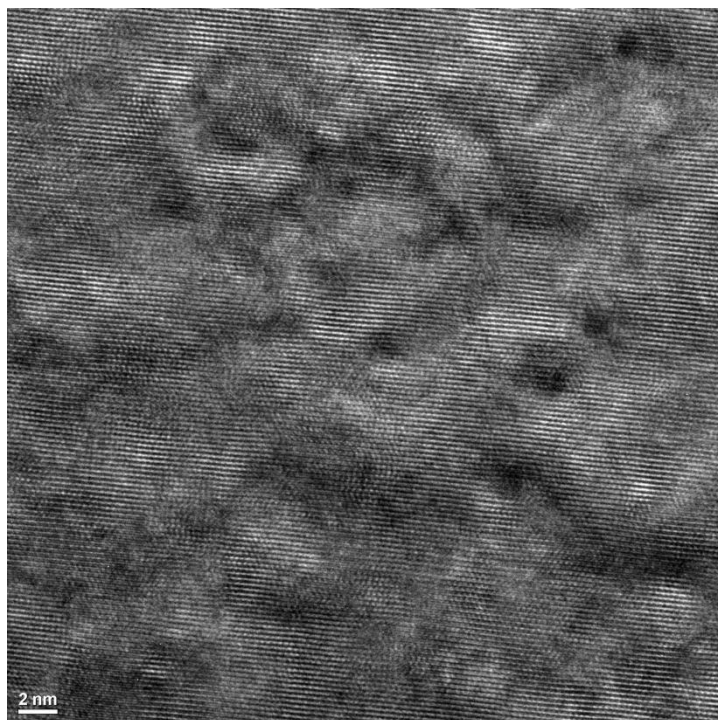
W tym podrozdziale zostały zamieszczone obrazy uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy GaN bombardowanej dawką $6 \cdot 10^{16}$ at/cm², znajdują się odpowiednio na rysunkach 7.1.2.10 – obraz w powiększeniu 8kx, 7.1.2.11– obraz w powiększeniu 300kx, 7.1.2.12 – obraz w powiększeniu 620kx.



Rys. 7.1.2.10. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $6 \cdot 10^{16}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 8kx.



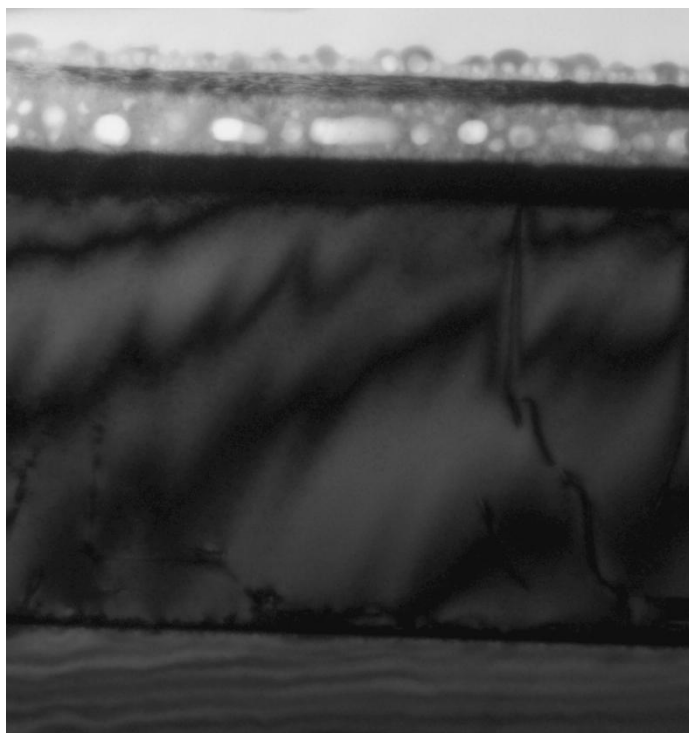
Rys. 7.1.2.11. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $6 \cdot 10^{16}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 300kx.



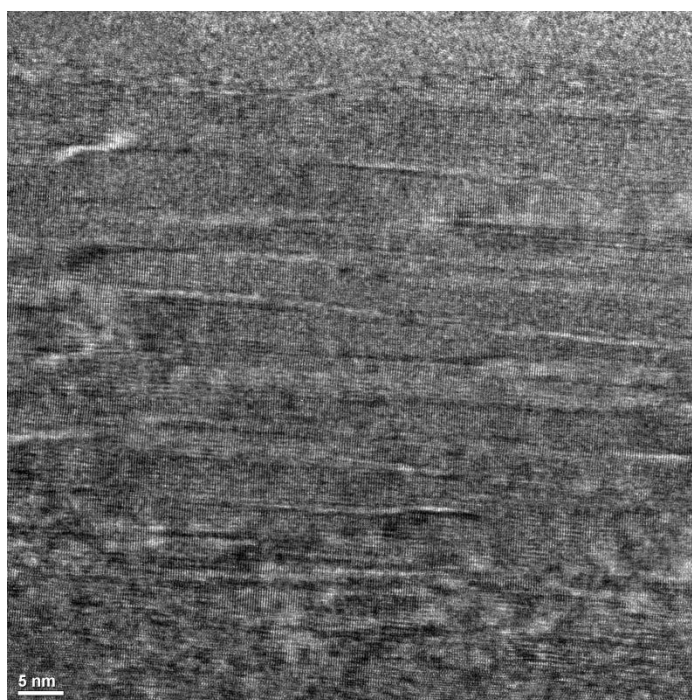
Rys. 7.1.2.12. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $6 \cdot 10^{16}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 620kx.

7.1.2.2. Dawka $1 \cdot 10^{17}$ at/cm²

Poniżej znajdują się obrazy uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy GaN bombardowanej dawką $1 \cdot 10^{17}$ at/cm². W celu dobrego zilustrowania charakterystycznych dla tej dawki typów defektów, przedstawione zdjęcia są pokazane w różnych powiększeniach (8kx, 300kx, 620kx), zamieszczone na rysunkach 7.1.2.13. – 7.1.2.15.



Rys. 7.1.2.13. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $1 \cdot 10^{17}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 8kx.



Rys. 7.1.2.14. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $1 \cdot 10^{17}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 300kx.



Rys. 7.1.2.15. Zdjęcie uzyskane przy pomocy metody HRTEM dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dawką $1 \cdot 10^{17}$ at/cm² o energii 320 keV. Powiększenie zdjęcia wynosi 620kx.

7.1.3. Dyskusja wyników uzyskanych przy pomocy HRTEM

Analiza zdjęć i obrazów uzyskanych przy pomocy HRTEM dla różnych dawek dała informacje o typach, rodzajach oraz koncentracji defektów powstałych podczas bombardowania jonowego. Na podstawie uzyskanych zdjęć i obrazów zostały wyrysowane schematy głębokościowe obszarów zdefektowanych dla poszczególnych dawek, zamieszczone na rysunkach 7.1.3.1, 7.1.3.2, 7.1.3.4, 7.1.3.6. Informacje w ten sposób uzyskane posłużyły jako dane wejściowe do analizy widm otrzymanych z metody RBS/c. Interpretując uzyskane rezultaty można wyciągnąć kilka wniosków. Dla każdej dawki wyróżniamy obszar o zanikającej ilości defektów, który znajduje się za regionem właściwej warstwy zdefektowanej. Jest to obszar przejściowy między warstwą zdefektowaną a warstwą epitaksjalną GaN niezmienną przez implantowane jony (obszar ten jest ograniczony zasięgiem padających jonów). Porównując schematy dla poszczególnych dawek można wyciągnąć wniosek, że im z wyższą dawką mamy do czynienia tym w bombardowanym obszarze występuje bardziej skomplikowana struktura defektów.

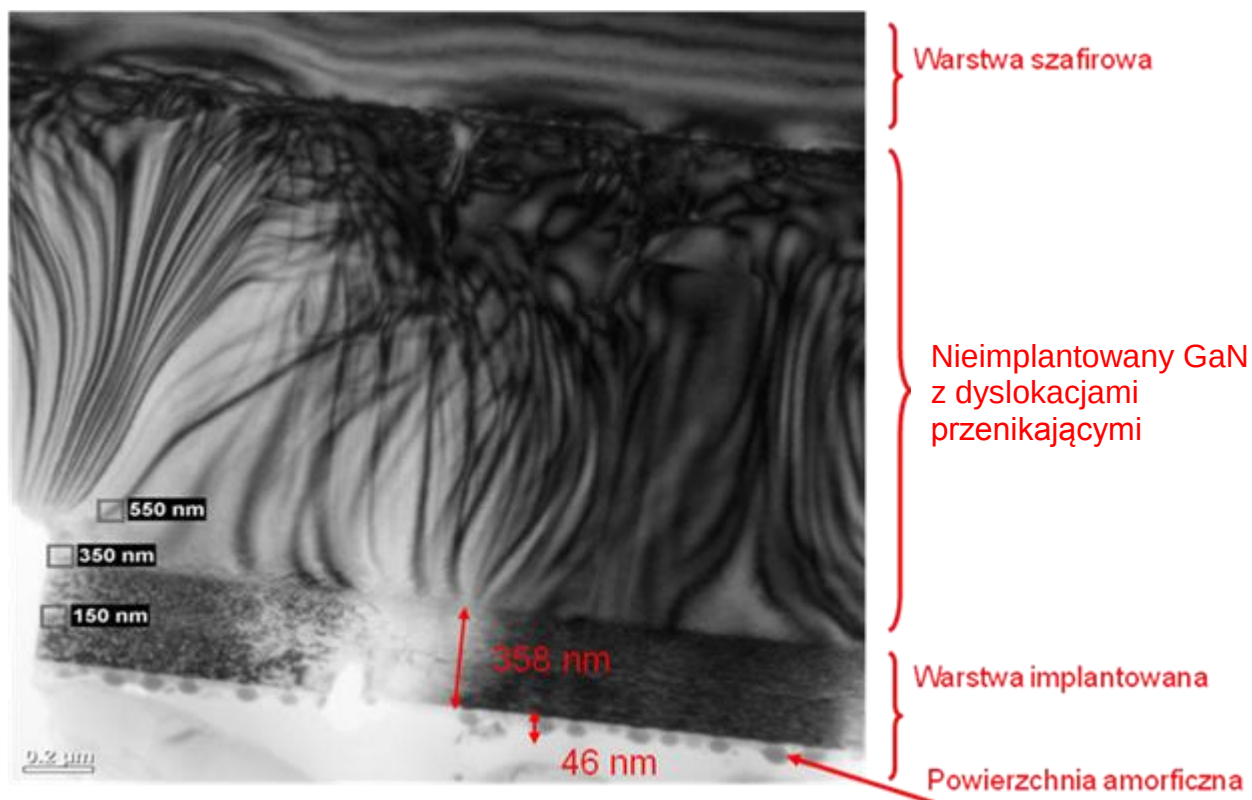
Na rysunkach 7.1.3.3.; 7.1.3.5. zostały zamieszczone zdjęcia uzyskane przy zastosowaniu metody HRTEM z zaznaczonymi obszarami zdefektowanymi.

Warstwa zdefektowana (310 nm)
Warstwa zdefektowana o zanikającej ilości defektów (~248 nm)
Obszar niezdefektowany GaN

Rys. 7.1.3.1. Schemat struktury defektowej uzyskany na podstawie analizy HRTEM dla warstwy GaN implantowanej dawką $5 \cdot 10^{15}$ at/cm².

Warstwa amorficzna z wydzieleniami Ar (46 nm)
Warstwa zdefektowana (358 nm)
Warstwa zdefektowana o zanikającej ilości defektów (~157 nm)
Obszar niezdefektowany GaN

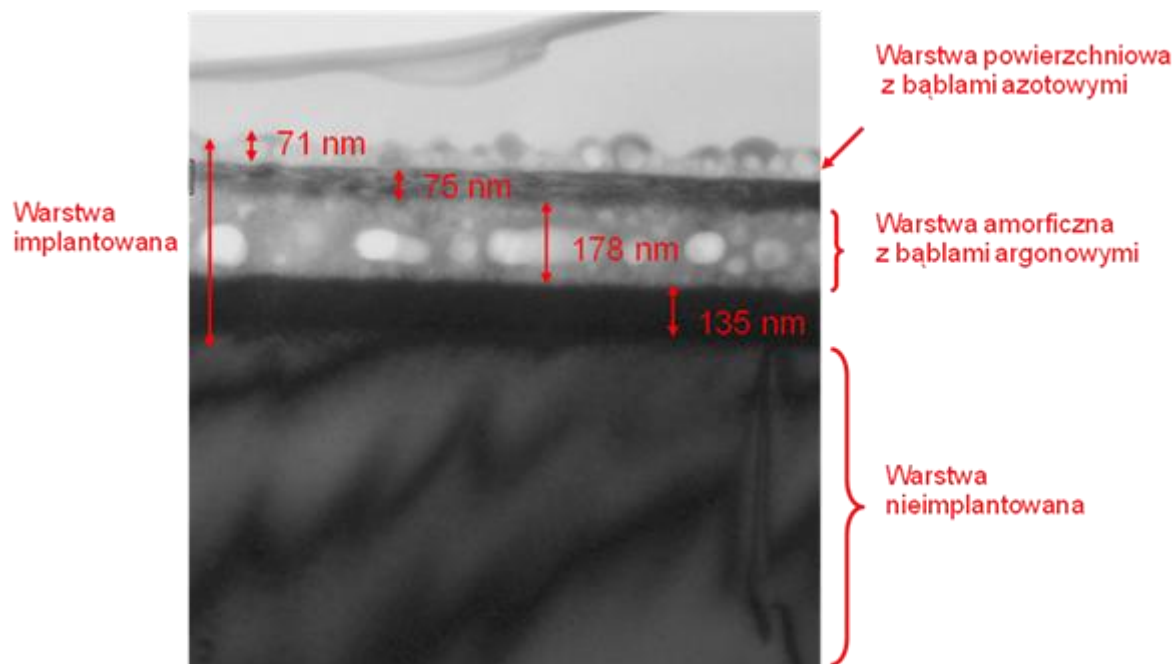
Rys. 7.1.3.2. Schemat struktury defektowej uzyskany na podstawie analizy HRTEM dla warstwy GaN implantowanej dawką $3 \cdot 10^{16}$ at/cm².



Rys. 7.1.3.3. Zdjęcie uzyskane przy zastosowaniu HRTEM dla warstwy GaN bombardowanej dawką $6 \cdot 10^{16}$ at/cm² (powiększenie zdjęcia wynosi 8kx).

Warstwa amorficzna z wydzieleniami Ar (64 nm)
Warstwa zdefektowana (351 nm)
Warstwa zdefektowana o zanikającej ilości defektów (~40 nm)
Obszar niezdefektowany GaN

Rys. 7.1.3.4. Schemat struktury defektowej uzyskany na podstawie analizy zdjęć i obrazów HRTEM dla warstwy GaN implantowanej dawką $6 \cdot 10^{16}$ at/cm².



Rys. 7.1.3.5. Zdjęcie uzyskane przy zastosowaniu HRTEM dla warstwy GaN bombardowanej dawką $1 \cdot 10^{17}$ at/cm² (powiększenie 4kx).

Warstwa amorficzna zawierająca wydzielania Ar (71 nm)
Warstwa zdefektowana (75 nm)
Warstwa amorficzna zawierająca wydzielania Ar (178 nm)
Warstwa zdefektowana (135 nm)
Warstwa zdefektowana o zanikającej ilości defektów (~56 nm)
Obszar niezdefektowany GaN

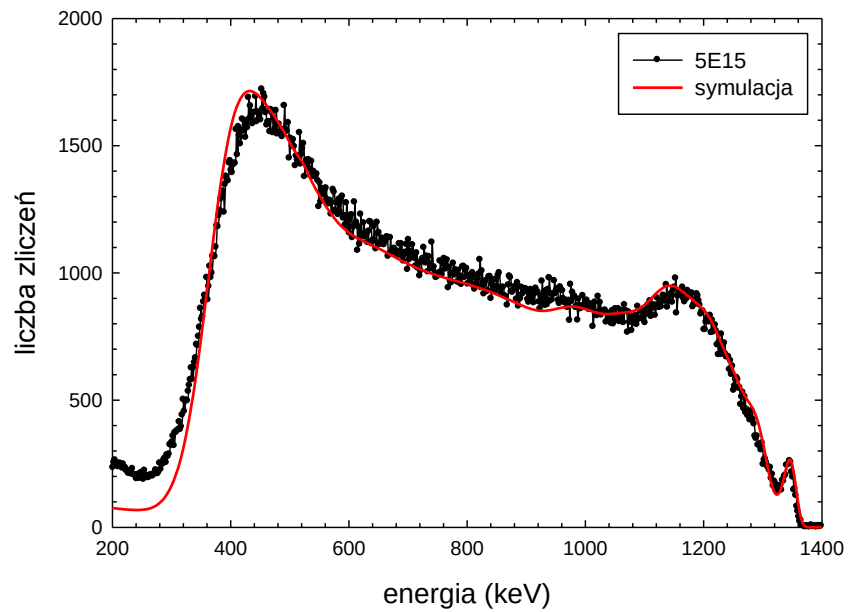
Rys. 7.1.3.6. Schemat struktury defektowej uzyskany na podstawie analizy zdjęć i obrazów HRTEM dla warstwy GaN implantowanej dawką $1 \cdot 10^{17}$ at/cm².

7.1.4. Wyniki symulacji MC dla widm RBS/channeling

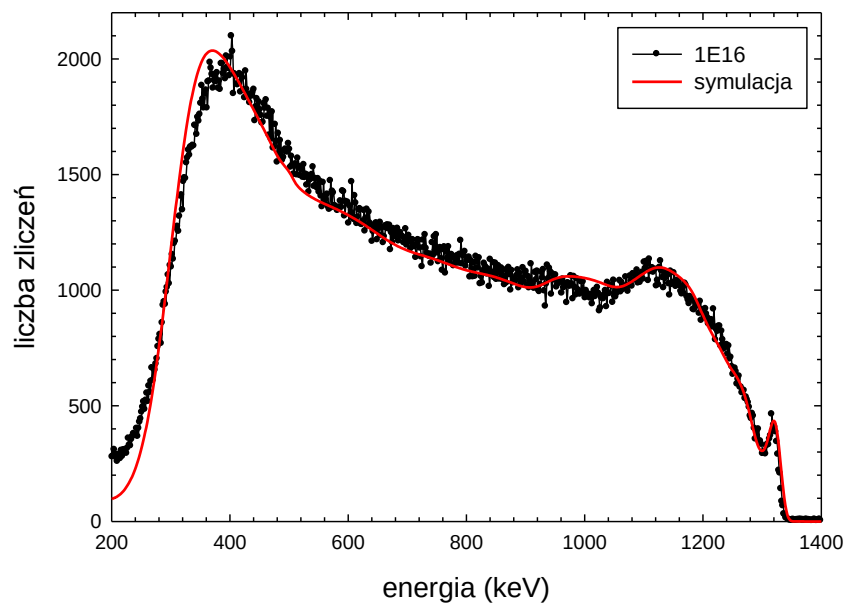
Uzyskane przy pomocy metody RBS/c widma dla warstwy GaN bombardowanej jonami Ar w zakresie dawek ($5 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{17}$) at/cm² zostały przeanalizowane przy użyciu programu Monte Carlo – McChasy. Wyniki symulacji dla czterech wybranych dawek ($5 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$, $5 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$) at/cm² zostały przedstawione na rysunkach 7.1.4.1. – 7.1.4.4.

Do analizy widm został zastosowany model zakładający, że powstałe w procesie bombardowania jonowego defekty to zarówno przemieszczone atomy, dyslokacje dające się przybliżyć jako zakrzywione kanały bądź pętle dyslokacyjne. Rozkłady głębokościowe defektów zostało przyjęte do symulacji ze schematu uzyskanego na podstawie danych pochodzących ze zdjęć i obrazów HRTEM, szczegółowe informacje dotyczące analizy znajdują się w rozdziale (7.1.3). Zdjęcia uzyskane z metody badawczej HRTEM dla wybranych dawek znajdują się w podrozdziale (7.1.2.). Uzyskane przy ich pomocy informacje na temat typów defektów, ich rozmieszczenia oraz koncentracji zostały użyte jako dane wejściowe do programu symulacyjnego.

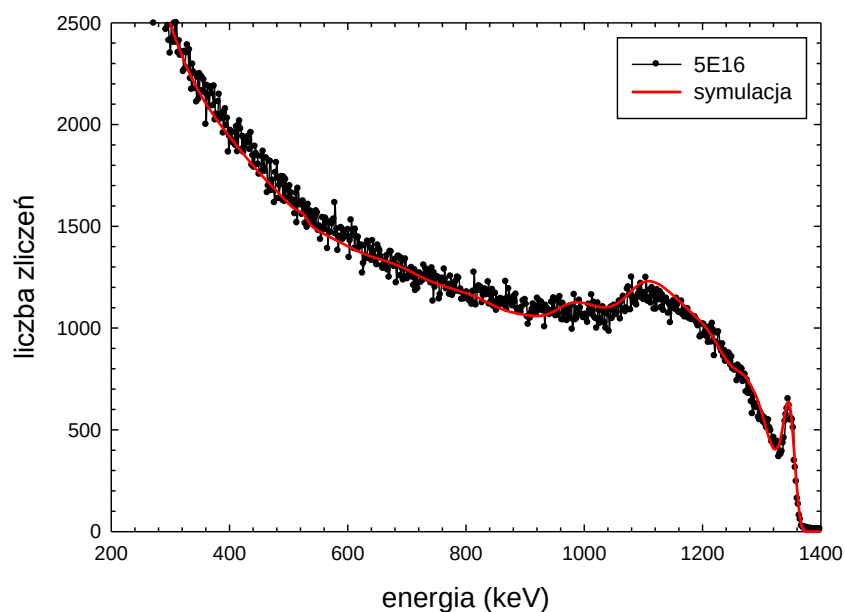
Rozkłady koncentracji defektów uzyskane z interpretacji zdjęć i obrazów z metody HRTEM posłużyły jako początkowe dane wejściowe do programu symulacyjnego McChasy. Następnie rozkłady te były modyfikowane aż do osiągnięcia pełnej zgodności widm symulacyjnych z wynikami eksperymentalnymi. Zastosowana metoda obróbki danych pozwoliła na uzyskanie wyników symulacji dobrze odtwarzających zmierzone widma eksperymentalne.



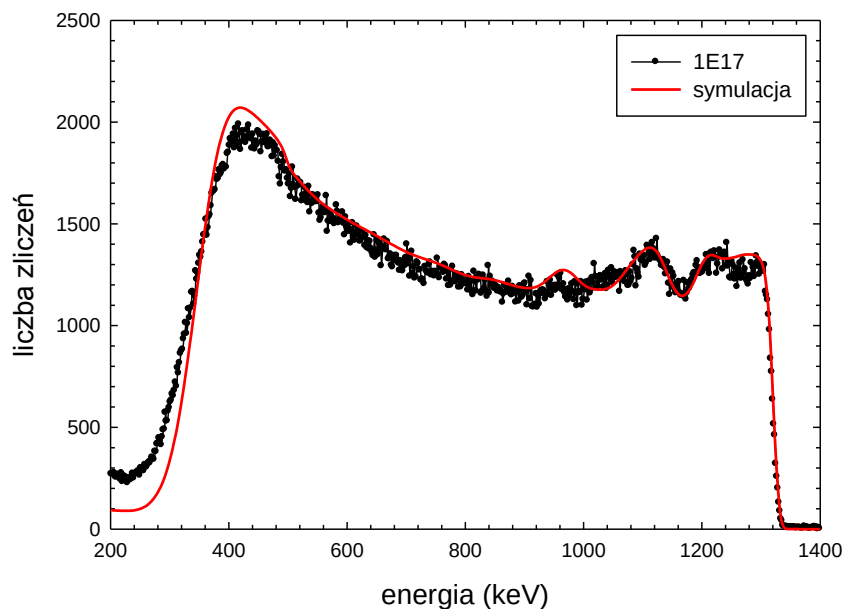
Rys. 7.1.4.1. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dużą dawką ($5 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).



Rys. 7.1.4.2. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dużą dawką ($1 \cdot 10^{16}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).



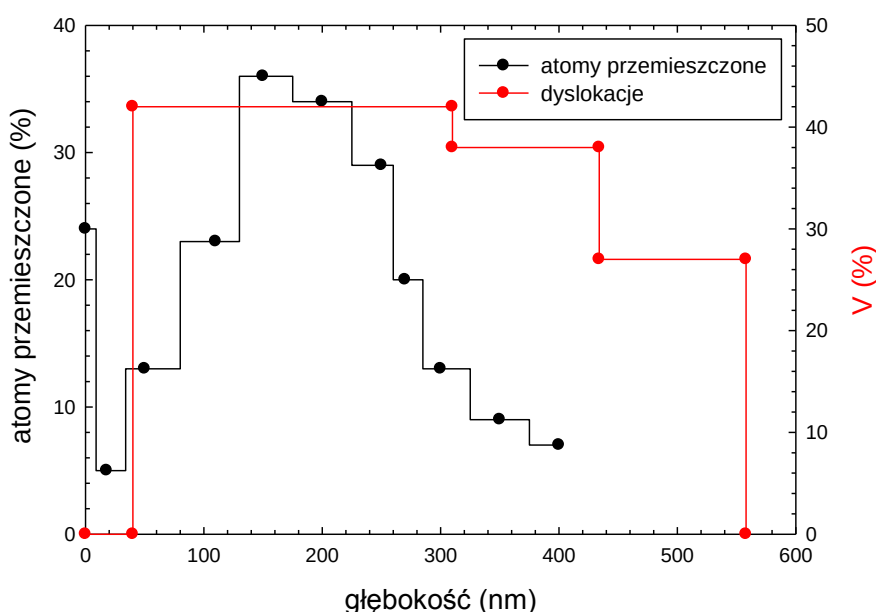
Rys. 7.1.4.3. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dużą dawką (5×10^{16}) at/cm² jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).



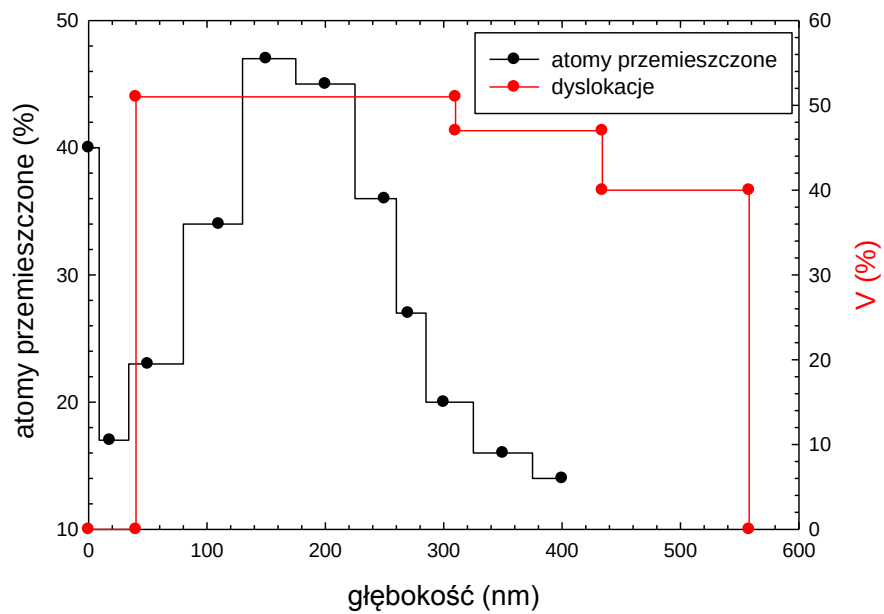
Rys. 7.1.4.4. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej GaN bombardowanej dużą dawką (1×10^{17}) at/cm² jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).

7.1.5. Porównanie wyników otrzymanych z dwóch metod badawczych RBS/c oraz HRTEM

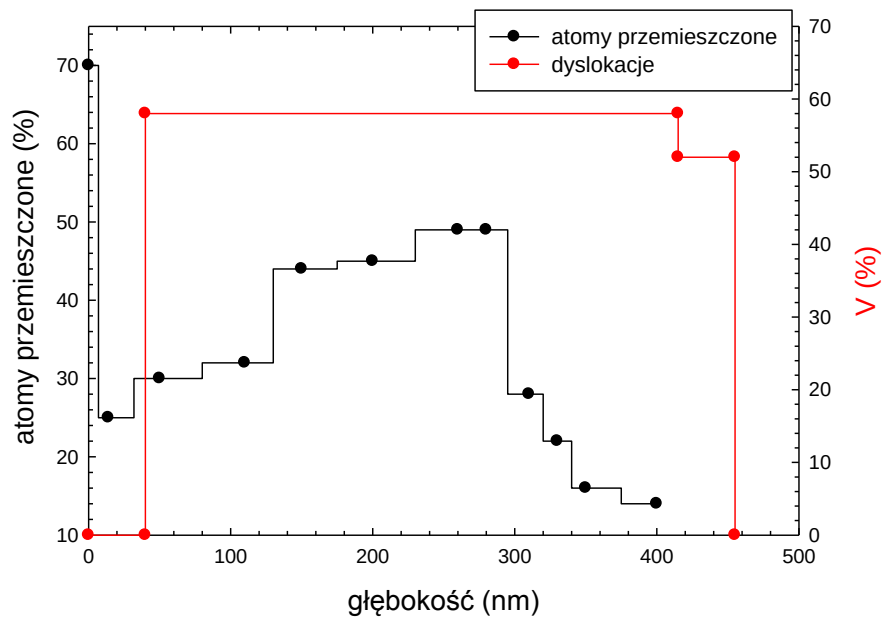
Na rysunkach 7.1.5.1., 7.1.5.2., 7.1.5.3., 7.1.5.4. pokazano porównanie rozkładów defektów typu przemieszczonych atomów oraz dyslokacji uzyskanych z dwóch komplementarnych metod badawczych (RBS/c oraz HRTEM). Na podstawie widm pochodzących z metody RBS/channeling możliwe było określenie rozkładu i koncentracji atomów przemieszczonych w warstwach zdefektowanych. Ze zdjęć i obrazów uzyskanych z HRTEM pochodzą zaś informacje o koncentracji dyslokacji.



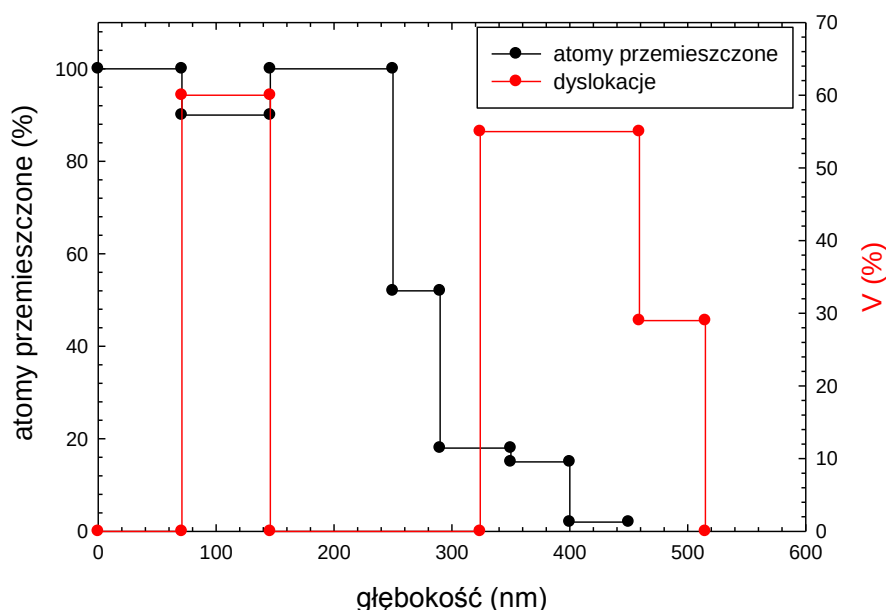
Rys. 7.1.5.1. Porównanie rozkładów defektów typu: przemieszczonych atomów oraz dyslokacji otrzymanych z dwóch metod badawczych RBS/c oraz HRTEM dla dawki $5 \cdot 10^{15}$ (at/cm²).



Rys. 7.1.5.2. Porównanie rozkładów defektów typu: przemieszczonych atomów oraz dyslokacji otrzymanych z dwóch metod badawczych RBS/c oraz HRTEM dla dawki 1×10^{16} (at/cm²).



Rys. 7.1.5.3. Porównanie rozkładów defektów typu: przemieszczonych atomów oraz dyslokacji otrzymanych z dwóch metod badawczych RBS/c oraz HRTEM dla dawki 5×10^{16} (at/cm²).



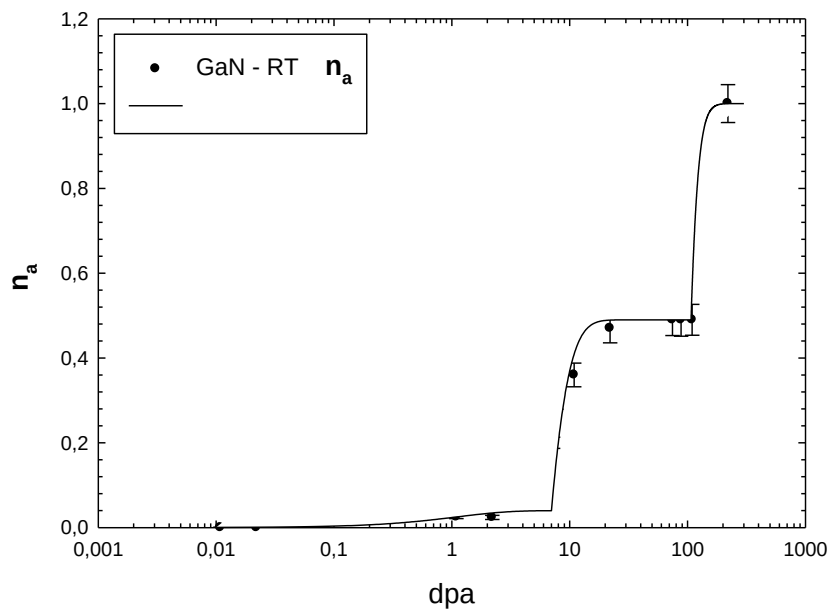
Rys. 7.1.5.4. Porównanie rozkładów defektów typu: przemieszczonych atomów oraz dyslokacji otrzymanych z dwóch metod badawczych RBS/c oraz HRTEM dla dawki $1 \cdot 10^{17}$ (at/cm²).

Jak widać na przedstawionych powyżej rysunkach zastosowane metody badawcze są komplementarne i uzyskane z nich wyniki są ze sobą zgodne.

7.1.6. Krzywe akumulacji defektów

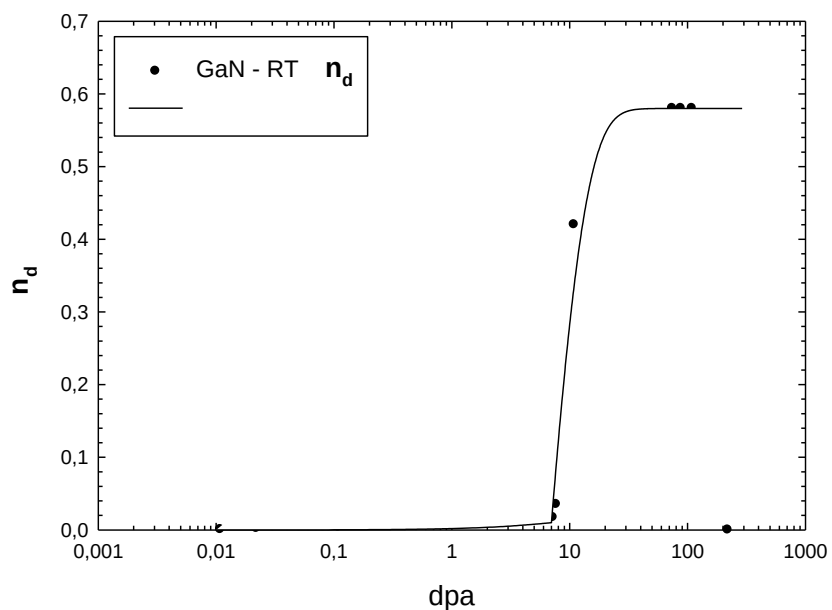
W celu poznania mechanizmu defektowania warstw epitaksjalnych GaN pod wpływem rosnącej dawki bombardujących jonów Ar o energii 320 keV wykonano serię pomiarów metodą RBS/c. Otrzymane widma doświadczalne przeanalizowano programem symulacyjnym McChasy (mechanizm i sposób analizy został przedstawiony w rozdziale 7.1.4.). Dla wszystkich zmierzonych przy pomocy metody RBS/c widm wykonano serię symulacji mającą na celu otrzymanie jak najlepszej zgodności widm symulacyjnych z widmami eksperymentalnymi. Z otrzymanych rezultatów symulacji dla każdej zmierzonej dawki odczytano maksymalny poziom zniszczeń znajdujący się na głębokości około 150 nm w obszarze zasięgu bombardujących jonów.

Na podstawie otrzymanych wyników wykonano wykres zbiorczy [98], [99], [100]. Na rysunku 7.1.6.1. znajduje się zależność koncentracji atomów przemieszczonych (jednostki względne) od dawki bombardujących jonów przeliczonej na dpa (dpa - rozdział 9.1). Otrzymana zależność ma charakter wielostopniowy (widoczne są trzy charakterystyczne stopnie). Dla największej możliwej dawki bombardujących jonów $1 \cdot 10^{17}$ (at/cm²) na wykresie podanej w (dpa) warstwa epitaksjalna GaN odpowiada amorfizacji kryształu.



Rys. 7.1.6.1. Wykres zależności (n_a) koncentracji atomów przemieszczonych w funkcji dpa.

Na rysunku 7.1.6.2. został zamieszczony wykres koncentracji dyslokacji (n_d) w zależności od dawki bombardujących jonów (dpa). Przedstawiona zależność ma charakter dwustopniowy (widoczne są dwa charakterystyczne stopnie). W tym przypadku dla największej możliwej dawki jonów padających $1 \cdot 10^{17}$ (at/cm²) na wykresie podanej w (dpa) maksymalna wartość koncentracji dyslokacji wynosi 0.58 całej objętości kryształu.



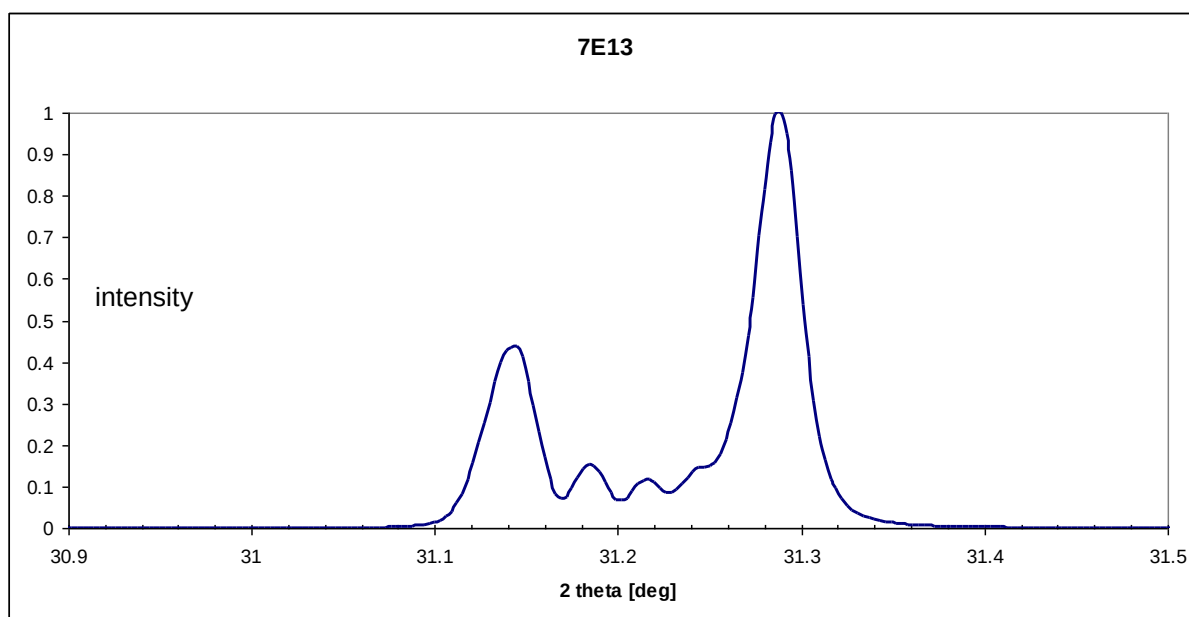
Rys. 7.1.6.2. Wykres zależności (n_d) koncentracji dyslokacji w funkcji dpa.

7.1.7. Analiza HRXRD dla próbek implantowanych

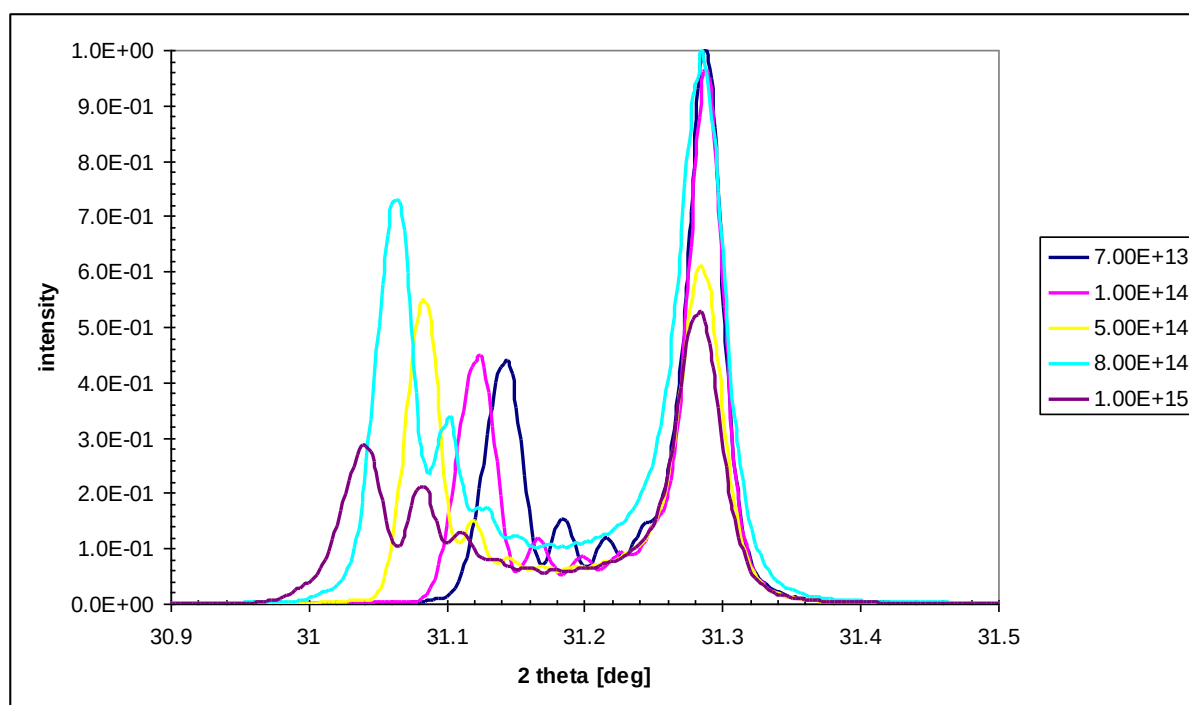
Metoda HRXRD posłużyła do wyznaczenia odkształceń sieci krystalicznej warstw epitaksjalnych azotku galu (GaN) osadzonych na podłożu szafirowym o orientacji (0001) implantowanych różnymi dawkami jonów Ar o energii 320 keV [101]. Porównanie otrzymanych modeli odkształceń, z wynikami uzyskanymi metodą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) wykazuje wysoki stopień zgodności.

Zaprezentowane w dalszej części pracy modele odkształceń sieci krystalicznej, dla różnych dawek implantowanych jonów, zostały opracowane metodą dopasowywania rentgenowskich profili dyfrakcyjnych, obliczonych z zastosowaniem dynamicznej teorii dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w ujęciu Darwina, do profili otrzymanych metodą skanowania (ω , 2θ). W tym celu użyto procedury numeryczne, umożliwiające dokonywanie zmian odległości międzypłaszczyznowych pomiędzy dowolnie wybraną parą płaszczyzn atomowych – implantowanej warstwy azotku galu (GaN).

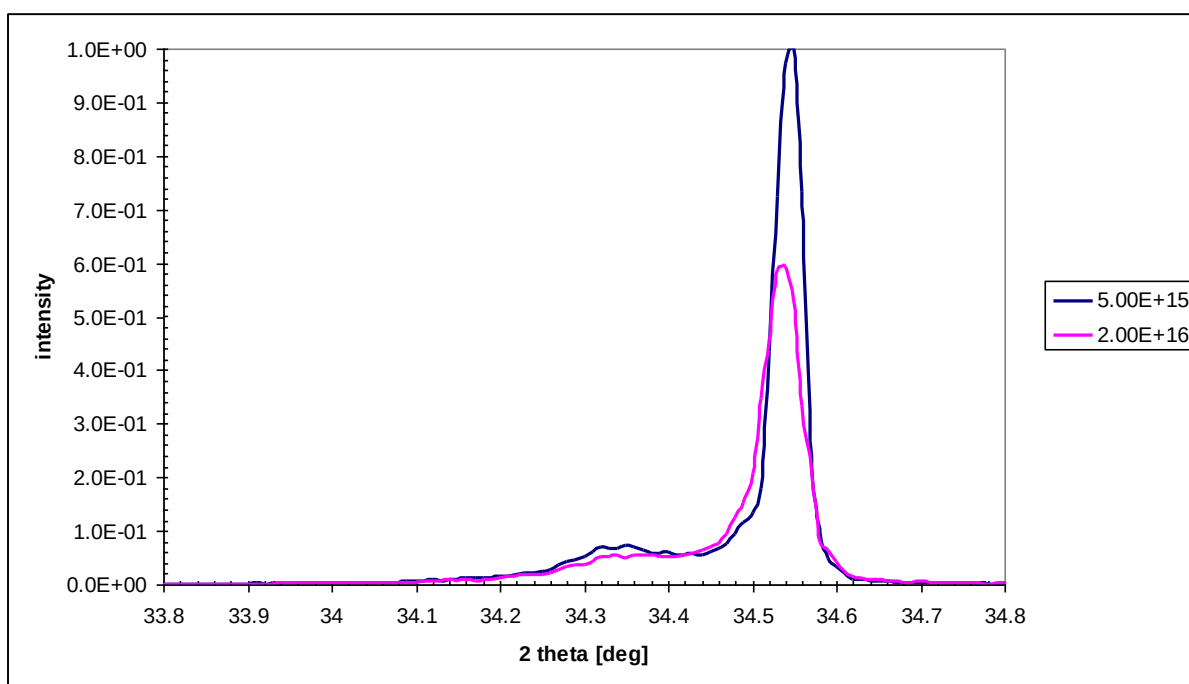
Profile rentgenowskie zmierzone zostały przy użyciu promieniowania synchrotronowego o długości fali $\lambda = 0.13993$ nm w ESRF, a także w przy użyciu dyfraktometrów konwencjonalnych. Wykorzystywano promieniowanie miedziowe $\lambda = 0.15405$ nm. Poniżej przedstawiono otrzymane rentgenowskie profile dyfrakcyjne. Typowy profil składa się z dwóch refleksów. Refleks wysokokątowy występujący w okolicach kąta $31.3^\circ 2\theta$ dla promieniowania synchrotronowego i kąta $34.54^\circ 2\theta$ dla promieniowania miedzowego, pochodzi od nieuszkodzonej implantacyjnie warstwy GaN znajdującej się tuż nad warstwą nukleacyjną AlN jest to refleks 002. Refleks niskokątowy pochodzi od warstwy zdefektowanej, w której średnie odległości międzypłaszczyznowe pomiędzy płaszczyznami równoległymi do powierzchni swobodnej są nieco większe od analogicznych odległości międzypłaszczyznowych w warstwie niezdefektowanej. Pomiedzy tymi refleksami obserwuje się, szczególnie dla niskich dawek implantowanych jonów, szereg maksimów, które są wynikiem interferencji wiązek ugiętych przez zdefektowaną i niezdefektowaną objętość warstwy epitaksjalnej azotku galu (GaN).



Rys. 7.1.7.1. Profil dyfrakcyjny warstwy epitaksjalnej GaN implantowanej jonami Ar dawką $7 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^2$, promieniowanie synchrotronowe $\lambda = 0.13993 \text{ nm}$.



Rys. 7.1.7.2. Zestawienie profili dyfrakcyjnych warstw epitaksjalnych GaN implantowanych jonami Ar małymi dawkami ($7 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 .



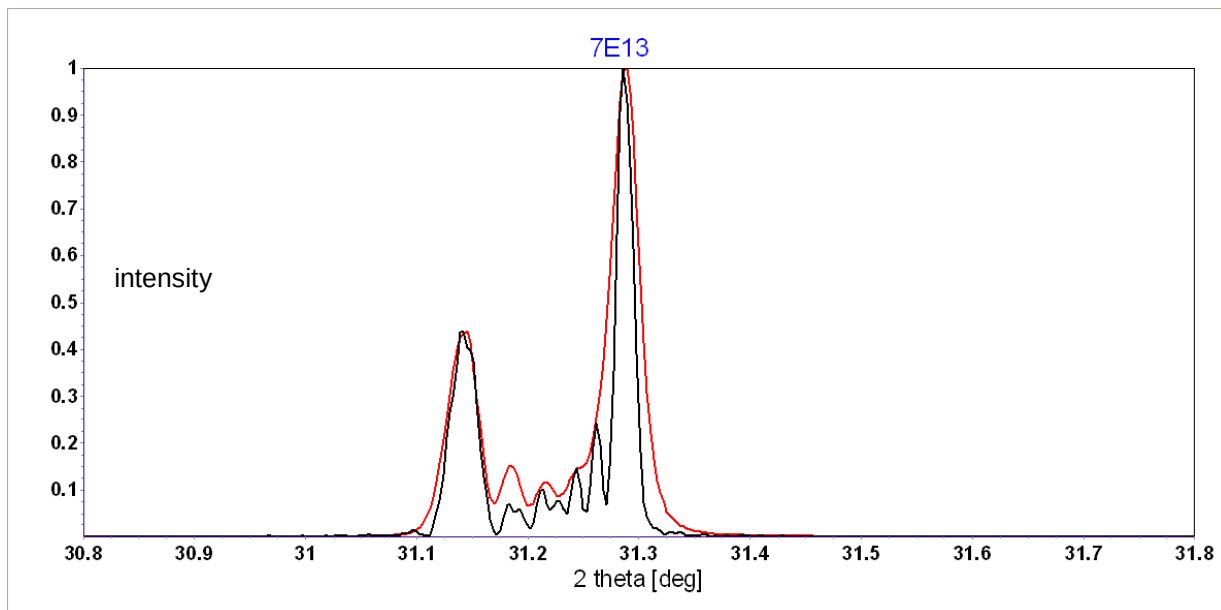
Rys. 7.1.7.3. Zestawienie profili dyfrakcyjnych warstw epitaksjalnych GaN implantowanych jonami Ar dużymi dawkami ($5 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{16}$) at/cm².

Profile dyfrakcyjne otrzymane dla dawek promieniowania powyżej $5 \cdot 10^{15}$ at/cm² mają dobrze wykształcone tylko jedno maksimum dyfrakcyjne, które pochodzi od warstwy niezdefektowanej, zaś refleks pochodzący od warstwy zdefektowanej jest mocno poszerzony i rozmyty, co może sugerować, że w objętości tej warstwy może istnieć podwarstwa o bardzo małym stopniu uporządkowania krystalicznego lub wręcz podwarstwa amorficzna.

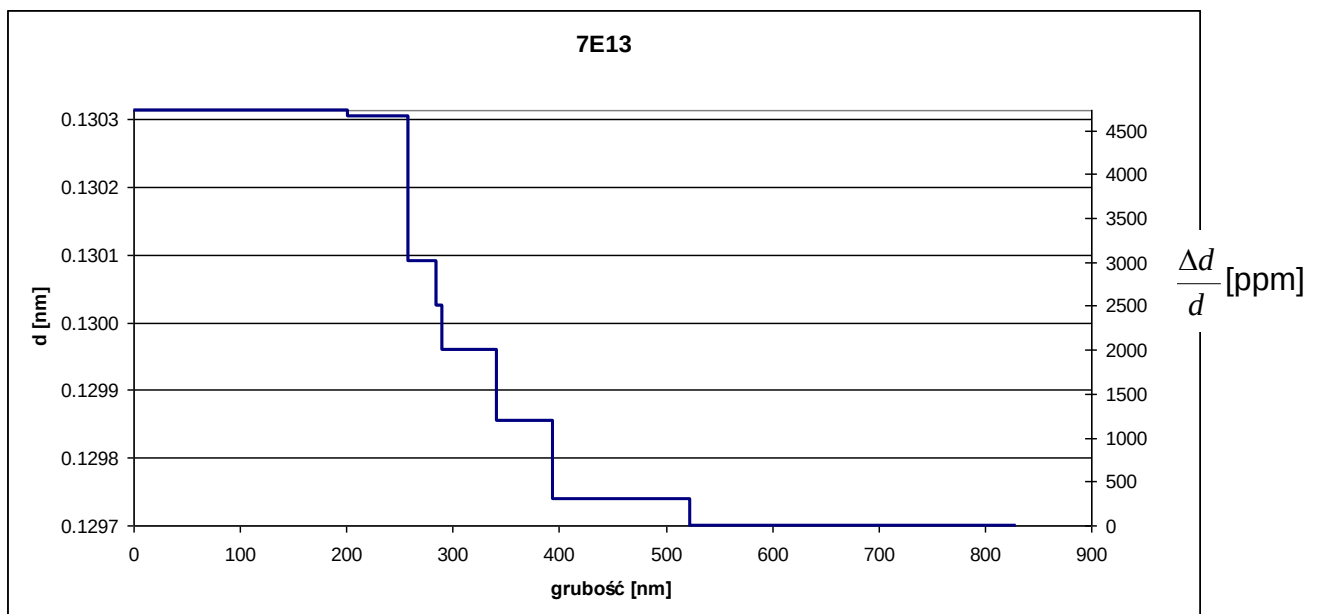
Mając do dyspozycji powyższe profile dyfrakcyjne możliwe było dopasowanie modelu odkształceń sieci krystalicznej. Przyjęto, że defekty poimplantacyjne wpływają na odległości międzypłaszczyznowe w warstwie implantowanej. W związku z tym symulowano tą warstwę w ten sposób, że zmieniano odległości międzypłaszczyznowe oraz liczbę par płaszczyzn. Do celów symulacyjnych użyto **programu X-Diffraction** (program opisany w rozdziale 5.3.). Wykonano wiele prób zmian odległości międzypłaszczyznowych oraz liczby par płaszczyzn. Znalezienie tych wartości umożliwiło określenie profilu zmian odległości międzypłaszczyznowych wywołanych implantacją próbek. Tak długo zmieniano model odkształceń sieci, aż uzyskano dobre dopasowanie profilu teoretycznego do doświadczalnego.

Rysunki (7.1.7.4., 7.1.7.6., 7.1.7.8., 7.1.7.10., 7.1.7.12., 7.1.7.14., 7.1.7.16.) pokazują dopasowania doświadczalnego rentgenowskiego profilu dyfrakcyjnego (zaznaczone kolorem czerwonym) i teoretycznego profilu dyfrakcyjnego (zaznaczone kolorem czarnym). Zaś rysunki (7.1.7.5., 7.1.7.7., 7.1.7.9., 7.1.7.11., 7.1.7.13., 7.1.7.15., 7.1.7.17.) przedstawiają wykresy odległości międzypłaszczyznowych płaszczyzn 004 w funkcji ich odległości od

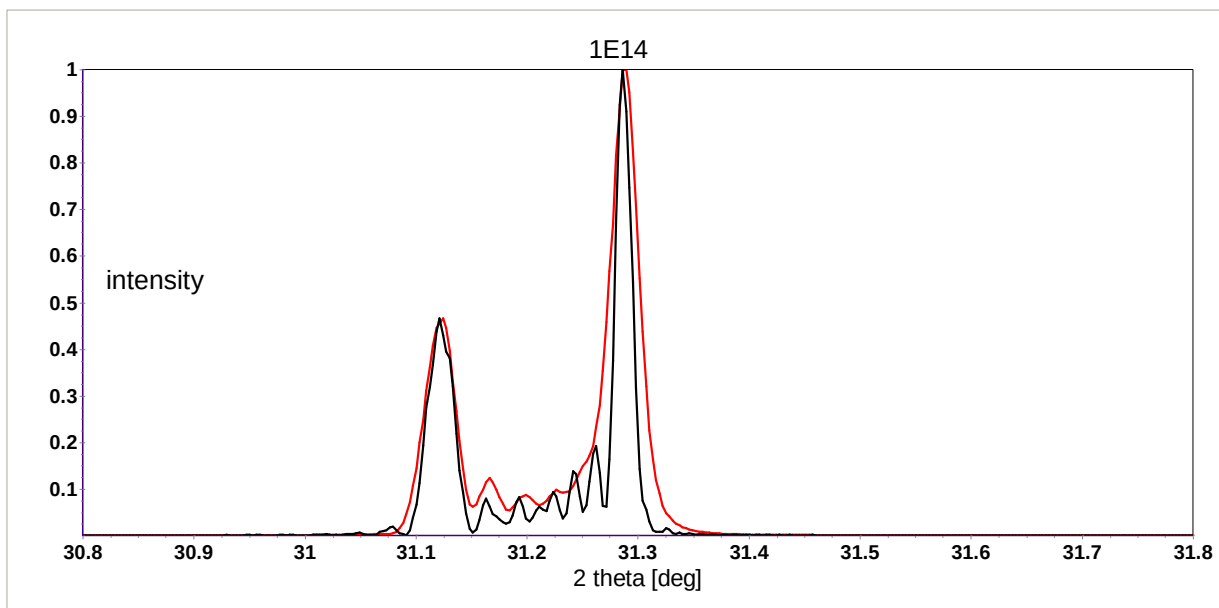
powierzchni swobodnej kryształu (na podstawie zaproponowanego modelu odkształceń sieci krystalicznej).



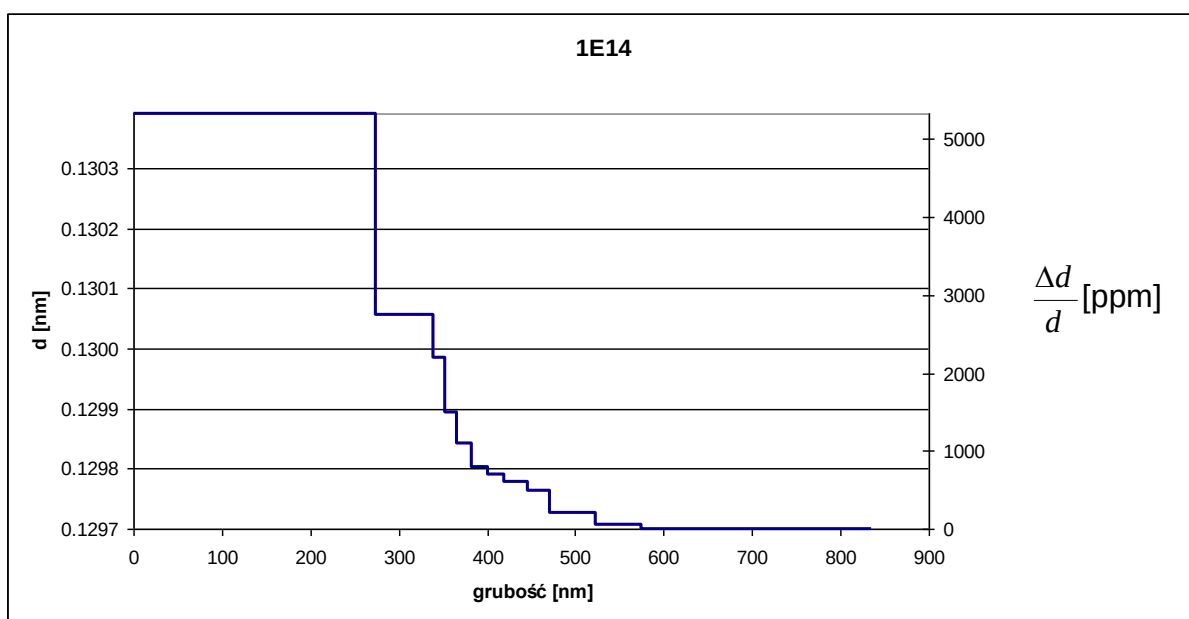
Rys. 7.1.7.4. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne: doświadczalny (czerwony) i teoretyczny (czarny) dla warstwy GaN implantowanej dawką $7 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^2$.



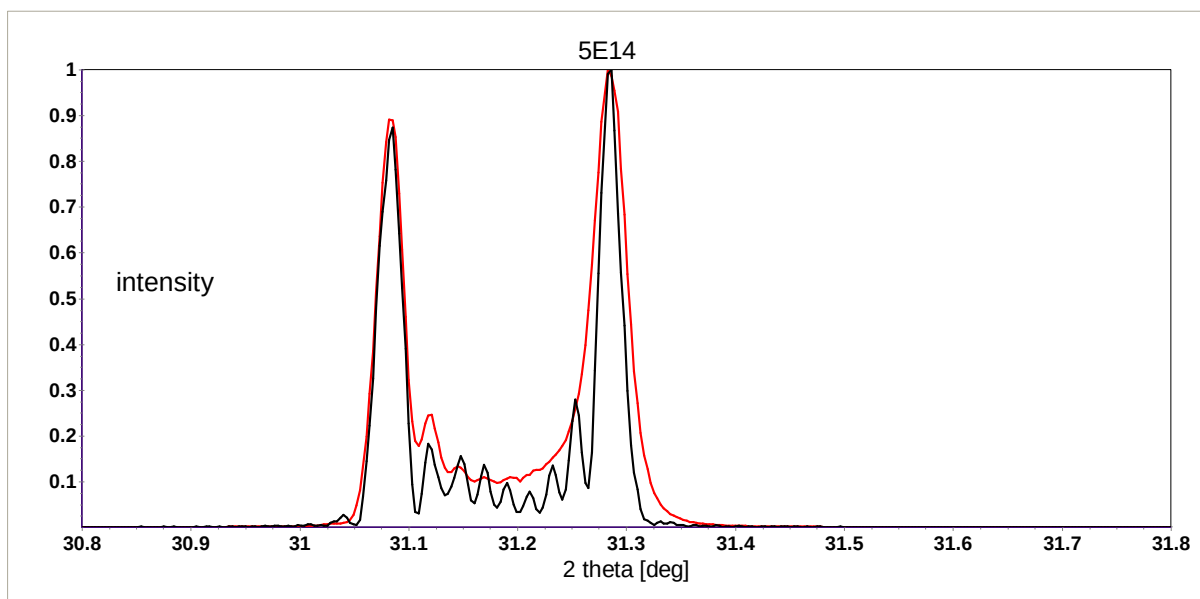
Rys. 7.1.7.5. Wykres zależności odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla warstwy epitaksjalnej GaN implantowanej jonami Ar dawką $7 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^2$.



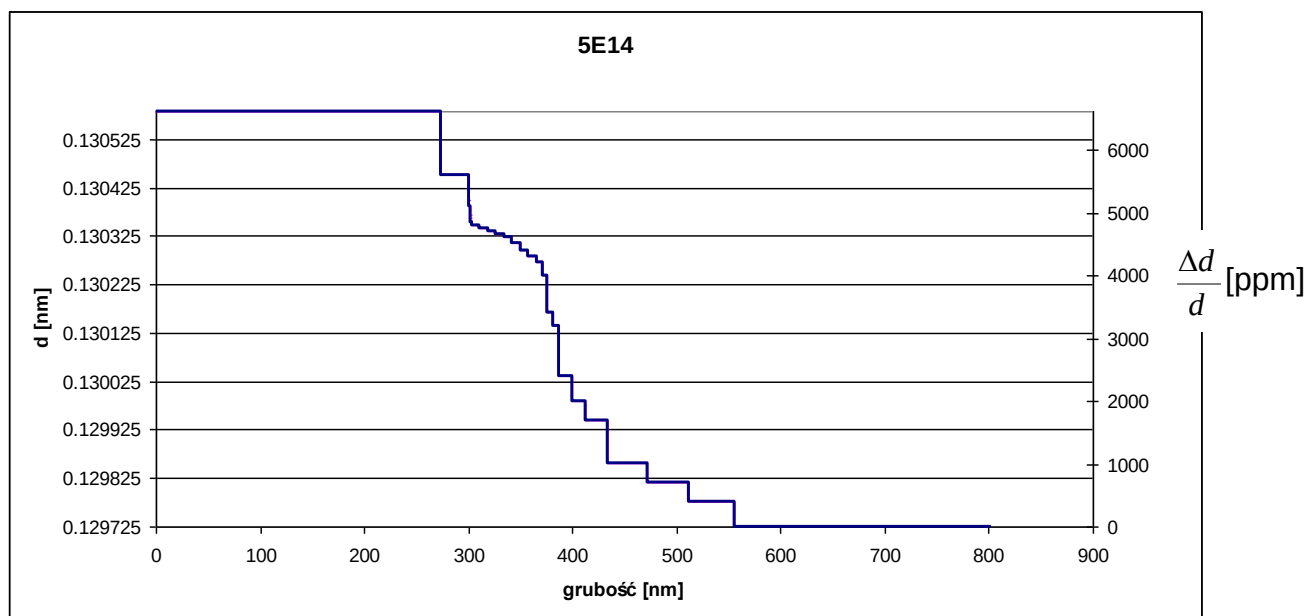
Rys. 7.1.7.6. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne: doświadczalny (czerwony) i teoretyczny (czarny) dla warstwy GaN implantowanej dawką $1 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$.



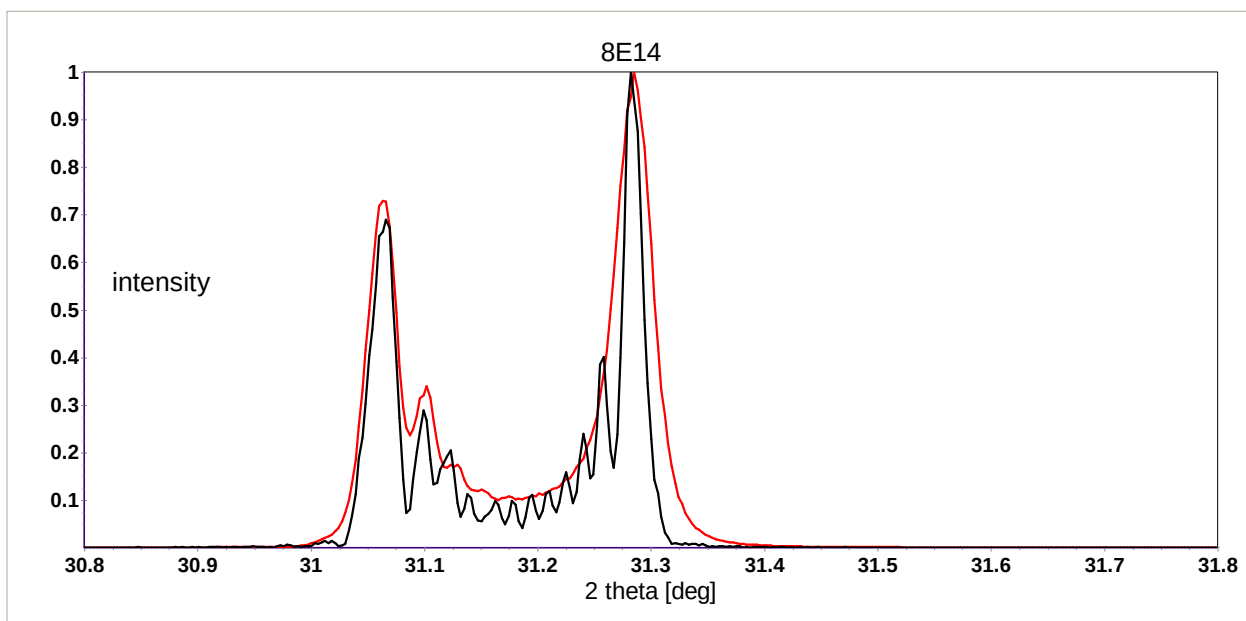
Rys. 7.1.7.7. Wykres zależności odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla warstwy epitaksjalnej GaN implantowanej jonami Ar dawką $1 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$.



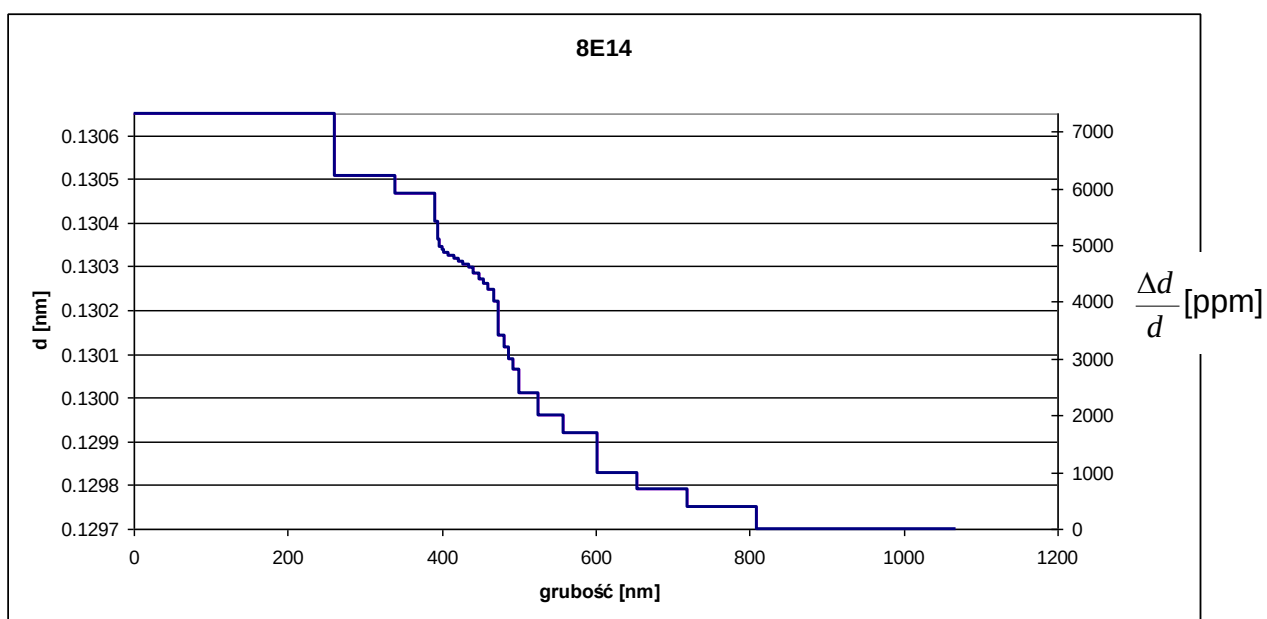
Rys. 7.1.7.8. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne: doświadczalny (czerwony) i teoretyczny (czarny) dla warstwy GaN implantowanej dawką $5 \cdot 10^{14}$ at/cm².



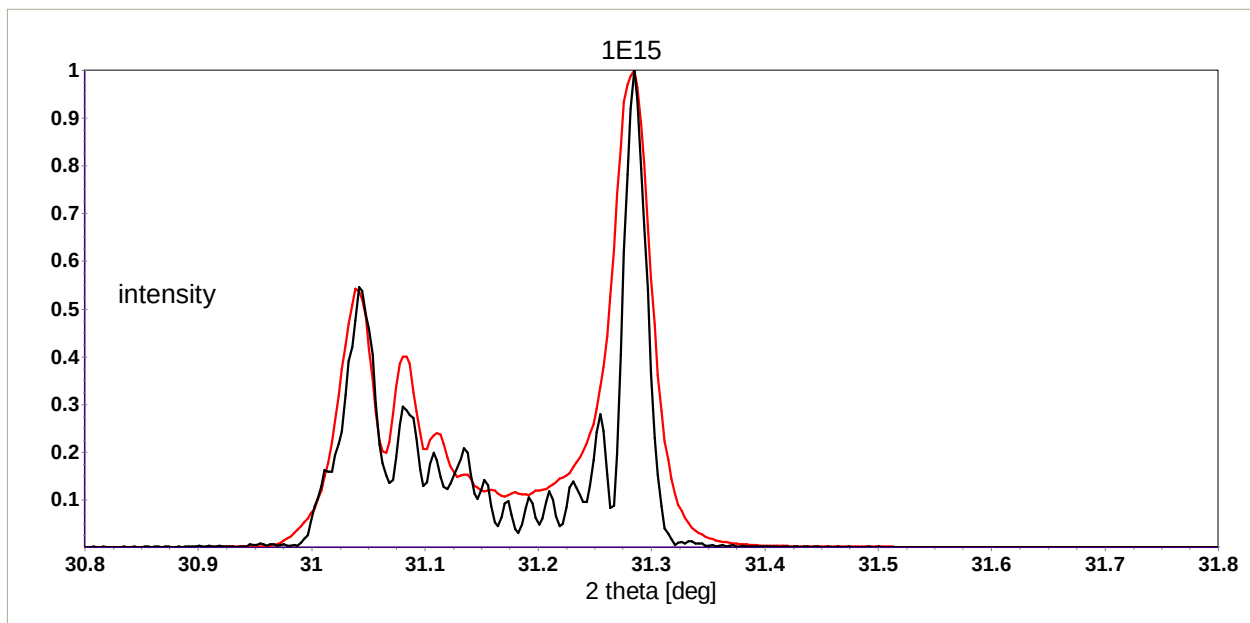
Rys. 7.1.7.9. Wykres zależności odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla próbki GaN implantowanej jonami Ar dawką $5 \cdot 10^{14}$ at/cm².



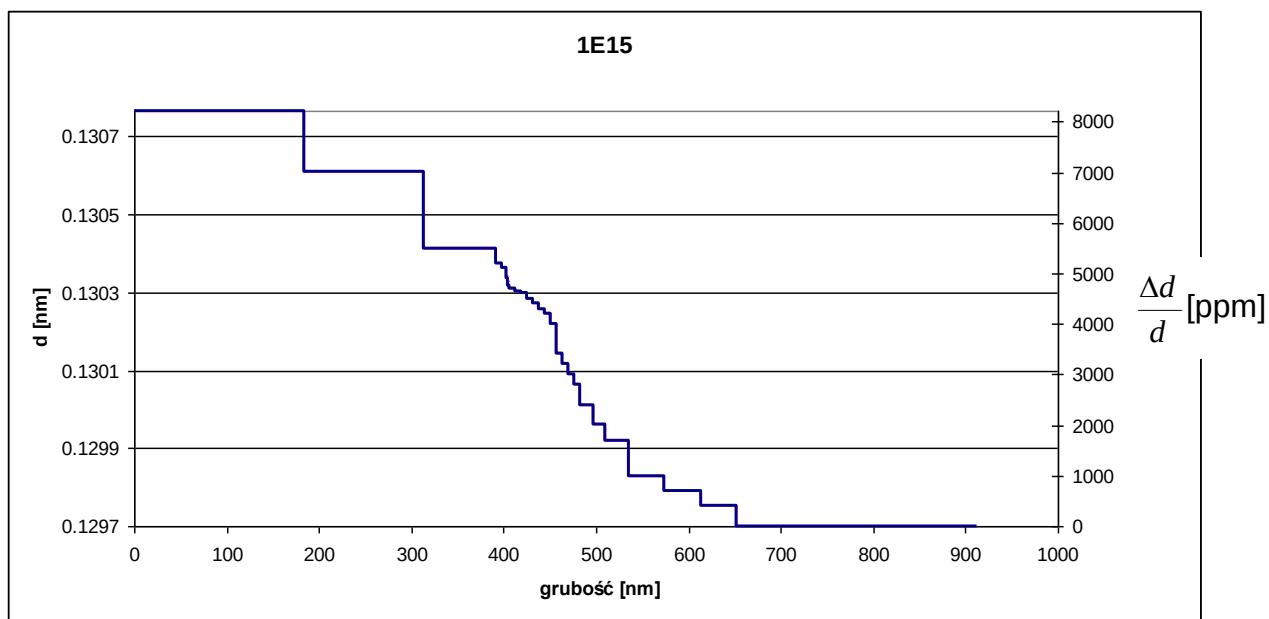
Rys. 7.1.7.10. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne: doświadczalny (czerwony) i teoretyczny (czarny) dla warstwy GaN implantowanej dawką $8 \cdot 10^{14}$ at/cm².



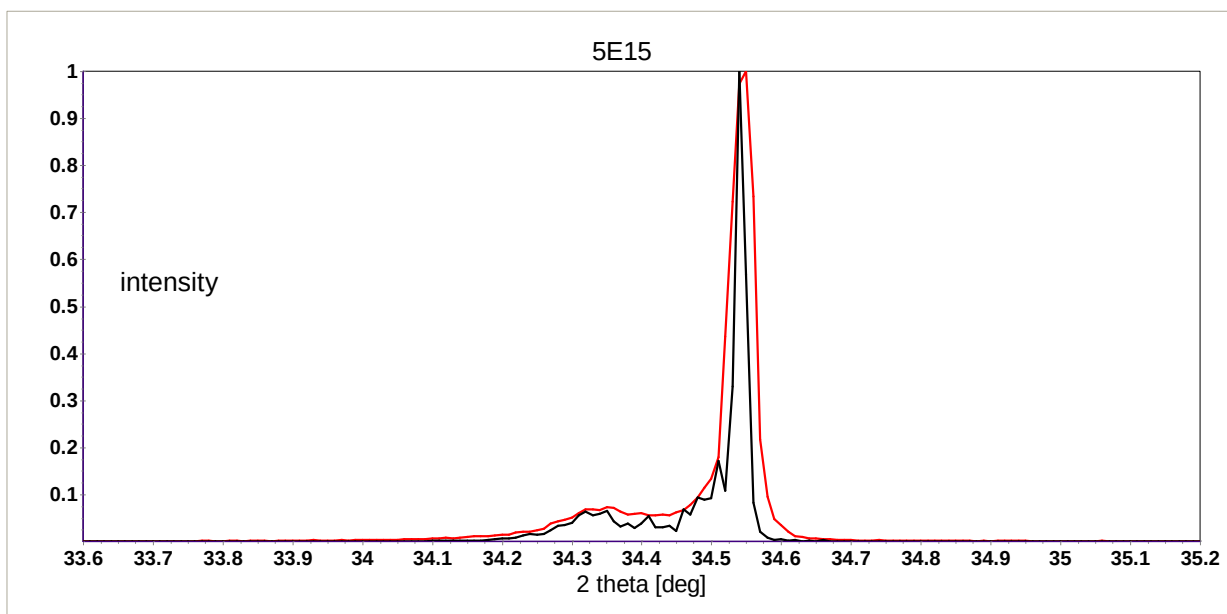
Rys. 7.1.7.11. Wykres zależności odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla próbki GaN implantowanej jonami Ar dawką $8 \cdot 10^{14}$ at/cm².



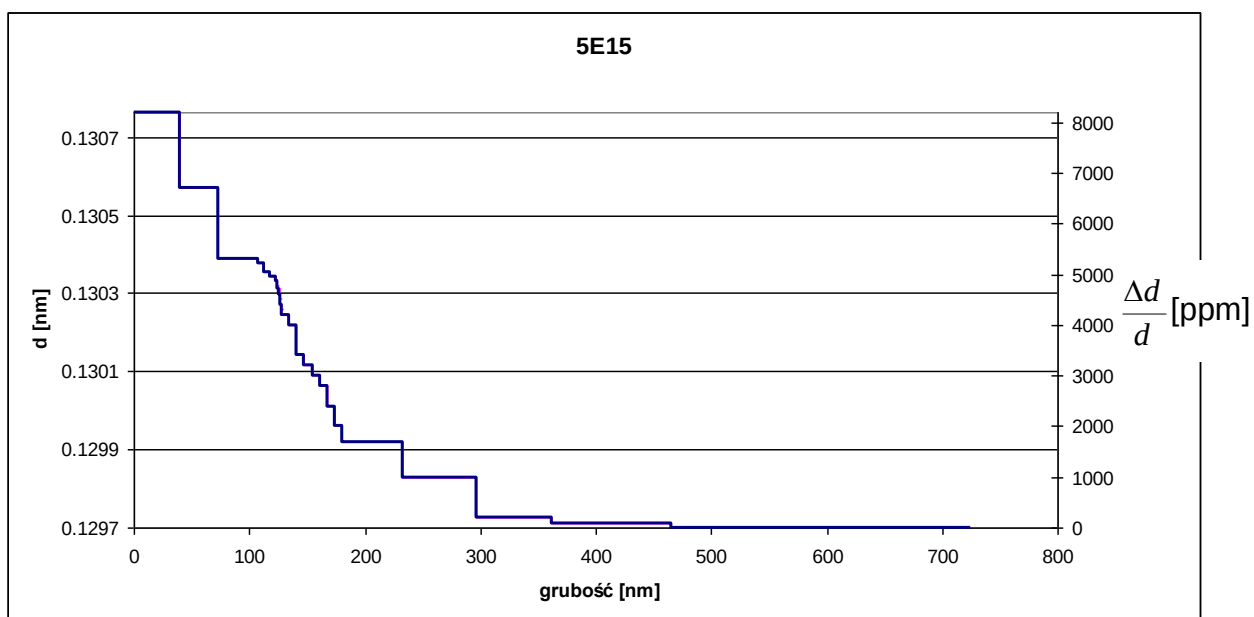
Rys. 7.1.7.12. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne: doświadczalny (czerwony) i teoretyczny (czarny) dla warstwy GaN implantowanej dawką $1 \cdot 10^{15}$ at/cm².



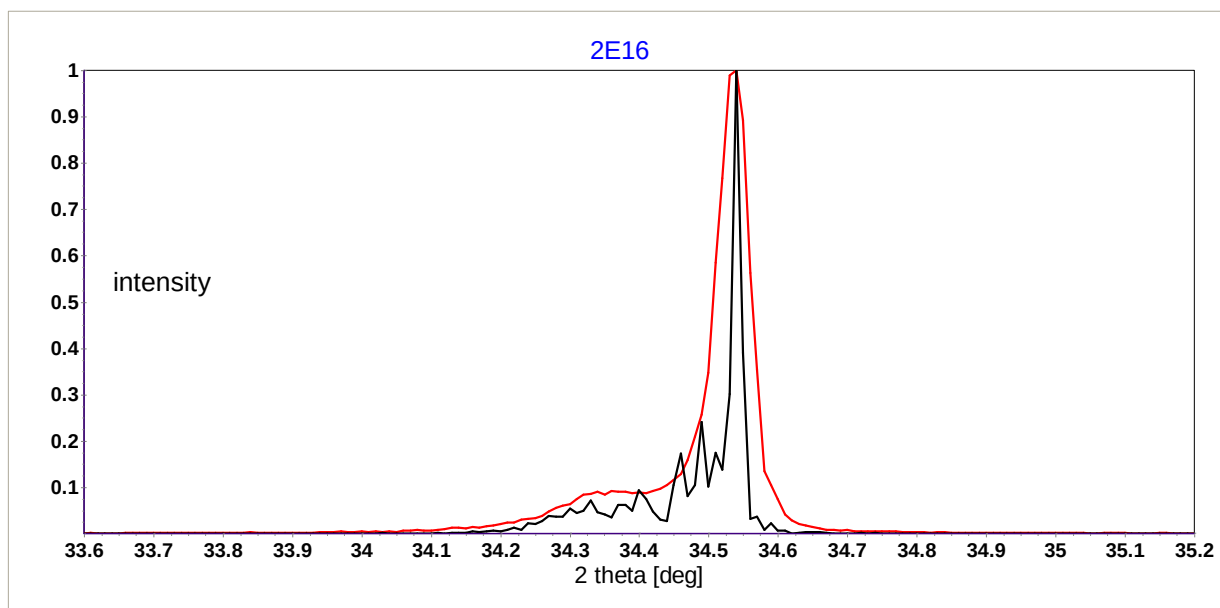
Rys. 7.1.7.13. Wykres zależności odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla próbki GaN implantowanej jonami Ar dawką $1 \cdot 10^{15}$ at/cm².



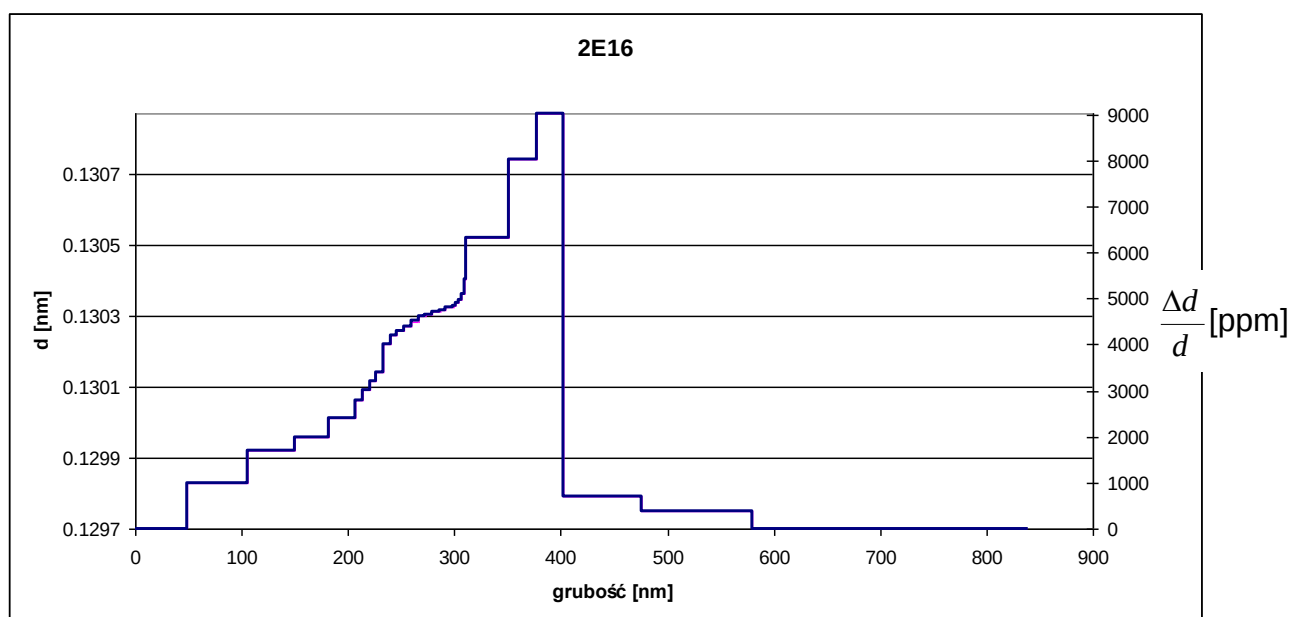
Rys. 7.1.7.14. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne: doświadczalny (czerwony) i teoretyczny (czarny) dla warstwy GaN implantowanej dawką $5 \cdot 10^{15}$ at/cm².



Rys. 7.1.7.15. Wykres zależności odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla próbki GaN implantowanej jonami Ar dawką $5 \cdot 10^{15}$ at/cm².

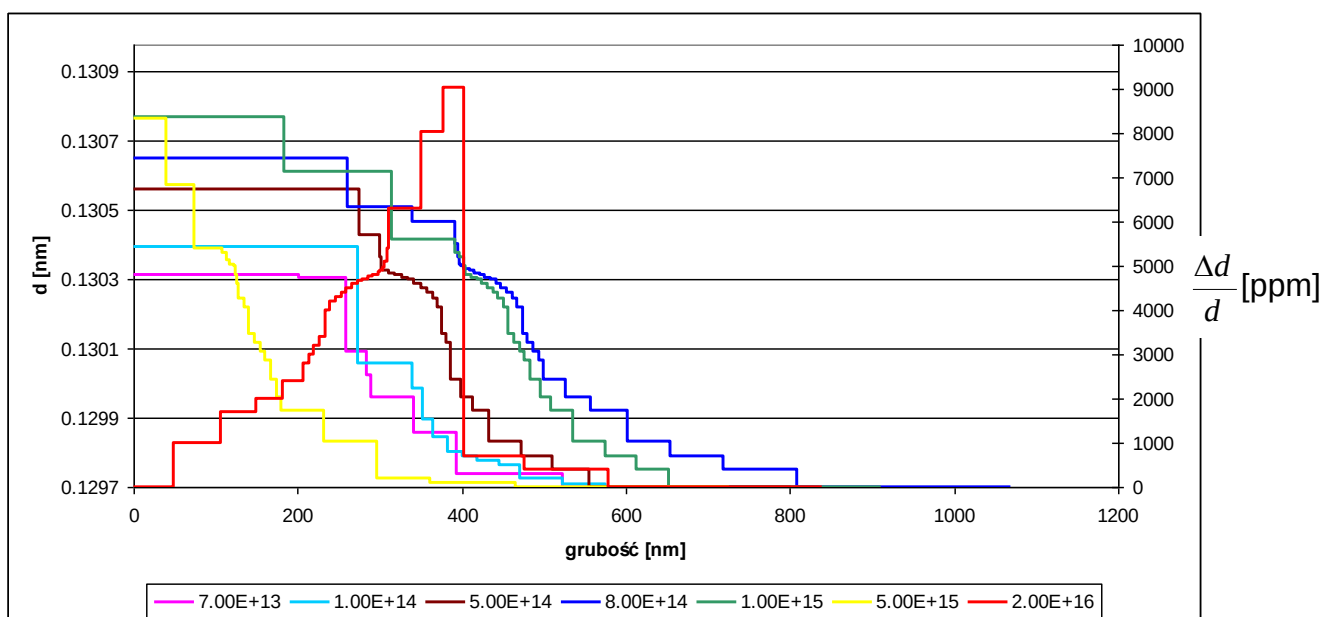


Rys. 7.1.7.16. Rentgenowskie profile dyfrakcyjne: doświadczalny (czerwony) i teoretyczny (czarny) dla warstwy GaN implantowanej dawką $2 \cdot 10^{16}$ at/cm².



Rys. 7.1.7.17. Wykres zależności odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla próbki GaN implantowanej jonami Ar dawką $2 \cdot 10^{16}$ at/cm².

Rysunek 7.1.7.18. przedstawia zestawienie wykresów zależności odległości między płaszczyznami 004 w funkcji odległości od powierzchni swobodnej wszystkich badanych próbek azotku galu (GaN) implantowanych różnymi dawkami jonów Ar.



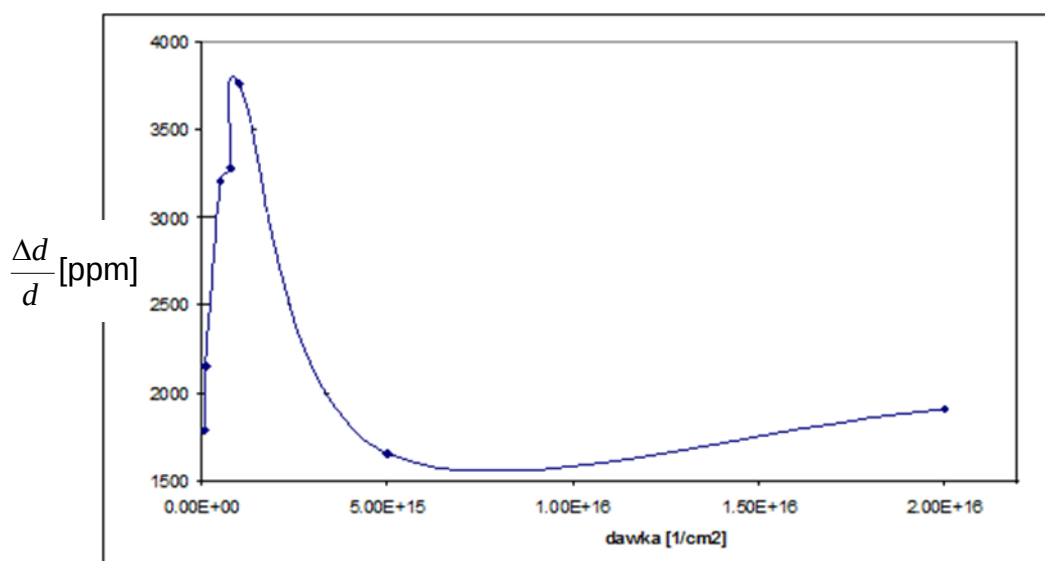
Rys. 7.1.7.18. Zestawienie wykresów zależności odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla próbek GaN implantowanych różnymi wartościami jonów Ar dawkami ($7 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{16}$) at/cm².

Wykresy zależności odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla próbek azotku galu (GaN) pokazują, z jakiej głębokości mamy informacje na temat sieci krystalicznej. Widać, że wraz ze wzrostem odległości od powierzchni próbki zmienia się odległość międzypłaszczyznami, co odpowiada pojawiającym się deformacjom, silnym naprężeniom, defektom, następnie dochodzi się do warstwy niezniszczonego GaN. Dla małych dawek obserwujemy zmiany większe i skokowe. Dla dużych dawek widać, że zmiany odległości międzypłaszczyznowych mają nieco inny charakter - są bardziej płynne i ciągłe (w modelu istnieje duża ilość takich samych par płaszczyzn, dla których zmiany odległości niewiele się różnią w stosunku do siebie). Wykres 7.1.7.17. różni się znacząco od pozostałych, dla próbki GaN implantowanej jonami Ar dawką $2 \cdot 10^{16}$ at/cm² na początku wykresu (dla głębokości ok. 46 nm) widać obszar, który został wprowadzony po analizie wyników otrzymanych w elektronowym mikroskopie transmisyjnym (HRTEM). Jest to warstwa amorficzna. Wprowadzenie tej warstwy nie zmieniło modelu odkształceń sieci krystalicznej teoretycznego profilu dyfrakcyjnego. Tak duża dawka implantacyjna powoduje powstanie warstwy bardzo zniszczonej i nieuporządkowanej. Jest to warstwa niewidoczna dla promieni rentgenowskich.

Obliczono również względną średnią odległość międzypłaszczyznową dla każdej z próbek (7.1.7.1.). Wykres zależności średniej odległości międzypłaszczyznowej dla różnych próbek azotku galu (GaN) implantowanych jonami Ar (Rys. 7.1.7.19.).

Tabela 7.1.7.1. Dane na temat średniej odległości międzypłaszczyznowej d [nm] oraz średniej odległości międzypłaszczyznowej d [ppm].

Dawka jonów Ar [at/cm ²]	Średnia odległość międzypłaszczyznowa d [nm]	Średnia odległość międzypłaszczyznowa d [ppm]
$7 \cdot 10^{13}$	0.1299	1783
$1 \cdot 10^{14}$	0.1300	2129
$5 \cdot 10^{14}$	0.1301	3180
$8 \cdot 10^{14}$	0.1302	3276
$1 \cdot 10^{15}$	0.1302	3746
$5 \cdot 10^{15}$	0.1299	1618
$2 \cdot 10^{16}$	0.1299	1877



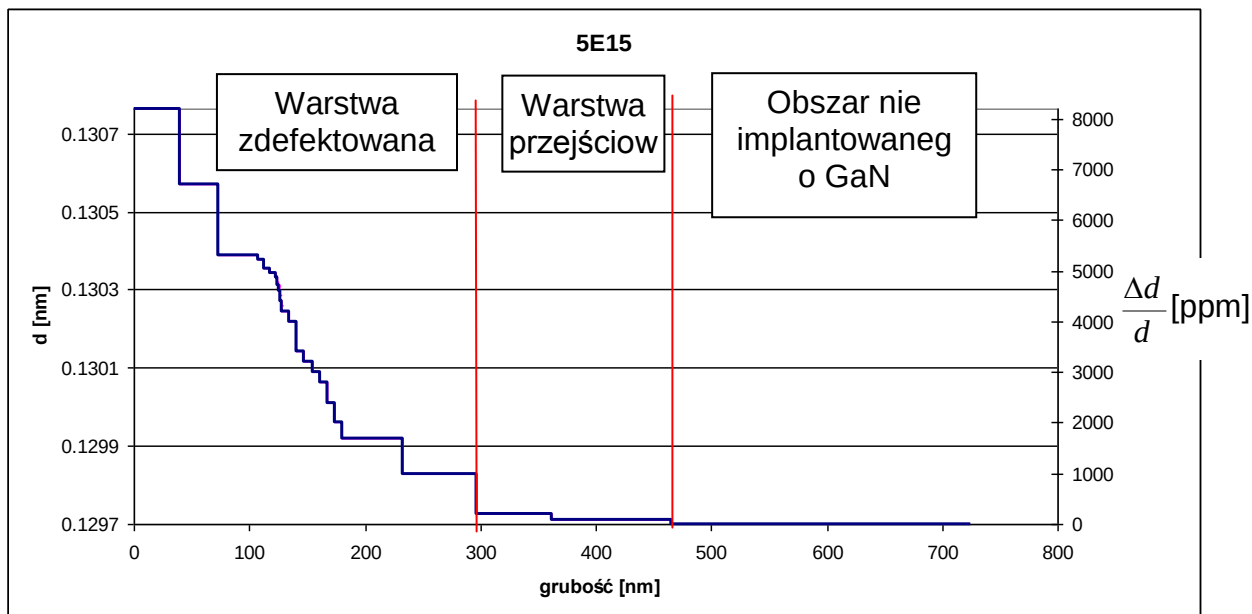
Rys. 7.1.7.19. Średnia odległość międzypłaszczyznowa dla różnych próbek implantowanych jonami Ar.

Wykres przedstawiający zależności zmian odległości międzypłaszczyznowych w zależności od próbki, pokazuje, że wartość tej odległości rośnie (dla próbek o małej dawce implantacyjnej). Maximum osiąga dla próbki GaN implantowanej jonami Ar $1 \cdot 10^{15}$ at/cm², po czym zaczyna maleć (dla dużych dawek). Widoczne jest również pewne załamanie wykresu - dla dawek: $5 \cdot 10^{14}$ at/cm², $8 \cdot 10^{14}$ at/cm².

Wyniki rentgenowskie otrzymane dla próbek implantowanych dwiema największymi dawkami porównano z wynikami uzyskanymi w elektronowym mikroskopie transmisyjnym (HRTEM). Według tych pomiarów w próbce GaN bombardowanej dawką $5 \cdot 10^{15}$ at/cm² wyróżniono trzy obszary:

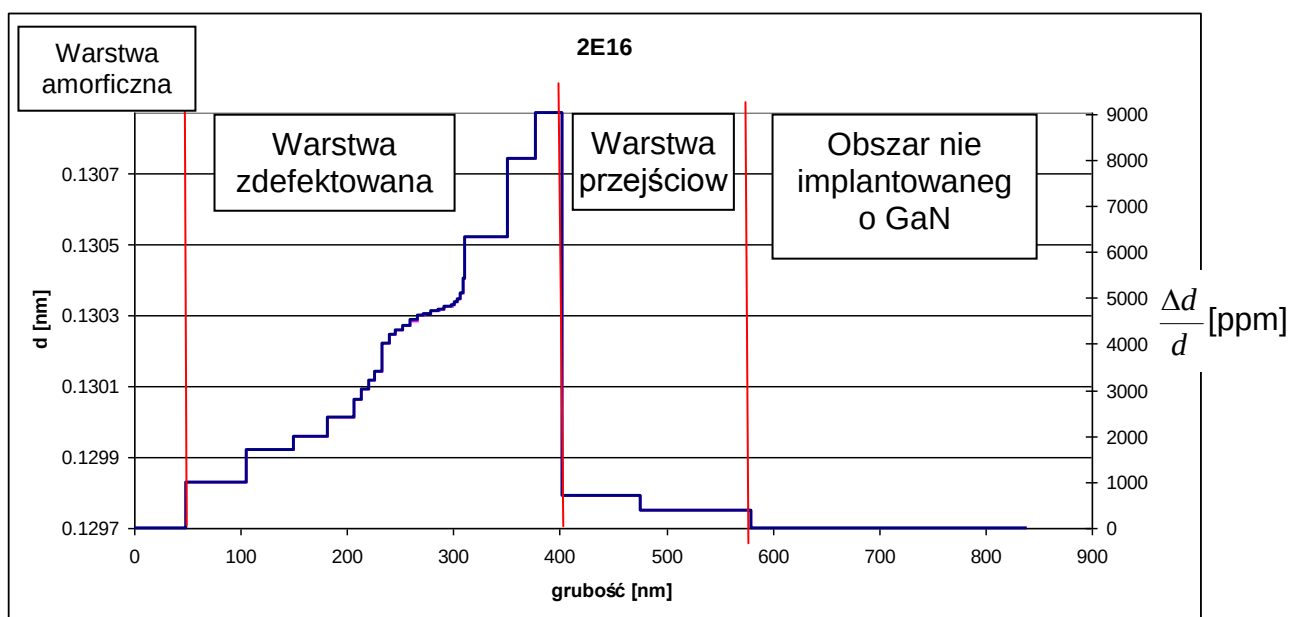
1. warstwa zdefektowana o grubości 310 nm,
2. tzw. warstwa przejściowa o grubości ok. 248 nm,
3. obszar nieimplantowanego GaN.

W badaniach rentgenowskich widoczna jest jedna zdefektowana warstwa i ww. warstwy nie są wyróżnione. Obszary te naniesiono na wykres przedstawiający deformację odległości (d) tej próbki otrzymanej za pomocą dopasowań profilu. Uzyskano dobrą zgodność. Sprawdzone również jaka jest zmiana odległości międzypłaszczyznowych w warstwie zdefektowanej oraz przejściowej (widzianej w pomiarach HRTEM). Przedstawia się to następująco: w warstwie zdefektowanej zmiana $d = 0,1302$ nm, w warstwie przejściowej $d = 0,1297$ nm.



Rys. 7.1.7.20. Wykres zależności odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla próbki GaN implantowanej jonami Ar dawką $5 \cdot 10^{15}$ at/cm² z warstwami widocznymi w HRTEM.

W próbce GaN implantowanej jonami Ar dawką $2 \cdot 10^{16}$ at/cm², pomiary HRTEM wyróżniły dodatkową warstwę amorficzną o grubości 46 nm, następnie znajduje się warstwa zdefektowana o grubości 358 nm, warstwa przejściowa – ok. 157 nm, następnie znajduje się obszar nieimplantowanego GaN. Rezultaty te zostały naniesione na wyniki otrzymane za pomocą dopasowań profilu. Obliczono zmianę odległości międzypłaszczyznowych w warstwie zdefektowanej oraz przejściowej, która wynosi: w warstwie zdefektowanej $d = 0.1302$ nm, w warstwie przejściowej $d = 0.1297$ nm.



Rys. 7.1.7.21. Wykres zależności odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla próbki GaN implantowanej jonami Ar dawką $2 \cdot 10^{16}$ at/cm² z warstwami widocznymi w HRTEM.

7.1.8. Podsumowanie wyników uzyskanych przy pomocy HRXRD

Dla kompletnej analizy struktury implantowanych jonami Ar o energii 320 keV próbek wykorzystano trzy metody badawcze. Są to wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska (HRXRD), wysokorozdzielczy elektronowy mikroskop transmisyjny (HRTEM) oraz analiza jądrowa (RBS/c). Metody HRXRD oraz HRTEM dają informację na temat struktury wraz ze zmianą głębokości. Użycie metody symulacji Monte Carlo do widm uzyskanych metodą RBS/c, daje informacje na temat atomów przemieszczonych oraz dyslokacji występujących w danej warstwie.

Za pomocą metod HRXRD określono profil zmian odległości międzypłaszczyznowych w warstwie epitaksjalnej GaN wywołanych implantacją oraz zaproponowano model odkształceń sieci krystalicznej dla różnej dawki jonów argonu (od $7 \cdot 10^{13}$ do $2 \cdot 10^{16}$) at/cm². Dokonano dopasowań doświadczalnych i teoretycznych profili rentgenowskich dla próbek implantowanych różnymi dawkami jonów Ar. Pokazano zależność odległości pomiędzy płaszczyznami 004 w funkcji ich odległości od powierzchni swobodnej dla badanych próbek. Dla małych dawek implantacji ($7 \cdot 10^{13}$, $1 \cdot 10^{14}$ oraz $5 \cdot 10^{14}$) at/cm² widoczne są większe, skokowe zmiany odległości międzypłaszczyznowych, natomiast dla większych dawek ($8 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ oraz $2 \cdot 10^{16}$) at/cm² zmiany te są bardziej ciągłe. W próbce implantowanej najmniejszą dawką jonów Ar przy powierzchni można wyróżnić niezdeformowaną warstwę GaN. Dla próbki GaN implantowanej jonami Ar dawką

$2 \cdot 10^{16}$ at/cm² nie można wykluczyć występowania warstwy amorficznej. Wykres zależności zmian odległości międzypłaszczyznowych w zależności od próbki, pokazuje, że wartość tej odległości rośnie (dla próbek o małej dawce implantacyjnej – maximum osiąga dla próbki GaN implantowanej jonami Ar dawką $1 \cdot 10^{15}$ at/cm²), następnie zaczyna maleć (dla dużych dawek). Widoczne jest również pewne załamanie wykresu - dla dawek ($5 \cdot 10^{14}$, $8 \cdot 10^{14}$) at/cm².

Następnie porównano wyniki symulacji z wynikami otrzymanymi w elektronowym mikroskopie transmisyjnym (HRTEM). Obie metody wykazują występowanie zdefektowanej implantacją warstwy. Pomiar HRTEM ujawnił różne warstwy o różnej grubości i różnym kontraście. Warstwy te nazwano zdefektowaną, przejściową, obszarem nieimplantowanego GaN oraz dla dużych dawek, warstwą amorficzną. Skorelowanie tych dwóch metod pomiarowych pokazuje bardzo dobrą zgodność. Naniesienie wyników z elektronowego mikroskopu transmisyjnego na wyniki rentgenowskie, podzieliło warstwę uszkodzoną (wyróżnioną w HRXRD) na dwie warstwy (zdefektowaną oraz przejściową). Dla próbki $2 \cdot 10^{16}$ at/cm², w pobliżu powierzchni wyróżniono warstwę o grubości ok. 46 nm, niewidoczną dla promieniowania rentgenowskiego, zaobserwowaną w mikroskopie - warstwę amorficzną.

7.2. Procesy defektowania Al_{0.1}Ga_{0.9}N

7.2.1. Analiza RBS/channeling dla próbek implantowanych

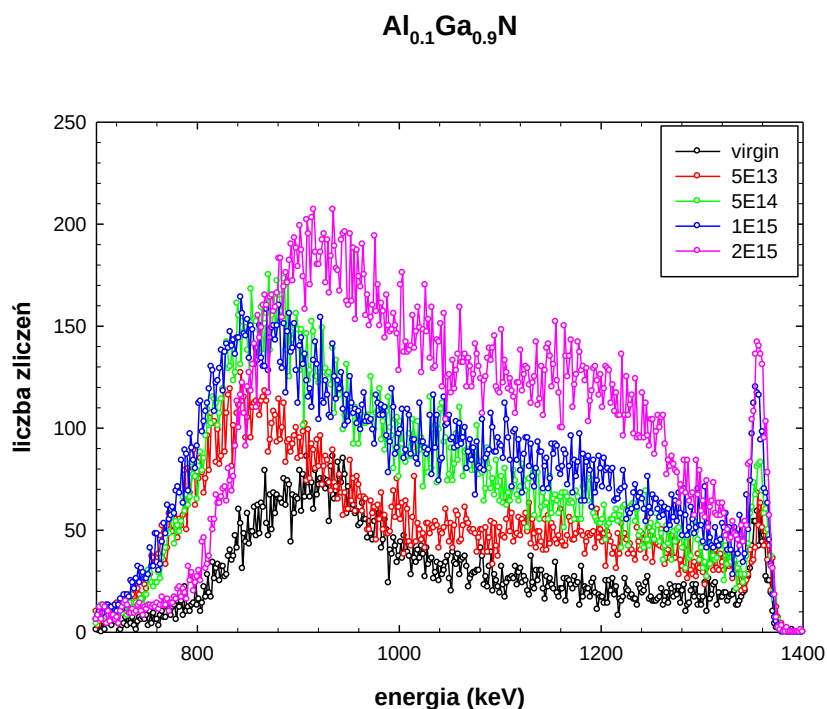
Na rysunkach 7.2.1.1. oraz 7.2.1.2. analogicznie jak dla GaN pokazano widma energetyczne zmierzone dla warstw epitaksjalnych Al_{0.1}Ga_{0.9}N bombardowanych różnymi dawkami jonów Ar o energii 320 keV. Na rysunku 7.2.1.1. zostały zamieszczone widma dla Al_{0.1}Ga_{0.9}N bombardowanego małymi dawkami z zakresu ($5 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{15}$) at/cm² jak również widmo dla próbki virgin. Natomiast na rysunku nr 7.2.1.2. znajdują się widma dla dużych dawek z zakresu ($3.5 \cdot 10^{15}$ – $4 \cdot 10^{16}$) at/cm² oraz widmo random. W celu uzyskania czytelnych wykresów na rysunkach nie zamieszczono wszystkich zmierzonych widm.

Warstwy epitaksjalne Al_{0.1}Ga_{0.9}N miały grubość około 750 nm. Pik zniszczeń powstających pod wpływem bombardowania jonowego obserwujemy w obszarze (1050 - 1300) keV. Widać, że pod wpływem rosnącej dawki jonów padających pik zniszczeń rośnie w opisanym powyżej obszarze.

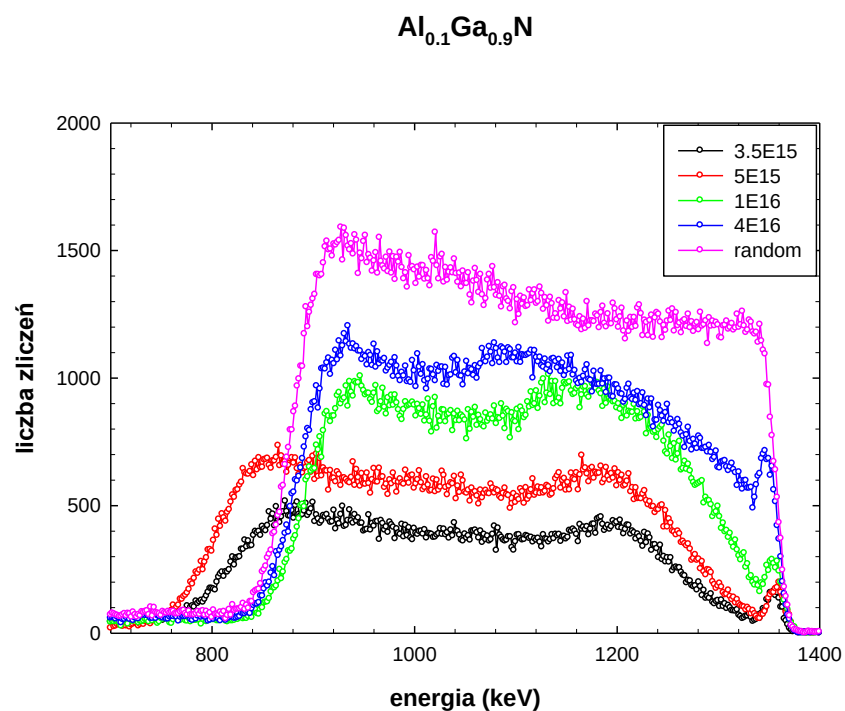
Położenie pik zniszczeń na interfejsie warstwa epitaksjalna Al_{0.1}Ga_{0.9}N – podłoże (Al₂O₃) świadczy o tym, że badane próbki różnią się między sobą grubością. Ze względu na to, że prowadzone analizy dotyczą obszarów poddanych bombardowaniu jonowemu (to znaczy za obszar interesujący przyjmujemy pierwsze 250 nm) różnice w grubościach warstw są w tym przypadku nieistotne.

Wraz z rosnącą dawką widać na widmie coraz większe zniszczenia w obszarze wysokich energii. Dla największej analizowanej dawki $1 \cdot 10^{17}$ at/cm² w bombardowanym obszarze warstwa Al_{0.1}Ga_{0.9}N się amorfizuje podobnie jak to miało miejsce w przypadku warstw epitaksjalnych GaN.

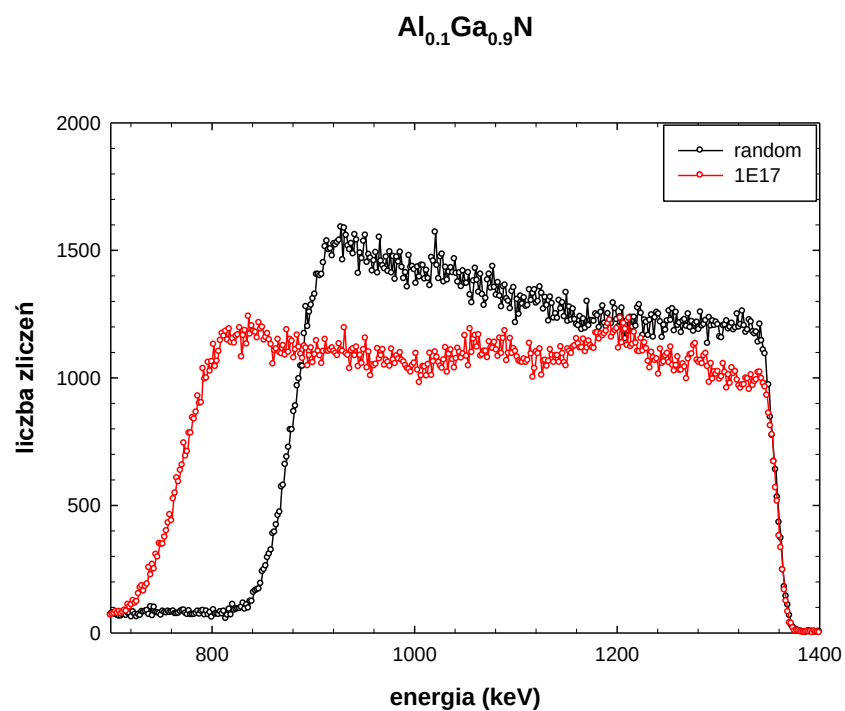
Na rysunku 7.2.1.3. zaprezentowano porównanie widma random z widmem kanałowania dla dawki $1 \cdot 10^{17}$ at/cm² dla warstwy epitaksjalnej Al_{0.1}Ga_{0.9}N.



Rys. 7.2.1.1. Widma energetyczne RBS/c uzyskane dla warstw epitaksjalnych Al_{0.1}Ga_{0.9}N bombardowanych małymi dawkami ($5 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{15}$) at/cm² jonów Ar o energii 320 keV oraz widmo dla warstwy nieimpantowanej Al_{0.1}Ga_{0.9}N.



Rys. 7.2.1.2. Widma energetyczne RBS/c uzyskane dla warstw epitaksjalnych $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ bombardowanych dużymi dawkami ($3.5 \cdot 10^{15} - 4 \cdot 10^{16}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV oraz widmo random.

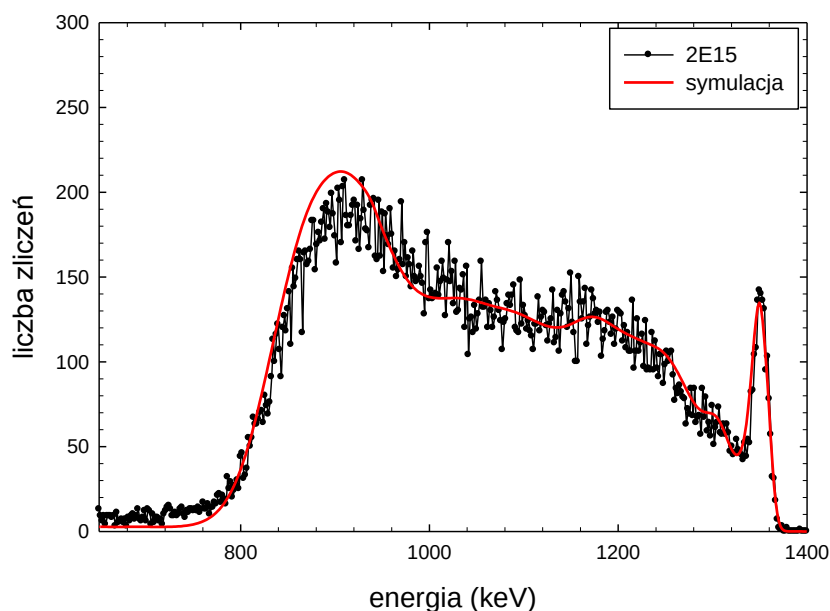


Rys. 7.2.1.3. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ bombardowanej dużą dawką ($1 \cdot 10^{17}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem random.

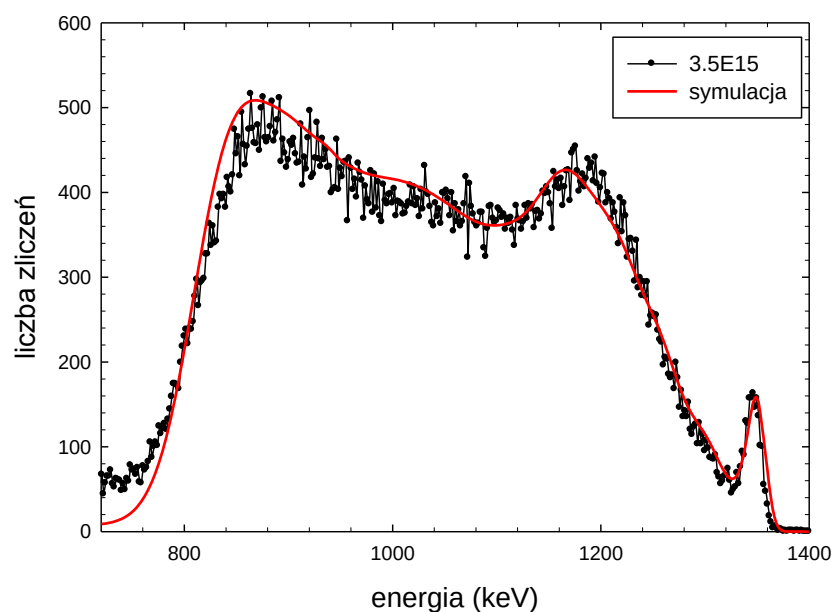
7.2.2. Wyniki symulacji MC dla widm RBS/channeling

Otrzymane widma RBS/c dla warstw $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ bombardowanych jonami Ar w zakresie dawek ($5 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{17}$) at/cm^2 zostały przeanalizowane przy użyciu programu Monte Carlo – McChasy. Uzyskane wyniki symulacji dla czterech wybranych dawek ($2 \cdot 10^{15}$, $3.5 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$) at/cm^2 zostały zamieszczone na rysunkach 7.2.2.1. – 7.2.2.4.

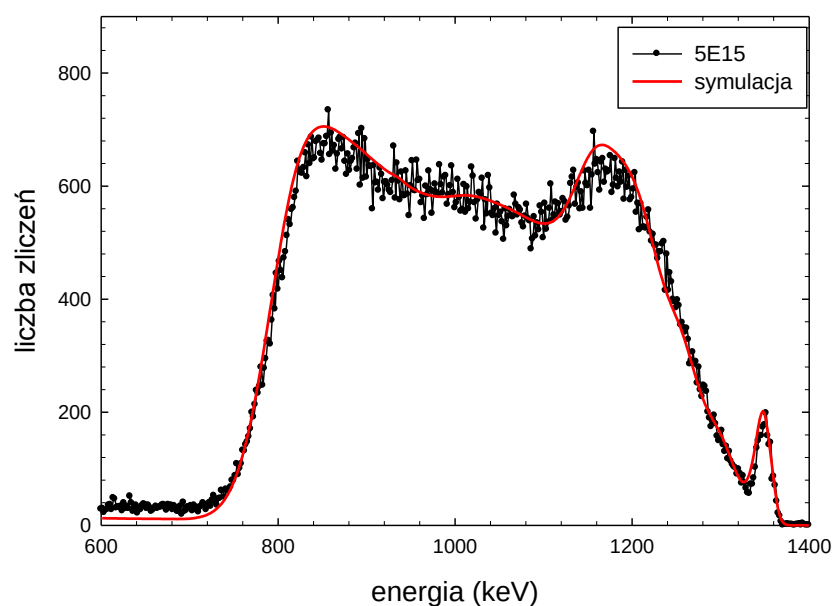
Tak jak w przypadku warstw epitaksjalnych GaN bombardowanych jonami Ar do analizy widm $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ został użyty model zakładający, że powstałe w procesie bombardowania jonowego defekty to zarówno przemieszczone atomy, dyslokacje dające się przybliżyć jako zakrzywione kanały bądź pętle dyslokacyjne. W przypadku warstw epitaksjalnych $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ niedostępne były rozkłady głębokościowe defektów (brak zdjęć z HRTEM). Z tego powodu do symulacji programem McChasy jako danych wejściowych użyto informacji uzyskanych dla GaN. Procedura dopasowania wyniku symulacji do widma eksperymentalnego była taka jak w przypadku widma GaN. Rozkłady głębokościowe defektów używane jako dane wejściowe do programu symulacyjnego były modyfikowane aż do osiągnięcia pełnej zgodności widm symulacyjnych z wynikami eksperymentalnymi. Zastosowana metoda obróbki danych pozwoliła na uzyskanie wyników symulacji dobrze odtwarzających zmierzone widma eksperymentalne.



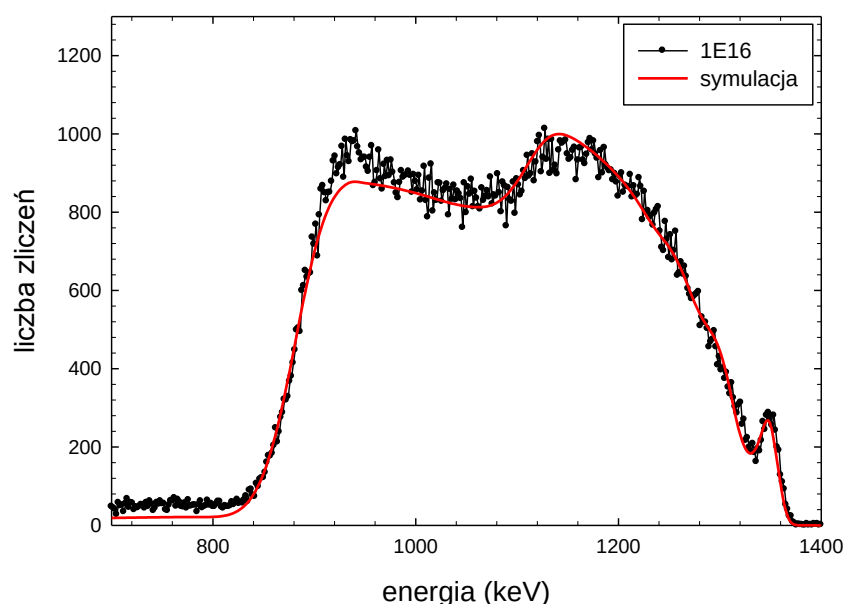
Rys. 7.2.2.3. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ bombardowanej dużą dawką ($2 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).



Rys. 7.2.2.4. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ bombardowanej dużą dawką (3.5×10^{15}) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).



Rys. 7.2.2.1. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ bombardowanej dużą dawką (5×10^{15}) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).

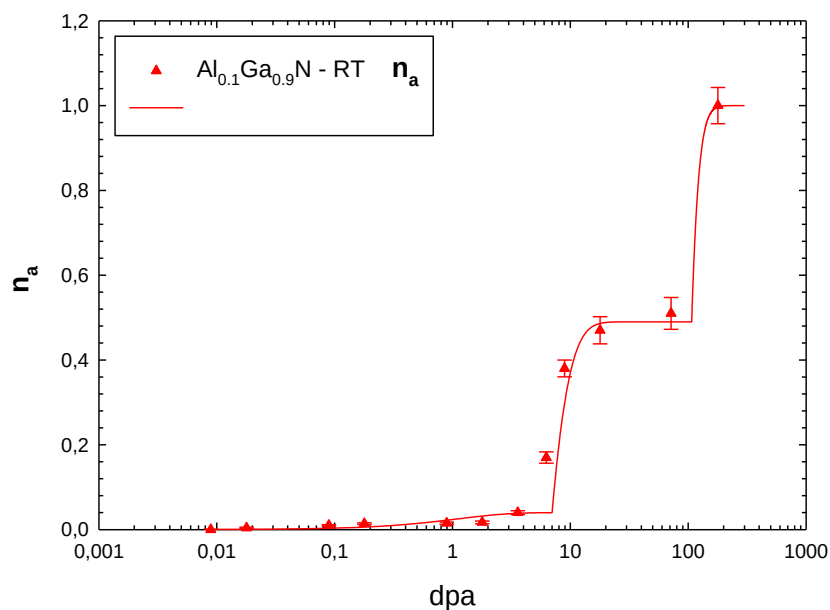


Rys. 7.2.2.2. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ bombardowanej dużą dawką ($1 \cdot 10^{16}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).

7.2.3. Krzywe akumulacji defektów

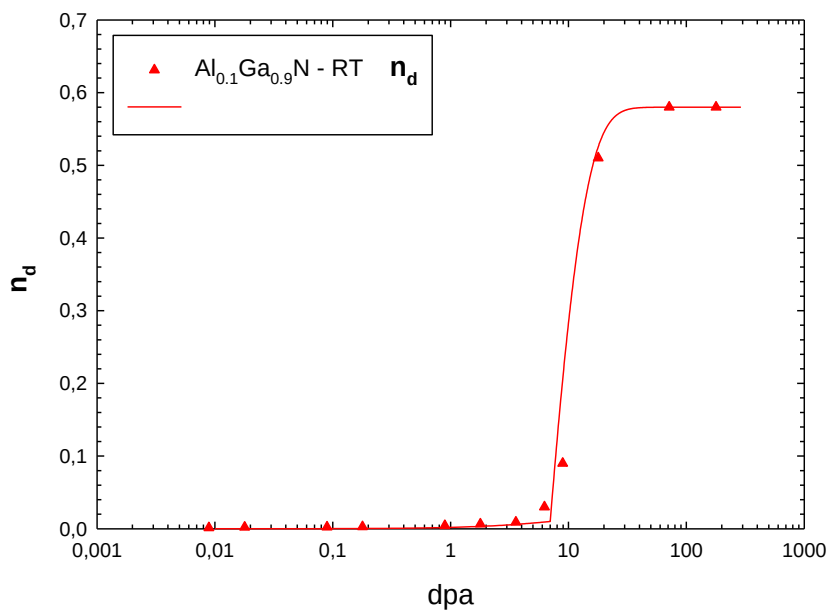
Aby poznać mechanizm defektowania warstw epitaksjalnych $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ pod wpływem rosnącej dawki bombardujących jonów Ar o energii 320 keV wykonano serię pomiarów metodą RBS/c. Uzyskane w ten sposób widma eksperymentalne przeanalizowano programem symulacyjnym McChasy (mechanizm i sposób analizy został przedstawiony w rozdziale 7.1.4.). Tak jak w przypadku GaN dla wszystkich zmierzonych przy pomocy metody RBS/c widm wykonano serię symulacji mającą na celu otrzymanie jak najlepszej zgodności widm symulacyjnych z widmami eksperymentalnymi. Z otrzymanych wyników symulacji dla każdej zmierzonej dawki odczytano maksymalny poziom zniszczeń znajdujący się na głębokości około 150 nm w obszarze zasięgu bombardujących jonów.

Na podstawie otrzymanych wyników wykonano wykres zbiorczy [98], [99], [100]. Na rysunku 7.2.3.1. znajduje się zależność koncentracji atomów przemieszczonych w funkcji dawki bombardujących jonów (dpa). Podobnie jak dla GaN przedstawiona zależność ma charakter wielostopniowy (widoczne są trzy charakterystyczne stopnie). Dla najwyższej możliwej dawki bombardujących jonów $1 \cdot 10^{17} \text{ at}/\text{cm}^2$ na wykresie przedstawionej w dpa (dpa rozdział 9.1.) warstwa epitaksjalna $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ulega amorfizacji.



Rys. 7.2.3.1. Wykres zależności (n_a) koncentracji atomów przemieszczonych w funkcji dpa.

Na rysunku o numerze 7.2.3.2. został zamieszczony wykres koncentracji dyslokacji (n_d) w funkcji dpa. Zależność ta ma charakter dwustopniowy (na wykresie widoczne są dwa charakterystyczne stopnie). Tu również otrzymujemy podobną zależność dwustopniową jak w przypadku GaN. W tym przypadku dla największej możliwej dawki jonów padających $1 \cdot 10^{17}$ at/cm² na wykresie podanej w (dpa) maksymalna wartość koncentracji dyslokacji wynosi 0.58 w całej objętości kryształu.



Rys. 7.2.3.2. Wykres zależności (n_d) koncentracji dyslokacji w funkcji dpa.

7.3. Procesy defektowania $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$

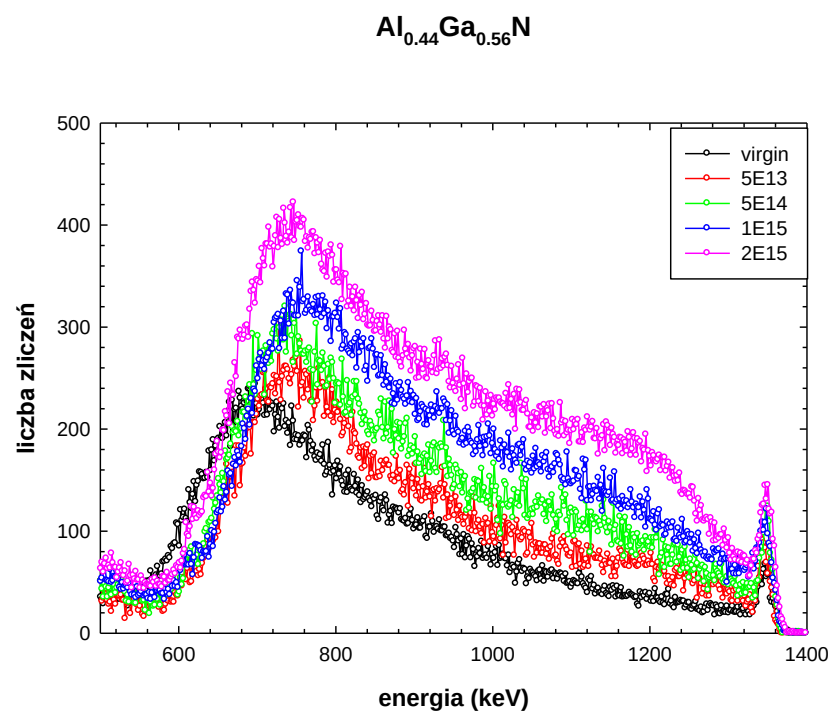
7.3.1. Analiza RBS/channeling dla próbek implantowanych

Na rysunkach o numerach 7.3.1.1. oraz 7.3.1.2. znajdują się widma energetyczne zmierzone dla warstw epitaksjalnych $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ bombardowanych różnymi dawkami jonów argonu o energii 320 keV. Na rysunku 7.3.1.1. zostały zamieszczone widma dla $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ bombardowanego małymi dawkami z zakresu ($5 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 jak również widmo dla próbki virgin. Zaś na rysunku o numerze 7.3.1.2. znajdują się widma dla dużych dawek z zakresu ($5 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{16}$) at/cm^2 oraz widmo random. Aby rysunki pozostały czytelne nie zamieszczono na nich wszystkich zmierzonych widm.

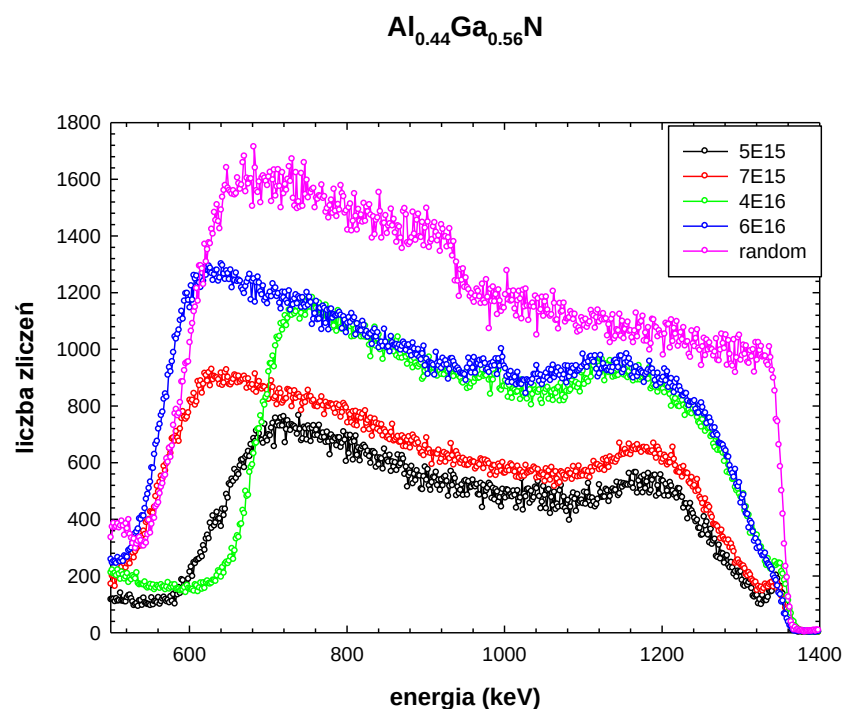
Badane warstwy epitaksjalne $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ miały grubość około 800 nm. Na widmie można wyróżnić dwa charakterystyczne regiony zniszczeń. Jeden pochodzący od zniszczeń na interfejsie pomiędzy $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ a Al_2O_3 i drugi wytworzony pod wpływem bombardowania jonowego. Pik zniszczeń powstających pod wpływem bombardowania jonowego obserwujemy w obszarze (1000 - 1300) keV. Widać, że pod wpływem rosnącej dawki jonów padających (tak jak w przypadku GaN jak i $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$) pik zniszczeń rośnie w opisanym powyżej obszarze.

Położenie pików zniszczeń na interfejsie warstwa – podłoże (Al_2O_3) świadczy o tym, że badane próbki różnią się między sobą grubością. Z tego względu, że prowadzone analizy dotyczą obszarów poddanych bombardowaniu jonowemu (to znaczy za obszar interesujący przyjmujemy pierwsze 250 nm) różnice w grubościach warstw są nieistotne.

Z obserwacji widm wynika, że z im wyższą dawką bombardowanych jonów mamy do czynienia tym obserwujemy większe zniszczenia w obszarze wysokich energii. Dla najwyższej analizowanej dawki $1 \cdot 10^{17}$ at/cm^2 w bombardowanym obszarze warstwa GaN jak i $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ulega amorfizacji. Natomiast w przypadku warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ nie jej nie obserwujemy.

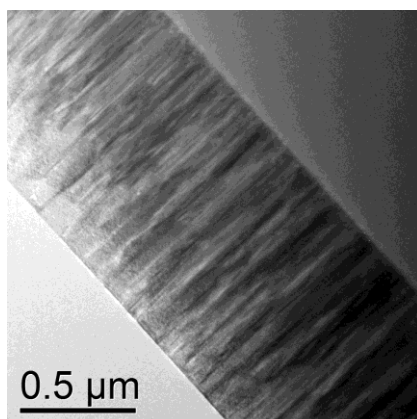


Rys. 7.3.1.1. Widma energetyczne RBS/c uzyskane dla warstw epitaksjalnych $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ bombardowanych małymi dawkami ($5 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV oraz widmo dla warstwy nieimplantowanej $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$.

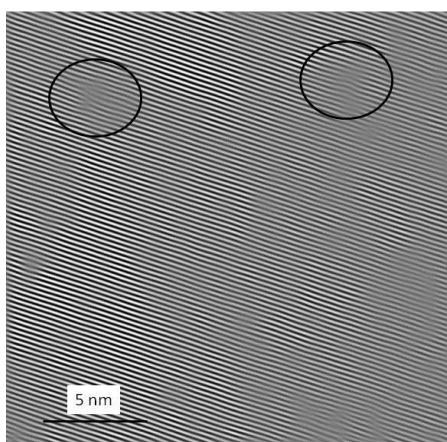


Rys. 7.3.1.2. Widma energetyczne RBS/c uzyskane dla warstw epitaksjalnych $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ bombardowanych dużymi dawkami ($5 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{16}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV oraz widmo random.

7.3.2. Analiza TEM dla próbek implantowanych

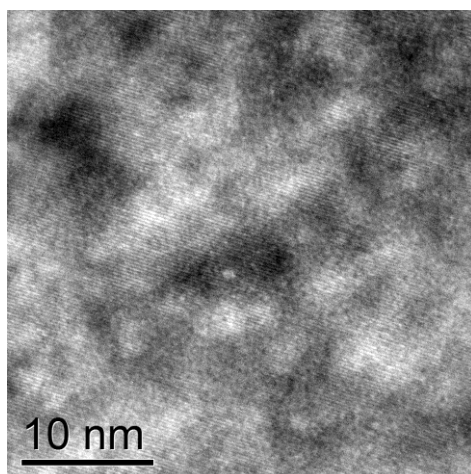


Rys. 7.3.2.1. Obraz TEM warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$. Powiększenie x13k

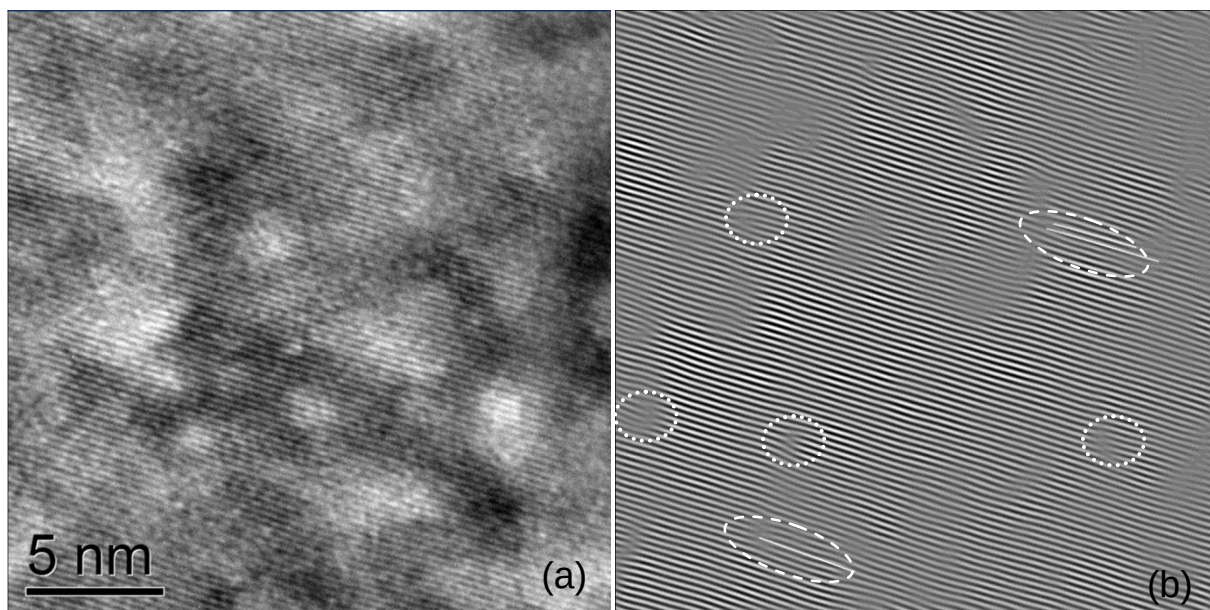


Rys. 7.3.2.2. Obraz TEM próbki $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanej dawką $1 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$. Powiększenie x300k.

Dla poprawy wizualizacji zastosowano filtrowanie szybką transformatą Fouriera.
Zaznaczone pętle dyslokacyjne.



Rys. 7.3.2.3. Obraz TEM warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanej dawką $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$. Powiększenie x150k.



Rys. 7.3.2.4. (a) Obraz TEM warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanej dawką $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$. Powiększenie $\times 300\text{k}$.
 (b) Dla poprawy wizualizacji zastosowano filtrowanie szybką transformatą Fouriera. Zaznaczone pętle dyslokacyjne.

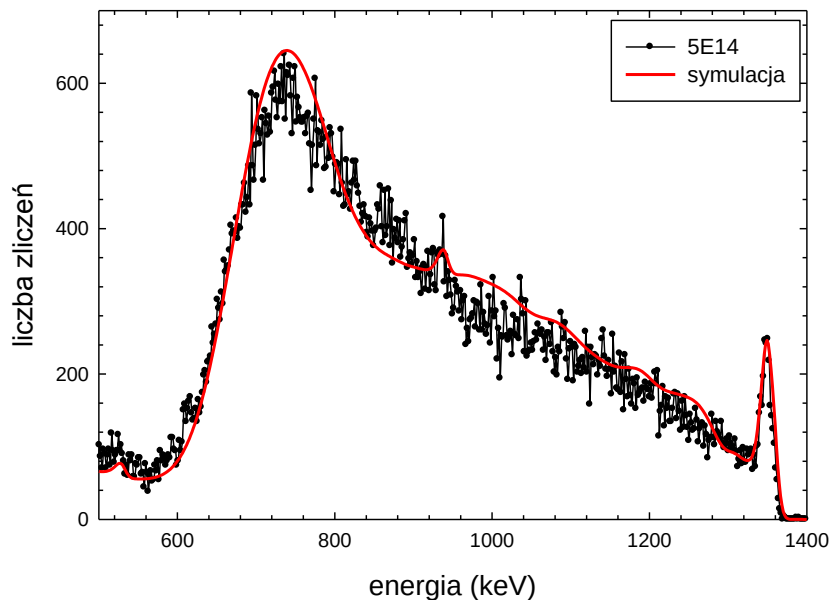
7.3.3. Wyniki symulacji MC dla widm RBS/channeling

Otrzymane przy zastosowaniu metody RBS/c widma dla warstwy $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ bombardowanej jonami Ar w zakresie dawek ($5 \times 10^{13} - 1 \times 10^{17}$) at/cm^2 zostały przeanalizowane przy użyciu programu Monte Carlo – McChasy. Wyniki symulacji dla czterech wybranych dawek (5×10^{14} , 2×10^{15} , 7×10^{15} , 4×10^{16}) at/cm^2 zostały zamieszczone na rysunkach 7.3.3.1. – 7.3.3.4.

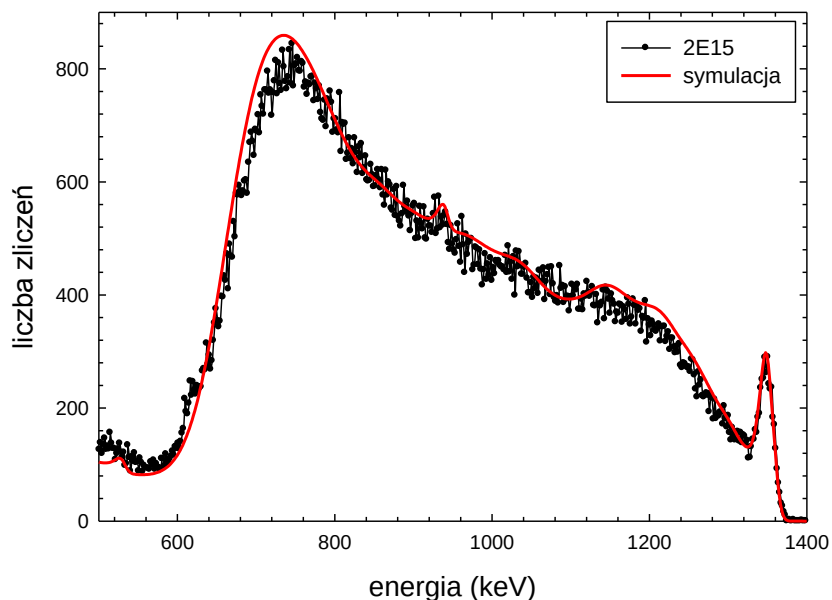
Do analizy widm został użyty model zakładający, że powstałe w procesie bombardowania jonowego defekty to zarówno przemieszczone atomy, dyslokacje dające się przybliżyć jako zakrzywione kanały bądź pętle dyslokacyjne. Rozkłady głębokościowe defektów zostały przyjęte do symulacji ze schematu uzyskanego na podstawie danych pochodzących ze zdjęć i obrazów HRTEM, szczegółowe informacje dotyczące analizy znajdują się w rozdziale (7.3.2.). Zdjęcia uzyskane z metody badawczej HRTEM dla wybranych dawek znajdują się w podrozdziale (7.3.2.). Otrzymane informacje na temat typów defektów, ich rozmieszczenia oraz koncentracji zostały użyte jako dane wejściowe do programu symulacyjnego.

Uzyskane rozkłady koncentracji defektów z interpretacji zdjęć i obrazów z metody HRTEM posłużyły jako początkowe dane wejściowe do programu symulacyjnego McChasy. W kolejnych etapach rozkłady te były modyfikowane aż do osiągnięcia pełnej zgodności

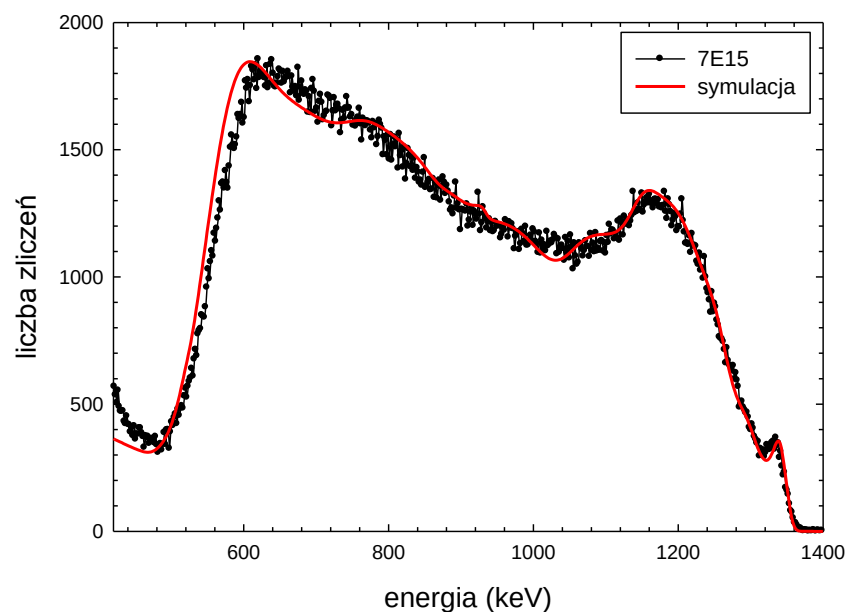
widm symulacyjnych z wynikami eksperymentalnymi. Użyta metoda obróbki danych pozwoliła na otrzymanie wyników symulacji dobrze odtwarzających zmierzone widma eksperymentalne.



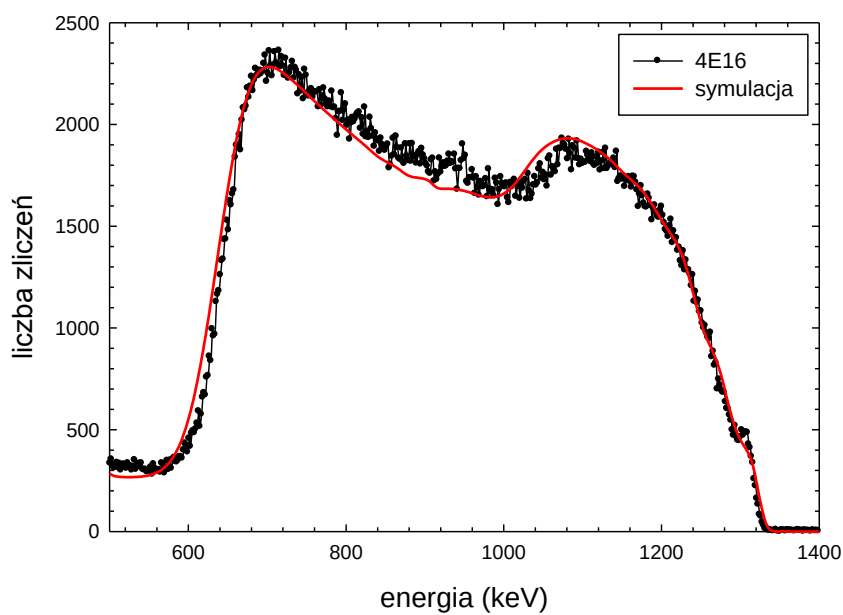
Rys. 7.3.3.1. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ bombardowanej dużą dawką ($5 \cdot 10^{14}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).



Rys. 7.3.3.2. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ bombardowanej dużą dawką ($2 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).



Rys. 7.3.3.3. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ bombardowanej dużą dawką ($7 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).



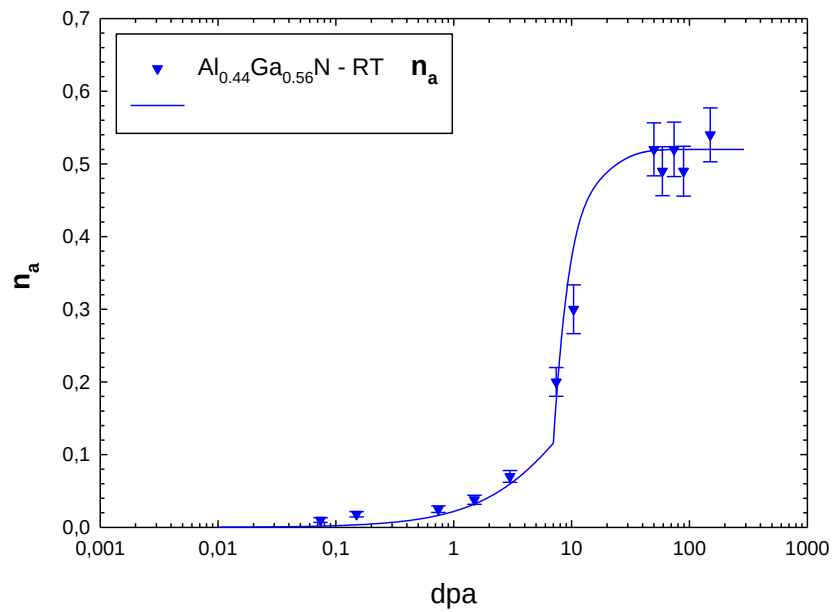
Rys. 7.3.3.4. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ bombardowanej dużą dawką ($4 \cdot 10^{16}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).

7.3.4. Krzywe akumulacji defektów

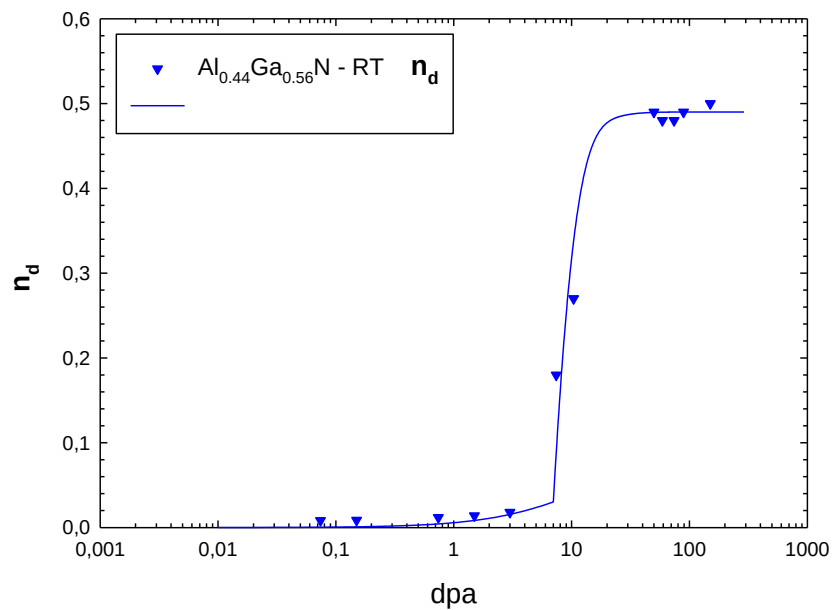
Aby poznać mechanizm defektowania warstw epitaksjalnych $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ pod wpływem rosnącej dawki bombardujących jonów Ar o energii 320 keV podobnie jak w przypadku warstw epitaksjalnych GaN oraz $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ wykonano serię pomiarów metodą RBS/c. Zmierzone widma doświadczalne przeanalizowano programem symulacyjnym McChasy (mechanizm i sposób analizy został przedstawiony w rozdziale 7.1.4.). Dla wszystkich zmierzonych przy pomocy metody RBS/c widm wykonano serię symulacji mającą na celu otrzymanie jak najlepszej zgodności widm symulacyjnych z widmami doświadczalnymi. Z otrzymanych wyników symulacji dla każdej zmierzonej dawki odczytano maksymalny poziom zniszczeń znajdujący się na głębokości około 150 nm w obszarze zasięgu bombardujących jonów.

Otrzymane wyniki posłużyły do wykonania wykresu zbiorczego [98], [99], [101], [102]. Na rysunku 7.3.4.1. znajduje się zależność koncentracji atomów przemieszczonych (n_a) w funkcji dpa (dpa rozdział 9.1.). Ma ona charakter wielostopniowy (widoczne są dwa charakterystyczne stopnie). Zależność ta różni się od tych otrzymanych dla warstw epitaksjalnych GaN oraz $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (widoczne są trzy charakterystyczne stopnie – defektowania warstwy). Różnice występują także w przypadku najwyższej możliwej dawki bombardujących jonów $1 \cdot 10^{17}$ (at/cm²) przeliczonej na rysunku na (dpa), w przypadku warstw $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ zniszczenia poimplantacyjne występują na poziomie 0.52. Dla warstw epitaksjalnych GaN oraz $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ dawka ta odpowiadała amorfizacji kryształu.

Na rysunku 7.3.4.2. znajduje się wykres koncentracji dyslokacji (n_d) w funkcji dpa. Ta zależność ma charakter dwustopniowy (widoczne są dwa charakterystyczne stopnie). Taką samą relację otrzymaliśmy dla materiałów badanych wcześniej GaN oraz $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$. Odczytując z wykresu dla największej możliwej dawki jonów padających $1 \cdot 10^{17}$ (at/cm²) przeliczonej na rysunku na (dpa) maksymalna wartość koncentracji dyslokacji wynosi 0.49 całej objętości kryształu.



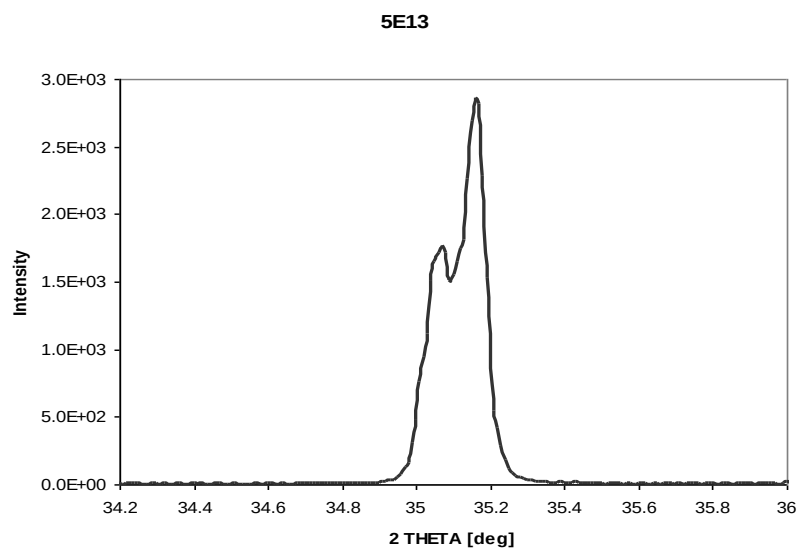
Rys. 7.3.4.1. Wykres zależności (n_a) koncentracji atomów przemieszczonych w funkcji dpa.



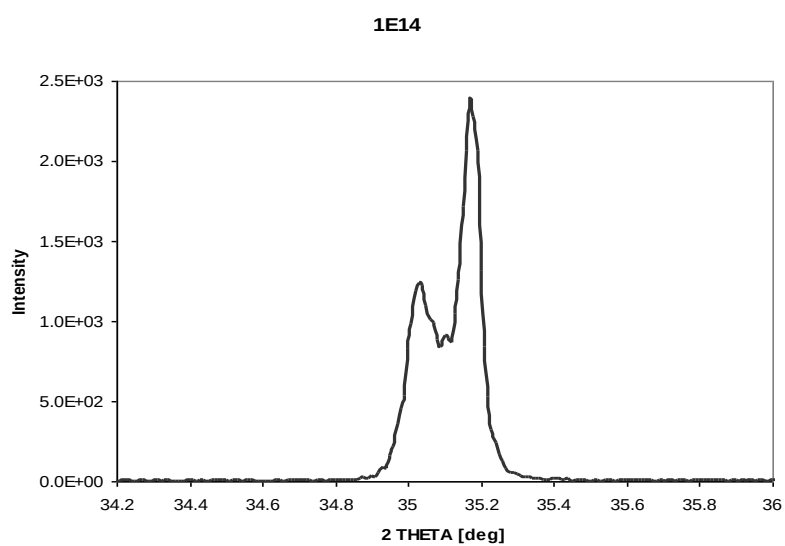
Rys. 7.3.4.2. Wykres zależności (n_d) koncentracji dyslokacji w funkcji dpa.

7.3.5. Analiza HRXRD dla próbek implantowanych

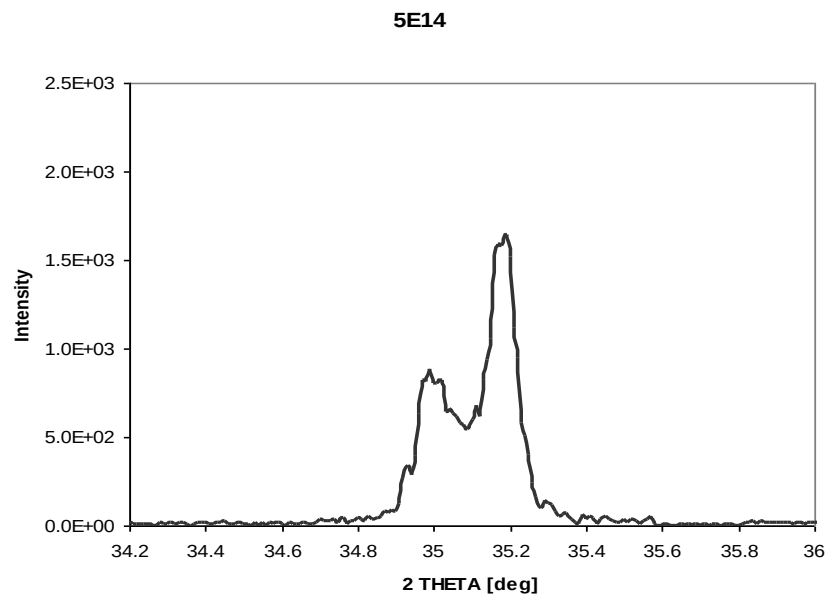
Zaprezentowane w tej części pracy profile dyfrakcyjne ($\Theta, 2\Theta$) były zmierzone na synchrotronie w ESRF Grenoble. Widoczne na poniższych rysunkach pojawianie się dodatkowego pików po stronie niskokątowej reflektu głównego świadczy o powstawaniu naprężeń rozciągających w implantowanej warstwie $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$.



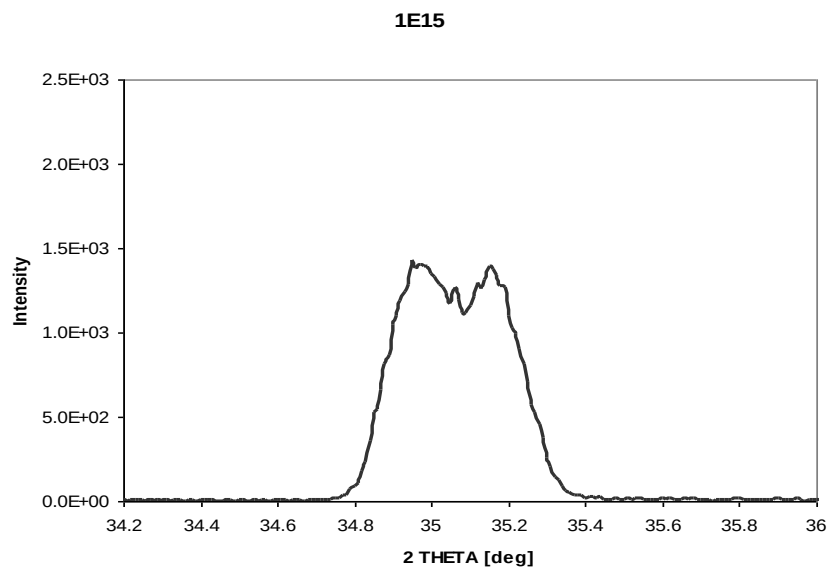
Rys. 7.3.4.1. Profil dyfrakcyjny próbki $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanej jonami Ar dawką $5 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^2$.



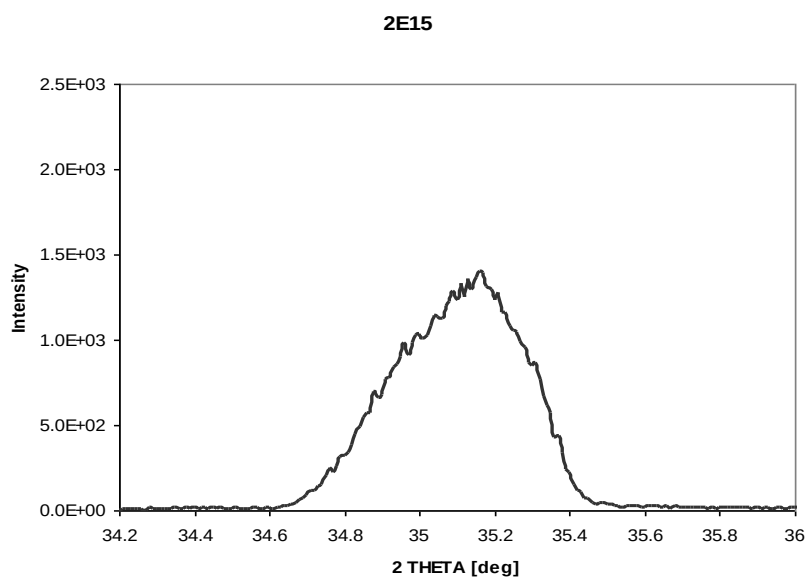
Rys. 7.3.4.2. Profil dyfrakcyjny próbki $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanej jonami Ar dawką $1 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$.



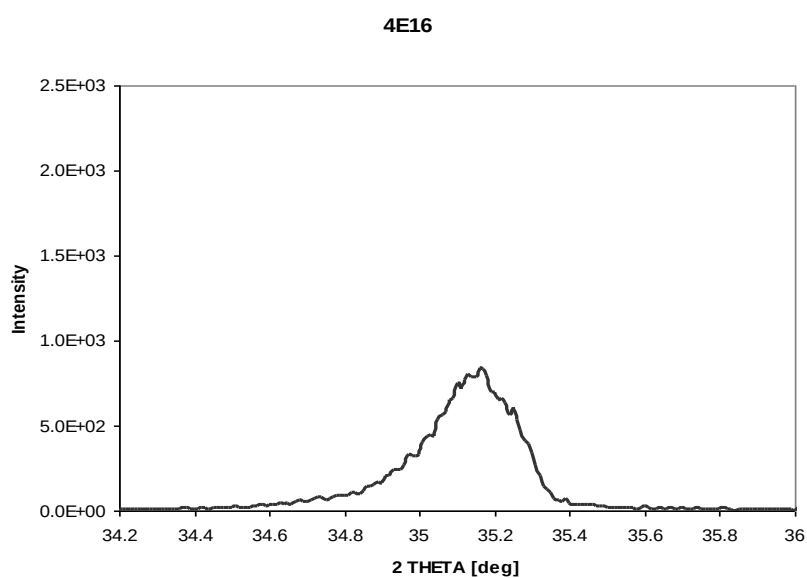
Rys. 7.3.4.3. Profil dyfrakcyjny próbki $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanej jonami Ar dawką 5×10^{14} at/cm².



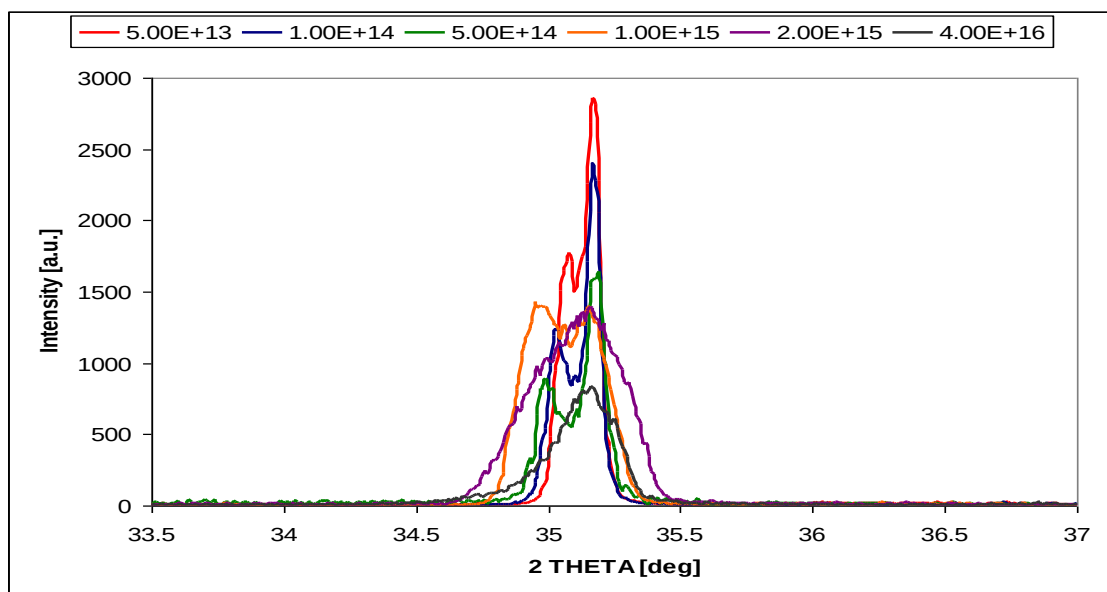
Rys. 7.3.4.4. Profil dyfrakcyjny próbki $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanej jonami Ar dawką 1×10^{15} at/cm².



Rys. 7.3.4.5. Profil dyfrakcyjny próbki $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanej jonami Ar dawką $2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$.



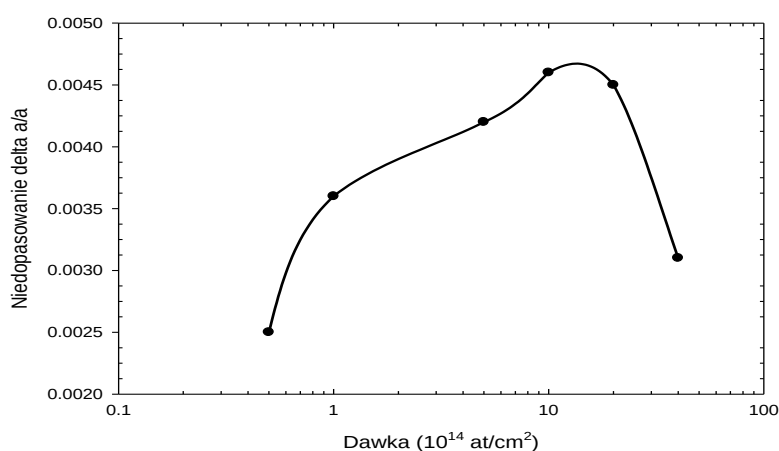
Rys. 7.3.4.6. Profil dyfrakcyjny próbki $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanej jonami Ar dawką $4 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$.



Rys 7.3.4.7. Zestawienie profili dyfrakcyjnych dla próbek $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanych różnymi dawkami jonów Ar.

Z przedstawionych powyżej profili dyfrakcyjnych obliczono wielkość niedopasowania sieciowego (0020). Wyniki obliczeń pokazano na rys. 7.3.4.8.

W warstwach epitaksjalnych AlGa N o niewielkim ułamku molowym ($x \sim 0.1$) proces akumulacji defektów przebiega tak jak dla warstw Ga N . Wyniki pomiarów HRXRD dla $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ identyczne jak dla Ga N . Natomiast wraz ze wzrostem ułamka molowego proces transformacji staje się dwustopniowym ale siłą napędowa pozostaje wzrost naprężeń w warstwie implantowanej. Podobnie jak w przypadku warstwy Ga N należy założyć, że w przedziale dawek poniżej $1 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$ naprężenia narastają w warstwie implantowanej a wraz ze wzrostem dawki następuje ich migracja na większe głębokości.



Rys 7.3.4.8. Niedopasowanie sieciowe w warstwach $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ w funkcji dawki jonów Ar.

7.4. Procesy defektowania AlN

Pomiary RBS/c warstw epitaksjalnych AlN były bardziej skomplikowane niż pozostałych warstw $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Warstwy epitaksjalne AlN są bardzo złym przewodnikiem elektryczności i ulegają silnej polaryzacji elektrostatycznej pod wpływem bombardowania wiązką jonów. Te własności utrudniają poważnie pomiary RBS/c. Aby wyeliminować zjawisko ładowania się próbki pokrywano je cienką (ok. 10 - 20 nm) warstwą węgla. Zabieg ten wprawdzie eliminował ładowanie próbek ale z drugiej strony uniemożliwiał ich późniejsze wygrzewanie.

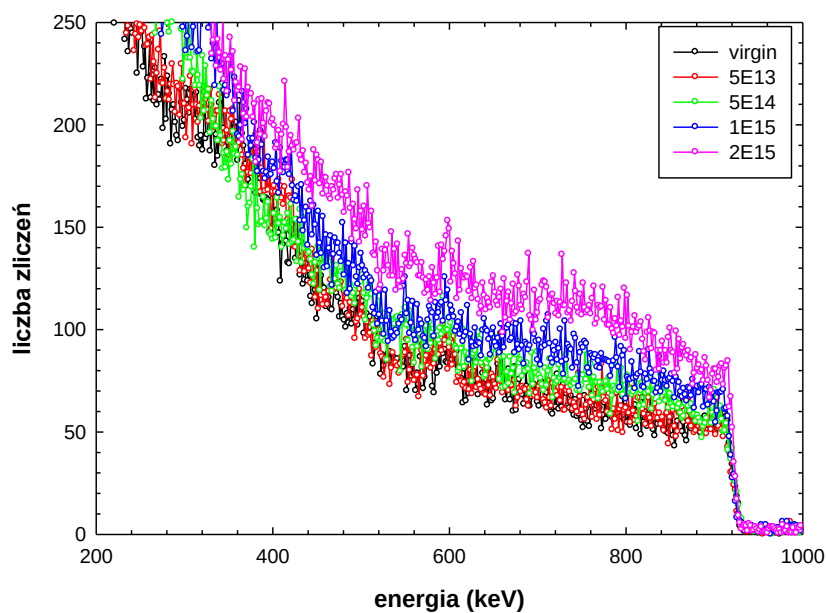
7.4.1. Analiza RBS/channeling dla próbek implantowanych

Na rysunkach o numerach 7.4.1.1. oraz 7.4.1.2. analogicznie jak dla GaN, $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ oraz $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ pokazano widma energetyczne zmierzone dla warstw epitaksjalnych AlN bombardowanych różnymi dawkami jonów Ar o energii 320 keV. Na rysunku 7.4.1.1. zamieszczono widma dla AlN bombardowanego małymi dawkami z zakresu ($5 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 oraz widmo dla próbki virgin. Zaś na rysunku 7.4.1.2. znajdują się widma dla dużych dawek z zakresu ($3.5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{16}$) at/cm^2 oraz widmo random. Dla uzyskania czytelnych wykresów na rysunkach nie zamieszczono wszystkich zmierzonych widm.

Pik zniszczeń powstający pod wpływem bombardowania jonowego obserwujemy w obszarze (550 - 950) keV. Widać, że pod wpływem rosnącej dawki jonów padających pik zniszczeń rośnie w opisanym powyżej obszarze.

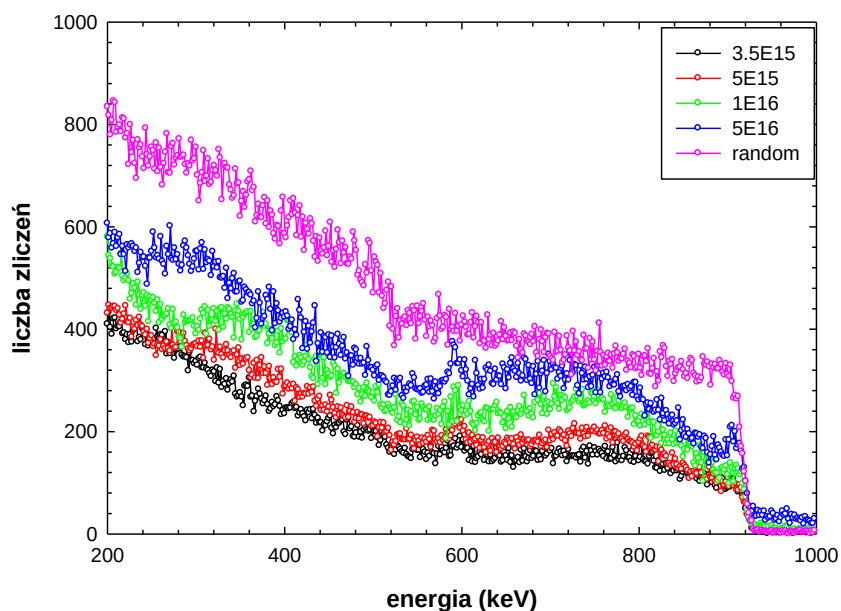
Wzrost dawki implantowanych jonów argonu powoduje coraz większe zniszczenia w obszarze wysokich energii. Dla największej analizowanej dawki $1 \cdot 10^{17}$ at/cm^2 w bombardowanym obszarze warstwa GaN, $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ulega amorfizacji. Natomiast warstwa epitaksjalna AlN tak jak $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ nie amorfizuje się.

AlN



Rys. 7.4.1.1. Widma energetyczne RBS/c uzyskane dla warstw epitaksjalnych AlN bombardowanych małymi dawkami ($5 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15}$) at/cm² jonów Ar o energii 320 keV oraz widmo dla warstwy nieimpantowanej AlN.

AlN

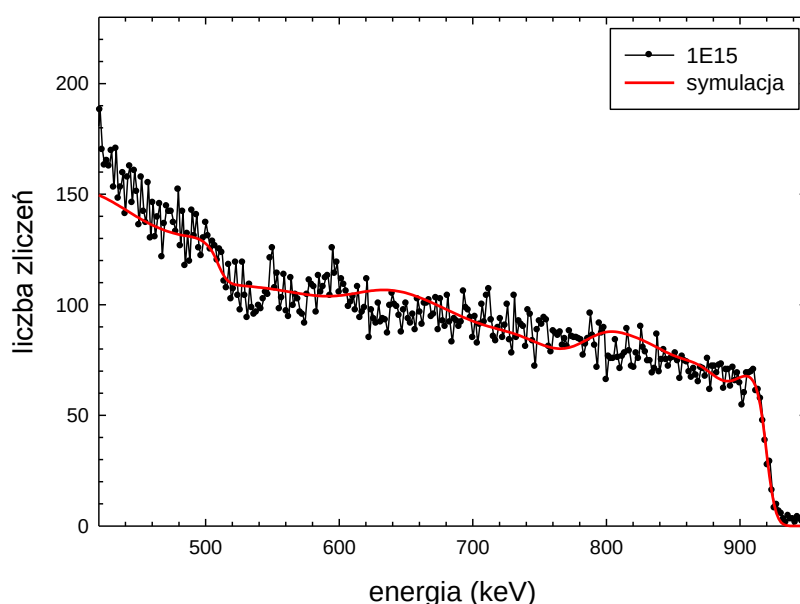


Rys. 7.4.1.2. Widma energetyczne RBS/c uzyskane dla warstw epitaksjalnych AlN bombardowanych dużymi dawkami ($3.5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{16}$) at/cm² jonów Ar o energii 320 keV oraz widmo random.

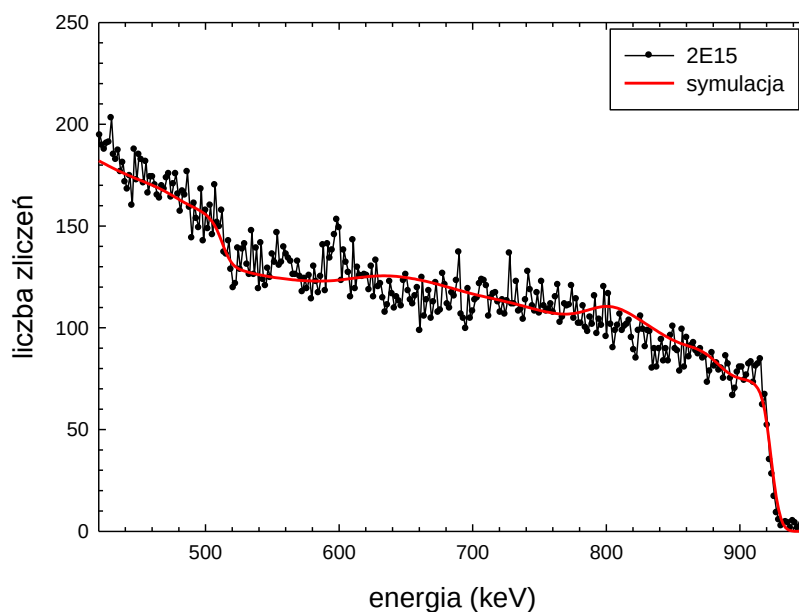
7.4.2. Wyniki symulacji MC dla widm RBS/channeling

Uzyskane z metody RBS/c widma dla warstw AlN bombardowanych jonami Ar w zakresie dawek ($5 \cdot 10^{12}$ – $1 \cdot 10^{17}$) at/cm² zostały przeanalizowane przy użyciu programu Monte Carlo – McChasy. Uzyskane wyniki symulacji dla czterech wybranych dawek ($1 \cdot 10^{15}$, $2 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$) at/cm² zostały zamieszczone na rysunkach 7.4.2.1. – 7.4.2.4.

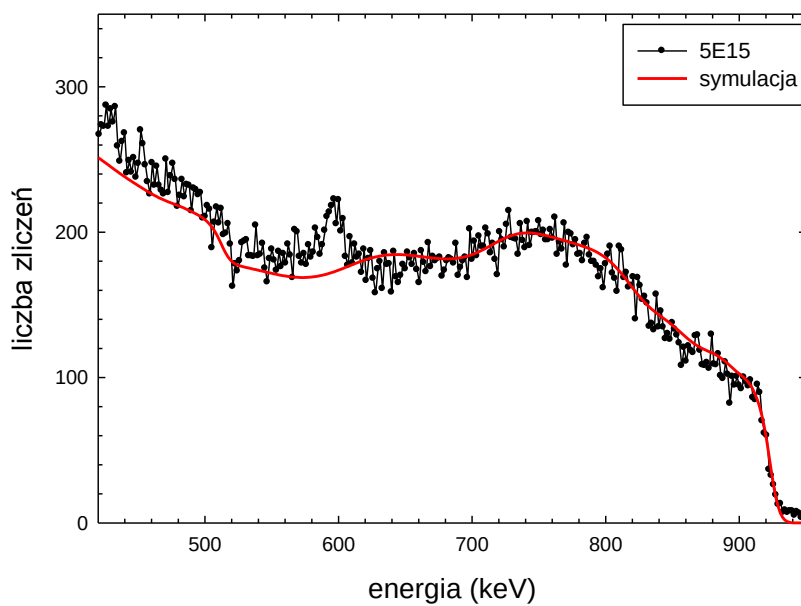
Podobnie jak w przypadku warstw epitaksjalnych GaN, Al_{0.1}Ga_{0.9}N oraz Al_{0.44}Ga_{0.56}N bombardowanych jonami Ar do analizy widm AlN został użyty model zakładający, że powstałe w procesie bombardowania jonowego defekty to zarówno przemieszczone atomy, dyslokacje dające się przybliżyć jako zakrzywione kanały bądź pętle dyslokacyjne. Dla warstw epitaksjalnych AlN niedostępne były rozkłady głębokościowe defektów (brak zdjęć z HRTEM). Z tego powodu dokonano pewnych założeń dotyczących symulacji programem McChasy, jako danych wejściowych użyto informacji uzyskanych dla omawianych wcześniej materiałów: GaN, Al_{0.1}Ga_{0.9}N oraz Al_{0.44}Ga_{0.56}N. Procedura dopasowania wyniku symulacji do widma eksperymentalnego była taka jak w przypadku innych warstw epitaksjalnych analizowanych wcześniej. Rozkłady głębokościowe defektów używane jako dane wejściowe do programu symulacyjnego były modyfikowane aż do osiągnięcia pełnej zgodności widm symulacyjnych z wynikami eksperymentalnymi. Zastosowana metoda obróbki danych pozwoliła na uzyskanie wyników symulacji dobrze odtwarzających zmierzone widma eksperymentalne.



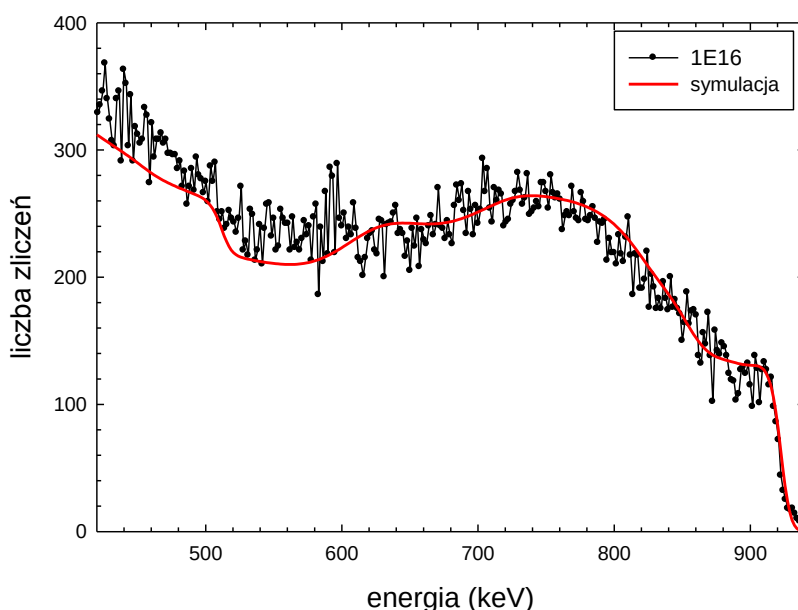
Rys. 7.4.2.3. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej AlN bombardowanej dużą dawką ($1 \cdot 10^{15}$) at/cm² jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).



Rys. 7.4.2.4. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej AlN bombardowanej dużą dawką ($2 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).



Rys. 7.4.2.1. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej AlN bombardowanej dużą dawką ($5 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).



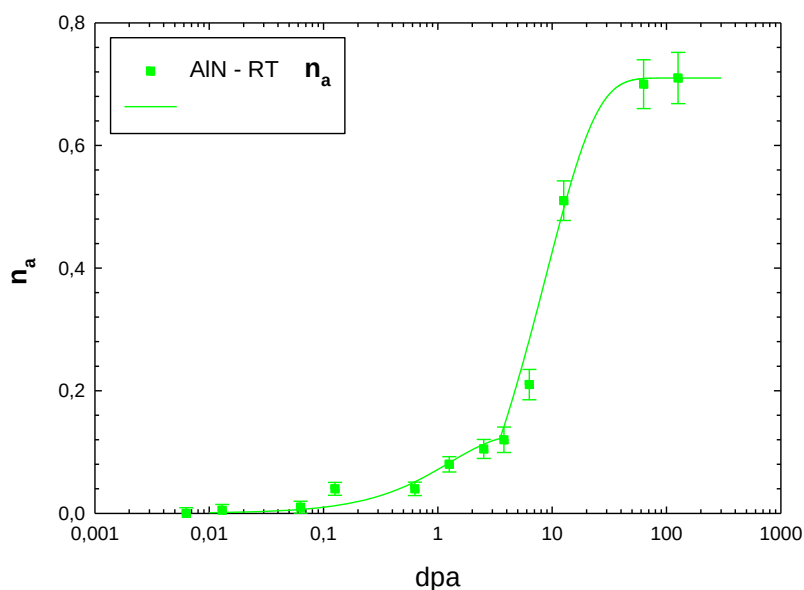
Rys. 7.4.2.2. Widmo energetyczne RBS/c uzyskane dla warstwy epitaksjalnej AlN bombardowanej dużą dawką ($1 \cdot 10^{16}$) at/cm² jonów Ar o energii 320 keV wraz z widmem symulacyjnym (na rysunku zaznaczonym kolorem czerwonym – linią ciągłą).

7.4.3. Krzywe akumulacji defektów

Aby poznać mechanizm defektowania warstw epitaksjalnych AlN pod wpływem rosnącej dawki bombardujących jonów Ar o energii 320 keV wykonano serię pomiarów metodą RBS/c. Otrzymane widma eksperymentalne przeanalizowano programem symulacyjnym McChasy (mechanizm i sposób analizy został przedstawiony w rozdziale 7.1.4.). Tak jak w przypadku GaN, Al_{0.1}Ga_{0.9}N oraz Al_{0.44}Ga_{0.56}N dla wszystkich zmierzonych przy pomocy metody RBS/c widm wykonano serię symulacji mającą na celu otrzymanie jak najlepszej zgodności widm symulacyjnych z widmami eksperymentalnymi. Z otrzymanych wyników symulacji dla każdej zmierzonej dawki odczytano maksymalny poziom zniszczeń znajdujący się na głębokości około 150 nm w obszarze zasięgu bombardujących jonów.

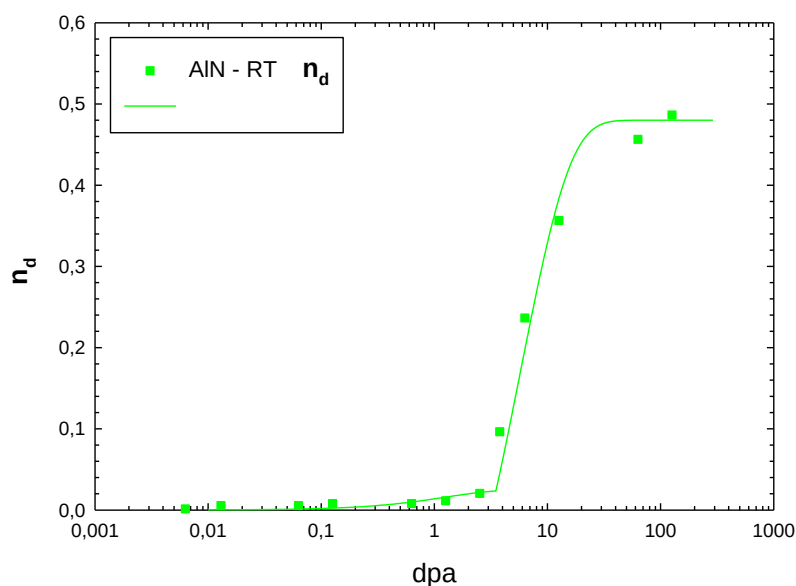
Na podstawie otrzymanych wyników wykonano wykres zbiorczy [98]. Na rysunku 7.4.3.1. znajduje się zależność koncentracji atomów przemieszczonych (n_a) w funkcji dpa (dpa rozdział 9.1.). Ma ona charakter wielostopniowy (widoczne są dwa charakterystyczne stopnie). Zależność ta jest podobna do tej otrzymanej dla Al_{0.44}Ga_{0.56}N. Natomiast różni się od tych otrzymanych dla warstw epitaksjalnych GaN oraz Al_{0.1}Ga_{0.9}N (widoczne są trzy charakterystyczne stopnie). Dla najwyższej możliwej dawki bombardujących jonów $1 \cdot 10^{17}$ (at/cm²) przeliczonej na (dpa), w przypadku warstw AlN zniszczenia poimplantacyjne występują na poziomie 0.71. Wynik ten jest tego samego rzędu co poziom zniszczeń dla

$\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$, który wynosi 0.52. Natomiast dla warstw epitaksjalnych GaN oraz $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ dawka ta odpowiadała amorfizacji kryształu.



Rys. 7.4.3.1. Wykres zależności (n_a) koncentracji atomów przemieszczonych w funkcji dpa.

Natomiast na rysunku 7.4.3.2. został zamieszczony wykres koncentracji dyslokacji (n_d) w funkcji dpa. Zależność ta ma charakter dwustopniowy (na wykresie widoczne są dwa charakterystyczne stopnie). Tu również otrzymujemy podobną zależność dwustopniową jak w przypadku GaN, $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ oraz $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$. W tym przypadku dla największej możliwej dawki jonów padających $1 \cdot 10^{17}$ (at/cm²) przeliczonej na (dpa) maksymalna koncentracja dyslokacji wynosi 0.48 w całej objętości kryształu.



Rys. 7.4.3.2. Wykres zależności (n_d) koncentracji dyslokacji w funkcji dpa.

8. Transformacje defektowe pod wpływem wygrzewania w różnych atmosferach i temperaturach w funkcji składu związku

Warunkiem koniecznym zastosowania w technologii przyrządów implantowanych jest znalezienie skutecznego sposobu usuwania defektów poimplantacyjnych. Implantowane warstwy epitaksjalne były poddawane wygrzewaniu tak jak to jest opisane w rozdziale 4.2. Najwyższa temperatura jaką można uzyskać w reaktorze dla wygrzewania badanych próbek wynosiła 1200 °C.

8.1. Analiza RBS/channeling dla próbek GaN implantowanych i wygrzewanych

Prowadzone w fazie początkowej obserwacje mikroskopowe skutków wygrzewania wykazały, że warstwy epitaksjalne GaN mogą ulegać dekompozycji w temperaturze przekraczającej 1100 °C. Dla temperatury 1200 °C zaobserwowano trawienie warstwy epitaksjalnej GaN. Z tego powodu nie przekraczano temperatury 1100 °C w prowadzonych eksperymentach.

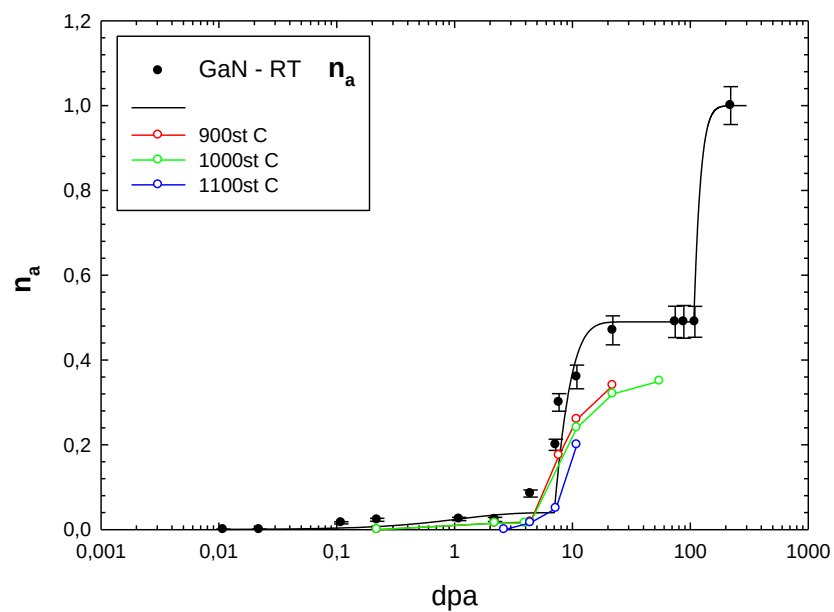
8.1.1. Pomiary RBS/c

Na rysunku 8.1.1. pokazano wpływ temperatury wygrzewania na koncentrację defektów prostych w warstwach epitaksjalnych GaN w funkcji dpa. Natomiast na rysunku 8.1.2. koncentrację defektów typu dyslokacji w funkcji dpa.

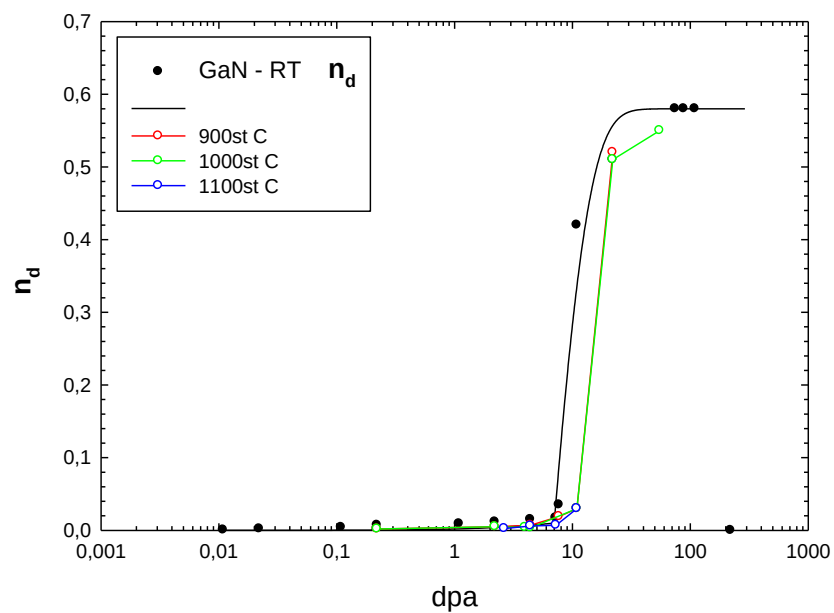
Z wykresu zależności $n_a(\text{dpa})$ wynika, że do wartości dpa=4 dla temperatur $T=900\text{ °C}$, $T=1000\text{ °C}$ oraz $T=1100\text{ °C}$ obserwujemy ten sam poziom rekonstrukcji struktury w granicach błędu pomiarowego. Powyżej wartości dpa=4 dla badanych temperatur ilość defektów prostych zmniejsza się o około 1/3.

Z wykresu zależności $n_d(\text{dpa})$ wynika, że defekty typu zakrzywionych kanałów oraz pętli dyslokacyjnych dla dpa poniżej 4 pod wpływem działania temperatur $T=900\text{ °C}$, $T=1000\text{ °C}$ oraz $T=1100\text{ °C}$ ulegają rekonstrukcji na podobnym poziomie w granicach błędu pomiarowego. Natomiast dla dpa powyżej 10 dla temperatury $T=900\text{ °C}$, $T=1000\text{ °C}$ poziom defektów typu zakrzywionych kanałów pozostaje na tym samym poziomie co przed wygrzewaniem.

Wyniki otrzymane dla temperatury 1100 °C nie są do końca wiarygodne, ponieważ w pewnych przypadkach zaobserwowano ślady dekompozycji warstw epitaksjalnych GaN w tej temperaturze.



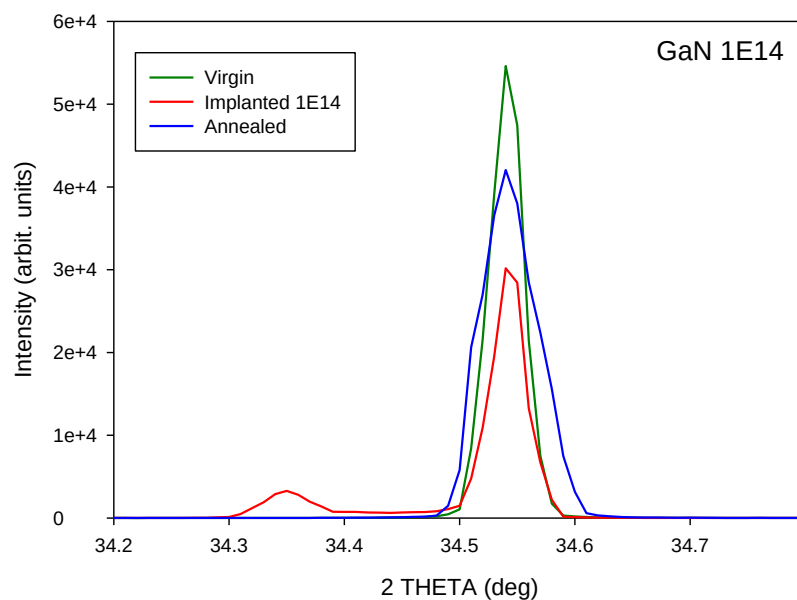
Rys.8.1.1. Wpływ temperatury wygrzewania na (n_a) koncentrację atomów przemieszczonych w funkcji dpa.



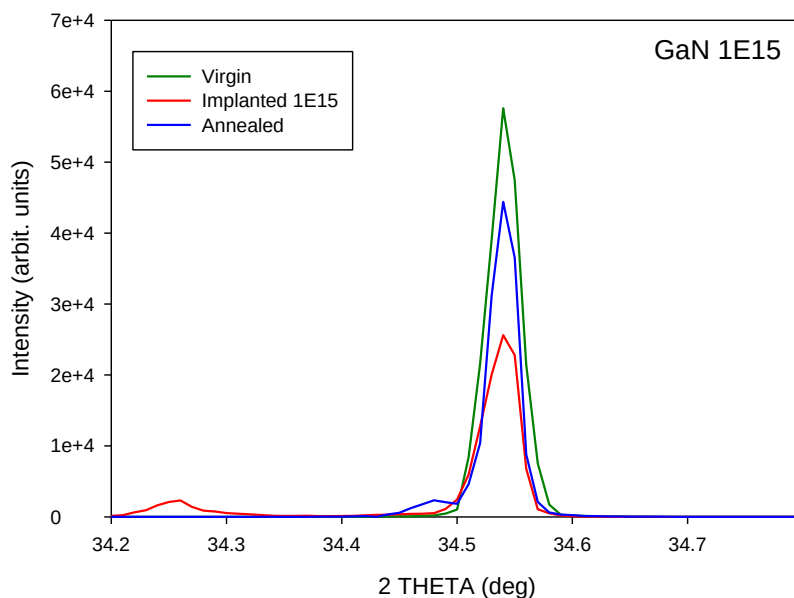
Rys. 8.1.2. Wpływ temperatury wygrzewania na (n_d) koncentrację dyslokacji w funkcji dpa.

8.1.2. Pomiary HRXRD

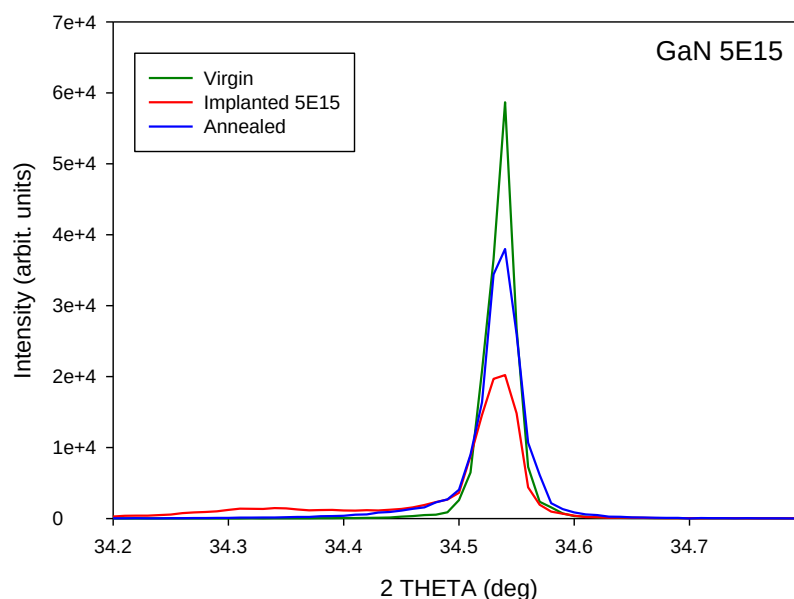
Na rysunkach znajdujących się poniżej zamieszczono profile dyfrakcyjne zmierzone dla warstw epitaksjalnych GaN wygrzewanych w temperaturze 1000 °C. W celu porównania pokazano także profile dyfrakcyjne dla warstw niewygrzewanych oraz typu virgin.



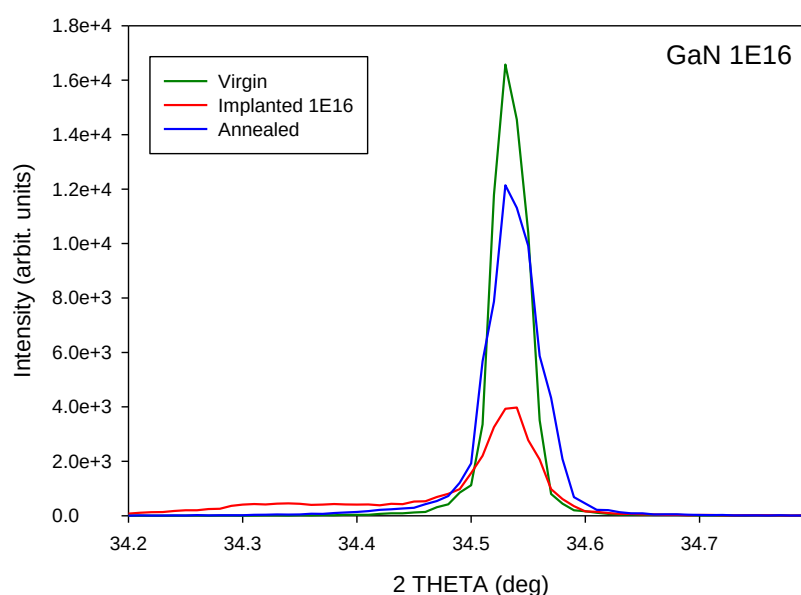
Rys. 8.1.3. Profile dyfrakcyjne dla warstwy epitaksjalnej GaN virgin, implantowanej dawką $1 \cdot 10^{14}$ at/cm² oraz wygrzewanej.



Rys. 8.1.4. Profile dyfrakcyjne dla warstwy epitaksjalnej GaN virgin, implantowanej dawką $1 \cdot 10^{15}$ at/cm² oraz wygrzewanej.



Rys. 8.1.5. Profile dyfrakcyjne dla warstwy epitaksjalnej GaN virgin, implantowanej dawką $5 \cdot 10^{15}$ at/cm² oraz wygrzewanej.



Rys. 8.1.6. Profile dyfrakcyjne dla warstwy epitaksjalnej GaN virgin, implantowanej dawką $1 \cdot 10^{16}$ at/cm² oraz wygrzewanej.

Dla dawki $1 \cdot 10^{14}$ at/cm² obserwuje się całkowity zanik sygnału od warstwy uszkodzonej po wygrzaniu co oznacza, że jej struktura krystaliczna uległa całkowitej odbudowie. Wraz ze wzrostem dawki do $1 \cdot 10^{15}$ at/cm² pozostałości defektów dają jedynie niewielki sygnał od warstwy uszkodzonej po jej wygrzaniu. Natomiast wartość bezwzględna niedopasowania sieciowego zmienia się w tym przypadku z wartości 0.0078 dla próbki po implantacji do 0.0017 dla próbki wygrzewanej. Dawka $5 \cdot 10^{15}$ at/cm² powoduje nieznaczny wzrost sygnału od warstwy uszkodzonej po jej wygrzaniu. Zaś wartość bezwzględna niedopasowania sieciowego zmienia się z wartości 0.0062 dla próbki po implantacji do 0.0023 dla próbki

wygrzanej. Dla dawki $1 \cdot 10^{16}$ at/cm² wartość bezwzględna niedopasowania sieciowego zmienia się z wartości 0,0054 dla próbki tuż po implantacji do 0,0028 dla próbki wygrzanej.

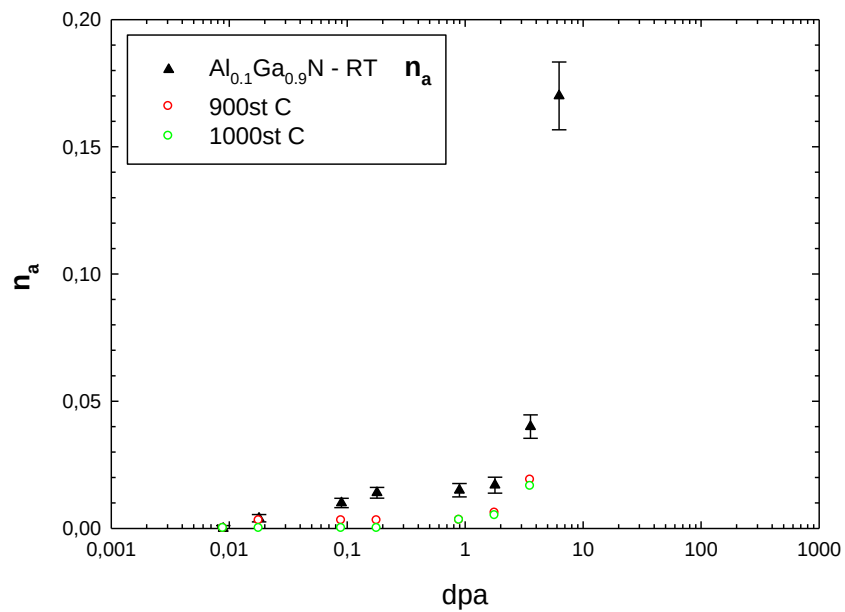
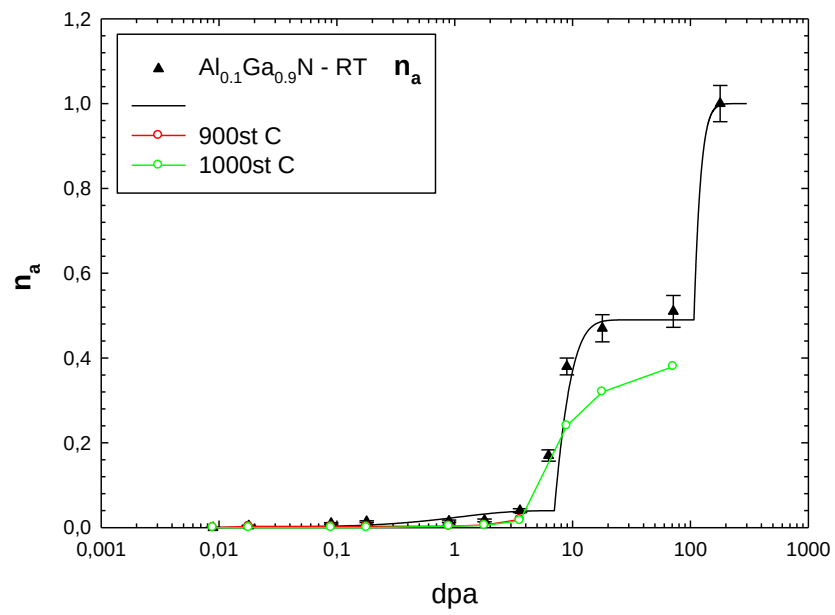
8.2. Analiza RBS/channeling dla próbek Al_{0.1}Ga_{0.9}N implantowanych i wygrzewanych

Badana warstwa Al_{0.1}Ga_{0.9}N została na początku poddana implantacji jonowej różnymi dawkami na następnie wygrzana w jednej z następujących temperatur: T=900 °C, T=1000 °C. Warstwy epitaksjalne zostały również wygrzane w temperaturze T=1200 °C jednak w tej temperaturze możliwa jest dekompozycja warstw z tego względu wyniki te są niewiarygodne i nie zostały zamieszczone w tej pracy. Uzyskane wyniki zostały zamieszczone poniżej.

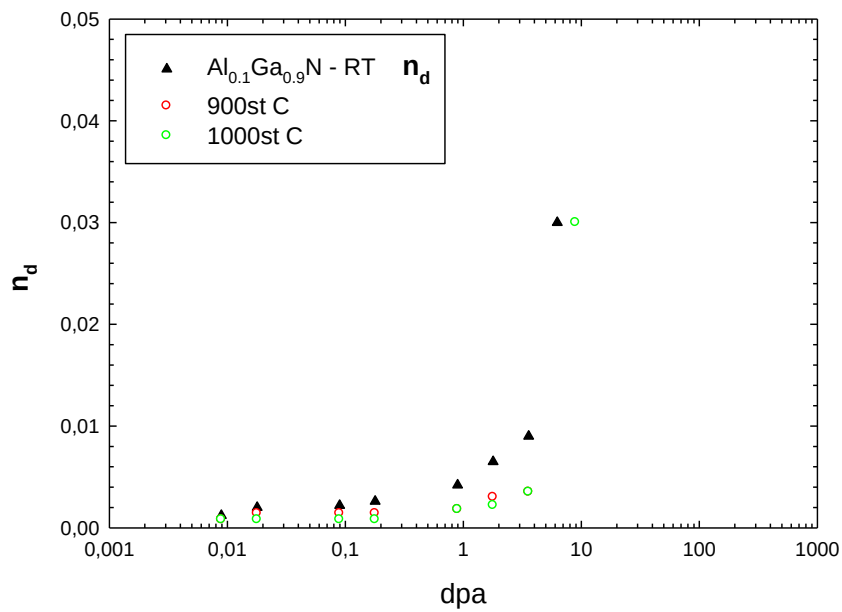
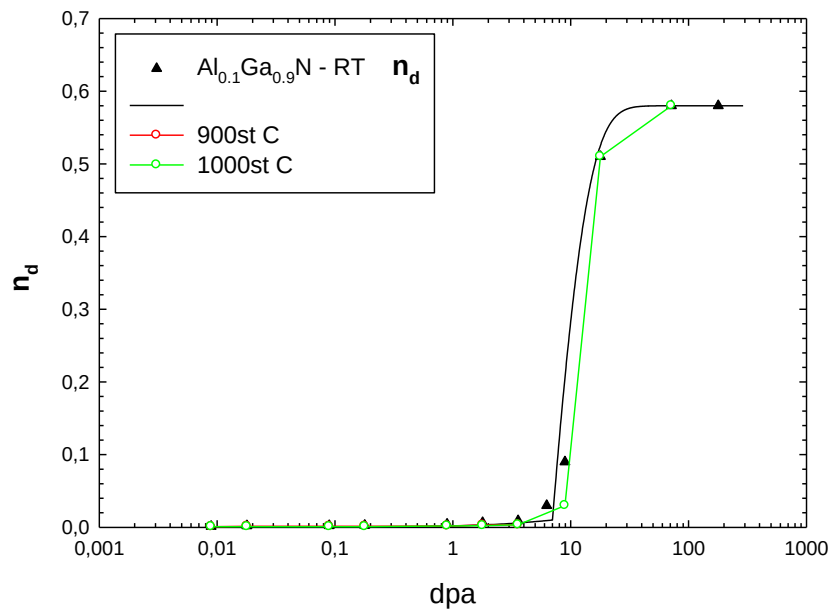
Na rysunku 8.2.1. pokazano wpływ temperatury wygrzewania w warstwach Al_{0.1}Ga_{0.9}N na koncentrację defektów prostych od dpa zaś na rysunku 8.2.2. koncentrację defektów typu dyslokacji od dpa.

Z wykresu zależności $n_a(\text{dpa})$ wynika, że do wartości dpa=4 dla temperatur T=900 °C, T=1000 °C obserwujemy ten sam poziom rekonstrukcji struktury w granicach błędu pomiarowego. Powyżej wartości dpa=4 dla temperatury T=1000 °C ilość defektów prostych zmniejsza się o około 1/3.

Z wykresu zależności $n_d(\text{dpa})$ wynika, że defekty typu zakrzywionych kanałów oraz pętli dyslokacyjnych dla dpa poniżej 4 pod wpływem działania temperatur T=900 °C oraz T=1000 °C ulegają rekonstrukcji na podobnym poziomie w granicach błędu pomiarowego. Natomiast dla dpa powyżej 10 dla temperatury T=1000 °C poziom defektów typu zakrzywionych kanałów pozostaje na tym samym poziomie co przed wygrzewaniem.



Rys.8.2.1. Wpływ temperatury wygrzewania na (n_a) koncentrację atomów przemieszczonych w funkcji dpa. Na drugim rysunku powiększony został obszar dla małych wartości dpa.



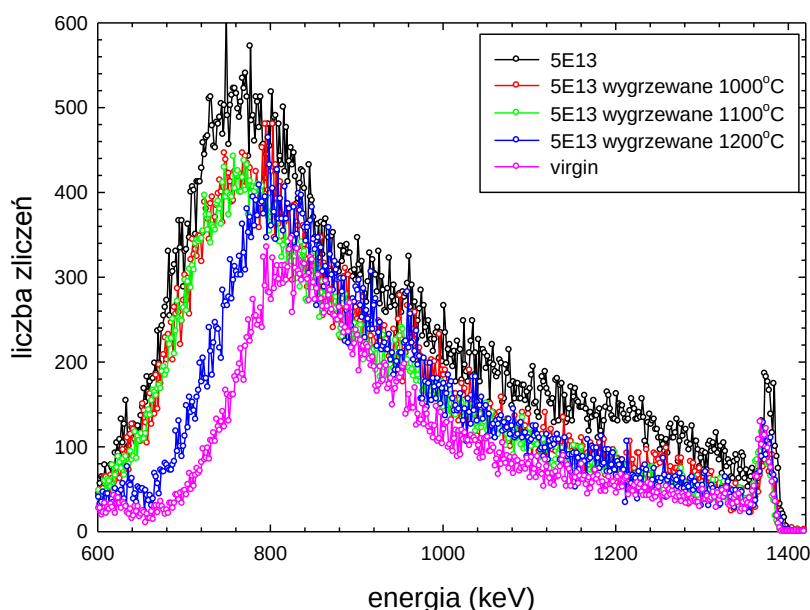
Rys. 8.2.2. Wpływ temperatury wygrzewania na (n_d) koncentrację dyslokacji w funkcji dpa. Na drugim rysunku powiększony został obszar dla małych wartości dpa.

Zamieszczone powyżej wykresy dla $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ pokazują, że wpływ wygrzewania na rekonstrukcję struktury defektowej ma podobny charakter jak w przypadku warstw epitaksjalnych GaN.

8.3. Analiza RBS/channeling dla próbek $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ implantowanych i wygrzewanych

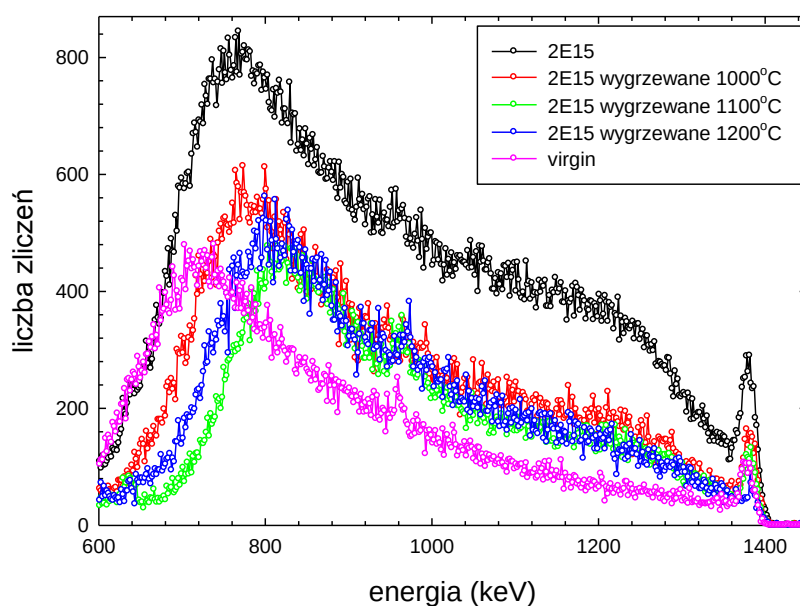
Na początku zostanie przedstawione porównanie widm kanałowania dla próbek implantowanych dla czterech wybranych dawek ($5 \cdot 10^{13}$, $2 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ oraz $7 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 wraz z widmami uzyskanymi dla próbek wygrzewanych w trzech temperaturach.

Na rysunku 8.3.1. zamieszczono porównanie widm: virgin, próbki implantowanej dawką $5 \cdot 10^{13}$ at/cm^2 oraz widm dla próbek implantowanych dawką $5 \cdot 10^{13}$ at/cm^2 a następnie wygrzewanych w trzech temperaturach 1000 °C, 1100 °C oraz 1200 °C. Jak widać pod wpływem temperatury struktura warstwy epitaksjalnej poddanej bombardowaniu jonowemu ulega rekonstrukcji. Z wykresu na rysunku 8.3.1. wynika, że struktura próbki poddana bombardowaniu dawką $5 \cdot 10^{13}$ at/cm^2 a następnie wygrzana w temperaturach $T=1000$ °C, $T=1100$ °C oraz $T=1200$ °C w granicach błęd pomiarowego ulega rekonstrukcji struktury na tym samym poziomie. W przypadku żadnej z dostępnych temperatur wygrzewania nie osiągamy jednak poziomu widma jak dla próbki virgin.



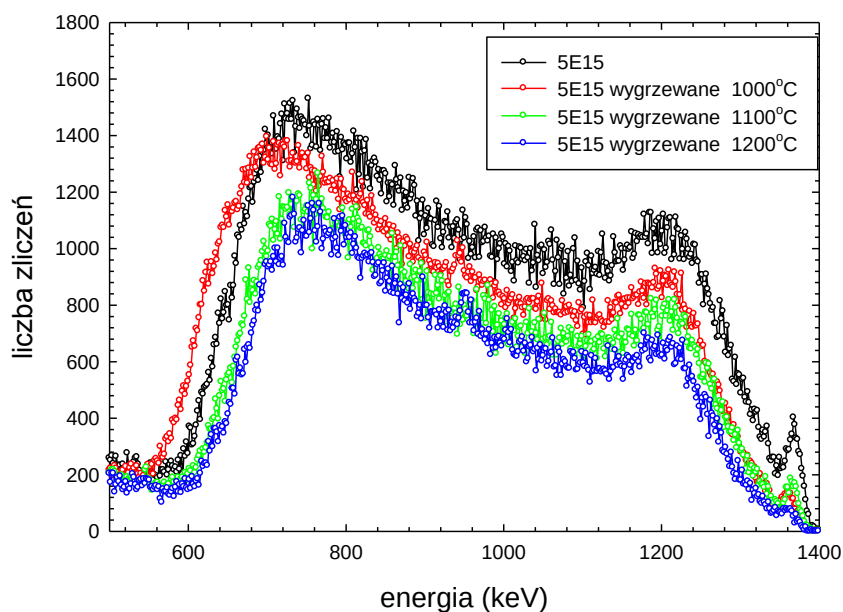
Rys.8.3.1. Porównanie widm dla $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$: virgin, implantowanego dawką $5 \cdot 10^{13}$ at/cm^2 oraz implantowanych dawką $5 \cdot 10^{13}$ at/cm^2 a następnie wygrzanych w trzech temperaturach (1000 °C, 1100 °C oraz 1200 °C).

Kolejne rysunki 8.3.2., 8.3.3., 8.3.4. przedstawiają porównanie widm: virgin, próbki implantowanej dawkami ($2 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$, $7 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 oraz widm dla próbek implantowanych dawkami ($2 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ oraz $7 \cdot 10^{15}$) at/cm^2 a następnie wygrzewanych w trzech temperaturach 1000 °C, 1100 °C oraz 1200 °C.



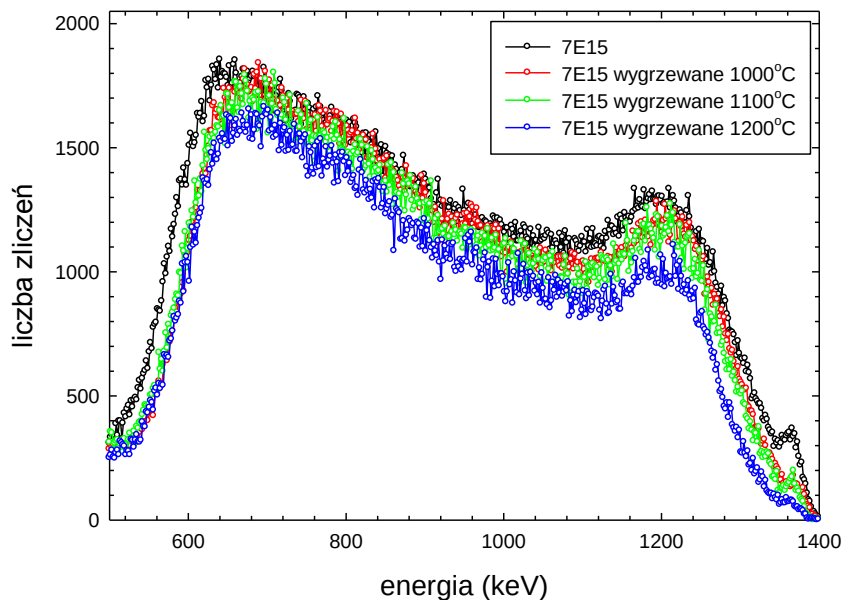
Rys.8.3.2. Porównanie widm dla $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$: virgin, implantowanego dawką $2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ oraz implantowanych dawką $2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ a następnie wygrzanych w trzech temperaturach (1000°C , 1100°C oraz 1200°C).

Z zależności na rysunku 8.3.2. wynika, że struktura próbki poddana bombardowaniu dawką $2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ a następnie wygrzana w temperaturach $T=1000^\circ\text{C}$, $T=1100^\circ\text{C}$ oraz $T=1200^\circ\text{C}$ w granicach błędu pomiarowego ulega rekonstrukcji struktury na tym samym poziomie dla próbek poddanych działaniu temperatur: $T=1100^\circ\text{C}$ oraz $T=1200^\circ\text{C}$. Natomiast dla $T=1000^\circ\text{C}$ warstwa odbudowuje się w mniejszym stopniu w obszarze maksimum zasięgu bombardujących jonów. W przypadku żadnej z dostępnych temperatur wygrzewania nie osiągamy jednak poziomu widma jak dla próbki virgin.



Rys.8.3.3. Porównanie widm dla $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$: implantowanego dawką $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ oraz implantowanych dawką $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ a następnie wygrzanych w trzech temperaturach (1000 °C, 1100 °C oraz 1200 °C).

Z przedstawionej na rysunku 8.3.3. sytuacji wynika, że struktura próbki poddana bombardowaniu dawką $5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ a następnie wygrzana w temperaturach $T=1000 \text{ °C}$, $T=1100 \text{ °C}$ oraz $T=1200 \text{ °C}$ ulega stopniowanemu wygrzewaniu w zależności od temperatury.



Rys.8.3.4. Porównanie widm dla $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$: implantowanego dawką $7 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ oraz implantowanych dawką $7 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ a następnie wygrzanych w trzech temperaturach (1000 °C, 1100 °C oraz 1200 °C).

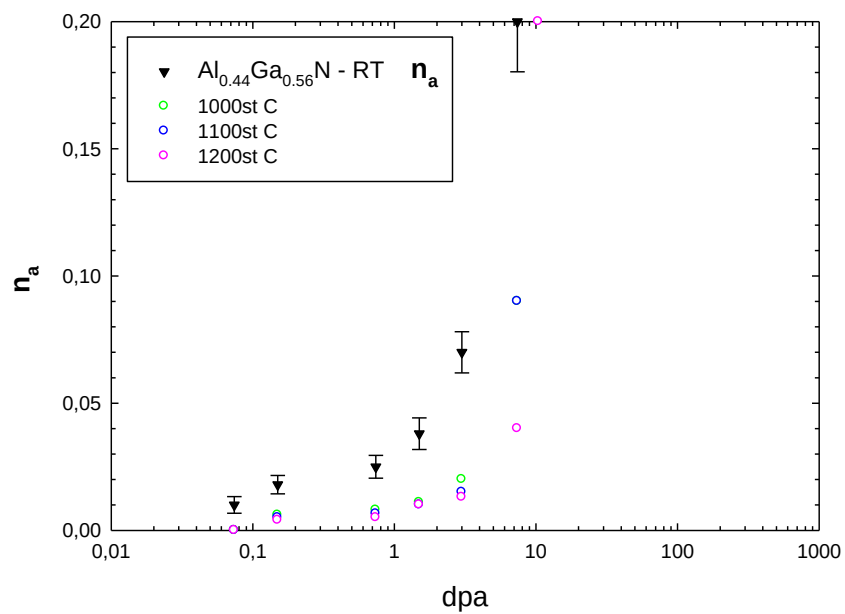
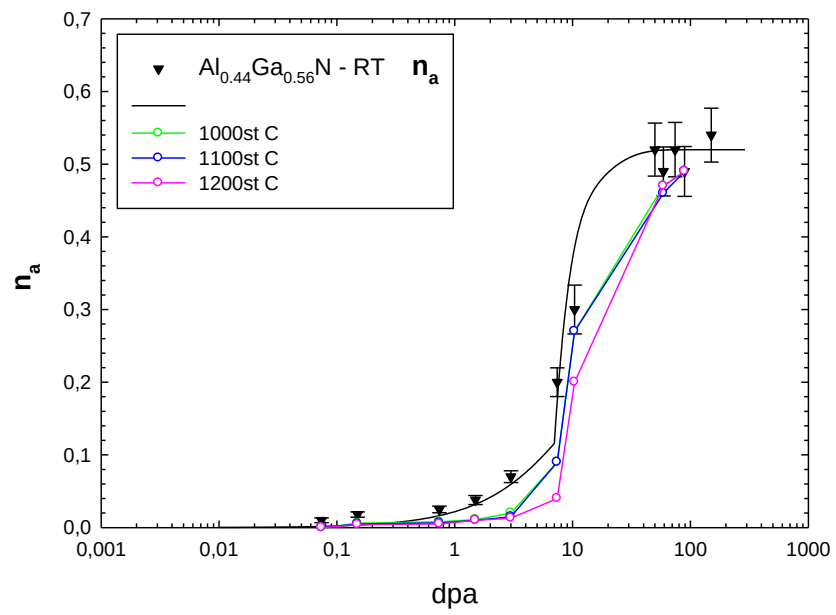
Dla dawki $7 \cdot 10^{15}$ at/cm² sytuacja przedstawia się podobnie jak dla dawki $5 \cdot 10^{15}$ at/cm², pod wpływem wygrzewania w temperaturach $T=1000$ °C, $T=1100$ °C oraz $T=1200$ °C badana warstwa ulega stopniowanemu wygrzewaniu w zależności od temperatury.

Im w wyższej temperaturze była wygrzewana badana próbka tym więcej defektów strukturalnych wygrzewa się. Struktura warstwy epitaksjalnej $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ pod wpływem wygrzewania ulega rekonstrukcji. Jednak dla żadnej z zastosowanych w procesie wygrzewania temperatur, nie obserwuje się powrotu warstwy epitaksjalnej do jakości krystalicznej warstwy próbki virgin.

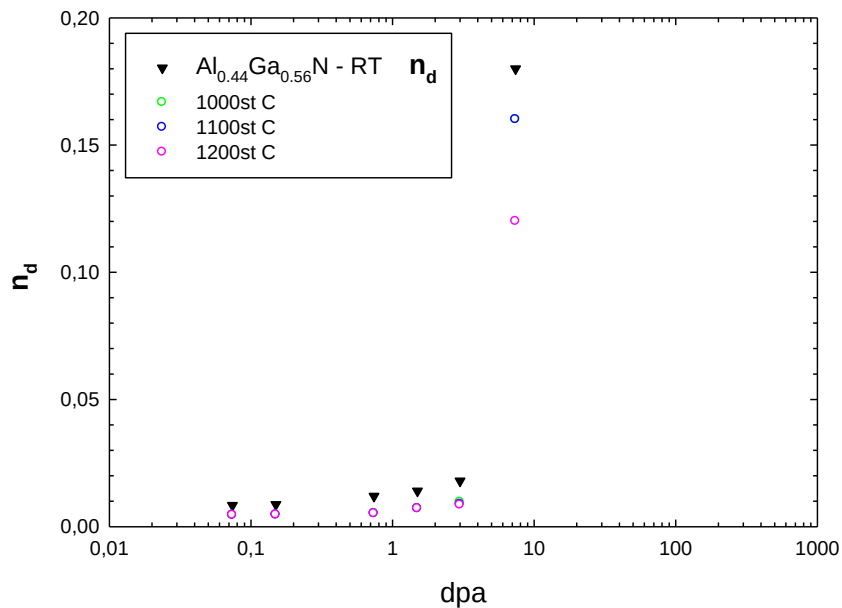
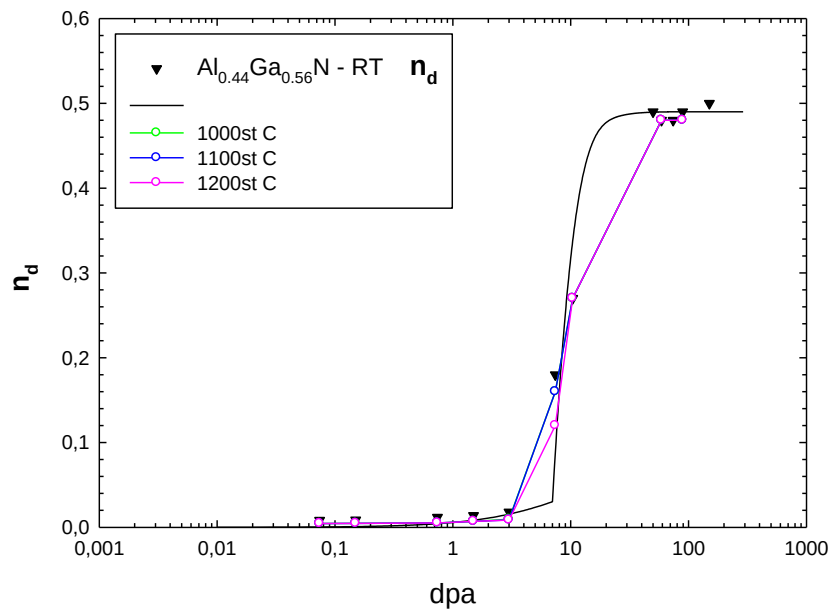
Na rysunku 8.3.5. pokazano wpływ temperatury wygrzewania w warstwach $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ na koncentrację defektów prostych od dpa a na rysunku 8.3.6. koncentrację dyslokacji od dpa.

Z wykresu zależności $n_a(\text{dpa})$ wynika, że dla niższych wartości dpa obserwujemy bez względu na temperaturę wygrzewania ten sam poziom rekonstrukcji struktury. Powyżej wartości $\text{dpa}=10$ poziom rekonstrukcji struktury warstwy zależy od temperatury jaką poddajemy próbkę. Natomiast dla $\text{dpa}=100$ poziom wygrzania warstwy jest jednakowy dla wszystkich użytych temperatur.

Z wykresu zależności $n_d(\text{dpa})$ wynika, że dla wszystkich zastosowanych temperatur dla wszystkich wartości dpa poza dpa około 10, otrzymane zależności $n_d(\text{dpa})$ są identyczne.



Rys.8.3.5. Wpływ temperatury wygrzewania na (n_a) koncentrację atomów przemieszczonych w funkcji dpa. Na drugim od góry rysunku powiększony został obszar dla małych wartości dpa.



Rys. 8.3.6. Wpływ temperatury wygrzewania na (n_d) koncentrację dyslokacji w funkcji dpa. Na drugim od góry rysunku powiększony został obszar dla małych wartości dpa.

Podobnie jak w poprzednio omawianych przypadkach w warstwach $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ procesy prowadzące do zauważalnej odbudowy struktury zachodzą jedynie dla dpa około 3. Jednakże w tym przypadku pozostałości defektowe są wyraźnie wyższe niż dla warstw epitaksjalnych o mniejszej zawartości Al.

9. Interpretacja wyników – wnioski

9.1. Akumulacja defektów w związkach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ powstałych pod wpływem bombardowania jonami argonu – dopasowanie modelu MSDA

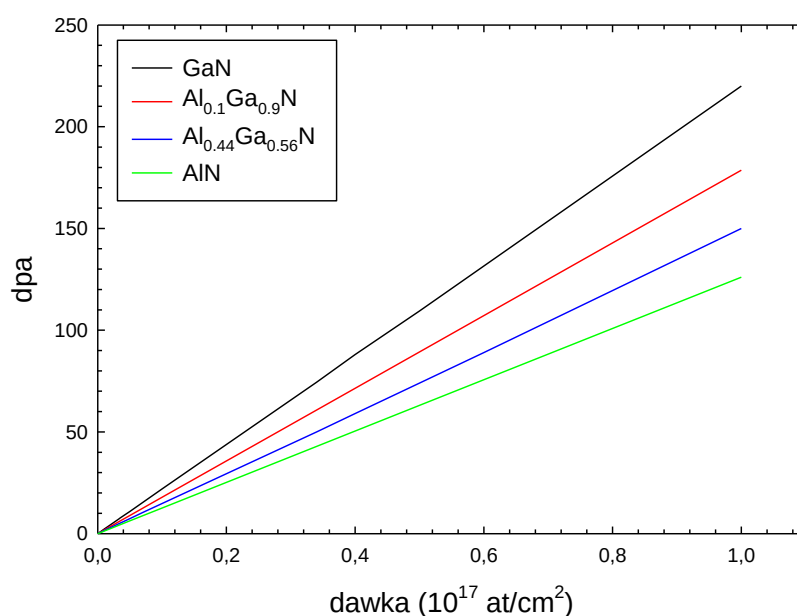
Aby możliwe było porównywanie między sobą zależności uzyskanych dla czterech różnych materiałów – związków $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o różnej stechiometrii, konieczne było przeliczenie dawki bombardujących jonów na uniwersalną jednostkę dawki - dpa (displacement per atom):

$$dpa = \frac{T \left(\frac{vac}{ion * 10^{-8} cm} \right) * dawka \left(\frac{at}{cm^2} \right)}{gęstość \left(\frac{at}{cm^2} \right)}$$

dpa - jednostka dawki padających jonów, określająca ile razy dany atom zostanie przemieszczony w efekcie zderzenia z bombardującymi jonami

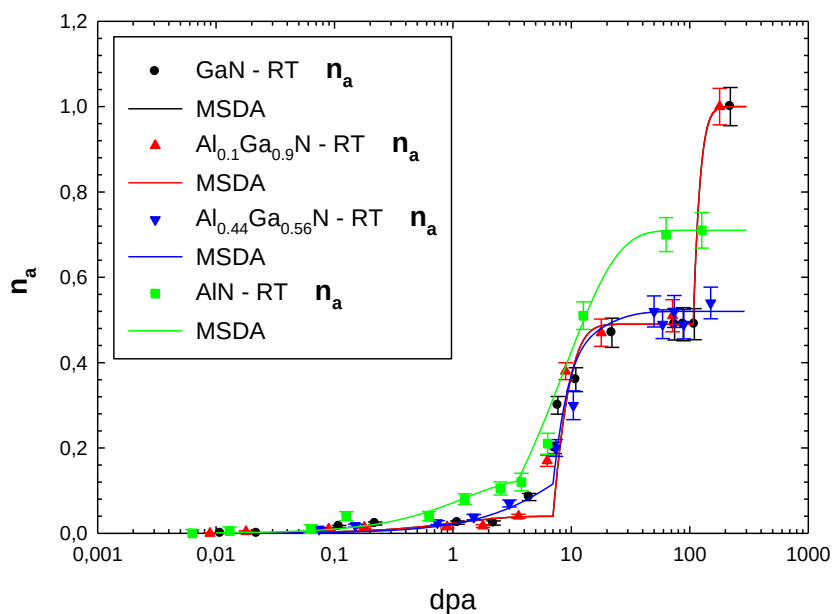
T – gęstość energii w zderzeniach jądrowych, obliczona przy pomocy programu TRIM [82a]

Na rysunku 9.1.1. – zależność dpa w funkcji dawki jonów padających dla badanych materiałów.



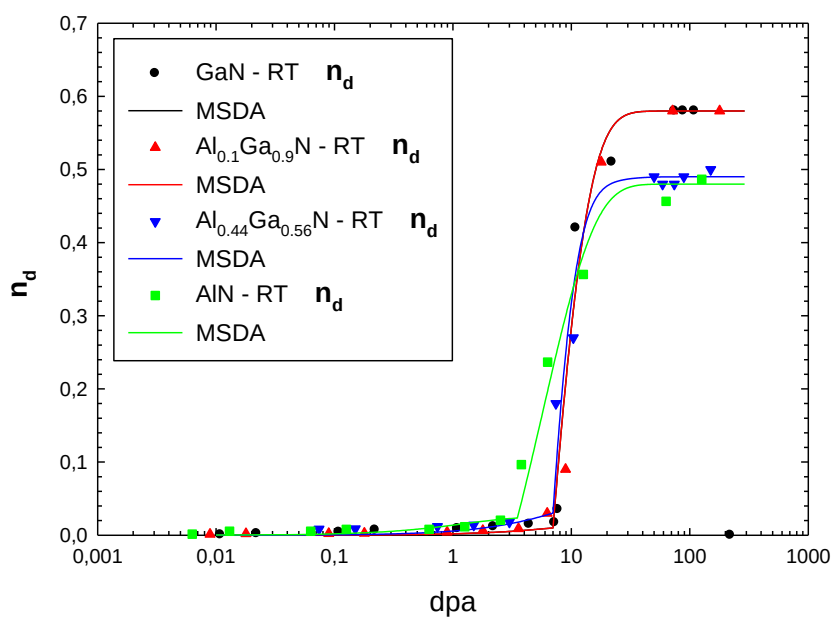
Rys.9.1.1. Zależność dpa w funkcji dawki jonów padających (argonu o energii 320keV).

Na rysunku 9.1.2. pokazano zależność koncentracji przemieszczonych atomów (jednostki względne n_a) od dpa dla czterech analizowanych materiałów - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.



Rys.9.1.2. Zależność (n_a) koncentracji atomów przemieszczonych w funkcji dpa dla czterech badanych materiałów.

Na rys. 9.1.3. pokazano zależność koncentracji dyslokacji (jednostki względne n_d) od dpa dla czterech badanych materiałów.



Rys.9.1.3. Zależność (n_d) koncentracji dyslokacji w funkcji dpa dla czterech badanych materiałów.

Dla małej zawartości Al ($\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$) krzywa akumulacji nie różni się od tej dla GaN-u. Dla większych zawartości Al ($\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$) obserwujemy dwa stopnie na krzywej akumulacji defektów. Wraz ze wzrostem koncentracji Al zwiększa się dawka potrzebna do przejścia ze stopnia 1 na 2. Należy podkreślić, że powyższe uwagi dotyczą dawki wyrażonej w at/cm^2 . Cechą charakterystyczną wszystkich krzywych jest to, że przemiany fazowe zachodzą dla tych samych wartości dpa.

Jak widać na rys. 9.1.2. akumulacja defektów dla GaN oraz $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ma charakter trójstopniowy natomiast dla pozostałych analizowanych materiałów akumulacja defektów ma charakter dwustopniowy. W przypadku azotku galu oraz $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ transformacja strukturalna zachodzi dwa razy. Oba te materiały ulegają amorfizacji pod wpływem najwyższej dostępnej dawki bombardujących jonów ($1 \cdot 10^{17} \text{ at}/\text{cm}^2$).

Dla pozostałych dwóch materiałów charakter transformacji defektowych jest dwustopniowy, w przypadku tych próbek nie obserwujemy amorfizacji. Dla tych materiałów obserwujemy jednostopniową transformację strukturalną przy przejściu ze stopnia 1 na 2. Z rys. 9.1.2. wynika również, że materiał o większej zawartości aluminium jest bardziej odporny na defektowanie pod wpływem bombardowania jonowego.

Jak widać na rys. 9.3.1. akumulacja defektów złożonych dla wszystkich materiałów ma charakter dwustopniowy. Podobnie jak w przypadku atomów przemieszczonych transformacja strukturalna zachodzi dla tej samej wartości dpa. Dla każdej z otrzymanych zależności obserwujemy nasycenie na podobnym poziomie. W przypadku zależności koncentracji dyslokacji (n_d) od dpa, nie uzyskujemy trzeciego stopnia w krzywej akumulacji defektów. Jest on związany z amorfizacją próbki, która wyklucza istnienie dyslokacji.

Interpretacji krzywych akumulacji defektów uzyskanych dla: GaN, $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$,

$\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ oraz AlN, dokonano na bazie modelu MSDA. Parametry modelu MSDA odpowiadające najlepszemu dopasowaniu do wyników eksperymentalnych zostały zamieszczone w tabeli (9.1.1.). Dla każdego z badanych materiałów model MSDA dopasowano dwukrotnie: dla zależności koncentracji atomów przemieszczonych od dpa oraz dla zależności (n_d) koncentracji dyslokacji (jednostki względne) od dpa.

Tabela 9.1.1. Parametry modelu MSDA – dla GaN, Al_{0,1}Ga_{0,9}N, Al_{0,44}Ga_{0,56}N, AlN.

parametry modelu MSDA	GaN n _a	GaN n _d	Al _{0,1} Ga _{0,9} N n _a	Al _{0,1} Ga _{0,9} N n _d	Al _{0,44} Ga _{0,56} N n _a	Al _{0,44} Ga _{0,56} N n _d	AlN n _a	AlN n _d
f _{d1} (j.w)	0,04	0,02	0,04	0,02	0,23	0,06	0,13	0,025
σ ₁ (cm ⁻²)	0,90	0,10	0,90	0,10	0,90	0,10	0,80	0,80
x ₂ (dpa)	7	7	7	7	7	7	3,50	3,50
f _{d2} (j.w)	0,49	0,58	0,49	0,58	0,52	0,49	0,71	0,48
σ ₂ (cm ⁻²)	0,44	0,22	0,44	0,22	0,50	0,35	0,11	0,17
x ₃ (dpa)	107		107					
f _{d3} (j.w)	1		1					
σ ₃ (cm ⁻²)	0,07		0,07					

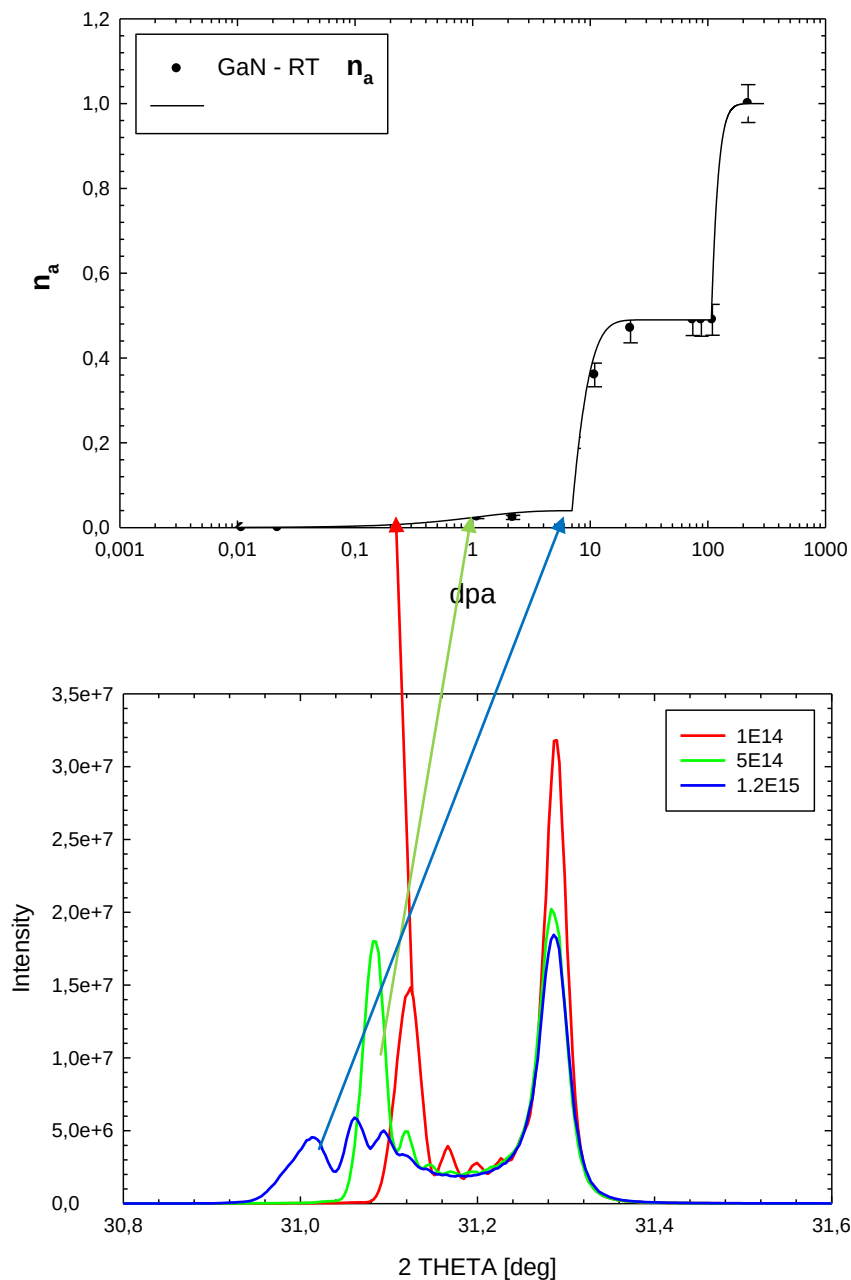
Model MSDA oraz znaczenie jego parametrów zostały szczegółowo opisany w rozdziale (2.5.2.). Ze względu na odmienną normalizację można porównywać parametry dla n_a i n_d oddzielnie. Z tabelki wynika, że przekrój czynny na tworzenie defektów σ_1 jest taki sam dla wszystkich związków $Al_xGa_{1-x}N$. Także poziomy fd dla (e, n) są porównywalnie zbliżone, jak również zbliżone jest przejście do stopnia 2 (to znaczy ze stopnia 1 do stopnia 2).

9.2. Porównanie zgodność wyników uzyskanych dwiema metodami badawczymi: RBS/c oraz HRXRD dla GaN

W poprzednim podrozdziale (9.1.) przedstawiono dopasowanie modelu MSDA do danych doświadczalnych uzyskanych przy pomocy metody RBS/c dla wszystkich związków $Al_xGa_{1-x}N$ bombardowanego różnymi dawkami jonów argonu. W wyniku dopasowania krzywej dla zależności atomów przemieszczonych od dpa, uwidocznione zostały trzy charakterystyczne stopnie, odpowiadające transformacjom strukturalnym zachodzącym w kryształach azotku galu pod wpływem rosnącej dawki jonów padających.

W celu poznania mechanizmów akumulacji defektów powstałych pod wpływem bombardowania jonowego zastosowano kilka metod badawczych. Ważnym aspektem badań jest poznanie siły napędowej i mechanizmu transformacji defektowych. Do wyjaśnienia postawionych powyżej pytań szczególnie pomocna okazała się metoda HRXRD. Daje ona możliwość zbadania jak powstają naprężenia w sieci krystalicznej pod wpływem defektów poimplantacyjnych. W kryształach pod wpływem bombardowania jonowego następuje akumulacja dyslokacji i atomów przemieszczonych, a co za tym idzie pojawiają się naprężenia sieci. Zbadanie jak zmienia się naprężenie w sieci krystalicznej pod wpływem rosnącej dawki jonów padających – daje informacje o sile napędowej prowadzącej do przejścia między pierwszym stopniem a drugim stopniem krzywej akumulacji defektów. Wszystkie te informacje można uzyskać na podstawie obserwacji odległości międzypłaszczyznowych oraz ich zmian w porównaniu z sytuacją początkową (przed bombardowaniem).

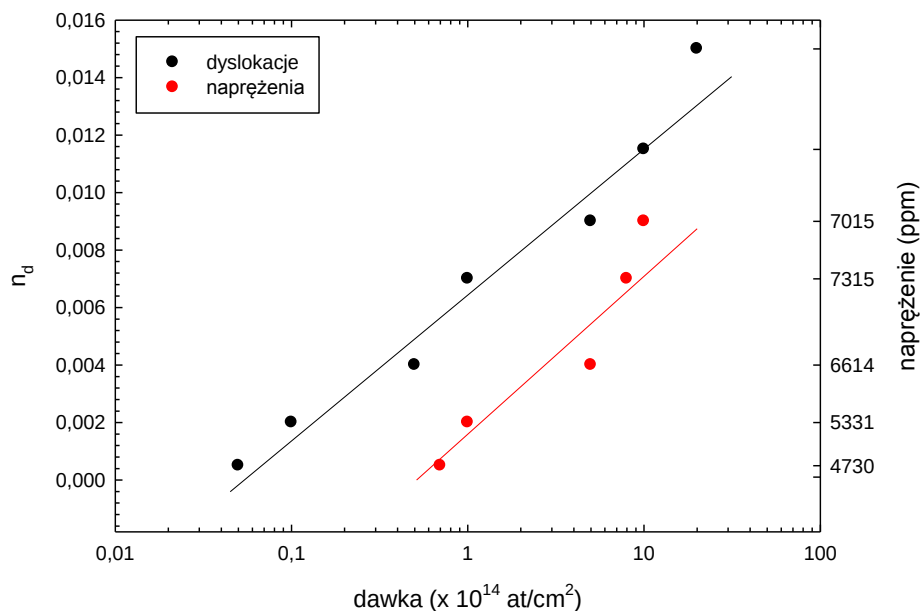
Na rys. 9.2.1. zostały przedstawione wyniki RBS/c oraz HRXRD dla trzech dawek ($1 \cdot 10^{14}$, $5 \cdot 10^{14}$ oraz $1.2 \cdot 10^{15}$) at/cm².



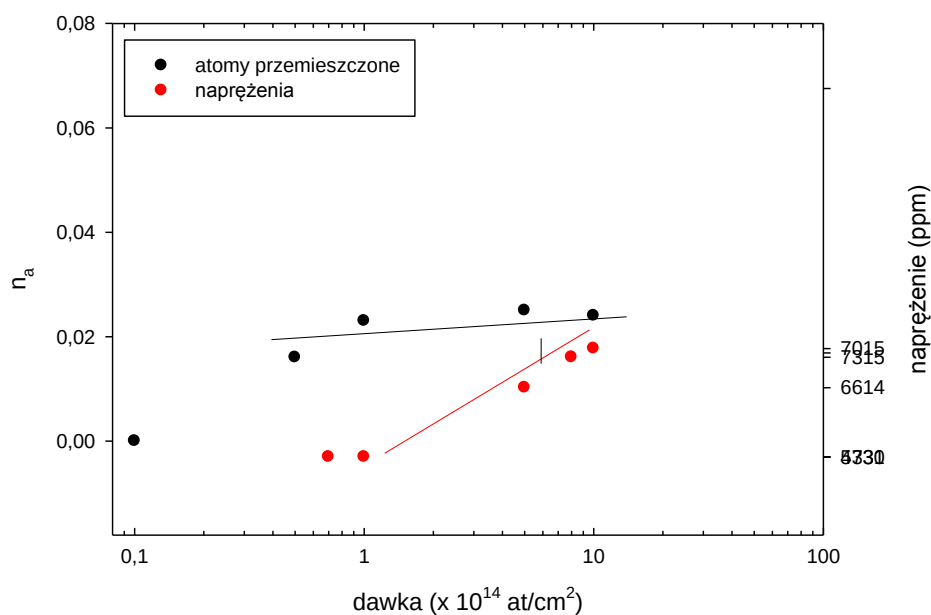
Rys.9.2.1. Zależność (n_a) koncentracji przemieszczonych atomów w funkcji dpa (rysunek górny) oraz profile dyfrakcyjne HRXRD (rysunek dolny) dla dawek ($1 \cdot 10^{14}$, $5 \cdot 10^{14}$ oraz $1.2 \cdot 10^{15}$) at/cm².

Zamieszczone powyżej profile rentgenowskie ($\Theta, 2\Theta$) były zmierzone na synchrotronie w ESRF Grenoble. Ze względu na to, że dyfraktometria rentgenowska nie posiada głębokościowej zdolności rozdzielczej a więc mierzony profil jest odzwierciedleniem stanu całej warstwy przyporządkowanie określonego refleksu jakiemuś obszarowi wymaga informacji uzyskiwanych przy pomocy technik komplementarnych takich jak RBS/c. Gdy uwzględni się charakter akumulacji defektów opisany w rozdziale 7.1.1. wówczas należy przyjąć, że niskokątowy sygnał rejestrowany dla małych dawek tzn. do pierwszego stopnia transformacji pochodzi od warstwy implantowanej. Pojawianie się dodatkowego refleksu po

stronie niskokątowej refleksu głównego świadczy o powstawaniu naprężeń rozciągających w implantowanej warstwie. Dla dawek powodujących przekroczenie pierwszego stopnia transformacji warstwa implantowana jest zbyt silnie uszkodzona aby dawać ostry refleks dyfrakcyjny. Jednak wzrost koncentracji defektów powyżej pierwszego progu powoduje propagację dyslokacji w głąb próbki.



Rys.9.2.2. Porównanie zależności n_d oraz naprężeń w funkcji dawki (pierwszy stopień trójstopniowej krzywej akumulacji)



Rys.9.2.3. Porównanie zależności n_a oraz naprężeń w funkcji dawki (pierwszy stopień trójstopniowej krzywej akumulacji).

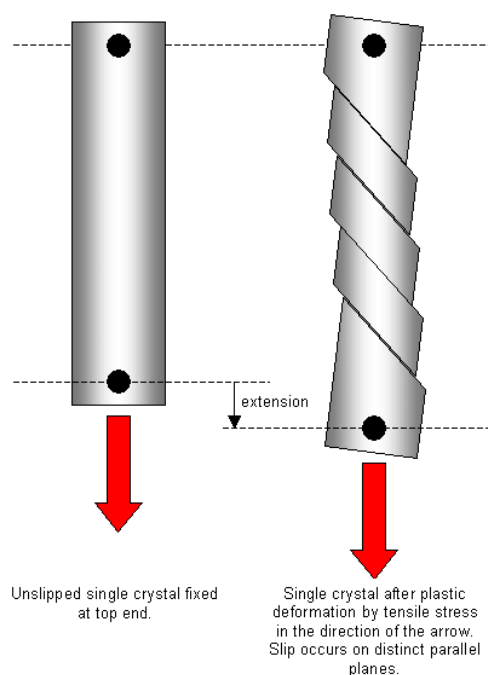
Za wzrost naprężeń w sieci krystalicznej odpowiedzialne są głównie defekty złożone. Na I stopniu krzywej akumulacji defektów podstawowy rodzaj defektów to dyslokacje. Z porównania zamieszczonego na rysunku 9.2.2. wynika, że zależności n_d od dawki oraz naprężeń od dawki ma ten sam charakter. Gdy rośnie koncentracja dyslokacji w warstwie wzrasta także wielkość naprężeń.

Natomiast z zależności na rysunku 9.2.3. wynika, że mimo wzrostu naprężeń w funkcji dawki koncentracja atomów przemieszczonych (n_a) pozostaje stała.

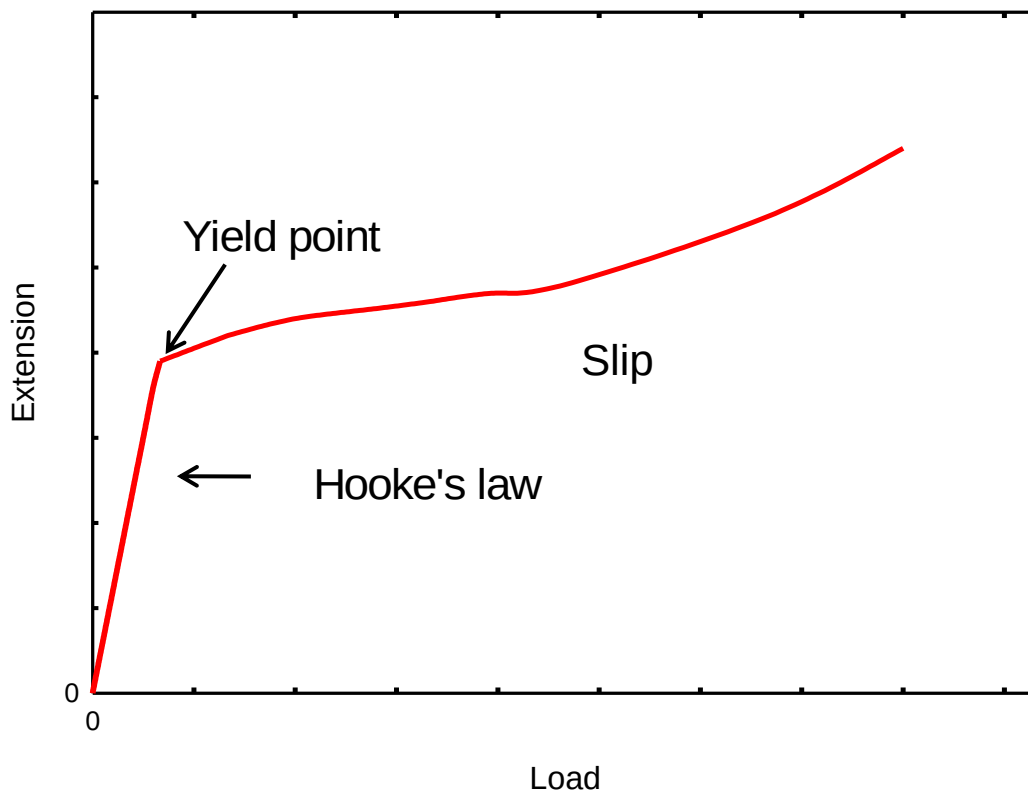
9.2.1. Zależność odkształcenia od naprężenia - Prawo Hooke'a i Schmida-Boasa. Odkształcenia w GaN.

W zależności od wielkości naprężenia, powstające w krysztale odkształcenie może być elastyczne – wtedy można je opisać prawem Hooke'a. Natomiast gdy powstałe odkształcenie ma charakter plastyczny – jako opis może posłużyć prawo Schmida-Boasa.

Rysunek 9.2.1.1. przedstawia mechanizm powstawania naprężenia ścinającego w krysztale. Pod wpływem działającej siły następuje rozciąganie krysztalu (odkształcenie). Krysztal ulega deformacji a momencie przekroczeni krytycznej wartości naprężenia ścinającego dla tego krysztalu następuje przemieszczenie, które odbywa się wzdłuż płaszczyzn łatwego poślizgu (rys. 9.2.1.2.). Różne typy struktur krystalograficznych mają różną liczbę płaszczyzn łatwego poślizgu. W strukturze hcp, występuje jedna taka płaszczyzna.



Rys.9.2.1.1. Demonstracja powstawania naprężenia ścinającego w krysztale.



Rys.9.2.1.3. Zależność odkształcenia od naprężenia.

Zależność przedstawiona na rysunku 9.2.1.3. odzwierciedla to co się dzieje w kryształach azotku galu poddanych bombardowaniu jonowemu. Dla kryształów azotku galu bombardowanych małymi dawkami (odpowiadających I stopniowi krzywej akumulacji defektów) powstałe odkształcenia można opisać stosując prawo Hooke'a. Zależność odległości międzypłaszczyznowych kryształu od naprężenia powstałego w wyniku pojawienia się defektów strukturalnych jest funkcją liniową. Wraz z rosnącym naprężeniem wzrasta także odkształcenie, aż do osiągnięcia (punktu plastyczności). Defekty powstałe pod wpływem bombardowania jonowego można usunąć poddając kryształy wygrzewaniu w atmosferze ochronnej oraz odpowiedniej temperaturze poniżej temperatury dekompozycji warstw. Całkowite lub prawie całkowite usunięcie defektów strukturalnych powstałych w wyniku bombardowania jonowego jest możliwe tylko dla dawek z I stopnia krzywej akumulacji defektów. W tym obszarze bowiem mamy do czynienia z odkształceniami elastycznymi.

Dla większych dawek następuje przejście punktu granicznego (punktu plastyczności) i przestaje obowiązywać prawo Hooke'a. Hipoteza zachodzących przemian jest następująca: naprężenie w warstwie zdefektowanej wzrasta aż do osiągnięcia krytycznego naprężenia ścinającego, wtedy to następuje odkształcenie plastyczne warstwy. Dla kolejnych stopni na krzywej akumulacji defektów na stopniu II oraz na stopniu III, a właściwie już na zboczu przejścia między stopniem I a stopniem II na krzywej akumulacji defektów następuje

odkształcenie plastyczne. Odkształceń tego typu nie można całkowicie usunąć poprzez wygrzewanie. Zmiany zachodzące w kryształach są trwałe i nie można ich cofnąć.

Wnioski:

1. do momentu gdy w sposób liniowy ze wzrostem naprężenia rośnie odkształcenie elastyczne – obowiązuje prawo Hooke'a, powstałe odkształcenie można usunąć poprzez wygrzewanie,
2. gdy powstałe naprężenie powoduje przekroczenie punktu plastyczności, prawo Hooke'a przestaje obowiązywać a dominującym odkształceniem jest odkształcenie plastyczne (następuje przejście ze stopnia I na II), powstałe odkształcenie można zmniejszyć przez wygrzewanie, ale nie można już wrócić do stanu początkowego,
3. gdy w kryształach dominuje odkształcenie plastyczne (stopień II) a dawka jonów padających dalej rośnie w kryształach zachodzi transformacja ze stopnia II na III, a wtedy powstałego odkształcenia nie można już usunąć,
4. gdy koncentracja jonów Ar jest bardzo duża (stopień III), wokół atomów tworzą się klastery atomowe, gromadzą się bąble argonowe, struktura jest tak zniszczona, że następuje amorfizacja kryształu.

Niezależnie od badań nad implantacją oraz wygrzewaniem warstw azotku galu na potrzeby tej pracy grupa Usov et al. [32a], także przeprowadziła badania nad sposobem defektowania i wygrzewania tego materiału. Okazuje się, że wyniki przedstawione w tej pracy są zgodne z tymi przedstawionymi w publikacji Usov et al.

W pracy I.O. Usov, D. Koleske, K.E. Sickafus „Ion implantation damage recovery in GaN” opisano domieszkowanie azotku galu przy użyciu implantacji jonowej. Autorzy opracowali efektywną metodę domieszkowania mającą na celu redukcję defektów poimplantacyjnych. Metoda ta polega na implantowaniu GaN małymi dawkami aż do osiągnięcia właściwej koncentracji domieszki w materiale, pomiędzy implantacjami stosowano wygrzewanie. Jako metodę charakteryzacji zastosowano RBS/c.

W pracy porównano ze sobą wyniki koncentracji defektów poimplantacyjnych powstałych pod wpływem implantacji jonowej dla trzech próbek azotku galu. Pierwszą próbkę poddano implantacji jonami Mg^+ o energii 50 keV dawką $6 \cdot 10^{15}$ at/cm². Drugą próbkę poddano implantacji jonami Mg^+ o energii 50 keV dawką $6 \cdot 10^{15}$ at/cm², a następnie trzykrotnym wygrzewaniu w temperaturze 900°C przez 30s czyli łączny czas wygrzewania wynosił 90s. Natomiast trzecią próbkę poddano trzykrotnej implantacji i trzykrotnym wygrzewaniu. Za każdym razem próbkę implantowano jonami Mg^+ o energii 50 keV dawką $2 \cdot 10^{15}$ at/cm², a następnie wygrzewano w temperaturze 900°C przez 30s. Procedurę

powtórzono trzykrotnie tak, że próbkę łącznie zaimplantowano dawką $6 \cdot 10^{15}$ at/cm² a łączny czas wygrzewania w temperaturze 900°C wynosił 90s. Na podstawie porównania ze sobą wyników dla trzech próbek azotku galu wyciągnięto wniosek, że zastosowanie implantacji jonowej na przemian z wygrzewaniem zmniejsza koncentrację defektów poimplantacyjnych. Zastosowana przez autorów metoda domieszkowania jest alternatywą dla tradycyjnych metod implantacji i wygrzewania.

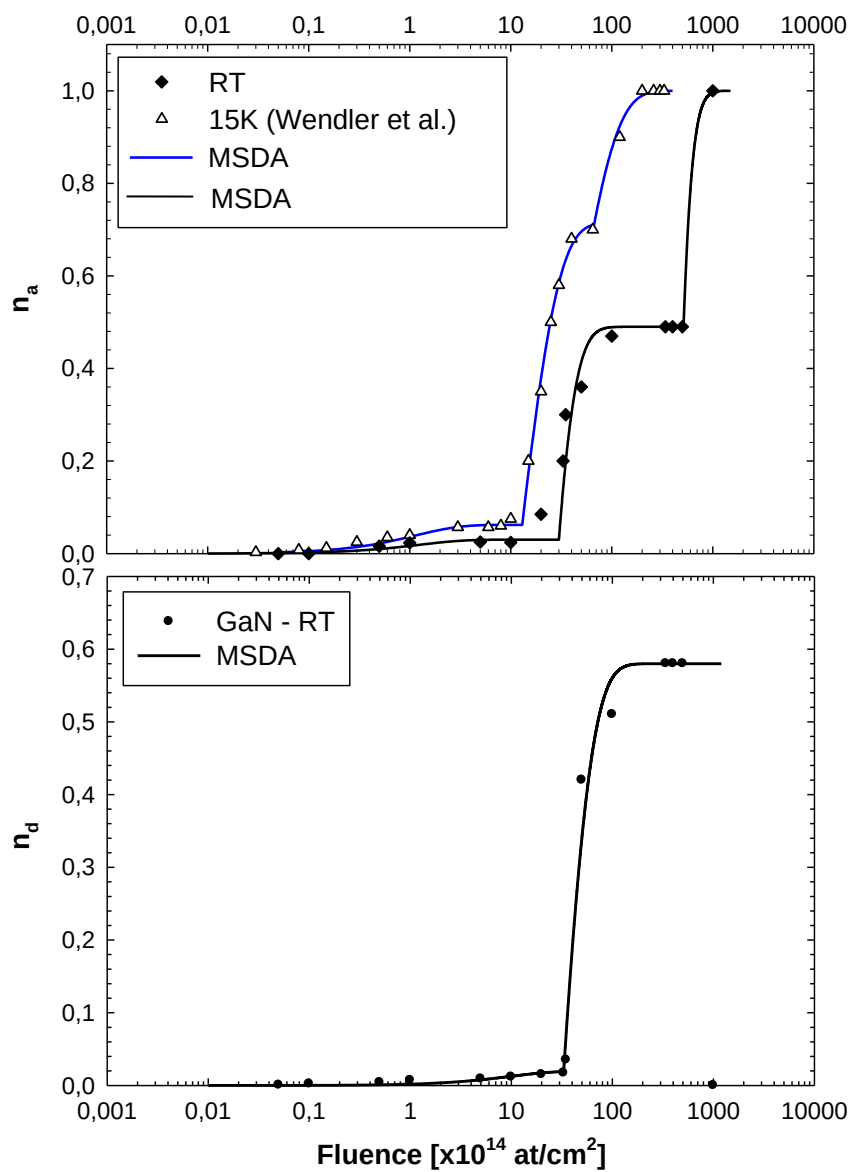
9.3. Porównanie wyników uzyskanych dla warstw epitaksjalnych GaN bombardowanych w temperaturach 15 K i 300 K

Badania nad procesami defektowania warstw epitaksjalnych azotku galu pod wpływem bombardowania jonowego w temperaturze 15 K były prowadzone na Uniwersytecie w Jenie przez Wendler et al. [5]. Poniżej przedstawiono porównanie wyników uzyskanych dla azotku galu (GaN) w dwóch temperaturach: w 300 K (RT) oraz 15 K (LT). W obu eksperymentach zastosowano jony Ar o energiach około 300 keV. Jak widać na rysunku 9.3.1. dla obu temperatur procesy defektowania azotku galu (GaN) pod wpływem bombardowania jonowego jeśli chodzi o akumulację atomów przemieszczonych (n_a) w funkcji dawki przebiegają według podobnego schematu. Zarówno dla temperatur: RT jak i dla 15 K występują trzy charakterystyczne stopnie w krzywych akumulacji defektów.

Z porównania dwóch krzywych widać, że w przypadku pierwszego stopnia proces akumulacji defektów następuje w identyczny sposób. Jedynie próg transformacji do stopnia II następuje w temperaturze LT wcześniej. Także przejście do stopnia III (osiągnięcie poziomu amorfizacji) następuje dla mniejszych dawek. Różnice widać natomiast w przesunięciu krzywych, dla temperatury RT obserwujemy przesunięcie w stronę wyższych dawek całej krzywej od zbrocza pomiędzy przejściem z I na II stopień krzywej akumulacji defektów.

Program obliczeniowy stosowany przez Wendler et al. w odróżnieniu od programu symulacyjnego McChasy nie uwzględniał wkładu od dyslokacji. Na rysunku 9.3.1. (górny rysunek) wartości poziomów mogą się różnić od tych wyznaczonych dla temperatury RT (wynika to z zastosowania innych modeli teoretycznych). Ważną cechą są wartości dawki dla których zachodzą transformacje defektowe a tu pojawiają się różnice. Wynika to zapewne z faktu, że powstające pod wpływem bombardowania defekty (wybite atomy) nie mogą się poruszać w 15 K (zostają zamrożone) ich migracja jest krótkozasięgowa, nie rekombinują z lukami, a więc dla niższej dawki następuje ich większa aglomeracja. Narastająca ilość wybitych atomów przyczynia się do rozpychania sieci krystalicznej. Ze względu na to, że proces akumulacji defektów w temperaturach: 15 K oraz 300 K ma ten sam charakter, można wnioskować, że siłą napędową są naprężenia. Największe naprężenia występują dla pojedynczych atomów. Naprężenie wytworzone przez dyslokacje, grupę atomów

przypadające na jeden atom jest znacznie mniejsze, dlatego takie układy są korzystniejsze energetycznie.



Rys.9.3.1. Zależność koncentracji atomów przemieszczonych (n_a) w funkcji dawki dla GaN dla temperatur: RT oraz 15 K (górny rysunek). Zależność koncentracji dyslokacji (n_d) w funkcji dawki dla GaN dla RT (dolny rysunek).

9.4. Podsumowanie i wnioski

a) Prace metodyczne

Wszechstronna charakteryzacja warstw epitaksjalnych jest zagadnieniem trudnym i złożonym. Opracowana metodyka badań pozwoliła nie tylko na ocenę strukturalną implantowanych warstw lecz także może znaleźć zastosowanie w szeroko zakrojonych badaniach procesów nukleacji warstw, powstawania i relaksacji naprężeń, generacji defektów niedopasowania, ich migracji i aglomeracji itp. Opracowanie procedur umożliwiających ilościową analizę defektów złożonych w kryształach wymaga użycia kombinacji technik pozwalających na identyfikację rodzaju defektów przy pomocy wysokorozdzielczej elektronowej mikroskopii transmisyjnej (HRTEM) i ilościową analizę stopnia zdefektowania przy użyciu kanałowania jonów (RBS/c). W wybranych przypadkach przeprowadzone były badania uzupełniające przy pomocy wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej (HRXRD). Ważną częścią rozprawy były prace nad udoskonaleniem metod analizy RBS/c, która jest podstawową metodą analityczną. Najważniejszy uzyskany wynik to opracowanie metody identyfikacji typu defektów, co pozwoliło na analizę populacji defektów prostych (atomy przemieszczone, klastry defektowe) i defektów złożonych (dyslokacje i pętle dyslokacyjne). Jest to osiągnięcie unikalne gdyż jak dotychczas można było analizować jeden dominujący typ defektów. Stało się to możliwe dzięki modyfikacji oryginalnego programu symulacyjnego McChasy opartego na metodzie Monte Carlo.

b) Mechanizm akumulacji defektów w związkach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

W kryształach monopierwiastkowych poddawanych bombardowaniu szybkimi jonami typowy przebieg akumulacji defektów ma charakter jednostopniowy. Taka zależność jest skutkiem monotonicznie rosnącej koncentracji defektów prostych i amorficznych klastrów defektowych. Od tej zależności są znane odstępstwa dla kryształów złożonych. Jednak w literaturze mechanizm tego procesu nie był jak dotychczas zbadany. Zastosowanie trzech komplementarnych metod analitycznych: RBS/c, HRXRD i HRTEM pozwoliło na sformułowanie wiarygodnej hipotezy badawczej. Zgodnie z uzyskanymi wynikami trójstopniowy proces akumulacji defektów ma następujący przebieg:

Stopień I – wytworzone w wyniku procesów wybiciowych atomy międzywęzłowe i wakanse aglomerują tworząc pętle dyslokacyjne i dyslokacje śrubowe o wektorach Burgersa preferencyjnie skierowanych wzdłuż osi c warstwy. Tworzeniu tych struktur towarzyszy wzrost naprężeń rozciągających.

Stopień II – z chwilą osiągnięcia pewnej wielkości krytycznej naprężenia w warstwie powodują transformację struktury defektowej w wyniku czego powstaje sieć pętli dyslokacyjnych i małych klastrów defektowych o nieznanym morfologii.

Stopień III – wzrost koncentracji implantowanych atomów prowadzi do powstawania klastrów defektowo-domieszkowych, wzrost energii akumulowanej w warstwie w postaci tych klastrów powoduje destabilizację termodynamiczną warstwy w efekcie i jej całkowitą amorfizację.

Z obserwacji zależności (n_a) koncentracji atomów przemieszczonych w funkcji dpa dla czterech badanych materiałów, bardzo ważny wydaje się być wniosek, że w zakresie I i II stopnia procesy akumulacji defektów prostych (atomy przemieszczone) w związkach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mają bardzo podobny charakter niezależnie od zawartości Al. Natomiast z obserwacji zależności (n_d) koncentracji dyslokacji w funkcji dpa dla czterech badanych materiałów wynika, że zmiana ułamka molowego Al zmienia proces powstawania dyslokacji. Dla większych wartości tego parametru powstawanie dyslokacji wymaga użycia większych dawek implantowanych jonów. Konsekwencją tego zjawiska jest fakt, że w związkach o dużej zawartości Al nie zachodzi pełna amorfizacja (stopień III). Warto zaznaczyć, że stosowanie dawek jonów Ar większych niż $2 \times 10^{17} \text{ Ar/cm}^2$ nie prowadzi do wzrostu ich koncentracji a do wzmożonego sputteringu warstwy.

c) Wygrzewanie defektów poimplantacyjnych w związkach $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Dla warstw (GaN oraz $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$) bombardowanych dawkami nie przekraczającymi $1 \times 10^{14} \text{ Ar/cm}^2$ (dpa dla GaN 0.109, dpa dla $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 0.179) całkowite wygrzewanie defektów prostych następuje w temperaturze 1000°C . Jednak nadal pozostają resztkowe koncentracje dyslokacji lub pętli dyslokacyjnych a to z kolei powoduje powstawanie naprężeń rozciągających w warstwie. Zbliżony charakter mają procesy wygrzewania w warstwach o dużej zawartości Al ($\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$) z tym, że pozostałość obu typów defektów jest znacznie większa. Związki o dużej zawartości Al ($\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$) charakteryzują się znacznie większą stabilnością termiczną niż azotek galu (GaN) co umożliwia zastosowanie wyższych temperatur wygrzewania. Wygrzewanie defektów jest możliwe tylko w zakresie odkształceń elastycznych (I stopień na krzywej akumulacji defektów), pojawienie się odkształceń plastycznych (II i III stopień na krzywej akumulacji defektów) praktycznie uniemożliwia odbudowę zniszczeń.

d) Wnioski końcowe

Praca jest wynikiem wieloletniego cyklu prac poświęconych badaniu akumulacji defektów radiacyjnych w materiałach o dużym znaczeniu technologicznym takich jak nowoczesne związki półprzewodnikowe. Zasadniczym celem badań było poznanie mechanizmów powstawania defektów i transformacji utworzonych struktur defektowych. Ujawniono siły napędowe przemian fazowych następujących pod wpływem akumulacji defektów.

W ramach pracy zbadano procesy tworzenia, akumulacji i transformacji defektów w związkach półprzewodnikowych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ zachodzące pod wpływem bombardowania jonowego oraz obróbki termicznej. Badania przeprowadzono dla warstw epitaksjalnych azotku galu (GaN) oraz związków potrójnych $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ w zależności od ich składu chemicznego. Do wytłumaczenia obserwowanych procesów został opracowany model trójstopniowej akumulacji defektów i zostały wyznaczone jego parametry charakterystyczne.

Z najważniejszych wyników należy wymienić:

- zbadanie mechanizmu tworzenia defektów radiacyjnych w wybranym materiale,
- identyfikacja wytworzonych defektów,
- zbadanie procesów transformacji defektów.

Zbadano również warunki odbudowy sieci krystaliczne implantowanych warstw na drodze wygrzewania w atmosferze ochronnej.

10. Bibliografia

- [1] S. Nacamura, *Blue light emitting laser diodes*, Thin Solid Films 343-344 (1999) 345
- [2] S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten, *III – nitrides: Growth, characterization, and properties*, J. Appl. Phys. 87 (2000) 965
- [3] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, F. Ren, *GaN: Processing, defects, and devices*, J. Appl. Phys. 86 (1999) 1
- [4] S.O. Kucheyev, H. Timmers, J. Zou, J.S. Williams, C. Jagadish, G. Li, *Lattice damage produced in GaN by swift heavy ions*, J. Appl. Phys. 95 (2004) 5360
- [5] E. Wendler, A. Kamarou, E. Alves, K. Gartner, W. Wesch, *Tree-step amorphisation process in ion-implanted GaN at 15K*, Nucl. Instr. Meth. B 206 (2003) 1028
- [6] M. Usman, A. Nazir, T. Aggerstam, M.K. Linnarsson, A. Hallen, *Electrical and structural characterization of ion implanted GaN*, Nucl. Instr. Meth. B 267 (2009) 1561
- [7] J.C. Zolper, *Ion implantation in group III-nitride semiconductors: a tool for doping and defect studies*, Journal of Crystal Growth 178 (1997) 157
- [8] W. Jiang, W.J. Weber, C.M. Wang, *Ion-beam-irradiation induced defects in gallium nitride*, Nucl. Instr. Meth. B 206 (2003) 1037
- [9] W. Jiang, W.J. Weber, S. Thevuthasan, *Ion implantation and thermal annealing in silicon carbide and gallium nitride*, Nucl. Instr. Meth. B 178 (2001) 204
- [10] M. Senthil Kumar, R. Kesavamoorthy, J. Kumar, *Effect of H⁺ implantation on the structural properties of GaN*, Materials Science in Semiconductor Processing 4 (2001) 585
- [11] S. Whelan, M.J. Kelly, R. Gwilliam, C. Jeynes, C. Bongiorno, *The dependence of the radiation damage formation on the substrate implant temperature in GaN during Mg ion implantation*, J. Appl. Phys. 98 (2005) 013515
- [12] C. Liu, A. Wenzel, B. Rauschenbach, E. Alves, A.D. Sequeira, N. Franco, M. F. da Silva, J.C. Soares, X.J. Fan, *Amorphization of GaN by ion implantation*, Nucl. Instr. Meth. B 178 (2001) 200
- [13] C. Liu, B. Mensching, M. Zeitler, K. Volz, B. Rauschenbach, *Ion implantation in GaN at liquid-nitrogen temperature: Structural characteristics and amorphization*, Phys. Rev. B, 57 (1998) 2530

- [14] C. Liu, B. Menshing, K. Volz, B. Rauschenbach, *Lattice expansion of Ca and Ar ion implanted GaN*, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2313
- [15] C. Liu, A. Wenzel, J.W. Gerlach, X.F. Fan, B. Rauschenbach, *Annealing study of ion implanted GaN*, Surface and Coatings Technology 128-129 (2000) 455
- [16] C. Liu, A. Wenzel, K. Volz, B. Rauschenbach, *Influence of substrate temperature on damage buildup and removal of ion implanted gallium nitride*, Nucl. Instr. Meth. B 148 (1999) 396
- [17] A. Wenzel, C. Liu, B. Rauschenbach, *Effect of implantation-parameters on the structural properties of Mg-ion implanted GaN*, Mat. Sci. Eng. B59 (1999) 191
- [18] B. Pipeleers, S.M. Hogg, A. Vantomme, *Defect accumulation during channeled erbium implantation into GaN*, J. Appl. Phys. 98 (2005) 123504-1
- [19] W. Jiang, W. J. Weber, C. M. Wang, *Ion-beam-irradiation induced defects in gallium nitride*, Nucl. Instr. Meth. B 206 (2003) 1037
- [20] W. Jiang, W.J. Weber, L.M. Wang, K. Sun, *Amorphization processes in Au ion irradiated GaN at 150-300K*, Nucl. Instr. Meth. B 218 (2004) 427
- [21] C.H. Zhang, Y. Song, Y.M. Sun, H. Chen, Y.T. Yang, L.H. Zhou, Y.F. Jin, *Damage accumulation in gallium nitride irradiated with various energetic heavy ions*, Nucl. Instr. Meth. B 256 (2007) 199
- [22] K. Lorenz, U. Wahl, E. Alves, T. Wojtowicz, P. Ruterana, S. Ruffenach, O. Briot, *Amorphisation of GaN during processing with rare earth ion beams*, Superlattices and Microstructures 36 (2004) 737
- [23] F. Gloux, P. Ruterana, T. Wojtowicz, K. Lorenz, E. Alves, *The structure of crystallographic damage in GaN formed during rare earth ion implantation with and without an ultrathin AlN capping layer*, Superlattices and Microstructures 40 (2006) 300
- [24] T. Wójtowicz, F. Gloux, P. Ruterana, K. Lorenz, E. Alves, *TEM investigation of Tm implanted GaN, the influence of high temperature annealing*, Optical Materials 28 (2006) 738
- [25] W. Jiang, W.J. Weber, S. Thevuthasan, V. Shutthanandan, *Channeling study of lattice disorder and gold implants in gallium nitride*, Nucl. Instr. Meth. B 191 (2002) 509

- [26] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, J. Zou, C. Jagadish, G. Li, *The effects of ion mass, energy, dose, flux and irradiation temperature on implantation disorder in GaN*, Nucl. Instr. Meth. B 178 (2001) 209
- [27] A. Burchard, E.E. Haller, A. Stotzler, R. Weissenborn, M. Deicher, ISOLDE Collaboration, *Annealing of ion-implanted GaN*, Physica B 273-274 (1999) 96
- [28] E. Wendler, W. Wesch, E. Alves, A. Kamarou, *Comparative study of radiation damage in GaN and InGaN by 400 keV Au implantation*, Nucl. Instr. Meth. B 218 (2004) 36
- [29] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, S.J. Pearton, *Ion implantation into GaN*, Mat. Sci. Eng. 33 (2001) 51
- [30] S. Matsunaga, S. Yoshida, T. Kawaji, T. Inada, , *Silicon implantation in epitaxial GaN layers: Encapsulant annealing and electrical properties*, J. Appl. Phys. 95 (2004) 2461
- [31] L. Dai, G.Z. Ran, J.C. Zhang, X.F. Duan, W.C. Lian, C and Si ion implantation and the origins of yellow luminescence in GaN, Appl. Phys. A 79 (2004) 139
- [32] M.A. Rana, T. Osipowicz, H.W. Choi, M.B.H. Breese, F. Watt, S.J. Chua, *Stoichiometric and structural alterations in GaN thin films during annealing*, Appl. Phys. A 77 (2003) 103
- [32a] I.O. Usov, D. Koleske, K.E. Sickafus, *Ion implantation damage recovery in GaN*, Nucl. Instr. Meth. B 267 (2009) 2962
- [33] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, J. Zou, G. Li C. Jagadish, M.O. Manasreh, M. Pohristic, S. Guo, I.T. Ferguson, *Structural disorder in ion-implanted $Al_xGa_{1-x}N$* , Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 787
- [34] E. Wendler, W. Wesch, *Ar implantation of InSb and AlN at 15K*, Nucl. Instr. and Meth. B 242 (2006) 562
- [35] A. Turos, Zjawiska zachodzące w ciele stałym pod wpływem bombardowania jonowego, Pierwsze Ogólnopolskie Spotkanie N. T. Wysokorozdzielczej Dyfraktometrii i Topografii Rentgenowskiej (1996)
- [36] O. Meyer, A. Turos, *Lattice site occupation of non-soluble elements implanted in metals*, Mat. Sci. Reports, 2 (1987) 371
- [37] J. Lindhard, M. Scharf, H.E. Schiott, *Range concepts and heavy ion ranges*, Mat. Fys. Medd. Dan. Selsk. 33 (1963)

- [38] I.M. Torrens, *Interatomic Potentials*, Academic Press, New York, 1972
- [39] W.D.Wilson, L.G.Haggmark and J.P.Biersack, *Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region*, Phys. Rev. B, 15 (1977) 2458
- [40] J.F. Gibson, W.S. Johnson and S.W. Mylroie, *Projected Range Statistics* (Dowden, Hutchinson and Rose, Stroudsburg, 1975)
- [41] K.B. Winterbon, *Ion Implantation Range and Energy Deposition Distributions* (Plenum Press, New York, 1975)
- [42] W.E. King, K.L. Merkle and M. Meshi, *Determination of the threshold – energy surface coper using in – situ electrical – resistivity measurements in the high – voltage electron microscope*, Phys. Rev. B23 (1981) 6319
- [43] J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram and G.H. Vineyard, *Dynamics of radiation damage*, Phys. Rev. 120 (1960) 1229
- [44] G.H.Kinchin and R.S.Pease, *The Displacement of Atoms in. Solids by Radiation*, Rep. Progr. Phys.,18 (1955) 1
- [45] M.J.Norgett, M.T.Robinson and I.M.Torrens, *A proposed method of calculating displacement dose rates*, Nucl. Eng. Design 33 (1975) 50
- [46] M.T.Robinson, I.M.Torrens, *Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation*, Phys. Rev. B, 9 (1974) 5008
- [47] P. Sigmund, *Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes in solid*, Appl. Phys. Letters 25 (1974) 169
- [48] Y. Yamamura and Y. Kitazoe, *Computer simulation of cascade developments in amorphous targets*, Radiation Effects and Defects in Solids 39 (1978) 251
- [49] M.W.Guinan and H.J.Kinney, *Molecular dynamic calculations of energetic displacement cascades*, J. Nucl. Mater. 104 (1981) 1319
- [50] P. Sigmund, *Inelastic Ion-Surface Collisions*, Rev. Roum. Phys. 17 (1972) 823
- [51] D. Pramanik and D.N. Seidman, *Nucl. Instr. Methods* 209/210 (1983) 453

- [52] M.J. Jenkins, C.A. English and B.L. Eyre, *Phil. Mag.* 38 (1978) 97
- [53] B.L. Eyer and C.A. English, in: *Proceedings of the International Conference on Point Defects and Defect Interactions in Metals*, eds. J.I. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani (North-Holland, Amsterdam, 1981) p. 799
- [54] I.M. Robertson, M.A. Kirk and W.E. King, *Scripta Met.* 18 (1984) 317
- [55] V.G. Kapinos and P.A. Platonow, *Simulation of Recrystallization of the Depleted Zone at the Thermal Spike*, *Phys. Stat. Sol.* 90a (1985) 291
- [56] J.Jagielski, L.Thome, *Multi-step damage accumulation in irradiated crystals*, *Appl Phys A*, 97 (2009) 147
- [57] J.F.Gibbons, *Ion implantation in semiconductors--Part II: Damage production and annealing*, *IEEE* 60 (1972) 1062
- [58] W.J.Weber, *Radiation-induced defects and amorphization in zircon*, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2687
- [59] E.Wendler, A.Kamarou, E.Alves, K.Gartner, W.Wesch, *Three-step amorphisation process in ion-implanted GaN at 15 K*, *Nucl Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*, 206 (2003) 1028
- [60] A.Stonert *Praca doktorska wyk. w Zakładzie Reakcji Jądrowych IPJ, Warszawa* (2001)
- [61] Y.Zhang, W.J.Weber, V.Shutthanandan, S.Thevuthasan, *Non-linear damage accumulation in Au-irradiated SrTiO₃*, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*, 251 (2006) 127
- [62] K.Pagowska, R.Ratajczak, A.Stonert, L.Nowicki, A.Turos, *Compositional dependence of damage buildup in Ar-ion bombarded AlGaN*, *Vacuum*, 83 (2009) 145
- [63] J.Jagielski, L.Thome, *Multi-step mechanism of damage accumulation in irradiated crystals*, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*, 266 (2008) 1212
- [64] J.Jagielski, L.Thomé, P.Aubert, O.Maciejak, A.Piatkowska and R.Groetzschel, *Analysis of the accumulation of radiation damage in selected crystals*, *Nucl. Instr.Meth. in Phys. Res. B*, 266 (2008) 2902

- [67] W.K.Chu, J.W.Mayer, M.A.Nicolet, *Backscattering spectrometry*, Academic Press, New York (1978)
- [68] E. Rutherford, The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of The Atom, *Philos. Mag.* 21 (1911) 669
- [69] C.G. Darwin, *Collision of a particles with light atoms*, *Philos. Mag.* 28 (1914)
- [70] A.Strzałkowski, *Wstęp do fizyki jądra atomowego*, PWN, Warszawa (1978)
- [71] J.F.Ziegler, J.P.Biersack, U.Littmark, *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon, New York (1985)
- [72] J. Stark, *Bemerkung uber Zerstreuung und Absorption von β Strahlen und Rontgenstrahlen in Kristallen*, *Phyz. Z.* 13 (1912) 973
- [73] R.S. Nelson, M.W. Thompson, *The Penetration of Energetic Ions Through the Open Channels in Crystal Lattice*, *Phil. Mag.* 8 (1963)
- [74] D.S. Gemmell, *Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals*, *Reviews of Modern Physics*, vol. 46, no. 1 (1974),
- [75] L. Feldman, J.W.C. Mayer, S.T. Picraux, *Materials analysis by ion channeling*, Academic Press, 1982, New York
- [76] Morgan, *Channeling*, Wiley, New York 1973
- [77] E. Bogh, *Defect studies in crystals by means of channeling*, *Canadian Journal of Physics* 46, (1968), 653
- [78] L. Feldman, J.W. Rodgers, *Depth Profiles of the Lattice Disorder Resulting from Ion Bombardment of Silicon Single Crystals*, *J. Appl. Phys.* Vol. 41 no. 9 (1970) 3776
- [79] Y. Quéré, *On "Measurements" of Radiation Damage by Backscattering Experiments*, *Radiation Eff.* vol. 28 (1976) 253
- [80] B.D.Cullity *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1964)
- [81] J.Gaca, M.Wójcik, The HRXRD investigation of the lateral chemical composition distribution in superlattice crystals, 18th IUCr Congress & General Assembly, Glasgow (1999)

- [82] A. Stonert, K. Pałowska, R. Ratajczak, P. Caban, W. Strupinski, and A. Turos, *Channeling study of thermal decomposition of III-N compound semiconductors*, Nucl. Instr. and Meth. B **266**, 1224 (2008)
- [82a] www.srim.org
- [83] G.F. Cerofolini, F. Corni, G. Ottaviani, R. Tonini, *A fast technique for the quantitative analysis of channeling RBS spectra*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B, 71 (1992) 441
- [84] D. Ronikier Polonsky, G. Desarmont, N. Housseu, Y. Quéré, *Dechanneling by gas bubbles in a solid*, Radiat. Eff., 27 (1975) 131
- [85] Y. Quéré, *About the dechanneling due to dislocation loops*, Radiat. Eff., 38 (1978) 131
- [86] A. Dygo, A. Turos, *Surface studies of AlIBV compound semiconductors by ion channeling*, Phys. Rev. B, 40 (1989) 7704
- [87] H. Barret, *Monte Carlo Channeling Calculations*, Phys. Rev. B, 3 (1971) 1527
- [87a] J. Lindhard, *Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles*, Mat. Fys. Medd. Dan. Selsk. 34 (1965)
- [88] L. Wielunski, D. Wielunska, G. Della Mea, A. Turos, *Analysis of the dechannelling mechanism due to dislocations*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B, 168 (1980) 323
- [89] A. Dygo, A. Turos, *Surface studies of AlIBV compound semiconductors by ion channeling*, Phys. Rev. B, 40 (1989) 7704
- [90] L. Nowicki, A. Turos, R. Ratajczak, A. Stonert and F. Garrido, *Modern analysis of ion channeling data by Monte Carlo simulations*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B, 240 (2005) 277
- [91] G. Molière, Z. Naturforsch, 3a (1948) 78, an English version of the theory can be found in H.A. Bethe, Phys. Rev., 89 (1953) 1256
- [92] L. Nowicki, *McChasy User's Guide*, Warszawa (2010)
- [93] A. Turos, L. Nowicki, A. Stonert, K. Pałowska, J. Jagielski and A. Mücklich, *Monte Carlo simulations of ion channeling in crystals containing extended defects*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B, 268 (2010) 1718

- [94] D.K.Bowen, B.K.Tanner, *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*, CRC Press (1998)
- [95] U.Pietsch, V.Holý, T.Baumbach, *High-resolution X-ray scattering from thin films to lateral nanostructures*, Springer-Verlag (2004)
- [96] J.Gaca, M.Wojcik, A.Turos, W.Strupiński, A.Jasik, J.Zynek, K.Kosiel, F.Eichhron, F.Proker, *Badanie profilu składu chemicznego i lateralnej jednorodności studni kwantowych związków półprzewodnikowych AlIBV*, Materiały Elektroniczne, 33 (2005) 5
- [97] E. Dumiszewska, W. Strupiński, P. Caban, M. Wesołowski, D. Lenkiewicz, R. Jakiela, K. Pągowska, A. Turos, K. Zdunek, *The Influence of Growth Temperature on Oxygen Concentration in GaN Buffer Layer*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc Vol. 1068 (2008) C03-09
- [98] K. Pągowska, R. Ratajczak, A. Stonert, A. Turos, *Compositional dependence of damage buildup in Ar-ion bombarded AlGaIn*, Vacuum 83 (2009) S145-S147
- [99] K. Pągowska, R. Ratajczak, A. Stonert, A. Turos, L. Nowicki, A. Mücklich, *RBS/channeling and TEM study of damage buildup in ion bombarded III-N compounds*, Acta Phys. Pol. A Vol. 120 No. 1 (2011) 153
- [100] A. Turos, L. Nowicki, A. Stonert, K. Pągowska, J. Jagielski, *Monte Carlo simulations of ion channeling in crystals containing extended defects*, Nucl. Instr. Meth. B 268 (2010) 1718
- [101] M. Wójcik, J. Gaca, E. Wierzbicka, A. Turos, W. Strupiński, P. Caban, N. Sathish, K. Pągowska, *Badanie odkształceń sieci krystalicznej w implantowanej warstwie epitaksjalnej GaIn osadzonej metodą MOCVD na podłożu szafirowym o orientacji [001]*, Materiały Elektroniczne T. 39 – 2011 nr 4 (2011) 22-31
- [102] J. Jagielski, L. Thomé, Y. Zhang, A. Turos, L. Nowicki, K. Pągowska, S. Moll, I. Jóźwik, *Defect studies in ion irradiated AlGaIn*, Nucl. Instr. Meth. B 268 (2010) 2056