

В.А. Скуратов<sup>1</sup>, М.М. Сайфулин<sup>1,2</sup>, Г.М. Аралбаева<sup>3</sup>, Ж.Г. О'Коннелл<sup>4</sup>, А.Д. ван Вуурен<sup>4</sup>

Объединенный институт ядерных исследований им. Флерова, Дубна, Россия;  
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия;  
Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан;  
Столичный университет им. Нельсона Манделы, Порт Элизабет, Южная Африка  
(E-mail: agm\_555@mail.ru)

## Повреждение диоксида титана вблизи поверхности после облучения быстрыми тяжелыми ионами

Реакция материала на облучение быстрыми тяжелыми ионами простых оксидов, таких как  $\text{TiO}_2$ , заметно отличается вблизи поверхности кристалла, чем в объеме. В этой приповерхностной области толщиной несколько десятков нанометров материал обладает значительно более высокой чувствительностью к повреждениям. Повышенная чувствительность материала в этой области связана с близостью свободной поверхности и слабо зависит от электронного торможения. По крайней мере, для этих материалов предположение о цилиндрических латентных треках является неоднозначным и большое внимание следует уделить им при определении радиусов треков косвенными методами. Прямое наблюдение с помощью просвечивающей электронной микроскопии может также легко привести к сильной переоценке радиусов треков, когда применяются стандартные методы подготовки образца. Мы предполагаем, что пониженное внутреннее давление в кристалле в окрестности свободной поверхности действует как стимулирующий фактор для усиления чувствительности. Более низкое давление приводит к увеличению вероятности фазовых изменений из-за повышенных температур в ядре трека, и увеличение объема приводит к образованию хиллоков на поверхности кристалла.

*Ключевые слова:* хиллоки, латентные треки, быстрые тяжелые ионы, аморфизация, электронная микроскопия, потери энергии, радиус треков, пробег иона.

### 1 Введение

Наблюдение морфологии латентных треков быстрых тяжелых ионов (БТИ) осуществляется при помощи разнообразных методов, среди которых можно выделить просвечивающую электронную микроскопию, резерфордовское обратное рассеяние в режиме каналирования, мёссбауэровскую спектроскопию электронов конверсии, или малоугловое рассеяние рентгеновских лучей. Единственным методом, позволяющим непосредственно прямое наблюдение латентных треков, является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), в то время как все остальные методы считаются косвенными и основаны на предположении о том, что латентные треки непрерывны и по своей природе имеют цилиндрическую форму. Это предположение в значительной степени было подтверждено многочисленными наблюдениями латентных треков с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Однако поскольку для проведения наблюдений ПЭМ необходимо, чтобы пучок электронов был способен насквозь проходить через образец, толщина исследуемых материалов обычно составляет  $\sim 100$  нм или меньше. Это требование приводит к двум возможным ситуациям: 1) облучаются объёмные образцы и затем утоняются для проведения электронной микроскопии; 2) облучаются предварительно утоненные образцы. Морфология треков, полученная для этих двух режимов, предполагается идентичной, поэтому при сборе данных с целью выяснения общих тенденций в образовании повреждений БТИ не выделяется никаких различий между данными, полученными в результате экспериментов с различной подготовкой образцов. Довольно часто не сообщается точно, на какой глубине от облученной поверхности были получены данные для образцов ПЭМ в планарной геометрии.

Одним из таких примеров может быть работа [1], где представлены изображения латентных треков быстрых тяжелых ионов в  $\text{TiO}_2$ , полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в планарной геометрии. Данные этой работы свидетельствуют о том, что по своей природе треки являются аморфными, а их диаметр в пределах нескольких нанометров зависит от плотности ионизационных потерь энергии  $S_e$  (в интервале  $13,54\text{--}27,9$  кэВ·нм<sup>-1</sup>). Однако в этой работе мы продемонстрируем, что лишь несколько десятков нанометров ниже облученной поверхности  $\text{TiO}_2$  являются аморфными даже при значениях  $S_e$  выше  $40,1$  кэВ·нм<sup>-1</sup> для ионов  $\text{Bi}$  с энергией  $1$  ГэВ. Хотя авторы работы [1] не сообщают об этом в явном виде, можно догадаться из эксперимен-

тального описания, что они берут на пробу только область толщиной  $\sim 100$  нм вблизи поверхности, что и объясняет наблюдение аморфных треков. Этот факт ставит под сомнение общую справедливость предположения о наличии цилиндрического трека в  $\text{TiO}_2$  и аналогичных материалах, особенно применимо к косвенным методам, где проба берется относительно неглубоко от поверхности образца, таких как резерфордское обратное рассеяние в режиме каналирования. Для понимания механизма переноса энергии между БТИ и диэлектрическими кристаллами, помимо параметров латентных треков, важную роль также играет характеристика хиллоков на поверхности. Первое ПЭМ наблюдение хиллоков было проведено на кристаллах  $\text{CeO}_2$  в работе [2]. До этой работы хиллоки на поверхности характеризовались преимущественно с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) [3–7]. Этот метод имеет недостатки по сравнению с ПЭМ из-за артефактов, вызванных физическим размером кончика зонда и отсутствием возможности различать кристаллические и аморфные хиллоки. В этой работе мы используем иной подход по сравнению с работой [2] для подготовки ПЭМ образцов для наблюдения хиллоков. Сфокусированный ионный пучок (СИП), на котором основан наш метод, имеет преимущество в том, что он совместим как с массивными, так и предварительно утоненными образцами, хотя аморфное углеродное покрытие, используемое в методе СИП, во время ПЭМ наблюдений в некоторой степени уменьшает контраст решетки.

## 2 Эксперимент

Монокристаллы  $\text{TiO}_2$  (рутил) с ориентацией (110) были приобретены у компании MTI Corporation (США). Образцы облучались ионами Хе с энергией 167 МэВ ( $2 \times 10^{10}$  ион/см<sup>2</sup> –  $1 \times 10^{11}$  ион/см<sup>2</sup>) и ионами Вi с энергиями 700 МэВ ( $1 \times 10^{10}$  ион/см<sup>2</sup>), 1 ГэВ ( $1 \times 10^{10}$  ион/см<sup>2</sup>) и 2,4 ГэВ ( $2 \times 10^9$  ион/см<sup>2</sup>) на ускорителях ИЦ-100 и У400 в ЛЯР, ОИЯИ в Дубне (Россия) и циклотроне ДЦ-60 в Астане (Казахстан). Величина ионизационных потерь энергии при данных условиях облучения рассчитывалась при помощи кода SRIM 2008 [8]. Облучение во всех случаях проводилось при комнатной температуре. В экспериментах использовались как массивные, так и предварительно утоненные образцы. Подготовка ПЭМ образцов осуществлялась либо путем механической полировки, с последующей ионной полировкой пучком Аг, либо при помощи метода сфокусированного ионного пучка. Механически утоненные образцы полировались до 2 мкм, с последующей полировкой пучком ионов Аг на установке Gatan PIPS с энергией пучка на финальном этапе 500 эВ и углом падения 4° для того, чтобы снизить повреждения, вызванные ионами. Сфокусированным ионным пучком ламели изготавливались, используя FEI HeliosNanolab 650, с финальной полировкой ионами 500 эВ Ga. Для того чтобы защитить хиллоки на поверхности и части трека вблизи облученной поверхности, до того как осаждать основной защитный углеродный слой пучком ионов Ga, был осажден начальный защитный слой аморфного углерода при помощи электронного пучка с ускоряющим напряжением 1 кВ. Начальный углеродный слой, по меньшей мере, имел толщину  $\sim 100$  нм, что более чем в два раза превышает максимальный пробег ионов 30 keV Ga в аморфном углероде. Этот слой успешно защищает поверхность от повреждений ионами Ga, которые в противном случае уничтожили бы мелкие детали на поверхности. В большинстве случаев при изготовлении ПЭМ образцов методом сфокусированного ионного пучка используется защитный слой Pt, однако углерод имеет преимущество в том плане, что он имеет меньшую плотность (улучшает электронный просвет) и аморфную форму (снижает нежелательный дифракционный контраст у поверхности образца), что в противном случае было бы помехой при наблюдении контраста решетки в хиллоках. ПЭМ/СПЭМ анализ осуществлялся при помощи электронного микроскопа JEOL ARM 200F, работающего при напряжении 200 кВ. Система была оснащена спектрометром Gatan GIF Quantum EELS, используемым при оценке толщины образца. Образцы, изготовленные при помощи полировки ионами Аг, были утонены до облучения быстрыми тяжелыми ионами для того, чтобы изучить морфологию трека в зависимости от толщины образца. В этих образцах ПЭМ ламели в продольном сечении извлекались с помощью сфокусированного ионного пучка уже после облучения.

## 3. Результаты

### 3.1 Предварительно утоненные образцы

На рисунке 1(а) показана ПЭМ микрофотография в светлом поле в планарной геометрии для отверстия в кристалле  $\text{TiO}_2$ , который был утонен до электронной прозрачности (при помощи PIPS) до облучения быстрыми тяжелыми ионами. Здесь отдельные латентные треки от ионов 167 МэВ Хе представлены в виде ярких пятен около границы отверстия и темных пятен на большем расстоянии

от отверстия в нижнем левом углу изображения. На рисунке 1(b) представлен снимок ПЭМ высокого разрешения одного из светлых пятен, ясно демонстрируя аморфное ядро трека. Характерные черты трека на данном снимке довольно похожи на те, что были представлены в работе [1], и соответствуют всем трекам в тонкой области вокруг границы отверстия. На рисунке 1(c) изображена ПЭМ микрофотография трека из нижнего левого угла рисунка 1(a), где образец значительно толще и в контрасте светлого поля темные участки соответствуют кристаллическим областям. Из рисунка 1(c) ясно видно, что сохраняется значительная кристалличность в основании трека (в проекции сквозь образец), а также наблюдается высокий уровень напряжения. Рисунок 1(c) воспроизводит все из наблюдаемых треков в более толстой области образца. Ясно видно, что существует некоторый переход от аморфного к кристаллическому состоянию латентного трека, в зависимости от толщины облучаемого образца. Однако средний диаметр трека оказывается неизменным около 8 нм для 167 МэВ Хе, независимо от аморфной/кристаллической формы трека.

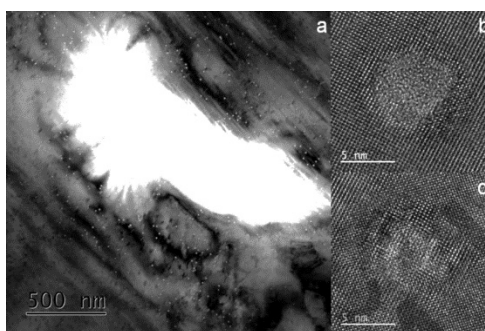


Рисунок 1. (a) — микрофотография ПЭМ в светлом поле для отверстия в предварительно утоненном кристалле  $\text{TiO}_2$  после облучения 167 МэВ Хе до  $2 \cdot 10^{10}$  ион/см<sup>2</sup>. Латентные треки имеют вид светлых пятен вблизи отверстия и темных пятен в более отдаленных областях. (b) — Снимок ПЭМ высокого разрешения одного из светлых латентных треков. (c) — Снимок ПЭМ высокого разрешения одного из темных латентных треков

На рисунке 2(a) показана микрофотография в светлом поле того же образца, что и на рисунке 1 с аморфными треками в верхнем левом углу и кристаллическими треками в противоположном нижнем правом углу. На рисунке 2(b) показана карта толщины, энергетически фильтруемой ПЭМ, которая демонстрирует нам, что переход от светлых круглых аморфных треков к темным кристаллическим происходит, когда толщина образца превышает приблизительно от 180 до 230 нм. Чтобы откалибровать карту толщины, используя метод, приведенный ранее в работе [9], была рассчитана неупругая длина свободного пробега 200 кэВ электронов в  $\text{TiO}_2$ , полагая ширину запрещенной зоны для рутила 3,3 эВ [10], что на выходе дает значение 192 нм.

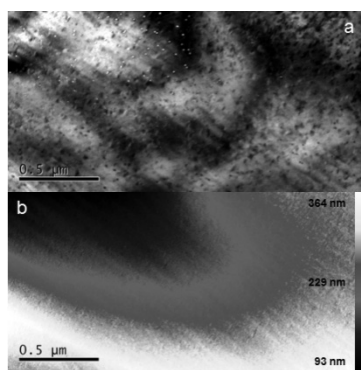


Рисунок 2. (a) — ПЭМ снимок различных областей того же образца, что и на рисунке 1. (b) — карта толщины отфильтрованного по энергиям ПЭМ снимок участка, показанного на (a)

Микрограмма ПЭМ в кольцевом темном поле под высоким углом на рисунке 3 четко показывает низкую плотность конических структур, простирающихся от поверхности образца до приблизительно 80 нм внутрь (указано штрихованными линиями) в более толстых областях образца. В более тонких местах образца возникают участки более низкой плотности, непрерывно проходящие сквозь образец.

Пониженная плотность этих структур подтверждается более слабой интенсивностью сигнала при электронной микроскопии в темном поле. Области с меньшей плотностью имеют прикрепленные к ним хиллоки на поверхности — как на поверхности входа, так и на поверхности выхода иона из образца. Поскольку типичный образец ПЭМ имеет толщину менее 100 нм, легко понять, почему наблюдения, сделанные на предварительно утоненных образцах, приводят к выводу об аморфных латентных треках. Также это относится и к образцам, утоненным после облучения, где образец утоняется от необлученной стороны в направлении к облученной поверхности.

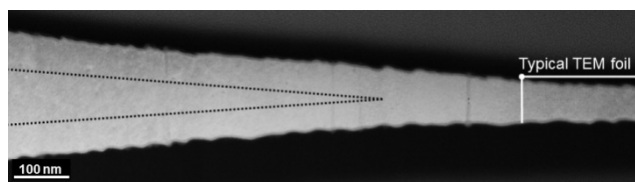


Рисунок 3. ПЭМ микрограмма, демонстрирующая непрерывные треки низкой плотности в более тонких участках образца, которые становятся прерывистыми в центральной части образца с ростом толщины

### 3.2 Образцы, утоненные после облучения

Ранее уже демонстрировалось в работе [11], что ПЭМ в светлом поле в сечении вдоль траектории ионов для  $\text{TiO}_2$ , облученного ионами 700 МэВ  $\text{Bi}$ , показывает низкую плотность конических объектов, похожих на те, что на рисунке 3. Эти конические объекты также присоединены к поверхностным хиллокам и простираются внутрь кристалла до глубины 70–80 нм. После этой глубины треки становятся прерывистыми, а темный дифракционный контраст говорит о том, что эти области состоят из напряженного кристаллического материала. Расфокусированные микрофотографии также показывают, что сами конические структуры состоят из небольших 1–2 нм частичек. На рисунке 4(а) показан снимок ПЭМ в светлом поле области вблизи поверхности кристалла  $\text{TiO}_2$ , облученного под углом  $45^\circ$  ионами 700 МэВ  $\text{Bi}$ , до флюенса  $10^{10}$  ион/см<sup>2</sup>.

Конические структуры хорошо видны в приповерхностной области, при этом они значительно длиннее, чем при нормальном облучении. Однако проекция на нормальную глубину проникновения от поверхности снова составляет 70–80 нм, указывая на то, что образование этих объектов, вероятно, связано с наличием рядом свободной поверхности. Снимок также показывает, что хиллоки расположены вдоль пути ионов, поддерживая идею о том, что хиллоки образуются в результате выхода материала на поверхность из конического участка, который после этого имеет пониженную плотность. ПЭМ микрофотография на рисунке 4(б) показывает, что хиллоки имеют кристаллическую структуру и эпитаксиально связаны с исходным кристаллом. На рисунке 4(с) изображена увеличенная часть объема  $\text{TiO}_2$  с рисунка 4(б), со схематическим наложением структуры рутила вдоль наблюдаемой оси зоны  $[-110]$  с красными точками, обозначающими колонки  $\text{Ti}$ , и синими точками, обозначающими колонки  $\text{O}$ . Ясно, что изменение светлых и темных атомных колонок в сигнале микроскопии в темном поле передает колонки  $\text{Ti}$  и  $\text{Ti} + \text{O}$  соответственно. Профили интенсивности на рисунке 4(д) и (е) были записаны в объеме и в области хиллоков соответственно, и оба содержат этот рисунок изменяющегося контраста, который показывает, что кристаллическая структура образца содержится внутри хиллока. Заниженный контраст в хиллоке связан с относительно тонким аморфным слоем углерода, который включает в себя хиллоки из-за подготовки образца фокусированным ионным пучком, но все же есть возможность различить заниженные пики между колонками чистого  $\text{Ti}$ . На рисунке 5(а) показана микрофотография ПЭМ в светлом поле участка вблизи границы кристалла  $\text{TiO}_2$ , облученного 167 МэВ  $\text{Xe}$  до  $10^{11}$  ион/см<sup>2</sup>. Образец извлекался из массивного облученного кристалла методом фокусированного ионного пучка, расположив кристалл на боковой стороне так, чтобы облученная поверхность была в плоскости изображения.

Ламели извлекались из глубины порядка 1,5 мкм от облученной поверхности в плоскости, параллельной облученной поверхности. Первоначальная граница кристалла изображена слева направо вдоль изображения с небольшим количеством аморфного углерода, который был осажден перед обработкой фокусированным ионным пучком сверху. Область вблизи края кристалла демонстрирует светлый контраст на ионных треках, и диаметр треков уменьшается с расстоянием от границы кристалла в глубь материала. На глубине около 70–80 нм переход контраста латентных треков со светлого

на темный указывает на смену аморфного материала на кристаллический с некоторым напряжением. Снимок ПЭМ высокого разрешения на рисунке 5(b) был снят на участке, выделенном на рисунке 5(a).

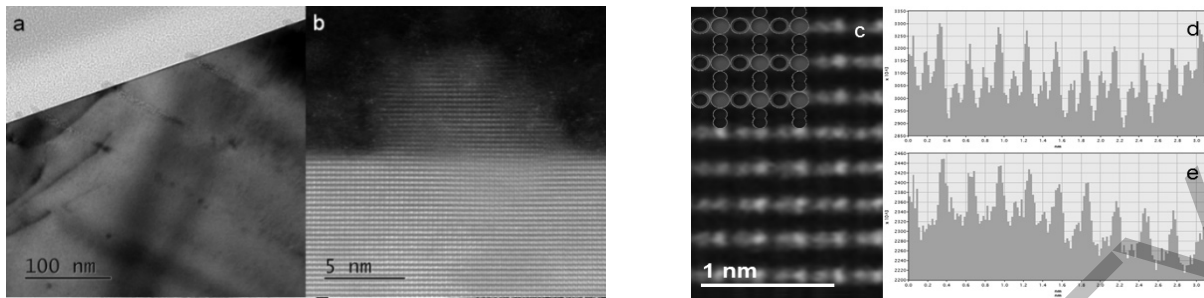


Рисунок 4. ПЭМ микрофотография в продольном сечении трека в  $\text{TiO}_2$ , облученном 700 МэВ Вi, под углом 45 градусов (a), и микрофотография ПЭМ одного из хиллоков на поверхности (b) в увеличенном виде массивной части образца (c). Проекция рутила [-110], наложенная на изображение, в то время как (d) и (e) — профили интенсивности, полученные из областей массивного образца и хиллока соответственно

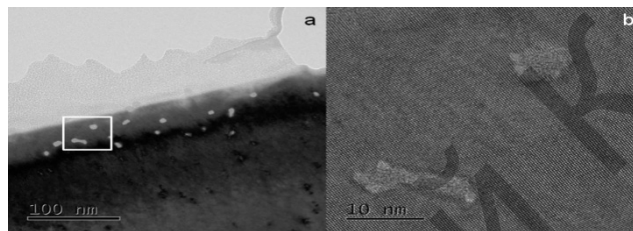


Рисунок 5. (a) — снимок ПЭМ в планарной геометрии кристалла  $\text{TiO}_2$ , облученного ионами 167 МэВ Хе. Ламель извлекалась из плоскости параллельно облученной плоскости с глубины 1,5 мкм от поверхности.

(b) — ПЭМ снимок высокого разрешения участка, выделенного на рисунке (a), демонстрирующий аморфную форму латентных треков около границы кристалла

Аморфная структура ионного трека явно видна на этом снимке. Треки, имеющие темный контраст, снова оказались кристаллическими, но сильнонапряженными, как на рисунке 1(c). Это наблюдение снова подтверждает, что кристаллическая/аморфная форма латентных треков определяется наличием поблизости свободной поверхности. Поскольку плотность ионизационных потерь энергии изменяется от 24,3 кэВ/нм у поверхности до 23,2 кэВ/нм на глубине 1,5 мкм от поверхности и 21,5 кэВ/нм на глубине 3 мкм, мы также можем заключить, что аморфная/кристаллическая структура не зависит сильно от  $S_e$ , возможно, кроме некоторого меньшего порогового значения для образования треков. В действительности, предыдущие результаты [3] уже указывали, что порог ионизационных потерь энергии для повреждения, наблюдаемого при помощи ПЭМ, в  $\text{TiO}_2$  находится в области 7,3 кэВ/нм. На рисунках 6(a-e) показаны ПЭМ снимки в светлом поле в сечении вдоль трека вблизи поверхности  $\text{TiO}_2$ , облученного 1 ГэВ Вi (поверхность входа), 700 МэВ Вi (поверхность входа), 700 МэВ Вi (поверхность выхода из образца толщиной 14 мкм), и 167 МэВ Хе (поверхность входа) соответственно. Эти изображения соответствуют плотностям ионизационных потерь энергии 40,1, 39,2, 34,7, 29,9 и 24,3 кэВ/нм соответственно.

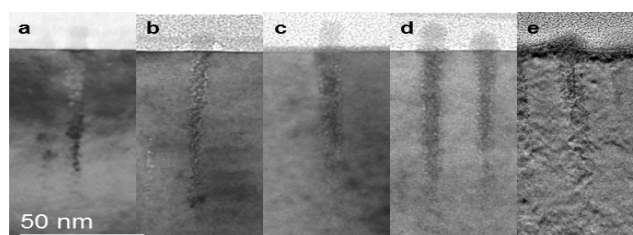


Рисунок 6. От (a) до (e) — конические треки вблизи поверхности  $\text{TiO}_2$ , облученного быстрыми тяжелыми ионами при значениях  $S_e$  40,1, 39,2, 34,7, 29,9, и 24,3 кэВ/нм соответственно

Во всех случаях общая структура конической области остается неизменной в том смысле, что все конусы демонстрируют контраст Френеля низкой плотности, указывающий, что структуры состоят из небольших диаметром 1–2 нм зон низкой плотности. Точная природа этих зон низкой плотности и окружающего материала не определена и возможно, что области между низкоплотными участками имеют кристаллическую структуру. Однако в силу того, что толщина образца сравнима с размером структур, невозможно напрямую изобразить границу между этими зонами, и проекция доминирует вкладом относительно высокого объема зон низкой плотности, которые аморфны. Все конусы присоединены на поверхности к хиллокам сферической формы с диаметром около  $10 \pm 1$  нм. Каждый конус проникает в глубь кристалла до 70–80 нм, что, кажется, не зависит от  $S_e$ .

На рисунке 7(a) представлен снимок ПЭМ в светлом поле в продольном сечении для  $Al_2O_3$ , облученного 700 МэВ Вi, и на рисунке 7(b) представлена подобная микрофотография для YSZ, облученного ионами Вi с энергией 2,4 ГэВ. Эти материалы демонстрируют похожую коническую структуру трека, как и  $TiO_2$ . В случае  $Al_2O_3$ , похоже, что составляющие конус области с низкой плотностью имеют больший размер и возможно имеют многогранный характер. Эффекты, изучаемые в работе [12], в YSZ после облучения 940 МэВ Рb имеют похожие конические структуры среди представленных данных, однако авторы работы не уделяют особого внимания этому вопросу.

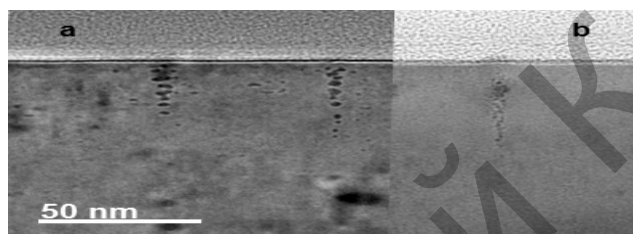


Рисунок 7. ПЭМ снимок в светлом поле в геометрии продольного сечения трека в  $Al_2O_3$ , облученном 700 МэВ Вi (a) и YSZ, облученном 2,4 ГэВ Вi (b)

ПЭМ микрофотографии в светлом поле из работы [2] для случая  $SeO_2$ , облученного 200 МэВ Au, также демонстрируют признаки коничности вблизи поверхности. Их образцы были утонены до облучения. В связи с этим можно различить форму двойного конуса для ионных треков, прикрепленных к сферическим хиллокам на верхней и нижней поверхностях образца. Эта форма особенно различима для треков, расположенных на расстоянии от края образца, где пленка более тонкая. Похоже, что коническая форма трека вблизи поверхности может быть общим явлением для этих оксидов и не является лишь частным случаем для  $TiO_2$ . Разумеется, в случае  $SeO_2$  это является предположением. Должны исследоваться только массивные образцы для того, чтобы подтвердить наличие конических структур вблизи поверхности. Однако не похоже, что более сложные системы, такие как  $Gd_2Ti_2O_7$ [13] и  $Gd_2Zr_2O_7$ [14], имеют такие структуры около поверхности после облучения быстрыми тяжелыми ионами, и треки в этих кристаллах выглядят цилиндрическими.

Авторы в работе [13] исследовали морфологию ионных треков  $Gd_2Ti_2O_7$ , облученного ионами 120 МэВ U по всей длине трека, используя методы, включая ПЭМ высокого разрешения. Они заметили четыре различных области вдоль длины трека, отвечающие различным режимам потерь энергии. В рамках нашего исследования интересна первая область сразу под облученной поверхностью, где ионизационные потери энергии намного больше упругих потерь энергии. В этой области авторы сообщают о цилиндрических аморфных латентных треках, хотя данные на их изображениях не включают в себя хиллоки на поверхности, приводя к некоторой неопределенности точной глубины от облученной поверхности.

#### 4 Выводы

Мы продемонстрировали существование четко отличающейся микроструктуры латентных треков, вызванных быстрыми тяжелыми ионами в приповерхностной области  $TiO_2$ . Насколько нам известно, первым упоминанием о таких значимых отличиях в морфологии треков около поверхности считается работа [11], и в данной работе мы сообщили о результатах более детального изучения явления. Вероятным объяснением приповерхностной аморфизации может быть пониженное внутреннее давление в кристалле вблизи свободной поверхности. После прохождения быстрого тяжелого иона кристаллическая решетка нагревается до высокой температуры вдоль центра трека из-за энергии,

переданной быстрым тяжелым ионом. Однако температуры плавления и испарения будут значительно выше внутри кристалла по причине более высокого давления вокруг трека, поскольку нагретый материал начинает расширяться. Это внутреннее давление будет спадать до минимума вблизи свободной поверхности и быстро возрастать в зависимости от глубины. Вблизи поверхности, где давление достаточно мало, может возникать фактическое плавление в треке, приводя к выдавливанию материала на поверхность, где он будет образовывать хиллок. Поскольку часть материала была удалена из трека, давление будет уменьшаться дальше внутри приповерхностного объема.

В [1] приводятся рассчитанные температуры решетки внутри трека для рутила, облученного различными ионами с  $S_e$ , меняющимся в диапазоне 6,33–27,9 кэВ/нм, демонстрируя, что для  $S_e$  выше 21,46 кэВ/нм температура в центре трека может достигать точки плавления  $TiO_2$  (3200 К). Минимальное значение электронных потерь энергии, полученное в исследовании, составило 24,3 кэВ/нм. С учетом этого, а также пониженного внутреннего давления около поверхности кристалла, можно предположить, что наблюдаемая структура конического трека может быть результатом локального быстропротекающего кипения материала. Еще глубже в материале высокое давление предотвращает существенное расширение и разупорядочение атомов. Из-за этого структура внутри трека существенно не меняется. В этом случае локальные кристаллические искажения, возможно, закаляются, образуя наблюдаемые поля напряжений вдоль центра трека. Похожие наблюдения сделаны для ориентаций вдоль края кристалла, перпендикулярного направлению ионного пучка. Вблизи свободной поверхности внутреннее давление понижено в связи с возможностью поверхности свободно расширяться. В этом приповерхностном объеме сердцевина трека может расширяться более свободно, и фазовый переход в материале более вероятен. Это объясняет наблюдаемую тенденцию пониженного диаметра аморфного трека в зависимости от расстояния до границы кристалла.

Как обсуждалось ранее в работе [2], форма и структура хиллоков на поверхности — это важная информация для понимания механизма передачи энергии от быстрых тяжелых ионов кристаллам, поскольку характер хиллоков тесно связан с механизмом образования как самих хиллоков, так и латентных треков. Эпитаксиальный кристаллический характер хиллоков указывает на то, что скорость остывания достаточно мала, чтобы происходила рекристаллизация. Поскольку хиллоки эпитаксиальные, скорее всего, они рекристаллизуются со стороны поверхности кристалла, а не со стороны вакуума. Это, вероятнее всего, так, поскольку кристаллическая поверхность будет отводить тепло намного быстрее, чем вакуум. Существует некоторая неопределенность в том, как хиллоки могут рекристаллизоваться на предположительно аморфных треках. Однако ответ может быть найден в наблюдаемом размере хиллоков, который немного больше, чем диаметр аморфных латентных треков под ними. Это могло бы позволить расплавленному материалу рекристаллизоваться на шаблоне, предоставляемом кристаллическим материалом, окружающим сердцевину трека. Плотность материала внутри трека слишком мала для формирования полностью кристаллической структуры, поскольку некоторая часть материала вышла на поверхность. Эта область содержит высокую концентрацию маленьких кармашков с низкой плотностью, образованных из-за извлеченного материала. Как уже было упомянуто ранее, точный характер этих участков не известен, но ПЭМ исследования предполагают, что они в основном аморфные, когда наблюдаются в проекции, хотя относительно небольшие объемы кристаллических участков были бы незаметны. Тот факт, что хиллоки, образованные в результате падения ионов под углом  $45^\circ$ , ориентированы вдоль направления траектории ионов, также говорит в пользу идеи о том, что хиллоки образуются из вещества, вышедшего на поверхность из приповерхностной области ионного трека.

#### Список литературы

- 1 Awazu K. *et al.* Structure of latent tracks in rutile single crystal of titanium dioxide induced by swift heavy ions // J. Appl. Phys. AIP Publishing. — 2006. — Vol. 100. — № 4. — P. 44308.
- 2 Ishikawa N., Okubo N., Taguchi T. Experimental evidence of crystalline hillocks created by irradiation of  $CeO_2$  with swift heavy ions: TEM study // Nanotechnology. — 2015. — Vol. 26. — № 35. — P. 355701.
- 3 Hazem R. *et al.* Radiation damage induced by swift heavy ions in  $TiO_2$  sol-gel films nanocrystallines // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. — 2013. — Vol. 304. — P. 16–22.
- 4 Popok V.N. *et al.* Formation of surface nanostructures on rutile ( $TiO_2$ ): comparative study of low-energy cluster ion and high-energy monoatomic ion impact // J. Phys. D. Appl. Phys. IOP Publishing. — 2009. — Vol. 42. — № 20. — P. 205–303.
- 5 Aumayr F. *et al.* Single ion induced surface nanostructures: a comparison between slow highly charged and swift heavy ions // J. Phys. Condens. Matter. IOP Publishing. — 2011. — Vol. 23. — № 39. — P. 393001.

- 6 Thevenard P. et al. Electron emission devices formed by energetic cluster impacts on TiO<sub>2</sub> rutile // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. — 2000. — Vol. 166. — P. 788–792.
- 7 Akcöltekin E. et al. Creation of multiple nanodots by single ions // Nat. Nanotechnology, Publ. online 29 April 2007; doi:10.1038/nnano.2007.109. Nature Publishing Group, 2007. — Vol. 2. — № 5. — P. 290.
- 8 Ziegler J.F., Biersack J.P. The Stopping and Range of Ions in Matter // Treatise on Heavy-Ion Science. Boston, MA: Springer US, 1985. — P. 93–129.
- 9 Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFSP). IV. Evaluation of calculated IMFSPs and of the predictive IMFSP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV // Surf. Interface Anal. John Wiley & Sons Ltd. — 1993. — Vol. 20. — № 1. — P. 77–89.
- 10 Amor S.B. et al. Influence of the temperature on the properties of sputtered titanium oxide films // Mater. Chem. Phys. — 2003. — Vol. 77. — № 3. — P. 903–911.
- 11 O'Connell J.H. et al. EM study of latent track morphology in TiO<sub>2</sub> single crystals // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. — 2016.
- 12 Moll S. et al. Damage induced by electronic excitation in ion-irradiated yttria-stabilized zirconia // J. Appl. Phys. AIP Publishing. — 2009. — Vol. 105. — № 2. — P. 23512.
- 13 Jozwik-Biala I. et al. Effect of combined local variations in elastic and inelastic energy losses on the morphology of tracks in ion-irradiated materials // Acta Mater. — 2013. — Vol. 61. — № 12. — P. 4669–4675.
- 14 Zhang J. et al. Liquid-like phase formation in Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> by extremely ionizing irradiation // J. Appl. Phys. AIP Publishing. — 2009. — Vol. 105. — № 11. — P. 113–510.

В.А. Скуратов, М.М. Сайфулин, Г.М. Аралбаева, Ж.Г. О'Коннелл, А.Д. ван Вуурен

### Жылдам ауыр иондармен сәулеленгеннен кейін титан диоксид бетінің зақымдануы

TiO<sub>2</sub> сияқты, қарапайым оксидтерді жылдам ауыр иондармен сәулелендіру кезінде материалдардың реакциясы көлеміне қарағанда кристалл беткі маңында едәуір айырмашылықтар білінді. Осы беткі аймағында қалыңдығы бірнеше ондаған нанометр болатын материал бүлінуге әлдеқайда жоғары сезімтал екенін көрсетті. Сезімталдығы жоғары материал бұл аймақтағы еркін бетінің жақын маңына байланысты және ол электрондық тежеуге әлсіз тәуелді болады. Кем дегенде, осы материалдар үшін, цилиндрлі латентті тректер болжамы бойынша, бірдей және назарды жанама әдістер арқылы тректердің радиусы анықталуы тиіс. Тікелей ПЭМ арқылы бақылау, сондай-ақ үлгілерді (сынамаларды) дайындауда стандартты әдістері қолдану арқылы күшті тректер радиусын бағалау оңай болады. Біз еркін бетінің маңында кристалда ішкі қысымының төмендеуінен сезімталдығын арттыру үшін ынталандырушы факторлардың әсерін ұсынамыз. Төменгі қысым трек ядросында температураның жоғарлауына байланысты фазалық өзгерістерді артыруға ықтимал және көлемінің ұлғаюы кристалл бетінде хиллоктардың пайда болуына әкеледі.

*Кілт сөздер:* хиллоктар, латентті тректер, жылдам ауыр ион, аморфизация, электронды микроскопия, энергетикалық шығындар, тректер радиусы, иондардың жүрісі.

V.A. Skuratov, M.M. Saifulin, G.M. Aralbayeva, J.H. O'Connell, A.J. van Vuuren

### Near-surface titanium dioxide damage after irradiation with swift heavy ions

The material response to SHI irradiation of simple oxides such as TiO<sub>2</sub> is markedly different in the near surface volume than in the bulk. In this subsurface region, several tens of nanometers in thickness, the material exhibits a much higher sensitivity to damage creation. The enhanced sensitivity of the material in this region is related to the proximity of a free surface and not strongly dependent on electronic stopping power. At least for these materials, the assumption of cylindrical latent tracks is dubious and great care should be taken when inferring track radii from indirect techniques. Direct observation by TEM can also easily lead to grossly over estimated track radii when most standard specimen preparation techniques are employed. We suggest reduced internal pressure in the crystal in the vicinity of a free surface as the enabling factor for this enhanced sensitivity. Lower pressure leads to increased probability of a phase change due to elevated temperatures in the track core and volume expansion leads to the formation of hillock on the surface of the crystal.

*Keywords:* Hillloki, latent tracks, fast heavy ions, amorphization, electron microscopy, ionization energy losses, tracks range, mileage ions.