

P14-2001-47

В.А.Скуратов, А.Е.Ефимов, Д.Л.Загорский\*

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ  $Al_2O_3$   
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ ВИСМУТА

Направлено в журнал «Физика твердого тела»

---

\*Институт кристаллографии РАН, Москва

## Введение

Одним из результатов облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами может быть образование на поверхности твердых тел специфических радиационных повреждений, ассоциируемых с воздействием отдельных ионов. Эти повреждения наблюдаются, начиная с некоторого порогового уровня ионизационных потерь энергии  $(dE/dx)_{\text{ион}}$  и в зависимости от условий облучения и типа материала представляют собой кратеры или хиллоки (от английского hillock – холмик) с характерными размерами от единиц до нескольких десятков нанометров. Исследование механизмов формирования подобных дефектов и их взаимосвязи со структурными нарушениями в объеме представляется весьма актуальным для прогноза поведения материалов, радиационная стойкость которых определяется дефектами, создающимися осколками деления, т.е. атомами с массой от 80 до 155 и энергией около 100 МэВ, в условиях высокого и сверхвысокого (больше 10 кэВ/нм) уровня ионизационных потерь энергии и высокого темпа генерации радиационных дефектов. В частности, значительный интерес представляет изучение топографии поверхности и микроструктуры ряда керамик и оксидов, кандидатных материалов - инертных разбавителей (матриц) ядерного топлива, таких как  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $SiC$ ,  $TiC$ ,  $AlN$ ,  $Si_3N_4$ , облученных тяжелыми ионами с энергиями выше 1 МэВ/нуклон, моделирующих воздействие продуктов деления актинидов.

Среди перечисленных выше материалов наиболее широко применяемым или перспективным для применения в различных ядерно-энергетических установках является  $Al_2O_3$ , как один из наиболее радиационно-стойких диэлектриков. В значительной степени это обусловлено тем, что ионизация, как самостоятельный источник структурных нарушений в оксиде алюминия проявляет себя только при сверхвысоких уровнях потерь энергии, реализуемых в условиях облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами [1,2]. Оценка порогового значения  $(dE/dx)_{\text{ион}} = 21$  кэВ/нм, начиная с которого образование как точечных, так и протяженных радиационных дефектов может быть ассоциировано с неупругими потерями энергии, была сделана в работе [2] на основе анализа экспериментальных данных, полученных методом обратного резерфордского рассеяния для монокристаллов сапфира, облученных ионами урана с энергиями 115-809 МэВ. Продолжением работ [1,2] было обнаружение латентных треков в сапфире после

облучения фуллеренами с энергией 20 МэВ [3,4]. Прямые электронно-микроскопические наблюдения структуры впервые позволили определить диаметр трека, равный 13 нм, при данном уровне ионизационных потерь энергии 76,2 кэВ/нм. В работе [4] было также проведено исследование топографии поверхности сапфира, облученного фуллеренами с энергией 30 МэВ методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), показавшее, что каждому латентному треку на поверхности образца соответствует хиллок диаметром порядка 20 нм и высотой  $4,5 \pm 0,5$  нм. Обнаруженная корреляция между структурными изменениями в объеме и на поверхности облученных кристаллов представляется весьма интересной, так как значительно расширяет экспериментальные возможности за счет применения такого мощного инструмента, как АСМ. Несмотря на то, что методы АСМ достаточно эффективно используются в подобных экспериментах на других материалах, работа [4], по нашим данным, является практически единственным примером исследований изменения поверхности кристаллов  $Al_2O_3$  под воздействием тяжелых ионов высоких энергий, что стимулирует проведение систематических исследований в широком интервале энергий и масс ионов. В нашей предыдущей работе [5] были представлены первые данные о радиационных дефектах на поверхности  $\alpha-Al_2O_3$  различной ориентации, подвергнутых облучению ионами висмута с энергиями 160-710 МэВ. Целью настоящей работы является продолжение исследований методом АСМ структурных модификаций поверхности монокристаллов сапфира, облученных высокоэнергетическими ионами висмута.

### **Методика эксперимента**

Облучение высокоэнергетическими ионами висмута проводилось на канале для прикладных исследований циклотрона У-400 ЛЯР ОИЯИ [6]. Монокристаллы  $Al_2O_3$  с ориентациями (с)  $\{0001\}$ , (m)  $\{10 \bar{1}0\}$  и (a)  $\{11 \bar{2}0\}$  в виде пластинок с размерами  $20 \times 10 \times 0,5$  мм крепились с помощью тепло- и электропроводящего углеродного клея к мишенному держателю, охлаждаемому водой. Для исключения перегрева облучаемых мишеней плотность потока ионов составляла  $2 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>. При таком режиме облучения тепловая мощность, вносимая ионным пучком, не превышала десятых долей Вт. Параметры облучения, такие как энергия ионов, удельные ионизационные потери и потери на упругое рассеяние в приповерхностном слое мишени (расчет по программе SRIM2000), приведены в табл. 1.

Вариация энергии ионов достигалась за счет использования алюминиевых поглотителей, закрывающих различные части одного и того же образца, что обеспечивало наиболее корректное сопоставление экспериментальных данных. Образцы облучались до флюенса  $10^{10}$  ионов·см<sup>2</sup>. Однородное распределение пучка по поверхности облучаемых мишеней достигалось сканированием пучка в вертикальном и горизонтальном направлениях.

**Таблица 1. Условия облучения монокристаллов сапфира**

Толщина поглотителя, мкм	Энергия ионов висмута, МэВ	$(dE/dx)_{\text{ион}}$ , кэВ/нм	$(dE/dx)_{\text{el}}$ , кэВ/нм
0	710	41	0,08
6	557	40	0,12
18	269	35	0,19
24	151	27	0,35
36			

АСМ-исследование топографии поверхности облученных образцов было выполнено с помощью микроскопа SOLVER P47-SPM-MDT производства NT-MDT (НИИФП им. Лукина, Зеленоград). Измерения проводились в режиме таппинга при резонансной частоте кантилевера  $350 \pm 50$  КГц, причем параметры таппинга, такие как свободная и рабочая амплитуда колебаний кантилевера, а также усиление обратной связи поддерживались постоянными при исследовании частей образца данной ориентации, облученных ионами различных энергий. Полученные данные являются реальными трехмерными изображениями топографии изучаемой поверхности.

### **Результаты и обсуждение**

Анализ результатов АСМ-исследований показал, что облучение ионами висмута с энергиями 710, 557 и 269 МэВ приводит к появлению на поверхности монокристаллов сапфира индивидуальных дефектов, в то время как при энергии ионов 160 МэВ и менее изменений на поверхности обнаружено не было. При этом плотность наблюдаемых дефектов в пределах точности измерений, составляющей  $\pm 10\%$ , соответствует флюенсу, равному  $10^{10}$  ионов·см<sup>2</sup>. Как было установлено, форма наблюдаемых дефектов качественно зависит от уровня ионизационных потерь энергии

ионов вблизи поверхности и в меньшей степени зависит от кристаллографической ориентации образцов, однако можно отметить, что наиболее значительные изменения поверхности наблюдались на образцах *m*-ориентации (зависимость от ориентации более подробно рассмотрена в [5]).

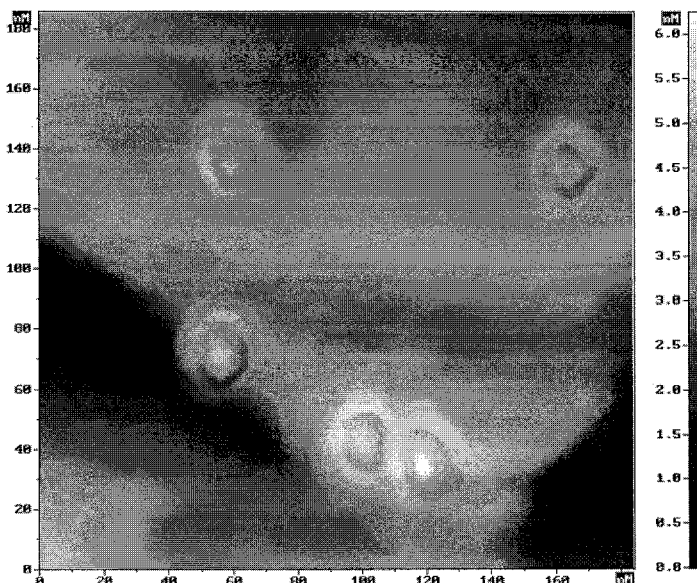


Рис.1. АСМ-изображение поверхности сапфира, облученной ионами висмута с энергией 710 МэВ.

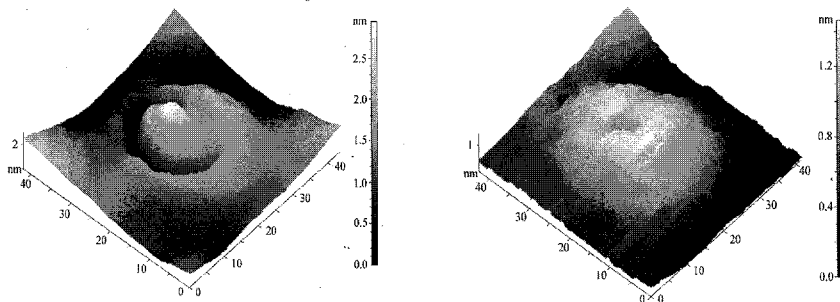


Рис.2 Трехмерное АСМ-изображение радиационных повреждений на поверхности сапфира, вызванных ионами Вi с энергией 710 (а) и 269 МэВ (б). Размер сканов 40x40 нм.

Дефекты, наблюдаемые на поверхности образца *m*-ориентации, облученного ионами висмута с энергией 710 МэВ ( $(dE/dx)_{\text{ион}} = 41$  кэВ/нм), представляют собой хиллоки с диаметром основания порядка 15 нм и средней высотой 2 нм, окруженные внешним кольцом-“бортиком” высотой порядка 1 нм и диаметром около 27 нм (см. рис. 1, 2,а). Практически такую же форму и размеры имеют дефекты, вызванные ионами с энергией 557 МэВ, имеющими примерно такой же уровень ионизационных потерь энергии (40 кэВ/нм). При меньшей энергии ионов (269 МэВ,  $(dE/dx)_{\text{ион}} = 35$  кэВ/нм) наблюдается другой тип дефектов – хиллоки высотой порядка 1 нм и средним диаметром основания 22 нм, имеющие небольшое углубление в центре – диаметром около 5 нм и глубиной порядка 0,7 нм (см. рис. 2,б).

Данные, представленные на рис. 1, 2, и зависимость характера наблюдаемых повреждений от плотности ионизации позволяют однозначно связать образование радиационных дефектов на поверхности монокристаллов сапфира с неупругими потерями энергии ионов висмута. Как следует из табл. 1, плотность ионизации падает с уменьшением энергии ионов, в то время как удельные потери на упругое рассеяние возрастают. Для объяснения природы структурных нарушений в диэлектриках, вызываемых релаксацией энергии возбужденных электронов, латентных треков, используются две основные модели: ионно-взрывного и термического пика, подробно рассмотренные в [7,8]. В первом случае предполагается, что тяжелая заряженная частица создает вдоль своей траектории цилиндрическую зону ионизованных атомов, которая затем “взрывается” из-за кулоновского взаимодействия между ионами, образуя протяженную зону дефектов. В модели термического пика образование латентных треков связывается с увеличением температуры в объеме, окружающем траекторию иона, выше температуры плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) и последующим фазовым превращением (аморфизации или рекристаллизации) за счет быстрого остывания перегретой области. На наш взгляд, результаты АСМ-измерений свидетельствуют в пользу термического механизма формирования дефектов на поверхности кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Можно предположить, что в интервале  $35 \text{ кэВ/нм} > (dE/dx)_{\text{ион}} > 27 \text{ кэВ/нм}$  температура уже превышает  $T_{\text{пл}}$ , в результате чего образуется расплав материала, вытесняемый на поверхность образца из-за разности объемов жидкой и кристаллической фаз. Форма поверхности расплава определяется при этом силой поверхностного натяжения и давлением столба расплава. Если сила поверхностного натяжения недостаточна для

удержания поверхности, в расплаве появляется кратер. Эти процессы, схематично представленные на рис. 3,а,б, происходят на адиабатической стадии, т.е. в период времени, когда теплота не успевает отводиться от места выделения. Другими возможными причинами образования кратера может быть испарение атомов из центральной, наиболее перегретой части расплава или разрыв поверхности уже во время остывания.

Топография дефектов, регистрируемых при плотности ионизации 40-41 кэВ/нм, дает основание связать их образование с формированием аморфной фазы с меньшей плотностью, чем плотность кристалла. Вследствие этого возникает разность объема, которая, как предполагается, способствует "выдавливанию" лишнего объема на поверхность (рис. 3,в). Подобная интерпретация использовалась ранее в некоторых работах (см., например, [4]).

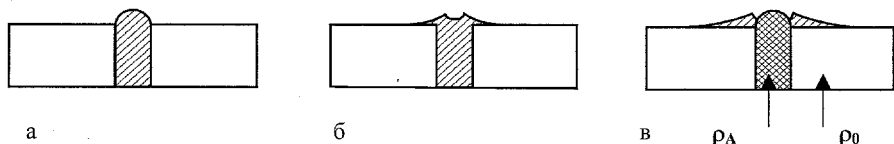


Рис.3. Схема образования наблюдаемых дефектов вследствие локального плавления (а,б) и последующей аморфизации (в) материала мишени в треке иона ( $\rho_A < \rho_0$ )

Сравнительный анализ экспериментальных данных, полученных методами АСМ и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), позволил установить корреляцию между поперечными размерами хиллоков и латентных треков в объеме материала. Согласно [9], диаметр трека приблизительно равен диаметру хиллоков, взятому на полувысоте гауссовского распределения. По нашим оценкам, диаметр латентных треков в монокристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образованных ионами висмута с энергиями 557 и 710 МэВ, составляет 7 нм, что близко к значению 8,4 нм, полученному в случае облучения сапфира фуллеренами при плотности ионизации 41,4 кэВ/нм [4].

Диссипация энергии, локализованной в цилиндрическом объеме с радиусом несколько нм, как известно, сопровождается генерацией термоупругих напряжений, которые могут превышать предел прочности и должны существенно влиять на процессы дефектообразования в объеме и на поверхности облучаемого материала [10,

11]. Оценим уровень напряжений, возникающих в зоне термического пика, создаваемого одиночным ионом висмута, предполагая распределение тепловой энергии в треке гауссовским:

$$\varepsilon(r) = [(dE/dx)/\pi R_C^2] \exp(-\frac{r^2}{R_C^2}), \quad (1)$$

здесь  $R_C$  – эффективный радиус трека. Время перехода кинетической энергии ионов в энергию тепловых колебаний решетки  $10^{-12}$  -  $10^{-13}$  с не превышает характерного времени действия импульса напряжений  $2R_C/s \geq 10^{-12}$  с, где  $s$  – скорость звука. Поэтому можно считать, что источник тепла действует мгновенно в момент времени  $t=0$ , т.е.  $\partial\varepsilon/\partial t = \varepsilon(r)\delta(t)$ . Здесь  $\varepsilon(r,t)$  – плотность поглощенной энергии к моменту  $t$ ;  $\delta(t)$  – дельта-функция Дирака. Для расчета используем приведенные в [10] уравнения для компонент тензора напряжений в треке заряженной частицы. Можно показать, что при  $r > R_C$  величина радиального растягивающего напряжения определяется выражением

$$\sigma_{rr} \approx \frac{\Gamma}{\pi^{3/2} R_C^2} \frac{dE}{dx} \alpha\left(\frac{r}{R_C}, \frac{st}{R_C}\right), \quad (2)$$

где  $\Gamma$  – параметр Грюнайзена,  $\alpha$  – функция, имеющая вид биполярного импульса, распространяющегося со скоростью звука и затухающего с расстоянием как  $r^{-1/2}$ . График зависимости  $\alpha$  от времени при  $r = 5R_C$  представлен на рис. 4. Нельзя исключать, что форма хиллоков, приведенная на рис. 3,б, определяется действием импульса термоупругих напряжений.

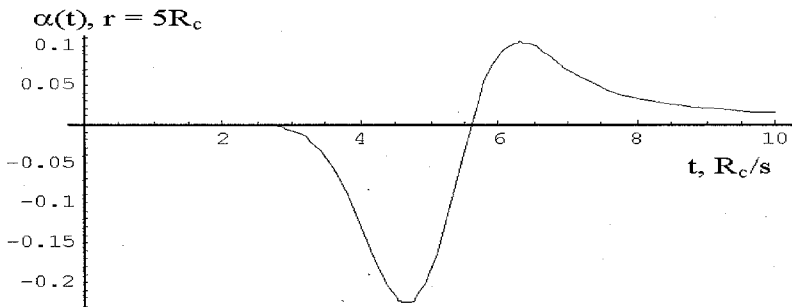


Рис.4. График зависимости функции  $\alpha$  от времени при  $r = 5R_C$  (форма радиальной составляющей импульса термоупругих напряжений)



Принимая  $\Gamma = 1,4$ ,  $(dE/dx)_{\text{ion}} = 35$  кэВ/нм,  $R_C = 3$  нм, получим, что максимальное значение на расстоянии 15 нм от оси трека будет составлять 40 ГПа. Для сравнения - приводимые в литературе значения макроскопической прочности на сжатие для сапфира составляют 0,3 - 2 ГПа [12]. При таких уровнях термоупругих напряжений линейные уравнения для компонент тензора напряжений скорее всего уже неприменимы и их можно использовать только для самой грубой оценки. Тем не менее можно сделать вывод о том, что возникающие при нашем уровне ионизационных потерь энергии термоупругие напряжения могут вносить значительный вклад в образование радиационных дефектов на поверхности и разрушение кристаллической структуры мишени даже на расстояниях, намного превышающих размер области термического пика. Кроме этого, при  $(dE/dx)_{\text{ion}} = 40-41$  кэВ/нм необходимо принимать во внимание, что возбуждаемый импульс не является чисто термоупругим, поскольку в нем должна содержаться добавка, связанная с изменением объема вещества за счет фазового превращения. Как показано в [11], акустический импульс, возбуждаемый частицами, стимулирующими фазовый переход, может на порядок и более превышать значения, даваемые линейной термоакустической теорией.

Следует отметить, что предположение о гауссовском распределении тепловой энергии в треке также является весьма упрощенным. Для того чтобы получить более точную оценку профиля распределения тепловой энергии в решетке и размера области, в которой происходит плавление и последующая аморфизация, необходимо более детальное рассмотрение происходящих процессов теплопередачи. В стандартной модели термического пика в металлах рассматривают двухступенчатый процесс нагрева решетки: термализация выделенной энергии в электронной подсистеме и передача этой энергии решетке за счет электрон-фононного взаимодействия. Для этого используется система нелинейных дифференциальных уравнений, в которой параметрами являются теплоемкость и теплопроводность электронной и решеточной подсистем, коэффициент электрон-фононного взаимодействия и энергия, переданная электронной подсистеме за время, гораздо меньшее характерного времени термализации [8].

Поскольку в диэлектриках механизм передачи тепла от электронов решетке отличается от теплопередачи в металлах, то параметры, описывающие релаксацию энергии в электронной подсистеме и передачу энергии решетке, нельзя определить

таким же образом, как и для металлов. Если в металлах перенос тепла свободными электронами в значительной степени происходит за счет замещения горячих электронов в области возбуждения холодными периферийными электронами, то в изоляторах свободные электроны вне возбужденной области отсутствуют. В работах [8,12] предложена упрощенная модель термического пика для изоляторов, в которой все параметры электронной подсистемы принимаются не зависящими от температуры. Главным параметром в данной модели является средняя длина свободного пробега электрона  $\lambda = \sqrt{D\tau}$ , где  $D$  - коэффициент тепловой диффузии горячих электронов, а  $\tau$  - время электрон-фононной релаксации. Полученная из экспериментальных данных зависимость радиуса латентного трека (максимальное расстояние от оси трека, на котором происходит плавление) от  $(dE/dx)_{\text{ion}}$  дает возможность найти длину свободного пробега электрона. Для определения параметра  $\lambda$  необходима конкретизация пороговой энергии, начиная с которой происходит образование латентных треков в сапфире. По данным настоящей работы, это значение находится в интервале 27-35 кэВ/нм.

### **Заключение**

Облучение ионами висмута с энергией выше 269 МэВ приводит к появлению на поверхности монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  радиационных дефектов, ассоциируемых с неупругими потерями энергии. Морфология дефектов зависит от уровня ионизационных потерь энергии вблизи поверхности. При  $(dE/dx)_{\text{ion}} = 40\text{-}41$  кэВ/нм дефекты имеют вид конических хиллоков, наиболее вероятной причиной образования которых является формирование в области трека аморфной фазы с плотностью меньшей, чем плотность кристаллической решетки. Возникающие в области трека высокие термоупругие напряжения также могут оказывать значительное влияние на формирование дефектов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 00-02-16559.

## Литература

1. B.Canut, S.M.M.Ramos, P.Thevenard, N.Moncoffre, A.Benyagoub, G.Marest, A.Meftah, M.Toulemonde, F.Studer. Nucl. Instr. and Meth. B, **80/81**, 1114 (1993).
2. B.Canut, A.Benyagoub, G.Marest, A.Meftah, N.Moncoffre, S.M.M.Ramos, F.Studer, P.Thevenard, M.Toulemonde. Phys. Rev. **B51**, 18, 12194 (1995).
3. S.M.M.Ramos, N.Bonardi, B.Canut. Phys. Rev. **B51**, 1, 189 (1998).
4. S.M.M. Ramos, N.Bonardi, B.Canut, S.Bouffard, S.Della-Negra. Nucl. Instr. and Meth., **B143**, 319 (1998).
5. D.L.Zagorski, V.A.Skuratov, A.E.Efimov, V.A.Kluev, Yu.P.Toporov, B.V.Mchedlishvili. In: Book of Abstracts of 20th International Conference on Nuclear Tracks in Solids. August 28 - September 1, 2000, Portoroz, Slovenia, p.113, to be published in "Radiation Measurements".
6. V.A.Skuratov, A.Illes, Z.Illes, K.Bodnar, A.Yu.Didyk, A.V.Arkipov, K.Havancsak. JINR Communication **E13-99-161**, Dubna, (1999).
7. R.L.Fleisher, P.B.Price, R.M.Walker. Nuclear Tracks in Solids, University of California Press, Berkeley (1975).
8. M.Toulemonde, C.Dufour, E.Paumier. Phys. Rev. **B46**, 22, 14362 (1998).
9. A.Audouard, R.Mamy, M. Toulemonde, G.Szenes, L.Thome. Nucl. Instr. Meth. **B146**, 217(1998).
10. А.А.Давыдов, А.И.Калиниченко. Атом. энергия, **53**, 3, 186 (1982).
11. А.И.Калиниченко, В.Т.Лазурик. В сб.: Радиационная акустика. Отв. ред. Л.М.Лямшев, М.: Наука, 27 (1987).
12. A.Meftah, F. Brisard, J.M.Constantini, E.Dooryhee, M.Hagi-Ali, M.Hervieu, J.P.Stoquert, F.Studer, M. Toulemonde. Phys. Rev. **B49**, 18, 12457 (1994).

---

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 марта 2001 года.

Скуратов В.А., Ефимов А.Е., Загорский Д.Л.  
Модификация поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
высокоэнергетическими ионами висмута

P14-2001-47

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследована поверхность монокристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , облученных ионами Bi с энергиями 710, 557, 269 и 151 МэВ. Установлена зависимость формы радиационных дефектов, вызываемых отдельными ионами от уровня ионизационных потерь энергии. Пороговое значение плотности ионизации, с которого наблюдается изменение топографии поверхности, лежит в интервале 27–35 кэВ/нм. Рассмотрены возможные механизмы образования дефектов в модели термического пика — фазовый переход и генерация термоупругих напряжений в области трека высокоэнергетических ионов.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2001

Перевод авторов

Skuratov V.A., Efimov A.E., Zagorski D.L.  
Surface Modification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
with High Energy Bismuth Ions

P14-2001-47

The surface modification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  single crystals irradiated with 710, 557, 269 and 151 MeV Bi ions has been studied by using atomic force microscopy (AFM). The dependence of radiation damage form on level of ionizing energy loss was found. The threshold ionizing density required to enhance the changes in the surface topography is in the range of 27–35 keV/nm. The possible mechanisms of surface damage formation on the base of thermal-spike model — phase transition and generation of thermoelastic stresses in high energy ion track range are considered.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2001

Редактор Е.Ю.Шаталова. Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 18.04.2001

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. листов 1,23

Тираж 290. Заказ 52612. Цена 1 р. 48 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
Дубна Московской области