

# TRACK FORMATION IN CRYSTALS BY HIGH-ENERGY ION BEAMS

F. F. KOMAROV

*The influence of various effects inherent to the high-energy ion bombardment of crystals on the latent track formation is considered. The relaxation of strong electron excitation which occurs under irradiation of materials by energetic ions is the main parameter which defines the nature of track regions. The future applications of tracks in the nanoelectronics and other fields are discussed.*

**Рассматривается влияние высокоэнергетического ионного облучения кристаллов на формирование скрытых треков. Релаксация сильных электронных возбуждений, которые создаются при облучении материалов быстрыми ионами, является главным параметром, определяющим природу трековых областей. Обсуждаются возможные применения треков в нанoeлектронике и других сферах промышленного производства.**

# ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕКОВ В КРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

Ф. Ф. КОМАРОВ

Белорусский государственный университет, Минск

## ВВЕДЕНИЕ

Для быстрых ионов с кинетической энергией  $E \geq 1$  МэВ/а.е.м. (а.е.м. — атомная единица массы) интенсивность передачи энергии в электронную подсистему кристалла в  $10^3$ – $10^4$  раза выше, чем в ядерную подсистему (на прямое смещение атомов из узлов кристаллической решетки). Потери энергии  $\Delta E$  тяжелым ионом на единицу длины  $\Delta x$  в кристалле могут составлять несколько десятков кэВ/нм (например, для иона массы  $M \approx 100$  а.е.м. при энергии  $E \approx 1$  МэВ/а.е.м.  $\Delta E/\Delta x = 20$ – $30$  кэВ/нм). Выделение высокой энергии в электронную подсистему усиливает роль электронных возбуждений в генерации дефектов структуры и интенсивное неупругое распыление материала и вызывает специфические эффекты, такие, как формирование скрытых треков, локальное плавление, аморфизация, образование необычных твердых фаз (фазы высокого давления и фуллерены), генерация ударных волн и разрушение материала. Наиболее важным результатом прохождения в твердом теле высокоэнергетического иона является формирование специфического вытянутого вдоль траектории иона макродефекта — скрытого трека.

Первые скрытые треки наблюдали уже в 1959 году Е.С. Силк и Р.С. Барнес в слюде методом электронной микроскопии. П.Б. Прайс и Р.М. Уолкер использовали химическое травление и оптическую микроскопию для детектирования треков, создаваемых в слюде осколками деления ядер. Позже морфологию треков исследовали методом прямой электронной микроскопии высокого разрешения, которая выявила сферические, прерывистые или непрерывные цилиндрические области.

В последние десятилетия исследованы новые классы материалов, такие, как магнитные изоляторы  $Y_3Fe_5O_{12}$ ,  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ , высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП)  $YBa_2Cu_3O_7$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  и некоторые металлические сплавы, для которых характерно также образование треков быстрыми ионами. Изучению этой проблемы уделяют большое внимание все крупнейшие ускорительные центры мира: GANIL (Каен, Франция), UNILAC (Дармштадт, Германия), У-300 (Дубна,

Россия) и TASCC (Чок-Риверские ядерные лаборатории, Канада).

Показано, что цилиндрические трековые области в ВТСП-материалах вызывают увеличение критических токов при высокой температуре и высоких магнитных полях на порядок величины и более. Этот полезный эффект можно понять как следствие эффективного пиннинга (связывания) магнитных силовых линий цилиндрическими (колоннообразными) дефектами структуры.

## ПРИРОДА ТРЕКОВ И РЕЛАКСАЦИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Природа треков зависит от типа твердого тела. В случае изоляторов, таких, как диэлектрические и магнитные изоляторы, а также ВТСП-керамик и некоторых проводящих сплавов (например, сплав Ni–Zr) треки состоят из аморфного материала.

В металлах для объяснения характеристик наблюдаемых областей привлекают механизм кластеризации точечных дефектов в результате термически активируемой миграции их из-за атермических процессов, происходящих в хвосте движущегося быстрого иона. Получено достаточно много экспериментальных данных, выявивших влияние сильных электронных возбуждений на изменение дефектов структуры, созданных за счет упругих ядерных столкновений ионов с атомами металла. Более того, наблюдаемые эффекты очень сложны, поскольку в некоторых металлах и сплавах, таких, как Cu и Cu<sub>3</sub>Al, эффектов ионного облучения не обнаруживается вообще. В других материалах, таких, как Ni и Ni<sub>3</sub>Fe, электронные возбуждения вызывают частичный отжиг (устранение) дефектов, созданных ионами в упругих столкновениях с атомами кристалла. В третьей категории металлов, таких, как Ga, Fe, Co, Ti и Zr, наблюдается сильное увеличение концентрации создаваемых дефектов, если удельные потери энергии иона на электронные возбуждения  $\Delta E/\Delta x$  превышают определенную пороговую величину потерь энергии  $(\Delta E/\Delta x)_{thr}$ . Значение потерь энергии, выше которого генерация дефектов резко возрастает, составляет 5 кэВ/нм для сплава FeCo и  $\approx 40$  кэВ/нм для чистого железа.

Релаксация (рассасывание) сильных электронных возбуждений, создаваемых быстрыми ионами, является главным фактором, который определяет природу трековых областей. Во многих совершенных металлических кристаллах такая релаксация определяется электронной теплопроводностью. Тогда время электронного остывания возбужденной области

$$t_1 = \frac{R_0^2}{4K_{min}} \approx 10^{-15} \text{ с.}$$

Здесь  $R_0 \approx 1$  нм — диаметр цилиндрической возбужденной области,  $K$  — коэффициент электронной термодиффузии,  $K_{min} \approx 1$  см<sup>2</sup>/с.

Время остывания возбужденной области за счет взаимодействия электронов с фононами (квантами колебаний кристаллической решетки), то есть время электрон-фононной релаксации, как известно, составляет приблизительно  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  с. Следовательно, время электронного остывания в таких металлах много меньше, чем время электрон-фононного взаимодействия.

В табл. 1 приведены результаты расчетов радиуса трека  $R_c$ , температуры перегрева трековой области  $T_c$ , времени формирования трека (электрон-фононного взаимодействия  $t_{ei}$ ) и времени жизни возбужденной трековой области до полного остывания  $t_T$ . Данные табл. 1 позволяют объяснить отсутствие деструктивных треков в металлических мишенях с высокой электропроводностью (например, Cu, Al, Ag, Zn, Cu<sub>3</sub>Al) и совершенной структурой. Наоборот, нарушения кристаллической структуры могут наблюдаться в треках тяжелых ионов или осколков деления ядер, проходящих такие мишени, как Fe, Ti, Zr, Pb и U. В этом случае температура в треках превышает температуру плавления материала. За стадией плавления локальных цилиндрических областей следует стадия их сверхбыстрого охлаждения (заковки) с сохранением значительных концентраций дефектов структуры в перекристаллизованной области.

Тем не менее мы должны отметить, что такое описание процессов адекватно только для металлов с совершенной кристаллической структурой. Если кристалл содержит микродефекты, то сечение трека может быть описано характеристическими размерами элементов субструктуры, таких, как зерна в поликристаллической мишени или межфазные границы (если их размер меньше  $R_c$ ).

Многие экспериментальные результаты по эффективному неупругому распылению мелкозернистых металлических мишеней, а также изолирующих материалов при ионном облучении подтверждают эту идею. Если повышенная энергия электронной подсистемы заключена в специфическом районе кристалла, то может происходить локальный разогрев микрообласти или даже разрушение облучаемой ионами мишени.

В изоляторах свободные электроны отсутствуют вне возбужденной области. На границе возбужденной

**Таблица 1.** Зависимость радиуса трека  $R_c$ , температуры перегрева  $T_c$ , времени формирования трека  $t_{ei}$  и времени жизни  $t_T$  для треков, создаваемых осколками деления ядер (легкая группа) в ряде металлов

Металл	$R_c$ , $10^{-6}$ см	$T_c$ , °C	$t_{ei}$ , $10^{-12}$ с	$t_T$ , $10^{-12}$ с
Cu	8,0	25	0,3	65
Al	2,5	130	0,06	7,5
Zn	2,3	300	0,1	13
Pb	1,6	1300	0,2	11
Fe	0,5	6000	0,06	1

области образуется двойной электрический слой. Электрическое поле на этой границе предохраняет электроны от ухода их из возбужденной области. Следовательно, атомы решетки в этой области получают энергию, достаточную для расплавления определенной области в кристалле. В диэлектриках (гипс, слюда, алмаз) радиус энергетического трека может составлять 1–10 нм. Соответствующий перегрев с  $T > 10^4$  К будет вызывать кипение и химическое разложение среды в треках, а также генерацию мощных механических импульсов. Для большинства материалов при описании трекообразования может быть использована модель “термического пика”. Процесс должен проходить через две основные стадии. Первая стадия включает диссипацию энергии первичными и вторичными электронами и обмен энергией посредством электрон-электронных столкновений, происходящий за  $10^{-16}$ – $10^{-13}$  с. Вторая стадия — когда начнется движение атомов за счет электрон-фононного взаимодействия (столкновений) в течение нескольких дебаевских периодов:  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  с, при этом создается высокая плотность неравновесных дефектов, подвергающихся затем закалке (консервации в решетке после остывания и затвердевания).

Освобождение запасенной энергии через термически активируемые процессы восстановления и рекристаллизации происходит на третьей стадии. В зависимости от типа твердого тела, структурных и термофизических характеристик материала затвердевшие трековые области оказываются в аморфном, кристаллическом с дефектами или бездефектном кристаллическом состоянии.

Для высоких интегральных доз облучения  $D \approx 5 \times 10^{13}$ – $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> (учитывая размер трека) в процессе бомбардировки кристаллов высокоэнергетическими ионами может формироваться захороненный на глубине слой или слой, начинающийся от поверхности до определенной глубины в кристалле и состоящий из аморфного материала. Этот эффект наблюдался при ионном облучении полупроводниковых кристаллов: InP и U<sub>3</sub>Si. Перекрывание сечения образцов треками, состоящими из аморфной фазы, может объяснить наблюдаемое явление формирования сплошных аморфных слоев на (в) кристаллической матрице.

### МОРФОЛОГИЯ ТРЕКОВ И ПОРОГОВЫЕ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕКОВ

Для того чтобы определить корреляции в эффективности образования нарушений структуры и морфологии, необходимы прямые наблюдения дефектов. Электронная микроскопия высокого разрешения (наблюдаются отдельные атомы кристаллической решетки) позволила провести систематические исследования дефектов, создаваемых быстрыми ионами. Рассмотрим общие характеристики таких дефектных образований, характерных для многих типов твердых тел, на примере магнитных изолято-

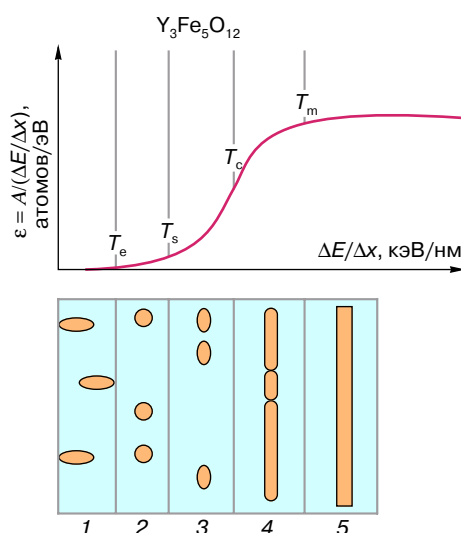
ров. С. Хоуперт с сотрудниками и Ф. Студер с сотрудниками выполнили систематические исследования трекообразования в таких материалах. Пять специфических областей могут быть выделены на основании этих наблюдений (рис. 1) в зависимости от величины энергии  $\Delta E/\Delta x$ , выделяемой быстрым ионом в электронную подсистему кристалла.

1. Область I характеризует дефекты, создаваемые только за счет ядерных столкновений (прямое смещение атомов из узлов решетки). Сечение аморфизации  $A$  для высокоэнергетических ионов будет порядка  $10^{-18}$ – $10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Если представить эффективность создания нарушений структуры  $\epsilon$  как отношение  $\epsilon = A/(\Delta E/\Delta x)$ , то форму кривой  $\epsilon$  как функцию  $\Delta E/\Delta x$  можно обсуждать в качестве закона аморфизации рассматриваемого материала. Выход кривой на насыщение (рис. 1, верхняя часть), изображенной для иттриевого граната Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, характеризуется пороговыми потерями энергии  $T_s$  ( $T_s = 8$  кэВ/нм), выше которых эффективность дефектообразования резко возрастает, а насыщение достигается при потерях энергии выше 22 кэВ/нм.

2. Для  $T_e \leq \Delta E/\Delta x \leq T_s$  нарушения, создаваемые за счет неупругих (электронных) столкновений, преобладают над вкладом в общие нарушения ядерных упругих столкновений. Морфология дефектов тогда является сферической. Значения  $A$  изменяются от  $10^{-16}$  до  $10^{-14}$  см<sup>2</sup>.

3. Для  $T_s \leq \Delta E/\Delta x \leq T_c$  перколяция (слияние) вытянутых сферических дефектов приводит к созданию прерывистых цилиндрических треков. Тогда  $A$  изменяется от  $10^{-14}$  до  $10^{-13}$  см<sup>2</sup>.

4. В промежутке между  $T_c$  и  $T_m$  цилиндрические дефекты становятся непрерывными, но нарушения



**Рис. 1.** Общие характеристики формирования треков, наблюдавшиеся в магнитных изоляторах. В верхней части рисунка изображена эволюция эффективности дефектообразования как функция  $\Delta E/\Delta x$

внутри этих цилиндров негомогенны ( $1 \cdot 10^{-13} < A < 3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ ).

5. Для  $\Delta E/\Delta x > T_m$  дефекты имеют цилиндрическую форму и гомогенны внутри цилиндра ( $A \geq 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ ). Значения  $T_i$ ,  $i = e, s, c, m$ , зависят от специфики материала, в то время как сечение аморфизации  $A$  имеет то же значение для всех материалов в различных указанных районах.

В случае формирования аморфных областей в  $Y_3Fe_5O_{12}$  соответствующие значения  $T_i$  суть  $T_s = 8 \text{ кэВ/нм}$ ,  $T_c = 15 \text{ кэВ/нм}$ ,  $T_m = 22 \text{ кэВ}$ , в то время как  $T_e$  неизвестно. Пороговые потери энергии ( $T_s$ ), при которых появляются трековые вытянутые дефекты, равны  $10 \text{ кэВ/нм}$  для  $BaFe_{12}O_{10}$ ,  $14 \text{ кэВ/нм}$  для  $NiFe_2O_4$ ;  $T_s \approx 19 \text{ кэВ/нм}$ , а  $T_c \approx 30 \text{ кэВ/нм}$  для  $YBaCu_3O_7$ .

Диаметр треков зависит от величины  $\Delta E/\Delta x$ , а при одинаковых  $\Delta E/\Delta x$  он больше для ионов, движущихся с меньшей скоростью (более тяжелых ионов).

Во многих экспериментах наблюдалось значительное уменьшение атомной плотности в центральной части трека. Например, в цирконе атомная плотность внутри треков, создаваемых ионами  $Pb^{+}$  с энергией  $14 \text{ МэВ/а.е.м.}$ , составляла около 10% от плотности атомов в необлученном кристалле. В кристаллах гипса формируются практически пустые трековые каналы при облучении кристаллов ионами  $He^{+}$  с  $E = 1 \text{ МэВ/а.е.м.}$  В кристаллах  $YBa_2Cu_3O_7$  трековые области, формируемые ионами  $Au^{+}$  с  $E = 1 \text{ ГэВ}$  ( $10^9 \text{ эВ}$ ), характеризуются плотностью атомов, составляющей только 20% от характерной для матрицы.

В соответствии с этими результатами можно представить трек как цилиндрическую полость или многовакансионное ядро, окруженное оболочкой, содержащей повышенное количество междоузельных атомов. Кристаллическая оболочка, окружающая трек иона, подвергается сильным сжимающим напряжениям.

Наблюдаемая геометрия треков благоприятна для формирования твердых фуллеренов в облученных углеродсодержащих материалах (алмаз, графит, полимеры). Образование фуллеренов типа “bucky-ball” недавно зарегистрировано Л.М. Чаддертоном с сотрудниками в экспериментах по облучению графита быстрыми тяжелыми ионами.

## ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Процесс формирования скрытых треков, сопровождаемый кратковременным химическим травлением, используется на практике для создания фильтров на основе полимерных материалов с микронными и субмикронными размерами пор для химической, медицинской и биологической промышленности.

Однако специфическая структура трековых областей позволяет прогнозировать широкие горизонты их применения и в других производственных сферах в XXI веке.

Полые или почти пустые трековые области легко заполняются атомами практически любого сорта за счет процесса трековой миграции атомов из поверхностного слоя. При этом коэффициент диффузии атомов вдоль канала треков на многие порядки превышает величину его для массивного материала. Учитывая, что диаметр каждого трека составляет от 1 до 10 нм, число таких областей на  $1 \text{ см}^2$  площади поверхности достигает  $10^{12}$  треков/ $\text{см}^2$ . Таким образом, плотность упаковки элементов в такой системе нанoeлектроники может достигать  $10^{12}$  элементов/ $\text{см}^2$  и более, то есть в  $10^3$  раз выше, чем предельно допустимая в настоящее время. Учитывая возможность туннелирования электронов через стенки соседних изолирующих каналов, можно ожидать создания новых классов приборов нанoeлектроники. Уникальные фотоэлектрические и проводящие свойства фуллеренов могут привести к появлению нового поколения электронных и оптоэлектронных наноразмерных приборов на основе графита, алмаза и полимеров.

Пластики как эффективные материалы для трекообразования уже в настоящее время используются в радиобиологической дозиметрии в качестве детекторов радиоактивного газа радона, вредного для человеческого здоровья. Такие детекторы особенно эффективны для контроля содержания радона в жилых помещениях путем накопления информации по методу техники треков с последующим химическим протравливанием материала детектора и простой оптической регистрацией треков. Исследования процесса выделения радона из земли на обширной площади по трековому методу позволяют прогнозировать крупные землетрясения.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Komarov F.F. Effects of Latent Tracks Formed by High-Energy Ion Implantation in Crystals // *Langmuir*. 1996. Vol. 12. P. 199.
2. Fletscher F. Technological Applications of Ion Tracks in Insulators // *MRS-Bull.* 1995. Vol. 20. P. 35.
3. Fink D., Klett R. Latent Ion Tracks in Polymers for Future Use in Nanoelectronics // *Braz. J. Phys.* 1995. Vol. 25. P. 54.

\* \* \*

Фадей Фадеевич Комаров, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физической электроники Белорусского государственного университета, вице-президент Физического общества Республики Беларусь. Область научных интересов – исследования в области физики взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, радиационной физики твердого тела, микроэлектроники, рентгеновской и гамма-оптики. Автор более 300 журнальных статей, восьми монографий, пять из которых переизданы в США, обладатель 38 патентов и авторских свидетельств на изобретения.