

Samostalni seminar iz istraživanja u fizici: Mjerenje defekata u kristalnim materijalima pomoću RBS metode u kanalirajućem modu

Ana Petrinec¹, Mentor: Stjepko Fazinić²

¹Fizički odsjek, PMF, Bijenička cesta 32, 10 000 Zagreb

²Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

19.01.2018.

Sažetak

U ovom seminaru proučit ćemo temelje RBS metode. Uz uvođenje osnovnih pojmova teorije defekata i kristalografije, vidjet ćemo kako se RBS/c može iskoristiti za uvid u dubinski profil oštećenja kristalnih materijala. Analiza spektara provedena je u programu RBX.

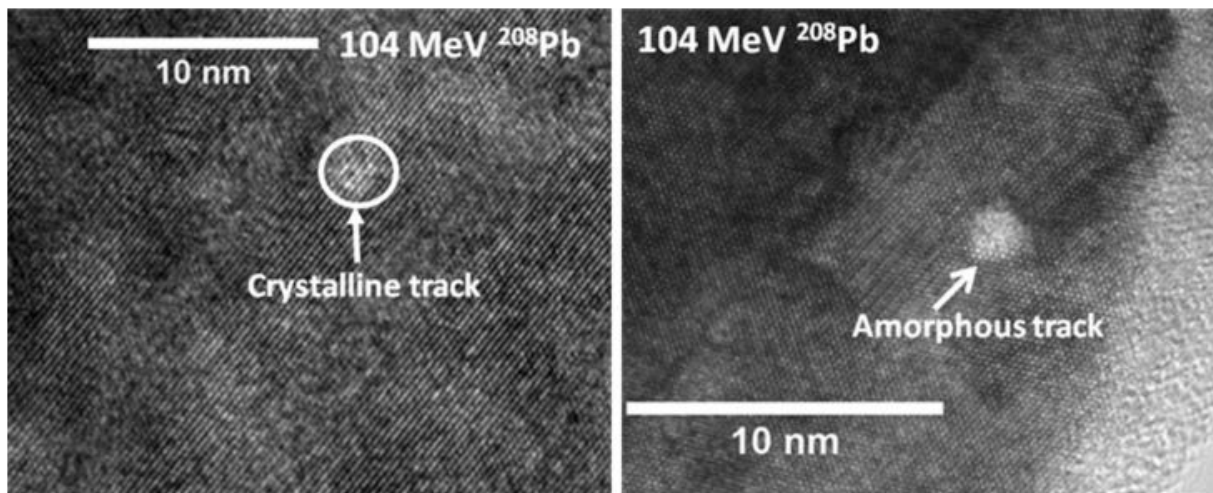
1 Uvod

Svojstva poluvodičkih materijala koji su danas neizostavni dio naše svakodnevnice ovise o njihovoj kristalnoj strukturi. Laseri, LEDice, elektroničke komponente i detektori samo su neki primjeri njihovih brojnih primjena. Ozračivanjem se kristalna struktura polako uništava i materijal gubi originalna svojstva. Razvoj velikih istraživačkih centara poput CERN-a i ITER-a te zahtjevi svemirskih misija ukazali su na potrebu za elektronikom i detektorima koji mogu izdržati iznimno velike doze zračenja. Smjernice za daljnji napredak tehnologije može nam dati proučavanje defekata u ozračenim uzorcima. Osim na poluvodičima, utjecaj zračenja istražuje se i na raznim organskim i anorganskim materijalima. Uz proučavanje otpornosti na zračenje danas važne teme istraživanja su i ciljane modifikacije materijala pomoću brzih teških iona (SHI, *Swift Heavy Ions*) s masama većim od 15 amu i specifičnom kinetičkom energijom većom od 0.1 MeV/amu. Ova metoda primijenjena na grafenu omogućila bi pravljenje membrana s porama od samo nekoliko nanometara. SHI ozračivanjem duž putanje iona mogu nastati amorfna područja cilindričnog oblika. To su ionski tragovi i za njihovo proučavanje koriste se direktne i indirektno metode. Direktno opažanje, npr. pomoću AFM-a (*Atomic Force Microscopy*) ili TEM-a (*Transmission Electron Microscopy*), daje sliku površine na kojoj

se vizualno mogu identificirati karakteristike ionskih tragova (slika (1)). Mogući problem analize TEM-om je postupno oštećivanje uzorka elektronskim snopom. Pod utjecajem elektrona tragovi se mijenjaju u vremenu i zato je određivanje njihove dimenzije ponekad otežano. Statističku analizu otežava opažanje relativno malog broja ionskih tragova. Zbog toga se za analizu uzoraka dodatno koriste i indirektna mjerenja poput Rutherfordove spektroskopije unatrag raspršenih iona (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, RBS) i njene kanalirajuće varijante (RBS *channeling*, RBS/c). Ove metode umjesto slike daju kvantitativne podatke koji su daleko pogodniji za statističku obradu, a uz to ne oštećuju uzorak. Iako ne mogu odrediti kemijski sastav, one pružaju informacije o stehiometriji i dubinskom profilu uzorka. Mogućnosti njihove primjene široke su i prethodno predstavljen primjer analize ionskih tragova samo je jedan od njih. U nastavku seminara pobliže ćemo proučiti RBS i RBS/c te na primjeru uzorka galijevog nitrida (GaN) ozračenog ionima zlata vidjeti kako se iz izmjerenih spektara dobiju informacije o defektima. Na korištenim energijama snopa zlata dominantan uzrok defekata u GaN je nuklearno kočenje, za razliku od ionskih tragova koji nastaju primarno elektronskim kočenjem. [1]

2 Rutherfordova spektroskopija unatrag raspršenih iona (RBS)

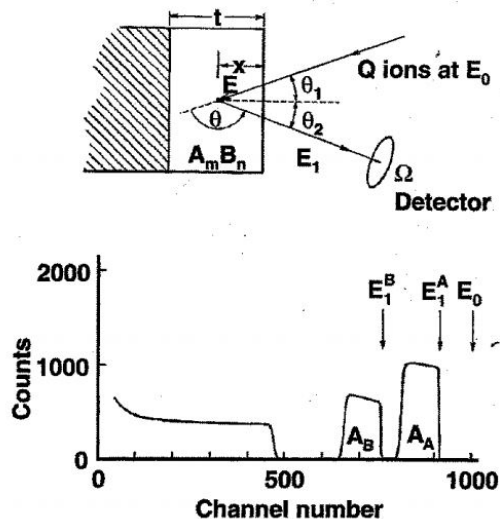
Da bi se RBS mogao koristiti za kvantitativnu analizu nužno je precizno poznavanje procesa nuklearnih i atomskih raspršenja. Nabijene čestice MeV-skih energija pretežno gube energiju u interakcijama s atomskim elektronima pri čemu se njihova trajektorija blago zakreće. Zbog ograničene prostorne raspodjele atoma u krutim materijalima najveći mogući udarni parametar reda je veličine $\sim \text{Å}$, a prilikom svake interakcije čestica gubi



Slika 1: Slika prikazuje uzorak GaN ozračen SHI olovom ^{208}Pb energije 104 MeV. Specifični elektronski gubitak energije, $S_e = 24 \text{ keV/nm}$, doza $5 \cdot 10^{11} \text{ iona/cm}^2$. Slike su dobivene pomoću HR PV-TEM (*high-resolution plane view TEM*). Nastali ionski tragovi mogu djelomično zadržati kristalnu strukturu, ili biti potpuno amorfizirani. [2]

desetak eV. Udarni presjek je reda veličine 10^{-16} cm^2 . Raspršenja pod većim kutovima moguća su u sudarima s jezgrom. Zbog zakona očuvanja energije i impulsa projektil se može odbiti unatrag samo pri sudaru s masivnijom metom (jednadžba (1)). Udarni parametar za ovakve interakcije usporediv je s dimenzijama jezgre, $\sim 10^{-4} \text{ \AA}$. Udarni presjek za raspršenje na jezgri iznosi oko 10^{-24} cm^2 i pri svakom sudaru gubi se oko 100 keV. Mali udio iona iz snopa tako doživi sudar s jezgrom u uzorku i odbije se pod velikim kutem. Ako imaju dovoljno energije da mogu izaći iz materijala, možemo ih opaziti detektorom. Upravo ti unatrag odbijeni projektili čine signal u RBS mjerenjima. Konačna energija iona određena je prijeđenim putem kroz materijal, što rezultira postupnim gubitkom energije, i vrstom jezgre od koje se ion odbio prema detektoru. Ioni iz snopa koji se ne odbiju unatrag nastavljaju polagano gubiti energiju sve dok se ne zaustave na nekoj dubini koja ovisi o uzorku i korištenom snopu. [3], [4]

Spektar raspršenih iona koji dobijemo detektorskim sustavom prikazuje broj događaja u ovisnosti o kanalu ADC-a (*analog-to-digital converter*). Redni broj kanala u kojem je događaj opažen najčešće je linearno propor-



Slika 2: Standardni RBS eksperimentalni postav u IBM geometriji (gore). Spektar jednolikog tankog filma od dva elementa (A_m, B_m) na supstratu male mase (dolje). $A_{A,B}$ u spektru označava integrirani broj događaja u pojedinim vrhovima. [5]

cionalan energiji raspršene čestice. Na primjeru analize tankog filma od dva kemijska elementa na supstratu male mase (slika (2)) možemo vidjeti kako se struktura uzorka ocrtava na karakteristikama spektra. Pod kutem θ_1 (*tilt*) snop energije E_0 upada na površinu materijala. Dio iona odbije se odmah na površini, a dio prodire u tanki film ili još dublje, u supstrat. Detektor je postavljen pod kutem θ_2 . Kut raspršenja θ u laboratorijskom sustavu za IBM geometriju eksperimentalnog postava dobijemo kao $\theta = \pi - |\theta_1 + \theta_2|$. Primjenom zakona očuvanja energije i impulsa na sudar dvaju slobodnih tijela možemo dobiti kinematički faktor K , koji je definiran kao omjer energije projektila nakon i prije sudara (E_1/E_0). Za projektil koji se odmah na površini rasprši na jezgri i-tog elementa imamo:

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)} + M_1 \cos(\theta)}{M_1 + M_2} \right)^2. \quad (1)$$

Pretpostavka je da atomi u meti miruju, a zanemaruje se i energija vezanja atoma mete u materijalu. Masa M_1 i energija E_0 iona u snopu poznate su veličine, kao i kut raspršenja θ . Visokoenergijski rub elemenata iz tankog filma odgovara odboju sa same površine (na slici (2) označeno strelicama E_1^B , E_1^A). Tako odbijene čestice nisu gubile energiju prolaskom kroz materijal i jedina razlika u odnosu na energiju koje su imale u snopu je udio energije predan jezgri od koje su se odbili. Te rubne vrijednosti energija direktno su povezane sa sudarima s jezgrama i možemo ih odmah iskoristiti u jednadžbi (1) za izračun kinematičkih faktora. Nakon toga jedina je nepoznanica masa jezgre mete i tako identificiramo elementni sastav uzorka. Naravno, dio kinematičkog faktora pod korjenom mora ostati pozitivan, što ograničava mogući kut raspršenja u ovisnosti o masama projektila i jezgre mete. [5], [6]

Za elemente koji nisu na samoj površini mora se uzeti u obzir gubitak energije zbog neelastičnih sudara s atomskim elektronima. Zaustavnu moć (*stopping power*) $S = -dE/dx$ teorijski predviđa Bethe-Blochova relacija, ali ona ne vrijedi u granici niskih energija. Osim toga, teorijska predviđanja često su vrlo komplicirana i nedovoljno precizna za primjenu u analizi eksperimentalnih rezultata. Zato se najčešće koriste empirijske ili poluempirijske vrijednosti dE/dx . Jedan od najpopularnijih pro-

grama za računanje gubitaka energije u materijalima je SRIM/TRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*), ali on ne uzima u obzir kristalnu strukturu materijala. Karakteristična zaustavna moć nabijene čestice prikazana je na slici (3a).

Energija koju ion izgubi može se izračunati evaluacijom izraza

$$\Delta E = \int \frac{dE}{dx}(E) dx. \quad (2)$$

Pri tome se koriste prikladne aproksimacije. U slučaju tankih meta može se pretpostaviti da je zaustavna moć konstantna, a za energiju snopa iona uzima se energija na površini E_0 ili srednja energija snopa u meti. Za izračun energije iona na nekoj dubini debele mete navedena relacija (2) numerički se integrira. [5], [6]

Prosječni stehiometrijski omjer tankog filma na slici (2) može se izračunati iz sljedeće relacije:

$$\frac{n}{m} = \frac{A_B}{A_A} \cdot \frac{\sigma_A(E, \theta)}{\sigma_B(E, \theta)}, \quad (3)$$

gdje su $A_{A,B}$ integrirani brojevi događaja u vrhovima spektra koji odgovaraju elementima A i B, a $\sigma_{A,B}$ su odgovarajući udarni presjeci. Preduvjet za korištenje ove jednostavne formule je da se vrhovi ne preklapaju.

Ako se interakcije odvijaju dominantno preko Coulombske sile, udarni presjeci su Rutherfordski. No eksperimentalna mjerenja ukazuju na odstupanja udarnih presjeka od Rutherfordski predviđenih vrijednosti za sve parove projektila i meta i u visoko- i u niskoenergijskoj granici. Odstupanja na niskim energijama dolaze zbog djelomičnog zasjenjenja naboja jezgara zbog okolnih elektronskih oblaka. U granici visokih energija javljaju se kratkodosežne nuklearne interakcije. Ako omjer izmjerenog i teorijski predviđenog Rutherfordskog udarnog presjeka sporo varira s energijom, uz uvođenje odgovarajućeg faktora korekcije možemo nastaviti raditi s Rutherfordskim izrazima. Na određenim energijama može doći i do značajnog odstupanja od Rutherfordove formule zbog rezonantnih reakcija. To je bitno uzeti u obzir ako se kao projektili koriste protoni MeV-skih energija na lakim metama, ili u slučaju raspršenja helija energije malo iznad 2 MeV-a, također na lakim metama. Udarni presjeci mogu se pronaći u online bazama poput Ion Beam Analysis Nuclear Data Library.

Debljinu filma možemo izračunati ako znamo površinsku

i atomsku gustoću elemenata u filmu $(N_t)_{A,B}$ i $N_{A,B}^{AB}$:

$$t = \frac{(N_t)_A}{N_A^{AB}} = \frac{(N_t)_B}{N_B^{AB}}. \quad (4)$$

Atomska gustoća dana je kao:

$$N_A^{AB} = \frac{m \cdot \rho_{AB} \cdot N_0}{M_{AB}}. \quad (5)$$

N_0 je Avogadrov broj, ρ_{AB} gustoća filma, a $M_{AB} = mM_A + nM_B$ molekularna masa smjese A_mB_n . N_B^{AB} računa se analogno, uz zamjenu $m \rightarrow n$. Uočimo da je za prijelaz iz površinske gustoće u debljinu filma potrebno poznavati gustoću materijala. Površinska gustoća pojedinih elemenata može se odrediti iz RBS spektra.

Za svaki eksperimentalni postav postoji minimalna razlika energija δE koja se može razlučiti. Razlučivost energija čestica odbijenih s površine najviše je ograničena s moći razlučivanja detektora. *Straggling* efekt, odnosno rasap energija unutar snopa prilikom prolaska kroz materiju zbog statističke prirode interakcija, dominira za slojeve duboko u uzorku. Moguće su varijacije energije i unutar samog snopa. Kada ovih efekata ne bi bilo, u spektrima bi imali oštre rubove na stepenicama raznih elemenata. Ovako je uvijek prisutan blagi nagib. To se može uočiti i u RBS spektru galijeveg nitrida u proizvoljnom kutu (slika (12)) kojeg ćemo analizirati u nastavku. Masena razlučivost elemenata u uzorku δM_2 dana je izrazom:

$$\delta M_2 = \frac{\delta E}{E_0 \left(\frac{dK}{dM_2} \right)}. \quad (6)$$

Ovisnost kinematičkog faktora o masi mete u uzorku dK/dM_2 prikazana je na slici (3b) za nekoliko različitih projektila. [5], [3]

3 RBS u kanalirajućem modu (RBS/c)

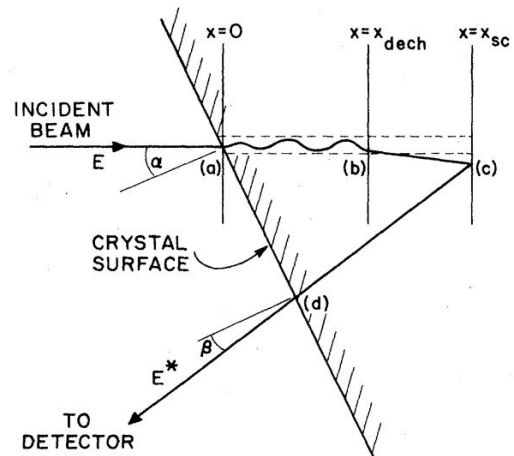
U prethodnom poglavlju opisana je općenita RBS metoda u amorfim materijalima. Kristal nasumične orijentacije, tj. osi simetrije koje se ne poklapaju sa smjerom analizirajućeg ionskog snopa, također izgleda amorfno. U tim slučajevima RBS mjerenja daju tzv. *random* spektre,

odnosno spektre u proizvoljnom kutu. Kanaliranje ionskog snopa događa se kada on upada na kristal paralelno s nekom od osi simetrije. Od nekoliko površinskih slojeva ioni se odbijaju kao i u amorfom uzorku. Ioni koji se nisu raspršili na samoj površini usmjereni su u kanal između nizova atoma. Prolazeći kroz kanal dublje u materijal njihove trajektorije blago osciliraju s valnom duljinom reda veličine $\sim 100\text{Å}$. Opisani proces ilustriran je na slici (4).

Ovisno o parametru rešetke d , upadnoj energiji iona E i nabojima jezgara snopa i mete, postoji zabranjena zona unutar koje nema raspršenih iona. Njen radijus iznosi

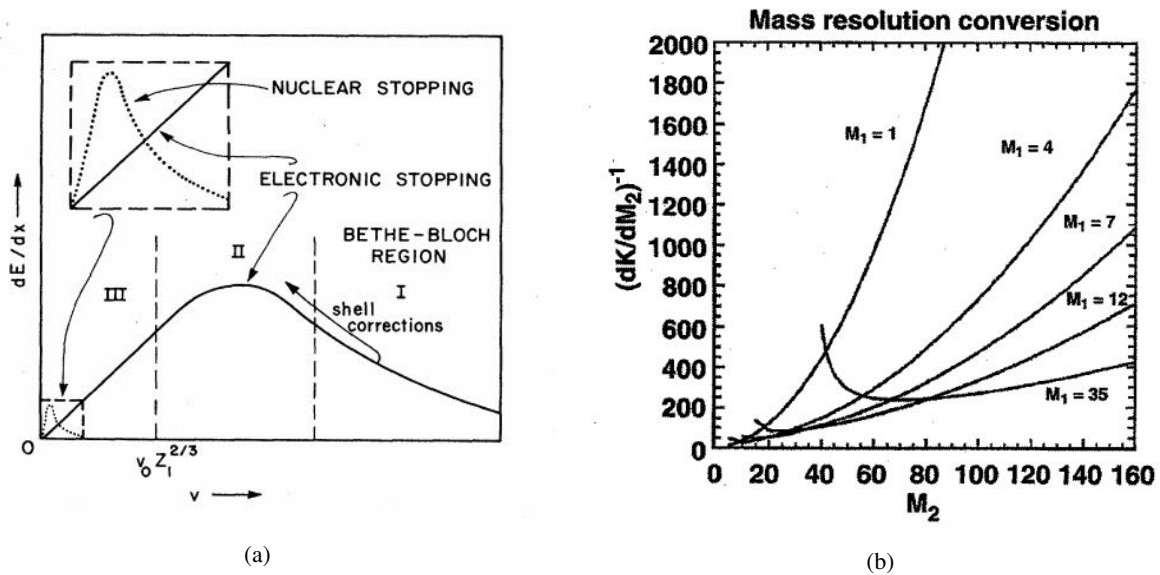
$$R = 2 \sqrt{\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 \cdot d}{E}}. \quad (7)$$

Na slici (4) zabranjena zona označena je kao stožac zasjenjenja (*shadow cone*). Ioni se ne mogu dovoljno približiti atomima uzorka za raspršenje pod velikim kutem. Kao posljedicu imamo značajno smanjen broj događaja RBS/c spektra u odnosu na RBS spektar u proizvoljnom kutu.

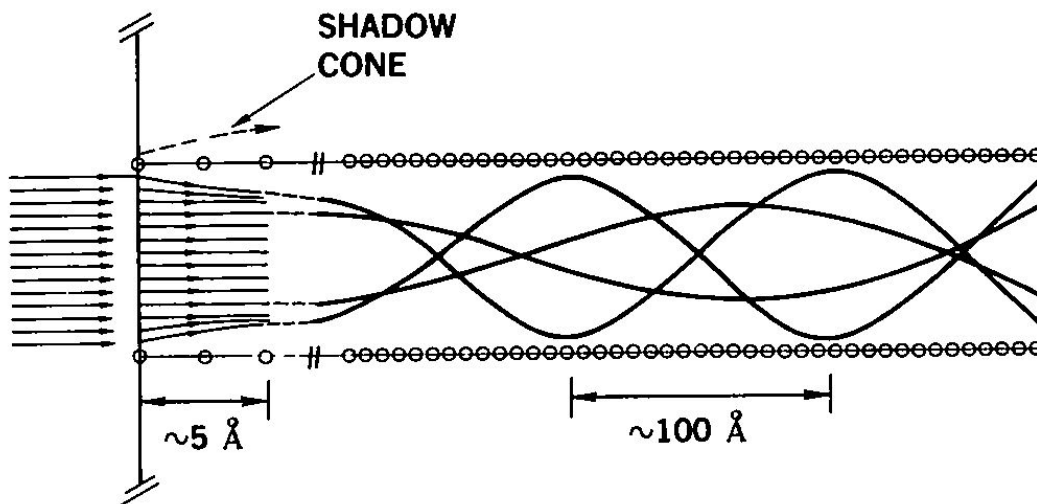


Slika 6: RBS/c, prikaz procesa dekanaliranja. U točki (b) ion je izbačen iz kanala, a u točki (c) se rasprši pod velikim kutem prema detektoru. [7]

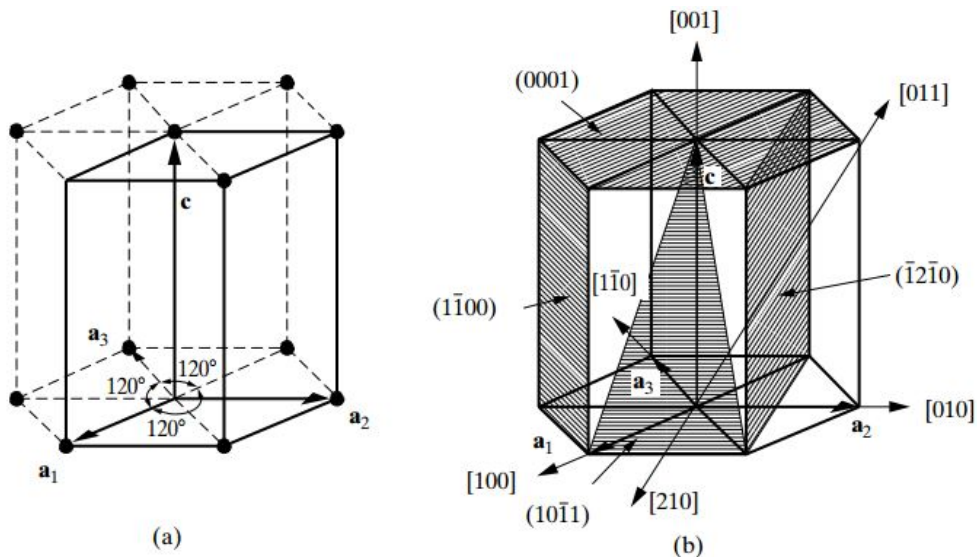
Za neozračeni (*virgin*) kristal broj događaja RBS/c spektra kreće se oko 2-3% vrijednosti spektra u proizvoljnom kutu. Kada se kreću kroz kanal kristala ioni iz snopa slabije interagiraju s okolnim atomima i



Slika 3: a) Standardno ponašanje zaustavne moći u materijalima (kvalitativni prikaz). [7]; b) Graf ovisnosti $(dK/dM_2)^{-1}$ o masi mete M_2 za nekoliko različitih odabira snopova. M_1 je masa iona u snopu. M_1 i M_2 prikazani su u amu jedinicama. [5]



Slika 4: RBS/c mjerenje. Interakcija snopa s površinom kristala i formiranje područja zasjenjenja. Kanal s desne strane prikazan je u većoj skali kako bi se vidjele trajektorije kanaliranih iona. [8]



Slika 5: Pod (a) prikazana je heksagonalna Bravaisova rešetka s jediničnom ćelijom označenom punim crnim linijama. Primjeri ravnina i smjerova s pripadnim oznakama u Miller-Bravaisovoj notaciji prikazani su pod b). [9]

moгу prodrijeti dublje. Ako je kristal oštećen i sadrži defekte, kanal više nije potpuno prohodan i raste vjerojatnost bliskih sudara iona i atoma materijala (slika (7)).

Povećani broj direktnih odboja u površinskim slojevima, gdje se trajektorije iona još nisu potpuno usmjerile u kanale, rezultira površinskim signalom (*surface peak*) koji možemo uočiti i u spektru koji ćemo analizirati u nastavku (slika (14b)). Signal iz dubine uzorka može doći od direktno odbijenih iona ili od dekanaliranih iona (slika (7)). Dekanaliranje je proces u kojem ion naleti na defekt u kristalu i rasprši se pod nešto većim kutem zbog čega izleti iz originalnog kanala. Kut pod kojim ulijeće u ostatak materijala ne mora odgovarati nekoj osi simetrije. Dekanalirani ion kreće se kroz naizgled amorfan materijal gdje se može sudariti s nekom jezgrom i detektirati ako izađe iz uzorka pod odgovarajućim kutem. Cijeli proces prikazan je na slici (6). Inače, tijekom putovanja kroz kanal zbog interakcija s elektronima i izmaknutim atomima okomita komponenta impulsa polako se povećava sve dok ion ne izleti iz kanala. Broj dekanaliranih iona po jedinici prijeđenog puta približno je konstantan, pa njihov doprinos u RBS/c spektar raste s dubinom prodiranja snopa. [5], [8], [4]

Osi simetrije i raspored smjerova aksijalnog i planarnog kanalanja određeni su kristalnom strukturom. Angularno ovisno skeniranje uzorka i mapiranje broja događaja na (azimut, *tilt*)-grafu može se koristiti za određivanje kristalne strukture uzorka (slika (10a)). RBS/c spektri koriste se za analizu oštećenja kristala zbog ispred opisanog utjecaja defekata na kanalizirajuće ione. [5]

Osnove kristalografije

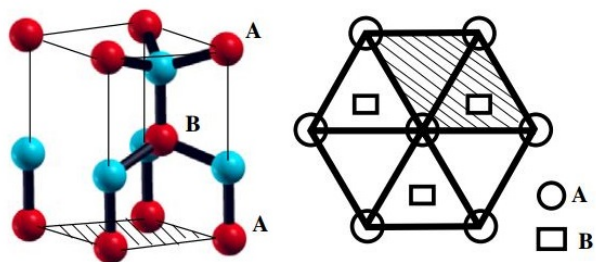
Za odabir orijentacije uzorka prije provođenja RBS/c mjerenja, potrebno je osnovno poznavanje kristalografskih oznaka. Smjerovi i ravnine označavaju se Millerovim indeksima. Nakon što se identificira jedinična ćelija kristala, u stražnji lijevi kut standardno se postavi ishodište kristalografskih osi i to tako da prate rub jedinične ćelije. Duljina stranica jedinične ćelije opisuje se parametrima rešetke a , b i c koje redom očitamo sa x , y i z osi. Ravnina unutar jedinične ćelije presijeca kristalografske osi u točkama koje općenito možemo zapisati kao $(\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l})$. Zapisano Millerovim indeksima, toj ravnini pripada oznaka (hkl) . Ako tako dobiveni indeksi sadrže razlomke, treba sve pomnožiti tako da dobijemo cjelobrojne vrijednosti. Ponekad je za indeksiranje ravnine

pogodnije pomaknuti ishodište koordinatnih osi u neku drugu točku. Ako u tom slučaju dobijemo da ravnina presijeca neku od osi na negativnom dijelu, taj se indeks označava s potezom iznad broja. Ako je ravnina paralelna s nekom osi, uzimamo kao da je siječe u beskonačnosti i pripadni indeks za tu koordinatu je 0. Iako postoji standardni izbor ishodišta, odabir je zapravo proizvoljan, što znači da se identične ravnine mogu opisivati različitim Millerovim indeksima. Skup simetrijom povezanih ravnina označava se vitičastim zagradama, $\{hkl\}$. Millerovim indeksima mogu se označavati i smjerovi unutar kristala. Vektori smjera zapisani su kao višekratnici vektora jedinične ćelije (\hat{a} , \hat{b} i \hat{c}). Ako želimo označiti jedan specifični smjer, pišemo [UVW], dok je sa $\langle UVW \rangle$ označen set simetrijski povezanih smjerova.

Galijev nitrid čiji ćemo RBS/c spektar u nastavku detaljno analizirati ima wurtzitsku kristalnu strukturu (slika (8)), što je primjer heksagonalne Bravaisove rešetke. Za označavanje ravnina i smjerova u heksagonalnoj rešetki koristi se malo drugačiji pristup, zvan Miller-Bravaisov. Osnovne kristalografske osi koje određuju koordinate označene su na slici (5) sa \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 , \vec{c} . Ravninu tako opisujemo indeksima (hkl), analogno ranije opisanom postupku. Treba napomenuti da se os \vec{a}_3 može zapisati preko \vec{a}_1 i \vec{a}_2 , a pripadni indeksi povezani su relacijom $h+k = -i$. [10], [9]

4 Teorija defekata

Temeljno svojstvo kristala je njihova pravilna uređena struktura. U teoriji često razmatramo savršene kristale, no realno kristalne strukture najčešće sadrže razne nepravilnosti koje nazivamo defektima. Ako su nepravilnosti izolirane oko jednog čvora kristalne rešetke, nazivamo ih točkastim defektima. Moguće su i dislokacije, gdje imamo defekte pravilno raspoređene duž nekog pravca. Primjer su rubne dislokacije u kojima se jedna ravnina atoma naglo prekida usred kristala, a ravnine ispod i iznad nje naginju se kako bi kompenzirale nedostatak. Planarni defekti javljaju se primjerice kada se sretnu dvije različite strukture kristala. Primjer volumnih (*bulk*) defekata su razne pore i pukotine. Primjeri dijela navedenih dislokacija mogu se vidjeti na slici (7). U ovom seminaru razmatran je doprinos isključivo točkastih defekata. [11]

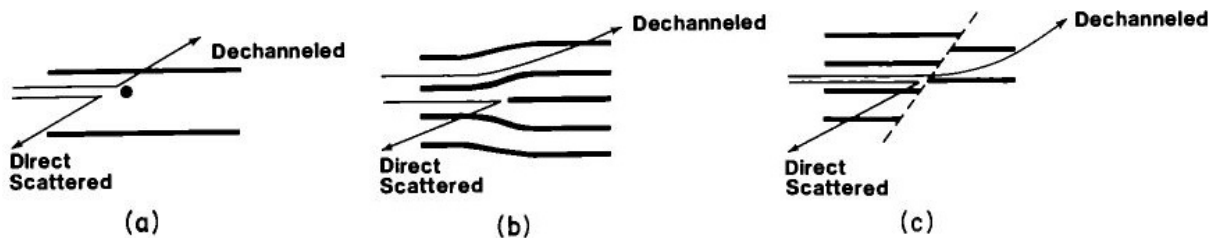


Slika 8: Lijevo slika predstavlja wurtzitsku kristalnu strukturu. Dvije boje čestica označavaju katione i anione. Na desnoj slici je pogled na kristalnu strukturu iz smjera c-osi, a osjenčani dio odgovara lijevo izdvojenoj jediničnoj ćeliji. [12]

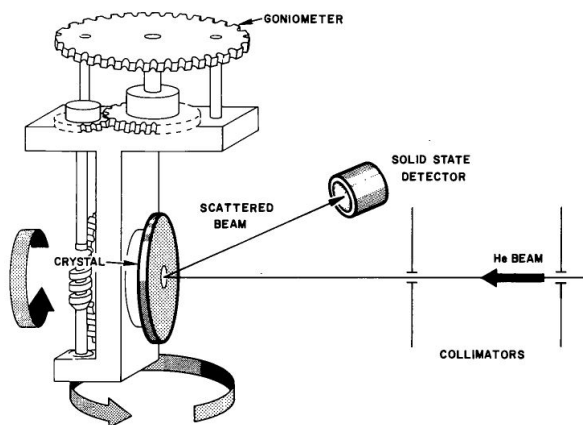
5 Provedba RBS/c eksperimenta

Za provođenje RBS eksperimenata potreban je izvor kolimiranog ionskog snopa te detektor za opažanje raspršenih iona. Goniometar omogućava precizno namještanje orijentacije uzorka u odnosu na upadni snop. Shema mjernog postava prikazana je na slici (9). Kada se neka od osi simetrije kristala usmjeri u pravcu upadnog ionskog snopa (odstupanje manje od 1°), opažamo kanaliranje. [8]

Mjerenja su provedena na Institutu Ruđer Bošković (IRB) koristeći 1MV Tandetron akcelerator. Uzorak monokristalnog magnezijevog oksida (MgO) postavljen je na goniometar u vakuumsku komoru eksperimentalne linije. Korišten je ionski snop protona energije 1 MeV. Za detekciju raspršenih iona korišten je silicijski detektor s površinskom barijerom postavljen pod kutem 165° . Signali iz detektora prolaze predpojačalo, pojačalo i analogno-digitalni konverter (ADC) te se na računalu spremaju za daljnju analizu. Amplituda dobivenog signala povezana je s energijom čestice i određuje kanal ADC jedinice u kojem će se događaj zabilježiti. Svaki detektor ima tzv. *dead time*, odnosno vrijeme nakon opažanja jedne čestice tijekom kojega se ne može razlikovati dolazak druge čestice. Ako je frekvencija događaja prevelika i druga čestica dođe neposredno nakon prve, detektor ih tretira kao jedan događaj sa zbrojenom ukupnom energijom. Time dobijemo umjetne visokoenergetske događaje, što nazivamo *pile-up*.



Slika 7: Direktno raspršenje i dekanaliranje čestica zbog defekata: a) točkasti defekt; b) dislokacija (linearni defekt); c) doticaj dva područja koja su kristalizirala u različite rešetke (planarni defekt). [8]



Slika 9: Shematski prikaz eksperimentalnog postava za RBS/c mjerenja. [8]

Goniometar sličan onome na slici (9) korišten je za orijentiranje uzorka. Dolje označena rotacija oko vertikalne osi goniometra odgovara promjeni nagiba (*tilt*). Lijevo označena rotacija oko normale kristala mijenja azimut. Kutno skeniranje uzorka (*angular scan*) provedeno je za sve kombinacije azimuta i nagiba u zadanom rasponu kuteva. Smjerovi simetrije prepoznaju se po znatno manjem broju unatrag raspršenih iona snopa. Rezultat kutnog skeniranja je graf s azimutom na x-osi i tiltom na y-osi. Zbog brže analize prva skeniranja rade se sa 16x16 piksela. Ako skenirano područje sadrži aksijalnu os simetrije, nastala "zvijezda" ponovno se skenira u boljoj rezoluciji od 32x32 piksela. Na slici (10a) prikazan je rezultat angularnog skeniranja za uzorak MgO. Svaki piksel odgovara broju RBS događaja skupljenim u jednoj sekundi. Prikazani događaji uzimaju se iz zadanog en-

ergijskog područja interesa (ROI, *range of interest*). Najčešće se ROI postavi na signale s površine (rub stepenice na najvišoj energiji), jer se tamo opaža najveća razlika kada se javi kanaliziranje. Na grafu (10a) to se vidi u plavim područjima koja odražavaju manji broj događaja. U samom centru zvijezde imamo aksijalno kanaliziranje, dok je u radijalnim pravcima koji se kao zrake šire iz središta prisutno planarno kanaliziranje.

Nakon što smo dobili "zvijezdu", odaberemo neku reprezentativnu točku za mjerenje RBS spektra u proizvoljnom kutu. Koordinate za RBS/c biramo tako da zasebno pogledamo ovisnost broja događaja o azimutu i zasebno o tiltu za označene piksele od interesa.

Projekcija izbroja po azimutu prikazana je na slici (10b). Određivanje minimuma izbroja za projekcije po azimutu i tiltu daje nam koordinate za kanaliziranje.

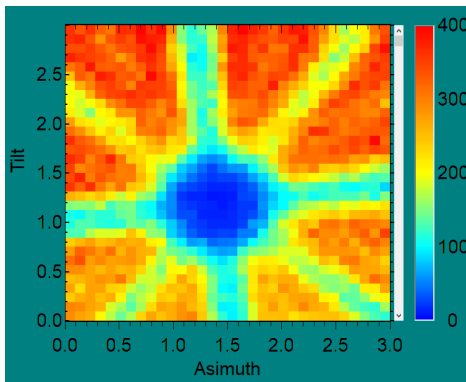
Slijed mjerenja spektara bio je sljedeći: RBS, RBS/c na neozračenom (*virgin*) uzorku, RBS, RBS/c na ozračenom uzorku s defektima, RBS. Svi RBS spektri mjere se u istoj točki kako bi se provjerilo je li struja snopa konstantna.

U najnižim se kanalima tijekom cijelog mjerenja skupljaju šumovi, pa u usporedbi spektra sa simulacijama koje šumove ne uzimaju u obzir možemo imati velika odstupanja u području niskih energija.

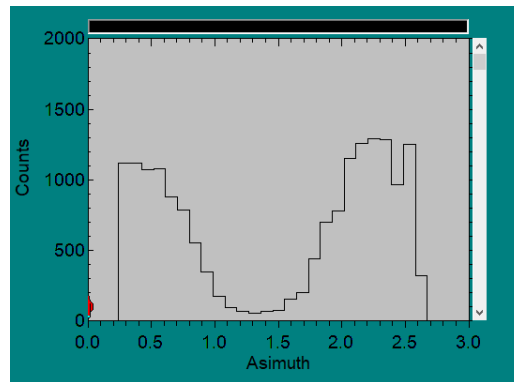
6 Obrada podataka

6.1 RBX, program za simulaciju i analizu spektara

Program RBX mađarskog fizičara Endrea Kótaia omogućava simulaciju i analizu spektara kanaliziranja, kao i običnog RBS spektra za sve kombinacije projektila



(a)



(b)

Slika 10: a) Rezultat kutnog skeniranja MgO uzorka. Jasno su uočljivi smjerovi simetrije i karakteristični oblik koji podsjeća na zvijezdu; b) Projekcija izbroja po azimutu za središte zvijezde pod a).

i mete i za energije snopa između 100keV i 10MeV. RBX nije prije korišten u Laboratoriju za interakciju ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković gdje sam radila na seminaru. Nakon što se u program unesu parametri eksperimentalnog postava i elementni sastav mete, spektar se simulira tako da se meta razlomi na slojeve i u svakom se izvrijedne prikladne poluempirijske formule za gubitak energije. Detalji dubinskog sastava uzorka (prisutnost filmova na supstratu, njihova debljina, elementni sastav, udio defekata,...) unose se ručno i prilagođavaju dok se simulacija ne poklopi s eksperimentalnim vrijednostima. Program je napravljen 1984. godine, a posljednja verzija je iz 2002. godine. [13]U okviru ovog seminara jedan od mojih ciljeva bio je proučiti RBX program i njegove mogućnosti te ga primijeniti za analizu GaN RBS/c spektara.

6.2 Primjena: GaN

Uzorak GaN ozračen je snopom iona zlata energije 2 MeV. Doze su sljedeće: 1 (f_1), 2 (f_2), 5 (f_3) i 10 (f_4) iona/nm². Za RBS mjerenje korišten je snop ⁴He energije 1.7 MeV. Detektor je postavljen pod kutem 170°, pokriva prostorni kut od 2.5 msrad i ima energijsku rezoluciju 16 keV. Pretpostavljena je efikasnost od 100%. Orijeentacija uzorka za RBS/c mjerenja bila je duž c-osi (slika (5)).

6.2.1 Spektar u proizvoljnom kutu

Analiza kreće od spektra u proizvoljnom kutu. Nakon što se u RBX unesu svi prethodno navedeni parametri provedenog eksperimenta, na spektru u proizvoljnom kutu određuje se ukupna doza kojom je uzorak bio ozračen tijekom RBS mjerenja. Ovo je jako bitan parametar za simulaciju spektara i može se dobro odrediti samo u mjerenju u proizvoljnoj orijentaciji. Ukupni naboj koji odredimo na spektru u proizvoljnom kutu mora ostati isti za simulacije svih ostalih spektara (neozračeni uzorak, f_1 - f_4). To je nužno za određivanje točnog udjela defekata. Kada bi se koristila veća doza, onda bi određena koncentracija defekata bila ispod realne. Visokoenergijski rub spektra u proizvoljnom kutu koristi se za energijsku kalibraciju kanala. Za razmatrani spektar GaN doza iznosi 25600 nC, a energijska kalibracija je 1.770 keV/kanal. Kako u RBX-u treba ručno unijeti sastav uzorka, za spektar u proizvoljnom kutu imamo samo supstrat koji se sastoji od Ga i N s jednakim atomskim udjelom od 0.5.

6.2.2 Spektar neozračenog uzorka

Za kanaliranje je potrebno unijeti nekoliko dodatnih parametara u opis uzorka. Osim elementnog sastava supstrata, potrebno je znati kristalnu strukturu, orijentaciju i parametar rešetke. Kao što je ranije napomenuto, orijentacija je duž c-osi, kristalna struktura je wurcitska i

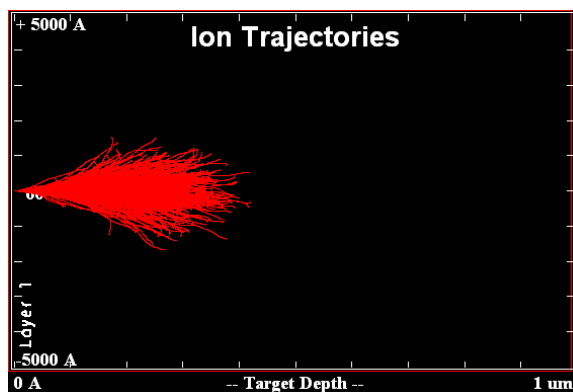
pripadni tablični parametar rešetke iznosi 3.186Å.

Za dobru reprodukciju spektra neozračenog uzorka potrebno je dodati malo defekata u kristal. Pretpostavlja se točkasti defekti s atomskim udjelom između 0.001 i 0.004. Materijali nisu savršeni ni u neozračenom stanju, ali u usporedbi s ozračenim uzorcima imaju oko 100 puta manji udio defekata. Alternativno, ako snop nije savršeno kolimiran, dio iona ne upada na kristal uz pravac simetrije, ne uđe u kanal kristala i njihova raspršenja doprinose spektru jednako kao kad bi u kanalu bilo defekata.

6.2.3 Simulacije ozračenih spektara uz $N \gg Ga$

Na slici (12) prikazani su izmjereni (točke) i simulirani spektri (crtkane linije). Za potrebe simulacije dubinski sastav uzorka s pripadnim udjelom točkastih defekata dušika i galija zadan je svakih 1000 Å (100 nm). U prvom pokušaju reprodukcije eksperimentalnih rezultata pretpostavilo se da je udio defekata dušika puno veći od udjela defekata galija. Za f_1 spektar prikazan na slici (12) 80% dušika je izbačeno sa svojih kristalnih položaja, a za spektre f_2 - f_4 dušik je potpuno neuređen. Na slici (13) prikazan je atomski udio defekata galija. Simulacije ne reproduciraju šumove, pa na niskim energijama postoji znatno odstupanje od izmjerenih vrijednosti. Površinski se signal također ne reproducira (slika 12b), ali moguće je dodati koeficijent korekcije. Na istom grafu vidi se kako simulacija malo oscilira u višim kanalima spektra f_4 . To bi moglo biti zbog velike varijacije defekata iz sloja u sloj, pa simulacija daje grublju prilagodbu na prijelazima. Proračun dosega iona zlata od 2 MeV-a u SRIM-u daje prosječnu vrijednost 248.4 nm u GaN gustoće 6 g/cm³. TRIM simulacija na slici (11) sugerira da dio iona može prodrijeti i do 500 nm.

Za dane energije iona zlata nalazimo se upravo u uokvirenom dijelu kvalitativnog grafa (3a) gdje dominira nuklearna zaustavna moć. Vrijednosti dobivene SRIM simulacijama to potvrđuju. Kako ioni prodiru dublje u metu i gube energiju, zaustavna moć raste dok ne dosegne maksimum i ponovno počne opadati sve dok se ion ne zaustavi. Postoji dakle dubina na kojoj je udio defekata maksimalan, što se jasno vidi na reproduciranim dubinskim profilima defekata (13). Na slabije ozračenom uzorku f_1 profil defekata odgovara očekivanom dometu zlata. Profil defekata uzorka f_2 ima maksimum otprilike 200 nm dublje od očekivanog. Na uzorcima f_3 i f_4 uočljiv



Slika 11: Trajektorije iona zlata (2 MeV) u GaN simulirane programom TRIM.

je dugi rep defekata nakon maksimuma koji se proteže čak do 2.5µm. Moguće objašnjenje ovih odstupanja su izbijeni atomi mete koji imaju dovoljno energije da prave štetu u materijalu dublje nego što sami ioni zlata mogu doprijeti. To bi opravdalo pretpostavku da je dušikovih defekata više, jer se njima u sudarima sa zlatom prenosi puno više energije nego galiju. No ostaje pitanje mogu li i izbijeni atomi prodrijeti duboko koliko ova RBX simulacija predviđa. Indikacija da ovako drastično različit udio defekata možda nije najbolje rješenje dolazi zbog prisutnosti N stepenice u simuliranim spektrima koje u mjerenjima nisu prisutne (slika 12a). To ukazuje na znatno manji udio dušikovih defekata od pretpostavljenog. Tragom tog opažanja napraviti ćemo alternativnu analizu, ali sada uz pretpostavku jednakih udjela defekata Ga i N.

6.2.4 Simulacije ozračenih spektara uz $N=Ga$

Za sve spektre ponovno je zadan profil svakih 100 nm, ali ovog je puta atomski udio defekata dušika i galija strogo jednak. Na slici (14) prikazani su spektri s novim simulacijama. Na uvećanom dijelu (14a) vidimo da N stepenice više nema. Za $N \gg Ga$ (slika (13)) i za $N=Ga$ (slika (15)) dobili smo jednake dubine maksimalnog oštećenja kristalne strukture, ali za $N=Ga$ imamo puno dulji rep defekata koji prema RBX simulaciji prodire čak do 3µm. RBS/c mjerenja ne daju više informacija koje bi nam pomogle da odredimo koja je od razmotrenih opcija stvarno prisutna u analiziranim uzorcima. Prema simulacijama

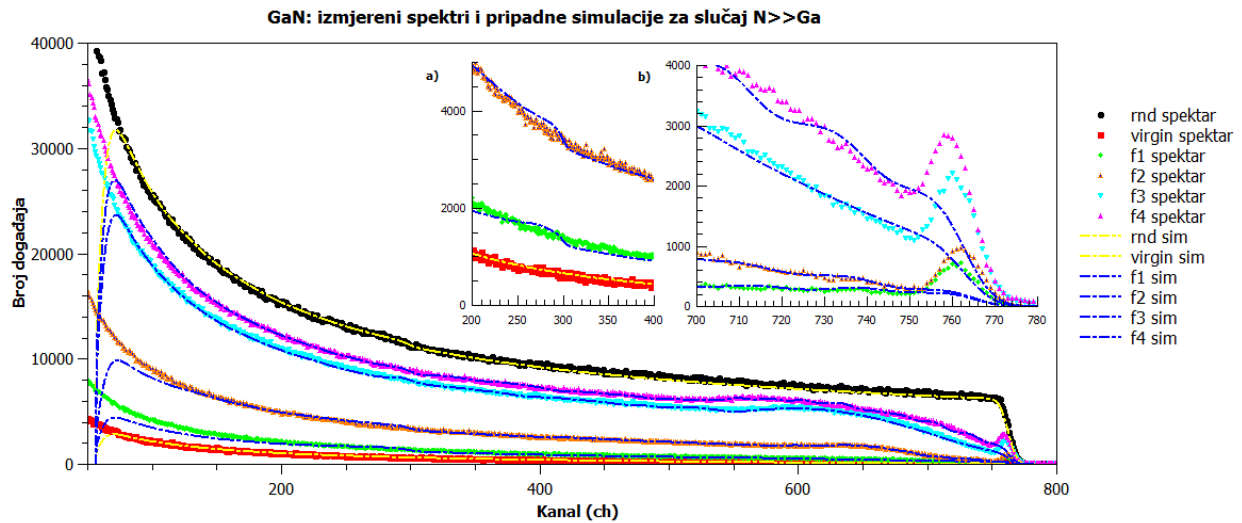
provedenim u ovom seminaru vjerojatniji se čini slučaj u kojem dušik ipak nije potpuno neuređen, zbog odsustva N stepenice u eksperimentalnim spektrima. Konačni odgovor mogu pružiti dodatne analize drugim metodama (npr. TEM).

7 Zaključak

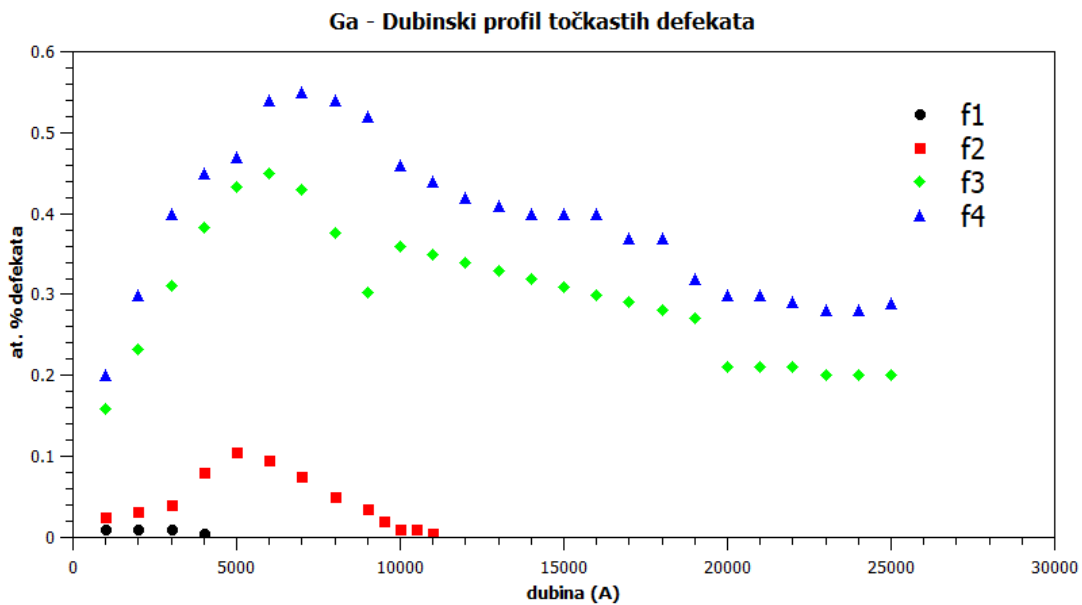
U sklopu ovog seminara proučili smo temelje RBS metode i njene kanalizirajuće varijante. Postupak pripreme i provedbe mjerenja promatran je tijekom analize uzorka MgO u Laboratoriju za interakciju ionskih snopova na IRB-u. Analiza spektara u programu RBX odrađena je na uzorcima GaN ozračenih zlatom. Provedene su simulacije za dva moguća profila defekata ($N \gg Ga$ i $N = Ga$). Oba daju jednake dubine maksimalnog oštećenja koje su nešto veće od očekivanih vrijednosti prema SRIM simulacijama. Neobično je što smo u oba slučaja također dobili da defekti prodiru sve do par mikrometara dubine, što je daleko van dometa iona zlata u GaN. Moguće objašnjenje je da izbijeni atomi uzorka imaju dovoljno energije da unose defekte dublje u kristal. Na temelju dostupnih podataka teško je zaključiti koji je profil defekata vjerojatniji. Slučaj $N \gg Ga$ daje N stepenicu koje nema u spektru. S druge strane $N = Ga$ pretpostavka vodi na viši udio defekata i dublje oštećenje materijala, što još više odstupa od predviđanja SRIM simulacije. Potrebna su daljnja istraživanja uzorka GaN drugim metodama da se utvrdi točan profil defekata. Unatoč svemu, RBX program pružio je vrijedan uvid u razumijevanje karakteristika RBS spektara i principa na kojima se RBS mjerenja mogu koristiti za analizu oštećenja kristalnih materijala.

Literatura

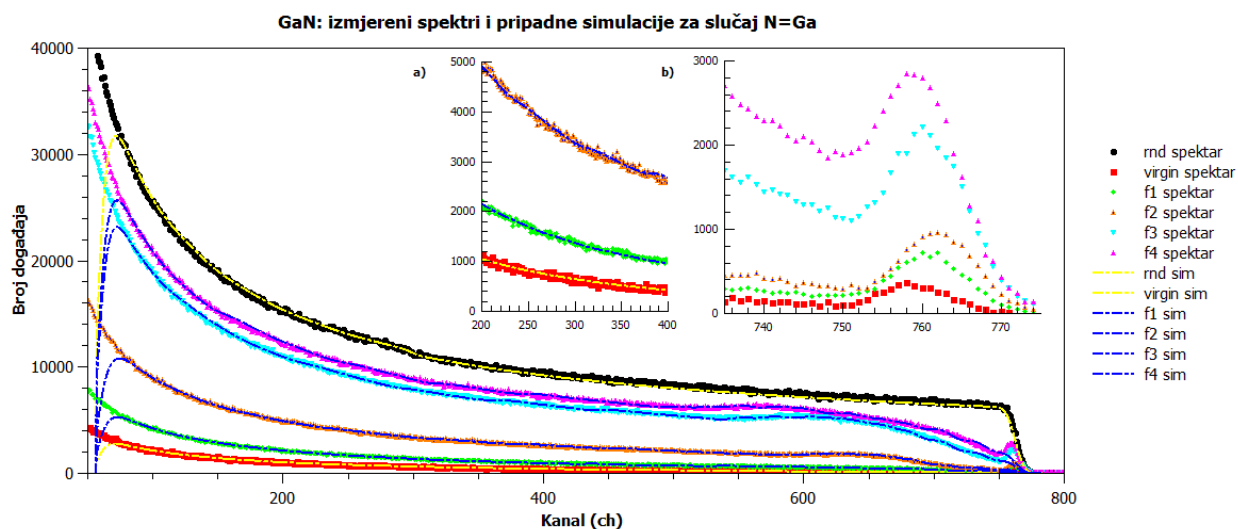
- [1] M. Karlusic, C. Ghica, R. Negrea, Z. Siketic, M. Jaksic, M. Schleberger, and S. Fazinic. On the threshold for ion track formation in CaF₂. *New Journal of Physics*, 19:023023, 02 2017.
- [2] M. Sall, I. Monnet, F. Moisy, C. Grygiel, S. Jublot-Leclerc, S. Della-Negra, M. Toulemonde, and E. Balanzat. Track formation in iii-n semiconductors irradiated by swift heavy ions and fullerene and re-evaluation of the inelastic thermal spike model. *Journal of Materials Science*, 50:5214–5227, 05 2015.
- [3] William R. Leo. *Techniques for nuclear and particle physics experiments*. Springer, 1992.
- [4] L.C. Feldman and J.M. Poate. Rutherford backscattering and channeling analysis of interfaces and epitaxial structures. *Annual Review of Materials Science*, 12(1):149–176, 1982.
- [5] Y. Wang and M. Nastasi, editors. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, volume 1. Materials Research Society, 2nd edition, 2009.
- [6] RBS Tutorial: Theory. <https://www.eag.com/rbs-tutorial-theory/>. [listopad 2017.].
- [7] D.S. Gemmell. Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals. *Reviews of Modern Physics*, 46:129–227, Jan 1974.
- [8] L.C. Feldman, J.W. Mayer, and S.T. Picraux. *Materials Analysis by Ion Channeling. Submicron crystallography*. Academic Press, 1982.
- [9] B.D. Cullity and S.R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson Education Limited, 3rd edition, 2014.
- [10] University of Cambridge, DoITPoMS: Lattice Planes and Miller Indices. https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/miller_indices/index.php. [27.prosinca 2017.].
- [11] Wikipedia: Crystallographic defect. https://en.wikipedia.org/wiki/Crystallographic_defect. [27.prosinca 2017.].
- [12] S. Datta, T. Saha-Dasgupta, and D.D. Sarma. Wannier function study of the relative stability of zincblende and wurtzite structures in the CdX (X = S, Se, Te) series. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(44):445217, 2008.
- [13] E Kótai. Computer Method for Analysis and Simulation of RBS and ERDA Spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 85:588–596, 03 1994.



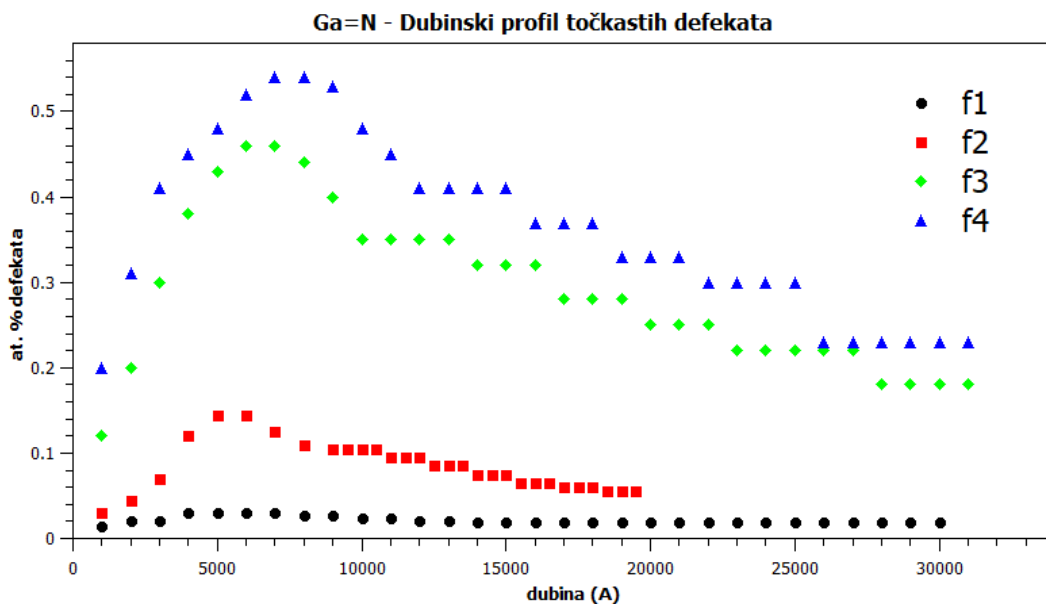
Slika 12: Graf prikazuje eksperimentalne podatke mjerenja (točke) i pripadne simulacije (crtkane linije) dobivene RBX-om uz pretpostavku da točkastih defekata dušika ima puno više od defekata galija. U umetku a) uvećan je dio spektra kako bi se bolje vidjela stepenica za dušik predviđena simulacijom. Pod b) se vidi kako simulacija ne reproducira površinski signal.



Slika 13: Dubinski profil točkastih defekata galija. Za f_1 spektar atomski udio defekata dušika je 0.8, a za spektre f_2 - f_4 iznosi 1.



Slika 14: Graf prikazuje eksperimentalne podatke mjerenja (točke) i pripadne simulacije (crtkane linije) dobivene RBX-om uz pretpostavku jednakog udjela točkastih defekata dušika i galija. U umetku a) uvećan je dio spektra u kojem je za $N \gg Ga$ bila prisutna N stepenica. Umetak b) prikazuje površinske signale za spektar neozračenog uzorka i f_1 - f_4 spektre.



Slika 15: Dubinski profil točkastih defekata uz pretpostavku njihovog jednakog udjela za Ga i N.