

## Модификация поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3$ высокоэнергетическими ионами висмута

© В.А. Скуратов, А.Е. Ефимов, Д.Л. Загорский

Объединенный институт ядерных исследований,  
141980 Дубна, Московская обл., Россия

E-mail: skuratov@cv.jinr.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2001 г.)

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

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

Одним из результатов облучения высокоэнергетическими тяжелыми ионами может быть образование на поверхности твердых тел специфических радиационных повреждений, связываемых с воздействием отдельных ионов. Эти повреждения наблюдаются начиная с некоторого порогового уровня ионизационных потерь энергии  $(dE/dx)_{\text{ion}}$  и в зависимости от условий облучения и типа материала представляют собой кратеры или пирамидки (англ. hillock) 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 MeV, в условиях высокого и сверхвысокого (больше 10 keV/nm) уровня ионизационных потерь энергии и высокого темпа генерации радиационных дефектов. В частности, значительный интерес представляет изучение топографии поверхности и микроструктуры ряда керамик и оксидов — материалов, перспективных в качестве инертных разбавителей (матриц) ядерного топлива, таких как  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , облученных тяжелыми ионами с энергиями выше 1 MeV/nucleon, для моделирования воздействия продуктов деления актинидов.

Среди перечисленных выше материалов наиболее широко применяемыми или перспективными для применения в различных ядерно-энергетических установках является  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $(dE/dx)_{\text{ion}} = 21 \text{ keV/nm}$ , начиная с которого

образование как точечных, так и протяженных радиационных дефектов может быть связано с неупругими потерями энергии, была сделана в работе [2] на основе анализа экспериментальных данных, полученных методом обратного резерфордовского рассеяния для монокристаллов сапфира, облученных ионами урана с энергиями 115–809 MeV. Продолжением работ [1,2] было обнаружение латентных треков в сапфире после облучения фуллеренами с энергией 20 MeV [3,4]. Прямые электронно-микроскопические наблюдения структуры впервые позволили определить диаметр трека, равный 13 nm при данном уровне ионизационных потерь энергии 76.2 keV/nm. В работе [4] было также проведено исследование топографии поверхности сапфира, облученного фуллеренами с энергией 30 MeV, методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), показавшее, что каждому латентному треку на поверхности образца соответствует пирамидка диаметром порядка 20 nm и высотой  $4.5 \pm 0.5 \text{ nm}$ . Обнаруженная корреляция между структурными изменениями в объеме и на поверхности облученных кристаллов представляется весьма интересной, поскольку 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  различной ориентации, подвергнутых облучению ионами висмута с энергиями 160–710 MeV. Целью настоящей работы является продолжение исследований методом АСМ структурных модификаций поверхности монокристаллов сапфира, облученных высокоэнергетическими ионами висмута.

Условия облучения монокристаллов сапфира

Толщина поглотителя, $\mu\text{m}$	Энергия ионов висмута, MeV	$(dE/dx)_{\text{ion}}$ , keV/nm	$(dE/dx)_{\text{el}}$ , keV/nm
0	710	41	0.08
6	557	40	0.12
18	269	35	0.19
24	151	27	0.35
36			

## 1. Методика эксперимента

Облучение высокоэнергетическими ионами висмута проводилось на канале для прикладных исследований циклотрона У-400 ЛЯР ОИЯИ [6]. Монокристаллы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с ориентациями (с)  $\{0001\}$ , (m)  $\{10\bar{1}0\}$  и (a)  $\{11\bar{2}0\}$  в виде пластинок размером  $20 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$  крепились с помощью тепло- и электропроводящего углеродного клея к держателю мишени, охлаждаемому водой. Для исключения перегрева облучаемых мишеней плотность потока ионов составляла  $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . При таком режиме облучения тепловая мощность, вносимая ионным пучком, не превышала десятых долей W. Параметры облучения, такие как энергия ионов, удельные ионизационные потери и потери на упругое рассеяние в приповерхностном слое мишени (расчет по программе SRIM 2000), приведены в таблице. 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 значений флюенса  $10^{10} \text{ ion/cm}^2$ . Однородное распределение пучка по поверхности облучаемых мишеней достигалось сканированием пучка в вертикальном и горизонтальном направлениях.

АСМ-исследование облученных образцов было выполнено на микроскопе SOLVER P47-SPM-MDT производства NT-MDT (НИИФП им. Ф.В. Лукина, Зеленоград). Изучение топографии поверхности проводилось в резонансном режиме при частоте колебаний зонда  $350 \pm 50 \text{ kHz}$ , причем приборные параметры измерения, такие как свободная и рабочая амплитуда колебаний зонда, 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.

## 2. Результаты и обсуждение

Анализ результатов АСМ-исследований показал, что облучение ионами висмута с энергиями 710, 557 и 269 MeV приводит к появлению на поверхности монокристаллов сапфира индивидуальных дефектов, в то время как при энергии ионов 151 MeV и менее изменений на поверхности обнаружено не было. При этом плотность

наблюдаемых дефектов в пределах точности измерений, составляющей  $\pm 10\%$ , соответствует флюенсу ионов, равному  $10^{10} \text{ ion/cm}^2$ . Как было установлено, форма дефектов качественно зависит от уровня ионизационных потерь энергии ионов вблизи поверхности, и в меньшей степени от кристаллографической ориентации образцов, однако можно отметить, что наиболее значительные изменения поверхности наблюдались на образцах m-ориентации.

Дефекты, наблюдаемые на поверхности образца m-ориентации, облученного ионами висмута с энергией 710 MeV ( $(dE/dx)_{\text{ion}} = 41 \text{ keV/nm}$ ), представляют собой пирамидки с диаметром основания порядка 15 nm и средней высотой 2 nm, окруженные внешним кольцом — "бортиком" высотой порядка 1 nm и диаметром около 27 nm (рис. 1, 2, a). Практически такую же форму и размеры имеют дефекты, вызванные ионами с энергией 557 MeV, имеющими примерно такой же уровень ионизационных потерь энергии (40 keV/nm).

При меньшей энергии ионов (269 MeV,  $(dE/dx)_{\text{ion}} = 35 \text{ keV/nm}$ ) наблюдается другой тип дефектов — пирамидки высотой порядка 1 nm и средним диаметром основания 22 nm, имеющие небольшое углубление в центре диаметром около 5 nm и глубиной порядка 0.7 nm (см. рис. 2, b).

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 таблицы, 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 элек-

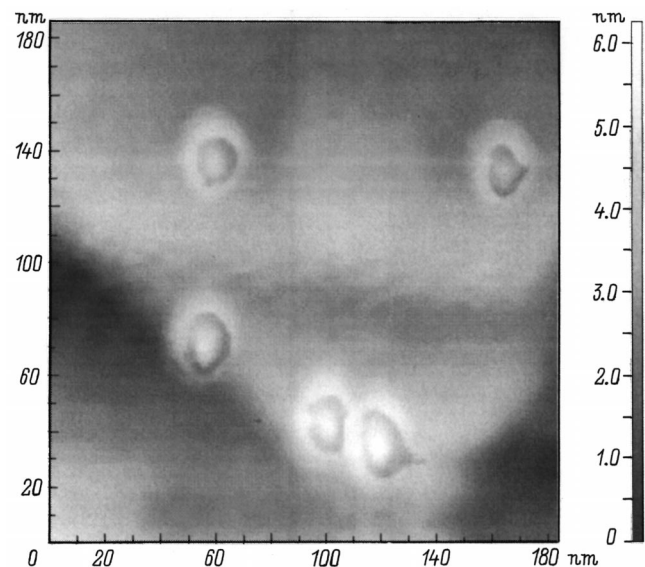
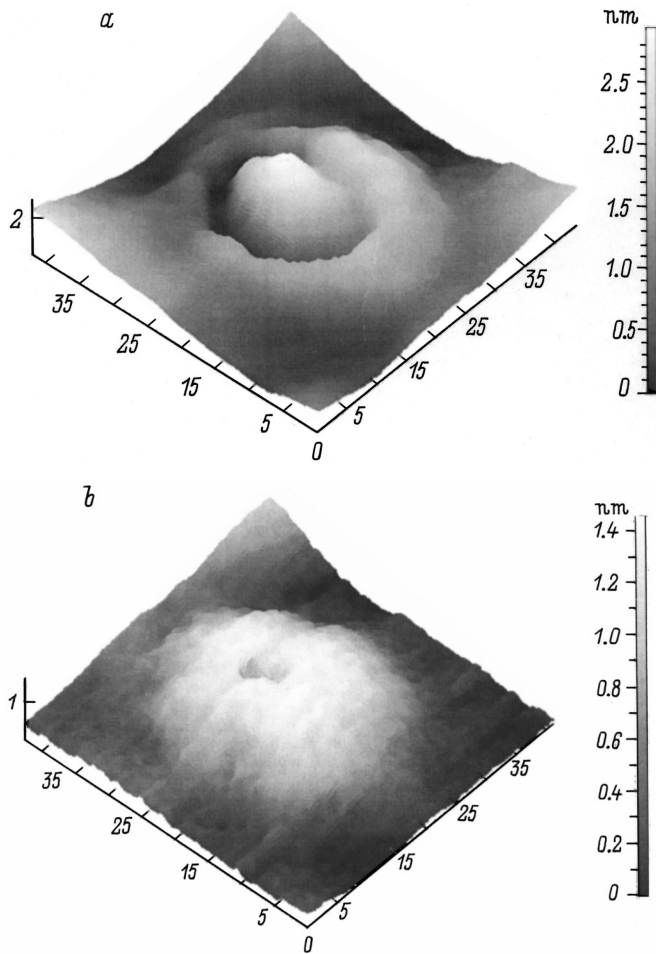
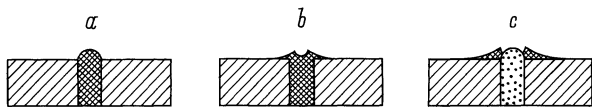


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности сапфира, облученной ионами  $\text{Bi}$  с энергией 710 MeV. Размер изображения  $180 \times 180 \text{ nm}$ .



**Рис. 2.** Трехмерное АСМ-изображение поверхностных дефектов, вызванных ионами  $\text{Bi}$  с энергией 710 (а) и 269 MeV (b). Размеры изображений  $40 \times 40$  nm.



**Рис. 3.** Схема образования наблюдаемых поверхностных дефектов вследствие локального плавления (а, b) и последующей аморфизации (с) материала мишени в треке иона.

тронов, латентных треков, используются две основные модели: ионно-взрывного пика и термического пика, подробно рассмотренные в [7,8]. В первом случае предполагается, что тяжелая заряженная частица создает вдоль своей траектории цилиндрическую зону ионизированных 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,  $T_{\text{melt}}$  и с последующим фазовым превращением (аморфизации и 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  $35 > (dE/dx)_{\text{ion}} > 27$  keV/nm температура уже превышает  $T_{\text{melt}}$ , 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, b происходят на адиабатической стадии, т. е. в период времени, когда теплота не успевает отводиться от места выделения. Другими возможными причинами образования кратера могут быть испарения атомов из центральной, наиболее перегретой, части расплава и разрыв поверхности уже во время остывания.

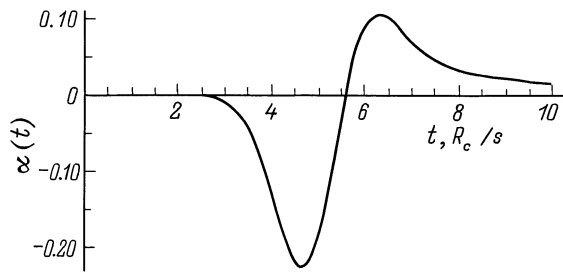
Топография дефектов, регистрируемых при плотности ионизации 40–41 keV/nm, дает основание связать их образование с формированием аморфной фазы с меньшей плотностью, чем плотность кристалла. Вследствие этого возникает разность объемов, которая, как предполагается, способствует "выдавливанию" лишнего объема на поверхность (рис. 3, с). Подобная интерпретация использовалась ранее в некоторых работах (см., например, [4]) для объяснения образования пирамидок на поверхности сапфира, облученного фуллеренами.

Сравнительный анализ экспериментальных данных, полученных методами АСМ и просвечивающей электронной микроскопии, позволил установить корреляцию между поперечными размерами пирамидок и латентных треков в объеме материала. Согласно [9], диаметр трека приблизительно равен диаметру пирамидок, 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 MeV, составляет  $D \approx 7$  nm, что близко к значению  $D = 8.4$  nm, полученному в случае облучения сапфира фуллеренами при плотности ионизации, равной 41.4 keV/nm [4].

Диссипация энергии, локализованной в цилиндрическом объеме с радиусом несколько нанометров, 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

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

где  $R_C$  — эффективный радиус трека. Время перехода кинетической энергии ионов в энергию тепловых колебаний решетки ( $10^{-12}$ – $10^{-13}$  s) не превышает



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

характерного времени действия импульса напряжений  $2R_C/s \geq 10^{-12}$  s, 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 Грюнрайзена,  $\alpha$  — 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 пирамидок, приведенная на рис. 3, *b*, определяется действием импульса термоупругих напряжений.

Принимая  $\Gamma=1.4$ ,  $(dE/dx)_{\text{ion}}=35$  keV/nm,  $R_C=3$  nm, получим максимальное значение на расстоянии 15 nm от оси трека, равное 40 GPa. Для сравнения приводимые в литературе значения макроскопической прочности на сжатие для сапфира составляют 0.3–2 GPa [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  $(dE/dx)_{\text{ion}} = 40\text{--}41$  keV/nm необходимо принимать во внимание то, что возбуждаемый импульс не является чисто термоупругим, поскольку в нем должна содержаться добавка, связанная с изменением объема вещества  $\Delta V_q$  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 изучение происходящих процессов теплоотдачи. 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, параметры, описывающие релаксацию энергии в электронной подсистеме и передачу энергии решетке, нельзя определить таким же образом, как 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 keV/nm.

Таким образом, облучение ионами висулута с энергией выше 269 MeV приводит к появлению на поверхности монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  радиационных дефектов, связываемых с неупругими потерями энергии. Морфология дефектов зависит от уровня ионизационных потерь энергии вблизи поверхности. При  $(dE/dx)_{\text{ion}} = 40\text{--}41$  keV/nm дефекты имеют вид конических пирамидок, 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.

## Список литературы

- [1] B. Canut, S.M.M. Ramos, P. Thevenard, N. Moncoffre, A. Benyagoub, G. Marest, A. Meftah, M. Toulemonde, F. Studer. Nucl. Instr. Meth. **B80/81**, 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, 12 194 (1995).
- [3] S.M.M. Ramos, N. Bonardi, B. Canut. Phys. Rev. **B57**, 1, 189 (1998).
- [4] S.M.M. Ramos, N. Bonardi, B. Canut, S. Bouffard, S. Della-Negra. Nucl. Instr. Meth. **B143**, 319 (1998).
- [5] D.L. Zagorski, V.A. Skuratov, A.E. Efimov, V.A. Kluev, Yu.P. Toporov, B.V. Mchedlishvili. 20th Int. Conf. on Nuclear Tracks in Solids. Portoroz, Slovenia (August 28–September 1, 2000). Book of Abstracts. P. 113 (to be published in Radiation Measurements).
- [6] V.A. Skuratov, A. Illes, Z. Illes, K. Bodnar, A.Yu. Didyk, A.V. Arkhipov, K. Havancsak. JINR Commun. (Dubna) **E13-99-161**, 8 (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, 14 362 (1992).
- [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. Наука, М. (1987). С. 27.
- [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, 12 457 (1994).