

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Нано- и микроструктурирование твёрдых тел быстрыми тяжёлыми ионами

Ф.Ф. Комаров

Приведён анализ современного состояния исследований процессов и механизмов трекообразования при облучении материалов быстрыми ионами. Показано, что природа и морфология треков зависит от типа и структуры материала и от уровня плотности энергии, выделенной в их электронную подсистему. Облучение быстрыми тяжёлыми ионами позволяет синтезировать нанокластеры и нанопроволоки, изменять их морфологию контролируемым образом, а также управлять электронными, магнитными и оптическими свойствами твердотельных материалов. Уникальные оптические, фотоэлектрические и проводящие свойства треков могут быть использованы для создания нового поколения электронных и оптоэлектронных наноразмерных приборов. Как низкоразмерные объекты, треки проявляют квантовое поведение в отношении этих свойств. Это стимулирует широкий спектр фундаментальных и прикладных исследований.

Ключевые слова: быстрые тяжёлые ионы, ионное облучение, треки, химическое травление, трековые шаблоны, наноэлектроника

PACS numbers: 61.80. – x, 61.82. – d, 61.85. + p

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.10.038012>

Содержание

1. Введение (465).
 2. Эволюция треков быстрых ионов (466).
2.1. Пространственное распределение энергии, выделенной быстрыми ионами в твёрдых телах. 2.2. Пространственно-временная эволюция ионных треков.
 3. Модели трекообразования в твёрдых телах, облучённых быстрыми тяжёлыми ионами (474).
 4. Развитие моделей трекообразования для материалов с энергетической щелью в зонной структуре (477).
4.1. Развитие моделей трекообразования для полупроводников.
4.2. Развитие моделей трекообразования для изоляторов.
 5. Перемешивание в слоистых структурах (484).
 6. Наноструктурирование твёрдых тел быстрыми тяжёлыми ионами с последующим травлением треков (484).
6.1. Пороговые потери энергии для формирования вытравливаемых треков в SiO₂ и Si₃N₄. 6.2. Формирование треков в полимерах и модификация их свойств. 6.3. Современные и будущие применения вытравленных треков.
 7. Наноструктурирование твёрдых тел быстрыми тяжёлыми ионами (494).
 8. Заключение (500).
- Список литературы (501).

Ф.Ф. Комаров. Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, Белорусский государственный университет, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь
Тел. + 375 (17) 212-48-33. E-mail: KomarovF@bsu.by

Статья поступила 26 сентября 2015 г.,
после доработки 19 мая 2016 г.

1. Введение

Для быстрых ионов с кинетической энергией $E \geq 1$ МэВ а.е.м.⁻¹ интенсивность выделения энергии в электронную подсистему $(dE/dx)_e$ в $10^3 - 10^4$ раз превышает выделение энергии в ядерную подсистему твёрдого тела. Как показано в работе [1], высокая скорость выделения энергии в электронную подсистему усиливает роль электронных возбуждений в генерации структурных дефектов. Кроме того, высокий уровень электронных возбуждений вызывает интенсивное неупругое распыление материалов, а также инициирует ряд специфических эффектов: формирование треков, локальное плавление, аморфизацию, создание необычных фаз (фазы высокого давления, фуллерены и нанотрубки), генерацию ударных волн и разрушение материалов. Наиболее важным и интересным результатом прохождения высокоэнергетических ионов в твёрдых телах является формирование специфических пространственно-распределённых дефектов, или треков, диаметром в несколько нанометров и протяжённостью по меньшей мере в несколько микрометров. Эти дефекты обычно называют скрытыми (латентными) треками, если их можно идентифицировать в облучённом материале с помощью химического травления.

Открытие ионных треков датируется 1959 годом, когда Силк и Барнс опубликовали полученные методом просвечивающей электронной микроскопии микрофотографии тонких протяжённых следов повреждений, созданных в слюде осколками деления ²³⁵U [2]. Вскоре после этого стало понятно, что треки представляют собой узкие (< 5 нм), стабильные, химически активные обла-

сти, которые образуются в результате взаимодействия падающего иона с электронами мишени [3]. Позже обнаружили, что треки формируются в изоляторах и некоторых полупроводниках, если потери энергии на электронное торможение S_e превышают некую зависящую от материала мишени пороговую величину $S_{e,thr}$. Повреждённая область, создаваемая вокруг траектории быстрого тяжёлого иона (БТИ) в диэлектрическом материале, часто проявляет более высокую химическую активность в сравнении с неповреждённой матрицей. Следовательно, обработка облучённого материала в подходящем травителе позволяет сформировать наноканалы на месте трековых областей. Травление треков широко используется в детекторах частиц [3] и при изготовлении полимерных мембран с узким распределением пор по размерам [4].

Производство микро- и наноструктур с интересными практическими свойствами, которые затем интегрируются в приборы для специальных применений, требует соответствующих технологий и методов. Одним из них является темплейтный (шаблонный) метод [5]. Суть метода заключается в заполнении пор в заранее приготовленном шаблоне одним или несколькими требуемыми материалами (например, с использованием электрохимического осаждения). Этот метод широко применяется для синтеза металлических, полупроводниковых или полимерных микро- или наноструктур в виде проволоки или трубок [6]. Использование мембран с вытравленными треками (трековых мембран) позволяет синтезировать проволоки или трубки контролируемого размера и формы, с гладкими стенками и высоким аспектным соотношением; размеры их можно варьировать от 10 нм до нескольких микрометров с отношением длина/диаметр от 10 до 1000. Эти массивы проволоки или трубок могут быть освобождены от материала матрицы с помощью обработки в подходящем растворителе или травителе.

Для создания оптических приборов на основе оптического конформирования на фотонных кристаллах [7] или наноструктурированных просветляющих покрытий [8] требуется совершенствовать технологию наноструктурирования изоляторов. Особый интерес для нанотехнологий представляют тонкие нанопористые слои SiO_2 или Si_3N_4 , интегрированные в кремниевые подложки. Для формирования наноструктур в SiO_2 используют литографию в сочетании с реактивным ионным травлением [9]. Однако вытравленные канавки зачастую имеют шероховатые стенки из-за используемых при ионном травлении агрессивных газов. Возможным решением этой проблемы может стать облучение SiO_2 быстрыми тяжёлыми ионами для создания латентных треков. Чтобы управлять формированием и травлением латентных треков и добиться воспроизводимого получения слоёв SiO_2 или Si_3N_4 с высокой (до $10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$) плотностью наноканалов правильной формы, очень важно определить критические факторы, обуславливающие оба упомянутых выше процесса.

В последние годы облучение быстрыми тяжёлыми ионами также привлекает большой интерес благодаря возможности контролируемо управлять свойствами материалов. Можно модифицировать тонкие плёнки, границы и наноструктуры, внедрённые в твёрдые матрицы, посредством облучения БТИ. В качестве примеров модификации тонких плёнок при облучении БТИ отметим

появление ферромагнетизма в ZnO [10] или кристаллизацию аморфных слоёв SnO_2 и формирование регулярных структур на поверхности SnO_2 [11, 12]. Авторы работ [13–15] сообщают, что облучение БТИ позволяет изменять форму наночастиц Ag, Au, Co. Сферические частицы трансформируются в конические или продолговатые, вытянутые вдоль направления ионного пучка. Недавно продемонстрирована возможность растворения и преципитации Si нанокластеров в матрицах нитрида и диоксида кремния под воздействием пучка БТИ [16, 17].

В ряде материалов, чаще всего в изоляторах, с использованием трековой технологии создают различные фильтры и микродиафрагмы, а также формируют наноканальные структуры для электроники, фотоники и оптики. Более широкий обзор применений БТИ представлен в разделе 6.

Наш первый обзор [1] по трекообразованию охватывал широкий спектр вопросов по формированию треков в металлах, полупроводниках и неорганических диэлектриках. Было показано, что морфология треков зависит от типа и структуры материала и от пространственной плотности энергии, выделенной в электронную подсистему. Существует несколько противоречащих друг другу моделей для объяснения механизма трекообразования, и до сих пор большинство из них нельзя полностью исключить из рассмотрения. Механизмы, инициирующие образование трека и структурные превращения при возбуждении электронной подсистемы, от механизма кулоновского взрыва до модели неупругого термического пика, а также экситонный и солитонный механизмы являются предметом многолетних споров.

В обзоре дан анализ современного состояния исследований процессов и механизмов трекообразования в облученных быстрыми тяжёлыми ионами твёрдых телах, включая полимеры. Микро- и наноструктурирование твёрдых тел с помощью БТИ, а также применение ионных треков — основные темы обзора.

2. Эволюция треков быстрых ионов

2.1. Пространственное распределение энергии, выделенной быстрыми ионами в твёрдых телах

В твёрдых телах быстрый тяжёлый ион ($M_1 > 10M_{\text{proton}}$, $E \geq 1 \text{ МэВ а.е.м.}^{-1}$, где M_1 и E — соответственно масса и энергия иона) теряет энергию преимущественно на электронное торможение, в то время как ядерное торможение меньше электронного на несколько порядков величины. В общем случае (молекулы, газы, жидкости или твёрдые тела) электронные потери энергии складываются из потерь энергии первичного иона, а также атомов отдачи, на ионизацию и возбуждение [18]. В случае ионизационных потерь выделенная энергия принимается равной энергиям связи удаляемых из оболочек электронов. Потраченная на электронные возбуждения часть неупругих потерь энергии ионов в твёрдых телах состоит из энергии, расходуемой на одночастичные и плазмонные возбуждения [18].

Выбитые электроны замедляются в неупругих и упругих столкновениях, формируя каскады вторичных (третичных и т.д.) электронов с потерей части своей энергии и замедляясь до термализации. Латеральные и временные размеры таких каскадов характеризуют структуру трека. Высокий уровень энергии, выделенной

вдоль траектории БТИ, приводит к экстремальному возбуждению электронной подсистемы твёрдого тела в наноразмерной близости от траектории быстрого иона. Спектр одночастичных потерь энергии определяется типом (металл, полупроводник или изолятор) и структурой среды и не зависит от типа движущейся заряженной частицы. При возбуждении плазмонного состояния энергия, поглощённая твёрдым телом, делокализуется в ансамбле атомов (молекул). Размер делокализованной области по отношению к расстоянию от ионной траектории задаётся формулой $b_{pl} = v/\omega_{pl}$ (v — скорость иона, ω_{pl} — плазменная частота). Из-за кулоновского взаимодействия плотность электронов в электронной подсистеме среды начинает осциллировать с плазмонной частотой ω_{pl} [18]:

$$\omega_{pl} = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2}, \quad (2.1.1)$$

где e и m — заряд и масса электрона, n — плотность валентных электронов среды.

В молекулярной среде (например, в полимерах) коллективные электронные осцилляции происходят не в чистой форме, а в сочетании с межмолекулярными переходами [19]. Вот почему в такой среде коллективные возбуждения плазмонного типа принимают форму протяжённых поляризованных волн. Энергия возбуждения таких коллективных состояний, как правило, составляет 15–25 эВ.

Для ионов с энергиями в диапазоне 1–100 МэВ а.е.м.⁻¹ около 30–40 % всей энергии торможения выделяется при первичных возбуждениях и при ионизации атомов среды [19–23], остальная часть переходит в кинетическую энергию выбитых электронов, часто называемых δ -электронами. В соответствии с моделью, обсуждаемой в работе [20], изменение типа среды незначительно влияет на распределение энергии торможения. Таким образом, δ -электроны участвуют в передаче энергии, которую теряет исходная тяжёлая частица, другим частям твёрдого тела. Поскольку первоначально выделение энергии происходит в основном через электронные возбуждения, выделенная энергия сильно локализована (≤ 1 нм) [18]. Информация об этой локализованной области очень желательна для прогнозирования возможности формирования латентного трека.

Центральную область трека, где превалируют процессы электронного возбуждения, называют ядром или физическим ядром. Радиальная протяжённость ядра r_c прямо пропорциональна скорости иона в широком диапазоне скоростей [21–23]. В соответствии с современными представлениями, быстрый тяжёлый ион формирует конусообразный непрерывный или прерывистый трек, состоящий из ядра, которое окружено оболочкой, называемой в англоязычной литературе пинамбра (penumbra). Чёткой границы между ядром и оболочкой нет. Каплан и Митерев [24] для расчёта радиуса ядра предложили выражение $r_c = \pi v/\omega_{01}$, которое было получено из формулы, описывающей зависимость вероятности возбуждения молекулы от прицельного параметра (v — скорость иона, $\hbar\omega_{01}$ — минимальная энергия электронного перехода в молекулах или атомах). Маги и Чаттерджи [25] рассчитали радиус ядра по формуле $r_c = v/\omega_{pl}$. Для нерелятивистских ионов в изоляторах Мозумдер [26] предложил выражение $r_c = \hbar v/2E_{\text{gap}}$ (E_{gap} — энергетический зазор между валентной зоной и

зоной проводимости). Первое из представленных выражений определяет r_c для молекул и воды [19, 27], а два других позволяют оценивать r_c в твёрдых телах [28, 29].

δ -электроны также инициируют электронные возбуждения и акты ионизации, в основном за пределами r_c . Максимальный пробег δ -электронов можно рассчитать по следующей формуле [27]:

$$r_{\text{max}} [\text{Г см}^{-2}] = k W_{\text{max}}^2, \quad (2.1.2)$$

где $k = 6 \times 10^{-6} \text{ Г см}^{-2} (\text{кэВ})^{-\alpha}$, $\alpha = 1,097$ для $W_{\text{max}} < 1$ кэВ и $\alpha = 1,677$ для $W_{\text{max}} > 1$ кэВ. Во многих случаях удобно выражать глубину в нанометрах, а не в Г см^{-2} : $r_{\text{max}} [\text{Г см}^{-2}] = 10^5 r_{\text{max}} [\text{нм}] d [\text{Г см}^{-3}]$, где d — плотность материала мишени. W_{max} — максимальная энергия δ -электронов, которая выводится из кинематики лобовых ион-электронных столкновений в твёрдом теле и рассчитывается по формуле

$$W_{\text{max}} = \frac{4Mm}{(M+m)^2} E_{\text{ion}} \approx 2mv^2. \quad (2.1.3)$$

Схематическая иллюстрация таких процессов представлена на рис. 1 [28], где радиальный пробег δ -электронов обозначается r_p и называется радиусом оболочки. Кроме того, спектр вторичных электронов, создаваемых быстрыми испускаемыми электронами, простирается до энергии $E_{\text{max}}^{\delta} = E_c/2 - I_c$, где E_c — энергия падающего электрона, I_c — энергия ионизации среды. Поскольку более высокой энергии выбитого электрона соответствует меньший угол вылета, r_p всегда меньше r_{max} . Величину r_p можно рассчитать, принимая во внимание, что скорость и энергия δ -электронов в радиальном направлении $V_{\delta} = v_{\text{max}} \cos \theta$ и $W \approx W_{\text{max}} \cos^2 \theta$, а также то, что импульс, передаваемый электронам в радиальном направлении, будет максимальным, если угол рассеяния равен $\pi/4$. Следовательно, для $\alpha = 1$ можно получить $r_p \approx r_{\text{max}}/(2\sqrt{2})$, используя выражения $r_{\delta} \approx kW$ и $W \approx W_{\text{max}} \cos^2(\pi/4)$.

Точные аналитические выражения для плотностей энергии в ядре и оболочке как функции dE/dx (dE/dx — средние потери энергии на единицу длины пути или, другими словами, линейная передача энергии) получены Чаттерджи и Шэфером [21]:

$$\varepsilon_c = \frac{(dE/dx)_e}{2\pi r_c^2} \left(1 + \frac{1}{1 + 2 \ln(r_p/r_c)} \right), \quad r = r_c, \quad (2.1.4)$$

$$\varepsilon_p = \frac{(dE/dx)_e}{2\pi r^2 (1 + 2 \ln(r_p/r_c))}, \quad r_c \leq r \leq r_p, \quad (2.1.5)$$

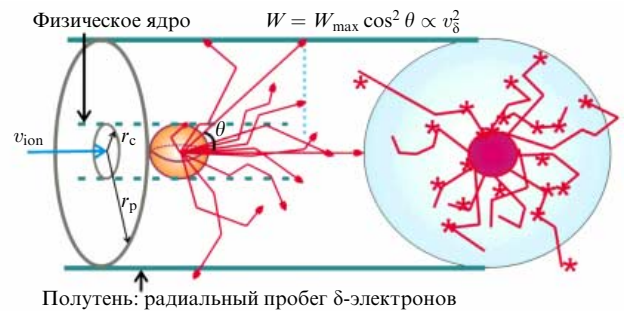


Рис. 1. Схематическое представление трека иона: ядро трека, r_c ; область пинамбры, r_p , и δ -электроны. W и r — кинетическая энергия и пробеги δ -электронов [28].

где r — переменная, обозначающая радиальное расстояние от траектории. Используя выражения (2.1.4) и (2.1.5), получим относительную долю общей энергии, выделяемой внутри цилиндра радиусом r :

$$F = 0,5 + \frac{1 + 2 \ln(r/r_c)}{2(1 + 2 \ln(r_p/r_c))}. \quad (2.1.6)$$

Плотность энергии внутри ядра r_c в основном определяется энергией, выделяемой в скользящих ион-электронных столкновениях, и энергией небольшой фракции низкоэнергетических выбитых электронов, которые захватываются внутри ядра (второй член выражения (2.1.4), приведённого выше). Уравнения (2.1.4), (2.1.5) можно использовать для предварительной оценки плотности энергии электронов внутри и вне r_c . Они также отражают тот факт, что ядро содержит более половины общей энергии, теряемой БТИ в твёрдом теле.

По мере замедления движущегося иона размеры ядра и оболочки уменьшаются. Нужно отметить, что радиальное сжатие трека протекает таким образом, что пинамбра сжимается быстрее ядра.

Митерев [19] разработал компьютерную программу для расчёта радиального распределения энергии в треке $\varepsilon(r)$. Для практических применений он представил $\varepsilon(r)$ приближённой формулой [19]:

$$\varepsilon(r) = \frac{B}{r^2} \left(1 - \frac{r}{r'}\right), \quad (2.1.7)$$

в которой коэффициент B находится из условия нормировки

$$\int_a^{r'} 2\pi r \varepsilon(r) dr = \left(\frac{dE}{dx}\right)_e. \quad (2.1.8)$$

Здесь $r' = r_\delta \approx 0,31r_{\delta \max}$, когда размер пинамбры больше размера ядра ($r_\delta > r_c$), или $r' = r_c$, если $r_\delta \approx r_c$. При $r' \gg a$, где a — размер молекулы (атома), коэффициент нормировки записывается в виде

$$B \cong \frac{(dE/dx)_e}{2\pi \ln(r'/ae)}. \quad (2.1.9)$$

Чтобы предсказать явление множественных нарушений, инициируемых одним ионом в субмикронных электронных приборах, для расчёта трековой структуры быстрых тяжёлых ионов в кремнии предложена модель, основанная на теории диэлектрической функции [22]. Использовался метод Монте-Карло, с помощью которого моделировался перенос всех частиц (первичных и вторичных) по схеме "событие за событием". Рассчитанная гистограмма выделенных доз, в зависимости от радиального расстояния r от траектории иона, была представлена как функция $\varepsilon(r)$ с параметрами, зависящими от энергии иона:

$$\begin{aligned} \varepsilon(r) &= C_1(E) f(r) r^{-2,308} \text{ для } 0,16 \text{ нм} \leq r < 10 \text{ нм}, \\ \varepsilon(r) &= C_2(E) f(r) r^{-2,055} \text{ для } 10 \text{ нм} \leq r < 100 \text{ нм}. \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

Здесь E — энергия иона в МэВ а.е.м.⁻¹, ε и r измеряются в Гр (греях) и нм соответственно. Для высокоэнергетических протонов $C_1(E) = 1,421 \times 10^5 E^{-0,913}$, $C_2(E) = 9,137 \times 10^4 E^{-0,9404}$, $f(r) = 1,124 - 0,223r + 0,03656r^2 - 0,00156r^3$.

Чтобы получить $\varepsilon(r)$ для более тяжёлых ионов, выражение (2.1.10) нужно умножить на $Z_{1,\text{eff}}^2$, где $Z_{1,\text{eff}}$ — эффективный заряд иона, связанный с зарядом иона Z_1 следующей формулой:

$$Z_{1,\text{eff}} = Z_1 [1 - \exp(-125\beta Z_1^{-2/3})], \quad (2.1.11)$$

$$\beta = \frac{[E(E + 1876,6)]^{1/2}}{E + 938,3},$$

где $\beta = v/c$, v — скорость иона, c — скорость света.

Результаты расчётов с использованием выражений (2.1.5), (2.1.7) и (2.1.10) подтверждают вывод о том, что распределение плотности энергии $\varepsilon(r)$ убывает быстрее чем r^{-2} для всех радиальных расстояний. Кроме того, нужно отметить, что величина выделенной энергии максимальна в центральной цилиндрической области, вокруг траектории иона в радиусе $r_c \approx 4-5$ нм [19, 22, 23]. За пределами области радиусом r_c плотность выделенной энергии уменьшается очень быстро (на два порядка величины и более).

С учётом этих соображений Каплан и Митерев [24] полагают, что характеристическое $\varepsilon(r \leq 4$ нм) может служить мерой интенсивности радиационных нарушений в центральной области трека. Поэтому данная характеристика является аргументом функции, описывающей скорость травления диэлектрика вдоль трека.

Теперь обсудим, как можно определить неупругие потери энергии быстрых тяжёлых ионов $(dE/dx)_e$. В 1930 г. Бете создал квантовую теорию потерь энергии быстрых частиц [30, 31]. Его теория базировалась на использовании приближения Борна для расчёта дифференциального сечения. Для взаимодействия тяжёлой частицы ($M_1 \gg m$) с атомами среды общая формула записывается как

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_{1,\text{eff}}^2 e^4 N Z_2}{m v^2} \ln \left| \frac{2m v^2}{I} \right|, \quad (2.1.12)$$

где Z_2 — атомный номер атомов мишени, N — атомная плотность среды, I — среднее геометрическое значение потенциалов ионизации различных атомных оболочек. Величина I для атома определяется следующим образом:

$$\ln I = \sum_n f_n \ln E_n, \quad (2.1.13)$$

где суммирование проводится по всем величинам энергии возбуждения E_n атома и силы осцилляторов f_n подчиняются правилу сумм Томаса – Куна:

$$\sum_n f_n = 1. \quad (2.1.14)$$

Если известно спектральное распределение сил осцилляторов, можно рассчитать I [18].

Используя простые статистические оценки, Блох [32] показал, что в рамках теории атомов Томаса – Ферми

$$\frac{I}{Z_2} \approx \varepsilon_{\text{Ry}}, \quad (2.1.15)$$

где ε_{Ry} — энергия, равная ридбергу ($1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ эВ}$).

Часто используют выражение для $Z_{1,\text{eff}}$, предложенное Баркашом [33]:

$$Z_{1,\text{eff}}^B = Z_1 [1 - \exp(-125\beta Z_1^{-2/3})], \quad (2.1.16)$$

где Z_1 — атомный номер иона и $\beta = v/c$. Шивитц и Гранде предложили другие выражения для $Z_{1,\text{eff}}$ [34], в которых данный параметр зависит и от Z_1 , и от атомного номера мишени Z_2 . Так, для кремния ($Z_2 = 14$) отношение $R = (Z_{1,\text{eff}}^{\text{SG}}/Z_{1,\text{eff}}^{\text{B}})^2$ возрастает с увеличением Z_1 и уменьшением энергии иона E , достигая максимального значения $R \approx 2,5$ [35]. Поэтому рассчитанные значения неупругих потерь энергии, представленные в виде таблиц, таких как SRIM [36], ICRU [37], CasP [38], Geant [39], могут содержать заметные погрешности.

Для описания первичного процесса выбивания δ -электронов в твёрдом теле и энергетического спектра этих электронов используются различные подходы: классическое приближение бинарного столкновения (BEA) [40–43], квантово-механическое борновское приближение возмущённой плоской волны (PWBA) [44, 45] и подход, использующий комплексную диэлектрическую функцию (CDF) [46–48]. Первые два подхода предполагают, что твёрдотельная мишень состоит из динамически независимых атомов, а коллективные эффекты в электронных подсистемах твёрдого тела в этих приближениях не учитываются. Напротив, формализм CDF учитывает коллективные моды электронных возбуждений, возникающие в результате пространственно-временных корреляций в электронном ансамбле.

Упрощённая версия BEA для спектра энергий δ -электронов, выбитых в столкновении иона с атомом мишени, предложена Брадтом и Питерсом [40]:

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{2\pi e^4 Z_2 Z_{1,\text{eff}}^2}{m_0 c^2 \beta^2 E^2} \times \left[1 - \frac{\beta^2 E}{E_{\text{max}}} + \frac{\pi \beta Z_{1,\text{eff}}^2}{137} \left(\frac{E}{E_{\text{max}}} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{E}{E_{\text{max}}} \right) \right], \quad (2.1.17)$$

где $d\sigma$ — дифференциальное сечение процесса, в котором ион с энергией E_i (в МэВ а.е.м.⁻¹) передаёт энергию E электрону, вылетающему с n -оболочки, m_0 — масса покоя электрона и E_{max} — максимальная энергия, переданная электрону в ион-электронном столкновении, т.е. $E_{\text{max}} = E_{\delta \text{ max}} + E_{\text{bn}}$, E_{bn} — энергия связи электрона в n -оболочке. Максимальная кинетическая энергия электрона определяется как

$$E_{\delta \text{ max}} = 2m_0 c^2 \beta^2 (1 - \beta^2)^{-1}, \quad (2.1.18)$$

а для нерелятивистских электронов — как в выражении (2.1.3), $2m_0 v^2$.

В программном коде Geant 4 [39] используется более упрощённая версия выражения (2.1.17) для спектра δ -электронов:

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{2\pi r_0^2 m_0 c^2 Z_2 Z_{1,\text{eff}}^2}{\beta^2 E^2} \left[1 - \frac{\beta^2 E}{E_{\text{max}}} + \frac{E^2}{E_{\text{max}}^2} \right], \quad (2.1.19)$$

где $E = E_{\delta} + E_{\text{bn}}$, r_0 — классический электронный радиус ($r_0 = 2,818 \times 10^{-13}$ см). В обеих формулах изначально предполагается, что выбитый электрон находится в состоянии покоя.

Канделвал и др. [44], а также Чои и др. [45] рассчитали дифференциальное сечение $d\sigma_v/dW$, связанное с передачей энергии W :

$$\frac{d\sigma_v}{dW} = 8\pi \bar{Q}_p^2 \left(\frac{e^4}{v^2} \right) \frac{a_0^2}{Z_v} \int_{Q_{\text{min}}}^{\infty} dQ \frac{|F_v(W, Q)|^2}{Q^2}. \quad (2.1.20)$$

Здесь a_0 — борковский радиус, $W = T/(Z_v^2 \text{ Ry})$, T — переданная энергия, Z_v — экранирующий заряд атомов мишени, заданный выражением $Z_v = Z_2 - \zeta$, ζ — параметр экранирования Слэтера [49],

$$Q_{\text{min}} = \frac{W^2 M_1 Z_v^2 \text{ Ry}}{4mE} \approx \frac{W}{4\eta_v}, \quad \eta_v = \frac{mE}{M_1 Z_v^2 \text{ Ry}},$$

E , M_1 — соответственно энергия и масса иона, $|F_v(W, Q)|$ — формфактор, зависящий от конфигурации электронной оболочки атомов мишени (1s, 2s, 2p1/2, 2p3/2 и т.д.). Его значения определены в работе [50] для водородоподобных орбиталей. Часто в расчётах используют приближение точечного заряда частицы с постоянным зарядом \bar{Q}_p в качестве представления структуры иона [51].

Следует отметить, что приближение PWBA применимо для слабого возмущения, удовлетворяющего следующему критерию [18]:

$$K = \frac{Z_1 v_e}{Z_2 v} \ll 1, \quad (2.1.21)$$

где v_e определяется из выражения, $(1/2)mv_e^2 \approx B_v$, B_v — энергия связи электрона. Это означает применимость такого подхода в случае высокой скорости и почти полностью "ободранных" ионов. Подход PWBA можно расширить и на область средних энергий ионов посредством ренормировки к экспериментальным $(dE/dx)_e$ [39, 51] через феноменологический средний эффективный заряд \bar{Q}_p .

Для расчётов сечений множественной ионизации атомов и молекул быстрыми ионами, а также для расчётов радиального распределения выделенной плотности энергии в ионных треках [53] используется также статистическая модель выделения энергии (SED) [52, 53].

CDF — это первое борновское приближение, которое часто используют для расчётов сечения взаимодействия заряженных частиц с электронной подсистемой твёрдых тел [22, 46–48, 54–58]. Сечение рассеяния заряженной частицы (иона, выбитого электрона) на сильно скоррелированной электронной подсистеме твёрдого тела представляют как произведение сечения рассеяния на отдельном электроне и динамического структурного фактора электронной подсистемы [59]. Этот динамический структурный фактор выражается через мнимую часть обратной комплексной диэлектрической функции $\varepsilon(\omega, g)$ [46, 48, 54] среды. Тогда двойной дифференциал сечения по переданной энергии $\hbar\omega$ и моменту $\hbar g$ представляется в виде

$$\frac{d^2\sigma}{d(\hbar\omega) dg} = \frac{2Z_{1,\text{eff}}^2 e^2}{n\pi\hbar^2 v^2} \frac{1}{g} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, g)} \right], \quad (2.1.22)$$

где $Z_{1,\text{eff}}$ заменяется на $Z_e = 1$ для движущегося электрона, v — скорость падающей частицы, \hbar — постоянная Планка, $n = n_e$ — электронная плотность при неупругом рассеянии (ударная ионизация) или $n = N$ — атомная плотность при упругом рассеянии (передача кинетической энергии без электронных возбуждений в мишени).

Сечение CDF для передачи энергии задаётся выражением [56]

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{2Z_{1,\text{eff}}^2 e^2}{\pi N \hbar^2 v^2} \int_{g^-}^{g^+} \frac{1}{g} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega, g)} \right] dg, \quad (2.1.23)$$

где N — атомная плотность мишени, $g^- = \omega/v$ и $g^+ \approx E_{\max}^{1/2}$. Функция $\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega, g)]$ называется функцией потерь энергии. Кроме того, потери энергии частицей (ионом, электроном) выражаются как первый момент среднего свободного пробега, λ [57]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \frac{d\lambda^{-1}}{d(\hbar\omega)} \hbar\omega d(\hbar\omega). \quad (2.1.24)$$

Здесь $\lambda = n\sigma^{-1}$ — средний свободный пробег частицы отдельно для сечений упругого и неупругого рассеяния, $E_{\min} = E_g$ (где E_g — величина запрещённой зоны для неупругого рассеяния), $E_{\max} = \hbar\omega_{\max} = 4EmM_1/(M_1+m)^2$ для случая падающего иона и $E_{\max} = E/2$ для электрона с учётом тождественности электронов. В металлах и полуметаллах в предположении электронного газа из валентных электронов $E_{\min} = \hbar\omega_{\min}$ можно оценить по формуле [60]

$$\omega_{\min} = \frac{Z_{1,\text{eff}}^2 e^4}{4\pi e_0^2 b_{\max}^2 \omega_{\max}^2 + Z_{1,\text{eff}}^2 e^4} \omega_{\max}, \quad (2.1.24')$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость, а b_{\max} ограничивается в таких материалах экранированием электронами проводимости и в соответствии с трактовкой Мозумдера [26] $b_{\max} = 1,12v_{\text{ion}}/\omega_{\text{pl}}$.

Пределы интегрирования по моментам в двойном дифференциале обратного среднего свободного пробега,

$$\frac{d\lambda^{-1}}{d(\hbar\omega)} = \int_{g^-}^{g^+} \frac{d^2\lambda^{-1}}{d(\hbar\omega)d(\hbar g)} d(\hbar g),$$

записываются как [48]

$$g^\pm = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} (\sqrt{E} \pm \sqrt{E - \hbar\omega}) \text{ для электронов,} \quad (2.1.25)$$

$$g^- = \frac{\omega}{v}, \quad g^+ = \frac{\sqrt{2mE_{\max}}}{\hbar} \text{ для ионов.}$$

Затем рассчитанные сечения рассеяния БТИ и электронов включаются в модель Монте-Карло, описывающую кинетику электронов в треках БТИ в твёрдом теле [20, 35, 51, 55, 57, 58]. В случае полупроводников и диэлектриков такой подход позволяет смоделировать ионизацию твёрдого тела падающим ионом, а также каскады вторичных электронов, инициируемых первичными электронами, и процессы оже-распада для дырок во внутренних атомных оболочках.

Следует также отметить, что результаты подобных расчётов с использованием приближений BEA, PWBA, SED и CDF выявляют значительные различия в спектрах низкоэнергетических δ -электронов (≤ 100 эВ) [61]. Эти различия обусловлены изменениями распределения электронной плотности внешних оболочек атомов мишени при переходе от свободных атомов к твердотельному материалу. Рымжанов и др. [58] показали, что потери энергии БТИ также определяются структурой материала (аморфная или кристаллическая) для энергий БТИ вблизи брэгговского пика (различие около 10–15%). Такие различия не могут быть учтены в приближениях свободных атомов, таких как SRIM [36], CasP [38] или Geant [39]. В программе SRIM [36], которую часто используют для интерпретации трековой физики, схема Брандта и Китагавы [62] для $(dE/dx)_e$ сочетается с моделями эффективного заряда и эмпирического радиуса экранирования. Результаты расчётов с использованием программы SRIM обычно близки к экспериментальным данным в случаях,

для которых такие данные существуют [63]. Однако следует отметить, что достоверность предсказаний на основе программы SRIM может резко уменьшаться в тех интервалах значений параметров (Z_1, Z_2, E) , для которых отсутствуют экспериментальные данные (см. рис. 13 в работе [63]). Обширная дискуссия по этой теме и критическая оценка существующих теорий, описывающих потери энергии быстрыми ионами, представлена в недавней работе Зигмунда и Шиннера [63]. Большинство исследований ионных треков проведено для кинетических энергий между 1 и 10 МэВ а.е.м.⁻¹, для которых электронное торможение S_e максимально.

2.2. Пространственно-временная эволюция ионных треков

2.2.1. Время нейтрализации заряда.

Времена протекания процессов возбуждения электронов из внутренних оболочек составляют $10^{-19} - 10^{-17}$ с, а время плазмонного возбуждения — около 10^{-16} с. После этих начальных событий ионизации и возбуждения эволюция электронной системы продолжается. Часть δ -электронов, изначально возбуждённых тяжёлыми ионами, уходит из центральной области трека, и она становится сильно ионизованной. В соответствии с плазменной моделью взаимодействия БТИ с твёрдым телом, развитой в работе [64], для формирования ядра трека требуется время $\tau_0 \sim 10^{-17}$ с. Временной интервал формирования быстрым ионом электронно-дырочной пары в полупроводниках и изоляторах зависит от скорости ударной ионизации электрона и достигает ~ 10 фс [65]. В зависимости от ионизационной плотности и времени нейтрализации заряда взаимное отталкивание положительно заряженных ионов мишени в ядрах треков может привести к конверсии значительной части запасённой потенциальной энергии в движение атомов (модель кулоновского взрыва [3]). Сильное электрическое поле притягивает эмитированные δ -электроны и возвращает их в область ядра. Поэтому существование сильного электрического поля в ядре трека контролируется временем нейтрализации Δt_n .

Теория возмущений предсказывает для слабого и гомогенного смещения заряда в таких металлах, как Al, времена нейтрализации около 10^{-16} с ($\Delta t_n \sim \omega_{\text{pl}}^{-1}$).

Для описания характеристических времён нейтрализации обычно используют две модели. Это простая модель нейтрализации заряда Максвелла, описывающая пространственную релаксацию заряда с привлечением понятия локальной проводимости, и плазменная модель, которая оценивает пространственную нейтрализацию заряда из системы уравнений для подвижностей и аннигиляции носителей, оже-рекомбинации носителей, амбиполярной диффузии, пространственного дрейфа проводимости [51, 66] и ударной ионизации сильным электрическим полем. Обсуждаемое время нейтрализации заряда можно рассчитать, решая статические уравнения Максвелла для электрического поля \mathbf{E} , плотности тока \mathbf{j} и проводимости σ вида [66]

$$\text{div } \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{e\Delta n}{\varepsilon\varepsilon_0},$$

$$\text{div } \mathbf{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (2.2.1)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}.$$

Таблица 1. Времена нейтрализации для различных материалов, полученные в рамках модели релаксации заряда Максвелла, описанной в работе [66]

| Материалы | Проводимость, (Ом м) ⁻¹ | Время нейтрализации Δt_n , фс |
|-----------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Cu | $5,88 \times 10^7$ | 0,01 |
| Al | $3,77 \times 10^7$ | 0,024 |
| W | $1,89 \times 10^7$ | 0,1 |
| Ni | $1,43 \times 10^7$ | 0,13 |
| Si | 100 | 10^3 |
| LiF | 10^{-4} | 10^9 |

В одномерном случае решение уравнений (2.2.1) можно представить как

$$N_g(t) = N(0)_n \exp\left(-\frac{t}{\Delta t_n}\right), \quad (2.2.2)$$

$$\Delta t_n = \varepsilon \varepsilon_0 \sigma,$$

где $N_g(t) = \rho V$ — общее число зарядов во время t , ε и ε_0 — диэлектрические проницаемости материала мишени и вакуума соответственно, V — объём плазменной области, ρ — плотность избыточного заряда в этом объёме.

В таблице 1 представлены времена нейтрализации, рассчитанные для различных материалов по уравнениям (2.2.1) и (2.2.2). Эти данные можно использовать для грубой оценки временного интервала, в котором протекают процессы нейтрализации заряда.

Кулоновский взрыв может развиваться при условии, что время нейтрализации превышает 10^{-14} с для мишеней, содержащих лёгкие атомы, и 10^{-13} с для материалов, состоящих из тяжёлых атомов [3, 67–69].

Поскольку для большинства металлов нейтрализация заряда протекает очень быстро, кулоновский взрыв для них невозможен. Этот вывод подтверждается данными, представленными в табл. 1.

Разделение зарядов в ионном треке обуславливает создание потенциала в ядре трека. Это приводит к появлению фракции замедленных "конвойных" электронов [70, 71], а также проявляется в процессах поверхностного рассеяния молекул [72] или в сильном уменьшении энергии оже-электронов мишени (майлар и полипропилен [73]) на субфемтосекундных и фемтосекундных длительностях. Этот эффект наблюдается преимущественно для широкозонных изоляторов, где электроны захватываются на ловушки, а дырки характеризуются низкой подвижностью. Сильный потенциал ионного трека, существующий больше 10 фс, может приводить к движению атомов в этой области [70, 71, 73].

Измеренное уширение пиков оже-электронов, вызванное потенциалом ядра трека, можно увязать с концепцией "электронной температуры", как предлагают Шивитц с соавторами [73–77]. Энергетическое положение и ширину оже-линий можно рассматривать как моментальный отпечаток (фото) её эволюции в течение короткого (несколько фемтосекунд) времени после прохождения быстрых тяжёлых ионов. Для многих исследованных материалов — металлов (Al и некоторые металлические стёкла) и полуметаллов (C и Be) — такие трековые потенциалы не обнаружены [77]. С экспериментальной точки зрения это означает, что потенциал ядра трека для этих материалов ниже предела разрешения эксперимента $\pm(0,2-0,5)$ эВ [69, 76, 77], а также то, что

время нейтрализации ионного трека в таких материалах должно быть меньше времени оже-распада (10^{-14} с). Типичные времена оже-распада составляют 11 фс для линии K^1VV углерода и 15 фс для линии $2p^1VV$ кремния. Линиям множественных вакансий во внутренних оболочках соответствуют значительно меньшие времена распада. Для мишеней из аморфного кремния Шивитц с соавторами [76] наблюдал уменьшение энергии оже-электронов, максимальное при коротких временах распада и достигающее 3 эВ. Этот относительно слабый эффект (в сравнении с 42 эВ для быстрых ионов Ne в полипропилене) обусловлен очень медленной компонентой потенциала ядра трека с $\Delta t_{\text{track}} > 30$ фс. Этот незначительный сдвиг только на 3 эВ означает быструю электронную нейтрализацию трека в кремниевой мишени. Такая величина сдвига является ожидаемой с учётом высокой подвижности носителей в этом материале. Наблюдаемый сдвиг оже-линий можно связать с очень медленной компонентой, обусловленной долгоживущими ловушками электронов и дырок. Считая так называемый радиус Онгагера $r_c = e^2/(ek_B T)$ [78] критерием расстояния "электрон-дырка", в пределах которого протекает рекомбинация ($\varepsilon = 11,9$ — диэлектрическая проницаемость кремния, k_B — постоянная Больцмана, T — температура), Аккерман и др. [22] получили $r_c = 4,7$ нм. По их оценкам, для этого значения r_c более 90 % пар носителей будут быстро рекомбинировать, значительно понижая потенциал ядра трека.

Таким образом, в полупроводниках время нейтрализации заряда является параметром, зависящим от типа материала и его фазового состояния (аморфный или кристаллический) [76], а его величина существенно меньше величины в случае изоляторов. Сравнивая спектры оже-электронов для аморфного и кристаллического кремния, Шивитц и др. [76] наблюдали фазовый эффект динамики быстрых процессов в ионных треках, в том числе и для потенциала ядра трека, но не для электронной температуры (10000–20000 К), определённой из этих данных. В их интерпретации эффективность нейтрализации заряда в аморфном Si может быть подавлена на 50 % в сравнении с кристаллическим материалом.

Время нейтрализации в полупроводниках можно оценить из длины экранирования Дебая с учётом подвижности носителей [79]

$$\Delta t_n = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{g \mu_n^*(T_L, T_n) n}, \quad (2.2.3)$$

где μ_n^* в соответствии с работой Хэнша и Миура-Маттауша [80] можно представить как

$$\frac{\mu_n^*(T_L, T_n)}{\mu_0^*(T_L)} = \left[1 + \frac{3}{2} \frac{\mu_0^*(T_L) k_B}{g \tau_n v_{\text{sat}}^2} (T_n - T_L) \right]^{-1}. \quad (2.2.4)$$

Здесь T_L — температура решётки, μ_n^* — подвижность горячих электронов, n — электронно-дырочная плотность, μ_0^* — подвижность электронов в исходной решётке, v_{sat} — скорость насыщения, τ_n — время релаксации энергии для электронов. Следует отметить, что в кремнии времена релаксации энергии для электронов и дырок, τ_n и τ_p соответственно, равны и находятся в диапазоне от 0,15 до 0,4 пс [81, 82]. Принимая температуру холодной решётки $T_L = 300$ К, температуру горячей электронно-дырочной плазмы $T_n = 10000$ К, электронно-дырочную плотность $n = 10^{21}$ см⁻³, $\varepsilon = 11,9$,

$\tau_n = 0,20$ пс и подставляя данные из литературы для кристаллического кремния: $\mu_0^*(300\text{ К}) = 1430\text{ см}^2\text{ В}^{-1}\text{ с}^{-1}$ и $v_{\text{sat}} = 10^7\text{ см с}^{-1}$ [83], получим $\mu_n^* \approx 0,15\text{ см}^2\text{ В}^{-1}\text{ с}^{-1}$ и $\Delta t_n = 0,45$ фс.

Теперь оценим время нейтрализации в кварце, облучённом БТИ. В соответствии с простыми соображениями, предложенными в работе [65] для полупроводников и диэлектриков, суммирование средней кинетической энергии электронов \bar{E}_n и дырок \bar{E}_p в ядре трека даёт

$$\bar{E}_n(r, t_0) + \bar{E}_p(r, t_0) \approx 2E_{\text{gap}}, \quad (2.2.5)$$

где $E_{\text{gap}} = 12$ эВ для кварца, r — расстояние от траектории иона, t_0 — время, при котором для электронно-дырочной плазмы правомерна статистика Больцмана ($t_0 \approx 10$ фс). Интересной особенностью выражения (2.2.5) является то, что средняя кинетическая энергия электронно-дырочной пары не зависит от расстояния r от центра ядра трека. Принимая во внимание, что для кварца $\bar{E}_p \approx 0,5\bar{E}_n$ [84], получим электронную температуру $T_n = 8E_{\text{gap}}/(9k_B) \approx 1,2 \times 10^5$ К и дырочную температуру $T_p \approx 4E_{\text{gap}}/(9k_B) \approx 0,6 \times 10^5$ К. Считая, что $\mu_0^*(300\text{ К}) = 20\text{ см}^2\text{ В}^{-1}\text{ с}^{-1}$ [85], $v_{\text{sat}} \approx 2 \times 10^7\text{ см с}^{-1}$ [86], $\varepsilon = 2,4$ и $T_n = 1,2 \times 10^5$ К, из уравнений (2.2.3) и (2.2.4) получим $\mu_n^* \approx 0,19\text{ см}^2\text{ В}^{-1}\text{ с}^{-1}$ и $\Delta t_n = 2,2$ фс. Поэтому из-за очень короткого времени нейтрализации для кварцевой мишени также ожидается малый потенциал трека.

Строго говоря, такой подход для электронно-дырочной плазмы можно использовать в предположении статистики Больцмана (когда $t_0 \approx 10$ фс). Поэтому при $\Delta t_n < t_0$ представленная оценка является очень грубой. Как будет показано в разделах 2.2.2, 4.2 и 4.3, в общем случае нужно отдельно оценивать времена нейтрализации в электронной и дырочной подсистемах, τ_{ee} и τ_{hh} соответственно, а также время электрон-фононной термализации.

2.2.2. Электрон-электронная, электрон-фононная и решётчатая термализации. Релаксация интенсивных электронных возбуждений, вызванных бомбардировкой твёрдого тела, — основной фактор, определяющий природу трековой области. Во многих чистых крупнозернистых материалах (размер зерна много больше свободного пробега электрона) релаксация электронных возбуждений в области трека определяется электронной теплопроводностью. Передача энергии от горячих электронов к холодным увеличивает радиус возбуждённой области и снижает электронную температуру внутри этой области.

В общем случае, если концентрация возбуждённых электронов достаточно велика, обмен энергией между ними сначала будет проходить очень эффективно. В соответствии с плазменной моделью, обсуждаемой в работе [87], время релаксации электронов к равновесному распределению задаётся формулой

$$\tau_{ee} = \frac{5}{8} \left[\frac{m(k_B T_e)^3}{\pi} \right]^{1/2} (e^4 n_e \ln \lambda_p)^{-1}, \quad (2.2.2.1)$$

где $\ln \lambda_p \approx \ln(r_D/b_{\text{min}})$ — кулоновский логарифм, $r_D = (k_B T_e / 4\pi n_e e^2)^{1/2}$ — дебаевский радиус, n_e — электронная плотность, b_{min} — минимальная величина параметра столкновения. При средней энергии электронов $\bar{\omega}_e \approx 3/2 k_B T_e \approx 10$ эВ и $n_e \approx 3 \times 10^{22}\text{ см}^{-3}$ время электронной релаксации, оцениваемое из выражения (2.2.2.1), $\tau_{ee} \approx 10^{-15}$ с.

Следует отметить, что отношение времён термализации в электронной и ионной подсистемах трековой плазмы определяется как $\tau_{ii}/\tau_{ee} = (M_i T_i^3 / m T_e^3)$ [79]. Это означает, что начальное равновесное распределение ионов по отношению к их скоростям устанавливается быстрее, чем для электронов, так как $T_i \approx 10^{-2} T_e$.

Поскольку $\tau_{ee} \sim 10^{-15}$ с, время термализации в ионной подсистеме твёрдого тела составляет около 0,1 фс, что совпадает с характеристической частотой плазменных. Типичное время динамики атомов (фононы, период осцилляции атомов) находится в интервале ~ 50 –100 фс. Поэтому за период 0,1 фс динамическое состояние ансамбля атомов в кристаллической решётке остаётся неизменным.

Когда концентрация электронов $n_e > 10^{20}\text{ см}^{-3}$, после ~ 10 фс они могут рассматриваться как классический электронный газ с температурой T_e , т.е. $\bar{\omega}_e \approx 3/2 k_B T_e$ (где $\bar{\omega}_e$ — средняя энергия относительно медленных электронов в рамках статистики Больцмана). Это утверждение выполняется при $k_B T_e > 4$ эВ и концентрации электронов ниже $n_e \sim 10^{22}\text{ см}^{-3}$. При превышении этой концентрации электронный газ вырождается и подчиняется статистике Ферми–Дирака. Для медленных электронов с $E_e < \hbar\omega_{\text{min}}$ (невозбуждённые электроны) время термализации зависит от природы и фазового состояния среды и может изменяться от 0,1 пс до 1 нс [19, 51, 88]. В кристаллическом кремнии такие электроны со средней кинетической энергией порядка ~ 4 эВ (т.е. порядка сродства к электрону) не термализуются, т.е. их распределение по скоростям сильно отличается от распределения Больцмана [51].

Кроме того, в процессе автоионизации в плазме также появляются электроны со значительно более высокими энергиями (1000–3000 эВ). Доля таких горячих свободных электронов составляет около 10–15% от их общего количества [89]. Поскольку времена термализации этих электронов могут превышать значения в несколько фемтосекунд, плазму нужно рассматривать как содержащую две фракции электронов. Равновесное время для этих электронов составляет около 30 фс [89]. Таким образом, при решении кинетических уравнений для ионов эта электронная фракция должна учитываться отдельно.

В работе [89] для описания возбуждений в твёрдых телах (мишени из Al и кварца) при прохождении БТИ с энергиями 3–11 МэВ а.е.м.⁻¹ рассматривается плазменная модель релаксации. В соответствии с результатами данной модели распределение Больцмана для свободных электронов устанавливается при температуре в десятки электронвольт за время ≤ 1 фс. Как было определено для условий данного эксперимента, электронная плотность и температура составляли $4 \times 10^{23}\text{ см}^{-3}$ и 10–50 эВ соответственно. Таким образом, число электронов в дебаевской сфере $N_D = 4\pi r_D^3 n_e / 3$ изменяется от 0,14 до 0,32. Итак, плазма в этом случае является сильно связанной. Параметр связывания плазмы Γ определяется по формуле $\Gamma = (4\pi n_e / 3)^{1/3} e^2 / (k_B T_e)$. Для измерения температуры плазмы в треках быстрых ионов в работе [89] предлагается метод рентгеновской спектроскопии, основанный на плазменной модели релаксации.

В случае полупроводников и диэлектриков обмен энергией в упругих столкновениях — это основной канал выравнивания температур электронов и тяжёлых частиц среды (ионов и нейтральных атомов). Если ско-

рость потери энергии в таких столкновениях составляет $\sim 10^{-12}$ эВ с^{-1} , то температуры электронов и ионов выравниваются за время $\tau_{ei} > 10^{-12}$ с, а время выравнивания температур электронов и нейтральных частиц $\tau_{en} \geq 10^{-11}$ с [51, 79]. Характеристические времена релаксации τ_{ei} для металлов и полупроводников существенно различаются (см. табл. 2 в работе [1]), что свидетельствует о различии процессов эволюции треков в этих материалах. В соответствии с нашими расчётами [90], времена выравнивания также зависят от энергетического спектра электронных возбуждений и теплопроводности материала. В объёмном кристаллическом кремнии время электрон-фононной термализации $t_{e-ph} \sim 1$ пс определено методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием фемтосекундных лазерных импульсов [91]. Фактически, при очень высокой концентрации носителей n_e сильно возбуждённые электроны проводимости в кремнии ведут себя совершенно так же, как в металлах [91].

Нужно отметить, что сильно возбуждённые трековые области в металлических и изолирующих мишенях практически не различаются. В целом эта область состояний известна как разогретая плотная материя и занимает промежуточное место между твёрдым телом и плазмой. В настоящее время этому направлению исследований уделяется много внимания.

Расчёты методом Монте-Карло из работ [92, 93] для диэлектриков показывают, что выравнивание между кинетическими температурами электронов и решётки происходит за время $\tau_{ei} \approx 100$ фс. Такие же времена выравнивания получены при изучении электронных возбуждений в SiO_2 , облучённом лазером [94].

На следующей стадии пространственно-временной эволюции трека наиболее важными процессами выноса энергии из трека являются теплопроводность и перенос энергии акустическими волнами. Эффективность теплопередачи в окружающую среду после выравнивания температур электронной и ионной подсистем характеризуется коэффициентом температуропроводности

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho C_p}, \quad (2.2.2.2)$$

где κ — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность твёрдого тела, C_p — удельная теплоёмкость при постоянном давлении [95]. Зависимость температуропроводности от электронной температуры, $\chi(T)$, описывается кривой с минимумом при $T_e > \varepsilon_F$ (ε_F — энергия ферми-электронов), причём минимальное значение температуропроводности χ_{\min} приблизительно составляет $1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [1]. Кроме того, теплопроводность типичных металлов почти полностью определяется электронами проводимости. Для чистых металлов коэффициент температуропроводности очень высок и составляет $403 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ для серебра и $210 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ для алюминия [96]. Коэффициенты температуропроводности металлов находятся в диапазоне от $0,21 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (Fe) до $1,71 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (Ag) [97]. Таким образом, характерное время остывания электронов возбуждённой области металла вследствие электронной теплопроводности можно оценить как

$$\tau_1 = \frac{r_c^2}{\chi_{\min}} \approx 10^{-13} \text{ с}, \quad (2.2.2.3)$$

здесь $r_c \approx 4-5$ нм — радиус ядра трека.

В диэлектриках перенос термической энергии осуществляется фононным газом в решётке. В некоторых

полупроводниках и диэлектриках с жёсткими связями, таких как кремний, германий или алмаз, теплопроводность сравнима с теплопроводностью металлов или больше ($137 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ для кремния, $54 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ для германия, $550 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ для алмаза) [96]. Коэффициент температуропроводности таких материалов сравним с χ для металлов ($0,53 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для кремния). Это означает, что возбуждённая область радиусом $r_c \approx 4-5$ нм в таких кристаллах остывает до температуры окружающей решётки за время $\tau_1 \approx 10^{-13} - 10^{-12}$ с.

Также нужно отметить, что для диэлектриков все процессы в треках БТИ могут протекать гораздо медленнее из-за накопления энергии дырками [98, 99]. Энергия, запасённая в дырочной подсистеме валентной зоны, высвобождается посредством оже-распадов за более длительные промежутки времени. Это запаздывание в выравнивании температур приводит к сдвигу времени достижения электронно-решёточного равновесия до $40-50$ пс [98, 99]. Накопленная в дырочной подсистеме энергия может достигать примерно 80 % от потери энергии падающего иона [98-100].

Кроме того, потенциальная энергия электронно-дырочных пар частично высвобождается за счёт формирования самозахваченных (автолокализованных) экситонов. Это показано в исследованиях с временным разрешением динамики носителей в широкозонных материалах с использованием импульсных лазеров [101, 102]. В соответствии с результатами работы [102], потенциальная энергия, накопленная самозахваченным экситоном в кварце, E_{exc} составляет приблизительно 7 эВ. Для средней энергии \bar{E}_{e-h} , требуемой для генерации электронно-дырочной пары, теория предсказывает $\bar{E}_{e-h} \approx 3E_{\text{gap}}$ [103]. Таким образом, доля энергии, ещё не превращённой в тепловую энергию решётки, составляет $7 \text{ эВ} / (3E_{\text{gap}}) \approx 0,2$. Эта накопленная энергия экситонов позже расходуется на нагрев окружающей среды или на формирование дефектов решётки (E' -центров и др.).

В некоторых материалах (Al_2O_3 , MgO) экситоны не автолокализовываются [101, 102], и к ним следует подходить, как к полупроводникам (Si, Ge и т.д.).

В полимерах теплопроводность гораздо ниже, $\chi = 0,03-0,8 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ [19]. Это означает, что значения температуропроводности в этом случае на три порядка величины ниже, чем для металлов, и находятся в интервале $(0,4-1,8) \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [104]. В полимерах характерное время существования нагретой области радиусом $r_c \approx 4-5$ нм превышает $\tau_1 \sim 10^{-10}$ с. Для них более эффективен гидродинамический механизм переноса энергии, так как характерное время $\tau_g \sim r_c/v_s \approx 3 \times 10^{-12}$ с для $r_c \approx 4$ нм, где v_s — скорость звука (в полимерах $v_s \approx 1,5 \times 10^3 \text{ м с}^{-1}$ [104]).

Процессы электронно-решёточной термализации и удаления энергии из трека могут строго обсуждаться только для металлов, полупроводников и диэлектриков с совершенной кристаллической решёткой. Если в кристаллической структуре есть дефекты, сечение трека определяется характерными размерами структурных элементов, таких как зёрна в поликристаллических мишенях или межфазные границы (если их размер меньше радиуса ядра трека). Многие экспериментальные результаты по эффективности неупругого распыления мелкозернистых тонких слоёв на объёмных подложках [1, 105, 106] подтверждают это утверждение. Если в электронной подсистеме энергия концентрируется в пределах некото-

рой области твёрдого тела, решётка может сильно нагреваться. Время электронно-решёточной релаксации также сильно зависит от других микродефектов структуры, таких как примеси (в полупроводниках), дислокации, микродвойники, аморфные включения и пр. [1, 23, 107, 108].

Кроме того, хорошо известно, что в кристаллических материалах фононы практически полностью тормозятся или отражаются на границах зёрен.

Коэффициент температуропроводности χ в монокристаллических диэлектриках можно представить как $\chi = l_{ph}s/3$, где $l_{ph} \sim 1/T$ — средний свободный пробег фононов, а s — средняя скорость фононов, которая приблизительно равна скорости распространения звука v_s в таких материалах [23]. Возьмём для примера объёмные кристаллы BN и AlN, которые при комнатной температуре характеризуются значениями $l_{ph} \approx 69$ нм и 36 нм соответственно [23]. Если мы имеем дело с поликристаллическими материалами и $l_{ph} > d/2$ (где $d/2$ — радиус кристаллического зерна), то l_{ph} заменяется на эффективный радиус зерна. В случае аморфных диэлектриков l_{ph} равно среднему межатомному расстоянию a , причём по данным [23, 109] l_{ph} слабо зависит от T . Поэтому коэффициент температуропроводности для нанокристаллических материалов описывается выражением [109]

$$\chi = \frac{ds}{6}. \quad (2.2.2.4)$$

Следовательно, характеристическое время, необходимое для остывания термоупругого пика в возбуждённой области нанокристаллического материала посредством передачи тепла, можно оценить как

$$\tau_{1, \text{nanocr}} \approx \frac{6r_c^2}{ds}. \quad (2.2.2.5)$$

Это означает, что время жизни термоупругих пиков в таких наноструктурированных материалах уменьшается с возрастанием размера зерна. Результаты расчётов пространственно-временных характеристик термоупругих пиков в различных нанокристаллических и аморфных мишенях и их обсуждение приводятся в работах [23, 109] (см. также цитируемые в них работы).

3. Модели трекообразования в твёрдых телах, облучённых быстрыми тяжёлыми ионами

Несколько физических моделей предложено для описания эволюции внутренней электронной энергии (характеризуемой как электронная температура, см. обсуждение в разделе 2.2.1) через смещения атомов мишени в финальные структурные и фазовые преобразования. Проявление этой более поздней стадии формирования треков наблюдается с помощью ПЭМ высокого разрешения, РОР в режиме каналирования, МУРР, АСМ и других методов.

В настоящее время обсуждаются преимущественно три главных механизма: кулоновский взрыв или кулоновское расталкивание созданных ионов, перенос энергии посредством электрон-фононного взаимодействия и подход, основанный на разрыве связей атомов в твёрдом теле под действием интенсивных электронных возбуждений [110, 111]. Даже если нейтральность заряда в ядре

трека восстанавливается, межатомные потенциалы всё ещё отличаются от равновесных значений, потому что электроны находятся не в самых низкоэнергетических состояниях. Таким образом, часть электронной энергии вызывает изменение межатомных сил и последующее движение атомов. Этот механизм называют "нетермическим плавлением" или механизмом релаксации решётки [110, 111]. Нарушение кристаллического порядка происходит за время 10^{-14} с, т.е. слишком быстро, чтобы в процессе могли участвовать фононы. Поэтому относительная важность этих механизмов зависит от времени нейтрализации заряда, от величины потенциала трека, от степени ослабления межатомных сил и от эффективности электрон-фононного взаимодействия.

Как показано в разделе 2.2.1, для большинства металлов и полупроводников нейтрализация заряда — очень быстрый процесс, и кулоновский взрыв невозможен. Вообще говоря, кулоновский взрыв предполагает радиальное когерентное движение всех атомов в ядре трека [3, 68]. Такое положение соответствует практически мгновенной механической нагрузке на ядро трека с возникновением упругой волны, или ударной волны [19, 23, 112]. Поскольку плазма в треке становится квазинейтральной за очень короткое время (см. раздел 2.2.1), маловероятно, чтобы этот механизм формирования ударной волны действовал в треках, находящихся глубоко внутри мишени. Квазинейтральность может нарушаться на границах экспонируемой среды (в точках входа или выхода иона). Данный механизм имеет право на существование для объяснения распыления мишени с поверхностей, подвергающихся воздействию ионов [105].

Но даже если началу процесса соответствует когерентное коллективное движение атомов, столкновения между ними приводят к хаотизации энергетического распределения, так что процесс термализации может занимать несколько пикосекунд [113]. В рамках такого подхода кулоновский взрыв и термический пик в решётке могут представлять раннюю и позднюю стадии формирования скрытого трека [114, 115]. В самом деле, проведённое с помощью молекулярной динамики (МД) моделирование повреждений, вызванных во фториде кальция быстрыми ионами, показало, что за время, меньшее 65 фс, образующийся ионный взрывной пик превращается в термический пик диаметром около 5,5 нм [115]. Отжиг — более длительный процесс, но к 20 пс, как следует из результатов моделирования, термический пик остывает с образованием стабильной стеклообразной структуры около 4,6 нм в поперечнике. Как показали более поздние результаты МД моделирования [116, 117], пространственно-временная эволюция ионных треков в других изоляторах, таких как аморфный диоксид кремния и кварц, происходит таким же образом.

Даже для изоляторов количественная модель на базе механизма кулоновского взрыва всё ещё находится в стадии разработки. Использованию этого механизма для предсказания трекообразования в изоляторах препятствует отсутствие количественного описания эффективности и длительности захвата электронов ловушками, что, в свою очередь, определяет время жизни кулоновского взрыва. Вот почему невозможно количественно определить радиусы треков с использованием данного механизма.

Генерацию ударной волны в треке БТИ можно представить и иным образом — как следствие формиро-

вания термического пика [118]. Мгновенный нагрев локальной области вещества генерирует скачок давления, который, в свою очередь, инициирует движение частиц в этой области. Если скорость этого движения превышает скорость звука, в мишени создаётся ударная волна. Важный недостаток этой модели — использование классической теории теплопроводности, основанной на законе Фурье для теплового потока. Неравновесную термодинамику следует использовать с осторожностью в случае, когда характерная длина объектов или пространственно-временных неоднородностей приближается к среднему свободному пробегу носителей тепла [19, 119]. Хорошо известно, что применение закона Фурье имеет слабое место: он допускает бесконечно большие скорости рассеивания тепла, в то время как скорость распространения фононов не может превышать скорость звука. При проведении трековых расчётов было выполнено несколько попыток модернизировать закон Фурье, чтобы ограничить скорость рассеивания тепла [119], или учесть релаксацию термического потока [120]. Чтобы глубже разобраться в надёжности применения закона Фурье, нужно решить транспортные уравнения Больцмана. С помощью теории термодинамических флуктуаций Калиниченко и др. [109, 121] провели численные оценки эффективности формирования дефектов, фазовых превращений, ползучести, диффузии и других процессов, вызванных термоупругими напряжениями и термоупругими волнами, которые развиваются вместе с термическими пиками. Акустические импульсы, генерируемые частицами, стимулируют трансформации кристаллической решётки и могут проявляться далеко от траектории иона (эффекты дальнего действия) [23].

Томбрелло и др. предложили подход, основанный на разрыве атомных связей в твёрдом теле, вызванном интенсивными электронными возбуждениями (см. ссылки 110 и 194–197 из работы [1]). Для диэлектриков, включая органические материалы, это позволяет рассчитать радиус скрытого трека как функцию энергии иона E , неупругих потерь энергии $(dE/dx)_e$ и плотности материала ρ [1]. Однако для согласования всех экспериментальных данных с теоретическими с точностью не хуже 10 % необходима эмпирическая подгонка двух параметров, e_c^* и γ (e_c^* — критическая плотность выделенной энергии в ядре трека, когда имеет место разрыв атомной связи, и γ — параметр подгонки, $0 < \gamma < 1$) [1]. При $e_c^* = 24 \text{ эВ нм}^{-3} = 0,4 \text{ эВ ат.}^{-1}$ можно добиться хорошего соответствия между измеренными и рассчитанными радиусами треков для ряда материалов, включая кварц [1, 110]. В случае кварца с шириной запрещённой зоны 10 эВ величина $0,4 \text{ эВ ат.}^{-1}$, что соответствует возбуждению около 4 % атомов, достаточна для дестабилизации кристаллической решётки. Стампфли [111] использовал квантово-механический подход для описания "атермического плавления". Его оценка этого параметра несколько превышает значение, предсказанное Томбрелло [122].

Электронная и ионная подсистемы кристалла в рамках концепции неупругого (электронного) термического пика (i-TS) рассматриваются как две связанные системы [123]. Кинетическая энергия быстрых тяжёлых ионов выделяется в электронную подсистему мишени, где за время около 10^{-15} с происходит термализация. Затем горячие электроны через электрон-фононное взаимодействие (эквивалент столкновений "электрон–атом")

передают свою энергию холодной решётке, которая приходит в состояние термического равновесия за время около 10^{-13} с. Процесс формирования и эволюции энергетического трека описывается в рамках двухтемпературной модели. Вводятся температуры решётки T_i и электронов T_e , а затем решается система двух нелинейных уравнений теплопроводности, которые в цилиндрических координатах имеют вид

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right) - g(T_e - T_i) + A(r, t), \quad (3.1.1)$$

$$C_i(T_i) \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K_i(T_i) \frac{\partial T_i}{\partial r} \right) + g(T_e - T_i). \quad (3.1.2)$$

Здесь $C_{e,i}$ и $K_{e,i}$ — удельная теплоёмкость и теплопроводность соответственно, индекс e соответствует значениям для электронной подсистемы, индекс i — для ионной (решёточной) подсистемы; g — константа, описывающая электрон-фононное взаимодействие; $A(r, t)$ — плотность энергии, выделяемой падающим ионом в электронной подсистеме твёрдого тела; r — радиальная координата и t — время. Диффузия тепла в электронной и решёточной подсистемах описывается классическими тепловыми уравнениями, где в качестве источника тепла служат электронные потери энергии. Выражение для обмена энергией между подсистемами задаётся произведением $g(T_e - T_i)$, где $T_e - T_i$ — разность температур двух обсуждаемых систем.

$A(r, t)$ описывает пространственно-временное выделение энергии ионом в электронную подсистему и, в соответствии с теорией образования δ -электронов при прохождении быстрых ионов [27], записывается как

$$A(r, t) = b S_e \exp \left(-\frac{(t - t_0)^2}{2s^2} \right) F(r), \quad (3.2)$$

$$F(r) = \frac{1}{2\pi r \lambda_w(E)} \exp \left(-\frac{r}{\lambda_w(E)} \right).$$

Здесь полуширина s распределения Гаусса в выражении (3.2) соответствует времени, которое требуется δ -электронам для достижения термического равновесия, $t_0 \approx 10^{-15}$ с [124, 125] (выбор t_0 слабо влияет на радиус расплавленной зоны [1, 65]), $S_e = (1/N)(dE/dx)_e$, где N — число атомов в единице объёма тормозящей среды, и b — нормировочная константа, выбранная таким образом, чтобы результат интегрирования $A(r, t)$ по пространству и времени соответствовал электронным потерям энергии S_e (см. выражение (3.6) в работе [1]). λ_w — параметр, который определяется подгонкой $F(r)$ к реальному выражению [27] и поэтому сильно зависит от энергии E налетающего иона, следовательно, $F(r)$ также зависит от E .

Например, около 70 % энергии, выделенной в электронную подсистему кремния, заключено в области радиусом 0,2 нм в случае ионного кластера C_{60} с энергией 0,025 МэВ а.е.м.⁻¹ и в областях радиусами 5 и 12 нм для ионов Pb^{208} с энергиями 3 и 20 МэВ а.е.м.⁻¹ соответственно.

Константа электрон-фононного взаимодействия для металлов представлена в работах [126, 127]. Этот параметр выражается через средний свободный пробег электрона λ как $g = K_e/\lambda^2$. Система дифференциальных уравнений (3.1.1) и (3.1.2) является нелинейной и решается численно, так как коэффициенты C_e , C_i , K_e , K_i зависят от

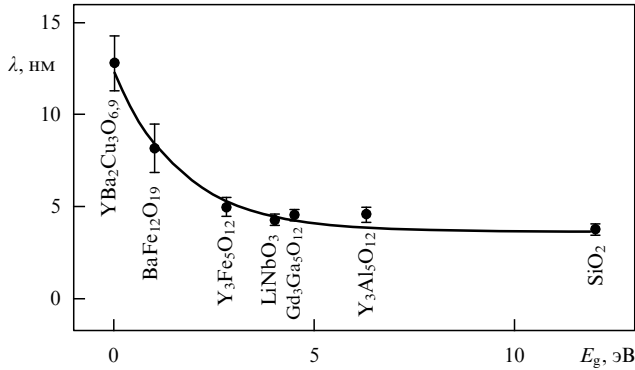


Рис. 2. Средняя длина свободного пробега электрона λ из модели термического пика в зависимости от ширины запрещённой зоны для некоторых кристаллических оксидных материалов [125].

температуры. Методы численного расчёта этих параметров для изоляторов и полупроводников обсуждаются в работе [1]. Численное решение уравнений (3.1.1) и (3.1.2) позволяет рассчитать электронную и решёточную температуры $T_{e,i}(r, t)$ в любой момент t для радиуса r . Радиусы расплавленных цилиндров, образующихся при прохождении быстрых ионов (с учётом скрытой теплоты плавления, когда температура решётки достигает точки плавления), рассчитаны для широкого набора материалов (см. [1, 118, 125] и цитируемые в них работы). Во многих случаях данная модель позволила успешно предсказать радиусы треков и скорости распыления [125, 128–133]. Модель неупругого термического пика (i-TS model) предполагает, что скрытый трек образуется в результате очень быстрого остывания расплавленной области, создаваемой вдоль пути иона. Следует отметить, что такой процесс реализуется, когда скорость охлаждения достаточно высока и становится невозможной эпитаксиальная рекристаллизация этой области. Для многих изоляторов скрытые треки из аморфного материала или материала с пониженной атомной плотностью длиной в несколько микрометров и шириной в несколько нанометров — основной вид повреждений, вызванных БТИ. В этой модели единственный свободный параметр для подгонки размера трека — средняя длина свободного пробега электрон-фононного взаимодействия λ . Модель i-TS правильно описывает наблюдаемое влияние скорости иона на радиусы треков для многих аморфизуемых оксидов [125] и некоторых нитридов [134].

Оксидные материалы, которые могут существовать в аморфном состоянии, такие как SiO_2 (ширина запрещённой зоны $E_g = 12$ эВ), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($E_g = 6,3$ эВ), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($E_g = 4,8$ эВ), LiNbO_3 ($E_g = 4,8$ эВ), $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($E_g = 3$ эВ), $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($E_g = 1$ эВ), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ($E_g \approx 0$) проявляют интересную эмпирическую зависимость λ от E_g (рис. 2). На рисунке представлены значения λ , полученные подгонкой эволюции экспериментальных радиусов треков с изменением $(dE/dx)_e$ для различных оксидов при расчётах термического пика, основанных на критерии плавления. Полученные значения λ выявляют обратно пропорциональную зависимость от ширины запрещённой зоны E_g .

Однако в общем случае это не выполняется для полупроводников, для которых зависимости приведены на рис. 3. Как отмечалось в работах [1, 134], в некоторых случаях (AlN , GaAs , InP , Si , Ge) имеет место термически

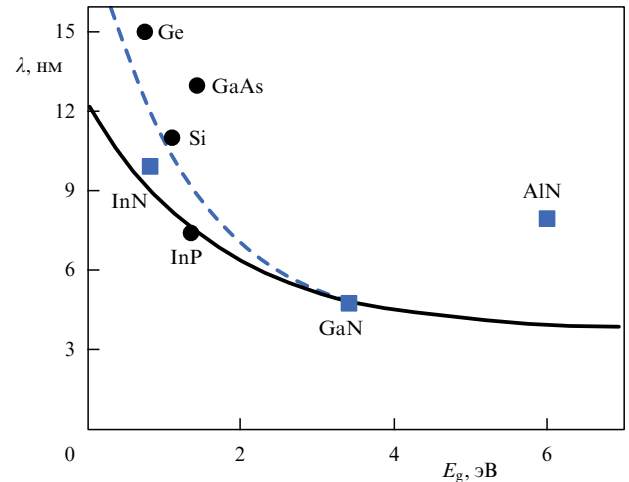


Рис. 3. Зависимость λ от ширины запрещённой зоны, полученная при выборе расплавленной зоны в качестве критерия формирования трека. Сплошная линия изображает эмпирическое соотношение, установленное для оксидов (λ_{ref}) [128]. Квадраты — значения λ , полученные из экспериментальных данных [134] для InN , GaN и AlN , точки — значения λ , полученные из измеренных размеров треков в InP , GaAs , Si и Ge [134]. Пунктирная линия — подгоночная кривая для всех полупроводников, кроме AlN .

стимулированная твердофазная эпитаксиальная кристаллизация, что может привести к уменьшению радиуса аморфного трека в сравнении с радиусом расплавленной области или даже к подавлению формирования трека. Также предполагается, что константа электрон-фононного взаимодействия, вообще говоря, не может быть сведена к функциональной зависимости от одного параметра, E_g [134].

В неаморфизуемых твёрдых телах облучение быстрыми ионами инициирует не только формирование аморфных треков, но и множество других эффектов [1, 125]. В ионных кристаллах, таких как щелочные и щелочноземельные галоиды, создаются точечные дефекты и кластеры дефектов [1]. Треки в SnO_2 и CaF_2 нельзя описать с помощью расчётов термического пика с использованием критерия плавления [125].

Принципиальной критике подвергается несколько основных положений модели i-TS [19, 65, 113]. Во-первых, из-за больших градиентов T_i на чрезвычайно коротких расстояниях, сравнимых со средним свободным пробегом для фонон-фононных столкновений, и из-за сильного пространственно-временного ограничения (наноразмерный объём и очень короткое время) возникают серьёзные проблемы с применимостью классического теплопереноса [19, 65, 113]. Как обсуждалось выше, модель допускает бесконечно большие скорости рассеивания тепла и требует некоторых поправок или более сложного описания неравновесных процессов.

Ключевым параметром модели i-TS является точка плавления T_m . Клаумюнцер [65, 113] критиковал этот подход и указывал, что перегрев, переохлаждение и ограниченная подвижность границы "расплав – твёрдое тело" полностью игнорируются в модели. Для полупроводниковых мишеней эта проблема обсуждалась в работе [134]. Действительно, зарождение новой фазы требует некоторого времени, что приводит к перегреву [135]. Похожая ситуация возникает при охлаждении расплавленного трека ниже температуры T_m , когда на-

чинается рекристаллизация (отверждение) на границе расплав–кристалл, приводя к снижению размера измеряемого трека [65]. Такую кинетику нарушения кристаллического упорядочения и последующей рекристаллизации (отверждения) нужно учитывать в расчётах радиуса трека.

Во-вторых, все процессы в треках БТИ в случае диэлектриков и полупроводников существенно замедляются из-за накопления энергии в дырках, созданных посредством генерации вторичных электронов первичными возбуждёнными электронами (см. раздел 2.2.2). Как отмечалось в работе [98], генерация вторичных электронов играет очень важную роль в накоплении и последующей передаче энергии и может быть описана дополнительным членом в уравнении диффузии тепла, связанным с дырками. В модели термического пика электроны и дырки не различаются. Пространственные и временные характеристики актов выделения энергии и электронно-дырочные распределения, изученные посредством моделирования методом Монте-Карло [35, 98, 136], ясно свидетельствуют, что $A(r, t)$ в уравнении (3.2) не может быть представлено как произведение временной функции (в виде экспоненты или гауссианы) и независимой от времени функции $F(r)$. Это означает, что эволюция трека является пространственно-временным событием и разделять пространственное распределение и эволюцию во времени нельзя [35, 98]. Кроме того, предположение о том, что $C_i = 1$ Дж см⁻³ К⁻¹ и $K_i = 2$ Вт см⁻¹ К⁻¹ для всех изоляторов независимо от пространственных и временных параметров, используемое при расчётах треков в рамках модели i-TS [132, 133], также представляется сильным упрощением. Конечно, сомнительным является применение модели i-TS к ранним стадиям процесса ($t \leq 100$ фс), когда каскадные электроны ещё обладают высокой энергией и электрон-фононное взаимодействие слабое.

Вот почему расчёты электронной температуры с использованием модели i-TS могут давать сильно заниженные значения в сравнении с экспериментальными величинами, полученными из оже-электронной спектроскопии (см. рис. 11 в работе [137]).

По нашему мнению, модель i-TS даёт количественную информацию без использования сложных программ атомистического моделирования, когда вынос энергии электронных возбуждений из трека затруднён. В материалах с низкой теплопроводностью или в мелкозернистых материалах вклад термического механизма в фазовые превращения и генерацию структурных дефектов становится определяющим.

Экспериментальные исследования [106, 138, 139] и МД моделирование [140] показали, что наночастицы металлов, осаждённые на поверхности мишени, десорбируются при облучении БТИ или высокоэнергетическими ионными кластерами C_{60} вследствие нагрева их до точки плавления. В работе [106] было предложено использовать этот механизм десорбции для оценки локальной температуры при формировании трека.

Строго говоря, модели термического пика, так же как и другие модели, обсуждаемые выше, не раскрывают деталей внутренней структуры треков атомарного масштаба, наблюдаемых с помощью ПЭМ высокого разрешения, АСМ и других методов. Они не рассматривают фазовые переходы (кроме плавления, испарения и распыления), разупорядочение, отжиг дефектов и рекристал-

лизацию, включая термически стимулированный твердофазный эпитаксиальный рост. К счастью, молекулярная динамика позволяет получать более детальную картину атомарного масштаба и успешно используется для моделирования процессов трекообразования в ряде материалов [116, 117, 141–143].

4. Развитие моделей трекообразования для материалов с энергетической щелью в зонной структуре

4.1. Развитие моделей трекообразования для полупроводников

Модель термического пика первоначально была разработана для металлов и интенсивно использовалась в этой области. Позже данная модель применялась к полупроводниковым и изолирующим материалам [108, 144, 145] при утверждении, что возбуждённые электроны по свойствам схожи с электронами проводимости в металлах. Это грубое приближение, поскольку число электронов проводимости в материалах с энергетической щелью в зонной структуре изменяется в пространстве и времени, тогда как в металлах оно постоянно.

Недавно Дарашевич и Даффи [146] представили скорректированную модель термического пика (уравнения (3.1.1) и (3.1.2)), включив дополнительное уравнение сохранения плотности носителей,

$$\frac{\partial N^*}{\partial t} + \nabla J = G_e - R_e, \quad (4.1.1)$$

где N^* представляет концентрацию электронно-дырочных пар, G_e и R_e соответствуют истоку и стоку, J — плотность тока носителей, которая связана с концентрацией, электронной температурой T_e и шириной запрещённой зоны (E_g) выражением

$$J = -D(T_1) \left(\nabla N^* + \frac{2N^*}{k_B T} \nabla E_g + \frac{N^*}{2T_e} \nabla T_e \right). \quad (4.1.2)$$

Здесь первый множитель $D(T_1)$ — амбиполярный коэффициент диффузии. В этой модели соблюдается условие локальной нейтральности заряда, поэтому локальная концентрация электронов и дырок везде одинакова. В общем случае следует включить градиент ширины запрещённой зоны, так как в некоторых материалах запрещённая зона изменяется с изменением температуры решётки. Общая плотность энергии носителей U представляет собой комбинацию E_g и T_e , так что $U = N^* E_g + 3N^* k_B T_e$. Это приводит к следующему выражению для удельной теплоёмкости носителей: $C_{ch} = 3N^* k_B + N^* (\partial E_g / \partial T_e)$. В рамках данной модели уравнение баланса электронной энергии имеет вид

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \nabla W = U_S - U_I, \quad (4.1.3)$$

где U_S и U_I — члены уравнения, соответствующие истоку и стоку, W — амбиполярная энергетическая плотность тока, представленная как

$$W = (E_g + 2k_B T_e) J + (k_e + k_h) \nabla T_e. \quad (4.1.4)$$

Здесь k_e и k_h — электронная и дырочная теплопроводности. В полупроводниках и изоляторах N^* зависит от пространственных и временных параметров, поэтому

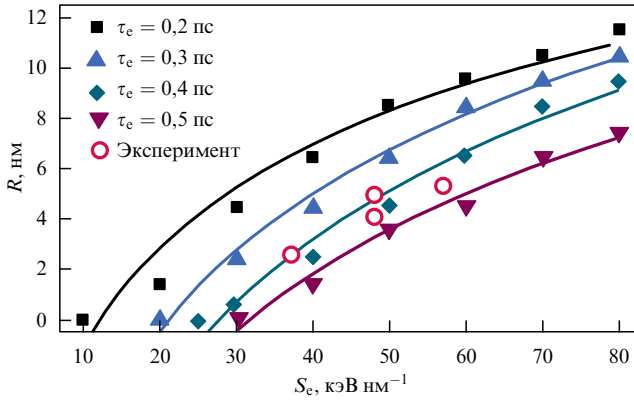


Рис. 4. Вычисленный радиус трека (расплавленной области) в зависимости от электронной тормозной способности при $\tau_e = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ пс [146]. Полученные экспериментально значения радиусов аморфных треков [147, 148] обозначены кружками. Значение 0,4 пс для времени электрон-фононной релаксации (τ_e), единственного подгоночного параметра модели, даёт подходящее приближение для описания экспериментальных данных.

уравнение для диффузии электронной температуры в двухтемпературной модели (выражение (3.1.1)) должно быть заменено уравнениями (4.1.3) и (4.1.4). Кроме того, член $g(T_e - T_i)$ уравнения (3.1.1), соответствующий электрон-фононному взаимодействию, заменяется на U_I :

$$U_I = C_e \frac{T_e - T_i}{\tau_e}, \quad (4.1.5)$$

где τ_e — время электронно-решёточной релаксации, а электронная теплоёмкость C_e пропорциональна N^* ($C_e = 3N^*k_B$).

Эта расширенная трактовка [146], в дополнение к обмену энергией между решёткой и носителями, позволяет включить в модель такие процессы, как оже-рекомбинация и ударная ионизация. В работе [146] рассчитывались временная и пространственная эволюция плотности носителей, электронная и решёточная температуры, а также радиус трека для ряда значений электронного торможения (от 10 до 80 кэВ нм⁻¹) в кремнии. И использованные в модели параметры кремниевых образцов суммированы в табл. 2. Результаты оценки радиуса трека показаны на рис. 4 вместе с экспериментально полученными точками [147, 148]. Как видно из рисунка, температуры решётки и электронов достигают термического равновесия за время около 20 пс. При временах, больших ~ 3 пс, температура решётки уменьшается ниже температуры плавления и происходит затвердевание. Очевидно, что ни одна из кривых полностью не воспроизводит экспериментальных данных, однако экспериментальные точки ближе всего к радиусам треков, рассчитанным при времени $\tau_{e-ph} = 0,4$ пс ($\tau_{e-ph} = C_e/g$). По-видимому, это связано с приближениями данной модели: постоянный градиент электронной температуры (нуль), постоянное значение ширины запрещённой зоны, а также то, что не учитываются "эффект скорости" и процессы электронно-дырочной рекомбинации и ударной ионизации.

Совсем недавно Дарашевич и Даффи [149] модифицировали расширенную модель термического пика для материалов с запрещённой зоной в гибридную континуум-атомистическую модель, которая позволяет прогнозировать картину на атомном уровне, рассматривая траек-

Таблица 2. Параметры моделирования для Si

| Параметр | Символ | Значение |
|---|--|--|
| Коэффициент амбиполярной диффузии носителей | D_0 | $18(300 \text{ K}/T) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ |
| Ширина запрещённой зоны | E_g | 1,16 эВ |
| Температура плавления | T_m | 1683 К |
| Температура испарения | T_v | 2953 К |
| Плотность в твёрдом состоянии при $T = 300 \text{ K}$ | ρ_s | $2,32 \text{ г см}^{-3}$ |
| Плотность в жидком состоянии при T_m | ρ_l | $2,50 \text{ г см}^{-3}$ |
| Скрытая теплота плавления при T_m | H_f | 1797 Дж г^{-1} |
| Скрытая теплота испарения при T_v | H_v | $13,722 \text{ Дж г}^{-1}$ |
| Удельная теплоёмкость решётки | C_a , Дж г ⁻¹ К ⁻¹ | $C_a = -0,1354 + 4,486 \times 10^{-3} T - 5,207 \times 10^{-6} T^2$ ($60 \text{ K} \leq T < 300 \text{ K}$), $C_a = 0,7007 + 1,469 \times 10^{-4} T + 3,183 \times 10^{-8} T^2$ ($300 \text{ K} \leq T \leq T_m$), $C_a = 1,045$ ($T > T_m$) |
| Теплопроводность решётки | K_a , Вт см ⁻¹ К ⁻¹ | $K_a = 1042 \times T^{1,158}$ ($60 \text{ K} \leq T \leq T_m$), $K_a = 0,14$ ($T_m \leq T \leq T_v$), $K_a = 8,76 \times 10^{-5} T^{1/2}$ ($T > T_v$) |

тории атомов в области трека. Чисто континуумные модели [150] пренебрегают несколькими важными процессами в мишени, такими как генерация упругих или ударных волн, напряжения в решётке и изменение объёма в результате фазового перехода.

Перенос импульса и перенос массы включены в модифицированную континуумную модель [150], а также в МД моделирование. Интегрированная модель для материалов с запрещённой зоной недавно применялась в исследованиях по лазерному облучению [151, 152]. В работе [149] расширенная модель термического пика [146] объединялась с методом молекулярной динамики путём замены уравнения для температуры решётки [146] на модифицированные уравнения движения МД в соответствии с работами [153–155]:

$$m \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} = \mathbf{F}_i(t) - \gamma_i \mathbf{v}_i + \tilde{\mathbf{F}}_i(t), \quad (4.1.6)$$

где индекс i пробегает все атомы, \mathbf{F}_i — сила Ньютона, действующая на атом, в то время как $\tilde{\mathbf{F}}_i$ и $\gamma_i \mathbf{v}_i$ — дополнительные силы движения и трения в соответствии с формулировкой термостата Ланжевена, которая включает электрон-фононное взаимодействие. Прирост энергии, представленный стохастической силой $\tilde{\mathbf{F}}_i(t)$, имеет случайное значение и ориентацию с $\tilde{\mathbf{F}}_i(t) = \sqrt{\Gamma} \mathbf{A}_i(t)$, где $\Gamma = 2\gamma_i m_i k_B T_e$, а γ_i — член, описывающий трение.

С использованием гибридной континуум-атомистической модели [149] было проведено моделирование для различных времён электрон-фононной релаксации

($\tau_{e-ph} = 0,05 - 0,15$ пс) в интервале электронных потерь энергии $10 - 70$ кэВ нм^{-1} . Для $\tau_{e-ph} = 0,05$ пс было получено разумное соответствие отдельным экспериментальным данным (кластерные ионы углерода) [156]. Данная модель учитывает эволюцию во времени и в пространстве атомарной температуры, плотности носителей и энергии. Однако, как и ранее, в модели использован подгоночный параметр τ_{e-ph} — время электрон-фононной релаксации.

Османи и др. [136] облучали образцы кремния пучком ионов Хе с кинетическими энергиями $0,625$ МэВ а.е.м. $^{-1}$ и $0,916$ МэВ а.е.м. $^{-1}$. Это соответствовало максимальным потерям энергии $12,1$ кэВ нм^{-1} . Облучение под углом $\theta = 90^\circ$, так же как под скользящими углами падения $\theta = 1,5^\circ - 2^\circ$ по отношению к поверхности, не привело к образованию треков. Чтобы определить порог повреждений для кристаллов кремния, авторы [136] провели расчёты в рамках стандартной и модифицированной моделей термического пика. В соответствии с первой моделью, порог плавления (повреждения) составлял около $S_{e,th} = 8$ кэВ нм^{-1} . По их мнению, несоответствие между экспериментальными наблюдениями и теоретическими расчётами можно объяснить тем, что изменения в мишени, вызванные плавлением, отжигаются на стадии остывания. Этот процесс рекристаллизации не был бы возможен, если бы материал в области трека на самом деле превращался в пар. Поэтому были повторены те же расчёты в предположении, что модифицированный материал мишени должен достигать температуры испарения $T_{\text{вар}} = 3107$ К. С использованием критерия испарения рассчитанный порог повреждений $S_{e,th}$ в кристаллическом Si составил 25 кэВ нм^{-1} . Однако и эта величина всё ещё значительно меньше экспериментально определённых значений для массивного кристаллического Si.

Поскольку константа электрон-фононной связи является критическим параметром, Османи и др. [136] провели серию расчётов, в которых константы связи варьировались в физически разумных пределах от 5×10^{17} до 1×10^{19} Дж $\text{с}^{-1} \text{м}^{-3} \text{К}^{-1}$ и применялся критерий плавления. При уменьшении g от 5×10^{18} до 5×10^{17} Дж $\text{с}^{-1} \text{м}^{-3} \text{К}^{-1}$ порог повреждений возрастает от 8 до 21 кэВ нм^{-1} соответственно. Таким образом, изменение g на порядок величины приводит примерно к такому же изменению рассчитанного порога формирования трека, какое было определено при изменении критерия модификации материала. Кроме того, было показано, что выделенная ионом энергия не ограничивается локальной областью матрицы, как предполагалось во многих теоретических работах. Высокоэнергетические возбуждённые электроны (δ -электроны) уносят энергию от траектории БТИ. Для учёта этого была проведена серия расчётов, в которых предполагалось, что только определённый процент потерь энергии S_e используется в уравнениях (3.1.1) и (3.1.2). Расчёты проводились с использованием константы электрон-фононной связи $g = 5 \times 10^{18}$ Дж $\text{с}^{-1} \text{м}^{-3} \text{К}^{-1}$ и критерия плавления. Соответствующий порог повреждений показан на рис. 5. Снижение эффективных потерь энергии от 100% до 20% увеличивает порог формирования трека от 8 кэВ нм^{-1} до 42 кэВ нм^{-1} , что делает данное изменение наиболее эффективным параметром, изученным в этой работе. Подход, учитывающий эти неравновесные электроны, подробно рассмотрен в работах [157, 158]. В рамках данного подхода динамика возбуждённых электронов изучалась методом Монте-Карло.

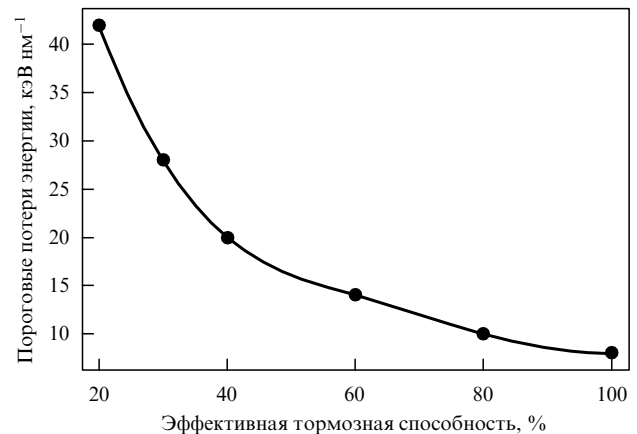


Рис. 5. Пороговые потери энергии для формирования повреждений в зависимости от эффективной тормозной способности [136].

Аккерман и др. [22, 35] рассчитали неупругие и упругие процессы в кремнии при исходной энергии ионов $0,5 - 100$ МэВ а.е.м. $^{-1}$, используя теорию CDF. Эта информация затем служила базой данных для моделирования пространственных и временных характеристик выделения энергии, электрон-дырочных распределений и структурных трековых эффектов в кремневых приборах (эффекты одиночных событий) методом Монте-Карло. Рассчитывались радиусы треков в зависимости от энергии падающего иона. В соответствии с их оценками, плавление в области трека могло происходить в случае Au и более тяжёлых ионов с энергиями $0,5 - 2$ МэВ а.е.м. $^{-1}$ [35]. Чтобы предсказать этот фазовый переход, они рассчитывали среднюю энергию $E_{\text{та}}$, выделенную ионом на атом мишени в пределах цилиндрического ядра трека (65% выделенной энергии), как $E_{\text{та}} = 2\pi N^{-1} \int_0^{r_c} r D(r) dr / \pi r_c^2$, где $N_{\text{Si}} = 5 \times 10^{22}$ см^{-3} — атомная плотность кремния. Затем $E_{\text{та}}$ сравнивалась с энергией на атом, $E = 0,88$ эВ, необходимой для начала плавления этого объёма, оценённой в рамках модели i-TS [145]. Предполагалось, что $E_{\text{та}}$ полностью переходит в нагрев атомов Si посредством электрон-фононного взаимодействия, что является только грубым приближением. По крайней мере, в этих оценках нужно учитывать высокую теплопроводность решётки кремния (см. раздел 2.2.2).

Удельные потери энергии $(dE/dx)_e$ для любых элементарных ионов в кремнии не превышают 28 кэВ нм^{-1} . Однако эксперименты по облучению кристаллического кремния ионами фуллеренов C_{60}^{2+} с $E = 30$ МэВ ($(dE/dx)_e = 48$ кэВ нм^{-1}) и с $E = 40$ МэВ ($(dE/dx)_e = 57$ кэВ нм^{-1}) [147, 148] выявили формирование треков с диаметрами на входе ионов $8,4$ и $10,5$ нм соответственно. Диаметры треков остаются постоянными на глубине до $80 - 100$ нм [147], а при больших глубинах постепенно уменьшаются. Очень часто треки заканчиваются серией частиц повреждённого материала вдоль траекторий ионов (прерывистые участки треков). Пороговые величины потерь энергии $(dE/dx)_e$ для формирования треков в кремнии фуллеренами составляют примерно 30 кэВ нм^{-1} .

Когда полупроводники облучаются ионами фуллеренов, плотность энергии, выделенной вдоль пути ионов, очень высока, поскольку максимальные пробеги r_{max} δ -электронов составляют только $1,9$ и $2,9$ нм для C_{60} с $E = 30$ и 40 МэВ соответственно, в то время как для иона

^{238}U с $E = 1$ ГэВ величина $r_{\text{max}} = 1050$ нм. Следовательно, вся выделенная энергия локализована вблизи траектории фуллеренового иона. Это является важным фактором при описании формирования треков в полупроводниках, облучённых кластерными ионами.

Результаты, опубликованные к настоящему времени, показывают, что величина энергии электронных возбуждений, пороговая для формирования видимых треков в кристаллических полупроводниках, не может быть достигнута элементарным ионом в Si. Нужно упомянуть, что в доступных на сегодня данных нет явной корреляции между формированием треков и макроскопическими физическими свойствами полупроводников, такими как ширина запрещённой зоны, температура плавления и электрические свойства.

Формирование треков в монокристаллах Ge, облучённых ионами Bi с энергией 710 МэВ и U с энергией 1,3 ГэВ, что соответствует выделенной энергии 37 и 42 кэВ нм⁻¹ соответственно, подтверждено Комаровым и др. [159]. Отдельные дефекты в виде точек, а также прерывистые треки регистрируются вдоль ионных траекторий. Плотность прерывистых треков была на два порядка величины ниже флюенса ионов. Это похоже на ситуацию, наблюдавшуюся в InP, облучённом Xe [160, 161]. Периодическое появление бусинко-подобных дефектов в прерывистых треках объясняется флуктуациями зарядового состояния ионов вдоль их траектории, за счёт которых периодически уменьшается энергия, выделенная в электронных возбуждениях, ниже пороговой величины для создания трека [1, 162, 163]. Расстояние между точко-подобными дефектами можно объяснить периодической одновременной потерей быстрым ионом трёх электронов, что увеличивает выделение энергии примерно на 4–6 кэВ нм⁻¹. Отсюда был сделан вывод [159], что формирование непрерывных треков в кристаллах Ge требует электронных потерь энергии не меньше, чем 46–49 кэВ нм⁻¹. Прерывистость треков и тот факт, что не каждый налетающий ион формирует трек, означает, что энергия электронных возбуждений в этом случае только немного выше порогового значения для формирования регистрируемых повреждений.

Доказательство формирования прерывистых треков в бинарных полупроводниках IV группы представлено Гайдуком и др. [164, 165]. Как обсуждалось в разделе 2.2.2, теплопроводность решётки кремния, германия и алмаза сравнима или выше теплопроводности металлов. Поэтому высокая эффективность удаления энергии из ядра трека может тормозить создание скрытого трека.

Аморфные треки также обнаружены Колдером и др. [156, 166] в Ge, GaAs и Si, облучённых ионами фуллеренов C₆₀. Диаметр треков возрастает с увеличением энергии кластеров. Из данных ПЭМ высокого разрешения определены пороговые значения электронных потерь энергии: $(dE/dx)_e = 36$ кэВ нм⁻¹ для GaAs, $(dE/dx)_e = 33$ кэВ нм⁻¹ для Ge и $(dE/dx)_e = 28$ кэВ нм⁻¹ для Si. Однако в GaAs не каждый налетающий кластер формирует видимый трек. Получить соответствие числа созданных треков флюенсу ионов можно только в предельно повреждённом материале [166]. Напротив, при облучении Ge моноатомными быстрыми ионами Bi и U, дающим существенно более высокие значения $(dE/dx)_{e, \text{thr}} (\geq 37$ кэВ нм⁻¹), образуются только прерывистые треки [159]. Как указывалось выше, эти резуль-

таты иллюстрируют важность радиального распределения выделенной энергии вблизи пути иона.

Процессы формирования треков в кристаллах GaAs (100), облучённых быстрыми ионами Bi (710 МэВ) и U (1,3 ГэВ) флюенсами в диапазоне $5 \times 10^{10} - 1 \times 10^{12}$ см⁻², изучались методами селективного химического травления (СХТ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и компьютерного моделирования (КМ). В образцах GaAs, облучённых ионами U и Bi флюенсом 5×10^{10} см⁻², методами АСМ и СХТ регистрировались треки. Плотность их, по данным АСМ, совпадала с флюенсом ионов. Возрастание флюенса до 1×10^{12} см⁻² (перекрытие треков) приводит к отжигу треков, созданных в GaAs на ранних стадиях облучения [167].

Для компьютерного моделирования процессов трекообразования в полупроводниках нашей группой разработана модифицированная модель термического пика [167, 168]. Температурные зависимости параметров модели, таких как удельная теплоёмкость и теплопроводность и коэффициент электрон-фононной связи, были рассчитаны или взяты из работ [169, 170]. Для описания локальных тепловых полей вдоль траектории иона использовалась система уравнений теплопереноса (3.1.1) и (3.1.2). Была учтена также скрытая теплота плавления. Константа электрон-фононной связи g обычно рассматривается в модели i-TS как свободный параметр или выражается через другие параметры модели (λ). Чтобы определить g , в нашей работе [167] были рассмотрены все возможные типы электрон-фононного взаимодействия в широком интервале температур электронов и решётки. Вообще говоря, в случае полупроводников A³B⁵ нужно учитывать деформационное взаимодействие с акустическими фононами (DA), деформационное взаимодействие с оптическими фононами (DO), пьезоэлектрическое взаимодействие с акустическими фононами и полярное взаимодействие с оптическими фононами [171]. Результаты этих расчётов [167] показывают, что в случае кристаллов GaAs и InP для всех возможных температур электронов и решётки в области трека только DA и DO-взаимодействия дают вклад в параметр g .

Однако для временных интервалов, меньших, по крайней мере, одного периода колебаний решётки ($\sim 10^{-13}$ с) после прохождения иона, электронная плазма взаимодействует с практически неподвижными отдельными ионами, а не с коллективными ионными колебаниями. Поэтому для таких коротких отрезков времени в [167] использовалась модель электрон-ионного обмена энергией, предложенная в работе [172]. В рамках этой модели скорость электрон-ионного обмена энергией можно записать как

$$g = \frac{4LZn_e e^4 m_e^2}{\pi M \hbar^3 [1 + \exp(-\mu/T_e)]} \left[\frac{T_i}{1 + \exp(\mu/T_e)} - T_e \right], \quad (4.1.7)$$

где M и Z — масса и эффективный фактор ионизации иона в решётке соответственно, e и m_e — заряд и масса электрона, n_e — концентрация электронов, возбуждённых из связующих состояний в валентной зоне до несвязующих состояний в зоне проводимости, L — интеграл Ландау, μ — химический потенциал. Процедура определения n_e на основе квантового диэлектрического формализма описана в работе [173].

Электрон-ионный перенос тепла, рассчитанный по уравнению (4.1.7) при высоких электронных температу-

рах, существующих в первые моменты после прохождения иона, оказался, по крайней мере, на один порядок величины меньше, чем полученный с использованием подхода электрон-фононного взаимодействия. Эта модель [173] не предсказывает плавления ядра трека в кристаллах кремния, облучённых любыми элементарными БТИ.

На рисунке 6 представлены результаты расчётов температурных полей вдоль траектории иона с учётом электрон-ионного взаимодействия в форме (4.1.7) при временах, меньших 10^{-13} с, а затем DO- и DA-взаимодействий. Максимальный радиус расплавленной области, образованной при облучении ионом Bi (710 МэВ), составляет 10,3 нм для кристаллов InP и 8,7 нм для кристаллов GaAs. Времена жизни расплавленной области равны 9,2 и 8,2 пс для InP и GaAs соответственно. Рассчитанные времена жизни расплавленных областей позволяют говорить о наличии жидкой фазы и её последующем отвердевании в обоих полупроводниках. Однако аморфное ядро трека не образуется, если в процессе охлаждения происходит эпитаксиальная рекристаллизация расплава. Поэтому необходимо рассчитывать скорость движения фронта отвердевания. Она составляет около 2000 м с^{-1} , что на два порядка величины больше скорости эпитаксиальной кристаллизации обсуждаемых полупроводников. Это означает отсутствие кристаллизации в области ядра трека, даже окружённой совершенной кристаллической матрицей. Поэтому, в соответствии с проведёнными расчётами, после прохождения иона аморфный трек должен образовываться как в кристаллах InP, так и в кристаллах GaAs.

Как упоминалось выше, рассчитанные диаметры расплавленных областей вблизи поверхности кристаллов InP и GaAs, облучённых ионами Bi (710 МэВ), составляют 20,6 и 17,4 нм соответственно. Получено разумное соответствие между рассчитанными [167] и измеренными радиусами треков для GaAs [167] и InP [160].

4.2. Развитие моделей трекообразования для изоляторов

Возможные механизмы трекообразования в изоляторах до настоящего времени всё ещё являются дискуссионными.

Шенеж [174, 175] использовал механизм теплового пика для создания простой эмпирической модели расчёта радиусов треков в аморфизуемых материалах (оксидах).

В его аналитической модели термического пика (см. [174, 175] и имеющиеся в них ссылки) увеличение температуры, индуцируемое ионом, $\Delta T(r, t)$, когда оно максимально, задаётся следующим образом:

$$\Delta T(r, 0) = \frac{g \langle S_e \rangle}{3\pi k_B a^2(0)} \exp \left[-\frac{r^2}{a^2(0)} \right], \quad (4.2.1)$$

где $\langle S_e \rangle = S_e/N$ — атомная тормозная способность, N — атомная плотность, исходная ширина $a(0) = 4,5 \text{ нм}$ для всех изоляторов, $\varepsilon = g S_e$ — термическая энергия пика. Фактор эффективности g равен 0,4 или 0,17 в интервалах энергий $E < 2 \text{ МэВ а.е.м.}^{-1}$ и $E > 8 \text{ МэВ а.е.м.}^{-1}$ соответственно. Значения g определялись путём сравнения с существующими экспериментальными данными. При $S_e = \text{const}$ эти значения g дают более высокие температуры в пике и большие диаметры треков для энергий ионов, меньших $2 \text{ МэВ а.е.м.}^{-1}$.

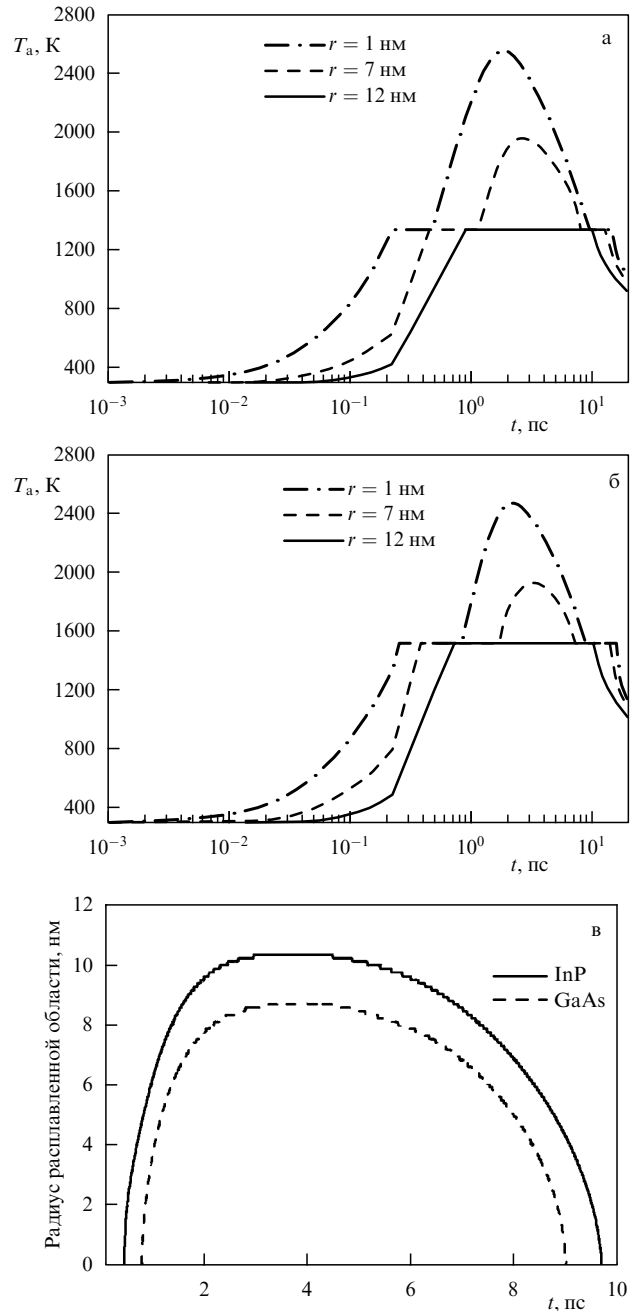


Рис. 6. Температурные поля, рассчитанные для кристаллов InP (а) и GaAs (б), облучённых ионами Bi с энергией 710 МэВ, и вычисленные радиусы расплавленной области (в).

В предположении простой гауссианы

$$\theta(r) = T_{PL, H} \exp \left(-\frac{r^2}{w^2} \right) \quad (4.2.2)$$

для описания изменения экспериментальных радиусов треков R_e (цитируются в работе [175]) с температурой плавления T_m в изоляторах Шенеж показал [175], что ширина гауссианы w составляет около 4,5 нм. Здесь T_{PL} и T_{PH} — температуры пиков для низкой и высокой энергий ионов соответственно. Радиусы треков можно получить из уравнения $\theta(R_{tr}) = T_m - T_{irr}$ (T_{irr} — температура облучения). $\theta(r)$ не зависит от параметров эксперимента или материала. Сравнение рассчитанных и

экспериментальных данных выполнено для шестнадцати изоляторов [175].

Существование универсальной функции $\theta(r)$ означает одинаковое распределение температуры и отвечает соотношению $\theta(r) = \Delta T(r, 0)$ в ряде изоляторов, когда выполняется условие постоянства $\langle S_e \rangle$. Из-за своей простоты модель Шенежа, учитывающая только перенос тепла в решётке, является удачной для данного типа изоляторов с аморфными треками. Данная модель может вполне корректно воспроизводить экспериментальные данные для аморфизируемых изоляторов с низкой теплопроводностью решётки, когда самозахват экситонов является преобладающим и быстрым механизмом [65]. Здесь имеется очевидная корреляция параметра $a(0)$ (4,5 нм) с диаметром ядра трека r_c (4–5 нм), который обсуждался в разделе 2.1. Эффект скорости учитывается в коэффициенте g , но роль остальной части электронных возмущений остаётся неясной.

Функция $\theta(r)$ не существует для полупроводников и таких изоляторов, как Al_2O_3 , MgAl_2O_4 [175], и обсуждаемый формализм можно использовать, в общем, только для ряда изолирующих материалов и определённого интервала энергий ионов.

Однако следует подчеркнуть морфологическое различие треков (см. раздел 8.2 в работе [1]) в аморфизируемых и неаморфизируемых материалах, а также упомянутую ранее неопределённость интерпретации результатов трекообразования в неаморфизируемых материалах в модели термического пика. Для таких материалов и особенно для щёлочно-галлоидных кристаллов более адекватной, по-видимому, является экситонная модель. Качественно данная модель описана Ито и Стоунхемом [176], а количественные аспекты обсуждаются Явлинским [177].

Динамика структурных модификаций изоляторов, инициируемых БТИ, изучалась в работах [92, 98] с использованием комбинации метода Монте-Карло и модели термического пика [154]. Первый метод использовался для описания проникновения БТИ и последующего возбуждения и релаксации электронной подсистемы, а второй метод — для описания нагрева решётки. Медведев и др. [98] показали, что все процессы в ионных треках проходят гораздо медленнее из-за накопления энергии в дырках, генерируемых вторичными электронами, которые, в свою очередь, инициируются первым поколением возбуждённых электронов. Такие процессы описывались дополнительным членом в уравнении теплопроводности, связанным с энергией, запасённой в дырочной подсистеме [98]. Запаздывание, связанное с этим накоплением энергии, увеличивает время достижения электронно-решёточного равновесия до десятков пикосекунд.

В рамках такого подхода Османи и др. [178] показали, что благодаря кратковременной природе электронов, возбуждённых в зону проводимости во время движения БТИ в изоляторе, электропроводность также сильно зависит от времени. В этих расчётах в качестве модельной системы было выбрано облучение SiO_2 высокоэнергетическими ионами Ca ($dE/dx = 2,7$ кэВ нм⁻¹). Оказалось, что эта усиленная временная электропроводность сравнима с электропроводностью таких металлов, как золото. Такое "переключение" зонной структуры от ионного изолятора до типичного металла (соответствующее полному закрытию запрещённой зоны) обнаружено в работе [77] для аморфных мишеней BeO ,

облучённых ионами Ar^{7+} (3 МэВ а.е.м.⁻¹) и Xe^{15+} (1,78 МэВ а.е.м.⁻¹). В этом случае супербыстрое холодное "плавление" решётки [111, 179] можно рассматривать как доминирующий эффект.

Комбинированная модель для структурной гетерогенности треков быстрых ионов в сложных оксидах (изометрический пироксид $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и орторомбический Ga_2TiO_5) представлена в работе [180]. Модель i-TS использована для расчёта выделения энергии во времени и пространстве. Затем полученные из этих расчётов профили распределения энергии во времени и пространстве использовались при моделировании эволюции треков на атомарном уровне методом молекулярной динамики. Согласно расчётам, внутренняя структура треков включает аморфное ядро и оболочку из разупорядоченных, но всё ещё периодических доменов. Эти результаты показывают, что треки образуются в результате совместного протекания нескольких сложных процессов, включающих различные степени аморфизации, разупорядочения и динамического отжига [180]. Во время охлаждения системы до комнатной температуры область трека может сохранять температуру, близкую к температуре кристаллизации, достаточно долго (до 50 пс), позволяя тем самым частичную рекристаллизацию аморфного ядра трека в виде кристаллической оболочки [180]. В этой работе обнаружены и обсуждаются различия в деталях между результатами моделирования и данными эксперимента (размеры и структура треков). И снова следует подчеркнуть, что ранняя стадия эволюции трека в рамках использованной модели термического пика не описывается корректно.

Механизм формирования 3D наноразмерных дефектов (~ 10 – 20 нм) в широкозонных ионных кристаллах ($E_g = 5$ – 15 эВ), таких как Gd_2SiO_5 и $\text{Lu}_3\text{H}_5\text{O}_{12}$, подробно обсуждается в работе [181]. 3D дефекты представляют собой относительно большую группу атомов материала матрицы, которые претерпели локальный фазовый переход под действием высокой плотности возмущений в треках БТИ. Эти дефекты остаются стабильными даже после отжига до температуры $0,7T_m$. В соответствии с трактовкой, предложенной в работе [181], полученные авторами экспериментальные данные для сложных оксидов металлов при облучении БТИ можно рассматривать как возможные проявления коллапса солитонов с образованием особых нано- и мезодефектов. Повреждённая часть кристаллической решётки в конце пробега ионов (где преобладает ядерное торможение) служит некоей стенкой для подвижного дискретного солитона, образующегося в треке с частотами выше фононной акустической ветви. Обратное отражение его от этой стенки сопровождается интерференцией между дышащими модами, движущимися в противоположных направлениях. В результате генерируется набор точечных областей в решётке с увеличенной амплитудой и ангармоничностью [181].

Условия формирования, локализации и коллапса дискретных 3D солитонов теоретически уже обсуждались ранее (см. работы [182, 183] и цитируемые в них ссылки). Такой механизм радиационного повреждения описывался в нескольких работах [182–186]. Эффективность коллапса 3D солитонов зависит от нескольких параметров, в частности, от отношения массы тяжёлых и лёгких ионов в облучённых материалах и от наличия запрещённой зоны между акустической и оптической

Таблица 3. Различие плотностей на ранней стадии трекообразования (4 пс) и после остывания (150 пс) в сравнении с исходной плотностью для различных материалов [116]

| $(dE/dx)_e$ | 3 кэВ нм ⁻¹ | 6 кэВ нм ⁻¹ | 9 кэВ нм ⁻¹ | 13 кэВ нм ⁻¹ | Другие |
|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| α -SiO ₂ | | | | | |
| 4 пс | -2 % | -14 % | -27 % | -41 % | |
| 150 пс | -2 % | -4 % | -10 % | -16 % | |
| Кварц | | | | | 15 кэВ нм ⁻¹ |
| 4 пс | -2 % | -2 % | -15 % | -23 % | -25 % |
| 150 пс | 0 | -1 % | -2 % | -5 % | -10 % |
| ZnO | | | | | 27 кэВ нм ⁻¹ |
| 4 пс | -9 % | -15 % | -20 % | -21 % | -20 % |
| 150 пс | 0 | 0 | -1 % | -1 % | -1 % |
| Алмаз | | | | | 19 кэВ нм ⁻¹ |
| 4 пс | -1 % | -3 % | -4 % | -9 % | -14 % |
| 150 пс | 0 | -2 % | -3 % | -5 % | -11 % |

ветвями в фоновом спектре. В обсуждаемой системе GdSiO₅ масса гадолиния (157) превышает массы кремния и кислорода в 5,6 и в 9,8 раз соответственно. Облучение монокристаллов MgO быстрыми ионами при флюенсах до 3×10^{13} см⁻² не генерирует никаких нано- и мезодефектов [181]. Отношение масс элементов в MgO близко к единице (0,67).

Недавно Пакаринен и др. [116, 117] сообщили о результатах компьютерного моделирования трекообразования в некоторых изолирующих материалах, в том числе в кварце, аморфном оксиде кремния (α -SiO₂), оксиде цинка и алмазе. В частности, методом молекулярной динамики моделировался массоперенос, приводящий к вариациям плотности материала в объёме трека на разных временных стадиях трекообразования. Как и в работе [180], это МД моделирование включает расчёт временной зависимости выделенной энергии в рамках модели i-TS. На ранних стадиях, до 4 пс после прохождения иона, быстро нагретый материал в ядре трека расширяется, как волна давления [116]. В таблице 3 представлены изменения плотности через 4 и 150 пс после прохождения иона для нескольких значений электронного торможения. При потерях энергии 13 кэВ нм⁻¹ значительное уменьшение плотности в охлаждённом треке (свыше 5 %) наблюдается только для аморфного диоксида кремния. Однако с ростом потерь энергии до 15 кэВ нм⁻¹ уменьшение плотности ядра на 10 % после охлаждения трека наблюдается и в кварце. Похожее уменьшение плотности (на 11 %) происходит и в треке, созданном в алмазе при потерях 19 кэВ нм⁻¹. Среди обсуждаемых материалов аморфный диоксид кремния наиболее наглядно иллюстрирует эффект уменьшения плотности даже при относительно низких потерях энергии. Такая тонкая структура "ядро с низкой плотностью – оболочка с высокой плотностью" выявлялась и экспериментально в аморфном SiO₂ [187, 188]. В кварце расплавленная область почти полностью застывает в виде аморфного трека, в то время как в ZnO во время остывания происходит рекристаллизация, и для регистрации видимого трека необходимы высокие тормозные способности [116]. Эксперименты [189] выявили явные аморфные треки в алмазоподобном углероде, но не в кристаллическом алмазе, даже после облучения ионами U с энергией 1 ГэВ.

Авторы работ [116, 117] признают, что результаты их моделирования не свободны от некоторых недостатков (из-за использования модели i-TS), которые необходимо учитывать при количественном сравнении, однако эти приближения не влияют на приведённые здесь качественные выводы.

Совсем недавно был предложен и развит в серии статей российских учёных [57, 58, 93, 99, 190] новый и очень информативный подход для описания передачи энергии от возбуждённых электронов к решётке в треках БТИ в изоляторах. Он состоит из трёх разных приближений, объединённых в одну систему. На первой стадии, до десятков фемтосекунд после прохождения частицы, для моделирования исходного возбуждения электронов быстрым ионом, а также дальнейшей кинетики быстрых электронов в актах ионизации использовался метод Монте-Карло. Затем ($t > 10$ фс) пространственное распределение электронов рассматривалось в рамках молекулярно-кинетического метода. Прослеживание атомных траекторий до пикосекунд после прохождения БТИ с использованием метода молекулярной динамики позволило описать обмен энергией и импульсом между возбуждёнными электронами и решёткой. Для расчёта сечений взаимодействия иона и δ -электронов с электронной подсистемой образца использовалась комплексная диэлектрическая функция. Она учитывает все коллективные моды возбуждения (плазмоны) в электронной подсистеме.

Расчёты, проведённые для Al₂O₃, облучённого ионами Xe (167 МэВ) [99], и для LiF, облучённого ионами Kt (0,96 ГэВ) и ионами Au (2 ГэВ) [93], показали, что нагрев решётки делокализованными электронами (~ 200 и ~ 100 К соответственно) недостаточен для создания каких-либо структурных превращений. Было показано, что структурные изменения, сходные по размерам с теми, которые обнаруживаются в экспериментах, могут происходить, если учитывать избыточную энергию дырок в валентной зоне [191, 192]. Это означает, что кинетика подсистемы дырок в валентной зоне должна учитываться при моделировании трекообразования в диэлектриках. Следует отметить, что только такие громоздкие многомерные процедуры моделирования позволяют одновременно представить детали структуры трека в атомарном масштабе и их морфологию в различных материалах.

5. Перемешивание в слоистых структурах

Интенсивные электронные возбуждения являются причиной ионно-лучевого перемешивания в слоистых структурах. Данный эффект наблюдался во многих двухслойных и многослойных системах: металл–металл, металл–полупроводник [193–198], металл–изолятор [199, 200], керамика–изолятор [201, 202] и керамика–полупроводник [202, 203].

Перемешивание двухслойных металлических систем посредством БТИ строго доказано, и считается, что энергия, переданная падающим ионом в электронную подсистему мишени, доминирует в процессе перемешивания. Однако механизм перемешивания в металлических двухслойных системах всё ещё является дискуссионным. В работе [204] для изучения влияния термических пиков на перемешивание границы Ni/Ti двухслойных структур, облучённых быстрыми ионами, использованы численные расчёты с помощью трёхмерного кода, разработанного в рамках модели i-TS. Для этих систем результаты расчётов подтверждают, что на границе Ni/Ti при облучении ионами Ta или U с энергией порядка ГэВ может происходить плавление, хотя объёмный Ni не чувствителен к облучению БТИ. Фаза расплава может существовать около 1 пс, что достаточно для взаимной диффузии на межфазной границе.

Если принять эти предположения, то перемешивание на границе облучённой двухслойной композиции происходит за счёт взаимодиффузии в расплавленных ионных треках. Среднюю диффузионную длину после облучения до флюенса Φ можно грубо оценить как

$$\lambda_d^2 = 2\pi R_m^2 \Phi D^* \tau_m,$$

где D^* — постоянная взаимодиффузии, R_m — радиус ионного трека на границе, τ_m — продолжительность стадии расплава. Полученные значения D^* составляют $\sim 1,4 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (Ti в Ni) и $\sim 8,7 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (Ni в Ti). Эти значения гораздо выше, чем величины, известные для диффузии в твёрдом состоянии, но того же порядка, что и величины для взаимодиффузии в жидкой фазе.

На границе систем металл–полупроводник смешивание, индуцированное быстрыми тяжёлыми ионами, происходит до полного перемешивания и усиливается с увеличением флюенса, электронных потерь энергии и температуры [205–207]. Оказывается, что большинство наблюдаемых явлений, о которых здесь идёт речь, прямо не связаны с выделением энергии ионов, а зависят от свойств термических пиков после передачи энергии в решётку, включая и формирование переходной фазы расплава [207].

Термические пики, созданные быстрыми тяжёлыми ионами, могут быть движущей силой смешивания систем металл–керамика (Fe, Cu, Ni, Ti, Au, Ag)/(MgO, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂) и увеличивать межфазную адгезию, как в случае термических пиков, создаваемых каскадами атомных смещений для диапазона энергий кэВ–МэВ [199, 200].

Облучение быстрыми тяжёлыми ионами тонких слоёв керамики приводит к сильным эффектам перемешивания, если электронные потери энергии превышают порог трекообразования для обоих материалов, образующих границу [201, 202]. Выше этого порога скорость смешивания возрастает пропорционально квадрату электронных потерь энергии. Оценка константы эффективной диффузии показывает, что смешивание происходит в расплавленном треке [202].

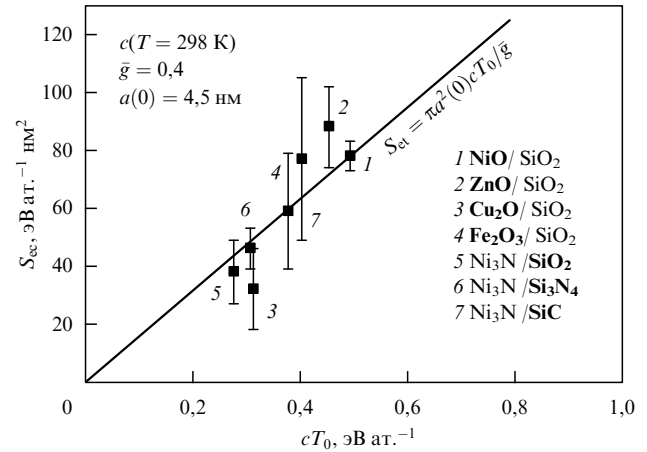


Рис. 7. Экспериментальные пороговые значения $S_{e,c}$ (символы) для двухслойных структур [202] в сравнении с полуэмпирической зависимостью порога трекообразования $S_{e,t}$, предсказанной с помощью модели Шенежа [208] (сплошная линия) (ρ — массовая плотность, c — теплоёмкость, $T_0 = T_m - T_{irr}$, T_m — точка плавления, T_{irr} — температура облучения).

Как обсуждалось в разделе 4.2, порог трекообразования $S_{e,th}$ в ряде изоляторов можно предсказать с помощью простой эмпирической модели [174, 175], основанной на подходе термического пика. В соответствии с данной моделью порог трекообразования определяется только энергией, необходимой для нагрева области трека от температуры среды до точки плавления материала матрицы Q , т.е. теплоёмкостью материала c и температурой плавления T_m ($Q = \rho c(T_m - T_{irr})$, где c — теплоёмкость атомарной системы, ρ — плотность материала, T_{irr} — температура облучения). На рисунке 7 эти пороги перемешивания, определённые экспериментально в работе [202], представлены точками, для которых теплоёмкость и точка плавления брались для менее чувствительного компонента. Наблюдается хорошее соответствие между предсказанными порогами трекообразования [208] и экспериментальными порогами смешивания [202].

Высокая адгезия металлических покрытий на полимерах важна для изготовления многослойных электронных систем и микротехнологии. Высокая прочность сцепления была достигнута для двухслойной системы из медной плёнки толщиной 300 нм на подложке из полихлортрифторэтилена (тефлона) при облучении потоками ионов Bi с $E = 0,3–2,6$ ГэВ при относительно низких флюенсах $10^7–10^{13} \text{ см}^{-2}$ [209].

6. Наноструктурирование твёрдых тел быстрыми тяжёлыми ионами с последующим травлением треков

Современные ускорители тяжёлых ионов позволяют получать пучки ионов с энергиями в диапазоне 1–10 МэВ а.е.м.⁻¹ и даже 100 МэВ а.е.м.⁻¹, что увеличивает глубину обработки материалов до нескольких миллиметров. Однако использование ионов в диапазоне энергий 10–100 МэВ а.е.м.⁻¹ очень ограничено из-за более низкой интенсивности ионных пучков и высокой стоимости экспериментов. В коммерческих целях используют пучки быстрых ионов с энергиями в диапазоне 1–10 МэВ а.е.м.⁻¹. Скрытые треки, сформированные быстрыми ионами, можно селективно вытравить, открыть и увеличить в радиальных размерах путём обработки в

травящих растворах, создавая таким образом микроили нанопористые слои. Этот процесс является основой широкого использования облучённых фольгированных материалов в качестве детекторов частиц и фильтрационных мембран [1, 3].

6.1. Пороговые потери энергии для формирования вытравливаемых треков в SiO_2 и Si_3N_4

Среди других изоляторов SiO_2 и Si_3N_4 играют исключительную роль как материалы кремниевой микро- и нанoeлектроники. Развитие трековой электроники для этих материалов представляет огромный интерес с точки зрения практических применений.

Французские исследователи [210, 211] развили два различных подхода для корректной интерпретации аморфных трековых областей в кварце: Тоулемонд и др. [210] создали модель термического пика, которая стала основной в данной области исследований, Доуиллард и Дуроуд [211] предложили механизм пика точечных дефектов. Дефектная структура ионных треков в $\alpha\text{-SiO}_2$, созданных быстрыми тяжёлыми ионами, изучалась методами ИК-поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [212]. Данные методы показали, что с ростом флюенса статистика атомных колец и число разорванных связей изменяются по-разному.

Предположительно, увеличение скорости травления облучённого $\alpha\text{-SiO}_2$ приписывается образованию в треках плоских трёх- и четырёхчленных колец из тетраэдров SiO_4 вместо обычных шестичленных колец, а вклад E' -центров (центров дефицита кислорода) незначителен. Обнаруженное возрастание плотности (до 3%) $\alpha\text{-SiO}_2$, облучённого высокими флюенсами быстрых тяжёлых ионов [213–215], приписывается возросшему количеству малых колец с уменьшенным средним углом мостиковой связи O-Si-O . Даже при уменьшении свободного объёма напряжённые Si-O связи вокруг структур из малых колец позволяют объяснить возросшую скорость травления в треке [216]. Для формирования ярко выраженных цилиндрических ионных треков необходимо превышение порогов уровня электронных возбуждений S_e , зависящих от материала мишени. Их точные значения определяются отчасти экспериментальным методом обнаружения треков, скоростью ионов и температурой облучения [213, 217, 218]. При комнатной температуре протяжённые цилиндрические треки в кварце регистрируются при $(dE/dx)_e$ выше 4 кэВ нм^{-1} [217, 219]. Для плавленного кварца порог формирования треков составляет $(2 \pm 0,5) \text{ кэВ нм}^{-1}$ по данным из экспериментов по "ионной ковке" фольг (ion hammering) [220] и $(4,0 \pm 0,5) \text{ кэВ нм}^{-1}$ по данным химического травления [221]. Для селективного вытравливания треков в тонких плёнках плавленного SiO_2 , выращенных на подложках Si и облучённых быстрыми ионами, необходимы критические потери энергии $\sim 2 \text{ кэВ нм}^{-1}$ [215]. Однако гомогенное травление, характеризующееся малыми углами раскрытия конуса и узким распределением пор по размерам, обусловленное непрерывным следом критических дефектов внутри трека, достигается только при $(dE/dx)_e > 4 \text{ кэВ нм}^{-1}$ [215]. Эволюцию вытравленного трека как функцию $(dE/dx)_e$ можно описать моделью термического пика, считая, что протравливаемый трек образуется в результате быстрого охлаждения (закалки) области, в которой накоплено достаточно энергии для плавления [215, 217].

Для некоторых возможных применений ионных треков было бы интересным получение цилиндрических

каналов в слое плавленного кварца. В дополнение к уже используемым нано- и микроразмерным фильтрам такие каналы могут использоваться как шаблоны для электроосаждения электрических, оптических и магнитных структур, а также для других технологических применений и исследований микро- и наноразмерных эффектов [215, 222–224].

Чтобы управлять травлением скрытых треков и добиться воспроизводимого создания слоёв SiO_2 с высокой (до 10^{11} см^{-2}) плотностью наноканалов правильной формы, очень важно оценить критические факторы, определяющие процесс травления треков. Среди этих факторов важнейшими являются вероятность создания скрытого трека каждым падающим ионом и минимальный размер поры, которую можно вытравить в области трека. При условии, что каждый быстрый ион создаёт скрытый трек, плотность пор определяется флюенсом ионов. Обычно в качестве критерия "травимости" треков используют пороговое значение электронного торможения S_{e0} . Для SiO_2 значения S_{e0} изменяются от 1,5 до 4 кэВ нм^{-1} . В интересной работе Далланора и др. [215] предложен иной критерий "травимости" треков. Для расчёта условий формирования вытравленных повреждений в области трека использовалась модель i-TS. Авторы работы [215] предположили, что вытравленный трек образуется при закалке зоны, содержащей достаточно энергии для плавления. В соответствии с [215] травление трека происходит, если радиус расплавленной области составляет, по крайней мере, 1,6 нм. Гомогенное травление достигается, если радиус скрытого трека превышает 3,0 нм.

Если происходит гомогенное травление, можно ожидать, что в одинаковых условиях химической обработки в скрытых треках с большими радиусами расплавленной зоны будут вытравливаться поры большего размера. Данное предположение подтверждено недавними экспериментами [225–227], выявившими корреляцию между радиусами расплавленных областей, рассчитанными в рамках модели i-TS, и размерами пор, вытравленных в трековых областях плавленного SiO_2 . Изучена зависимость параметров пор (длина, половинный угол конуса поры, верхний и нижний диаметр) от типа ионов, флюенса, концентрации травителя и времени травления [213, 225–227]. Также обнаружено, что начиная с $(dE/dx)_e > 16 \text{ кэВ нм}^{-1}$ параметры пор не зависят от типа ионов [213]. Во всех случаях половинные углы конуса поры составляют $17^\circ \pm 2^\circ$.

В нашем эксперименте [227] образцы термически выращенных на подложке Si (100) слоёв SiO_2 толщиной 930 нм облучались ионами Si (20 МэВ), Fe (56 МэВ), Kt (92 МэВ), W (180 МэВ) и Bi (710 МэВ) на трёх различных ускорителях. Рассчитанные значения потерь энергии, радиусов и времён жизни расплавленных областей вдоль траекторий быстрых ионов в SiO_2 суммированы в табл. 4. Как видно из таблицы, при облучении ионами Si (20 МэВ) радиус области расплава составляет 1,5 нм. Это почти совпадает с $r = 1,6 \text{ нм}$, пороговой величиной радиуса расплавленной области для начала травления трека [215]. В случае ионов Fe (56 МэВ) данный радиус составляет 3,2 нм. На рисунке 8 показан набор микрофотографий СЭМ облучённых образцов после травления. Во всех случаях флюенс ионов не превышал 10^9 см^{-2} . Облучённые образцы обрабатывались в 4%-ном водном растворе фтористоводородной кислоты (HF) при комнатной температуре в течение 6 мин. Для избежания артефактов все образцы обрабатывались в травителе одновременно. После травления поверхность образцов исследовалась в

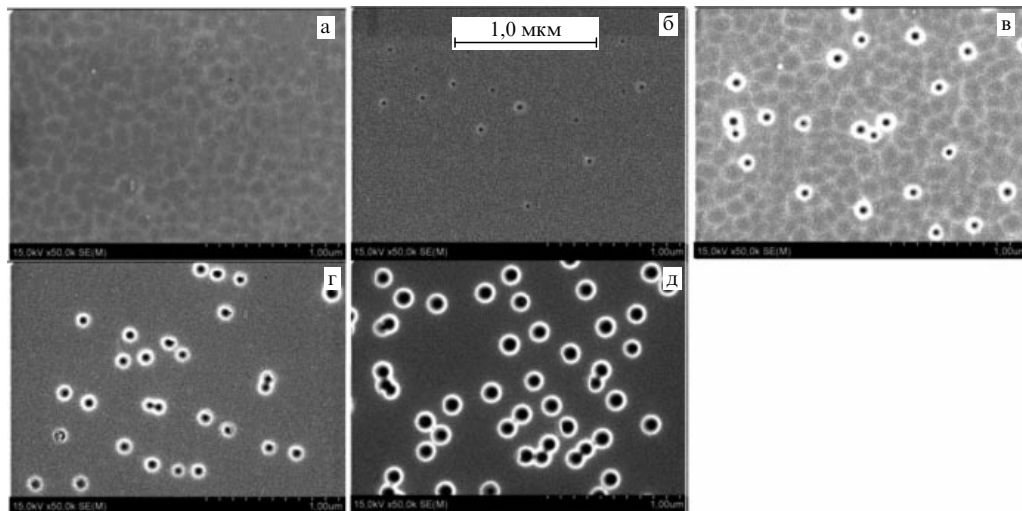
Таблица 4. Результаты компьютерного моделирования трекообразования в SiO₂

| Тип и энергия ионов | $(dE/dx)_e$, кэВ нм ⁻¹ (SRIM*2010) | Радиус расплавленной области r , нм (модель термического пика) | Время жизни расплавленной области t , пс (модель термического пика) |
|---------------------|--|--|---|
| Si (20 МэВ) | 3,6 | 1,5 | 1,2 |
| Fe (56 МэВ) | 6,9 | 3,2 | 6,7 |
| Kr (92 МэВ) | 9,2 | 4,4 | 12,1 |
| W (180 МэВ) | 15,8 | 6,6 | 28,2 |
| Bi (710 МэВ) | 23,8 | 7,8 | 41,1 |

сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-4800 и атомно-силовом микроскопе Solver P-47. В случае образцов, облучённых ионами Si с энергией 20 МэВ, большинство ионных столкновений не приводит к формированию протравленных треков, и на поверхности видно немного ямок неправильной формы с нечёткими очертаниями. Трудно оценить количественно эти морфологические детали, поскольку они сливаются с неровностями самой поверхности. Как видно из табл. 4, при облучении ионами Si с энергией 20 МэВ рассчитанный радиус $r = 1,5$ нм меньше обсуждаемой пороговой величины. Следовательно, не стоит ожидать появления вытравленных треков в образце, облучённом Si (20 МэВ). С другой

стороны, на поверхности образцов, облучённых другими типами ионов, после травления появляются чётко очерченные круглые отверстия (см. рис. 8). Чтобы изучить топологию треков, в работе [227] проведён анализ АСМ-микрофотографий. Усреднённые значения плотности и размеров вытравленных пор, а также скорость травления в области треков, рассчитанные из данных СЭМ и АСМ, суммированы в табл. 5.

Анализ табл. 5 показывает разумную корреляцию между флюенсом и рассчитанной плотностью пор для всех использованных режимов, за исключением случая ионов Si с энергией 20 МэВ. Следует отметить, что поры с наименьшим диаметром ($D \approx 20$ нм) и самая низкая скорость травления трековых областей ($V_t \approx 19$ нм мин⁻¹) наблюдаются в случае ионов Fe с энергией 56 МэВ. Для этого режима облучения рассчитанный радиус скрытого трека равен 3,2 нм. Эта величина немного больше пороговой для гомогенного травления треков [215]. Сравнение флюенса и плотности вытравленных пор для образцов, облучённых ионами Fe (56 МэВ), свидетельствует о том, что практически каждому иону соответствует появление вытравленного трека. Это подтверждает хорошую корреляцию между нашими результатами и пороговым радиусом скрытого трека для гомогенного травления трековой области, предсказанным в работе [215]. Анализ данных табл. 4 и 5 показывает, что в условиях нашего эксперимента такие параметры вытравленных треков, как D и V_t , возрастают с увеличением

**Рис. 8.** СЭМ-изображения поверхности слоя SiO₂ после травления: образцы, облучённые ионами Si (20 МэВ) (а), Fe (56 МэВ) (б), Kr (92 МэВ) (в), W (180 МэВ) (г) и Bi (710 МэВ) (д).**Таблица 5.** Режимы облучения, усреднённые плотность и размеры вытравленных пор и скорости травления V_t SiO₂ в области треков

| Тип и энергия иона | Флюенс ионов, 10 ⁸ см ⁻² | Усреднённая плотность пор N^* , 10 ⁸ см ⁻² | | Усреднённый диаметр вытравленных пор D^{**} , нм (данные СЭМ) | V_t^{***} , нм мин ⁻¹ |
|--------------------|--|--|------------|---|------------------------------------|
| | | Данные СЭМ | Данные АСМ | | |
| Si (20 МэВ) | 3,0 ± 0,23 | 0,09 | 0,1 | — | — |
| Fe (56 МэВ) | 2–3 | 2,15 | 2,25 | 22,7 ± 5,1 | 19,4 |
| Kr (92 МэВ) | 2,6 | 3,6 | 4,8 | 50,7 ± 10,8 | 22,1 |
| W (180 МэВ) | 3 | 7,4 | 6,9 | 52,9 ± 14,0 | 29,1 |
| Bi (710 МэВ) | 10 | 12,2 | 9,5 | 82,7 ± 5,6 | 33,3 |

* N усреднялась по 3–5 изображениям для каждого режима облучения.

** D усреднялась по 15–30 трекам для каждого режима облучения.

*** $V_B = 18,3$ нм мин⁻¹ (V_B — скорость травления объёмного материала). Рассчитывалась по высоте ступеньки между защищённой и незащищённой при травлении частями поверхности исходного (необлучённого) образца SiO₂.

рассчитанного радиуса и времени жизни расплавленных областей. Нужно отметить, что в ряду от иона Fe с энергией 56 МэВ к иону Bi с энергией 710 МэВ разброс размеров пор уменьшается. Ранее для образцов α -SiO₂, облучённых ионами Bi (710 МэВ), было показано, что радиус расплавленной области может использоваться для оценки минимального размера поры, которую можно вытравить в области трека [228]. Таким образом, зная радиус расплавленной области, можно предсказать результаты вытравливания треков (плотность и размеры пор, их разброс по размерам). Это очень важно для правильного выбора режимов облучения с целью получения нанопористых слоёв с высокой плотностью ($\geq 10^{10}$ см⁻²) пор малого диаметра.

Нужно подчеркнуть, что "эффект скорости" играет важную роль в формировании нанопор. Йенсен и др. [229] показали, что радиусы нанопор, вытравленных в кварцевом стекле, облучённом быстрыми ионами Cl, зависят от энергии ионов: максимальны при энергии ионов ~ 15 МэВ и уменьшаются с ростом энергии ионов. Номура и др. [230] подробно обсудили роль этих эффектов в кварцевом стекле и монокристаллах рутила (TiO₂).

Термическая стабильность ионных треков в аморфном SiO₂ и термическая стабильность системы пор, полученных вытравливанием треков в SiO₂, оценивались в работе [225]. Показано, что дефекты в области треков не отжигаются после 30 мин обработки при 900 °С. Точно так же отжиг в данном режиме не приводит к изменениям морфологии пористого SiO₂.

К настоящему времени в сравнении с результатами для SiO₂ в литературе представлено гораздо меньше сведений о трекообразовании в Si₃N₄ [16, 231–237]. Зинкле и др. [232] сообщили о наблюдении аморфных треков в монокристаллическом β -Si₃N₄, облучённом ионами Bi с энергией 710 МэВ, а Канут и др. [233] изучили вытравленные треки в аморфном нитриде кремния, облучённом ионами Pb и Xe с энергиями 110 и 710 МэВ соответственно.

В нашей работе [231] плёнки аморфного нитрида кремния толщиной 600 нм осаждались на подложки r-типа Si (100) газофазным химическим методом при низком давлении из аммиака и дихлорсилана. Образцы Si₃N₄/Si облучались ионами Fe (56 МэВ), Kг (84 МэВ) и W (180 МэВ). Электронные потери энергии ионов Fe, Kг и W составляли соответственно 9,0, 11,9 и 20,4 кэВ нм⁻¹. Затем проводилось травление в водном 4%-ном растворе HF при комнатной температуре. После травления образцы изучались методами СЭМ и АСМ. В образцах, облучённых ионами Fe и Kг, треки не выявлялись даже после 60-минутной обработки в HF. Вытравленные треки наблюдались только в нитридных плёнках, облучённых ионами W при уровне неупругих потерь энергии 20,4 кэВ нм⁻¹, максимальном для этого эксперимента. Низкая эффективность вытравливания треков и существенный разброс диаметра вытравленных пор позволяют предположить, что при облучении нитрида кремния ионами W (180 МэВ) формируются прерывистые треки. К выводу о формировании прерывистых треков в аморфном Si₃N₄, облучённом ионами Pb при электронных потерях энергии 19,3 кэВ нм⁻¹, пришли также Канут с коллегами [233].

Ионные треки в плёнках аморфного Si₃N₄ (20 нм толщиной), облучённых ионами C₆₀²⁺ с энергиями 120–720 кэВ, прямо наблюдали с помощью ПЭМ и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в режиме Z-контраста [234]. Плот-

ность в центре трека составляла около 80 % от плотности объёмного Si₃N₄. Ядро низкой плотности окружено оболочкой с повышенной плотностью (на 1–2 % больше плотности объёмного материала). В этой работе протяжённые треки радиусом 2 нм формировались, даже если неупругие потери энергии были ниже 20 кэВ нм⁻¹. С учётом того, что ядерные потери энергии в данном эксперименте сравнимы с электронными, авторы работы [234] указывают на участие ядерных потерь в формировании треков. Недавно Тоулмонд и др. продемонстрировали важную роль ядерных потерь в формировании треков в α -SiO₂, облучённом ионами Au с энергиями от 0,3 до 15 МэВ [234]. Для подтверждения роли ядерного торможения в формировании треков плёнки α -Si₃N₄ также облучались ионами Au¹⁴⁺ с энергией 200 МэВ [234]. Эффективные неупругие потери энергии в этих плёнках составляли около 20 кэВ нм⁻¹, что в несколько раз больше, чем электронные потери энергии ионов C₆₀ с энергией 120–720 кэВ. Хотя ионные треки (прерывистые) отчётливо наблюдались в работе [235], радиус регистрируемых треков был гораздо меньше, чем в случае C₆₀. Оказалось, что длина ионных треков, созданных ионами C₆₀²⁺ с энергией 720 кэВ в плёнках толщиной 30 нм, меньше, чем в плёнках толщиной 20 нм [235]. Это можно качественно объяснить особенностями процесса рассеивания энергии в приповерхностной области тонких плёнок [235].

6.2. Формирование треков в полимерах и модификация их свойств

Взаимодействие пучков высокоэнергетических ионов с полимерами изучалось многими группами, исследовавшими радиационно-индуцированное разложение и трекообразование методами спектроскопии (ИК, ИК фурье-спектроскопии, УФ-ВИД, КРС), микроскопии высокого разрешения (сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии), рентгеновской дифракции, ЭПР, электропроводности и др. методами [238–247]. Также очень подробно анализировалось химическое травление ионных треков для производства трековых мембран и расширения области их применений [248–258].

Было обнаружено, что облучение полимеров быстрыми ионами приводит к полезным изменениям их физических и химических свойств. Сообщалось об увеличении твёрдости, прочности и износостойкости [259–261], электропроводности [262–264], плотности [263], длины цепочек [259–261], кристалличности [260–263], растворимости [259–263], а также об улучшении оптического пропускания [261–264]. Эти изменения зависят от характеристик образцов, таких как состав, молекулярный вес, а также от температуры и параметров ионного пучка (флюенс, энергия и масса ионов). Первичные явления при взаимодействии ионного пучка с полимером — это сшивание, обрыв связей и эмиссия атомов, молекул и молекулярных фрагментов [244–265]. Считают, что на последних этапах разложения полимера формируется карбонизированный материал с различным соотношением sp²/sp³, где образование sp²-связей стимулируется электронными возбуждениями [266].

Ожидается, что концентрация промежуточных и финальных продуктов разложения возрастает с ростом энергии, локально выделенной ионом. Для ионов с энергией 0,5–100 МэВ а.е.м.⁻¹ около 65–75 % их энергии передаётся и затем уносится вторичными электронами, 15–25 % энергии тратится на преодоление энергии связей и оставшиеся 5–10 % расходуются на создание нейтральных возбуждённых состояний [267].

Таблица 6. Радиационные характеристики полимеров

| Преимущественно сшивание | Преимущественно разрыв цепи |
|--------------------------|-----------------------------|
| Полиэтилен | Полиизобутилен |
| Полиакрилаты | Полиметакрилаты |
| Поливинилхлорид | Полиметилстирол |
| Полисилоксаны | Полиметакриламиды |
| Полиамиды | Поливинилиденхлорид |
| Полистирол | Политетрафторэтилен |
| Полиакриламиды | Полипропилен эфир |
| Этиленвинилацетат | Целлюлоза |

Наиболее важными продуктами промежуточных реакций в полимерах являются стабильные фрагменты с малой массой и сшитые двух- или трёхмерные структуры. Их локальная концентрация зависит от исходной концентрации промежуточных продуктов, их типа и преобладающих химических реакций, причём на последние два фактора влияет структура полимера. С другой стороны, относительная концентрация различных продуктов разложения и исходных молекул полимера будет влиять на локальные макроскопические свойства облучённого материала, такие как повышенная химическая активность при травлении в неорганических агентах. Это важно для применения полимеров в дозиметрии [268] и в производстве микро- и наномембран [250–254, 269]. Травление также является важным инструментом изучения внутренней структуры скрытых треков, в особенности распределения продуктов разложения [270].

Во время радиационной обработки происходит и сшивание полимера, и разложение в результате разрыва цепи, но в некоторых материалах может доминировать один из этих эффектов. Примеры представлены в табл. 6 [271]. В таблице 7 приведены G -величины сшивания $G(X)$ и разрыва цепи $G(S)$ для ряда чистых полимерных материалов [272]. В материалах с соотношением $G(S)/G(X)$ ниже 1,00 преобладают процессы сшивания. Величины $G(X)$ и $G(S)$ изменяются с изменением флюенса и температуры облучения.

Хнатович [265, 273] предложил феноменологическую модель, описывающую в упрощённом виде формирование скрытого трека и его радиальную структуру. Эта модель предполагает, что скрытый трек состоит из трёх компонентов, а именно, продуктов распада с низкой массой, сшитого материала и неповреждённых макромолекул полимера с радиально зависимыми относительными концентрациями $C_f(r)$, $C_s(r)$ и $C_m(r)$ соответственно. Относительные концентрации рассчитываются из исходных концентраций промежуточных продуктов $q(r)$ как

$$\begin{aligned} C_f(r) &= k_f q(r) q(r) N^{-1}(r), \\ C_s(r) &= k_s q(r) (1 - q(r)) N^{-1}(r), \\ C_m(r) &= [1 - q(r) - k_s q(r) (1 - q(r))] N^{-1}(r), \\ N(r) &= 1 - q(r) + k_f q(r) q(r), \end{aligned} \quad (6.1)$$

где k_f и k_s — эффективные безразмерные константы реакции рекомбинации промежуточных продуктов с образованием стабильных фрагментов с низкой массой и реакции промежуточных продуктов с макромолекулами с образованием сшитых структур соответственно. Нормирующий множитель $N(r)$ даёт фактически общее количество продуктов всех типов. Предполагается, что диффузии промежуточных продуктов (или продуктов реакций с их участием) из мест возникновения не происходит.

Таблица 7. Значения G сшивания и разрыва цепи в различных полимерных материалах

| Полимерный материал | Сшивание $G(X)$ | Разрыв цепи $G(S)$ | Отношение $G(S)/G(X)$ |
|------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------|
| Полиэтилен низкой плотности | 0,8–1,1 | 0,4–0,5 | 0,47 |
| Полиэтилен высокой плотности | 0,5–1,1 | 0,4–0,5 | 0,56 |
| Поливинилиденфторид | 1,00 | 0,30 | 0,30 |
| Полиметилметакрилат | 0,50 | 0,77 | 1,54 |
| Полиметилакрилат | 0,50 | 0,04 | 0,08 |
| Нейлон 6 | 0,67 | 0,68 | 1,01 |
| Нейлон 6,6 | 0,50 | 0,70 | 1,40 |
| Поливинилацетат | 0,30 | 0,07 | 0,23 |
| Атактический полипропилен | 0,27 | 0,22 | 0,81 |
| Изотактический полипропилен | 0,16 | 0,24 | 1,50 |
| Полистирол | 0,019–0,051 | 0,094–0,190 | 0,41 |
| Натуральный каучук | 1,05 | 0,1–0,2 | 0,14 |
| Полибутадиев | 5,3 | 0,53 | 0,1 |
| Политетрафторэтилен | 0,1–0,3 | 3,0–5,0 | 20 |
| Полиизобутилен | 0,5 | 5,0 | 10 |
| Целлюлоза | (низкое) | 11 | (высокое) |

Локальная концентрация промежуточных продуктов рассчитывается как

$$q(r) = 1 - \exp(-Ge(r)), \quad (6.2)$$

где G — радиационный выход промежуточных продуктов и $e(r)$ — плотность энергии, выделенной ионом и вторичными электронами, которая аппроксимируется формулой Томбрелло (см. уравнение (8.1) в работе [1]) с $\gamma = 0,27$ и $R_1 = 84\epsilon/\rho$ (здесь ϵ — энергия иона в МэВ а.е.м.⁻¹ и ρ — плотность полимера в г см⁻³).

Используя эту модель, Хнатович [265] рассчитал радиальное распределение различных продуктов реакций как функцию энергии, выделенной ионом, и радиус пинамбры в полиимиде, облучённом ионами Хе и Ви с энергией 11,4 МэВ а.е.м.⁻¹. Данные были использованы для описания результатов травления этого полимера [270]. Как указывалось в работе [265], модель позволяет описать с разумными значениями свободных параметров (G , k_f и k_s) наблюдаемую радиальную зависимость скорости травления и может быть модифицирована с учётом различных промежуточных продуктов, их специфических механизмов реакций и диффузии.

В настоящее время для описания превращения энергии возбуждённых электронов в кинетическую энергию атомов мишени в полимерах используют в основном две модели. Модель кулоновского взрыва базируется на предположении, что интенсивная ионизация и возбуждение электронов вдоль пути иона приводят к образованию нестабильной зоны, из которой атомы выталкиваются в невозбуждённую область образца в результате кулоновского расталкивания [274]. Вторая модель — модель термического пика, модифицированная Шенежем [275] для полимеров. Анализ [238] полиимидных (ПИ) плёнок, облучённых ионами Fe⁵⁶(1,158 ГэВ) и Хе¹³⁶(1,755 ГэВ), показывает, что предсказания на базе модели термического пика [275] находятся в качественном соответствии с экспериментально полученными средними радиусами областей разложения и формирования алкинов в треках.

В 1990-х годах были проведены подробные исследования с целью выяснения основных химических механизмов радиолитического разложения в некоторых полимерах, облучённых

БТИ: полиэтилене (ПЭ), поли(винилиден)-дифториде (ПВДФ), полипропилене (ПП), полибутене (ПБ) и полистироле (ПС) [276–279], а также поликарбонате (ПК) [280–283]. ИК фурье-спектроскопия *in situ* указывает на образование алкинов (ацетиленовых углеводородов) во всех облучённых полимерах. Этот метод использовался в работе [284] для изучения химических изменений в системе бисфенол А – ПК, индуцированных ионами C^{13} , Ne^{20} , Ca^{48} , Xe^{129} с энергиями в несколько МэВ а.е.м.⁻¹. Этот полимер широко используется для производства трековых мембран, форму и размеры каналов в которых можно уверенно контролировать в диапазоне диаметров 10–100 нм [285]. Далее эти мембраны применяются в качестве шаблонов для изготовления массивов нанотрубок и нанопроволок [286, 287]. Как показывает ИК фурье-спектроскопия *in situ*, при радиолитическом разложении ПК в случае низких $(dE/dx)_e$ быстрых ионов карбонатные группы более чувствительны к облучению в сравнении с изопропиловыми и ароматическими группами. В результате разложения карбонатных групп достигается значительная концентрация фенольных групп. Учитывая значение молярного показателя поглощения фенола, можно предположить, что разрыв одной карбонатной связи приводит к созданию одного фенола. При возрастании $(dE/dx)_e$ и изопропиловые, и ароматические группы становятся более чувствительными к радиолитическому разложению, чем в случае низких $(dE/dx)_e$. Однако карбонатные группы всё ещё наиболее чувствительны к облучению. Более того, существуют значения $(dE/dx)_e$ между 3,5 и 19,5 МэВ мг⁻¹ см², при которых наблюдается максимальный радиохимический выход фенола.

Стопки плёнок ПК (Makrofol KG) облучались ионами He^{136} (15,14 МэВ а.е.м.⁻¹) и U^{238} (11,4 МэВ а.е.м.⁻¹) в интервале флюенсов $9 \times 10^9 - 1 \times 10^{12}$ ион см⁻² [288]. Результаты ИК фурье-спектроскопии показали, что ароматическая эфирная группа и метиловая группа более чувствительны к облучению, чем пара-замещённый фенил. Облучением индуцируются алкиновые и алкеновые группы. Прогрессирующий процесс аморфизации ПК с возрастанием флюенса прослеживается с помощью рентгеновской дифракции [288]. В условиях обсуждаемого эксперимента полученные сечения процесса всегда увеличиваются с ростом $(dE/dx)_e$. В области скрытого трека аморфизация происходит в зоне с наибольшим радиусом, а радиус зоны формирования алкина больше, чем радиус зоны, где происходит деструкция химических групп.

Распределение локальных химических превращений в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП), облучённом различными ионами, исследовалось методом ИК микрофурье-спектроскопии [289] (рис. 9). Преобладают следующие превращения, индуцированные облучением: сшивание полимера, образование транс-винилена, винила и винилидина. Глубинный профиль ИК-поглощения транс-винилена напоминает брэгговскую кривую для потерь энергии, но ИК-поглощение винила и винилидина изменяется с изменением глубины довольно сложным образом (см. рис. 9). При высокофлюенсном облучении происходит перекрытие треков, что приводит к сложной зависимости локальных химических превращений от потерь энергии. Образцы поликристаллического полиэтилена низкого давления (ПЭНД) облучались пучками ионов ^{56}Fe (1,157 ГэВ) флюенсами от 1×10^{11} до 6×10^{12} ион см⁻² [290]. Как показали исследования методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРС), трек состоит из ядра (возможно, кластеры материала, обогащённого углеродом) со значительно по-

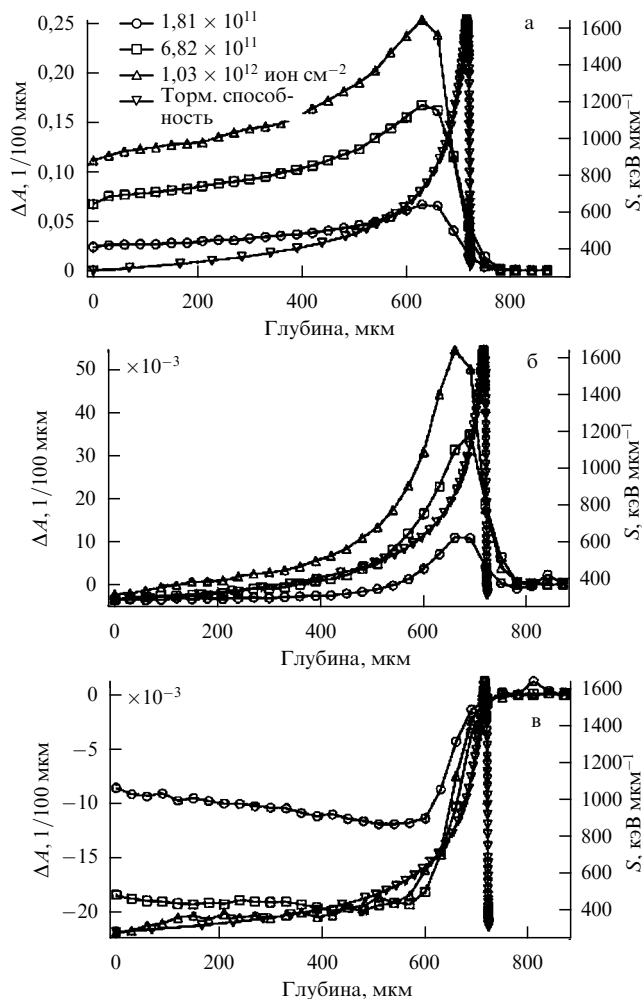


Рис. 9. Профиль распределения ИК поглощения, обусловленного транс-виниленом (а), винилом (б) и винилидином (в) для полиэтилена, облучённого ионами Ne^{8+} с энергией 350 МэВ различными флюенсами, а также профиль распределения потерь энергии по глубине [289].

ниженной плотностью (в сравнении с исходным ПЭНД) радиусом около 5,3 нм. Ядро окружено оболочкой толщиной около 4,3 нм, плотность которой выше плотности ядра трека, но ниже плотности исходного полимера [290].

Несколько групп [273, 291, 292] сообщали об экспериментах по облучению полимеров с электронной проводимостью ионами низких энергий (< 1 МэВ). Облучение полимеров быстрыми ионами ($E > 1$ МэВ а.е.м.⁻¹) — более современный способ увеличения/изменения проводимости. Политиофен и его производные — наиболее перспективные проводящие полимеры для возможных применений в различных приборах, в частности, из-за их способности к n-допированию [293, 294]. Плёнки проводящего поли(3-метилтиофена) толщиной ~ 25 мкм, легированные $LiClO_4$ и $LiCF_3SO_3$, облучались ионами Si^{9+} (120 МэВ) при флюенсах 5×10^{10} , 5×10^{11} и 3×10^{12} ион см⁻² [295]. Измерения электропроводности на постоянном токе выявили 70%-ное возрастание проводимости полимера под действием облучения быстрыми ионами, которое приписывают сшиванию полимерных цепей [295]. При облучении наблюдалось возрастание степени кристалличности на 75 %, снижающее сопротивление за счёт прыжкового межцепочечного механизма. Возрастание

степени кристалличности с ростом флюенса приводит к увеличению электропроводности.

Стопки полиимидных фольг (каптон) облучались ионами Ti, Mo, Au с энергией 11,1 МэВ а.е.м.⁻¹ флюенсами от 1×10^{10} до 2×10^{12} ион см⁻² [243]. Хотя каптон известен как материал с высокой радиационной стойкостью, при облучении БТИ наблюдалась его выраженная деградация. Фурье-спектроскопия в УФ и видимом диапазоне показала сдвиг края поглощения в длинноволновую область, что указывает на карбонизацию. Такие изменения связаны с выделением критической дозы 2,7 МГр (Ti) и 1 МГр (Mo, Au). Как видно из рис. 10, в зависимости от типа и флюенса ионов проводимость облучённых каптоновых фольг увеличивалась до трёх порядков величины.

Соответствующая доза D , выделенная в фольгах, определяется выражением

$$D_{Gy} = 1,6 \times 10^{-10} \frac{E\Phi}{\rho d}, \quad (6.3)$$

где D_{Gy} задаётся в Гр, E — общая энергия иона в МэВ, Φ — флюенс в ион см⁻², $\rho = 1,43$ г см⁻³ — удельная плотность, d — толщина фольги в см. При облучении ионным пучком значения поглощённой дозы должны различаться вдоль траектории иона, поскольку потери энергии вдоль этого пути изменяются. Можно рассчитать локальную поглощённую дозу D_{Gy} с учётом глубинного профиля $(dE/dx)_e$ и флюенса как

$$D_{Gy} [\text{кГр}] = \frac{1,60217}{10^{14}} \frac{(dE/dx)_e \Phi}{\rho}, \quad (6.4)$$

где $(dE/dx)_e$ — потери энергии в кэВ мкм⁻¹.

В работах [296, 297] детально изучены тонкие плёнки полиимида каптон-Н, гомогенно повреждённые при облучении БТИ. Облучение ионами С (30 МэВ), F (30 МэВ), S (50 МэВ) и Cu (60 МэВ) способно индуцировать переход "изолятор–проводник" с ростом электропроводности до 18 порядков величины. Кроме этого, переход "изолятор–проводник" в полиимиде можно получить имплантацией лёгких и тяжёлых ионов в диапазоне энергий 100 кэВ [297, 298]. Данные проводимости и ЭПР показали, что превращения, вызванные БТИ, проходят через четыре стадии (I, II, III, IV) [296, 297]. На стадиях II и III появление и рост проводимости соответствует возникновению 3D графитоподобной структуры, процесс формирования которой усиливается с возрастанием перекрытия треков. На стадии II материал представляет собой полупроводящую полимерную матрицу, легированную радиационными дефектами и графитовыми кластерами, в то время как на стадии III проявляется механизм прыжковой проводимости между кластерами. На стадии IV происходит 3D-перколяция разупорядоченных π -связанных кластеров. Для ионно-имплантированного полиимида проводился похожий анализ с регистрацией перехода от фазы изолирующего материала к выраженной полупроводящей фазе, а затем к проводящему аморфному углероду, для которого была показана доминирующая роль электронных возбуждений в формировании структуры с sp^2 -связями [297].

Облучение полиимида каптон-Н также проводилось ионами Ni (650 МэВ), Xe (843 МэВ), Xe (2,6 ГэВ), Ta (1,1 ГэВ) и Pb (707 МэВ), проходящими сквозь полимерные плёнки с $(dE/dx)_e$, изменяющимся от 3,5 до 17,7 кэВ нм⁻¹ [299]. Для плёнок, облучённых более быстрыми ионами, достигалась проводимость на 8–9 по-

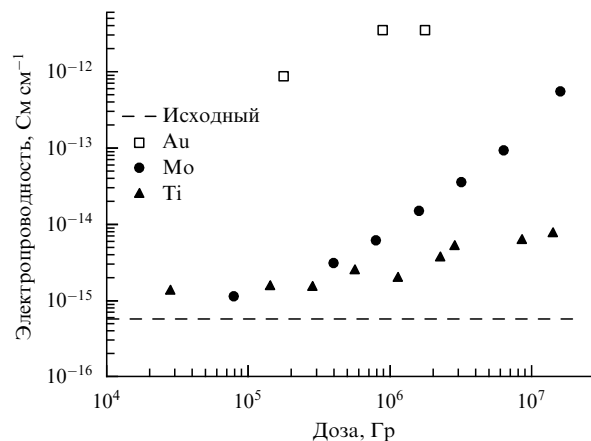


Рис. 10. Электропроводность при 0,1 Гц в зависимости от флюенса ионов [243].

рядков меньше в сравнении с плёнками, облучёнными ионами с энергиями 1 МэВ а.е.м.⁻¹. Было также установлено, что более медленные ионы эффективнее в индуцировании процессов кластеризации (с формированием sp^2 -связей) и перколяции. Как показали данные ЭПР, уровень повреждений уменьшается с ростом энергии ионов. Это объяснялось эффектом скорости ионов, обуславливающим уменьшение плотности выделенной энергии с увеличением скорости бомбардирующей частицы.

Фольги из политетрафторэтилена (ПТФ) облучались ионами Хе, Au и U с энергиями от 0,9 до 1,5 ГэВ флюенсами от 1×10^8 до 1×10^{13} ион см⁻² [246]. ПТФ — это поликристаллический материал с линейными цепями, принимающими сложную спиральную конфигурацию, где атомы F прикрывают основную цепь макромолекулы и обеспечивают высокую химическую стабильность полимера. Процесс повреждения ПТФ описывается в работе [246] как разрыв цепи с отщеплением атомов F, а также как создание двойных связей и сшитых структур в ионных треках. Область повреждений напрямую связана с потерями энергии падающего иона. Кроме того, при радиационном повреждении уменьшается степень кристалличности и увеличивается прозрачность полимера. Оценённые радиусы скрытых треков достигают $2,9 \pm 0,8$ нм для ионов Хе (1,5 ГэВ), $4,5 \pm 0,9$ нм для Au (0,9 ГэВ) и $5,6 \pm 0,8$ нм для U (1,3 ГэВ).

Структурные, электрические и морфологические свойства плёнок полианилина, облучённого ионами Li³⁺ и C⁶⁺ с энергией 50 и 90 МэВ соответственно изучались в работе [300]. Было показано, что степень кристалличности плёнок с флюенсом сначала возрастает, а затем при достижении критического флюенса уменьшается. Проводимость плёнок увеличивается, формируются кластеры и кратеры (при более высоких флюенсах) [300]. Существенное увеличение проводимости на прямом токе плёнок полианилина, облучённых быстрыми ионами Ni¹²⁺ и Si⁹⁺, наблюдалось в работе [301].

При флюенсе ионов йода (55 МэВ) менее 10^{13} ион см⁻² в полиимидных плёнках образуются массивы полупроводниковых наноканалов с хорошей электропроводностью вдоль ионных треков и пренебрежимо малым переносом заряда между треками [302]. Облучение ПИ плёнок флюенсами выше 10^{14} ион см⁻² приводит к формированию встроенных рядов полупроводниковых наноканалов со значительным перекрытием. В результате электрофизические свойства таких полимеров суще-

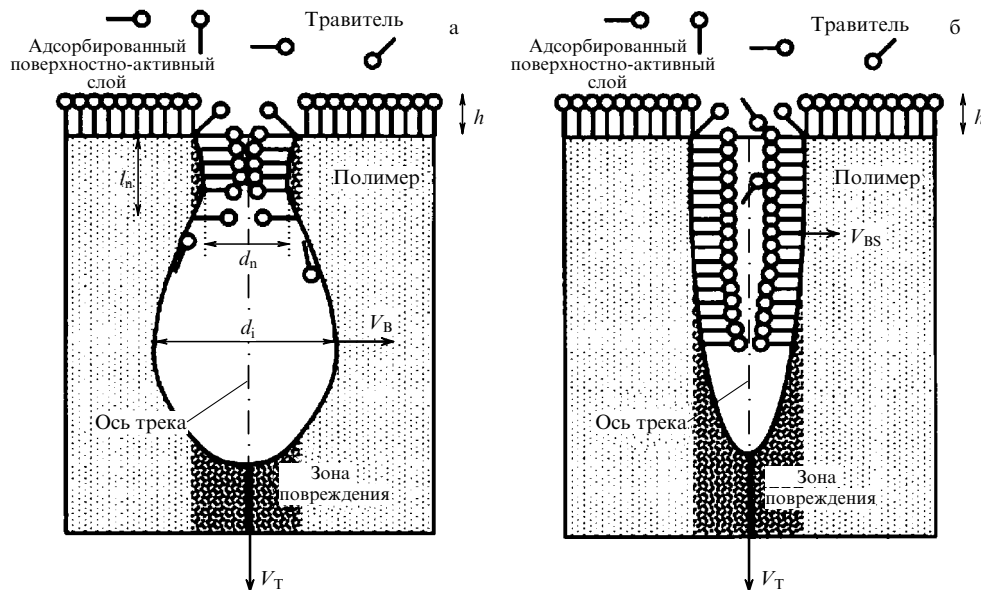


Рис. 11. Первоначальная стадия травления трека в присутствии наноразмерных поверхностно-активных молекул: (а) быстрое травление, (б) медленное травление. Кружки обозначают гидрофильные группы, хвостами обозначены гидрофобные части поверхностно-активных молекул [311].

ственно улучшаются из-за смешанного механизма переноса заряда, а именно, прыжковой электронной проводимости вдоль треков и туннелирования электронов между треками [303].

При флюенсах ионов йода (55 МэВ) менее 5×10^{12} ион см^{-2} кислород и углерод быстрее удаляются из ПИ плёнки, в то время как азота теряется меньше [247]. С ростом флюенса до $3,5 \times 10^{13}$ ион см^{-2} потери атомов азота возрастают до 60%. Зависимость потерь газовых компонентов от флюенса свидетельствует о многоступенчатых процессах перестройки структуры и газовой выделении, как обсуждалось выше.

6.3. Современные и будущие применения вытравленных треков

Радиационно-стимулированная травимость треков, созданных БТИ в полимерных материалах, давно считается технологически важным свойством. Ионные треки можно селективно вытравить, открыть и увеличить в радиальных размерах путём обработки в травящих растворах, что является базисом для широкого использования полимерных фольг в качестве детекторов частиц и фильтрационных мембран [3, 304]. С появлением технологий, позволяющих контролируемо наносить покрытия, легировать и заполнять вытравленные треки различными материалами, ионные треки в полимерах стали рассматриваться как перспективные "контейнеры" и шаблоны для создания материалов и приборов микро- и нанoeлектроники, нанооптоэлектроники и нанофотоники [250–254, 305–307].

Усиленная химическая активность треков в полимерах приписывается активности продуктов разложения. Высокопористая структура ионных треков, наблюдающаяся в ПЭТ [308], ПИ [309] и ПК [310], убедительно подтверждает, что механизм формирования треков — это пространственно-ограниченный радиолит в сочетании с выделением образовавшихся газов и летучих молекул. Это утверждение подкрепляется дополняющими результатами о газовой выделении, индуцированном тяжёлыми ионами [247]. Радиолит непосредственно активизируется первичными реактивными формами, которые об-

разуются при выделении энергии. Перенос газов и летучих продуктов к поверхности фольги, вероятно, происходит при проникновении через обеднённые атомами треки. Несомненно, пористость ускоряет транспорт травителей и инертных агентов и поэтому является желаемым свойством для трековых применений.

В соответствии с хорошо известной моделью [3] процесс травления трека в основном описывается двумя параметрами — скоростью травления сильно повреждённого ядра трека, V_T , и скоростью травления объёмного материала, V_B . Если V_T и V_B характеризуются величинами одного порядка, ямка травления представляет собой конус. Острота вершины конуса зависит от диаметра d_t повреждённой зоны вокруг ионного трека. Для получения калиброванных пор цилиндрической формы необходимо, чтобы скорость травления трека была значительно больше скорости травления неповреждённого материала. В полимерах размер сильно повреждённого ядра трека обычно составляет несколько нанометров.

Для улучшения смачиваемости образца в травитель часто добавляют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [311]. В присутствии ПАВ процесс травления трека видоизменяется в соответствии со следующей схемой [311].

- Молекулы ПАВ могут адсорбироваться на поверхности и изменять её восприимчивость к химическому воздействию. Образующийся слой ПАВ является квазитвёрдым и частично предохраняет поверхность от травителя.

- Молекулы большинства ПАВ имеют размер в несколько нм, что сравнимо с радиусом селективно вытравленного ядра трека.

- Скорость диффузии наноразмерных молекул ПАВ внутри ограниченного объёма может сильно отличаться от скорости диффузии меньших по размерам молекул активных компонентов травителя.

Метод дизайна, контролируемого поверхностно-активными веществами, позволяет регулировать форму и геометрические параметры пор, обеспечивая их необычные свойства (рис. 11).

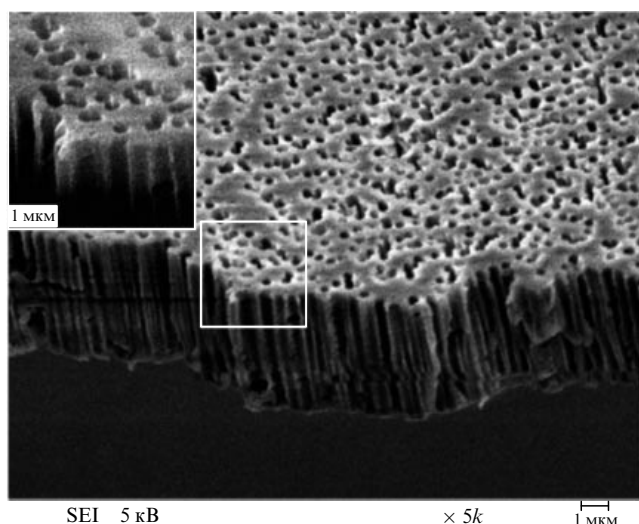


Рис. 12. Мембрана, полученная травлением плёнки ПЭТ, облучённой ионами аргона [313]. Длительность травления составляла 1 ч 30 мин. Участок плёнки, выделенный белым прямоугольником, показан на вставке с бóльшим увеличением. Диаметр пор составлял 0,25 мкм.

Для увеличения скорости травления используют также различные методы сенсibilизации: окислорование кислородом воздуха или озоном, фотоокислорование и действие различных растворителей. На стадии сенсibilизации радиационные повреждения в треке увеличиваются, что позволяет дополнительно увеличить скорость травления в 10 раз и более [253, 312, 313]. В работе [313] режим сенсibilизации ПЭТ, облучённого ионами Ag, включает две стадии: УФ-облучение в диапазоне 320–360 нм и обработку в диметилформамиде (ДМФ) при комнатной температуре в течение 10 мин. Было показано, что после такой сенсibilизации при сравнительно низкой температуре травления (55 °С) в слабом травителе (2н. раствор NaOH) вытравливались сквозные поры диаметром от 70 нм до нескольких микрон. При такой обработке толщина плёнки практически не изменяется. Так же как и при облучении более тяжёлыми ионами, поры всех размеров характеризовались правильной цилиндрической формой [313] (рис. 12). На рисунке 12 показана мембрана с порами диаметром 0,25 мкм. Плотность пор составляет около 10^8 см^{-2} . На вставке ясно видно, что диаметр пор в объёме плёнки такой же, как у поверхности, и что все поры правильной цилиндрической формы. Пористость такой мембраны составляет около 10 %.

Другая возможность для выявления треков — иницировать полимеризацию других мономеров (радиационно-привитая полимеризация вдоль ионных треков) [314]. Чтобы получить трековые мембраны с субмикронными порами, фольги поливинилиденфторида облучались ионами Cl, Ag и Pb [314]. Затем они химически травилась и прививались акриловой кислотой. Полимеры ПВДФ с привитыми порами можно использовать в биомедицинских применениях из-за их различной проницаемости для лекарств, что делает их перспективными для управляемых устройств высвобождения лекарственных средств [314]. Перед облучением полимер каптон в течение многих часов насыщался стиреном [315]. Таким образом, прививка и облучение происходили одновременно. Для привитых трековых мембран наблюдалось снижение размеров пор с возрастанием коэффициента разделения H_2/D_2 [315].

Мембраны ПК и ПЭТ — коммерческие продукты на мировом рынке [316]. Возможность получения высокого соотношения скоростей травления позволяет производить широкий набор мембран с различными диаметрами пор. Для вытравливания треков используют щелочные растворы.

Поликарбонаты — это материалы, которые используются для производства мембран с 1970-х годов [3]. В сравнении с ПЭТ чувствительность ПК к обработкам выше, что позволяет производить мембраны с таким малым диаметром пор, как 0,01 мкм.

Химическое травление в сильных окислителях эффективно при вытравливании треков в ПП [317]. ПП интересен как материал для мембран при использовании их для фильтрации агрессивных жидкостей, таких как растворы сильных щелочей или неорганических кислот.

ПВДФ — один из наиболее устойчивых коммерчески доступных полимеров. Его биаксиальная β -фаза имеет дополнительные интересные технологические особенности, такие как пьезо- и пирозлектрические свойства. Об изготовлении трековых мембран химическим травлением облучённых плёнок ПВДФ сообщалось более десяти лет назад [318]. Однако интересно изготовить такие мембраны с наноразмерными порами.

Трековые мембраны с диаметром пор, соизмеримым с размерами молекул, непосредственно используются при детектировании молекул и ионов методом резистивного импульса [255, 257, 319]. Другое интересное применение мембран базируется на обеспечении их химической селективности с целью распознавания молекул (придание мембранам функции селективной проницаемости). Специфические взаимодействия между растворённым веществом и модифицированными стенками нанопор могут заметно изменять транспортные свойства системы [320, 321].

Однако большинство достижений связано с коммерческими трековыми мембранами, которые для уменьшения диаметра пор модифицировались гальваническими золотыми покрытиями [322]. Несколько авторов протестировали различные растворы оксидантов для вытравливания треков в фольгах ПВДФ [318, 323, 324]. Большинство травителей оказались неэффективными в избирательном травлении повреждений. Лучшим травящим реагентом для изготовления наноразмерных мембран в ПВДФ оказался раствор KOH (9 моль л^{-1}), насыщенный KMnO_4 . Оптимальными для формирования цилиндрических пор были температуры травления в диапазоне 55–65 °С.

Нанопроволоки диаметром 10–100 нм вызывают растущий интерес из-за необычных свойств и уникальных применений, связанных с их ограниченными размерами [325]. Темплетный метод, основанный на заполнении пористого шаблона одним или несколькими нужными материалами, в настоящее время широко используется для синтеза полимерных, полупроводниковых или металлических микро- и наноматериалов в виде проволоки или тубул [254, 326–328]. В трековых мембранах возможно формирование проволок или тубул с контролируемым размером и формой, с малой шероховатостью поверхности и с большим аспектным числом [326] (рис. 13). Их размеры можно варьировать от 10 нм до нескольких микрон при соотношении длина/диаметр от 10 до 1000 в диапазоне плотностей 10^5 – 10^{10} см^{-2} , что соответствует среднему расстоянию между проволоками (тубулами) от нескольких десятков микрон до 10 нм. Поликарбонатные мультитрековые мембраны с диаметром пор наноразмерного мас-

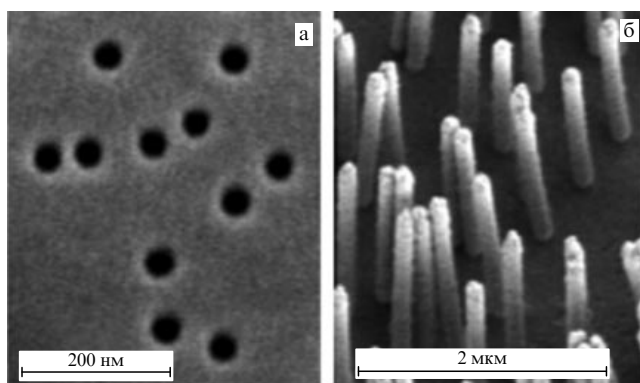


Рис. 13. Пример поликарбонатной матрицы с вытравленными треками (а); на основе таких мембранных матриц можно синтезировать нанопроволоки (Co) (б) или нанотрубки (Au, полипиррол) с контролируемыми размерами и формой, характеризующиеся малой шероховатостью и большим аспектным числом (снимки сделаны с помощью сканирующей электронной микроскопии) [326].

штаба — удобные шаблоны для электрохимического осаждения массива металлических нанопроволок [3, 326, 329]. Высокая растворимость ПК шаблонов в органических растворителях обеспечивает доступ к нанопроволокам для их дальнейшей характеристики. Ориентацию пор и, следовательно, нанопроволок, по отношению к поверхности слоя полимера можно легко контролировать методом СЭМ (см. рис. 13). Апель [330] привёл обзор применений трековых мембран в качестве шаблонов для синтеза микро- и нанопроволок и трубок, текстурированных поверхностей с особыми оптическими свойствами.

В настоящее время конические поры и поры в форме соединённых вершинами конусов вызывают большой интерес благодаря перспективам их использования в современных быстро растущих областях, таких как молекулярные сенсоры, логические затворы, наноактюаторы и различные наножидкостные приборы (см. [257] и цитируемые там работы). Особое внимание уделяется отдельным нанопорам, поскольку они могут функционировать как уникальный прибор распознавания молекул [257]. Конические нанопоры обладают ионной селективностью и диодоподобными вольт-амперными характеристиками в растворах электролитов [255, 257].

Единичные металлические и полуметаллические нанопроволоки в мембранах, содержащих только один вытравленный трек, успешно изготовлены электрохимическим осаждением [331–333]. Для электрического контакта проволока остаётся внедрённой в полимерную матрицу и надёжно соединяется с внешней цепью посредством напыления второго макроскопического электрода на фронтальную поверхность фольги [327, 330]. Такая система позволяет измерять свойства электропереноса нанопроволок строго определённых размеров и формы.

В работе [327] описывается система для изготовления заданного количества трековых наноканалов и нанопроволок, от нескольких сотен до единичных. Ионные треки могут вытравливаться до нужного диаметра, а систему можно запрограммировать для электрорепликации в наноканалах магнитных/немагнитных металлов, сплавов или полупроводников в нужной последовательности [327]. Такие отдельные наноканалы и нанопроволоки используются в различных областях, включая осуществление слабых связей между смежными сверхтекучими объёмами [334], рН-чувствительные, токовыпрям-

ляющие, асимметричные апертуры [335], датчики магнитного поля на основе гигантского магнетосопротивления [336], детектирование и контролируемое перемещение отдельных молекул [337].

Главным ограничением трековых мембран, изготовленных из толстых полимерных плёнок, является низкая степень заполнения пор в экспериментах по электроосаждению, если размер пор менее 30 нм. При размере пор 30 нм типичные значения степени заполнения превышают 90 %, но они быстро уменьшаются ниже 1 %, если размер пор снижается до 15–20 нм [326], по-видимому, из-за низкой смачиваемости пор электролитом.

Процесс фильтрации, культура клеток и фильтрация в лабораторных условиях — категории коммерческого применения трековых мембран [249, 330]. Очистка деионизованной воды и воздуха в микроэлектронике, очистка крови в медицинской практике, фильтрация напитков и лекарств, разделение различных суспензий — типичные примеры применений [249, 330]. Пористые мембранные фильтры в настоящее время считаются наиболее предпочтительными для разделения бактерий, культивирования клеток и изучения клеточной активности [338, 339].

Вытравленные треки могут быть заполнены, в принципе, любыми материалами. Для проведения этой процедуры в последние 15 лет разработаны различные технологии, среди которых гальваническое и химическое осаждение, привитая полимеризация, инъекция под давлением, *in situ* полимеризация, испарение, введение коллоидных растворов и т.д. [332, 340, 341]. Уже продемонстрированы многие новейшие применения вытравленных треков в электронике, такие как создание полевых транзисторов [342], светодиодов [343] и транзисторов [344], магнитных сенсоров [345], сенсоров температуры [346], давления [346] и влажности [335, 347]; МЭМС-устройств [348], молекулярных переключателей [349] и полевых эмиттеров для дисплеев [223], микроёмкостей [340] и межсоединений в печатных платах [350]. Гибридные МОП-структуры на основе управляемого электрически анизотропного материала на полупроводнике (TEAMS) [351] и управляемого электронного материала с порами в оксиде на полупроводнике (TEMPO) [318, 352], которые состоят из двухслойной системы кремний/изолятор со сформированными в изоляторе проводящими треками и которые, в конечном итоге, соединены нанокластерами (НК), композитами НК/полимер или углеродными нанотрубками, представляют особый интерес для электроники из-за их высокой универсальности [351–353]. Элементы электроники, базирующиеся на этой концепции, сочетают многие практически важные свойства, такие как отрицательное дифференциальное сопротивление, сенсорные свойства, логику И/ИЛИ и необычные светоизлучающие свойства [353].

Существует широкий спектр других применений, связанных с прямым структурированием облучённых материалов или с осаждением материалов в поры трековых мембран.

Проводящие ионные треки в алмазоподобных углеродных плёнках являются перспективными структурами для конструирования наноприборов, таких как одноэлектронные транзисторы и катоды с холодной эмиссией [354].

В ряде работ продемонстрированы возможности ионной трековой проекционной литографии [355–357], с переходом к нанолитографии при использовании аморфных SiO₂ и TiO₂ для передачи изображения [357–359]. Трековая литография через однородно облучённые фольги может стать доступной для использования в гибких

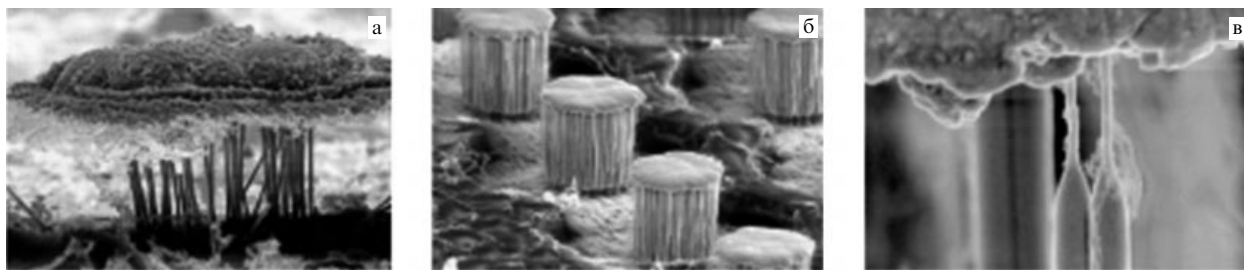


Рис. 14. Металлизированные межсоединения, созданные с помощью ионно-трековой литографии в плакированной металлом полиимидной плёнке (Espanex) [341]. (а) Межсоединение из набора отдельных нанопроволок. (б) Ряд межсоединений из нанопроволок. (в) Две отдельные нанотрубки со свечеобразными вершинами.

печатных платах [350]. На рисунке 14 показаны межсоединения, созданные в металлизированной полиимидной фольге с использованием трековой литографии [341].

Высокопористые трековые мембраны образуют среду со случайной неоднородностью, которая не только пропускает рентгеновское или жёсткое ультрафиолетовое излучение (экстремальный УФ) и блокирует "длинноволновое" УФ-излучение, но также переносит сфокусированное изображение высокого качества для дальнейшей регистрации через ПЗС-камеру или детекторы изображений другого типа [360]. Этот подход использован при изготовлении оптических фильтров нового типа с высоким пространственным разрешением для исследования Солнца в спектральном интервале 17,1–30,4 нм для бортовых телескопов SPIRIT спутника Коронас-Ф [360].

Технология реплик позволяет расширить область применения трековой технологии и изготавливать выпуклые/вогнутые структуры с большой удельной поверхностью [361]. Кроме того, металлические реплики полимерных фольг с рядами вытравленных треков можно использовать в процессе теплопереноса [362, 363].

В последние годы в ряде работ продемонстрирована управляемая полем транспортировка ионов с высоким зарядом и электронов сквозь трековые нанокапилляры в изолирующих материалах [364–368]. Это явление подразумевает, что ионы с высоким зарядом сохраняют своё исходное зарядовое состояние при прохождении через капилляры. Когда ось капилляров наклоняется по отношению к направлению падающего пучка, прохождение ионов с высоким зарядом в изоляторах происходит практически без захвата электронов. Для объяснения данного явления предположили, что ионы передают положительный заряд внутренней стенке капилляров в самоорганизующемся процессе [364]. В наклонённой фольге переданный заряд в области вхождения ионов в капилляры возрастает до того момента, при котором созданное электростатическое поле станет достаточным для отклонения ионов в направлении оси капилляров. Обсуждаемое явление используется при создании систем преобразования, управления и транспортировки пучков заряженных частиц, в частности, для получения микро- и наноразмерных пучков [368].

Электрохимическое осаждение позволяет заполнять поры в трековых мембранах различными металлами для изготовления многослойных проволок Co/Cu при исследовании гигантского магнетосопротивления перпендикулярно плоскости слоя [369–371], бифункциональных нанопроволок Ag/Cu для электролиза воды [372] или полупроводниками для оптических применений [373].

Идентификация коммерческого продукта, основанная на оптических свойствах полимерных фольг, содержащих ряды вытравленных ионных треков [332, 374], — одно из возможных применений этой технологии. Трековая мембрана — это уникальная трёхмерная структура, которая характеризуется числом пор, их диаметром и длиной, положением и углом наклона. Воспроизводство такой структуры с использованием оптического, литографического, механического или ксерографического методов практически невозможно. Трековые поры можно заполнить красителями или люминофорами, которые придадут фольге специфические спектральные и люминесцентные характеристики [332].

Недавно авторы работы [375], используя вытравленные ионные треки, изготовили широкополосные (400–1700 нм) оптические поглотители с твёрдым покрытием со спектральным отражением ниже 2 %.

Поскольку в пластиках процесс трекообразования протекает весьма эффективно, эти материалы широко используются в радиобиологической дозиметрии в качестве детекторов опасного для здоровья радиоактивного газа радона [376, 377]. Такие детекторы применимы при мониторинге концентрации радона в жилых кварталах и основаны на накоплении данных с использованием трекового метода. Материал детекторов затем химически обрабатывается и изучается в сканирующем электронном или обычном оптическом микроскопе. Измеряя эманацию радона из земли на больших площадях трековым методом, можно предсказать сильные землетрясения [376].

В качестве обобщения можно отметить, что ионные треки, в особенности вытравленные треки, сами по себе или в сочетании с литографией и другими методами позволяют создавать современные субмикро- и наноструктуры в целом ряде материалов, которые трудно или даже невозможно изготовить другими методами. Первые прототипы ряда приборов на основе треков, упомянутые выше, успешно изготовлены и протестированы. Для серийного производства таких приборов требуется ещё выполнить достаточно большой объём исследований, но планы вполне реалистичны, а их практическое воплощение явилось бы большим шагом вперёд в технологиях будущего. Потенциал применений трековых материалов и структур огромен.

7. Наноструктурирование твёрдых тел быстрыми тяжёлыми ионами

Существует много способов создания наноструктур: газофазная конденсация, термическое соосаждение, молекулярно-лучевая эпитаксия, импульсное лазерное

осаждение и различные методы, связанные с использованием ионных пучков. Пучки БТИ становятся мощным методом создания и модификации различных наноструктур благодаря уникальной способности практически мгновенно передавать энергию твёрдому телу в локализованном объёме, ограниченном несколькими нанометрами.

Поверхностная нестабильность тонких плёнок может усиливаться под действием быстрых тяжёлых ионов, а последующую самоорганизацию поверхности можно обеспечивать, точно регулируя условия облучения. Управление размером наночастиц (НЧ) и их распределением по размерам, создание частиц, ориентированных определённым образом, изменение формы наночастиц, выстраивание наночастиц в ряд в виде цепочки бусинок являются важнейшими среди ключевых проблем наноструктурирования материалов.

Один из наиболее ярких примеров эффекта ионнойковки в аморфных материалах, обсуждавшихся в обзоре [1], — деформация отдельных коллоидных частиц при облучении БТИ [378–387]. Этот способ деформации под действием пучка БТИ является уникальной возможностью заданным образом изменять структуру, форму, размер и распределение по размерам коллоидных частиц и их агрегатов. Металлические и полупроводниковые НЧ проявляют необычные, в сравнении с их объёмными аналогами, размерно-зависимые структурные, магнитные и оптические свойства, в том числе сверхбыстрый оптический отклик и значительное усиление электрического поля из-за поверхностного плазмонного резонанса, одноэлектронный перенос, супермагнетизм и другие эффекты размерного ограничения ([388] и содержащиеся там ссылки). Такое различие в свойствах обусловлено влиянием поверхностных атомов и эффектом квантового ограничения носителей заряда.

Хотя это явление интенсивно изучается многими группами [378–387] с момента его открытия, механизм его пока не установлен. Рурда и др. [389] полагали, что матрица SiO_2 играет важную роль в удлинении металлических НЧ, и приписывали это удлинение встраиваемым плоскостным напряжениям, индуцированным эффектом ионнойковки фольг (и радиационно-индуцированному размягчению наночастиц). Позже этот механизм подвергся критике, поскольку энергетический порог эффекта ионнойковки отличался от порога, характерного для начала удлинения [383]. Клаумюнцер [382] показал, что наблюдаемое удлинение слишком велико, чтобы его можно было объяснить только эффектом ионнойковки, даже с учётом размягчения НЧ. Кроме того, многими группами обсуждалось плавление НЧ за счёт эффекта термического пика. В отличие от наночастиц, внедрённых в матрицу, свободные НЧ Ag и Au не деформируются под действием облучения БТИ. Это означает, что для деформации необходимо наличие матрицы SiO_2 [389, 390].

Удлинению сильно зависит от многих параметров, таких как толщина закрывающего слоя SiO_2 , энергия и флюенс ионов [387].

Как и в случае аморфных материалов с металлической проводимостью, эффект удлинения частиц носит кумулятивный характер, поскольку для его проявления необходимо облучение образцов флюенсами выше 10^{13} см^{-2} (что эквивалентно сотням перекрывающихся трековых событий) для ионных треков диаметром 10 нм [387]. Некоторые авторы сообщали о нижнем предельном размере частиц для того, чтобы происходила деформация (5–7 нм для частиц золота, встроенных в

аморфный диоксид кремния) [391–393]. В ходе облучения наночастицы с диаметром менее порогового остаются сферическими и постепенно уменьшаются в размерах из-за растворения [387]. В одном из исследований [392] сообщается, что частицы размером больше 50 нм также не деформируются. Конечный диаметр деформированных нанокластеров и нанопроволок определяется диаметром ионного трека [385, 391].

Роль рассматриваемой ударной деформации обсуждалась в работе Кербуа и др. [385], которые облучали быстрыми тяжёлыми ионами наночастицы золота размером от 2 до 12 нм, встроенные в кристаллический AlAs, очень устойчивый к аморфизации. Деформация осуществлялась ионами Cu^{5+} с энергией 30 МэВ при температуре жидкого азота. Несмотря на некоторые структурные повреждения, образцы AlAs оставались кристаллическими после облучения, а сферические частицы Au не проявляли признаков удлинения. Это позволило утверждать, что деформация частиц вызвана сжимающими напряжениями, генерируемыми при ударной деформации аморфной матрицы, окружающей эти наночастицы [385].

Много внимания уделяется деформации наночастиц Co в матрице аморфного диоксида кремния быстрыми тяжёлыми ионами, потому что их магнитные свойства, зависящие от размера, формы и кристаллографической ориентации частиц, важны для применений в биомедицине и технологии магнитных запоминающих устройств [13–15, 381, 387]. Несферические нанопроволоки Co проявляют уникальную перпендикулярную магнитную анизотропию и коэрцитивную силу, которые сильно зависят от большего диаметра нанопроволок [394].

Облучение металлических нанокристаллов (НК) в SiO_2 быстрыми тяжёлыми ионами приводит к изменению формы НК, проявляющемуся в удлинении вдоль направления облучения, как было продемонстрировано для нанокристаллов Co [381, 387, 388], Au [383, 395–398], Ag [399–401] и Pt [384, 402]. Размер НК, форма и распределение по размерам зависят от флюенса ионов (рис. 15). Модель термического пика, предсказывающая формирование расплавленного трека вдоль пути иона, позволяет правдоподобно объяснить удлинение металлических НК, встроенных в аморфную матрицу [399, 403]. Следует подчеркнуть, что одним из наиболее общепринятых предположений является совместное влияние эффекта ионнойковки матрицы SiO_2 и плавления НК в результате эффекта термического пика. Результаты

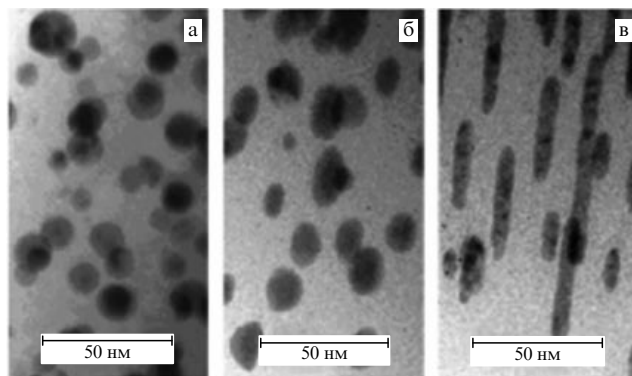


Рис. 15. ПЭМ-изображения нанокристаллов Pt до и после облучения различными флюенсами быстрых тяжёлых ионов: (а) необлучённый образец, (б) $2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$, (в) $2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Средний размер нанокристаллов до облучения составлял $\sim 13 \text{ нм}$.

ряда исследований указывают на корреляцию между удлинением НЧ и диаметром треков БТИ. Кроме того, диаметр расплавленного трека в аморфном диоксиде кремния ограничивает область влияния радиационно-индуцированной деформации нанокристаллов. Облучение нанокристаллов Pt со средним диаметром около 7 нм ионами Au с энергией 185 МэВ в диапазоне флюенсов $2 \times 10^{12} - 6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ приводит к их удлинению более чем в 10 раз [404]. Наблюдалось, что наночастицы размером менее 7 нм не удлиняются вообще, а размер их уменьшается с ростом флюенса ионов вплоть до полного растворения наночастиц. НК Pt диаметром более 7 нм изменяют форму от сферы (без облучения) до вытянутого сфероида ($2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$) и окончательно приобретают форму нанопроволок ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) с диаметром, близким к 7 нм. Если размер частицы меньше или сравним с диаметром трека в SiO_2 , происходит изотропный рост или уменьшение размера в результате растворения [387, 405], из-за того что частица на короткое время окружена расплавленным диоксидом кремния. Наночастицы с размерами, превышающими 40–50 нм, вообще не изменяют своей формы [405–407]. Металлические НК большого диаметра при облучении БТИ ведут себя, как объёмный материал. Нижний порог размера частиц зависит от температуры облучения [385]. Следовательно, предельная ширина деформированных нанокластеров и нанопроволок обусловлена диаметром ионного трека [385, 391].

Расширение объёма материала наночастицы во время перехода из твёрдого состояния в жидкое может также играть важную роль в деформации НК. Например, объёмное расширение частицы Au при плавлении больше, чем для диоксида кремния в результате такого же процесса. Поэтому вполне ожидаемым является удлинение золотых НК вдоль ионных треков [406].

Совсем недавно был проведён эксперимент по облучению золотых НК, встроенных в матрицу аморфного SiO_2 , ионами Cu или Si с энергиями от 2 до 40 МэВ флюенсами в диапазоне $1 \times 10^{13} - 4 \times 10^{15} \text{ ион см}^{-2}$ (что эквивалентно сотням и тысячам перекрывающихся треков), в котором изучалась деформация НК от сфер до вытянутых эллипсоидов [397]. Большие нанокристаллы золота оказываются более вытянутыми в сравнении с маленькими. Это указывает на то, что в случае малых НК ионно-индуцированная деформация конкурирует с эффектами поверхностного натяжения. Деформация наблюдается при превышении порогового значения потерь энергии ($1,9 \pm 1,3 \text{ кэВ нм}^{-1}$) [397]. Этот порог такой же, как для деформации аморфного диоксида кремния, и, вероятно, связан с плавлением SiO_2 вдоль ионного трека. По оценкам диаметр ионного трека для указанных выше ионов и энергий изменяется от 0,17 до 1,4 нм. Кроме того, в работе [397] обсуждается механизм деформации, при котором вначале ионное облучение деформирует аморфный диоксид кремния. Это приводит к появлению в нанокристаллах сжимающих напряжений в плоскости, перпендикулярной ионному пучку, которые могут релаксировать при прохождении иона сквозь частицу и её расплавлению вдоль трека.

Облучение быстрыми тяжёлыми ионами может также выполнять роль размерного фильтра для нанокристаллов, встроенных в аморфный SiO_2 . Растворение НК Ag размером менее $\sim 2,0 \text{ нм}$ наблюдалось в матрице аморфного SiO_2 , облучённого ионами с энергией 73 МэВ [401]. Разброс частиц Ag по размерам уменьшался после облучения в сравнении с аналогичным параметром до облучения [401]. Для наночастиц кобальта, облучённых

ионами Au с энергией 89 МэВ, пороговый размер для удлинения составляет $\sim 6,5 \text{ нм}$ [387]. НЧ с диаметром выше порогового значения удлиняются с ростом флюенса ионов, а поперечный размер НЧ стремится к характерному пороговому значению для изменения формы. НЧ ниже порогового размера остаются сферическими и с возрастанием флюенса постепенно растворяются в матрице [387].

Результаты работы [400] показали, что процессы выстраивания, растворения, роста и удлинения внедрённых НЧ (НЧ серебра в аморфном диоксиде кремния при облучении ионами Ag с энергией 120 МэВ) зависят от объёмной доли металла в матрице и определяются дипольным взаимодействием между такими НЧ.

Облучение БТИ приводит к изменению формы наночастиц Sn, встроенных в матрицу аморфного диоксида кремния, от сферической к пруткообразной [408, 409]. Наблюдалась также модификация наночастиц CdS в вытянутые структуры типа иглолок или прутков под действием облучения ионами кислорода с энергией 80 МэВ [410]. Облучение ионами Xe с энергией 210 МэВ наночастиц FePt диаметром 2 нм, встроенных в оксид алюминия, приводило к их удлинению и обогащению центральных областей частиц платиной [411]. В противоположность металлическим НЧ, обнаружено "уплощение" наночастиц Ge размером 26 нм до принятия дископодобной формы в результате облучения ионами I^{7+} с энергией 38 МэВ [412]. Облучение флюенсом $10^{14} \text{ ион см}^{-2}$ превращает наносферы Ge средних размеров в диски, частицы меньших размеров принимают пруткообразную форму, а более крупные не изменяют формы. При дальнейшем возрастании флюенса более крупные наносферы Ge также изменяют форму на дискообразную [412]. "Уплощение" наночастиц Ge не согласуется с сужаемым механизмом, который объясняет удлинение частиц за счёт течения жидкого материала в ядро ионного трека, характеризующееся пониженной плотностью. В работе [386] изучалось удлинение наночастиц с высокой температурой плавления (ванадий, $T_{\text{MP}}^{\text{bulk}} = 1890 \text{ }^\circ\text{C}$) и с низкой температурой плавления (цинк, $T_{\text{MP}}^{\text{bulk}} = 420 \text{ }^\circ\text{C}$) в аморфном диоксиде кремния под действием облучения ионами Xe^{14+} (200 МэВ). Несмотря на большое различие их температур плавления, как НЧ ванадия, так и НЧ цинка характеризовались примерно одинаковым удлинением. Нечувствительность удлинения к температуре плавления НЧ объяснялась асинхронностью процесса расплавления диоксида кремния и НЧ [386].

Недавно наночастицы ZnO в матрице SiO_2 облучались ионами Xe^{14+} (200 МэВ) до $5,0 \times 10^{13} \text{ ион см}^{-2}$ [413]. Наблюдалось удлинение НЧ под действием облучения, причём удлинённые НЧ представляли собой не ZnO, а металлический Zn. Облучение БТИ индуцировало удаление кислорода из ZnO за счёт эффекта термического пика, усиленного малоразмерной геометрией наночастиц, встроенных в термически изолирующий аморфный диоксид кремния [279]. Конфигурация малых частиц, разделённых SiO_2 , который является отличным теплоизолятором (теплопроводность диоксида кремния составляет $0,014 \text{ Вт см}^{-1} \text{ К}^{-1}$, т.е. в ~ 100 раз меньше, чем теплопроводность ZnO), важна для увеличения температуры и протекания реакции деоксидирования. На заключительном этапе облучения происходит удлинение деоксидированных наночастиц Zn.

Родичев и др. [414] формировали нанокристаллиты кремния (2–3 нм диаметром) в SiO_2 в треках в результате облучения $\alpha\text{-SiO}$ ионами Ni и Pb. Данная система пред-

ставляет большой интерес для практических применений. Метод позволяет создавать квантовые точки и проволоки для управления оптическими свойствами материалов.

Много внимания привлекают нанокристаллы полупроводниковых материалов IV группы (Si и Ge). Это связано с их отличными оптическими и электронными свойствами, которые можно использовать в оптоэлектронике [415]. Кроме того, исследователи проявляют большой интерес к тонким пленкам субоксидов SiO_x [416–418] и GeO_x [419, 420], поскольку их можно использовать в качестве прекурсоров для синтеза соответствующих нанокристаллитов [416, 419, 420]. Субоксиды проявляют тенденцию к разделению фаз с образованием оксидного и полупроводникового компонентов. Облучение БТИ является мощным инструментом инженерии материалов [420, 421].

В работе [418] сообщается об обнаружении фазы кремния с искажённой решёткой после облучения тонких плёнок SiO_x быстрыми тяжёлыми ионами. Появление фазы высокого давления в НК кремния объясняется влиянием индуцированного ионным пучком импульса давления.

Облучение плёнок In_xO_y быстрыми ионами также инициирует формирование нанокристаллов In [422]. В плёнках, облучённых ионами Ag (120 МэВ), наблюдается разделение фаз In и In_2O_3 с формированием кристаллитов размером от 35 до 45 нм. Во всех этих экспериментах с субоксидами Si, Ge и In в зоне термического пика области материала с избытком кислорода ещё более обогащаются кислородом, а в областях с недостатком кислорода дефицит кислорода увеличивается. Конечно, явление разделения фаз в субоксидах может активироваться в результате целого ряда воздействий, таких как печной отжиг, быстрый термический отжиг, обработка в Ar-плазме, облучение УФ-лазером и белым синхротронным излучением (см. [418] и цитируемые там работы).

Релаксация высокоэнергетичных электронных возбуждений, генерируемых БТИ, является причиной формирования наноразмерных преципитатов в металлах [423] и изоляторах [424], пересыщенных примесными атомами. Преципитация происходит, когда температура в треке достигает значений, при которых время нуклеации становится меньше времени остывания трека [425]. В слоях сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, пересыщенного атомами As, после облучения ионами U^{238} с энергией 0,8–2,7 ГэВ наблюдалась преципитация нанокристаллов GeAs [164].

Авторы работы [407] отмечали, что при облучении БТИ стехиометрических оксидов, таких как SiO_2 , GeO_2 и In_2O_3 , формирования наночастиц не происходит. Вместе с тем Качурин и др. [17] наблюдали формирование светозлучающих наноструктур, обогащённых Si, в слоях стехиометрического SiO_2 , облучённых ионами Xe (167 МэВ) и Bi (700 МэВ) в диапазоне флюенсов 10^{12} – 10^{14} см^{-2} и 3×10^{12} – 1×10^{13} см^{-2} соответственно. Считается, что диспропорционирование SiO_2 и формирование наноструктур внутри треков обусловлено электронными потерями энергии. Из зависимости интенсивности фотолюминесценции от флюенса диаметры треков были оценены как < 3 нм и ~ 10 нм для ионов Xe и Bi соответственно. Сдвиг полос фотолюминесценции, вызванный облучением ионами Xe и Bi, согласуется с предсказаниями квантово-размерного эффекта для кремниевых нанокластеров [17].

Антонова и др. [426] сообщали о модификации нанокристаллов Si, внедрённых в матрицу SiO_2 , в результате облучения БТИ. Отклик Si-наноструктур, создан-

ных *in situ* в обогащённой Si гидрогенизированной матрице нитрида кремния, на облучение ионами Ni^{8+} с энергией 100 МэВ изучался в работе [16]. Облучение флюенсом 5×10^{12} ион см^{-2} приводило к растворению Si-наноструктур. Однако облучение более высоким флюенсом 1×10^{14} ион см^{-2} усиливало нуклеацию и приводило к формированию в плёнке аморфных Si-наноструктур (рис. 16). Эти результаты объясняются процессом десорбции водорода с последующей перестройкой аморфной сетки в треке, вызванной термическим пиком в треке.

В работе [427] ионы Ge^+ с энергией 400 кэВ имплантировались в плёнки SiO_2 флюенсом 3×10^{16} ион см^{-2} . Затем имплантированные образцы облучались различными флюенсами ионов Ag^{12+} (150 МэВ). Диффузия атомов Ge в области треков приводила к нуклеации и формированию нанокристаллов Ge. Размер этих НК возрастал с ростом флюенса ионов. Это означает, что размером и свойствами нанокристаллов Ge можно управлять с помощью выбора соответствующих энергии и флюенса ионов.

Совсем недавно [428] НК Ge, встроенные в SiO_2 , были синтезированы в результате быстрого термического отжига тонких плёнок Ge и SiO_2 , нанесённых на Si методом магнетронного распыления. Затем НК Ge облучались ионами Ag с энергией 120 МэВ и ионами Ni с энергией 80 МэВ до флюенсов 10^{13} – 10^{14} ион см^{-2} . Изучалось влияние потерь энергии и флюенса на модификацию НК Ge. Установлено, что с ростом флюенса происходят уменьшение размера НК и частичная аморфизация внедрённых преципитатов. Исходные размеры НК играют важную роль в модификации НК Ge быстрыми ионами [428]. Как указано в работе [423], критический диаметр сферических нанокристаллов Ge для процесса их расплавления описывается следующим выражением:

$$R_{\text{Np}}^{\text{max}} = \sqrt{\frac{3(dE/dx)_e}{2\pi H_{\text{Np}}^{\text{melt}} \rho_{\text{Np}}}}, \quad (7.1)$$

где R_{Np} — радиус наночастиц, $H_{\text{Np}}^{\text{melt}}$ — теплота плавления (436 Дж г^{-1} для Ge) тормозящего вещества, $(dE/dx)_e$ — электронные потери энергии падающего иона и ρ_{Np} — плотность объёмного Ge (5,32 г см^{-3}). Поэтому при заданном S_e сферическая наночастица плавится, если выполняется условие (7.1). Следовательно, наблюдаемые в работе [428] снижение размера НК и возрастание количества меньших НК происходят в соответствии с выражением (7.1). Оценённый критический диаметр Ge НК составляет 48 и 38 нм для ионов Ag с энергией 120 МэВ и ионов Ni с энергией 80 МэВ соответственно. Поскольку средние размеры Ge НК в необлучённых образцах составляли 31 нм (набор А) и 40 нм (набор В), эти НК должны были плавиться при облучении БТИ [428].

В нашем эксперименте [429] нанокристаллы InAs были синтезированы в подложках Si или в слоях SiO_2 толщиной 0,6 мкм на Si высокодозной имплантацией с последующим печным отжигом и облучением ионами Xe с энергией 167 МэВ (3×10^{14} ион см^{-2}). Средний размер нанокластеров InAs до облучения БТИ составлял 10 и 6 нм для вышеупомянутых структур соответственно. Облучение ионами Xe стимулирует возрастание размера кластеров как для неотожжённых, так и для предварительно отожжённых образцов кремния. Кристаллическая природа преципитатов подтверждается присутствием муарового контраста на ПЭМ-изображениях. В системе SiO_2 (0,6 мкм)/Si, облучённой ионами Xe, на-

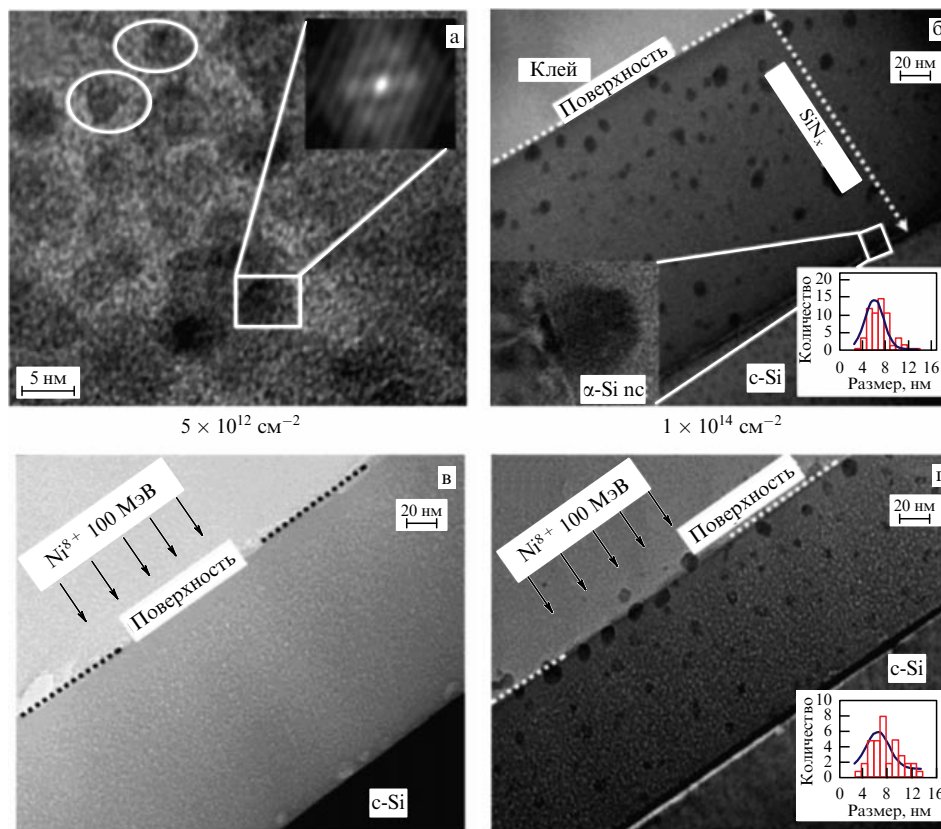


Рис. 16. (а) Снимки ПЭМВР исходных плёнок нитрида кремния, обогащённого кремнием, демонстрирующие *in situ* формирование кремниевых наноструктур (тёмные пятна) в матрице SiN_x; вставка показывает автокорреляционное изображение плоскостей решётки нанокристаллов Si. (б–г) Микроизображения исходных и облучённых образцов, полученные методом электронной микроскопии поперечного сечения. На вставках в правых нижних углах на рис. б и г показаны распределения Si-наноструктур по размерам [16].

блюдается упорядочение нанокластеров вдоль направления падающего ионного пучка. Для части нанокластеров наблюдалось изменение сферической формы на эллиптическую с большей осью, перпендикулярной поверхности образца [429].

Недавно Сайкиран и др. [430] исследовали воздействие облучения ионов Au с энергией 150 МэВ (10^{13} – 10^{14} ион см⁻²) на наночастицы Si размером от нескольких нанометров до 80 нм, синтезированных пикосекундной лазерной абляцией подложек Si в ацетоне. С ростом флюенса наблюдалось снижение среднего размера частиц в целом, а также был обнаружен рост НЧ с размерами 6–9 нм в окружении НЧ большего размера. При больших флюенсах наночастицы Si аморфизовались под воздействием облучения ионами.

Эффекты, связанные с облучением металлических и неметаллических наночастиц быстрыми ионами (частичная аморфизация НЧ Вi [431], переход ГЦК–ГПУ в НЧ Со [432], аморфизация и кристаллизация НЧ SnO₂ [12], а также другие превращения), подробно обсуждались в обзорах [406, 407, 433].

Однако для подтверждения механизмов трансформации наночастиц и для объяснения некоторых противоречивых результатов, опубликованных к настоящему времени [383, 399], необходимы дальнейшие исследования.

Рост зерна в плёнках SnO₂, вызванный облучением ионами Ag с энергией 120 МэВ, наблюдался до флюенса 1×10^{12} ион см⁻² (при шероховатости от 9,4 до 14,9 нм) с последующим снижением размера зерна и шерохова-

тости [12]. Такое изменение морфологии поверхности может играть значительную роль в газо-сенсорных применениях данного материала и, следовательно, изменять характеристики сенсоров.

Пучки БТИ могут индуцировать намагничивание тонких плёнок шпинели ZnFe₂O₄ с наночастицами Fe₃O₄ в результате обмена атомами Zn и Fe, приводящего к созданию новой магнитной фазы [434], или в результате усиления магнитной анизотропии [435], а также за счёт создания аморфной фазы вдоль трека иона в YCo₂ [436].

Плёнки Fe на кристаллическом кремнии, облучённые ионами Fe⁷⁺ с энергией 100 МэВ флюенсом 10^{14} ион см⁻², характеризуются гигантским ростом магнетосопротивления, до 2400 % [437]. Это объясняется формированием наногранулярной магнитной силицидной фазы (Fe₅Si₃) из-за перемешивания на межфазной границе.

Облучение высокотемпературных (T_c) сверхпроводящих материалов приводит к формированию изолирующих аморфных треков [438]. Поскольку размер треков того же порядка, что и когерентная длина в сверхпроводнике, такие колоннообразные дефекты очень удобны для закрепления магнитных силовых линий [439], приводящего к возрастанию критического тока более чем на порядок величины.

Газочувствительные свойства тонких плёнок SnO₂ улучшаются под действием облучения БТИ [440]. После облучения ионами Ni с энергией 75 МэВ чувствительность SnO₂ к аммиаку усиливалась на 213 %. Такое увеличение чувствительности к аммиаку объяснялось хими-

ческой модификацией поверхности в результате облучения БТИ [440].

В критическом узле интегральной схемы единичный быстрый ион может генерировать заряд, достаточный для переключения логического состояния ячейки оперативной памяти (статическое ЗУПВ), вызывая так называемый одиночный сбой или приводя к необратимому закорачиванию пары паразитных биполярных связанных транзисторов в кремниевой КМОП технологии [441]. В самом деле, латеральные размеры трека иона с энергией в несколько МэВ а.е.м.⁻¹ сравнимы или превышают размеры элементов микросхем в современной кремниевой технологии (24–45 нм). В условиях космоса одиночные сбои происходят в основном из-за БТИ. МОП-приборы интенсивно используются в условиях радиационных воздействий различного типа: в космосе и в экспериментах в области физики высоких энергий, таких как Большой адронный коллайдер. Влияние БТИ на полупроводниковые приборы изучается как экспериментально с использованием пучков быстрых ионов, так и путём моделирования пространственно-временной эволюции ионных треков в таких структурах [51, 442, 443].

Облучение быстрыми ионами увеличивает антиоксидантную активность и биосовместимость полианилиновых (ПАНИ) нановолокон [444]. Для улучшения антиоксидантной активности ПАНИ-нановолокна предварительно допировались соляной кислотой или камфора-сульфокислотой, а затем облучались ионами O с энергией 90 МэВ. Рост антиоксидантной активности нановолокон связан с уменьшением их размеров (от 40 до 10 нм для нановолокон, допированных HCl, и от 50 до 15 нм для нановолокон, допированных камфора-сульфокислотой), что, в свою очередь, увеличивает соотношение поверхность/объём [444]. Большой интерес вызывают *in situ* исследования биологических процессов, индуцированных БТИ в биологических клетках [254, 407, 445]. Риски космической экспедиции людей к Марсу, связанные с воздействием космической радиации, можно моделировать тестами на ускорителях с использованием наборов биопроб, облучённых быстрыми ионами [446].

Недавно облучение оптических материалов ионами с энергией выше 1 МэВ а.е.м.⁻¹ было использовано для изменения показателя преломления в определённых диапазонах [447–451]. БТИ эффективно применяются для создания оптических волноводов в фотонных материалах, таких как ниобат калий-натрий-стронций-бария (KNSBN) [447] и танталат лития (LiTaO₃) [448], Bi₄Ge₃O₁₂ [449], Nd:YVO₄ [450], LGS [451]. Фотонные приборы на эффекте фоторефракции привлекают интерес из-за потенциальных применений в голографической памяти, оптических компьютерах и оптической связи [452]. После облучения кристалла KNSBN быстрыми ионами происходит экстраординарное изменение коэффициента преломления в приповерхностных зонах образца (рис. 17) [447]. Это изменение приписывается частичной аморфизации решётки в результате электронных повреждений. Такой волновод может поддерживать несколько мод движения без эффекта туннелирования благодаря толстому слою с изменённым показателем преломления, созданному облучением БТИ. Потери в этом волноводе не превышают ~0,8 дБ см⁻¹ для 633 нм и 0,72 дБ см⁻¹ для 1064 нм квантов [447].

Экспериментальный дизайн ансамблей наночастиц, состоящих из суперструктур, в заданной матрице представляет значительный интерес для целого ряда будущих функциональных применений в опто- [453], магнито- [454] или нанoeлектронных приборах [254, 455]. Уникаль-

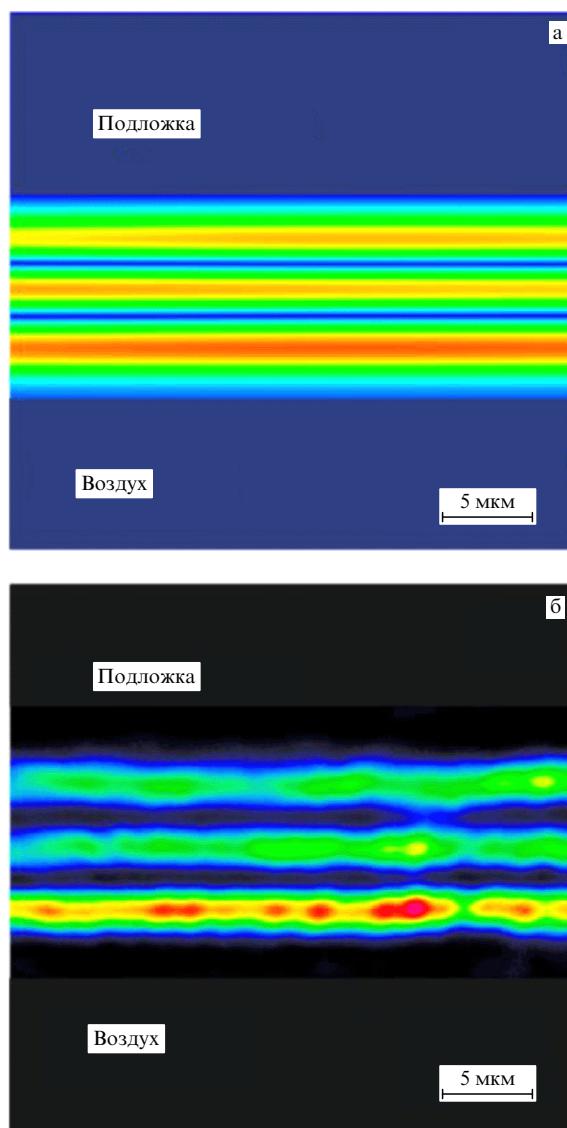


Рис. 17. Моделированный (а) и экспериментальный (б) модальные профили ближнего поля (TE₂) KNSBN волновода, облучённого ионами C⁵⁺ с энергией 17 МэВ [447].

ные свойства наноматериалов в основном определяются нанометровым размером, формой и конфигурацией кластеров, распределённых в соответствующей матрице. В качестве примера было показано, что облучение потоками тяжёлых ионов является эффективным методом формирования наноразмерных цилиндрических структур в форме проволок SiC на полимере полиметилфенилсилане с кремниевой основой [456].

В работе [457] сообщается о явно выраженной самоорганизации в нанокompозитах (~100 нм) тефлона AF, содержащего различные металлические кластеры, под действием облучения пучками ионов Au с энергией 120 МэВ при флюенсах от 1×10^{11} до 3×10^{12} см⁻² (рис. 18). Оказалось, что двумерные однородно распределённые кластеры Au трансформируются в этой матрице в длинные цепочки кластеров, похожие на жемчужины, нанизанные на нитки, образующие спиральный узор. В то же время установлено, что наночастицы Ag (рис. 5 в [457]) концентрируются в сформированной сетке квазиодномерных карбонизированных зон, образующихся в местах столкновений с быстрыми ионами. Обогащённые углеродом зоны, возникающие и модифи-

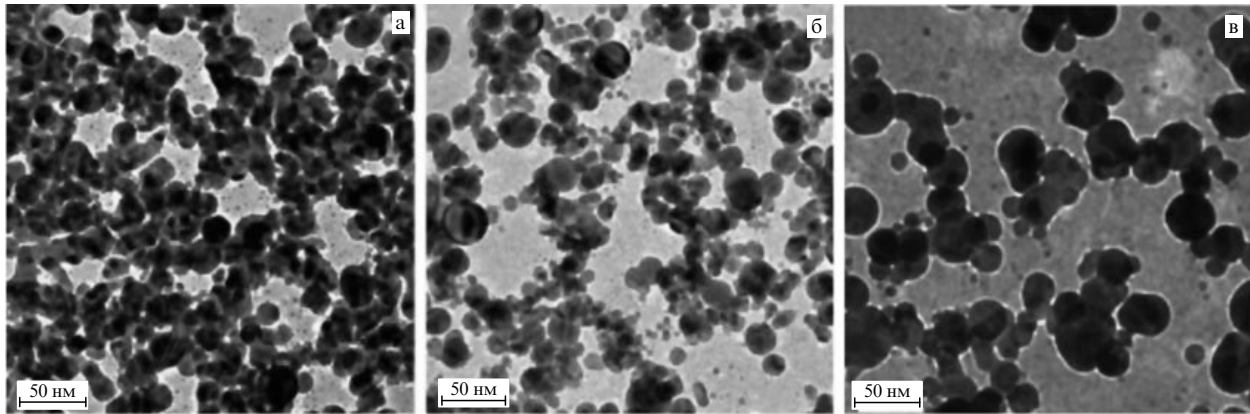


Рис. 18. ПЭМ-изображения нанокompозита, облучённого различными флюенсами ионов Au с энергией 120 МэВ. (а) Появление длинных цепочек кластеров Au при самом низком флюенсе 1×10^{11} ион см^{-2} . (б) При увеличении флюенса до 5×10^{11} ион см^{-2} происходит объединение кластеров Au в сравнительно изолированные длинные спиралевидные цепочки со средним размером 15 нм. (в) В образце, облучённом максимальным флюенсом 3×10^{12} ион см^{-2} , длинные спиралевидные цепочки кластеров трансформируются в ступенчатые структуры [457].

цируемые под влиянием интенсивных электронных возбуждений, действуют как центры захвата для разреженных кластеров Ag.

8. Заключение

Анализ процессов, сопровождающих прохождение высокоэнергетических ионов в твёрдых телах, подтверждает, что интенсивные электронные возбуждения играют важную роль в генерации структурных дефектов, в интенсивном неупругом распылении материалов, а также обуславливают ряд специфических эффектов, таких как трекообразование, локальное плавление, аморфизация и формирование фаз высокого давления, фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Возможные механизмы трекообразования всё ещё являются дискуссионными. Однако большой объём новейших экспериментальных данных подтверждает, что во многих изоляторах, некоторых полупроводниках и в дисперсных материалах с металлической проводимостью процессы формирования расплавленных областей с последующим их быстрым отверждением являются причиной структурных и фазовых изменений в облучаемых материалах. К настоящему времени для щелочно-галогенидных кристаллов наиболее приемлемой является экситонная модель [176, 177]. Экспериментальные данные, полученные для облучённых БТИ сложных оксидов металлов [181], можно рассматривать как возможное проявление коллапса солитонов с образованием собственных нано- и мезодефектов.

С помощью систем многоуровневого моделирования, обсуждаемых в обзоре, можно обеспечить адекватное описание пространственно-временной эволюции формирования трека, а также "заглянуть" во внутреннюю структуру повреждённых областей.

В настоящее время для преодоления ограничений существующих моделей развиваются атомистические модели разогретой плотной материи [458, 459]. Развита двухтемпературная атомистическая модель с межйонным потенциалом, зависящим от электронной температуры и от взрывной силы давления делокализованных электронов [458]. Эта модель описывает ионную подсистему посредством классической молекулярной динамики, в то время как электронная подсистема рассматривается с использованием континуального подхода.

Как обсуждалось выше и в работе [1], передача большого количества энергии в электронную подсистему, в зависимости от типа и структурного состояния металла, может привести к отжигу сформированных ранее и генетических структурных дефектов или к созданию структурных дефектов с эффективностью, которая превышает эффективность процессов ядерного торможения в 20 и более раз. В некоторых металлах происходит формирование трекоподобных конденсатов дефектов, накапливающихся в цилиндрической области вдоль траектории иона, а также наблюдаются фазовые переходы [460].

Процесс трекообразования, фазовый состав и морфология треков зависят от ряда важных факторов, а именно:

- от электронных свойств облучаемого материала (металл, полупроводник или изолятор, ширина запрещённой зоны и время электрон-фононной релаксации);

- от структурного состояния мишени (монокристалл, аморфный материал, поликристаллический материал, размер зерна, наличие и тип структурных дефектов, границ и примесей), которое определяет время электрон-фононной релаксации, температуру вдоль траектории иона, а также возможность и скорость эпитаксиальной рекристаллизации;

- от композиционной и структурной сложности облучаемого материала, которые также определяют скорость эпитаксиальной рекристаллизации локальных областей;

- от исходного пространственного распределения энергии, переданной в электронную подсистему, и от энергетического спектра электронных возбуждений, определяющего температуру возбуждённой локальной области на стадии термализации. Например, при одинаковых значениях $(dE/dx)_e$ в случае иона с большей скоростью энергия, переданная электронам тормозящей среды, генерируется в области с большим радиусом, что приводит к меньшему радиусу трека. Возбуждения с самой высокой плотностью выделенной энергии соответствуют случаю облучения материалов кластерными ионами (например, ионами фуллеренов).

Процесс формирования скрытых треков, сопровождаемый кратковременной химической обработкой, широко используется для производства фильтров (на базе полимерных материалов с порами микронных, субми-

кронных и нанометровых размеров) для химической, медицинской и биологической промышленности, а также для изготовления металлических или полупроводниковых нанопроволок в полимерных и других материалах, магнитных многослойных нанопроволок и высокочувствительных сенсоров.

Диаметр каждого трека изменяется от 1 до 10 нм, поэтому количество треков на квадратный сантиметр поверхности составляет $\sim 10^{12}$. Таким образом, плотность упаковки элементов в такой системе нанoeлектроники может достигать 10^{12} элементов на квадратный сантиметр, т.е. в 10^3 раз выше значений, достигнутых к настоящему времени. Возможность туннелирования электронов через стенки соседних изолирующих каналов позволяет создавать новые классы приборов нанoeлектроники. Уникальные оптические, фотоэлектрические и проводящие свойства треков могут стать основой для создания нового поколения оптоэлектронных наноразмерных приборов.

Процессы формирования протяжённых и прерывистых треков в пересыщенных твёрдых растворах представляют интерес для изготовления систем упорядоченных квантовых проволок и цепочек квантовых точек. В таких случаях для создания областей пересыщения примесями в твёрдом теле можно использовать обычную ионную имплантацию.

Однако специфическая структура трековых областей позволяет надеяться, что в XXI веке они будут широко использоваться также в других отраслях промышленности и областях человеческой деятельности.

Автор хотел бы выразить искреннюю благодарность Юлии Дзираевой за помощь в подготовке этой работы.

Список литературы

1. Комаров Ф Ф *УФН* **173** 1287 (2003); Komarov F F *Phys. Usp.* **46** 1253 (2003)
2. Silk E C H, Barnes R S *Philos. Mag.* **4** 970 (1959)
3. Fleischer R L, Price P B, Walker R M *Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications* (Berkeley, Calif.: Univ. of California Press, 1975)
4. Apel P Y, Fink D, in *Transport Processes in Ion-Irradiated Polymers* (Ed. D Fink) (Berlin: Springer, 2004)
5. Ozin G A *Adv. Mater.* **4** 612 (1992)
6. Chakarvarti S K, Vetter J *Radiat. Meas.* **29** 149 (1998)
7. Wang X, Fujimaki M, Awazu K *Opt. Express* **13** 1486 (2005)
8. Schulz U et al. *Opt. Express* **15** 13108 (2007)
9. Vieillard J et al. *Microelectron. Eng.* **85** 465 (2008)
10. Jayalakshmi G et al. *Vacuum* **95** 66 (2013)
11. Kumar Y et al. *Mater. Sci. Eng. B* **177** 1476 (2012)
12. Abhirami K M et al. *Vacuum* **90** 39 (2013)
13. D'Orléans C et al. *Phys. Rev. B* **67** 220101(R) (2003)
14. Singh F et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 936 (2009)
15. Avasthi D K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268** 3027 (2010)
16. Singh S P et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **276** 51 (2012)
17. Kachurin G A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **282** 68 (2012)
18. Kumakhov M A, Komarov F F *Energy Loss and Ion Ranges in Solids* (New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1981)
19. Митерев А М *УФН* **172** 1131 (2002); Miterev A M *Phys. Usp.* **45** 1019 (2002)
20. Fain J, Monnin M, Montret M *Radiat. Res.* **57** 379 (1974)
21. Chatterjee A, Schaefer H J *Rad. Environ. Biophys.* **13** 215 (1976)
22. Akkerman A, Barak J, Emfietzoglou D *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **227** 319 (2005)
23. Калиниченко А И, Стрельченко В Е *Радиационно-акустические эффекты в твердых телах* (Харьков: ННЦ ХФТИ, 2013)
24. Каплан И Г, Митерев А М *ДАН СССР* **280** 127 (1985)
25. Magee J Z, Chatterjee A J. *Phys. Chem.* **84** 3529 (1980)
26. Mozumder A J. *Chem. Phys.* **60** 1145 (1974)
27. Waligorski M R P, Hamm R N, Katz R *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **11** 309 (1986)
28. Lee E H *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **151** 29 (1999)
29. Митерев А М *Химия высоких энергий* **31** 197 (1997); Miterev A M *High Energy Chem.* **31** 173 (1997)
30. Bethe H A *Ann. Physik* **5** 325 (1930)
31. Bethe H A *Rev. Mod. Phys.* **22** 213 (1950)
32. Bloch F *Ann. Physik* **16** 285 (1933)
33. Barkas W H *Nuclear Research Emulsions* Vol. 1 (New York: Academic Press, 1963)
34. Schiwietz G, Grande P L *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **175–177** 125 (2001)
35. Akkerman A, Murat M, Barak J *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **269** 1630 (2011)
36. Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268** 1818 (2010)
37. Sigmund P, Schinner A, Paul H "Errata and addenda for ICRU Report 73, Stopping of ions heavier than Helium" *J. ICRU* **5** (1) (2005)
38. Grande P L, Schiwietz G *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 859 (2009)
39. Physics Reference Manual, Version: Geant4 9.5.0, 2nd, December (2011)
40. Bradt H L, Peters B *Phys. Rev.* **74** 1828 (1948)
41. Gryziński M *Phys. Rev.* **138** A322 (1965)
42. Garcia J D *Phys. Rev.* **177** 223 (1969)
43. Kaganovich I D, Startsev E, Davidson R C *New J. Phys.* **8** 278 (2006)
44. Khandelwal G S, Choi B-H, Merzbacher E *Atom. Data* **1** 103 (1969)
45. Choi B-H, Merzbacher E, Khandelwal G S *Atom. Data* **5** 291 (1973)
46. Ritchie R H *Phys. Rev.* **114** 644 (1959)
47. Tung C J et al., Report ORNL/TM-5188 (Oak Ridge, TN: Oak Ridge Natl. Lab., 1976)
48. Akkerman A et al. *Phys. Status Solidi B* **198** 769 (1996)
49. Slater J C *Phys. Rev.* **36** 57 (1930)
50. Khandelwal G S, Merzbacher E *Phys. Rev.* **151** 12 (1966)
51. Colladant T et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **245** 464 (2006)
52. Kaliman Z et al. *Phys. Rev. A* **65** 012708 (2001)
53. Baranov A A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **286** 51 (2012)
54. Kuhr J-C, Fitting H-J *J Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **105** 257 (1999)
55. Rymzhanov R A, Medvedev N A, Volkov A E *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **388** 41 (2016)
56. Pines D *Elementary Excitations in Solids* (New York: W.A. Benjamin, 1963)
57. Rymzhanov R A, Medvedev N A, Volkov A E *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **326** 238 (2014)
58. Rymzhanov R A, Medvedev N A, Volkov A E *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **354** 292 (2015)
59. Van Hove L *Phys. Rev.* **95** 249 (1954)
60. Leibfried G *Bestrahlungseffekte in Festkörpern* (Stuttgart: B.G. Teubner, 1965)
61. Akkerman A, Murat M, Barak J *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **321** 1 (2014)
62. Brandt W, Kitagawa M *Phys. Rev. B* **25** 5631 (1982)
63. Sigmund P, Schinner A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **382** 15 (2016)
64. Ritchie G G, Claussen C *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **198** 133 (1982)
65. Klaumünzer S *Matematisk-Fysiske Meddelelser* **52** 293 (2005)
66. Insepov Z, Terasawa M, Takayama K *Phys. Rev. A* **77** 062901 (2008)
67. Johnson R E, Brown W L *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **198** 103 (1982)
68. Leseur D, Dunlop A *Radiat. Eff. Def. Solids* **126** 163 (1993)
69. Schiwietz G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **225** 4 (2004)
70. Xiao G et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 1821 (1997)
71. Schiwietz G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **175–177** 1 (2001)
72. Sakata M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **269** 795 (2011)
73. Schiwietz G et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 628 (1992)
74. Schiwietz G et al. *Europhys. Lett.* **47** 384 (1999)
75. Schiwietz G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **193** 705 (2002)
76. Schiwietz G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 1287 (2008)
77. Schiwietz G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **317** 48 (2013)
78. Onsager L *Phys. Rev.* **54** 554 (1938)
79. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979); Пер. на англ. яз.: Lifshitz E M, Pitaevskii L P *Physical Kinetics* (Oxford: Pergamon Press, 1981)
80. Hänisch W, Miura-Mattausch M *J. Appl. Phys.* **60** 650 (1986)
81. Roldan I B et al. *J. Appl. Phys.* **80** 5121 (1996)
82. Grasser T et al. *Proc. IEEE* **91** 251 (2003)
83. Bordelon T J et al. *Solid-State Electron.* **34** 617 (1991)
84. Mizuno H et al. *J. Appl. Phys.* **74** 1100 (1993)
85. Hughes R C *Phys. Rev. Lett.* **30** 1333 (1973)
86. Hughes R C *Phys. Rev. Lett.* **35** 449 (1975)
87. Рамазашвили Р Р, Рухадзе А А, Силин В П *ЖЭТФ* **43** 1323 (1963); Ramazashvili R R, Rukhadze A A, Silin V P *Sov. Phys. JETP* **16** 939 (1963)
88. Гарин Б М, Бяков В М *Химия высоких энергий* **22** 195 (1988)
89. Lankin A V et al. *Phys. Rev. E* **79** 036407 (2009)

90. Комаров Ф Ф, Новиков А П, Хоанг А Т *Изв. АН Бел.ССР* (5) 81 (1987)
91. Rethfeld B et al. *Phys. Rev. B* **65** 214303 (2002)
92. Osmani O et al. *Phys. Rev. B* **84** 214105 (2011)
93. Gorbunov S A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **315** 173 (2013)
94. Kaiser A et al. *Phys. Rev. B* **61** 11437 (2000)
95. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986); Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1987)
96. Епифанов Г И *Физика твердого тела* (М.: Высшая школа, 1977); Пер. на англ. яз.: Epirfanov G I *Solid State Physics* (Moscow: Mir, 1979)
97. Веденов А А, Гладуш Г Г *Физические процессы при лазерной обработке материалов* (М.: Энергоатомиздат, 1985)
98. Medvedev N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268** 3160 (2010)
99. Terekhin P N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **354** 200 (2015)
100. Medvedev N A, Volkov A E *AIP Conf. Proc.* **999** 238 (2008)
101. Guizard S et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **116** 43 (1996)
102. Guizard S et al. *J. Phys. Condens. Matter* **8** 1281 (1996)
103. Seidl M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **183** 502 (2001)
104. Новиченок Л Н, Шульман З П *Теплофизические свойства полимеров* (Минск: Наука и техника, 1971)
105. Баранов И А и др. *УФН* **156** 477 (1988); Baranov I A et al. *Sov. Phys. Usp.* **31** 1015 (1988)
106. Kitayama T et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **354** 183 (2015)
107. Komarov F et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **360** 150 (2015)
108. Kamarou A et al. *Phys. Rev. B* **78** 054111 (2008)
109. Калининченко А И и др. *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физ. радиационных повреждений и радиационное материаловед.* **92** 131 (2008)
110. Tombrello T A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **95** 232 (1995)
111. Stampfli P *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **107** 138 (1996)
112. Bullough R, Gilman J J *J. Appl. Phys.* **37** 2283 (1966)
113. Klaumünzer S *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **225** 136 (2004)
114. Surwase S et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **387** 1 (2016)
115. Young D A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **252** 175 (2006)
116. Pakarinen O H, Djurabekova F, Nordlund K *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268** 3163 (2010)
117. Leino A A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **326** 289 (2014)
118. Гольдманский В И, Ланцбург Е Я, Ямпольский П А *Письма в ЖЭТФ* **21** 365 (1975); Gol'danskii V I, Lantsburg E Ya, Yampol'skii P A *JETP Lett.* **21** 166 (1975)
119. Schwartz K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **245** 204 (2006)
120. Ronchi C J *J. Appl. Phys.* **44** 3575 (1973)
121. Давыдов А А, Калининченко А И, в сб. *Проблемы ядерной физики и космических лучей* Вып. 26 (Отв. ред. И И Залобовский) (Харьков: Вища школа, 1986) с. 60
122. Tombrello T A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **94** 424 (1994)
123. Лифшиц И М, Каганов М И, Танатаров Л В *Атомная энергия* **6** 391 (1959)
124. Gervais B, Bouffard S *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **88** 355 (1994)
125. Toulemonde M et al. *Matematisk-fysiske Meddelelser* **52** 263 (2006)
126. Lifshits I M, Kaganov M I, Tanatarov L V *J. Nucl. Energy A* **12** 69 (1960)
127. Allen P B *Phys. Rev. Lett.* **59** 1460 (1987)
128. Toulemonde M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **166–167** 903 (2000)
129. Lang M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268** 2951 (2010)
130. Moll S et al. *Phys. Rev. B* **84** 064115 (2011)
131. Dawi E A et al. *Nanotechnology* **22** 215607 (2011)
132. Meftah A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **237** 563 (2005)
133. Toulemonde M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **115** 37 (1996)
134. Sall M et al. *J. Mater. Sci.* **50** 5214 (2015)
135. Lou S-N et al. *Phys. Rev. B* **68** 134206 (2003)
136. Osmani O et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **282** 43 (2011)
137. Rothard H *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **225** 27 (2004)
138. Matsuzaki S et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* (2017), in press
139. Baranov I et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 1993 (2008)
140. Anders et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 2503 (2009)
141. Kluth P et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 175503 (2008)
142. Itoh N et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 474205 (2009)
143. Marks N A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 2665 (2008)
144. Kamarou A et al. *Phys. Rev. B* **73** 184107 (2006)
145. Chettah A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 2719 (2009)
146. Daraszewicz S L, Duffy O M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **269** 1646 (2011)
147. Dunlop A, Jaskierowicz G, Della-Negra S *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **146** 302 (1998)
148. Canut B et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **146** 296 (1998)
149. Daraszewicz S L, Duffy O M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **303** 112 (2013)
150. Jakas M M, Bringa E M, Johnson R E *Phys. Rev. B* **65** 165425 (2002)
151. Gan Y, Chen J *Comput. Phys. Commun.* **183** 278 (2012)
152. Gan Y, Chen J *Appl. Phys. A* **105** 427 (2011)
153. Caro A, Victoria M *Phys. Rev. A* **40** 2287 (1989)
154. Duffy D M, Rutherford A M *J. Phys. Condens. Matter* **19** 016207 (2007)
155. Rutherford A M, Duffy D M *J. Phys. Condens. Matter* **19** 496201 (2007)
156. Colder A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **174** 491 (2001)
157. Medvedev N A et al. *Phys. Rev. B* **82** 125425 (2010)
158. Medvedev N A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268** 2870 (2010)
159. Komarov F F et al. *Vacuum* **70** 75 (2003)
160. Herre O et al. *Phys. Rev. B* **58** 4832 (1998)
161. Gaiduk P I et al. *Phys. Rev. B* **61** 15785 (2000)
162. Komarov F F, Komarov A F, Mironov A M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **148** 159 (1999)
163. Комаров Ф Ф, Белый В А *ЖЭТФ* **122** 366 (2002); Komarov F F, Belyi V A *JETP* **95** 316 (2002)
164. Gaiduk P I et al. *Phys. Rev. B* **66** 045316 (2002)
165. Gaiduk P I *Vacuum* **78** 375 (2005)
166. Colder A et al. *J. Appl. Phys.* **91** 5852 (2002)
167. Komarov F F et al. *Vacuum* **78** 353 (2005)
168. Комаров Ф Ф, Ювченко В Н *ЖТФ* **73** (6) 56 (2003); Komarov F F, Yuvchenko V N *Tech. Phys.* **48** 717 (2003)
169. *Landolt-Börnstein. Series Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (New Series, Vol. 17a) (Berlin: Springer, 1982) p. 642
170. Jordan A S *J. Cryst. Growth* **71** 551 (1985)
171. Gantmakher V F, Levinson Y B *Carrier Scattering in Metals and Semiconductors* (Amsterdam: North-Holland, 1987) p. 352
172. Volkov A E, Borodin V A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **193** 381 (2002)
173. Комаров Ф Ф и др. *Докл. НАН Беларуси* **48** 64 (2004)
174. Szenes G *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **296** 174 (2011)
175. Szenes G *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **280** 88 (2012)
176. Itoh N, Stoneham A M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **146** 362 (1998)
177. Yavlinskii Yu N *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **166–167** 35 (2000)
178. Osmani O et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **317** 72 (2013)
179. Hillyard P B et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 125501 (2007)
180. Wang J et al. *J. Phys. Condens. Matter* **25** 135001 (2013)
181. Lushchik A et al. *Phys. Status Solidi B* **250** 261 (2013)
182. Овчинников В В *УФН* **178** 991 (2008); Ovchinnikov V V *Phys. Usp.* **51** 955 (2008)
183. Захаров В Е, Кузнецов Е А *УФН* **182** 569 (2012); Zakharov V E, Kuznetsov E A *Phys. Usp.* **55** 535 (2012)
184. Вайсбурд Д И (Ред.) *Высокоэнергетическая электроника твердого тела* (Новосибирск: Наука, 1982)
185. Haas M et al. *Phys. Rev. B* **84** 144303 (2011)
186. Guo H et al. *Physica B* **407** 2262 (2012)
187. Kluth P et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 175503 (2008)
188. Kluth P et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 2994 (2008)
189. Krauser J et al. *J. Appl. Phys.* **94** 1959 (2003)
190. O'Connell J H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **374** 97 (2016)
191. Skuratov V A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **326** 223 (2014)
192. Schwartz K et al. *Phys. Rev. B* **78** 024120 (2008)
193. Njoroge E G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **371** 263 (2016)
194. Bhattacharya D et al. *Surf. Coat. Technol.* **158–159** 59 (2002)
195. Sisodia V et al. *Appl. Surf. Sci.* **252** 4016 (2006)
196. Sisodia V et al. *Rad. Eff. Def. Solids* **164** 566 (2009)
197. Agarwal G et al. *Surf. Interf. Anal.* **41** 746 (2009)
198. Agarwal G et al. *Appl. Phys. A* **99** 879 (2010)
199. Nagel R, Balogh A G *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **156** 135 (1999)
200. Senkara J et al. *Elektronika* **40** (11) 11 (1999)
201. Bolse W, Schattat B *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **209** 34 (2003)
202. Schattat B, Bolse W *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **225** 105 (2004)
203. Lu F, Lang M, Huang M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **286** 266 (2012)
204. Wang Z G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **209** 194 (2003)
205. Zhang K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **249** 167 (2006)
206. Kumar S et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **212** 242 (2003)
207. Kumar S et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 1759 (2008)
208. Szenes G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **191** 186 (2002)
209. Wang L et al. *Radiat. Eff. Defects Solids* **126** 403 (1993)
210. Toulemonde M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **116** 37 (1996)
211. Douillard L, Duraud J P *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **107** 212 (1996)
212. Awazu K et al. *Phys. Rev. B* **62** 3689 (2000)
213. Kaniukov E Yu et al. *Nanotechnology* **27** 115305 (2016)
214. Busch M C et al. *J. Appl. Phys.* **71** 2596 (1992)

215. Dallanora A et al. *J. Appl. Phys.* **104** 024307 (2008)
216. Awazu K, Kawazoe H *J. Appl. Phys.* **94** 6243 (2003)
217. Garcia-Navarro A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **249** 172 (2006)
218. Komarov F F et al. *Vacuum* **78** 361 (2005)
219. Klaumünzer S *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **225** 136 (2004)
220. Klamünzer S et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **76** 582 (2012)
221. Sigríst A, Balzer R *Helv. Phys. Acta* **50** 49 (1977)
222. Musket R G et al. *J. Appl. Phys.* **91** 5760 (2002)
223. Vlasukova L et al. *Vacuum* **129** 137 (2016)
224. Carvalho A M J F et al. *Thin Solid Films* **517** 289 (2008)
225. Власукова Л А и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **76** 653 (2012); Vlasukova L A et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **76** 582 (2012)
226. Al'zhanova A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **374** 121 (2016)
227. Vlasukova L A et al. *Vacuum* **105** 107 (2014)
228. Komarov F F et al. *Lith. J. Phys.* **49** 111 (2009)
229. Jensen J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **243** 119 (2006)
230. Nomura K et al. *Phys. Rev.* **68** 064106 (2003)
231. Власукова Л А и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **74** 226 (2010); Vlasukova L A et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **74** 206 (2010)
232. Zinkle S J, Skuratov V A, Hoelzer D T *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **191** 758 (2002)
233. Canut B et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 2819 (2008)
234. Nakajima K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **291** 12 (2012)
235. Morita Y et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **315** 142 (2013)
236. Kitayama T et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **354** 183 (2015)
237. Toulemonde M et al. *Phys. Rev.* **83** 054106 (2011)
238. Sun Y et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **218** 318 (2004)
239. Takahashi et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **217** 435 (2004)
240. Adla A, Fuess H, Trautmann C *J. Polym. Sci.* **41** 2892 (2003)
241. Costantini J M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **194** 132 (2004)
242. Virk S H *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **191** 739 (2002)
243. Severin D, Bender M, Heuser J M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **236** 456 (2005)
244. Diwan P K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 4738 (2008)
245. Ma M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **286** 233 (2012)
246. Delgado A O et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **273** 55 (2012)
247. Deslandes A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **314** 90 (2013)
248. Metz S et al. *Micromech. Microeng.* **14** 324 (2004)
249. Kaith B S et al. *Vacuum* **111** 73 (2015)
250. Fink D et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **261** 727 (2007)
251. Fink D et al. *Radiat. Meas.* **43** 5546 (2008)
252. Fink D et al. *Vacuum* **82** 900 (2008)
253. Yamaki T et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **314** 77 (2013)
254. Neumann R *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **314** 4 (2013)
255. Zielinska K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **326** 131 (2014)
256. Satoh T et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **332** 242 (2014)
257. Apel P Yu et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **326** 158 (2014)
258. Hossain U H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **326** 135 (2014)
259. Lee E H et al. *J. Mater. Res.* **8** 377 (1993)
260. Pivin J C *Thin Solid Films* **263** 185 (1995)
261. Swain M V et al. *J. Mater. Res.* **12** 1917 (1997)
262. Dfavenas J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **32** 166 (1988)
263. Zhu J Z et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **91** 469 (1994)
264. Wang Y Q et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **710** 127 (1997)
265. Hnatowicz V *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **209** 145 (2003)
266. Davenas J, in *Materials under Irradiation* (Solid State Phenomena, Vols. 30–31, Eds A Dunlop et al.) (Aedermannsdorf: Trans Tech., 1993) p. 317
267. Paretzke H G et al., Report IAEA-TECDOC-799 (Vienna: IAEA, 1995) p. 633
268. Durrani S A, Bull R K *Solid State Nuclear Track Detection: Principles, Methods, and Applications* (Oxford: Pergamon Press, 1987)
269. Spohr R *Ion Tracks and Microtechnology: Principles and Applications* (Braunschweig: Vieweg, 1990)
270. Apel P et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **185** 216 (2001)
271. Cleland M R, Parks L A, Cheng S *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **208** 66 (2003)
272. Dawes K, Glover L C, in *Physical Properties of Polymers Handbook* (Ed. J E Mark) (Woodbury, NY: AIP Press, 1996) Ch. 41
273. Hnatowicz V *Phys. Status Solidi B* **216** 931 (1999)
274. Fleisher R L, Price P B, Walker R M *J. Appl. Phys.* **36** 3645 (1965)
275. Szenes G *Phys. Rev.* **52** 6154 (1995); *Phys. Rev.* **51** 8026 (1995)
276. Balanzat E, Betz N, Bouffard S *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **105** 46 (1995)
277. Balanzat E et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **91** 140 (1994)
278. Betz N et al. *J. Polym. Sci.* **32** 1493 (1994)
279. Picq V, Balanzat E *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **151** 76 (1999)
280. Ferain E, Legras R *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **82** 539 (1993)
281. Steckenreiter T et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **151** 161 (1999)
282. Chipara M I et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **88** 418 (1994)
283. Chipara M I, Reyes-Romero J *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **185** 77 (2001)
284. Dehaye F et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **209** 103 (2003)
285. Ferain E *Radiat. Meas.* **34** 585 (2001)
286. Piraux L et al. *J. Mater. Res.* **14** 3042 (1999)
287. Jerome C *Chem. Eur. J.* **6** 30089 (2000)
288. Sun Y et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **209** 188 (2003)
289. Hama Y et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **208** 123 (2003)
290. Hai Y et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **356–357** 129 (2015)
291. Radwan R M, Abdul-Kader A M, El-Hag Ali A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 3588 (2008)
292. Wada T et al. *J. Chem. Soc. Commun.* **1** 1194 (1985)
293. Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P *Science* **295** 2425 (2002)
294. Li Z L et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 3558 (2004)
295. Kumar A, Hussain A M P *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **251** 451 (2006)
296. Costantini J M et al. *J. Appl. Phys.* **87** 1899 (2000)
297. De Bonis A, Bearzotti A, Marletta G *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **151** 101 (1999)
298. Davenas J, Boiteux G *Adv. Mater.* **2** 521 (1990)
299. Costantini J M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **234** 458 (2005)
300. Ramola R C et al. *Current Sci.* **97** 1453 (2009)
301. Hussain A M P et al. *J. Phys.* **D** **39** 75 (2006)
302. Murugaraj P, Mainwaring D, Siegele R *Appl. Phys. Lett.* **94** 122101 (2009)
303. Gupta S et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **381** 76 (2016)
304. Balanzat E, Jousset J C, Toulemonde M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **32** 368 (1988)
305. Dobrev D et al. *J. Vac. Sci. Technol.* **B** **19** 1385 (2001)
306. Molares M E T et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 2139 (2003)
307. Sharma T et al. *Vacuum* **135** 73 (2017)
308. Albrecht D J et al. *Appl. Phys.* **A** **37** 37 (1985)
309. Saleh S A, Eyal Y *Appl. Phys. Lett.* **85** 2529 (2004)
310. Saleh S A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **236** 81 (2005)
311. Apel P Yu et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **209** 329 (2003)
312. Apel P Yu *Radiat. Meas.* **25** 667 (1995)
313. Bryk M T et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **251** 419 (2006)
314. Mazzei R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **236** 407 (2005)
315. Schmidt K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **107** 381 (1996)
316. Microfiltration and Laboratory: Poretics Products Catalog, 1996 Edition, Livermore CA, p. 1, <http://www.osmonics.com/products/page330.htm>
317. Кравец Л И, Дмитриев С Л, Апель П Ю *Химия высоких энергий* **31** 108 (1997)
318. Shirokova V V, Tretyakova S P *Radiat. Meas.* **28** 791 (1997)
319. Skuratov V A, Abu-Alazm S M, Altynov V A *Mater. Sci. Forum* **248** 399 (1997)
320. Baryley H, Martin C R *Chem. Rev.* **100** 2575 (2000)
321. Kohli P et al. *Science* **305** 984 (2004)
322. Menon V P, Martin C R *Anal. Chem.* **67** 1920 (1995)
323. Grasselli M, Betz N *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **236** 501 (2005)
324. Mazzei R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **236** 407 (2005)
325. Xia Y, Yang P *Adv. Mater.* **15** 351 (2003)
326. Ferain E, Legras R *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **208** 115 (2003)
327. Spohr R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268** 676 (2010)
328. Trautmann C, in *Ion Beams in Nanoscience and Technology* (Eds R Hellborg, H J Whitlow, Y Zhang) (Heidelberg: Springer-Verlag, 2009) p. 369
329. Martin C R *Science* **266** 1961 (1994)
330. Apel P *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **208** 11 (2003)
331. Toimil-Molares M E et al. *Nanotechnology* **15** 5201 (2004)
332. Chtanko N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **236** 103 (2005)
333. Man L C T et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **265** 621 (2007)
334. Trautmann C et al. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **19** 967 (1991)
335. Siwy Z et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **208** 143 (2003)
336. Ohgai T et al. *J. Appl. Electrochem.* **38** 713 (2008)
337. Mara A et al. *Nano Lett.* **4** 497 (2004)
338. Sergent-Engelen T et al. *Biotechnol. Tech.* **4** 89 (1990)
339. Bignold L P *J. Immun. Meth.* **118** 217 (1989)
340. Fink D et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **236** 11 (2005)
341. Duan J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 2567 (2009)
342. Chen J et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 1401 (2004)
343. Berggren M, Inganas O *Science* **267** 1479 (1995)
344. Schon J H et al. *Science* **290** 963 (2000)
345. Lindeberg M et al., in *Proc. of the Workshop on European Network on Ion Track Technology, Caen, France, 24–26 February 2002*
346. Berdinsky A S et al. *Chem. Sustainable Dev.* **8** 141 (2000)
347. Fink D et al. *Radiat. Meas.* **36** 605 (2003)
348. Bohm S, Oltuis W, Bergveld P *Sensors Actuat. B* **63** 201 (2000)
349. Yoshida M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **122** 39 (1997)
350. Yousef H, Lindeberg M, Hjort K *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 1659 (2008)
351. Fink D "Novel ion track-based electronic structures. An overview", ISL-Information (Berlin: HMI, 2005) p. 2

352. Fink D et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **218** 355 (2004)
353. Hoppe K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 1642 (2008)
354. Zollondz J-H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **225** 178 (2004)
355. Thornell G et al. *Sensors Actuators A* **73** 176 (1999)
356. Thornell G, Rapp H, Hjort K *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics* **47** 8 (2000)
357. Pezzagna S et al. *Phys. Status Solidi A* **208** 2017 (2011)
358. Sanz R et al. *Nanotechnology* **18** 305303 (2007)
359. Skupinski M et al. *Vacuum* **82** 359 (2007)
360. Mitrofanov A V, Apel P Yu *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **245** 332 (2006)
361. Fisher B E, Spohr R *Rev. Mod. Phys.* **55** 907 (1983)
362. German Patent Application 201197413 (2002)
363. Akapiev G N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **208** 133 (2003)
364. Stolterfoht N et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 133201 (2002)
365. Li D H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 469 (2009)
366. Stolterfoht N *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **317** 96 (2013)
367. Keerthisinghe D et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **317** 105 (2013)
368. Komarov F F, Kamyshan A S, Karwat Cz *Vacuum* **83** S51 (2009)
369. Gravier L et al. *IEEE Trans. Magn.* **38** 2700 (2002)
370. Enculescu I et al. *Appl. Phys. A* **86** 43 (2007)
371. Ferain E, Legras R *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 1028 (2009)
372. Zhu X R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **356–357** 57 (2015)
373. Gudiksen M S, Wang J, Lieber C M *J. Phys. Chem. B* **106** 4036 (2002)
374. US Patent 6,328,342 (2001)
375. Ameniya K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **356–357** 154 (2015)
376. Fleischer R *MRS Bull.* **20** (12) 35 (1995)
377. Durante M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **94** 251 (1994)
378. Snoeks E et al. *Adv. Mater.* **12** 1511 (2000)
379. van Dillen T et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **350** 175 (2001)
380. Klaumünzer S *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **215** 345 (2004)
381. D'Orleans C D et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **225** 154 (2004)
382. Klaumünzer S *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **244** 1 (2006)
383. Penninkhof J J et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **242** 523 (2006)
384. Giuliani R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** 3158 (2008)
385. Kerboua C H, Chicoine M, Roorda S *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **269** 2006 (2011)
386. Rizza G, Ridgway M C, in *Ion Beam Modification of Solids* (Eds W Wesch, E Wendler) (Berlin: Springer, 2016) p. 443
387. Sprouster D J et al. *Appl. Phys.* **109** 113504 (2011)
388. D'Orleans C et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **209** 316 (2003)
389. Roorda S et al. *Adv. Mater.* **16** 235 (2004)
390. van Dillen T, van Blaaderen A, Polman A *Mater. Today* **7** 40 (2004)
391. Ridgway M C et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 095505 (2011)
392. Awazu K et al. *Phys. Rev. B* **78** 054102 (2008)
393. Kluth P et al. *Appl. Phys. Lett.* **94** 113107 (2009)
394. Zeng H et al. *Appl. Phys.* **87** 4718 (2000)
395. Pannu C et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **379** 206 (2016)
396. Davi E A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **384** 86 (2016)
397. Kerboua C H et al. *Thin Solid Films* **527** 186 (2013)
398. Datta D P et al. *Appl. Surf. Sci.* **310** 164 (2014)
399. Oliver A et al. *Phys. Rev. B* **74** 245425 (2006)
400. Singh F et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **311** 5 (2013)
401. Yang Y et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **308** 24 (2013)
402. Ridgway M C et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 931 (2009)
403. Joseph B et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **256** 659 (2007)
404. Giuliani R et al. *Phys. Rev. B* **78** 125413 (2008)
405. Johannessens B et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **250** 210 (2006)
406. Krashenninnikov A V, Nordlund K J. *Appl. Phys.* **107** 071301 (2010)
407. Avasthi D K, Mehta G H *Swift Heavy Ions for Materials Engineering and Nanostructuring* (Dordrecht: Springer, 2011)
408. Mishra Y K et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 063103 (2007)
409. Giuliani R et al. *Phys. Rev. B* **82** 113410 (2010)
410. Mahanta D et al. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **35** 29 (2006)
411. Shirai M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **269** 1787 (2009)
412. Schmidt B et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **267** 1345 (2009)
413. Amekura H et al. *Appl. Phys. Lett.* **103** 203106 (2013)
414. Rodichev D et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **107** 259 (1996)
415. Hirschman K D et al. *Nature* **384** 338 (1996)
416. Arnoldbik W M et al. *Phys. Rev. B* **71** 125329 (2005)
417. Arnoldbik W M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **258** 199 (2007)
418. Saxena N et al. *Phys. Status Solidi A* **209** 283 (2012)
419. Ardyanian M, Rinnert H, Vergnat M *Appl. Phys. Lett.* **89** 11902 (2006)
420. Batra Y et al. *J. Phys. D* **40** 4568 (2007)
421. Mohanty T et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7** 1 (2007)
422. Tripathi N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268** 3335 (2010)
423. Iwase A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **195** 309 (2002)
424. Valentin E et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 99 (2001)
425. Volkov A E, Korolev D N *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **209** 98 (2003)
426. Antonova I V et al. *Nanotechnology* **20** 095205 (2009)
427. Rao S et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **268** 1741 (2010)
428. Saikiran V et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **323** 14 (2014)
429. Комаров Ф Ф и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **80** 160 (2016); Комаров F F et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **80** 141 (2016)
430. Saikiran V et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **333** 99 (2014)
431. Rizza G, Dunlop A, Dezellus A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **256** 219 (2007)
432. Sprouster D J et al. *Phys. Rev. B* **80** 115438 (2009)
433. Leino A A, Djurabekova F, Nordlund K *Eur. Phys. J. B* **87** 242 (2014)
434. Studer F et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **82** 91 (1993)
435. Gokholl Sh et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **333** 64 (2014)
436. Ghidini M et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144** 483 (1995)
437. Srivastava P C, Tripathi J K *J. Phys. D* **39** 1465 (2006)
438. Provost J et al. *MRS Bull.* **20** (12) 22 (1995)
439. Wiesner J et al. *Physica C* **268** 161 (1996)
440. Rani S et al. *Nanosensor Technol.* **2008** 395490 (2008)
441. Messenger G C, Ash M S *Single Event Phenomena* (New York: Chapman and Hall, 1997)
442. Cellere G et al. *J. Appl. Phys.* **38** 160 (2016)
443. Ma Y et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **273** 40 (2012)
444. Kumar A et al. *Nanotechnology* **21** 175102 (2010)
445. Merk B et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **306** 81 (2013)
446. Durante M *Life Sci. Space Res.* **1** 2 (2014)
447. Guan Y, Wang L, Qin X *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **315** 318 (2013)
448. Liu G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **325** 43 (2014)
449. Yang J et al. *Appl. Opt.* **50** 6678 (2011)
450. Yao Y C et al. *Opt. Express* **19** 2452 (2011)
451. Zhou Y F et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **315** 328 (2013)
452. Kip D *Appl. Phys. B* **67** 131 (1998)
453. Probalcaran K et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **394** 81 (2017)
454. Biswas A et al. *Nano Lett.* **3** 69 (2003)
455. Bhavsar K H, Joshi U *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **379** 95 (2016)
456. Seki S *Adv. Mater.* **13** 1663 (2001)
457. Biswas A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **217** 39 (2004)
458. Norman G E et al. *Contrib. Plasma Phys.* **53** 129 (2013)
459. Saumon D et al., in *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter* (Ed. F Graziani) (Heidelberg: Springer, 2014) p. 151
460. Sadi S et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **328** 78 (2014)

Nano- and microstructuring of solids by swift heavy ions

F.F. Komarov. A.N. Sevchenko Research Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University, ul. Kurchatova 7, 220045 Minsk, Belarus. Tel. + 375 (17) 212 48 33. E-mail: KomarovF@bsu.by

A state-of-the-art review is presented of track formation processes and mechanisms in materials irradiated by swift ions. It is shown that the nature and morphology of tracks depend on the type and structure of the material and on the energy density transfer to its electronic subsystem. Swift heavy ions serve as tools to synthesize nanoclusters and nanowires, to controllably change their morphology and to tailor electronic, magnetic and optical properties. The unique optical, photoelectric and conducting properties of tracks lead to a new generation of electronic and optoelectronic nanosized devices. These objects of restricted dimensions exhibit quantum behavior and stimulate a broad range of fundamental and applied research.

Keywords: swift heavy ions, ion irradiation, tracks, chemical etching, ion-track template, nanotechnology

PACS numbers: **61.80. - x**, **61.82. - d**, **61.85. + p**

Bibliography — 460 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **187** (5) 465–504 (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.10.038012>

Received 26 September 2015, revised 19 May 2016

Physica – Uspekhi **60** (5) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.10.038012>