

Tragovi brzih teških iona u SrTiO₃

Karlušić, Marko

Doctoral thesis / Disertacija

2012

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:129362>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET**

Marko Karlušić

TRAGOVI BRZIH TEŠKIH IONA U SrTiO_3

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2011



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marko Karlušić

Tragovi brzih teških iona u SrTiO_3

DOKTORSKI RAD

Predložen Fizičkom odsjeku
Prirodoslovno - matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb, 2011



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

Marko Karlušić

Swift heavy ion tracks in SrTiO_3

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Dr. Sc. Milko Jakšić

Zagreb, 2011

Ovaj doktorski rad izrađen je u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova, Zavoda za eksperimentalnu fiziku, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu pod vodstvom dr. sc. Milka Jakšića, znanstvenog savjetnika IRB-a, u sklopu Sveučilišnog dokorskog studija fizike pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Posebno se zahvaljujem voditelju dr. sc. Milku Jakšiću na dugogodišnjoj pomoći u svim fazama izrade ovog doktorskog rada kao i Prof. Dr. Mariki Schleberger koja mi je pružila priliku da započnem s ovim istraživanjem.

Također se zahvaljujem djelatnicima Laboratorija za interakcije ionskih snopova Instituta Ruđer Bošković: Ivančici Bogdanović Radović, Mladenu Bogovcu, Ivi Božičević, Stjepku Faziniću, Veljku Grilju, Andriji Gajskome, Željku Pastuoviću, Željku Periši, Zdravku Siketiću, Natku Skukanu, Damiru Španji, Tončiju Tadiću i Ivani Zamboni, koji su mi pomagali sve ove godine.

Zahvaljujem se i svim ostalim kolegama koji su sudjelovali u izvođenju eksperimenata prikazanih u ovome radu te sudjelovali u diskusijama vezanim za ovaj rad: Sevilay Akcöltekin, Rene Heller, Orkhan Osmani, Janez Kovač, Henning Lebius, Zrinka Lukač, Tea Mišić – Radić, Isabelle Monnet, Vesna Svetličić, Suzana Šegota i Richard Wilhelm. Zahvaljujem se i Dr. G. Szenesu čiji su radovi poslužili kao početna teorijska osnova za interpretaciju dobivenih eksperimentalnih podataka.

Ovaj rad je izveden unutar projekta Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta "Procesi interakcije ionskih snopova i nanostrukture" (098-1191005-2876) i djelomično je potpomognut od Europske Zajednice unutar aktivnosti „Support of Public and Industrial Research Using Ion Beam Technology (SPIRIT)“ pod EC ugovorom broj 227012.

Mojoj obitelji

Tragovi brzih teških iona u SrTiO_3

Marko Karlušić
Institut Ruđer Bošković

SAŽETAK

Međudjelovanje energetskog teškog iona s materijom može rezultirati dramatičnim promjenama materijala, što čini ozračavanja pojedinačnim ionima jedinstvenim oruđem za modifikacije na nanoskali. Potrebne ekstremne gustoće energije mogu biti postignute koristeći samo brze teške ione (swift heavy ions, SHI) ili ione visokog nabojnog stanja (highly charged ions, HCI). Trajno oštećenje materijala uslijed ozračavanja s ovako teškim i energetskim ionom naziva se ionski trag, kojeg je moguće opažati različitim eksperimentalnim metodama poput u ovom radu korištenih mikroskopije atomskih sila (atomic force microscopy, AFM) ili Rutherfordovog raspršenja u stražnje kuteve u kanilirajućoj geometriji (Rutherford Backscattering Spectroscopy in channeling geometry, RBS/c).

U ovom radu, istraživane su promjene u stroncij titanatu (SrTiO_3) nastale ozračavanjem brzim teškim ionima. Uzorci su ozračavani snopovima iona joda MeVskih energija koristeći 6 MV EN Tandem Van de Graaff ubrzivač na Institutu Ruđer Bošković. Promjene na površini materijala istraživane su koristeći AFM na Sveučilištu u Duisburgu te na Institutu Ruđer Bošković, dok su promjene unutar materijala istraživane pomoću RBS/c na Helmholtz Zentrum Dresden-Rossendorf.

Glavni rezultat ovog istraživanja je određivanje energijskog praga brzih teških iona za formiranje površinskih i dubinskih tragova u SrTiO_3 . Eksperimentalna novost prikazana u ovom radu je otkriće ovisnosti praga za formiranje ionskog traga o kutu ozračavanja brzim teškim ionima u odnosu na kristalografske osi. Iako je grupa u Duisburgu dala teorijsko objašnjenje za ionske tragove koristeći neelastični model termalnog vala (inelastic thermal spike model, ITSM), u ovoj doktorskoj disertaciji opisano je i novo razvijeno proširenje analitičkog modela termalnog vala (analytical thermal spike model, ATSM) pomoću kojeg je dan opis tragova brzih teških iona u SrTiO_3 . Posebno je značajno da je razvijeno proširenje modela prikladno i za opis tragova iona visokog nabojnog stanja iz rezultata drugih autora dostupnih u literaturi.

Mjesto pohrane: Centralna knjižnica Fizičkog odjeka, PMF, Bijenička cesta 32

Ključne riječi: Brzi teški ion, ionski trag, prag za formiranje ionskog traga, SrTiO_3 , AFM, RBS/c, model termalnog vala, ion visokog nabojnog stanja

Mentor: Dr. sc. Milko Jakšić

Recenzenti: Prof. dr. sc. Damir Bosnar
Prof. dr. sc. Hrvoje Buljan
Dr. sc. Milko Jakšić

Datum: Prosinac 2011.

Swift heavy ion tracks in SrTiO₃

Marko Karlušić
Ruđer Bošković Institute

SUMMARY

The interaction of an energetic heavy ion with solid matter can result in dramatic changes of the target material, which makes single ion irradiation a unique tool for materials modification on the nanoscale. The required extreme energy density can be achieved only by two principal categories of heavy ions: swift heavy ions (SHI) and highly charged ions (HCI). Permanent damage of the material caused by such heavy and energetic ion is called an ion track. It can be observed, among others, using methods like atomic force microscopy (AFM), or Rutherford Backscattering Spectroscopy in channeling geometry (RBS/c) that are used here.

In this work, changes in swift heavy ion irradiated strontium titanate (SrTiO₃) samples were investigated. Samples were irradiated with iodine ions in the MeV energy range using 6 MV EN Tandem Van de Graaff accelerator at the Ruđer Bošković Institute. Changes on the sample surface were investigated using AFM at University in Duisburg and at Ruđer Bošković Institute, while changes within the material were investigated using RBS/c at Helmholtz Zentrum Dresden-Rossendorf.

The main result of this work is determination of swift heavy ion energy threshold for ion track formation in SrTiO_3 , both on the surface and in the bulk of the sample. Experimental novelty presented in this work is discovery of ion track formation threshold dependence on angle of ion irradiation with respect to the crystallographic axes. Although Duisburg group provided theoretical explanation for ion track formation using inelastic thermal spike model (ITSM), an extension of analytical thermal spike model (ATSM) developed in this thesis was used to describe experimental data presented within this work. This extension was also found suitable to describe highly charged ion track data available in the literature.

Thesis deposited: Central library of Department of Physics, PMF, Bijenička cesta 32

Keywords: Swift heavy ion, ion track, ion track formation threshold, SrTiO_3 , AFM, RBS/c, thermal spike model, highly charged ion

Supervisor: Dr. Milko Jakšić

Reviewers: Prof. dr. Damir Bosnar
Prof. dr. Hrvoje Buljan
Dr. Milko Jakšić

Thesis accepted: December 2011.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	6
2.1. Zaustavna moć brzog teškog iona u materijalu	6
2.2. Nelastični model termalnog vala	12
2.2.1. Postavke ITSM	12
2.2.2. Specifičnosti ITSM	15
2.2.3. Druge primjene ITSM	18
2.3. Analitički model termalnog vala	20
2.3.1. Postavke ATSM	20
2.3.2. Specifičnosti ATSM	23
2.3.3. Druge primjene ATSM	26
2.4. Ionski tragovi u SrTiO_3	27
3. EKSPERIMENTALNE METODE	33
3.1. Postav za ozračavanje ionskim snopovima	33
3.2. Mikroskopija atomskih sila	39
3.2.1. Princip rada AFM-a	39
3.2.2. Načini rada AFM-a	41
3.2.3. Oslikavanje ionskih tragova pomoću AFM-a	43
3.3. Rutherfordovo raspršenje u stražnje kuteve u kanalirajućoj geometriji	46
3.3.1. Princip rada RBS	46
3.3.2. Princip rada RBS/c i primjene	48
3.3.3. Karakterizacija ionskih tragova pomoću RBS/c	52
4. REZULTATI MJERENJA	56
4.1. Oslikavanje površinskih ionskih tragova pomoću AFM	56
4.2. Karakterizacija dubinskih ionskih tragova pomoću RBS/c	61
4.3. Mjerenje hrapavosti površine pomoću AFM	67
5. OBRADA REZULTATA U OKVIRU PROŠIRENOG ATSM	73
5.1. Zaustavna moć brzog teškog iona u SrTiO_3	73
5.2. Prošireni analitički model termalnog vala	75
5.3. Obrada eksperimentalnih rezultata proširenim ATSM	77
6. TRAGOVI IONA VISOKOG NABOJNOG STANJA	83
6.1. Ionski tragovi u CaF_2	84
6.2. Diferencijacija faktora g	87
6.3. Analiza praga tragova HCl u drugim materijalima	88

6.3.1. Halogeni spojevi	89
6.3.2. Oksidi	90
6.3.3. Tinjac (Muscovite mica)	91
6.3.4. HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite)	92
6.3.5. Kristalinični silicij	92
6.4. Specifičnosti površinskih tragova	94
7. ZAKLJUČAK	98
PRILOG 1	100
PRILOG 2	103
PRILOG 3	106
LITERATURA	108
ŽIVOTOPIS	124
POPIS RADOVA	125

Poglavlje I

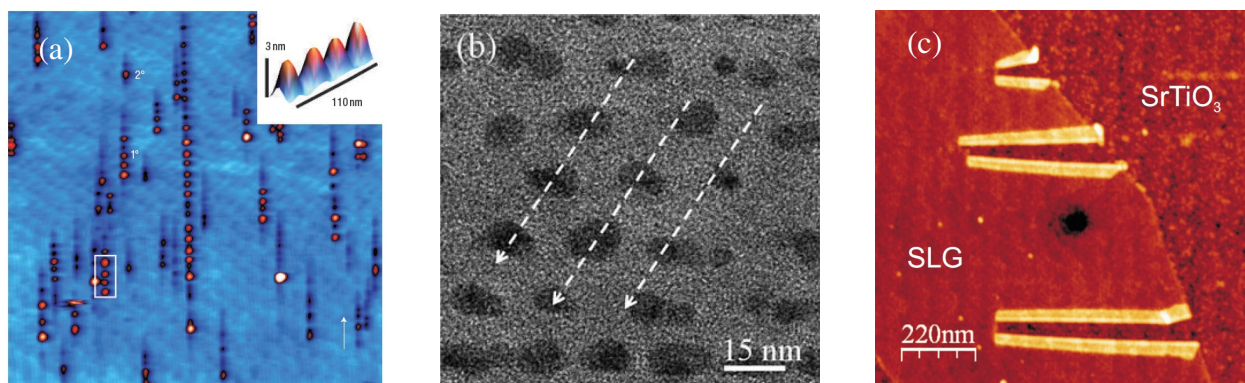
UVOD

Napredak suvremene tehnologije, primjerice proizvodnja elektroničkih komponenti, obilježen je između ostalog kontinuiranom minijaturizacijom proizvodnog procesa. Tipične dimenzije koje današnja tehnologija koristi i koje su komercijalno dostupne već su značajno ispod 100 nm. Zato, u potrazi za daljnjim tehnološkim inovacijama i poboljšanjima, znanstvenici sve intenzivnije istražuju nove fizikalne procese koji se javljaju već pri dimenzijama od desetak nanometara. Uslijed smanjenih dimenzija, npr. žice promjera desetak nanometara pokazuju neobična svojstva vođenja topline i elektriciteta zbog drastično izmjenjenih gustoća elektronskih stanja [Dresselhaus 2003] kao i promjene u fotoluminiscentnom spektru [Gudixsen 2002]. Isto tako, poluvodičke nanočestice [Zhao 1994] ali i tanki filmovi [Ohtomo 2004] pokazuju pri sličnim dimenzijama bitno različita svojstva od njihovih makroskopskih ekvivalenata. U ovom smislu, svakako treba spomenuti i novootkrivene ugljikove alotrope (fullereni, ugljikove nanocjevčice te grafen) kao novu, izrazito zanimljivu klasu materijala, bitno različitu od tradicionalno poznatih grafita i dijamanta.

Iako je već dugo znano da prolazak brzog teškog iona (swift heavy ion, SHI) kroz materijal stvara trajno oštećenje nanometarskih dimenzija, tzv. „ionske tragove” [Young 1958], [Silk 1959], [Fischer 1983], tek se u zadnjih desetak godina ovo znanstveno područje počelo intenzivnije razvijati jer je postalo jasno da su takve nanostrukture vrlo zanimljive za različite primjene. Na primjer, polimeri ozračeni ionskim snopom te naknadno jetkani su idealan kalup za proizvodnju nanožica [Spohr 1990], [Toulemonde 2004]. Isto tako, ozračavanjem snopom protona moguće je modificirati svojstva materijala ukoliko je doza korištena prilikom ozračavanja dovoljno velika. Fokusanje protonskog snopa na mikrometarske dimenzije pomoću sustava magnetskih kvadrupolnih leća daje dodatne mogućnosti za strukturiranje materijala, tzv. „proton beam writing”. Tom tehnikom već je demonstrirana proizvodnja optičkih valovoda [Bettioli 2005] i vodljivih žica [Olivero 2009], a jetkanjem uzoraka moguće je proizvesti i trodimenzionalne mikrostrukture [Breese 2005]. Prednost ove metode je mogućnost pravljenja dubokih mikrostrukture što nije moguće s elektronskom litografijom. Budući je ovo tehnika koja ne treba masku, za razliku od npr. LIGA (njem. Lithographie, Galvanoformung, Abformung), ona je prikladna za brzo i jednostavno pravljenje prototipova.

Međutim, ograničenje na lateralne dimenzije ionskog mikrosnopa ograničava njegovu primjenu na nanoskali. Iako je granica na 100 nanometara probijena, to je postignuto za protonski

snop [Watt 2003], te je za očekivati da će ta granica i dalje predstavljati prepreku za teže ionske snopove. Nadalje, jetkanjem se dimenzije tragova bitno povećavaju te je tom metodom također teško raditi strukture ispod 100 nm [Apel 2001], [Siwy 2002]. Stoga se u zadnje vrijeme sve više pažnje posvećuje primjenama nejetkanih, tzv. „latentnih” tragova (Slika 1). Dobar primjer je formiranje uređene rešetke germanijevih nanočestica pomoću ionskog snopa [Buljan 2009], [Buljan 2010], gdje se upravo latentni tragovi (točnije depozicija kinetičke energije projektila duž njegove putanje kroz uzorak) koriste za samouređenje trodimenzionalne nanostrukture koja pokazuje izražena kvantna svojstva. Drugi zanimljiv primjer jest cijepanje grafena pomoću snopa brzih teških iona [Akcöltekin 2011], što je samo jedna od mnogobrojnih primjena ionskih snopova u modifikaciji nanostrukture [Krasheninnikov 2010]. Naposljetku, sami ionski tragovi su nanostrukture koje često pokazuju iznenađujuća svojstva [Akcöltekin 2007] koja je načelno moguće iskoristiti [Zollondz 2004].



Slika 1. Primjeri upotrebe ionskih snopova u svrhu modifikacije materijala na nanoskali: a) tragovi iona Xe energije ~100 MeV na površini SrTiO₃ nakon ozračavanja pod malim kutem u odnosu na površinu [Akcöltekin 2007], b) uređenje Ge nanočestica duž putanje snopa 3 MeV kisika [Buljan 2009], c) cijepanje grafena koji se nalazi na podlozi SrTiO₃ nakon ozračavanja ~100 MeV Xe pod malim kutem [Akcöltekin 2011].

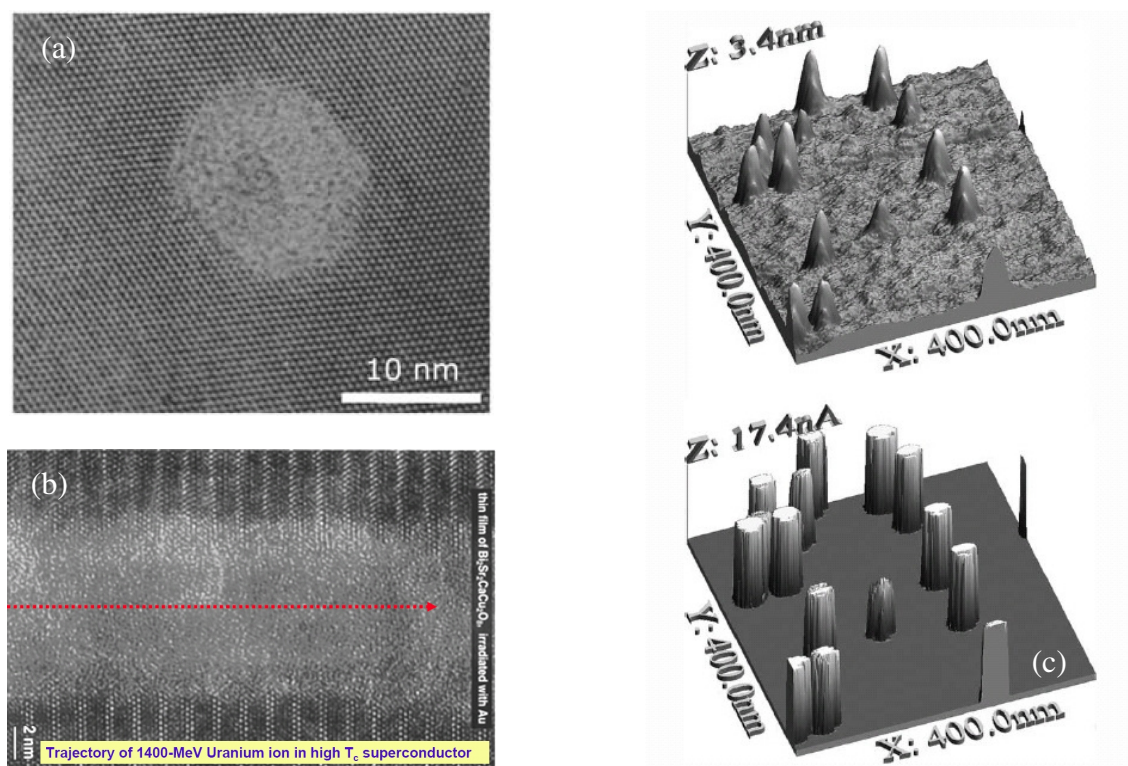
Istraživanja latentnih ionskih tragova i dalje imaju težište na proučavanju fundamentalnih procesa prilikom interakcije ionskih snopova s materijom, što je cilj i ovog rada. Po definiciji, ion koji se sastoji od više od 20 nukleona te koji ima kinetičku energiju veću od 1 MeV/u (što odgovara ~5% brzine svjetlosti) je brzi teški ion (swift heavy ion, SHI). Takav projektil, ubrzan npr. u ciklotronu, prilikom prolaska kroz materiju gubi svoju kinetičku energiju prvenstveno zbog sudara s elektronima koji su prisutni u materijalu, dok su direktni sudari s atomskim jezgrama vrlo rijetki te je njihova uloga u procesu zaustavljanja zanemariva. Zbog toga je putanja SHI projektila pravocrtna, te tipično duljine desetak mikrometara. Energija koju projektil izgubi po jedinici prijednog puta (zaustavna moć, „stopping power“, „energy loss“; uobičajeno se izražava u keV/nm) deponira se u materijalu duž putanje projektila unutar vrlo malog cilindričnog volumena

promjera ~10 nm. Rezultirajuća gustoća deponirane energije je vrlo visoka, usporediva s najmoćnijim laserskim sustavima današnjice.

Prema modelu termalnog vala (thermal spike model) [Toulemonde 2006a], [Toulemonde 2006b], [Klaumünzer 2006], [Itoh 2009], [Jain 2011], veliki dio ovog intenzivnog pobuđenja elektronskog podsustava se prenosi na atomski sustav putem elektron-fonon vezanja, te može rezultirati lokalnim taljenjem materijala ukoliko je pobuđenje („thermal spike“) dovoljno lokalizirano. Proces grijanja je izuzetno brz, odvija se na pikosekundnoj skali, ali je ipak sporiji od pobuđenja elektronskog podsustava koje se odvija na femtosekundnoj skali. Hlađenje materijala duž putanje projektila odvija se mnogo sporije, tipično na nanosekundnoj skali, ali je brzina hlađenja još uvijek dovoljno velika da je rekristalizacija izuzetak (npr. Al_2O_3 [Szenes 2005]) te je rezultatni ionski trag („ion track“) amorfna struktura cilindričnog oblika lako vidljiva npr. transmisivskim elektronskim mikroskopom (TEM) ukoliko je ozračeni materijal kristaliničan.

Porast temperature duž putanje teškog iona ovisi o termodinamičkim svojstvima materijala i gustoći deponirane energije. Budući je za taljenje potrebno postignuti određeni porast temperature, postoji prag u zaustavnoj moći (dE/dx) teškog iona kojeg je potrebno nadmašiti kako bi se formirao ionski trag. Eksperimentalno je utvrđeno da su izolatori, osobito polimeri, najosjetljiviji na ovakvu vrstu zračenja, da se u poluvodičima tragovi formiraju mnogo teže, dok ih je u metalima (s izuzetkom amorfnih slitina) praktički nemoguće napraviti. Stoga su dosadašnja istraživanja procesa formiranja tragova SHI u materijalima provedena prvenstveno na velikim ubrzivačkim sustavima (npr. GANIL, Francuska i GSI, Njemačka). Međutim, stroga definicija „brzog teškog iona“ ($m > 20$ u, $E > 1$ MeV/u) se u novije vrijeme pokazala kao nepotrebno zahtjevana, jer se relaksiranjem jednog ili oba uvjeta još uvijek mogu izazvati promjene u velikom rasponu materijala, a ne samo u polimerima [Toulemonde 2004], što otvara nove mogućnosti za ovakvu vrstu istraživanja na manjim ubrzivačkim sustavima kao što je onaj na IRBu.

Sama karakterizacija ionskih tragova nije jednostavna zbog njihovih nanometarskih dimenzija. Stoga ne čudi da je mnogo pažnje u prošlosti posvećeno jetkanju tragova kako bi se mogli opažati optičkim mikroskopom [Spohr 1990]. Uz izuzetak HRTEM metode, karakterizacija nejetkanih ionskih tragova je tradicionalno okrenula indirektnim metodama poput RBS/c (Rutherfordovo raspršenje u stražnje kutove u kanalirajućoj geometriji, „Rutherford Backscattering Spectroscopy in channeling geometry“) gdje se iz udjela amorfiziranog volumena u ovisnosti o ozračenoj dozi može izračunati radijus pojedinačnog ionskog traga. Druga standardna metoda za direktno opažanje ionskih tragova je AFM, ali ona se može koristiti samo za oslikavanje promjena na površini materijala. Tako je uočeno da se na mjestu udara SHI projektila na površini materijala pojavljuju brdašca nanometarskih dimenzija („nanohillocks“, slika 2c) [Neumann 1999].



Slika 2. Direktna opažanja tragova brzih teških iona: a) ionski trag u tinjcu $\text{KAl}_2(\text{SiAl})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ nastao prolaskom iona olova specifične energije 11.4 MeV/u opažen HRTEM [Vetter 1998], b) ionski trag u visokotemperaturnom supravodiču nastao prolaskom iona urana energije 1.4 GeV opažen HRTEM [Wiesner 1996], c) površinski ionski tragovi u „diamond like carbon” (DLC) nastali prolaskom iona urana energije 1 GeV oslikani AFM [Zollondz 2004]. Na a) i b) slikama vidljiva je amorfizacija materijala duž putanje projektila, odnosno promjena električne vodljivosti uzorka duž ionskog traga na slici c).

Druga vrsta ionskih projektila koji su u mogućnosti deponirati dovoljno veliku gustoću energije koja će rezultirati trajnim promjenama u materijalu su ioni visokog nabojnog stanja (“highly charged ions”, HCI). U izvoru takvih iona (npr. “Electron Beam Ion Trap”, EBIT), koristeći elektronski snop, zarobljeni ioni ostaju bez svojih elektrona te se mogu postići visoka nabojna stanja. Na primjer, Xe^{44+} ima potencijalnu energiju od preko 50 keV, što odgovara zbroju energija vezanja 44 nedostajuća elektrona. Interakcija takvog projektila s materijom se odvija putem tzv. “hollow atom” mehanizma [Arnau 1997], a rezultat je iznenađujuće sličan posljedicama interakcije brzog teškog iona s materijom: intenzivno pobuđenje elektronskog podsustava [Meissl 2008] vodi na formiranje nanobrdašaca („nanohillock“) na površini materijala [Facsco 2009] jer je moguće postići usporedivu gustoću deponirane energije.

Kako je prikazano u nedavno objavljenom preglednom radu, ionski tragovi proizvedeni s obje vrste teških energetskih iona pokazuju mnoge sličnosti ali postoje i bitne različitosti [Aumayr 2011]. U oba slučaja, gustoća deponirane energije treba nadvisiti određeni prag kako bi došlo do

formiranja ionskog traga. Ako je gustoća deponirane energije ispod praga, ne događa se nikakva promjena u materijalu nakon relaksacije. Glavna razlika između ionskih tragova je njihova morfologija: obzirom da HCI deponira energiju unutar malog volumena oko točke udara, samo materijal u radijusu od ~ 10 nm je modificiran, te se na površini pomoću AFM može opaziti nanobrdasce visine nekoliko nm i radijusa ~ 10 nm. Iako SHI također proizvode slična nanobrdasca na površini materijala, oni prodiru duboko u materijal proizvodeći ionski trag duž skoro cijele putanje. Takve cilindrične nanostrukture mogu biti atraktivne za strukturiranje materijala na nanoskali, ali također mogu imati i neželjeni učinak ukoliko se treba modificirati samo površina materijala. Također, na kraju putanje SHI, elastični sudari s atomima postaju dominantan način gubitka kinetičke energije, te takvo oštećenje duboko u substratu može postati neželjeni nusprodukt. Stoga, ako bi se željela modificirati isključivo površina materijala, HCI se nameće kao logičan izbor.

Standardna teorija koja opisuje mehanizam stvaranja traga, tzv. “thermal spike” model, čiji je mehanizam ukratko već opisan, danas je najrašireniji model koji kvantitativno vrlo dobro opisuje eksperimentalno opažene tragove SHI. Drugi modeli, poput modela Coulombske eksplozije ili ekscitonskog modela nisu dovoljno kvantitativno razvijeni [Itoh 2003]. S druge strane, brojna poboljšanja i proširenja modela termalnog vala predstavljaju trenutačnu granicu znanstvenog istraživanja [Daraszewicz 2010], [Osmani 2011], [Medvedev 2010a], [Agulló-López 2006]. Treba spomenuti dodatna tri momenta koji utječu na daljnji razvoj ove teorije: detaljna istraživanja morfologije tragova SHI dala su iznenađujuće rezultate te je bilo potrebno modificirati postojeću teoriju kako bi se objasnile opažene strukture [Akcöltekin 2007], [Kluth 2008]. Razlike između dva glavna modela termalnog vala, Toulemondeovog neelastičnog ili dvotemperaturnog modela [Toulemonde 1992], [Toulemonde 2000] te Szenesovog analitičkog modela [Szenes 1995], jedno je bitno neriješeno pitanje u ovome znanstvenome području [Szenes 2011], [Klaumünzer 2006] koje predstavlja drugi motiv za daljnji razvoj. Treći poticaj dolazi od uspješne primjene modela termalnog vala na opis stvaranja tragova HCI u CaF_2 [El-Said 2008], [Facsko 2009]. Izgledno je da bi primjena oba modela termalnog vala na opis tragova HCI mogla dati i neke odgovore na otvorena pitanja njihovog međusobnog odnosa u području tragova SHI. Također, eksperimentalno opaženi krateri na mjestu udara HCI, mogli bi ukazati da je u nekim slučajevima potrebno primijeniti druge modele (npr. model Coulombske eksplozije [Fleischer 1964]), što bi ukazalo na određenu ograničenost primjene modela termalnog vala. Da li su ova dva modela međusobno isključiva ili predstavljaju dvije različite faze stvaranja latentnog traga predmet je daljnjih istraživanja [Bringa 2008].

Poglavlje II

PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

2.1. ZAUSTAVNA MOĆ BRZOG TEŠKOG IONA U MATERIJALU

Zaustavljanje brzog teškog iona unutar materijala odvija se kroz dva procesa: na kinetičkim energijama $\sim \text{MeV/u}$ dominiraju neelastična raspršenja projektila na elektronima u materijalu koja rezultiraju ionizacijom ili pobuđenjem atoma. Daljnjim usporavanjem, već pri samom kraju putanje, pri kinetičkim energijama od $\sim \text{keV/A}$ dominiraju elastični sudari s atomima rešetke. Prvi mehanizam zaustavljanja opisan je elektronskom zaustavnom moći S_e , dok je drugi mehanizam opisan nuklearnom zaustavnom moći S_n . Na energijama svojstvenim za brze teške ione dominantan je mehanizam raspršenja na elektronima čiji je doprinos tipično dva reda veličine veći od doprinosa elastičnog raspršenja na jezgrama. Iako sudar brzog teškog iona s elektronom rezultira malim gubitkom energije, zbog mnogobrojnosti sudara ovaj proces rezultira najvećim doprinosom u ukupnom gubitku energije projektila. Razlikujemo dvije vrste sudara: meke (soft) sudare u kojima se dešava samo ekscitacija elektrona i tvrde (hard) sudare u kojima je prenešena energija dovoljna za ionizaciju atoma. U nekim sudarima se toliko energije prenese na elektron da on sam uzrokuje daljnje, sekundarne ionizacije. Takvi visokoenergetski elektroni se nazivaju δ -elektroni ili „knock-on“ elektroni. Stoga, prolaskom brzog teškog iona, energija je primarno deponirana u elektronskom podsustavu ozračenog materijala te zato broj i mobilnost elektrona imaju bitnu ulogu u svakom opisu formiranja ionskog traga.

Zaustavnu moć ili prosječni gubitak energije po jedinici prijeđenog puta za nabijenu česticu prvi je izračunao Niels Bohr [Bohr 1913], [Bohr 1948], [Leo 1994] koristeći argumente klasične fizike,

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} N_e \ln \frac{\gamma^2 m_e v^3}{ze^2 v} \quad (1)$$

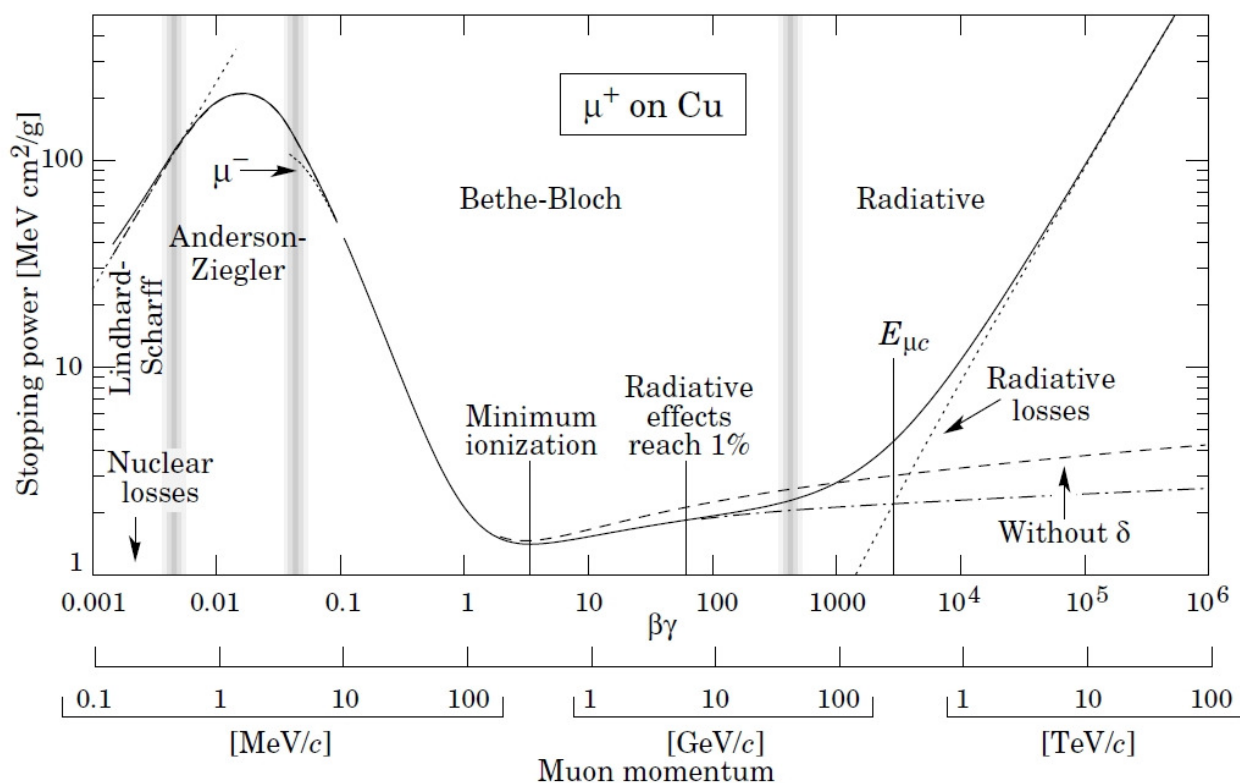
a poboljšanje su dali Bethe i Bloch koristeći kvantnomehanički račun [Segre 1953]:

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z}{A} \frac{z^2}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_{\max}}{I^2} \right) - 2\beta^2 - \delta - 2\frac{C}{Z} \right] \quad (2)$$

r_e	klasični radijus elektrona ($2.8 \cdot 10^{-13}$ cm)	ρ	gustoća materijala mete
m_e	masa elektrona	z	naboj projektila
N_a	Avogadrova konstanta	β	$= v/c$
I	srednji ekscitacijski potencijal	γ	$= 1/(1-\beta^2)^{-2}$
Z	redni broj materijala mete	δ	„density correction“
A	atomska težina materijala mete	C	„shell correction“
W_{max}	maksimalni transfer energije u jednom sudaru		

Tablica 1. Objašnjenje veličina u Bethe-Bloch formuli (2)

Prema Bethe-Bloch formuli, na nerelativističkim energijama zaustavna moć dominirana je β^2 faktorom te opada sve do $v=0.96c$ kada taj faktor postaje praktički konstantan, te zaustavna moć počne rasti zbog logaritamskog člana, dok na još višim energijama postoji i radijativni doprinos zakočnog zračenja (slika 3). U praksi, brzi teški ioni se ubrzavaju do energija ~ 10 MeV/u, te je Bethe-Bloch formula prikladna samo za opis zaustavljanja projektila na najvišim energijama.



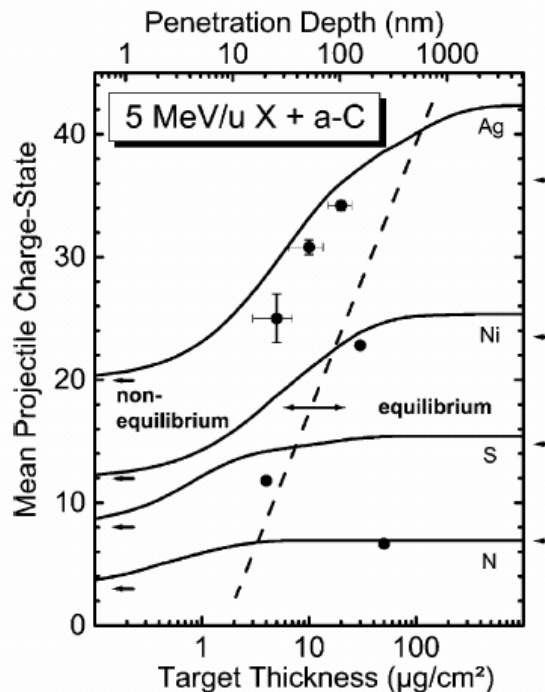
Slika 3. Zaustavna moć dE/dx muona u bakru prema Bethe-Bloch formuli [Yao 2006]. Vertikalne crte predstavljaju granice različitih teorijskih opisa zaustavljanja nabijene čestice.

Naboj projektila također ima bitnu ulogu u izračunu zaustavne moći. Interakcija projektila s elektronima u materijalu rezultira promjenom njegovog nabojnog stanja, te se u ovisnosti o brzini projektila može dati procjena efektivnog naboja:

$$z^{eff} = z \left(1 - \exp \left(- \frac{v}{v_0 z^3} \right) \right) \quad (3)$$

Smisao gornje jednadžbe postaje jasniji kada se nazivnik u eksponencijalnoj funkciji prepozna kao brzina elektrona u Thomas-Fermijevom opisu atoma, gdje je $v_0 = \alpha c$ Bohrova brzina (odgovara elektronu energije 13.6 eV ili protonu energije 25 keV). Iz gornje formule je vidljivo da je za velike brzine ($v \gg v_0 z^{2/3}$, tj. $E \gg 25 \text{ keV} \cdot \text{amu} \cdot z^{4/3} \sim 10 \text{ MeV} \cdot A$ za ione tipa Xe) projektil ogoljen, tj. da se kroz materiju giba lišen svojih elektrona. Međutim pri nižim brzinama, pogotovo pri brzinama manjim od brzina elektrona u atomu, dolazi do uhvata elektrona te se efektivni naboj projektila smanjuje. Drugim riječima, projektil gubi samo elektrone koji se gibaju sporije od njega.

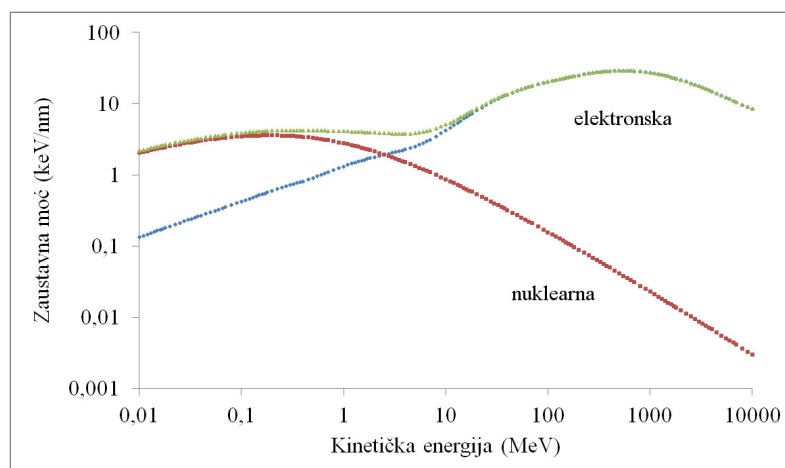
Efektivni naboj može biti različit od naboja ubrzanoga projektila (primjerice dosta veći od nabojnog stanja iona ubrzanog tandem ubrzivačem), ali prilikom udara u metu ravnotežni ili efektivni naboj se uspostavi vrlo brzo, nakon svega nekoliko nanometara (Slika 4). Ukoliko se želi postići modifikacija površine uzorka, a obzirom da je zaustavna moć vrlo osjetljiva na nabojno stanje projektila, u tom slučaju postavlja se tanka folija ispred mete kako bi se postiglo više nabojno stanje [Betz 1972], [Toulemonde 2006c], [Papaleo 2008].



Slika 4. Nabojno stanje projektila u ovisnosti o debljini mete [Schwietz 2004]

Smisao korekcija koje se pojavljuju u formuli (2) je slijedeći: uslijed polarizacije, elektroni daleko od putanje zaštićeni su od utjecaja električnog polja projektila. Sudari s tim udaljenim elektronima doprinjet će manje gubitku energije projektila. Ovaj efekt postaje značajniji kako raste brzina projektila, a također ovisi i o gustoći mete – stoga i naziv „density correction“. Ova popravka je uglavnom malena i bitna je tek za relativističke brzine projektila. „Shell corection“ daje popravke kod sporih projektila čija je brzina manja ili usporediva orbitalnoj brzini vezanih elektrona. Tada pretpostavka da je elektron stacionaran u usporedbi s gibanjem projektila ne vrijedi. Primjerice, 5 MeV proton ima istu brzinu kao elektron u K ljusci aluminija, ali je ipak mnogo brži od vanjskih elektrona. U tom slučaju, nije moguće situaciju opisati samo s adekvatnom vrijednošću srednjeg ionizacijskog potencijala, nego je potrebno uvesti „Shell“ korekciju. Postoje i druge popravke koje su u slučaju brzih teških iona skoro redovito zanemarive, kao i radijativni gubici (slika 3).

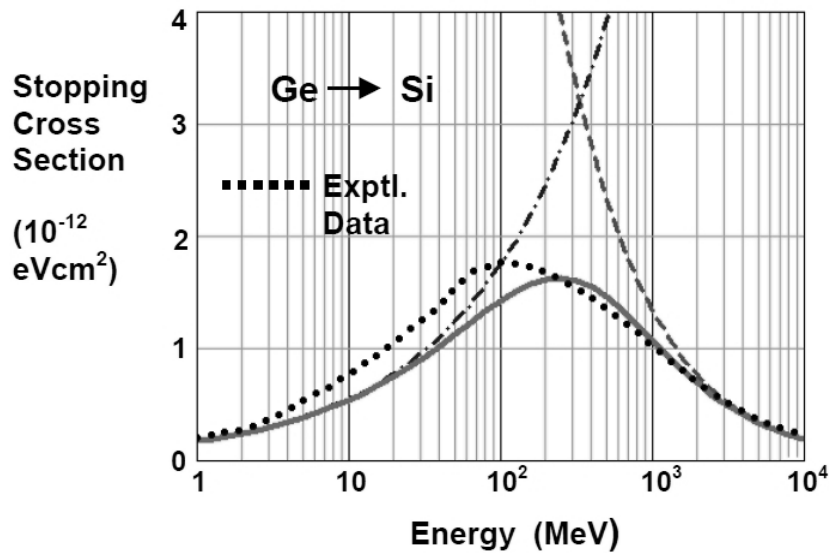
Obzirom da se na ~ 1 MeV/u nalazi maksimum zaustavne moći (Braggov vrh, slika 5), u području nižih energija za opis zaustavljanja projektila koristi se Lindhardt-Scharff-Schiott (LSS) teorija, gdje je zaustavna moć linearno proporcionalna brzini projektila i gustoći elektrona [Lindhard 1961], [Lindhard 1963], [Bonderup 2008], [Möller 2004], [Sigmund 2004], [Sigmund 2006]. Razlog tome je što brzina projektila, koja je manja od Fermijeve brzine elektronskog plina (redovito se koristi aproksimacija slobodnog elektronskog plina), zbog Paulijevog principa daje ograničenje na raspoloživi fazni prostor u koji se mogu raspršiti elektroni. Porastom brzine projektila, raspoloživi fazni prostor se povećava, te raste i broj sudara s elektronima.



Slika 5. Zaustavna moć iona joda u SrTiO_3 izračunata pomoću programa SRIM [Ziegler 2010]. Plavom bojom prikazana je elektronska komponenta, crvenom nuklearna komponenta a zelenom njihov zajednički učinak.

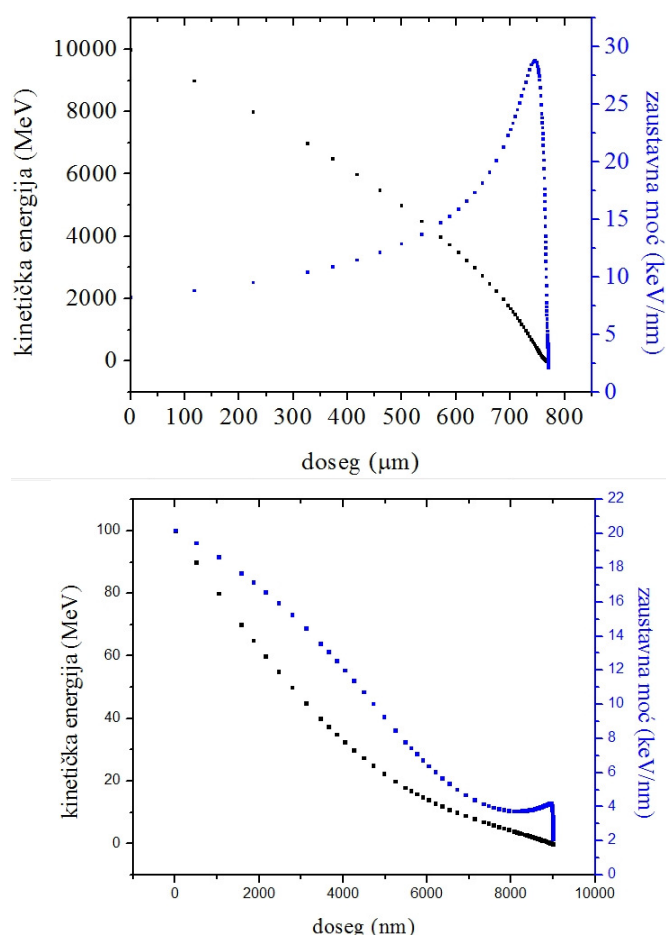
Za razliku od režima malih i velikih brzina, opis zaustavnog procesa u području srednjih brzina ($v=v_0z^{2/3}$) tj. u području oko Braggovog vrha je vrlo složen prvenstveno zbog opisanog uhvata i gubitka elektrona. Aproksimaciju za ovo područje moguće je dobiti inverznom interpolacijom (slika 6):

$$\frac{1}{S_e} = \frac{1}{S_e(\text{velike brzine})} + \frac{1}{S_e(\text{male brzine})} \quad (4)$$



Slika 6. Interpolacija zaustavne moći za male i velike brzine te usporedba sa SRIM izračunom [Möller 2004]

Zaustavljajući se u materijalu, relativistički projektil najviše energije gubi pri kraju svoje putanje (Braggov vrh, slika 7). Međutim, moguće je da teški projektil poput iona Xe energije 1 MeV/u već pri samom udaru u materijal ostvaruje najveću zaustavnu moć koja se daljnjim prolaskom kroz materijal kontinuirano smanjuje. Zato, obzirom da je za formiranje ionskog traga potrebno postići kritičnu vrijednost zaustavne moći, da bi se pronašli optimalni parametri za ozračavanje materijala, koriste se programi za računanje zaustavne moći i doseg projektila poput SRIM [Ziegler 2010].



Slika 7. Braggova krivulja za ione joda dvije različite početne kinetičke energije u SrTiO_3 napravljena pomoću programa SRIM [Ziegler 2010]. Plavom bojom označena je ukupna zaustavna moć, a crnom kinetička energija iona.

Ukoliko jako usmjeren snop nabijenih čestica upada na materijal kristalinične strukture u smjeru jedne od kristalnih osi, svi gore navedeni procesi mogu biti bitno izmjenjeni [Gemmell 1974], [Schmaus 1993], [Cohen 2004], [Sigmund 2010]. Kako će biti kasnije vidljivo iz analize RBS/c spektara, elastični sudari s jezgrama mogu biti potisnuti za faktor 20 ili više. Ali pri tom je uz nuklearnu i elektroničku zaustavna moć umanjena iz razloga što projektili koji se gibaju kroz kristal duž kanala omeđenih nizovima atoma osciliraju između njih i rijetko im se približe (nema interakcija s malim parametrom sudara), što rezultira značajno izmjenjenom interakcijom projektil – elektronski sustav. Drugi bitan efekt vezan za zaustavnu moć brzih teških iona vezan je za zamrzavanje nabojnog stanja projektila, što rezultira time da određeni postotak projektila ostaje u početnom nabojnom stanju koje može biti daleko od ravnotežnog. To može rezultirati smanjenom zaustavnom moći projektila (ukoliko je početno stanje niže od ravnotežnog) ali i povećanom (ako je početno stanje više od ravnotežnog) [Toulemonde 2011]. Unatoč mnogo eksperimentalnih podataka, teorija o zaustavljanju brzih teških projektila u kanalirajućoj geometriji još uvijek nije potpuna [Sigmund 1998], [Sigmund 2006b].

2.2. NEELASTIČNI MODEL TERMALNOG VALA

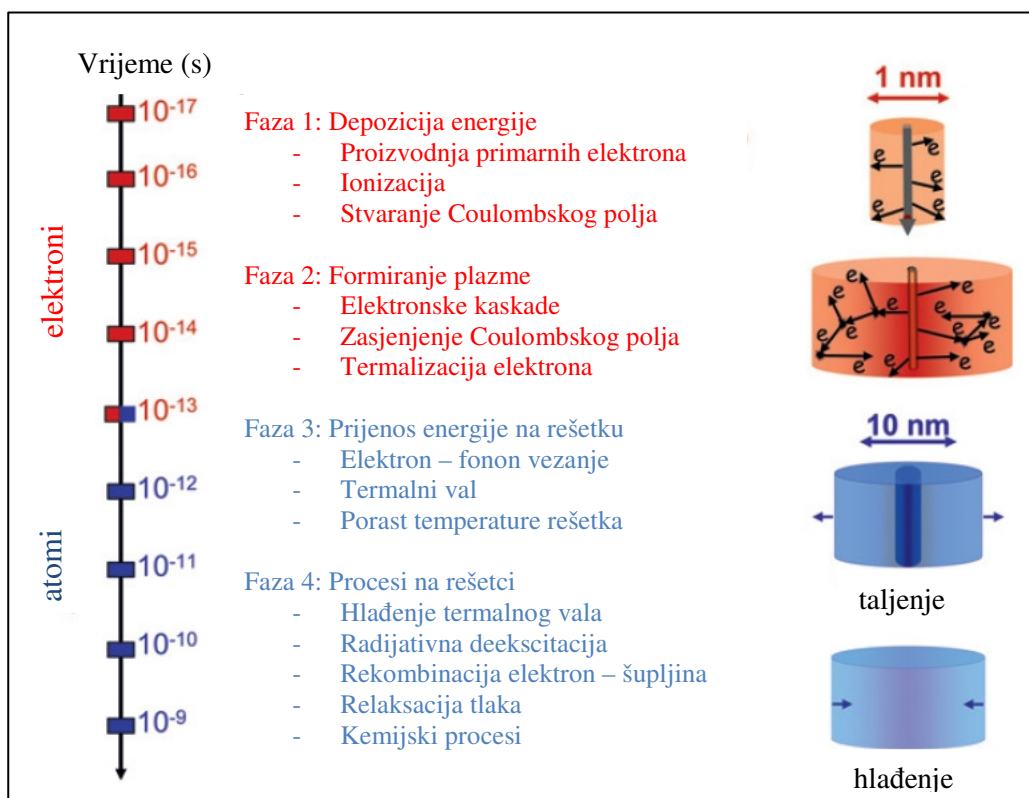
“We therefore discard the thermal spike model as not leading to fruitful predictions”

Fleischer, Price, Walker, Nuclear Tracks in Solids, 1975, str.29 [Fleischer 1975]

2.2.1. Postavke ITSM

Kako je već ukratko opisano u uvodu, primarni model koji se danas koristi za opisivanje formiranja trajnog oštećenja tj. ionskog traga u materijalu nakon prolaska brzog teškog iona je Toulemondeov neelastični model termalnog vala („Inelastic Thermal Spike Model“, ITSM). Mehanizam formiranja ionskog traga shematski je prikazan na slici 8, te se može podijeliti u nekoliko faza:

- Zaustavljanje brzog teškog projektila u materijalu rezultira depozicijom njegove kinetičke energije duž putanje, pri čemu dolazi do intenzivnog pobuđenja elektronskog podsustava.
- Transfer energije s pobuđenih elektrona na atome putem elektron–fonon vezanja što vodi do povišenja temperature i taljenja materijala.
- Daljnja vremenska evolucija termalnog pobuđenja (termalnog vala) određuje konačne dimenzije ionskog traga.



Slika 8. Shematski prikaz formiranja ionskog traga u modelu termalnog vala [Zhang 2010]

ITSM je kvantitativno razvijen početkom devedesetih godina [Toulemonde 1992], [Dufour 1993], [Toulemonde 1994], [Meftah 1994], [Toulemonde 2000], [Toulemonde 2004], [Klamünzer 2004] iako je konceptualno dosta dugo prisutan [Seitz 1956]. Nedavno je izašlo i nekoliko preglednih članaka o tom modelu [Toulemonde 2006a], [Toulemonde 2006b], [Klamünzer 2006], [Itoh 2009], [Jain 2011].

Glavni cilj ovog modela je napraviti kvantitativnu vezu između makroskopskih termodinamičkih podataka (poput temperature tališta, iznosa latentne topline, gustoće i specifičnog toplinskog kapaciteta materijala, temperaturne vodljivosti, energetskog procijepa...) i nanoskopskih efekata – ionskih tragova. Značajke ionskih tragova u različitim materijalima koje ITSM treba uspjeti opisati su:

- Granična vrijednost u zaustavnoj moći ispod koje projektil ne proizvodi trag u materijalu, tj. prag za stvaranje ionskog traga
- Ovisnost morfologije traga o zaustavnoj moći
- Različite stupnjeve osjetljivosti materijala na ionsko zračenje u ovisnosti o vrsti materijala (izolatori, poluvodiči, metali).

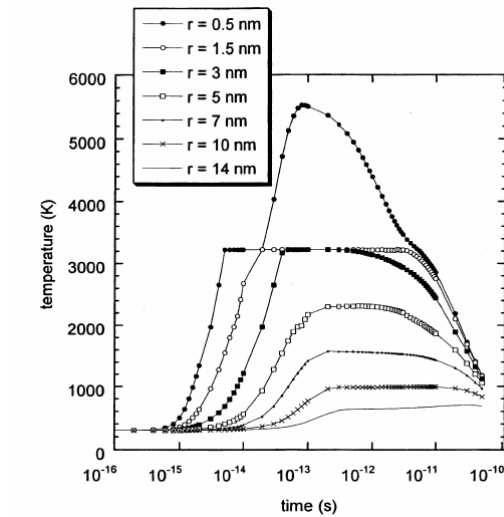
U ITSM, tvar je opisana s dva podsistema u međudjelovanju. Elektroni su opisani kao kvazi-slobodan elektronski plin, dok atomi slijede Debyeov model. Svaki podsustav karakteriziran je termodinamičkim parametrima: temperaturom T , specifičnim toplinskim kapacitetom C , termalnom vodljivošću K te latentnim toplinama faznih prijelaza i pripadnim temperaturama. Elektronska i atomska temperatura zadovoljavaju dvije vezane jednačbe koje opisuju tok termalne energije koja ulazi i izlazi iz cilindričnog plašta koji se nalazi na udaljenosti r od putanje projektila [Toulemonde 2006a]:

$$\begin{aligned} C_e \frac{\partial T_e(r,t)}{\partial t} &= \nabla (K_e \nabla T_e(r,t)) - g(T_e - T_a) + A(r,t) \\ C_a \frac{\partial T_a(r,t)}{\partial t} &= \nabla (K_a \nabla T_a(r,t)) + g(T_e - T_a) \end{aligned} \quad (5)$$

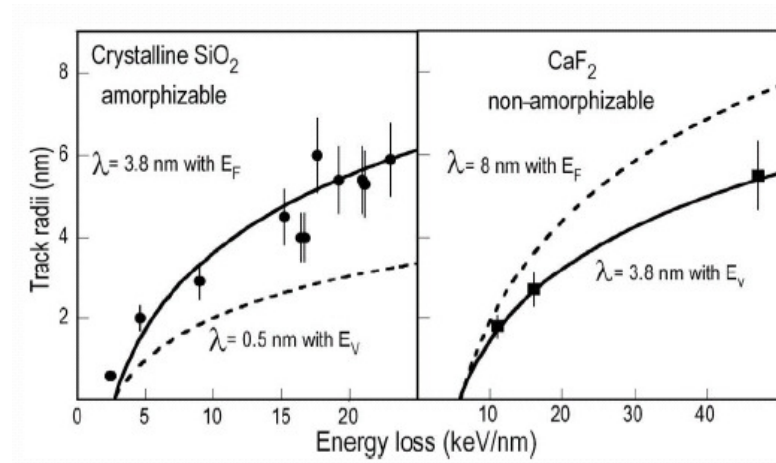
Elektron – fonon vezanje opisuje se članom $\pm g(T_e - T_a)$, početna depozicija energije $A(r,t)$ opisana je analitički, dok je član $F(r)$ određen Monte-Carlo simulacijama [Waligorski 1986], [Gervais 1994], [Toulemonde 2006b]:

$$A(r,t) = b S_e e^{-(t-t_0)^2/2s^2} F(r) \quad (6)$$

Cilj izračuna je odrediti radijus unutar kojega deponirana gustoća energije vodi na taljenje materijala jer je taljenje uvjet formiranja ionskog traga, odnosno radijus ionskog traga se određuje iz radijusa rastaljene tvari. Primjer numeričkog izračuna evolucije temperature duž ionskog traga u α -SiO₂ prikazan je na slici 9 [Toulemonde 2000]. Izuzetak su tzv. neamorfizirajući materijali poput CaF₂ i LiF gdje potrebna gustoća deponirane energije mora biti dovoljna za stvaranje plinovite faze materijala (slika 10). Ovaj ad-hoc postavljene uvjet opravdava se opažanjem rupa umjesto ionskih tragova u SnO₂ [Berthelot 2000].



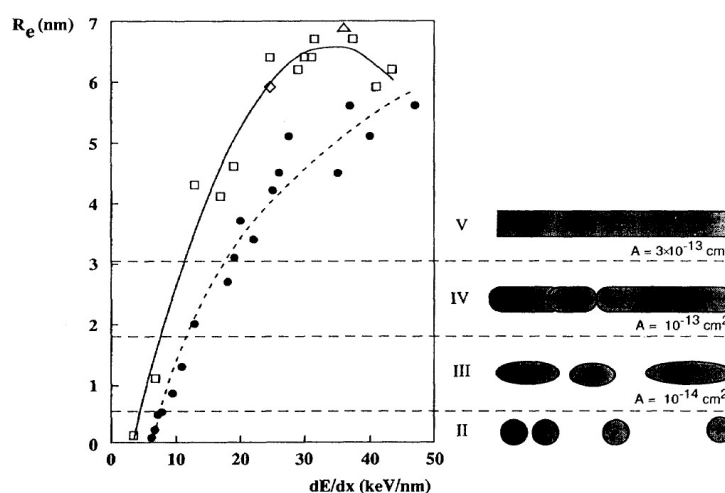
Slika 9. Vremenska ovisnost temperature o udaljenosti od putanje projektila (1.3 MeV/u, 22 keV/nm) u α -SiO₂. Temperatura rastapanja materijala je 1972K a isparavanja 3223K.



Slika 10. Radijus ionskog traga u ovisnosti o dE/dx za amorfizirajuće i neamorfizirajuće materijale [Toulemonde 2006b]

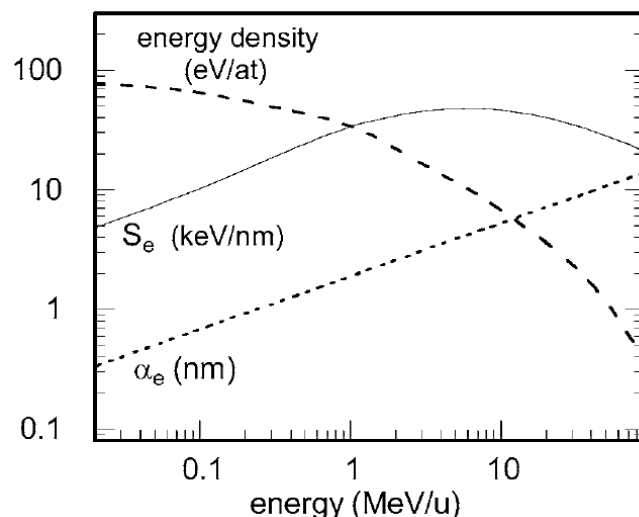
2.2.2. Specifičnosti ITSM

Utjecaj brzine iona na gustoću deponirane energije, tzv. efekt brzine („velocity effect”) detaljno je ispitan na $Y_3Fe_5O_{12}$ sustavu [Meftah 1993], [Meftah 1997]. Kako je prikazano na slici 11, za istu zaustavnu moć, brži ioni proizvode tragove manjih promjera što se pripisuje smanjenoj gustoći deponirane energije uslijed daljeg raspršenja δ -elektrona prilikom sudara. Oba izračuna napravljena su s istom vrijednošću konstante elektron – fonon vezanja, ali je inicijalna distribucija pobuđenja elektronskog podsustava bitno različita. Volumen unutar kojeg je deponirano 2/3 energije projektila definira se apsorpcijskim radijusom α_e (radijus Waligorskog), koji raste s brzinom projektila što posljedično vodi na smanjenje gustoće deponirane energije (slika 12). Zbog toga, iako u odnosu na Braggov vrh postoje identične vrijednosti zaustavne moći za različite brzine projektila (slika 5), rezultatni ionski tragovi su različitih dimenzija, kako je i vidljivo na slici 11. Na istoj slici treba primjetiti da radijus ionskog traga maksimum ne postiže za maksimalnu vrijednost zaustavne moći.

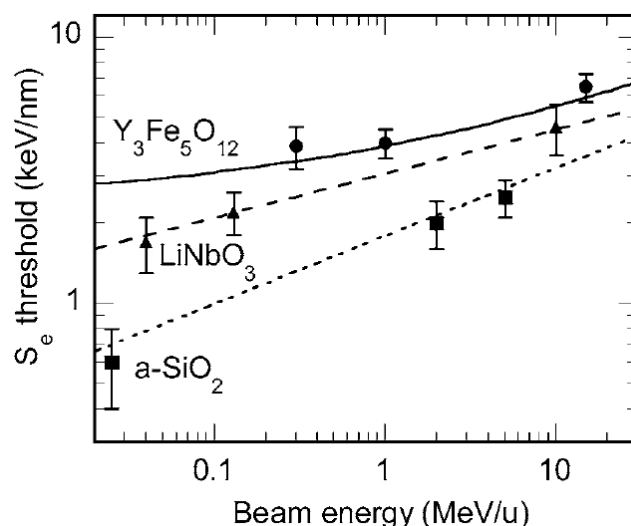


Slika 11. Efektivni radijus ionskog traga za različite brzine iona (efekt brzine) te pripadna morfologija traga. Pri malim brzinama (prazni znakovi) tragovi su veći nego pri velikim brzinama (puni znakovi) za istu vrijednost zaustavne moći. Zbog fluktuacija nabojnog stanja projektila, tragovi manji od 2 nm su diskontinuirani [Meftah 1993].

Posljedica efekta brzine je i ovisnost praga za formiranje ionskih tragova o brzini projektila kako je prikazano na slici 13. Ova specifičnost ide u prilog manjim i srednjim ubrzivačkim postrojenjima jer i relativno spori teški projektili, zbog lokalizirane distribucije elektronskog pobuđenja mogu modificirati mnogo različitih materijala. Ipak, pri tim dosta niskim energijama treba uzeti u obzir da doprinos nuklearne zaustavne moći više nije uvijek zanemariv [Toulemonde 2011b].



Slika 12. Zaustavna moć, apsorpcijski radijus i gustoća deponirane energije za $Y_3Fe_5O_{12}$ sustav ozračen U ionima [Toulemonde 2006a].

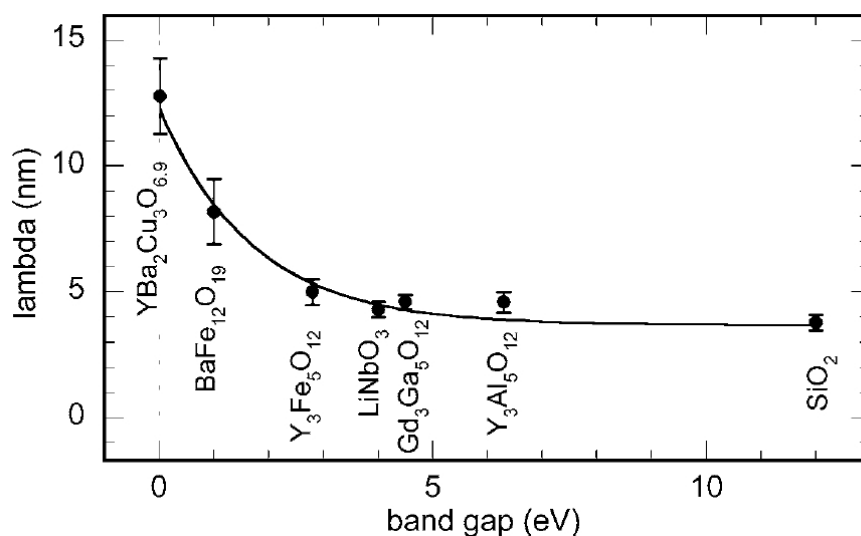


Slika 13. Iznos praga za formiranje ionskog traga u ovisnosti o specifičnoj energiji projektila [Toulemonde 2006a].

Da bi pronašli kvantitativni odgovor za neki određeni materijal kod pobuđenja brzim teškim ionom, potrebno je sustav vezanih jednadžbi detaljnije razmotriti. U izolatorima se termalni parametri elektronskog podsustava teško mogu opisati jer nema slobodnih elektrona. Ipak, prema Baranovu [Baranov 1988], pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpici ponašaju se kao elektroni u metalu te je prema tome $C_e \sim 1.5k_B n_e \sim 1 \text{ Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ gdje je k_B Boltzmanova konstanta a n_e broj pobuđenih elektrona po atomu (~ 1). Termalna vodljivost K_e se opisuje kao produkt $C_e \cdot D_e$ gdje je D_e elektronska difuzivnost koja je jednaka produktu Fermijeve brzine te međuatomarnog razmaka ($\sim 2 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) [Toulemonde 2000]. Konstanta elektron – fonon vezanja g povezana je sa srednjim slobodnim putem elektron – fonon preko relacije $\lambda^2 = C_e \cdot D_e / g$. Termodinamički parametri

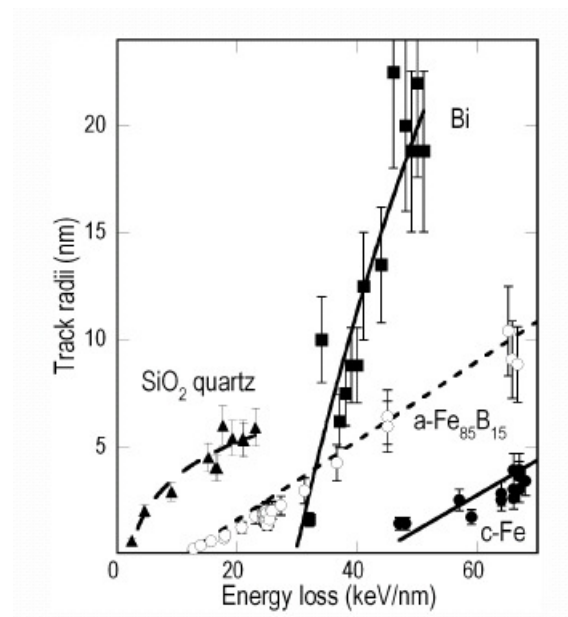
materijala poput gustoće, specifičnog toplinskog kapaciteta, temperature tališta i latentne topline taljenja preuzeti su iz literature. U ITSM jednadžbama, jedino je g tj. λ slobodan parametar koji treba prilagoditi eksperimentalnim vrijednostima. Unatoč tome što se λ tretira kao slobodan parametar, treba istaknuti da je dovoljna jedna vrijednost ovog parametra kako bi se opisala evolucija radijusa traga za sve vrijednosti zaustavne moći i brzine projektila. Nadalje, kriterij formiranja traga (taljenje ili sublimacija) bitno utječe na izbor λ , štoviše za materijale koji se mogu amorfizirati niti nije moguće naći odgovarajući λ za koji bi sublimacija kao kriterij bila prihvatljiva. U tu svrhu, radi pouzdanog određivanja vrijednosti λ , potrebno je prikupiti eksperimentalne podatke u blizini praga.

Eksperimentalno se pokazalo da parametar λ ovisi o energetsom procjepu materijala kako je prikazano na slici 14. Plauzibilno objašnjenje ovakve ovisnosti bilo bi da se relaksacija pobuđenih elektrona odvija izmjenom energije s perifernim, još nepobuđenim elektronima što bi dalo direktno vezu s E_g . U slučaju da je ovakva ovisnost univerzalna za sve materijale, tada λ više ne bi bio slobodni parametar.



Slika 14. Ovisnost elektronskog slobodnog puta λ o energetsom procjepu E_g za kristalinične okside [Toulemonde 2006a]

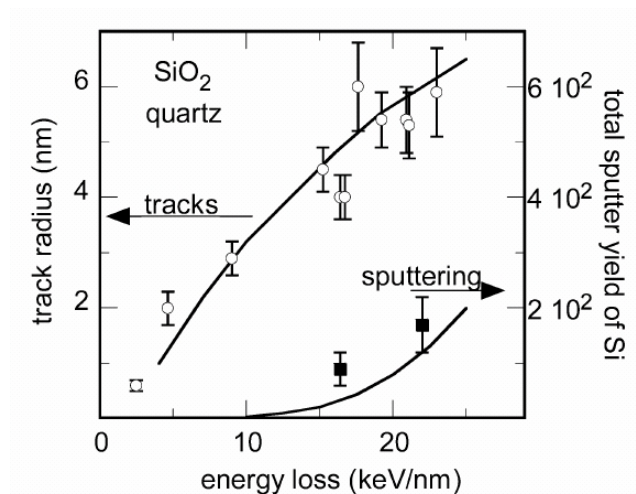
Radi ilustracije primjenjivosti ITSM, na slici 15 prikazani su eksperimentalno izmjereni radijusi ionskih tragova te pripadni ITSM izračuni. Primjerice, veliki radijus tragova u bizmutu objašnjava se kombinacijom male energije taljenja materijala i male vrijednosti konstante elektron-fonon vezanja što omogućuje da energija deponirana u elektronskom podsustavu difundira u veliki volumen prije nego bude prenešena na atome.



Slika 15. Ilustracija ITSM: radijus ionskog traga u ovisnosti o zaustavnoj moći [Toulemonde 2006b]

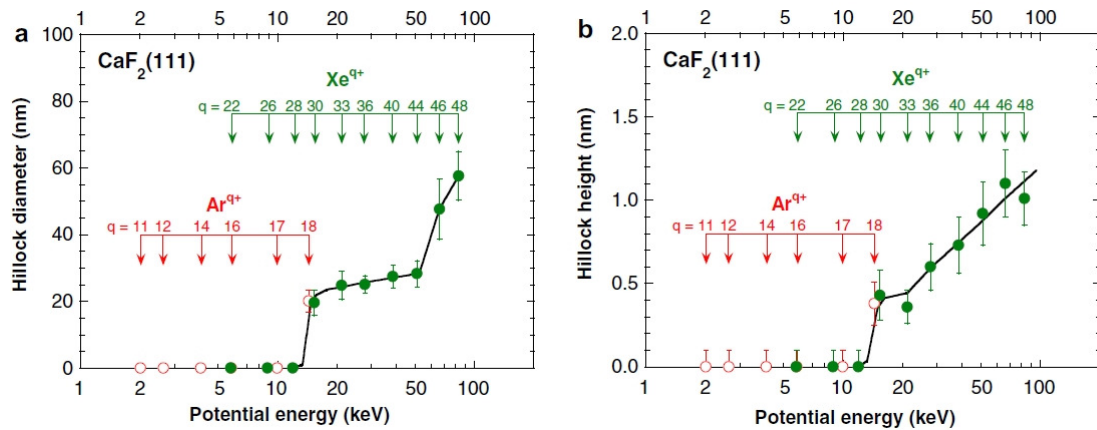
2.2.3. Druge primjene ITSM

Pomoću ITSM moguće je opisati i raspršivanje („sputtering”) materijala uslijed ozračavanja, koje se može povezati s procesom evaporacije, koristeći istu vrijednost konstante elektron – fonon vezanja kao i za opis radijusa ionskog traga. Na slici 16 prikazani su rezultati za SiO_2 , koje model dobro opisuje. Međutim, eksperimenti na LiF ipak pokazuju i neke nove fenomene poput „jet-like sputtering” koji se ne mogu objasniti ITSM [Toulemonde 2002].



Slika 16. Eksperimentalni podaci i ITSM izračun za formiranje traga i raspršivanje SiO_2 [Toulemonde 2006a]

Nedavno je ITSM primjenjen za opis površinskih tragova („nanohillocks“) iona visokog nabojnog stanja u CaF_2 [El-Said 2007], [Lemell 2008], [El-Said 2008]. Koristeći iste parametre ITSM kao i za brze teške ione, dva praga u formiranju površinskih tragova HCI identificirana su kao točka tališta i sublimacije (slika 17). Bitno je i za primjetiti da na prag za stvaranje površinskog traga utječe i brzina projektila, jer brži projektili energije 10 qkeV deponiraju energiju u većem volumenu što vodi na povišenje praga. Iz tog razloga, da bi se izdvojio utjecaj brzine od utjecaja potencijalne energije HCI na modifikaciju materijala, potrebno je takve projekte usporediti na kinetičku energiju manju od 10 keV [Facko 2009].



Slika 17. Dijametar i visina površinskog traga HCI u CaF_2 opaženo s AFM [El-Said 2007].

2.3. ANALITIČKI MODEL TERMALNG VALA

2.3.1. Postavke ATSM

Za razliku od ITSM gdje se prati izmjena energije između elektronskog i atomskog sustava, u Szenesovom analitičkom modelu termalnog vala (“analytical thermal spike model”, ATSM) se razmatra samo atomski sustav, za koji se pretpostavlja da radijalna distribucija temperature slijedi Gausijansku distribuciju [Szenes 1995], [Szenes 1999], [Szenes 2000], [Szenes 2002], [Szenes 2005]. Cilindrični oblik ionskog traga odnosno termalnog vala omogućuje redukciju na 2D problem.

$$\Delta T(r, t) = \frac{Q}{\pi a^2(t)} e^{-\frac{r^2}{a^2(t)}} \quad (7)$$

U gornjoj jednadžbi ΔT predstavlja porast temperature na udaljenosti r od putanje projektila, a početni uvjet ($t=0$) jest trenutak kada temperatura vala postigne maksimum na ishodištu ($r=0$) uslijed prijenosa energije s elektrona na atome. Dakle, pobuđenje elektronskog sustava se uopće ne razmatra, jer se vremenski nalazi prije početnog trenutka modela, te se razmatra samo relaksacija termalnog vala. Ovakav pristup opravdava se činjenicom da se prijenos energije dešava na pikosekundnoj vremenskoj skali, što je znatno kraće vrijeme nego tipično vrijeme relaksacije termalnog vala. Vremenska evolucija sadržana je u članu $a(t)$ koji je proporcionalan FWHM termalnog vala. Eksperimentalno, karakteristična širina termalnog vala u kristaliničnim izolatorima iznosi $a(0) \equiv a_0 = 4.5$ nm neovisno o energiji projektila, odnosno barem u energetsom rasponu od 0.02 – 20 MeV/u [Szenes 1999]. Ovaj jedinstveni parametar za široku klasu materijala pokazuje da termalna vodljivost u početnoj fazi stvaranja traga ne igra ulogu, tj. da prijenos energije na atomski sustav prethodi širenju termalnog vala. To je donekle vidljivo i u ITSM jer variranje karakterističnog vremena elektronske relaksacije u jednadžbi (6) vodi na praktički identične rezultate [Klaumünzer 2006].

Veličina Q opisuje amplitudu termalnog vala i prema zakonu očuvanja energije vrijedi

$$gS_e = \rho c Q + \rho \pi R^2 L \approx \rho c Q \quad (8)$$

Dio deponirane energija (tj. izgubljene kinetičke energije projektila) koji prijeđe na atomski sustav te rezultira njegovim grijanjem određen je faktorom g , c je specifični toplinski kapacitet materijala (najčešće računat prema Dulong-Petit ili Kopp-Neumann pravilu), a ρ njegova gustoća. Latentna toplota L potrebna da se rastali cilindar radijusa R se ne uključuje u račun, iako je takav postupak

bio kritiziran [Klaumünzer 2006]. Upravo zato jer u ITSM latentna toplina ulazi u izračun, analiza ionskih tragova u TeO_2 daje argument u prilog ATSM jer unatoč velikom udjelu (~20%) koji latentna toplina ima u ukupnoj energetske bilanci stvaranja traga, nikakva odstupanja od (8) nisu uočena [Szenes 2002b].

Efekt brzine projektila u model je uključen varijacijom faktora g . On iznosi 0.4 za male brzine ($E \leq 2.2 \text{ MeV/u}$) te 0.17 za velike brzine ($E \geq 8 \text{ MeV/u}$), dok se negdje unutar raspona srednjih brzina ($2.2 \text{ MeV/u} \leq E \leq 8 \text{ MeV/u}$) kontinuirano mijenja između graničnih vrijednosti. Dakle, u području velikih brzina mnogo je teže napraviti ionski trag jer je prag za njegovo formiranje za faktor 2 veći od praga u režimu malih brzina. Treba spomenuti također da se parametri ne mijenjaju obzirom na vrstu projektila, dakle za opis tragova napravljenih pomoću MeVskih monoatomnih i klaster projektila (najčešće C_{60}) koriste se isti a_0 i g . Jedina razlika je naravno razlika u zaustavnoj moći za koju se koristi princip superpozicije, tj. molekula C_{60} ima 60 puta veću zaustavnu moć od pojedinačnog C iona.

Radijus ionskog traga određen je najvećim radijusom rastaljene tvari jer amorfna struktura traga nastaje brzim hlađenjem taljevine. Disipacija topline uslijed širenja termalnog vala rezultira smanjenjem temperature u centru traga. Promatrajući evoluciju termalnog vala, dolazi se do dva rješenja kako je prikazano u dodatku 1 (e je Eulerov broj, a S_{et} je prag za formiranje ionskog traga izražen zaustavnom moći, izvod dan u prilogu 1):

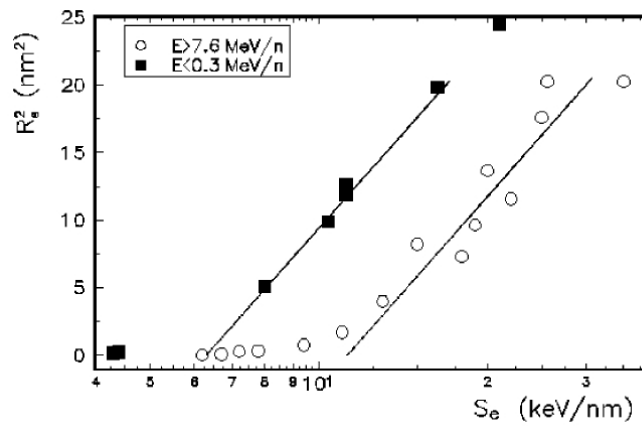
$$R^2 = a_0^2 \ln \frac{S_e}{S_{et}}, \quad 1 \leq \frac{S_e}{S_{et}} \leq e, \quad (9a)$$

$$R^2 = \frac{a_0^2}{e} \frac{S_e}{S_{et}}, \quad \frac{S_e}{S_{et}} \geq e, \quad (9b)$$

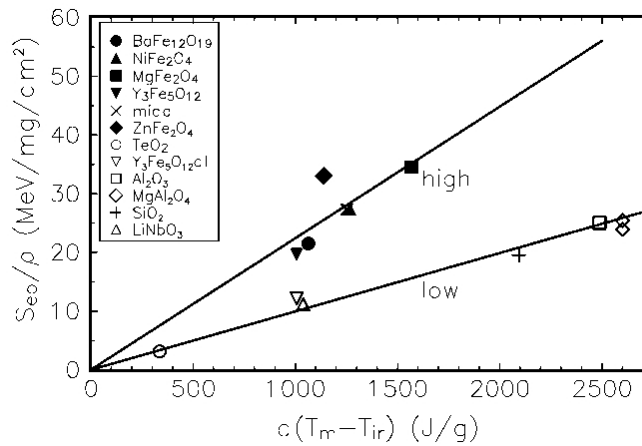
$$S_{et} = \frac{\rho c \pi a_0^2 \Delta T_m}{g} \quad (9c)$$

Rastaljeno područje se širi tijekom hlađenja za velike vrijednosti S_e (9b), dok je početni radijus rastaljenog područja ujedno i najveći za manje vrijednosti S_e (9a). Izraz za prag formiranja ionskog traga dobije se iz (7) i (8) kada se uvrsti ($r = 0, t = 0$) i ΔT_m kao minimalni porast temperature da bi se postiglo taljenje materijala. Prema tome, dovoljno je poznavati samo osnovne osobine materijala (gustoću, specifični toplinski kapacitet i temperaturu tališta) kako bi se predvidjele i opisale dimenzije tragova ako pretpostavimo da su fenomenološki parametri a_0 i g poznati i konstantni za dani materijal i energiju projektila.

Treba istaknuti da se oba ATSM parametra mogu odrediti direktno iz eksperimentalnih podataka. Ako se napravi semilogaritamski graf kvadrata radijusa ionskog traga i zaustavne moći projektila za eksperimentalne podatke koji pripadaju logaritamskom režimu (9a), metodom najmanjih kvadrata može se odrediti a_0 i S_{et} direktno iz eksperimentalnih podataka (kao nagib pravca i presjecište s apscisom, slika 18). Na sličan način, iz eksperimentalnih podataka koji pripadaju linearnom režimu (9b) moguće je kombinacijom (9b) i (9c) doći do iznosa frakcije g . Upravo ovakvim postupkom utvrđeno je da je opis tragova u kristaliničnim izolatorima s danim parametrima modela konzistentan. Analizom više izolatorskih materijala, pokazalo se da prag za formiranje ionskog traga slijedi jednadžbu (9c) kako je i vidljivo sa slike 19.



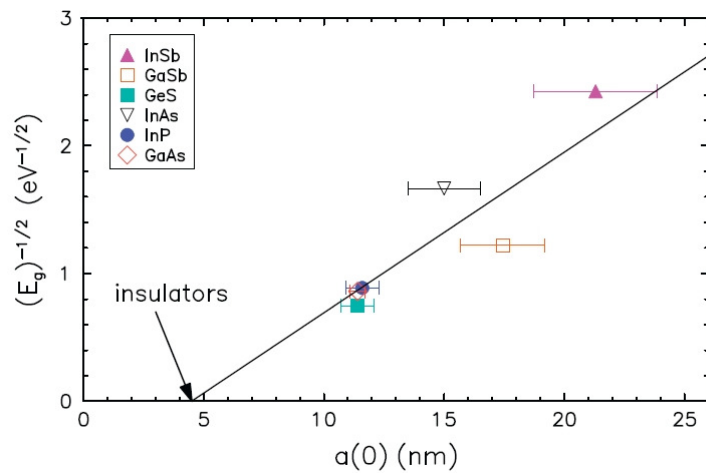
Slika 18. Evolucija traga SHI u $Y_3Fe_5O_{12}$ u režimu malih i velikih brzina, nagib pravca (tj. a_0) je isti [Szenes 2002c]



Slika 19. Ovisnost praga za formiranje traga o parametrima materijala (gustoća, temperatura tališta i specifični toplinski kapacitet) za područje malih (low) i velikih (high) brzina [Szenes 2007]

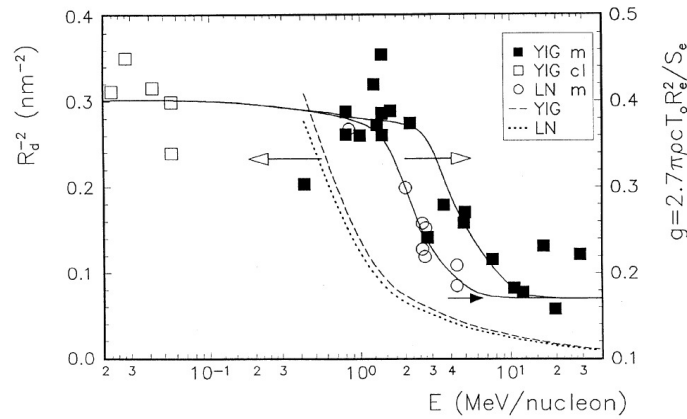
2.3.2 Specifičnosti ATSM

U poluvodičima je mnogo teže napraviti ionske tragove, odnosno prag za formiranje ionskog traga S_{et} nalazi se mnogo više u zaustavnoj moći nego je to slučaj s izolatorima, što se u ATSM modelu opisuje povećanjem karakteristične širine termalnog vala a_0 (suprotna tendencija primjećuje se u amorfnim materijalima, primjerice za amorfni SiO_2 može se izračunati da je $a_0 \sim 3$ nm [Toulemonde 2011b]). Budući da je deponirana energija gS_e povezana s površinom ispod gausijanske raspodjele (8), rast parametra a_0 znači ujedno i smanjenje maksimalne temperature u središtu traga. Dakle, potrebno je uložiti više energije (postići veću zaustavnu moć) da bi se formirao ionski trag, što rezultira povišenjem praga za formiranje ionskog traga. Eksperimentalno je opaženo da postoji ovisnost karakteristične širine termalnog vala a_0 o energetsom procjepu materijala E_g (slika 20) [Szenes 2002a] ali je i frakcija g smanjena. Primjerice, ATSM parametri za kristalinični Si su $a_0 = 12$ nm i $g = 0.205$, a za Ge $a_0 = 14.2$ nm i $g = 0.205$ [Szenes 2011b]. Prema Szenesu, u slučaju poluvodiča ne samo da više nema visoke barijere energetske procjepa kao kod izolatora, što olakšava širenje elektronskog pobuđenja, nego postoji i doprinos termalne difuzivnosti uslijed mobilnosti nositelja naboja. Unatoč tome što postoji očigledna sličnost dva ključna parametra (elektronski slobodni put λ u ITSM te karakteristična širina termalnog vala a_0 u ATSM) o energetsom procjepu E_g (slika 14 i 20), ona nikada u literaturi nije komentirana od strane niti jednog autora.



Slika 20. Varijacija karakteristične širine termalnog vala a_0 o energetsom procjepu E_g . [Szenes 2011b].

Iz dosada opisanog, moglo bi se zaključiti da je parametar a_0 vezan za svojstva materijala, a faktor g za svojstva projektila. Međutim, istraživanje varijacije faktora g u području srednjih brzina pokazalo je da on ovisi i o sastavu materijala. Odsustvo odnosno potiskivanje efekta brzine za visokotemperaturne supravodiče [Szenes 1996] i CaF_2 [Szenes 2000] daje indicije da je varijacija g faktora izvjesna specifičnost interakcije projektil – materijal (možda vremenski ovisna neutralizacija ionizirane rešetke elektronima tj. termalizirana Coulombska eksplozija) koja nije vezana s varijacijom deponirane gustoće energije [Szenes 1998], [Szenes 2011b].



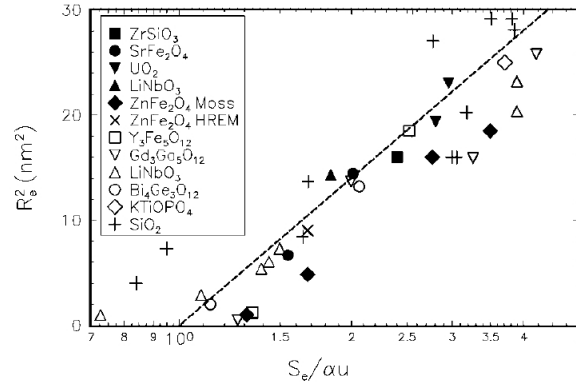
Slika 21. Varijacija parametra g i radijusa Waligorskog R_d u rasponu srednjih brzina za $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ i LiNbO_3 [Szenes 1998]

Analizom ionskih tragova u $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ i LiNbO_3 radijusa većeg od 4.5 nm (slika 21) [Szenes 1998], dakle podataka iz linearnog režima (9b), moguće je pratiti ovisnost R^2/S_e koja je proporcionalna faktoru g . Očigledno faktor proporcionalnosti ovisi o modelu, ali omjer ne ovisi, te je zato informacija koja se iz njega može saznati univerzalna. Na slici 21 prikazana je varijacija faktora g u režimu srednjih brzina (desna ordinata) kao i izračunati radijus Waligorskog R_d (isto što i prethodno definirani apsorpcijski radijus α_e). Vidljivo je da parametar R_d zapravo vrlo malo varira u području gdje omjer R^2/S_e varira najizraženije, te ne objašnjava pomak između dvije krivulje za različite materijale. Ovo predstavlja jednu od važnih Szenesovih kritika ITSM [Szenes 2011].

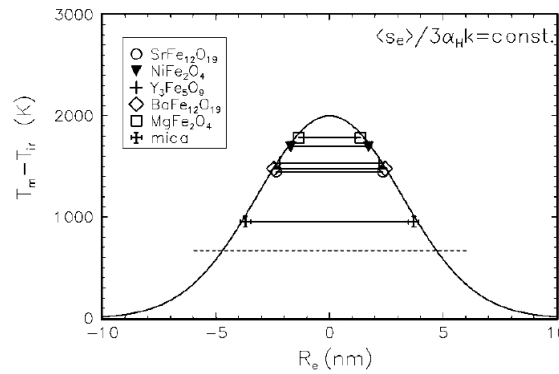
Opažena skaliranja čistih eksperimentalnih podataka (ne koristeći pretpostavke modela) su snažan argument u prilog ATSM, te ujedno i značajna kritika ITSM [Szenes 2011]. Kako je prikazano na slici 22, skaliranje rezultira jedinstvenim opisom mnogobrojnih eksperimentalnih podataka. Štoviše, ako se uvede $\langle S_e \rangle = S_e/N$, gdje je N broj atoma po jediničnom volumenu, te koristeći $\rho c = 3Nk$, dolazi se do slijedećeg opisa radijusa traga:

$$T_m - T_0 = \frac{\langle S_e \rangle}{3\alpha k} e^{-\frac{R^2}{a_0^2}} \quad (10)$$

Ovaj izraz pokazuje da radijus traga ovisi samo o temperaturi tališta materijala. Dakle, ako se radijusi ionskih tragova u različitim materijalima ozračanima pod uvjetom $\langle S_e \rangle / 3\alpha k = \text{konst.}$ nacrtaju na jednom T_m - R grafu, dobit će se temperaturni profil termalnog vala, što je i prikazano na slici 23.



Slika 22. Ovisnost kvadrata radijusa ionskog traga o normaliziranoj zaustavnoj moći S_e/S_{e0} , $u = \rho c \Delta T$, $\alpha = S_e/u$. Iscrtna linija je teorijski pravac nagiba $a_0^2 = 20 \text{ nm}^2$. [Szenes 2007]

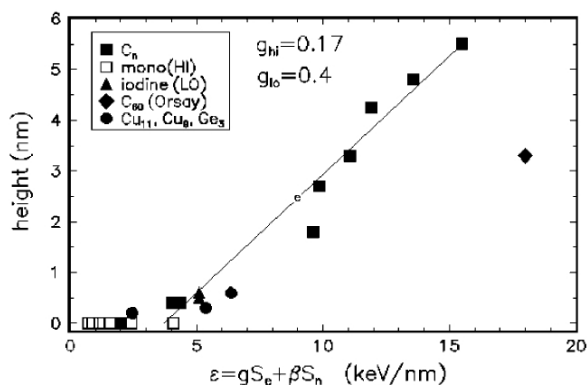


Slika 23. Dokaz Gausijanske distribucije temperaturnog profila koristeći eksperimentalne podatke za razne materijale uz uvjet $\langle S_e \rangle / 3\alpha_H k = \text{konst.}$ (područje logaritamskog režima označeno je isprekidanom crtom) [Szenes 2007].

Ovaj prikaz gausijanskog temperaturnog profila izvedenog iz eksperimentalnih podataka je daljnji dokaz u korist ATSM, kao i skaliranje prikazano na slici 22. Ove specifičnosti ITSM ne može objasniti jer pretpostavlja da mnogi drugi parametri materijala (termalna vodljivost, latentna toplina itd.) utječu na konačni iznos radijusa traga. Nadalje, ova skaliranja mogu poslužiti i kao dokaz da zbog brzine procesa latentna toplina nema izraženu ulogu pri stvaranju traga [Szenes 2002c]. Druga posljedica ovako brzih procesa, tzv. „superheating“ koji se može pojaviti kao sistematska greška ne predstavlja veći problem za ATSM jer se iz eksperimenta može odrediti samo $\Delta T/g$ (9b).

2.3.3. Druge primjene ATSM

Za kraj pregleda ATSM, treba spomenuti da je pomoću modela objašnjeno miješanje materijala u tankim slojevima uslijed ozračavanja („ion beam mixing“) [Szenes 2002d] te raspršenje („sputtering“) [Szenes 2004]. Za ovaj rad je od značaja analiza površinskih tragova u tinjcu (slika 24) za koje Szenes nalazi da je prag po iznosu jednak početku linearnog režima što povezuje s dužim vremenom trajanja termalnog vala uslijed početnog širenja rastaljenog područja [Szenes 2002e].

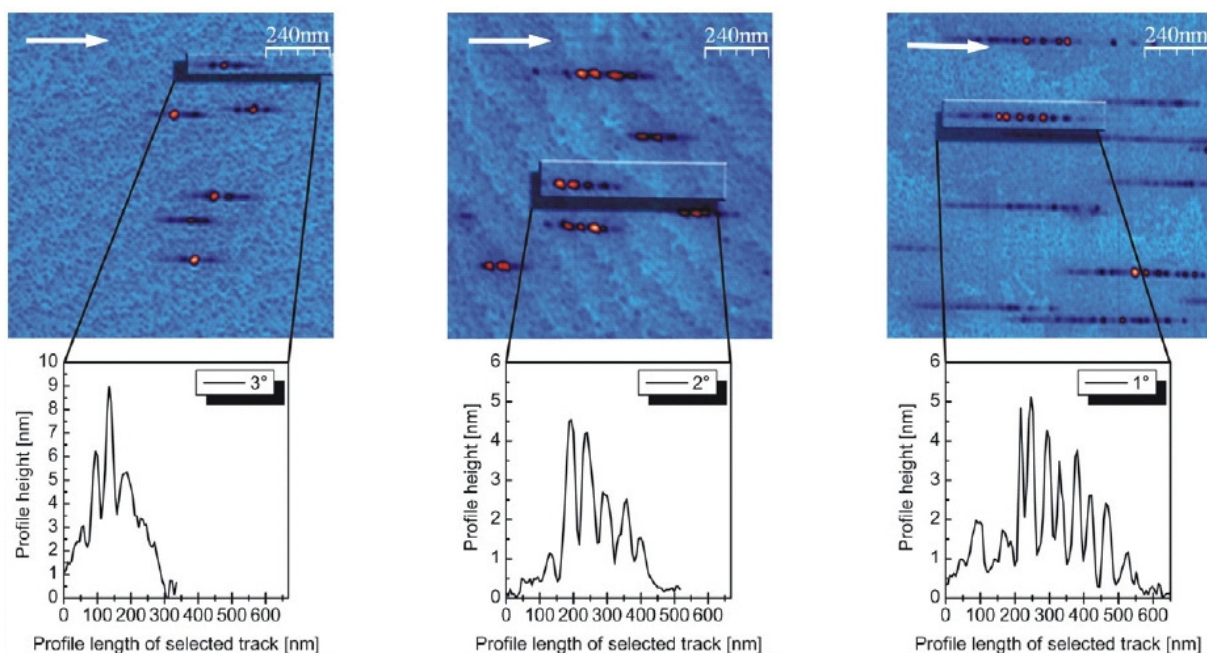


2.4. IONSKI TRAGOVI U SrTiO_3

Ozračavanje materijala pod malim kutevima u zadnje vrijeme sve više postaje predmetom istraživanja [Papaleo 2003], [Liu 2002], [Vorobyova 1998]. Narušenje cilindrične simetrije uslijed blizine površine znatno otežava numeričko modeliranje unutar modela termalnog vala, ali zanimljivi rezultati poput ovisnosti profila kratera i količine raspršenog materijala o kutu ozračavanja potaknula je istraživanja u ovome smjeru. Veliko iznenađenje bilo je opažanje površinskih ionskih tragova s periodičkom strukturom (slike 1a, 25) u monokristalima SrTiO_3 [Akcöltekin 2007], [Akcöltekin 2008] a kasnije i u drugim materijalima poput CaF_2 [Roll 2008], SiO_2 [Carvalho 2007], [Carvalho 2008], HOPG [Akcöltekin 2009], te TiO_2 , Al_2O_3 , CaF_2 i LiF [Akcöltekin 2009b]. Tragovi brzih teških iona iskazuju najveću pravilnost u SrTiO_3 , dok u drugim materijalima mogu biti potpuno nepravilni. Primjer za to je SiO_2 iako nije jasno da li je uzrok takvoj morfologiji fluktuacija nabojnog stanja projektila ili postoji doprinos od Si podloge.

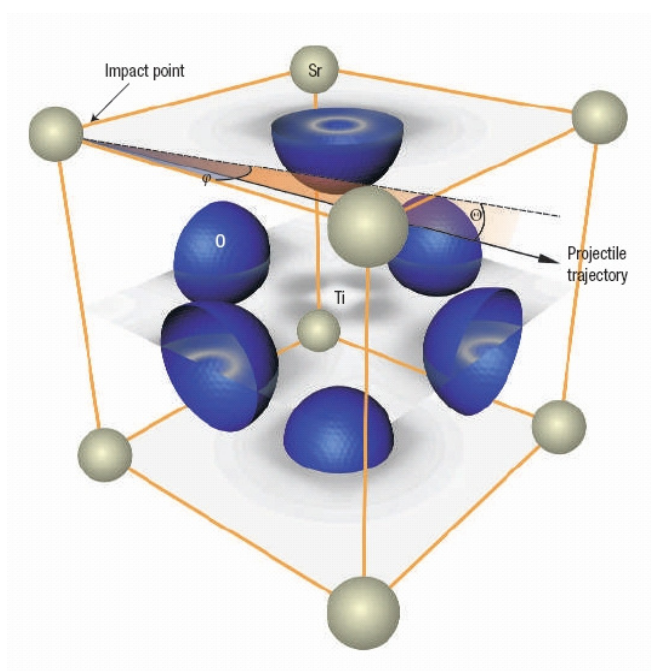
Prva istraživanja na uzorcima SrTiO_3 (100) izvršena su snopovima $^{131}\text{Xe}^{23+}$ iona energije 92 MeV (21 keV/nm) i $^{207}\text{Pb}^{28+}$ energije 130 MeV (26 keV/nm) u GANIL, Caen, Francuska [Akcöltekin 2007]. Nabojno stanje projektila je vrlo blizu ravnotežnog nabojnog stanja prilikom prolaska kroz uzorak, te utjecaj fluktuacije nabojnog stanja na zaustavnu moć nije razmatrana. Tipične doze bile su 10^9 iona/ cm^2 što rezultira s prosječnom gustoćom od 10 ionskih tragova po μm^2 . Takva gustoća omogućuje pouzdanu AFM karakterizaciju uz zanemarivu vjerojatnost preklapanja tragova (slika 25). Oslikavanje površine AFM-om napravljeno je u kontaktnom režimu u vakuumu (UHV) i u ambijentnim uvjetima (AG Schleberger, Sveučilište u Duisburgu). Kao i u ozračavanju pod okomicom, efikasnost stvaranja traga je 100%, dakle, svaki ion stvara jedan trag.

Periodički isprekidani ionski tragovi davno su opaženi u MoS_2 i WS_2 [Morgan 1968] i objašnjeni jakom prostornom anizotropijom van der Waals kristalne rešetke. U tim materijalima, kao i u grafitu, najveća gustoća elektrona nalazi se samo u jednoj kristalnoj ravnini, dok između ravnina postoji samo slaba vodikova veza. Svaki puta kada projektil prođe kroz kristalnu ravninu gdje se nalazi veća gustoća elektrona, elektronska zaustavna moć se značajno poveća. Prostorna anizotropija dakle vodi do periodičkih oštećenja (diskontinuiranih ionskih tragova) u ovakvom tipu materijala. Ovaj mehanizam se također može primjeniti za objašnjenje diskontinuiranih ionskih tragova u SrTiO_3 sustavu.



Slika 25. AFM oslikavanje površine SrTiO_3 ozračene s 92 MeV Xe ionima pod kutovima 3° , 2° i 1° . Bijela strelica označava smjer snopa [Akcöltekin 2008].

Kako SrTiO_3 nije van der Waals kristal, bilo je potrebno detaljnije ispitati njegovu elektronsku strukturu. U tu svrhu, provedeni su izračuni uz pomoć teorije funkcionala gustoće („Density Functional Theory”) koristeći *Abinit* programski paket [Osmani 2008]. Računate su gustoće samo valentnih elektrona jer su elektroni unutarnjih ljusaka lokalizirani neposredno uz jezgru te je njihov utjecaj ograničen na samo mali prostorni volumen, te ova aproksimacija rezultira samo manjim kvantitativnim odstupanjima. Elektronska gustoća prikazana je na slici 26 iz koje je vidljivo da je većina valentnih elektrona lokalizirana oko atoma kisika, te da je elektronska gustoća veća u TiO_2 nego u SrO ravnini. Jasno je da elektronska gustoća varira na subangstromskoj skali te da je nije moguće tretirati kao homogeni elektronski plin.

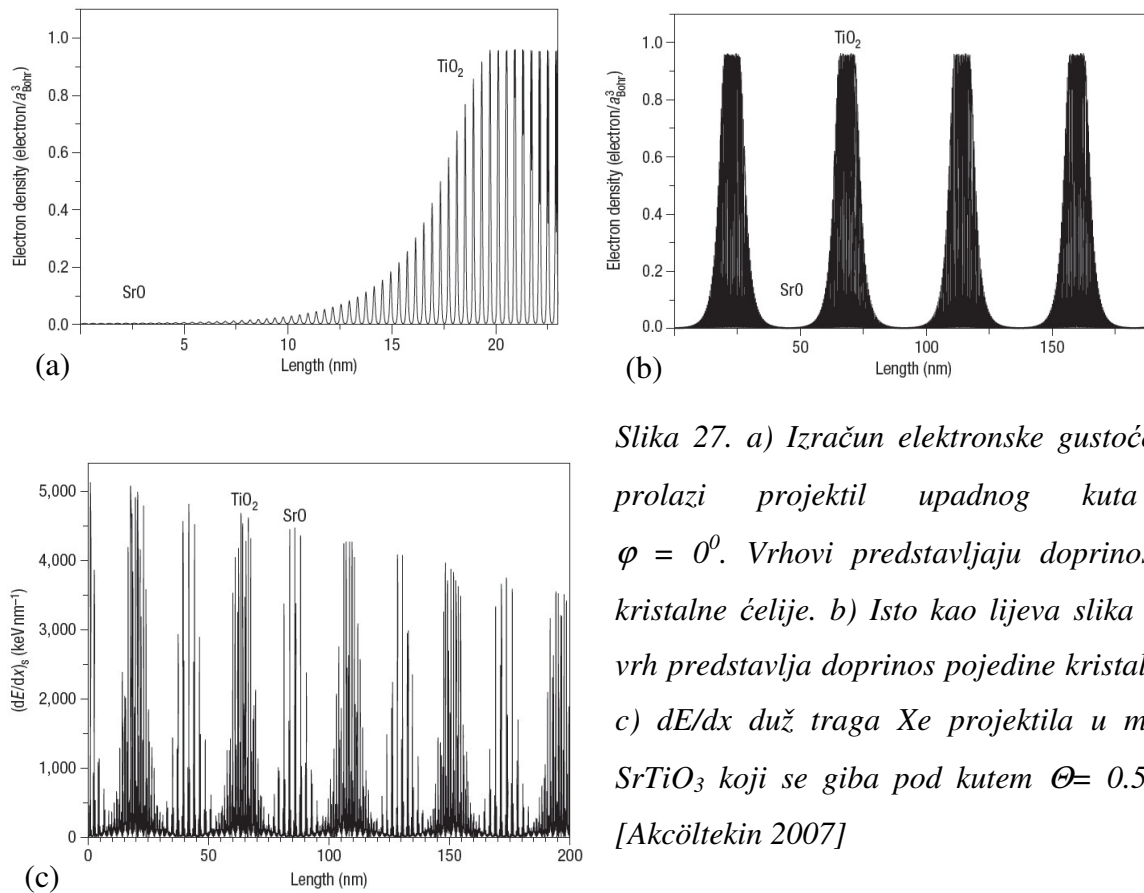


Slika 26. DFT izračun elektronske gustoće u SrTiO_3 . Strelica pokazuje putanju projektila [Akcöltekin 2007].

Zaustavna moć računa se pomoću Lindhardove formule [Lindhard 1961] te predstavlja efektivnu silu trenja koja ulazi u numeričku integraciju Newtonovih jednadžbi gibanja projektila:

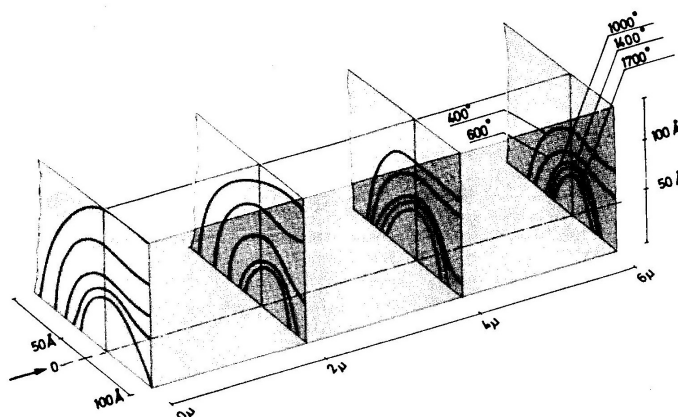
$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = N_e(\vec{r}_p(t)) \cdot \beta_{eff} \cdot \left| \frac{d\vec{r}_p(t)}{dt} \right| \quad (11)$$

gdje $N_e(\vec{r}_p(t))$ predstavlja elektronsku gustoću ovisno o položaju projektila $\vec{r}_p(t)$, a β_{eff} konstantu ovisnu o sustavu projektil-meta. Tipične elektronske gustoće i pripadne zaustavne moći prikazane su na slici 27. Svaki vrh prikazan na slici 27a. odgovara interakciji projektila s elektronima koji okružuju pojedinačni atom, a suma tih interakcija (slika 27b.) unutar jedne kristalne ravnine stvara jako lokalno pobuđenje koje rezultira stvaranjem nanotočke (sferične nanostrukture) na površini uzorka. Iako točan mehanizam stvaranja površinskih ionskih tragova nije jednoznačno utvrđen, očigledno je da prostorna varijacija deponirane energije u elektronski podsustav ima ključnu ulogu u stvaranju površinskih tragova.



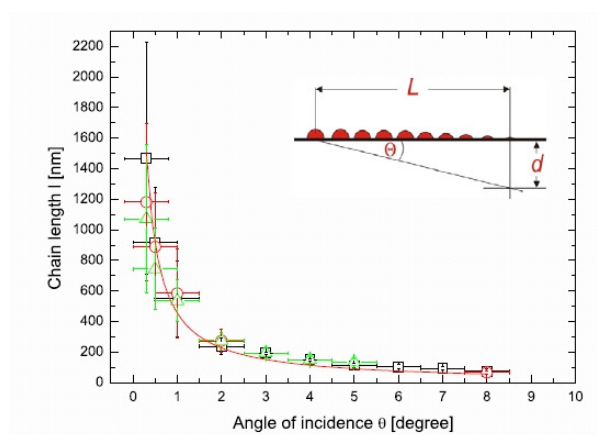
Slika 27. a) Izračun elektronske gustoće kroz koju prolazi projektil upadnog kuta $\Theta=0.5^\circ$, $\varphi = 0^\circ$. Vrhovi predstavljaju doprinos pojedine kristalne ćelije. b) Isto kao lijeva slika samo svaki vrh predstavlja doprinos pojedine kristalne ravnine. c) dE/dx duž traga Xe projektila u monokristalu $SrTiO_3$ koji se giba pod kutem $\Theta= 0.5^\circ$, $\varphi = 10^\circ$ [Akcöltekin 2007]

Formiranje nanotočaka zahtijeva kretanje atoma, tj. transfer energije s elektronskog podsustava na atomski. Unutar ITSM (5) prijenos energije implementiran je elektron – fonon konstantom. Kao izvor ekscitacijske energije $A(r,t)$ unutar elektronskog podsistema unosi se zaustavna moć projektila izračunata kombinacijm DFT računa i Lindhardovog formalizma. Uobičajena redukcija modela na dvodimenzionalni sustav uslijed radijalne simetrije ovdje nije moguća zbog (i) varijacije elektronske gustoće na subangstremskim dimenzijama i zbog (ii) nužnosti da se u račun uključi površina uzorka (slika 28) te je stoga potreban numerički izračun [Akcöltekin 2007], [Osmani 2008], [Akcöltekin 2008] (AG Schleberger).



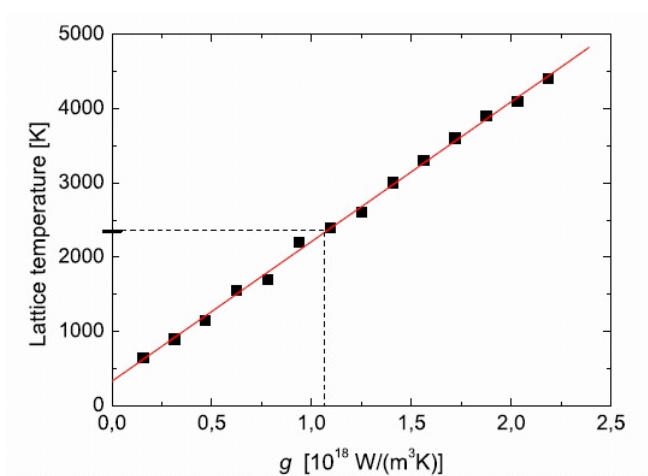
Slika 28. Izoterme oko putanje fisijskog fragmenta kroz UO_2 na dubini od 10 nm [Ronchi 1973]

U području gdje je lokalna gustoća energije dovoljno velika, moguće je da temperatura bude veća od temperature taljenja, što je preduvjet za stvaranje nanotočke, tj. amorfizirane nanostrukture koja predstavlja dio ionskog traga. Dakle, putanja iona okružena je područjem modificiranog materijala radijusa d . Veza između kuta ozračavanja i dužine površinskog traga dana je s $L = d / \tan \Theta$ kako je vidljivo na slici 29:



Slika 29. Ovisnost dužine površinskog ionskog traga o kutu ozračivanja [Akcöltekin 2008].

Koliko se daleko pobuđenje može širiti ovisi isključivo o svojstvima materijala poput elektron-fonon konstante, toplinskog kapaciteta, toplinske vodljivosti i temperature tališta. Budući da nije opaženo da d ovisi o uvjetima eksperimenta, svi eksperimentalni podaci mogu se dobro opisati jednom krivuljom za koju je $d=8$ nm (slika 29) [Akcöltekin 2008]. Računajući zaustavnu moć na kraju ionskog traga i projicirajući je na površinu, moguće je izračunati temperaturu površine za različite vrijednosti (nepoznate) konstante elektron – fonon vezanja g . Za pretvorbu energije u temperaturu, korištene su eksperimentalno određene vrijednosti toplinskog kapaciteta $c(\text{SrTiO}_3) = 100 \text{ J/Kmol}$. Pod pretpostavkom da je za modifikaciju površine (formiranje nanotočke) nužno potrebno da temperatura površine bude veća od temperature tališta $T_{\text{talište}} = 2350\text{K}$, nalazi se $g = 1 \times 10^{18} \text{ W/Km}^3$ (slika 30).



Slika 30. Temperatura površine u ovisnosti o konstanti elektron – fonon vezanja [Akcöltekin 2008].

Nakon što je određena konstanta elektron-fonon vezanja i izračunata zaustavna moć (6), riješene su diferencijalne jednačbe ITSM (5). Analiza je pokazala da koristeći uobičajene ITSM parametre, energija elektronskog podsistema se rasprši kroz desetak femtosekundi, dok transfer energije s elektronskog u fononski sustav zahtijeva vrijeme reda veličine pikosekunde. Stoga, da bi materijal postigao temperaturu tališta, potrebno bi bilo povećati elektron – fonon konstantu za tri reda veličine što je nefizikalno. Rješenje je pronađeno u temperaturno ovisnoj konstanti difuzije za elektrone. Ugrubo, jako vrući elektroni imaju mali udarni presjek za raspršenje na hladnim elektronima zbog velike razlike u energiji, te se zato jedino prijenosom energije u fononski sistem energija (i temperatura) elektrona može smanjiti i time povećati njihova difuznost. Na taj način je pobuđenje uzrokovano prolaskom projektila ograničeno unutar malog volumena i traje dovoljno dugo kako bi došlo do prijenosa energije u mnogo sporiji fononski sustav [Osmani 2010a].

Daljnja teorijska istraživanja grupe u Duisburgu idu u smjeru da se Monte Carlo izračun termalizacije elektronskog pobuđenja (suradnja s AG Rethfeld, TU Kaiserslautern) koristi kao ulazni skup parametara za ITSM [Osmani 2010a], [Osmani 2010b], [Medvedev 2010a], [Medvedev 2010b], [Osmani 2011]. Prednosti ovakvog pristupa su višestruke [Osmani 2010b]:

- Moguć je opis balističkog ponašanja elektrona umjesto difuzivnog u početnom stadiju depozicije energije SHI
- Dozvoljen je izlazak pobuđenih elektrona iz materijala ukoliko im je energija veća od radne funkcije materijala (emisija elektrona)
- Moguće je izvršiti ITSM proračun bez korištenja slobodnog parametra
- Energija pohranjena u šupljinama pokazuje se kao bitan doprinos u procesu formiranja traga, pogotovo u smislu prostorno - vremenskog ograničenja disipacije elektronskog pobuđenja (Augerov proces kao alternativni mehanizam temperaturno ovisnom parametru elektronske difuzivnosti).

Što se tiče eksperimentalnih istraživanja ionskih tragova u SrTiO_3 , treba spomenuti cijepanje grafena na SrTiO_3 podlozi brzim teškim ionima [Akcöltekin 2011]. Obzirom na mehanička svojstva grafena, pretpostavlja se da pojava površinskog traga SHI u SrTiO_3 koji se formira uslijed ozračavanja pod malim kutem dovodi do cijepanja grafena. Međutim, otvoreno je pitanje da li i u kojoj mjeri defekti u samom grafenu uzrokovani prolaskom SHI utječu na ovaj proces. Zanimljivosti koje su opažene jesu ovisnost geometrije cijepanja o kutu ozračavanja, te smanjenje efikasnosti cijepanja za višestruke slojeve grafena.

Rezultati istraživanja površinskih tragova nastalih ozračavanjem SrTiO_3 ionima visokog nabojnog stanja publicirani su u [Peters 2009] i [El-Said 2011]. Glavni rezultat je opažanje površinskih tragova nakon ozračavanja s ionima Xe^{37+} (30 keV) ali ne i nakon ozračavanja s ionima Xe^{30+} (15 keV) [El-Said 2011]. U drugom radu, opaženi su tragovi nakon ozračavanja s ionima Xe^{36+} ali je uzorak stroncij titanata bio pokriven grafenom. U oba slučaja kinetička energija HCI projektila bila je prilično velika (oko 150 keV), te je za točno određivanje praga kao u slučaju tragova HCI na površini CaF_2 [El-Said 2008], potrebno napraviti dodatna mjerenja s projektilima manje kinetičke energije.

Poglavlje III

EKSPERIMENTALNE METODE

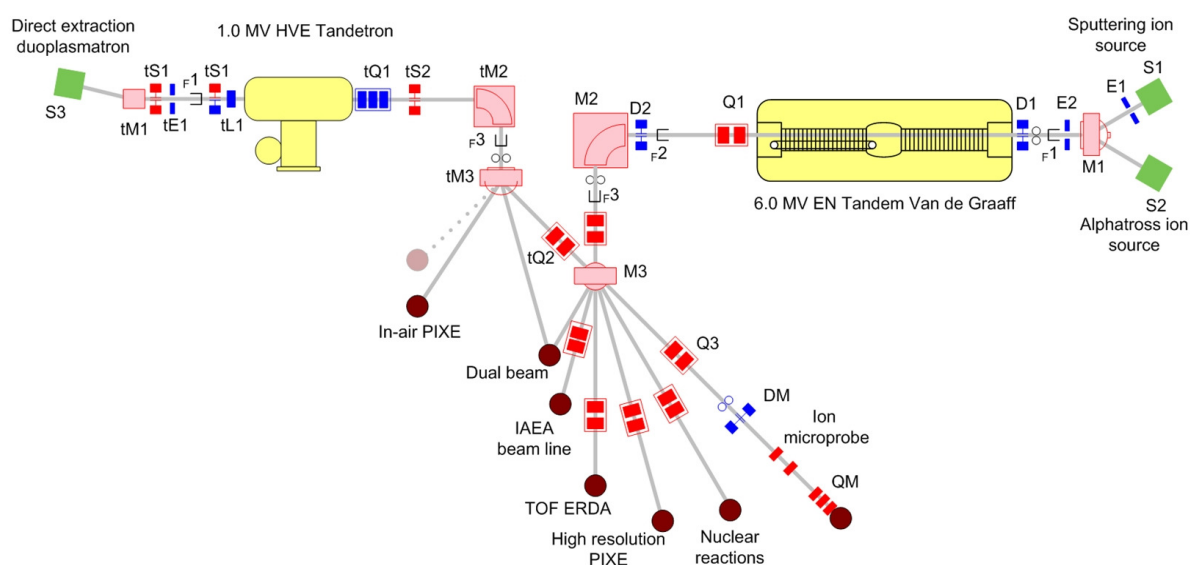
3.1. POSTAV ZA OZRAČAVANJE IONSKIM SNOPOVIMA

Uzorci stroncij titanata (perovskitna struktura, konstanta rešetke 0.3905 nm, slika 26) nabavljeni su od Crystec GmbH, Berlin, Njemačka. Dimenzije uzoraka su 5x5x0.5 mm. Površina je ispolirana na tzv. „Epi-polish“ standard, tj. površina je spremna za epitaksijalnu depoziciju. Ova kvaliteta poliranja je nužna kako bi se moglo napraviti uspješno oslikavanje AFM-om tj. kako bi se mogle primjetiti i karakterizirati promjene nastale ozračavanjem. Površina ima (001) orijentaciju uz toleranciju ispod 0.3° , što je vidljivo na AFM slikama gdje se uočavaju terase monoatomarne debljine.

Ozračavanje je vršeno snopovima iona joda MeVskih energija (brzi teški ioni) koristeći 6 MV EN Tandem Van de Graaff ubrzivač (slika 31) u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova (slika 32), Zavoda za eksperimentalnu fiziku, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu. Korištene su energije 6.5, 13, 18, 23, 28 i 34 MeV dobivene različitim kombinacijama nabojnog stanja iona i napona na terminalu ubrzivača. Elektronska i nuklearna zaustavna moć te doseg iona u SrTiO_3 u ovisnosti o korištenim energijama prikazane su u tablici 2. Rasprašivački ionski izvor („sputtering ion source“) proizvodi negativno nabijene ione joda, koji bivaju privučeni visokim potencijalom na ubrzivačkom terminalu. Prolaskom kroz terminal, ioni prolaze kroz područje razrijeđenog plina („stripper gas“, N_2) gdje ostaju bez nekoliko elektrona te postaju pozitivno nabijeni. Takve ione potencijal na terminalu odbija te se tako postiže dodatno ubrzanje, što je i princip rada tandem ubrzivača.



Slika 31. 6 MV EN Tandem Van de Graaff ubrzivač na Institutu ruđer Bošković. Na slici dolje lijevo vidi se dipolni skretni magnet (analizator) koji skreće ionski snop za 90° te se koristi za selekciju nabojnog stanja ionskog snopa.



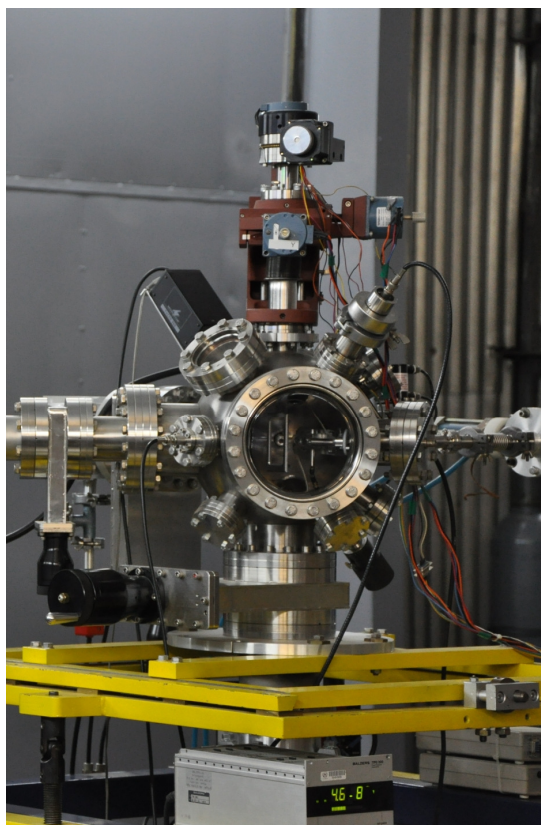
Slika 32. Tlocrt laboratorija za interakciju ionskih snopova (LIIS). Za potrebe ovog rada korišten je raspršivački izvor („Sputtering ion source“), 6 MV EN Tandem Van de Graaff ubrzivač, te TOF-ERDA eksperimentalna linija.

Kinetička energija (MeV)	Elektronička zaustavna moć (keV/nm)	Nuklearna zaustavna moć (keV/nm)	Doseg iona (μm)
6.5	2.94	1.13	1.54
13	5.32	0.72	2.81
18	7.24	0.57	3.52
23	8.96	0.48	4.08
28	10.46	0.42	4.57
34	11.98	0.36	5.08

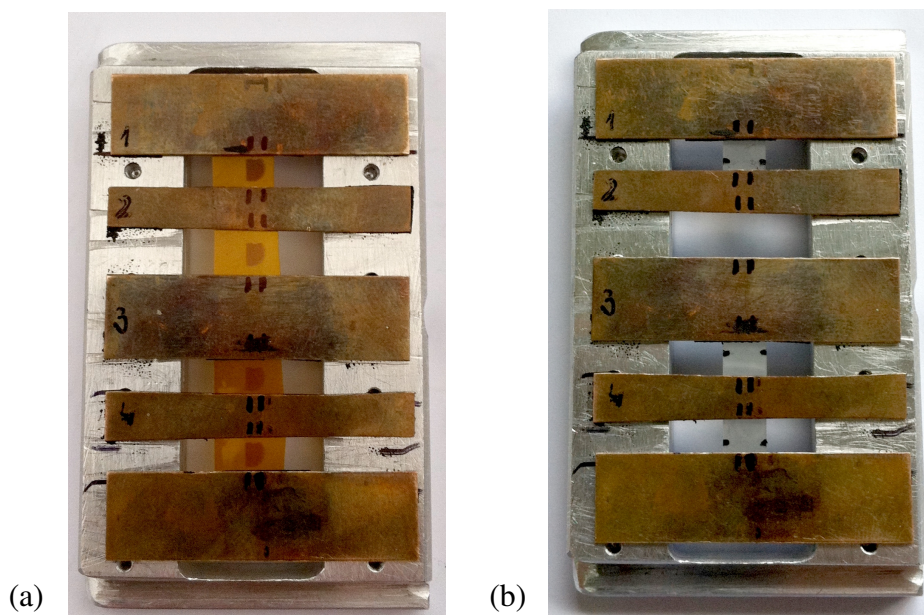
Tablica 2. Elektronska i nuklearna zaustavna moć te doseg iona joda u SrTiO_3 (gustoća 5.13 g/cm^3) u ovisnosti o kinetičkoj energiji prema SRIM 2010 [Ziegler 2010].

Prolaskom kroz “stripper” kanal nabojno stanje iona ima određenu distribuciju [Betz 1972], a za odabir određenog nabojnog stanja, a time i energije projektila, odnosno za analizu ionskog snopa koristi se dipolni magnet (M2 na slici 32). Na taj način, primjerice, da bi se dobio snop joda energije 28 MeV, može se kombinirati potencijal terminala od 4 MV uz selekciju nabojnog stanja 6+. Da bi se postigla optimalna transmisija ionskog snopa [Karlušić 2005] do komore korištene za ozračavanje, koriste se magnetni kvadrupolni dubleti, postavljeni ispred i iza analizatorskog magneta. Obzirom na veliku masu i energiju iona, te posljedično veliki „magnetic rigidity“ ME/q^2 ionskog snopa (masa iona M, kinetička energija E i nabojno stanje q), ozračavanje je bilo izvršeno na TOF-ERDA liniji koja je i inače optimizirana za ozračavanje brzim teškim ionima potrebnim za ERDA mjerenja.

Ionski snop ulazi u vakuumsku komoru (slika 33) kroz pukotinu promjenjivih dimenzija, a maksimalnog otvora $3 \times 2 \text{ mm}^2$. Uzorci se montiraju na nosač meta (slika 34) koji se kroz pretkomoru za transfer uzoraka („load lock“) umeće na okvir čiju poziciju kontrolira 4-osni goniometar (3 translacijska stupnja i 1 rotacijski). Za potrebe ovog rada TOF-ERDA spektrometar nije korišten. Uz pomoć turbomolekularne pumpe, postiže se vakuum reda 10^{-8} mbar , što je potrebno zbog minimiziranja kontaminacije površine uzoraka ugljikovodicima tijekom ozračavanja uslijed rada vakuumske pumpe.



Slika 33. TOF-ERDA postav [Siketić 2010]. Ionski snop dolazi s desne strane te na ulazu u vakuumsku komoru prolazi kroz definirajuću pukotinu. Kroz prozor na komori vidi se okvir u koji se umeće nosač uzoraka. Na vrhu komore nalazi se 4-osni goniometar a na dno komore pričvršćena je turbomolekularna pumpa. Sa stražnje strane nalazi se pretkomora za transfer uzoraka, a s lijeve strane nastavlja se TOF-ERDA spektrometar.



Slika 34. Postavljanje uzoraka na nosač: a) kapton nakon ozračavanja b) stroncij titanat

Obzirom da je za ovaj rad važno točno poznavati geometrijski položaj uzorka u odnosu na snop, prije svakog ozračavanja (dakle u više navrata tijekom dvije godine) je napravljena kalibracija rotacionog stupnja goniometra (vertikalna os, okomita na smjer ionskog snopa). Ona je učinjena promatrajući intenzitet, tj. struju ionskog snopa u Faradayevoj čašici („Faraday cup“) u ovisnosti o položaju nosača uzoraka. Kada bi gornja površina nosača uzorka bila paralelna smjeru ionskog snopa, tada bi izmjereni naboj sakupljen tijekom izvjesnog vremena bio najviši. Ovaj maksimum se mogao pouzdano identificirati i za male rotacijske pomake od 0.1° unatoč varijacijama u intenzitetu ionskog snopa tipičnim za Tandem Van de Graaff ubrzivač. Stoga, konzervativna procjena točnosti kuta ozračavanja je 0.1° uz pouzdanost od 95%, obzirom na višegodišnje iskustvo i konzistentne rezultate. Ipak, treba spomenuti da je tijekom te dvije godine došlo do kumulativnog pomaka nule goniometra za 0.1° . Nažalost, nije moguće dati procjenu neodređenosti položaja uzoraka u odnosu na preostale dvije rotacijske osi, ali je plauzibilno pretpostaviti da su istog reda veličine. Srećom, doprinos eksperimentalnim rezultatima od moguće rotacije oko osi paralelne ionskom snopu je zanemariv, a od rotacije oko horizontalne osi okomite na ionski snop manji (prilikom ozračavanja pod malim kutem) ili usporediv (prilikom ozračavanja pod okomicom) doprinosu rotacije oko goniometarske osi.

Uzorci su na nosač mete montirani pomoću ugljikove vrpce („carbon tape“) što je mogući dodatni izvor greške u poziciji uzorka. Ovaj izvor greške se pokušao minimizirati korištenjem rubnika prilikom montaže uzoraka, ali kvantitativni iznos moguće greške niti u ovom slučaju nije moguće procijeniti, iako bi trebao biti ispod 0.1° . Divergencija snopa također može imati utjecaja na konačni rezultat, ali kako su poznate samo dimenzije pukotina na ulazu u komoru, a ne i potpuni profil snopa, nije dana procjena ove greške.

Izmjera doze deponirane na uzorak u ovom radu vršena je mjerenjem struje ionskog snopa prije, za vrijeme i nakon ozračavanja, uzimajući u obzir ukupno vrijeme ozračavanja. Nestabilnost ionskog snopa uzrokovana varijacijama u radu ionskog izvora ili ionskog optičkog sustava ubrzivača može utjecati na točnost izmjere, ali je opaženo da su te promjene uglavnom kontinuirane (primjerice, često je struja ionskog snopa kontinuirano i sporo padala) te da se vršenjem nekoliko izmjera struje snopa tijekom mjerenja doze mogu dobro izmjeriti. Stoga je greška u određivanju doze procjenjena na $\pm 10\%$ za doze ozračavanja od 10^{13} iona/cm².

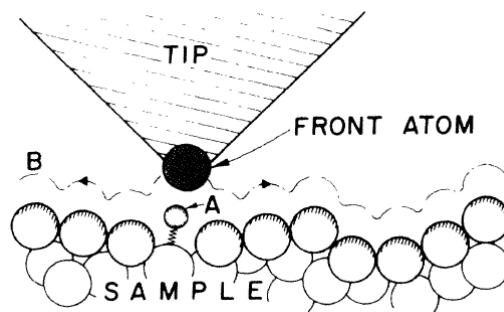
Pouzdanost mjerenje doze iona deponiranih na uzorak dosta je problematično za male doze reda veličine 10^{10} iona/cm². Međutim, ovako male doze korištene su za ozračavanje uzoraka pod malim kutem kako bi se ionski tragovi na površini mogli karakterizirati pomoću AFM. Stoga, točnost određivanja doze do na faktor 2-3 je zadovoljavajuća jer je svrha izmjere samo da se izbjegne preklapanje ionskih tragova karakteristično za veće doze. Također, kod ozračavanja pod malim kutem, treba uzeti u obzir i korekciju doze zbog kuta ozračavanja, kako bi se postigla optimalna doza za karakterizaciju AFM-om. Pri svim ozračavanjima, vršeno je periodičko prebrisavanje („scanning“) ionskog snopa pomoću magnetskih deflektora u svrhu postizanja homogenosti ozračavanja.

3.2. MIKROSKOPIJA ATOMSKIH SILA

Mikroskopija atomskih sila („Atomic force microscope“, AFM ili „Scanning force microscope“, SFM) je metoda trodimenzionalnog oslikavanja površine materijala sa sub-nanometarskom razlučivosti. Prvi AFM konstruirali su G. Binnig, C. Quate i C. Gerber 1986 godine [Binnig 1986], [Giessibl 2003]. Iste godine G. Binnig i H. Rohrer dobili su Nobelovu nagradu za konstrukciju pretražnog tunelirajućeg mikroskopa („Scanning tunneling microscope“, STM), preteče AFM-a, razvijenog samo pet godina ranije [Binnig 1982]. Obje metode samo su dio tzv. mikroskopija s pretražnom probom („Scanning probe microscopy“, SPM) koje su danas u intenzivnom razvoju i upotrebi [Leggett 2009], [Mironov 2004].

3.2.1. Princip rada AFM-a

Osnovni princip rada AFM odnosno STM prikazan je na slici 35 preuzetoj iz originalnog Binnigovog rada iz 1986. Pomakom vrha probe tj. šiljka preko površine uzorka, šiljak slijedi putanju B održavajući konstantnu silu između šiljka i uzorka u slučaju AFM, odnosno održavajući konstantni iznos struje tuneliranja između šiljka i uzorka u slučaju STM.

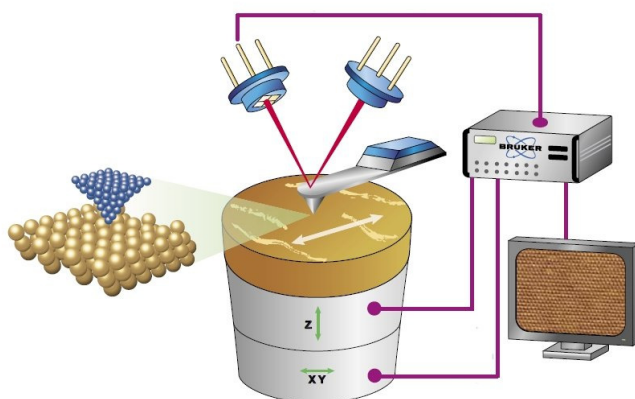


Slika 35. Slikoviti prikaz rada AFM odnosno STM [Binnig 1986].

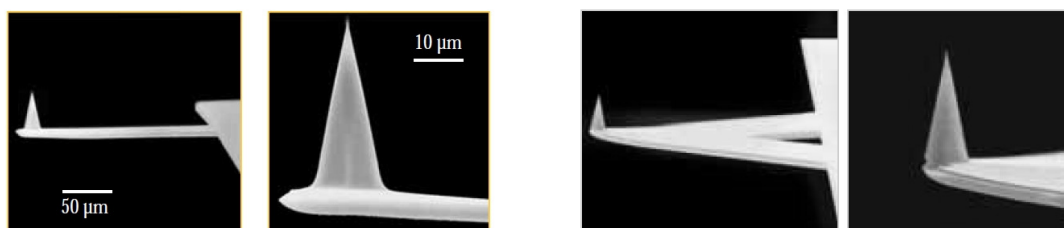
Za razliku od STM, gdje se zapravo oslikava lokalna gustoća stanja, AFM daje topografsku informaciju o površini uzorka usporedive rezolucije. Prednost AFM-a u odnosu na STM osim u mnogo jednostavnijoj interpretaciji slike leži i u činjenici da je s AFM moguće oslikavati površine izolatorskih materijala, što sa STM naravno nije moguće. Današnje state-of-the-art mogućnosti AFM-a osim subnanometarske razlučivosti kojom je moguće vidjeti i pojedinačne atome, uključuje i npr. elementnu identifikaciju atoma na površini [Sugimoto 2007]. Prednost u odnosu na pretražni elektronski mikroskop („Scanning electron microscope“, SEM) osim u mogućnosti visinskog tj. trodimenzionalnog profiliranja leži i u činjenici da za oslikavanje površine nije potrebno vakuumsko okruženje. Štoviše, osim rada u zraku, moguće je oslikavati površine i uronjene u

tekućine, što je od posebnog interesa za oslikavanje bioloških uzoraka ili za praćenje kemijskih procesa na površini [Birdi 2003], [Mišić Radić 2010]. Današnja široka primjena AFM potaknuta je ne samo jednostavnošću pripreme uzorka za oslikavanje i izvedbom mjerenja, nego i mnogobrojnim mogućnostima ispitivanja svojstva površina razvojem novih pretražnih mikroskopija.

Na slici 36 prikazani su osnovni dijelovi AFM uređaja: pretražna proba, sustav za detekciju pomaka probe, sustav za upravljanje probom i piezoelektrično pretraživalo. Pretražna proba (slika 37) se sastoji od savitljive poluge na čijem kraju se nalazi oštri šiljak. Najčešće je napravljena od Si ili Si_3N_4 , a geometrija poluge osim pravokutne može biti i trokutasta. Geometrija i materijal od kojeg je napravljena poluga utječu na njezine parametre (vlastita frekvencija titranja, elastična konstanta, itd.) što je važan izbor koji ovisi o vrsti uzorka i namjeravanoj metodi mjerenja. Šiljak mora biti vrlo oštar, te na samom vrhu ima radijus zakrivljenosti od svega nekoliko nanometara kako bi se omogućilo oslikavanje visokom rezolucijom.



Slika 36. Osnovni dijelovi AFM uređaja [Bruker 2011].



Slika 37. Elektronske mikrofotografije pretražnih proba u pravokutnoj (lijevo) i trokutastoj (desno) geometriji [NTMDT 2011]

Postoji više izvedbi sustava za detekciju pomaka poluge, ali najčešće korišteni je sustav s laserom čija se zraka reflektira na gornjoj strani poluge te se detektira pomoću sustava od četiri fotodetektora (slika 36). Ovisno o intenzitetu laserske svjetlosti u pojedinoj diodi, identificira se pomak pretražne probe te se informacija šalje u sustav za kontrolu pomaka probe. Ovaj sustav, osim upravljanja pretražnom probom u ravnini površine uzorka, može upravljati i njezinim pomakom u

vertikalnom smjeru pomoću povratne sprege, ovisno o načinu korištenja AFM-a. Pomaci uzorka vrše se pomoću piezoelektričnog kristala koji mijenja dimenzije u ovisnosti o naponu koji se dovodi na elektrode koje su pričvršćene na njegovu površinu. Ovakva konstrukcija omogućuje vrlo precizne pomake, nužne za oslikavanje površine s visokom razlučivosti. Maksimalna dimenzija površine koja se može oslikati ovisi o dimenzijama piezoelektričnog kristala, a kreće se tipično u rasponu od jednog do nekoliko desetaka mikrometra. U vertikalnom smjeru moguć je također pomak od nekoliko mikrometara, ovisno o vrsti piezoelektričnog kristala.

3.2.2. Načini rada AFM-a

Za razumijevanje različitih načina oslikavanja površine pomoću AFM-a, potrebno je razumjeti svojstvene interakcije između šiljka probe i površine uzorka. Na vrlo malim udaljenostima između šiljka i površine dominira odbojna sila uslijed Paulijevog principa isključenja koja onemogućuje prodiranje šiljka u uzorak. Nasuprot odbojne sile, na velikim udaljenostima dominiraju privlačne Van der Waalsove sile. Uobičajeno je ove sile opisati Lennard – Jonesovim potencijalom, gdje je ε dubina potencijalne jame, a r_0 ravnotežna udaljenost:

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (12)$$

Za makroskopske objekte ova interakcija pokazuje znatno slabiju ovisnost o udaljenosti te je razumna aproksimacija interakcije šiljka i površine:

$$V = -AR/6r \quad (13)$$

gdje je R radijus vrha šiljka, a konstanta A Hamakerov koeficijent. Upravo ovakva funkcionalna ovisnost, mnogo jednostavnija za mjerenje od L-J potencijala (12), omogućuje pouzdano mjerenje udaljenosti vrha od površine uzorka.

Ovisno o položaju vrha šiljka, točnije o dominantnoj sili koja djeluje na šiljak, razlikujemo tri načina oslikavanja uzorka pomoću AFM: kontakti („contact mode“), tapkajući („intermittent“ ili „tapping mode“) i nekontakti („non-contact mode“) mod. Obzirom na ponašanje pretražne probe, druga podjela je na statički (ovdje pripada kontakti mod) i na dinamički mod (gdje pripadaju tapkajući i nekontakti mod): u statičkom modu proba se ne pobuđuje, dok u dinamičkom modu postoji vanjska pobuda uslijed koje ona oscilira. Osim gore navedena tri načina oslikavanja koja daju informaciju o topografiji površine uzorka, AFM može raditi i u neoslikavajućem načinu, tzv. spektroskopiji sile, pomoću koje se mogu istraživati razna svojstva površine uzorka (mehanička, električna, magnetska, sile adhezije, međumolekularne sile, itd.).

U kontaktnom modu, koji je inače najjednostavniji mod za oslikavanje, šiljak probe je stalno u mehaničkom doticaju s površinom uzorka. Pretpostavljajući linearnu ovisnost pomaka poluge o sili koja djeluje na nju (određivanje konstante proporcionalnosti je netrivialno [Leggett 2009]) moguće je oslikavati površinu držeći šiljak stalno na istom mjestu („constant height mode“). Ipak, za točnije oslikavanje se koristi uvjet da je sila na šiljak konstantna („constant force mode“), te se koristi povratna sprega kako bi se postigla konstantna udaljenost između šiljka i površine uzorka tijekom pretraživanja. Kako je mjerenje statičkog signala osjetljivo na šum i pomake (vibracije, „thermal drift“...) obično se koriste probe s elastičnom polugom kako bi se dobili veći pomaci prilikom oslikavanja. Druga prednost ovako elastičnih poluga je u minimiziranju oštećenja uzorka prilikom snimanja, što je posebno važno za biološke uzorke. Međutim, problemi koji nastaju upotrebom ovako elastičnih poluga vezani su za privlačne sile koje blizu površine mogu biti prilično jake, uzrokujući lijepljenje šiljka za površinu, tj. netočno mjerenje visine. Stoga se ovaj mod koristi isključivo u području odbojnih sila.

Ukoliko se želi izbjeći kontakt s površinom, može se koristiti nekontaktni mod gdje se proba pobuđuje na oscilacije blizu vlastite frekvencije osciliranja. Proba se nalazi tipično nekoliko nanometara iznad površine, a amplituda oscilacija je dovoljno mala da je šiljak uvijek u području privlačnih sila. Promatrajući pomak u frekvenciji oscilacije probe, odnosno korištenjem povratne sprege kako bi se održavala stalna frekvencija probe, moguće je profilirati površinu bez da šiljak dolazi u direktni kontakt s uzorkom. Stoga, u ovom modu je oštećenje uzorka svedeno na minimum, što ga čini idealnim za oslikavanje mekih uzoraka poput polimera. Daljnji razvoj ove tehnike predstavljaju frekventno modulirani i amplitudno modulirani nekontaktni mod. Kod frekventno moduliranog moda, promatraju se promjene u frekvenciji osciliranja pretražne probe, što daje informacije o interakcijama između šiljka i površine uzorka. Obzirom da se frekvencija može izmjeriti s visokom preciznošću, moguće je koristiti vrlo krute poluge koje u vakuumskim uvjetima omogućuju atomsku rezoluciju [Giessibl 2003]. Kod amplitudno moduliranog nekontaktnog moda, opažene promjene u amplitudi mogu dati informaciju o sastavu površine.

Problemi s nekontaktnim modom dolaze do izražaja prilikom oslikavanja u ambijentalnim uvjetima, kada se na površinu uzorka može stvoriti tanki sloj vlage, u kojem slučaju nekontaktni mod oslikava površinu vodenog sloja a ne uzorka. Stoga je razvijen tapkajući mod kako bi se riješio ovaj problem. Oscilirajući s tipičnom amplitudom oko 10 nm, proba udara („tapka“) po površini uzorka i na taj način oslikava površinu. Disipacija energije na taj način je smanjena u usporedbi s kontaktnim modom, te je moguće oštećenje uzorka i šiljka umanjeno. Rezolucija dobivena ovim modom je superiorna u odnosu na rezoluciju kontaktnog moda, pogotovo za mekane uzorke, a za razliku od nekontaktnog moda, moguće ju je primjeniti u zraku, tj. pod ambijentalnim uvjetima, što

je važno za biološke uzorke. Profiliranje površine je i u ovom modu moguće koristeći povratnu spregu kako bi se amplituda oscilacija šiljka održala konstantnom. Dodatna informacija koju je ovim modom moguće dobiti iz mjerenja je promatranje faznog pomaka između pobude i pretražne probe, koja može dati dodatne informacije o svojstvima površine uzorka poput elastičnosti.

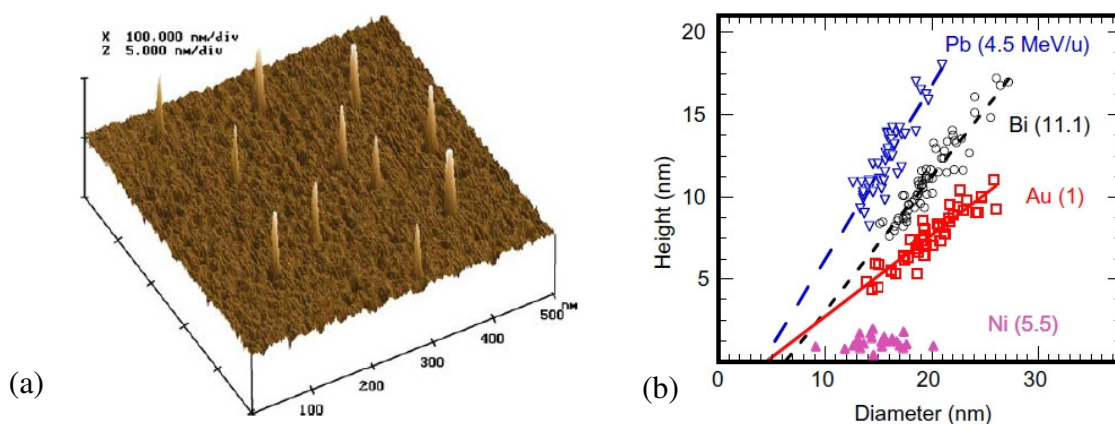
Radi potpunosti, treba spomenuti i neoslikavajući način rada AFM-a, tzv. spektroskopiju sila. Ovom metodom, direktno se mjeri međudjelovanje između šiljka probe i površine uzorka kao funkcija njihovog međusobnog razmaka. Drugim riječima, mjeri se otklon pretražne probe tijekom približavanja površini uzorka i tijekom udaljavanja od nje. Ova vrsta mjerenja je našla mnogobrojne primjene jer se mogu mjeriti sile reda pN s razlučivošću boljom od 0.1 nm, u statičkom i u dinamičkom modu.

3.2.3. Oslikavanje ionskih tragova pomoću AFM-a

Oslikavanje površina ozračenim brzim teškim ionima (SHI) vršeno je za različite materijale, u različitim modovima i u različitim uvjetima već od ranih '90 [Thibadau 1991], [Bouffard 1993]. Zbog strogih zahtjeva na kvalitetu površine koja se oslikava, kako bi se ionski tragovi uopće mogli razaznati od defekata prisutnih na površini, ove prve studije rađene su na tinjcu i HOPG čija se površina jednostavno može pripremiti eksfolijacijom. Kako su u kasnijim istraživanjima ionski tragovi bili opažani najčešće u izolatorima, korištenje STM je ograničeno na vodljive materijale poput HOPG [Liu 2001], [Liu 2002]. Tako se AFM pokazao kao najpogodnija SPM tehnika za kasnije mnogobrojna istraživanja površinskih tragova. Slični rezultati (slika 17) i slični problemi susreću se prilikom oslikavanja površina ozračenih ionima visokog nabojnog stanja (HCI). Za razliku od SHI, gdje se tragovi mogu proučavati i mnogim drugim tehnikama, proučavanje tragova HCI ograničeno je praktički samo na SPM metode zbog specifičnosti djelovanja HCI koje je ograničeno samo na površinu materijala [Aumayr 2011], [Facsco 2009].

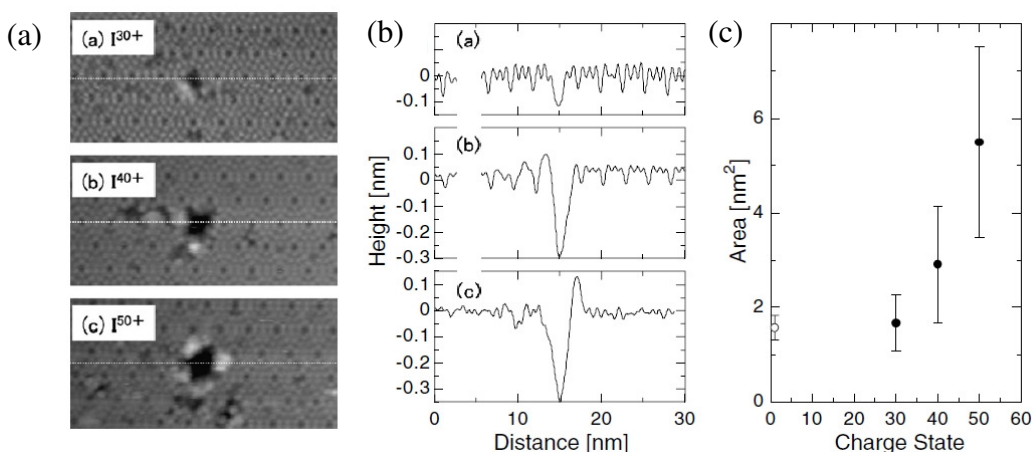
U većini slučajeva površinski ionski tragovi opaženi su kao nanobrdašca („nanohillock“) na mjestu udara ukoliko je zaustavna moć veća od određene vrijednosti. Određena istraživanja pokazuju da se u blizini praga, efikasnost stvaranja površinskih tragova smanjuje kako se smanjuje zaustavna moć. Mjerenja visine nanobrdašaca pokazuju linearnu ovisnost o zaustavnoj moći, dok mjerenja dijametra pokazuju skokovitu promjenu kod praga (slika 38) uslijed sistematske greške uzrokovane konačnim dimenzijama šiljka [Khalfaoui 2005], [Müller 2003]. U literaturnim podacima uobičajeno nije napravljena dekonvolucija slike obzirom na profil šiljka, te se o tome mora voditi računa pri analizi. Iz tog razloga, te zbog bolje vertikalne rezolucije, podaci o visini nanobrdašca su mnogo pouzdaniji. Ipak, pokazalo se da rezultati dobiveni oslikavanjem u vakuumu

i pri ambijentalnim uvjetima znaju biti različiti, čak i u kontaktnom modu. Za ovo opažanje još nije dano pouzdano objašnjenje [Khalifaoui 2006] iako je najvjerojatniji uzrok apsorpcija vode iz zraka u okolini nanobrdašca [Akcöltekin 2009c].

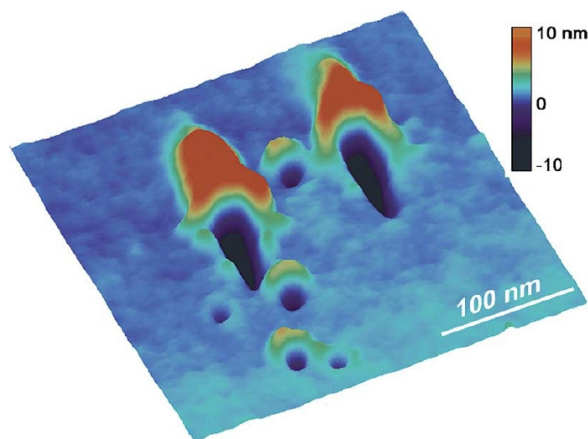


Slika 38. a) Nanobrdašca na površini CaF_2 nastala ozračavanjem s 6.4 MeV/u ionima Xe oslikana s Nanoscope III u tapkajućem modu pri ambijentalnim uvjetima. b) Linearna ovisnost visine i dijametra površinskih tragova može se iskoristiti za određivanje širine šiljka [Khalifaoui 2005].

Na nekim materijalima primjećeno je stvaranje rupa umjesto brdašaca (slike 40 i 41). Dimenzije šiljka i ovdje imaju važnu ulogu prilikom generiranja slike površine, s tom razlikom da bitno utječu i na visinsko profiliranje kratera. Da li je uzrok pojave kratera neki drugi mehanizam formiranja ili dolazi do vaporizacije materijala i pridruženog rasprašivanja („sputtering“) materijala, jedno je od otvorenih pitanja.



Slika 40. a) Krateri na površini $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ nastali ozračavanjem ionima I^{q+} te b) pripadni profili. c) Ovisnost površine kratera o nabojnom stanju HCl. Oslikavanje napravljeno pomoću STM u vakuumu [Tona 2007]



Slika 41. Krateri u PMMA nastali uslijed ozračavanja s 11.1 MeV/u ionima Bi pod kutem od 90° , 45° i 11° u odnosu na površinu. Oslikavanje napravljeno s Nanoscope IIIa u tapkajućem modu u ambijentalnim uvjetima [Papaléo 2003].

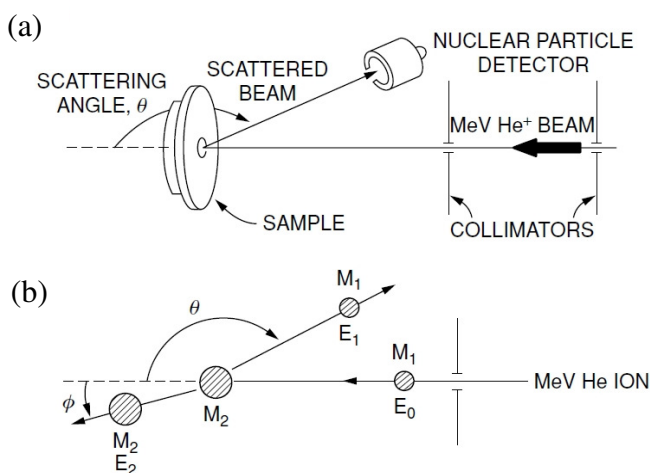
Iako se još uvijek ne zna koji su mehanizmi stvaranja nanobrdašaca, mnogobrojne sličnosti površinskih tragova SHI i HCI ukazuju na prisutnost mehanizama koji su u velikoj mjeri zajednički, što otvara mogućnost da se ova dva znanstvena polja međusobno obogaćuju [Aumayr 2011]. Daljnji razvoj SPM metoda sigurno će pružiti nove informacije o ionskim tragovima, pri čemu kao ilustraciju navodimo primjer električne vodljivosti ionskih tragova u CaF_2 [Roll 2008] koristeći za oslikavanje magnetski šiljak u nekontaktnom modu. Drugi značajan poticaj istraživanju ionskih tragova pomoću AFM dolazi od ozračavanja uzoraka pod malim kutem, što rezultira dugačkim tragovima na površini, kako je uostalom već prikazano u poglavlju 2.4. za tragove na površini SrTiO_3 . Pokazalo se da diskontinuirana morfologija površinskih tragova SHI nije ograničena samo na stroncij titanat, ali je pravilnost tragova u drugim materijalima mnogo manje izražena [Liu 2002], [Carvalho 2007], [Akcöltekin 2009a], [Akcöltekin 2009b], [Akcöltekin 2011]. Prednost ovakvog postupka je lakša identifikacija ionskih tragova, te točnija izmjera zbog njihove karakteristične duljine od nekoliko stotina nm. Nadalje, istraživanje detaljne strukture pomoću visokorazlučivog AFM-a daje dodatne informacije korisne za teorijska razmatranja opisana ranije u poglavlju 2.4.

3.3. RUTHERFORDOVO RASPRŠENJE U STRAŽNJE KUTOVE U KANALIRAJUĆOJ GEOMETRIJI

Rutherfordovo raspršenje u stražnje kutove u kanalirajućoj geometriji („Rutherford Backscattering Spectroscopy in channeling geometry“, RBS/c) je vrlo korisna tehnika za karakterizaciju kristaliničnih materijala. Primjerice, pomoću RBS/c moguće je proučavati naprezanja materijala, položaj defekata u kristalnoj rešetci, promjene na površini materijala ili pratiti amorfizaciju kristala uslijed ozračavanja [Chu 1978], [Feldman 1982], [Alford 2007], [Wang 2009]. Kako je RBS/c tek specijalna inačica RBS metode koja je uz PIXE (Proton Induced X-ray Emission Spectroscopy) najčešće korištena nuklearna analitička metoda za karakterizaciju materijala, potrebno je prvo izložiti fizikalne osnove RBS metode.

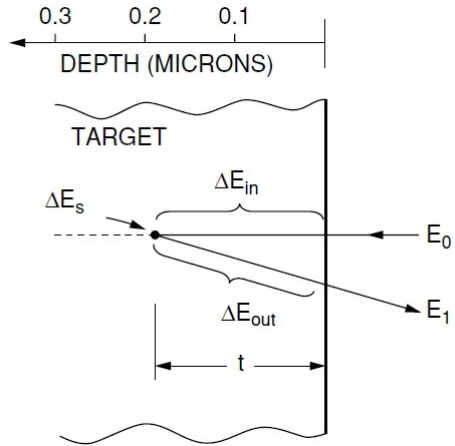
3.3.1. Princip rada RBS

RBS metodom (slika 42) uzorak se izlaže najčešće snopu protona ili alfa čestica energije tipično nekoliko MeV, te se detektiraju ioni koji su nailaskom na jezgru atoma u uzorku raspršeni u stražnje kuteve. Iz spektra unazad raspršenih iona, dakle poznavajući broj i energiju detektiranih iona, moguće je rekonstruirati elementni sastav uzorka te odrediti pripadne dubinske profile. Elementni sastav je moguće odrediti iz RBS spektra jer sudari s različitim jezgrama atoma rezultiraju i različitim gubitkom kinetičke energije iona određene kinematičkim faktorom (14) dok se dubinski profil određuje iz poznate zaustavne moći iona u uzorku (15), kako je shematski prikazano na slici 43.



Slika 42. Shematski prikaz RBS metode: a) eksperimentalni postav b) kinematika raspršenja [Alford 2007]

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (14)$$



$$\begin{aligned} \Delta E_{in} &\approx \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \cdot t \\ E_t &= E_0 - \Delta E_{in} \\ \Delta E_s &= (1 - K) E_t \\ \Delta E_{out} &\approx \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_1} \cdot \frac{t}{\cos \theta} \end{aligned} \quad (15)$$

Slika 43. Gubitak kinetičke energije iona detektiranog tijekom RBS mjerenja [Alford 2007]

U praksi, poželjno je optimizirati eksperimentalni postav kako bi razlika u energiji opaženih raspršenih iona proizašla iz sastava mete bila što izraženija. Ukoliko je poznato koji su elementi prisutni u meti, a traže se njihove koncentracije i dubinski profil, tada je uobičajeno pronaći optimalne eksperimentalne parametre (vrsta iona, energija) pomoću simulacijskog koda (u našem slučaju SIMNRA [Mayer 2009]) kojim se kasnije može vršiti i analiza eksperimentalnih podataka, tj. prilagođenje podataka na simulirani elementni profil uzorka. Obzirom da je RBS metodom relativno teško razlučivati bliske elemente i odrediti njihove koncentracije, najčešće se simultano radi i PIXE spektroskopija koja je superiornija u identifikaciji elemenata i određivanju njihovih koncentracija, ali se pomoću nje ne može odrediti dubinski profil. Kako je praksa pokazala, simultano mjerenje PIXE i RBS metodom uslijed navedenih komplementarnih karakteristika je vrlo upotrebljiv postupak analize materijala, čija primjena na ionskoj mikroprobi daje dodatno mogućnost i lateralnog oslikavanja na mikrometarskoj skali [Jakšić 2007].

Ilustracije radi, eksperimentalni postav koji se koristi za rutinska RBS mjerenja na IRB označen je kao „IAEA beamline“ na slici 32. Koristeći detektor s površinskom barijerom („surface barrier detector“) energijske rezolucije 15 keV, koji se nalazi na poziciji 165° u odnosu na upadni snop, moguće je vršiti RBS mjerenja koristeći lake ionske snopove iz 1 MV Tandetrone ili teže ionske snopove iz Tandem ubrzivača [Sancho-Parramon 2010].

Prilikom analize spektara, potrebno je biti pažljiv jer za analizu RBS spektara dobivenih visokoenergetskim lakim ionima raspršenim na uzorku koji u sebi ima lagane elemente, potrebno je koristiti ne-Rutherfordove udarne presjeke. Razlog tome su moguće interakcije upadnog iona s jezgrom lakog atoma u uzorku, što vodi na odstupanja u odnosu na klasični RBS spektar. Ako se uzme aproksimacija da je radijus jezgre proporcionalan trećem korijenu njezine mase, granična energija kod koje dolazi do odstupanja od Rutherfordovih elastičnih raspršenja može se procijeniti ($R_0 = 1.4 \text{ fm}$):

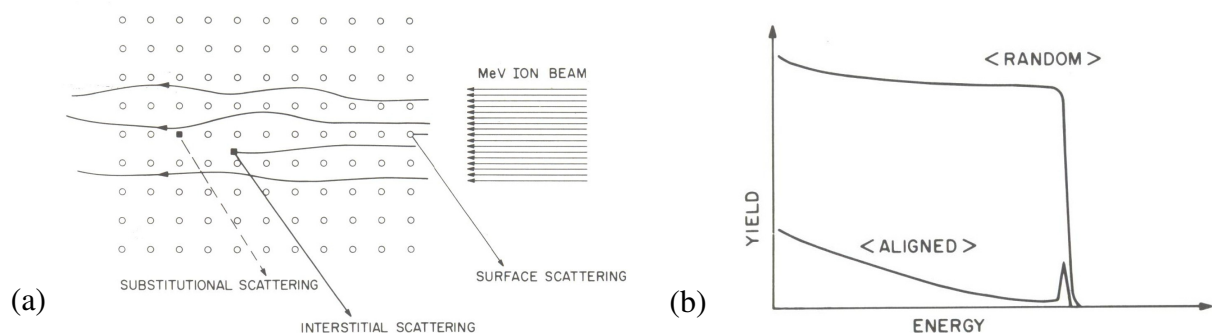
$$E = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_0 A^{1/3}} \quad (16)$$

Na primjer, za raspršenje iona ugljika na siliciju, ova energija iznosi 9.6 MeV. Postoje izuzeci od ovog pravila, primjerice rezonantno raspršenje 3.04 MeV $^4\text{He}^+$ na ^{16}O koje zapravo, može biti iskorišteno za točnije određivanje koncentracije ovog izotopa kisika [Alford 2007].

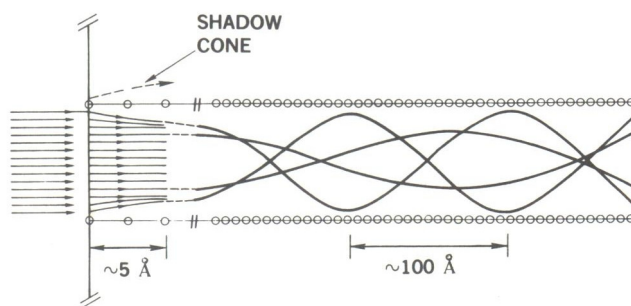
3.3.2. Princip rada RBS/c i primjene

Fizikalne osnove Rutherfordovog raspršenja u stražnje kutove u kanalirajućoj geometriji („Rutherford Backscattering Spectroscopy in channeling geometry“, RBS/c) su identične gore opisanim osnovama RBS mjerenja, uz jedan bitni dodatak: ukoliko se napravi vrlo pažljivo poravnanje jedne kristalne osi uzorka sa smjerom upadnog ionskog snopa, može doći do efekta ionskog kanaliranja („ion channeling“) koje rezultira značajnim promjenama u RBS spektru. Postav za RBS/c mjerenje je stoga identičan postavu za RBS, uz bitnu razliku da je nužno koristiti goniometar za precizno postavljanje uzorka.

Na slici 44 shematski je prikazan proces kanaliranja iona te resultantna promjena u RBS spektru. Drastično smanjenje broja događaja u RBS/c spektru posljedica je zasjenjenja („shadow cone“, slika 45) atomskih nizova s površinskim atomskim slojem. Pri tom, raspršenje iona na površinskom sloju uklanja iz snopa čestice koje bi se inače raspršile na atomima dublje u uzorku, tako da se oni nalaze u sjeni atoma na površini uzorka. Ostali ioni dobro kolimiranog snopa (dakle snopa koji ima malu divergenciju), gibaju se duž kanala između nizova atoma s bitno manjom vjerojatnošću raspršenja na atomima kristalne rešetke. Ioni raspršeni na samoj površini uzorka doprinose vrhu u spektru na položaju najveće energije, tzv. „surface peak“ (slika 44b).



Slika 44. a) kanaliranje iona duž kristalne osi uz prikaz mogućih mehanizama raspršenja b) usporedba RBS i RBS/c spektra (shematski prikaz) [Feldman 1982].



Slika 45. Detaljniji prikaz kanaliranja iona [Feldman 1982].

Procjena kritičnog kuta za kanaliranje dana je Lindhardovom formulom [Lindhard 1965]:

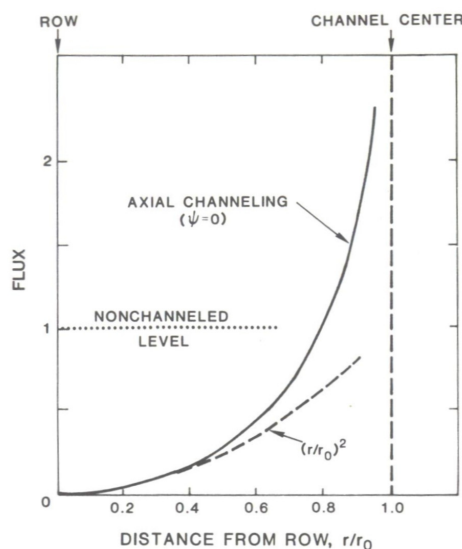
$$\psi_c = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{Ed} \right)^{1/2} \quad (17)$$

gdje su Z_1 , Z_2 redni broj iona snopa i atoma, E energija iona a d razmak između atoma rešetke. Vrijednosti ovako izračunatog kritičnog kuta odstupaju oko 20% od eksperimentalno određenih vrijednosti, primjerice kritični kut za 1 MeV He upadni na Si (110) na sobnoj temperaturi iznosi 0.65° , dok je izmjerena vrijednost 0.55° .

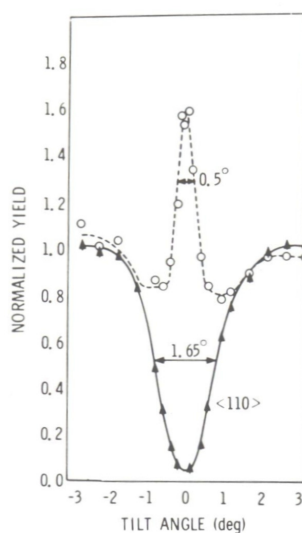
Međutim, nije samo nuklearna zaustavna moć bitno smanjena (tipično za faktor 10 – 50) nego je također i elektronička zaustavna moć bitno izmjenjena. Empirijska je procjena da najbolje kanalirajući ioni osjećaju elektronsku zaustavnu moć umanjenu za faktor 2. Ipak, unatoč dosta eksperimentalnih podataka, teorija o zaustavnoj moći u kanalirajućim uvjetima je nedovoljno razvijena [Sigmund 2006b], te je dosta veliki problem odrediti dubinske profile iz RBS/c spektara.

Ovakva situacija pogoduje karakterizaciji defekata u materijalu jer su vjerojatnosti raspršenja na defektima često i dva reda veličine veće nego na atomima matrice. Tome u prilog ide i tzv. „flux peaking“ efekt (slika 46), tj. veća gustoća ionskog snopa pri sredini kanala nego na njegovom rubu. Ukoliko se nečistoća ili defekt nalaze na putu kolimiranog snopa (slika 44a), dolazi

do dodatnog raspršenja iona. Kao primjer navodimo slučaj kristala silicija implantiranog Yb s dozom 5×10^{14} iona/cm². Ako se tijekom RBS/c mjerenja s 1 MeV He varira orijentacija uzorka, te se promatra samo doprinos spektru odmah iza površinskog vrha („surface peak“), vidljivo je da u odnosu na neimplantirani uzorak, prisustvo implantanta očituje pojavom vrha (slika 47) [Andersen 1971].

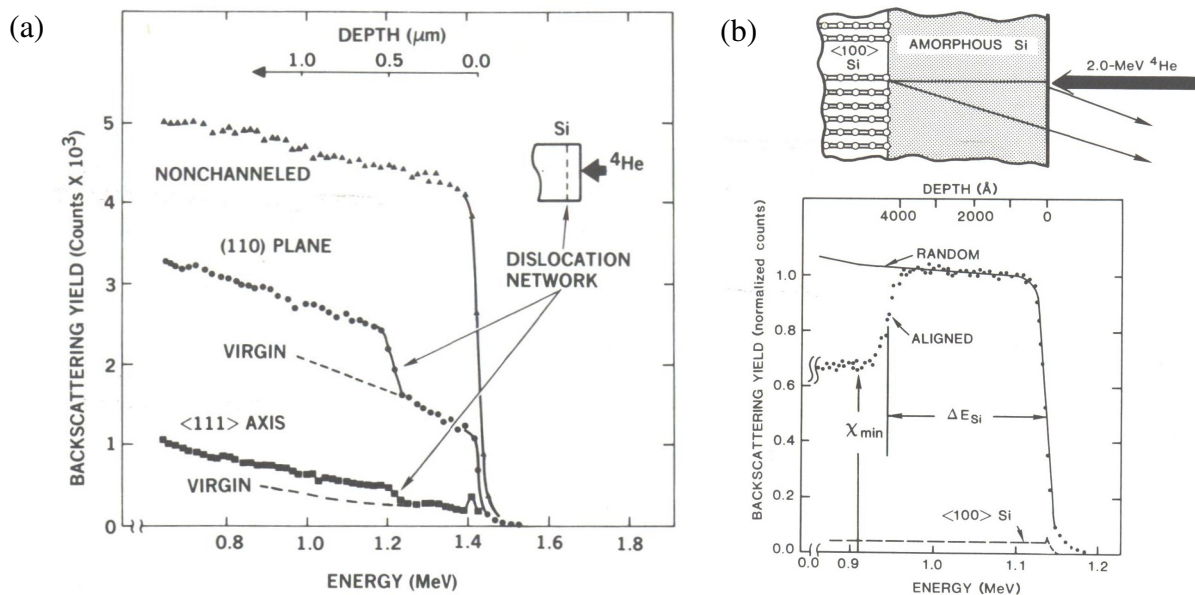


Slika 46. „Flux peaking“ efekt [Feldman 1982]

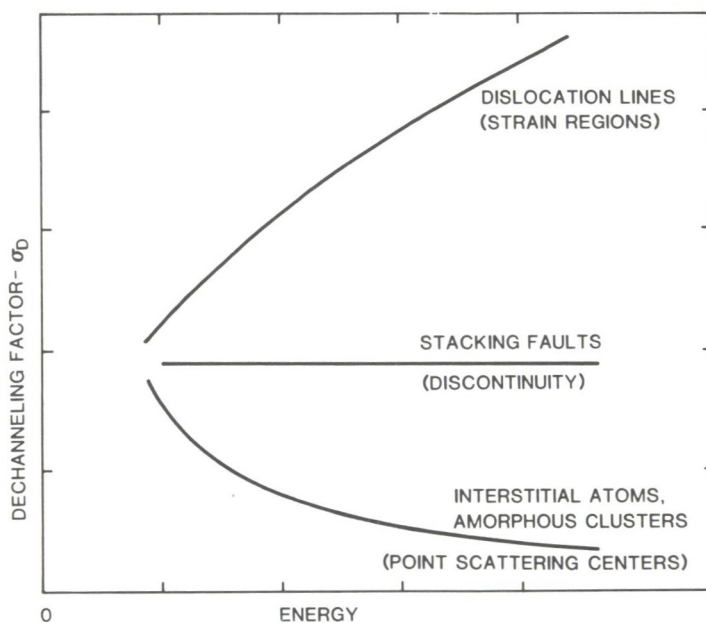


Slika 47. Doprinos visokoenergetskom dijelu spektra u ovisnosti o kutu RBS/c mjerenja. Puna crta prikazuje mjerenje na Si (110) a isprekidana mjerenje na Si (110) implantiranom s Yb [Andersen 1971]

Drugi primjeri korištenja RBS/c metode u svrhu karakterizacije defekata u materijalu prikazani su na slici 48. U svim slučajevima vidljiva je osjetljivost RBS/c metode na detekciju i identifikaciju defekata u materijalu. Varijacijom energije upadnog snopa, te opažanjem promjena u RBS/c spektru moguće je i odrediti vrstu defekata (slika 49).



Slika 48. Primjeri RBS/c spektara a) Si uzorak unutar kojeg se nalaze dislokacijski defekti analiziran s 2.5 MeV He [Picraux 1982] b) amorfni Si sloj na Si (100) analiziran s 2 MeV He [Chu 1978].



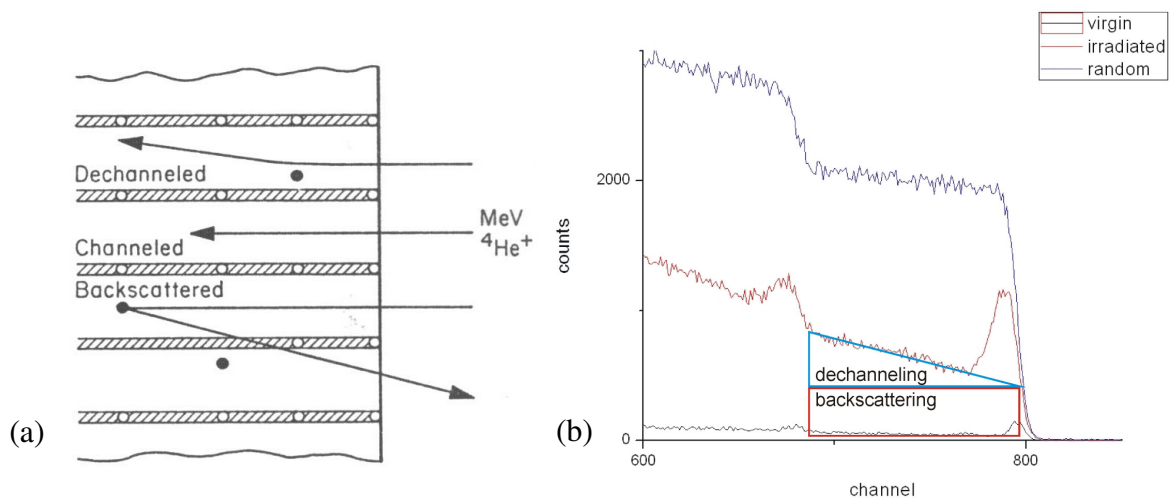
Slika 49. Ovisnost udjela dekanaliziranih iona uslijed raspršenja na defektima u ovisnosti o energiji iona i vrsti defekta [Feldman 1982]

3.3.3. Karakterizacija ionskih tragova pomoću RBS/c

Za ovaj rad od interesa je karakterizacija ionskih tragova kao posebne vrste defekata pomoću RBS/c metode. Uzorci se prvo ozračavaju snopom brzih teških iona tipično pod kutem $5^0 - 7^0$ u odnosu na okomicu na površinu (tj. u odnosu na kristalnu os) kako bi se izbjeglo njihovo kanaliranje („swift heavy ion channeling“) [Quéré 1991], [Schmaus 1993], [Cohen 2004], [Dauvergne 2007]. To se čini iz ranije spomenutog razloga smanjenja zaustavne moći iona u kanalirajućim uvjetima jer prag za formiranje ionskog traga ovisi o zaustavnoj moći. Na uzorak se obično napari tanki sloj ugljika ili nekog teškog elementa poput platine kako bi se izbjeglo oštećenje površine uslijed izboja sakupljenog naboja tijekom kasnijeg RBS/c mjerenja. Zatim se polovica uzorka zaštititi dovoljno debelim slojem npr. aluminijsa kako bi ionski snop ozračio samo otkrivenu polovicu uzorka. Da bi se odredile dimenzije ionskog traga, potrebno je ozračiti više uzoraka pod istim uvjetima, varirajući samo dozu. Stoga, za određivanje ovisnosti dimenzije ionskog traga o zaustavnoj moći, potrebno je napraviti set uzoraka za svaku energiju ionskog snopa od interesa.

RBS/c mjerenje provodi se uobičajenim postupkom: prvo se uzorak orijentira u potrebnom smjeru radeći RBS na neozračenom dijelu uzorka. Uzorak se polagano zakreće oko pretpostavljene kristalne osi u više desetaka koraka te se snima više kratkih RBS spektara za svaki korak. Identifikacijom minimuma uslijed planarnog kanaliranja, moguće je precizno odrediti orijentaciju kristalne osi. Ovaj postupak se obično ponavlja dvaput, s tim da je drugi puta kut u odnosu na kristalnu os manji, čime se preciznije određuje orijentacija kristalne osi. Kako je kritični kut za kanaliranje ionskog snopa tipično oko $0.5^0 - 1^0$, potrebna preciznost tj. minimalni korak goniometra treba biti oko $0.05^0 - 0.1^0$. Ovim postupkom dobije se RBS/c spektar neozračenog uzorka („aligned“) te RBS spektar prikupljen tijekom rotacije uzorka („random“).

Nakon što je određena kristalna os uzorka, pristupa se RBS/c mjerenju ozračenog dijela uzorka. Obzirom da su ionski tragovi područja u kojima je materijal amorfiziran, oni predstavljaju amorfne inkluzije u kristalnoj matrici. Iako prolazak brzog teškog iona može stvoriti defekte i van ionskog traga (primjerice uslijed elastičnog raspršenja na jezgri atoma), poznato je da se oni većim dijelom brišu uslijed grijanja uzorka tijekom ozračavanja. Dakle, ozračeni uzorak predstavlja vrlo kvalitetnu kristalnu strukturu s amorfnim područjima, te se analizirajući RBS/c spektre ozračenih uzoraka može odrediti udio amorfiziranog materijala, a ukoliko je poznata doza kojom je uzorak ozračen brzim teškim ionom, moguće je izračunati i radijus cilindričnog ionskog traga.



Slika 50. a) Procesi raspršenja na defektima te b) njihov doprinos RBS/c spektru

Tipični RBS/c spektar ozračenog uzorka i objašnjenje doprinosa različitih procesa raspršenja prikazan je na slici 50. Nailaskom na amorfizirano područje, koje se smatra područjem jednoliko raspoređenih točkastih defekata, moguća su dva procesa uslijed raspršenja iona na atomima koji se ne nalaze na regularnom položaju unutar kristalne rešetke. Prvi proces od interesa je direktno raspršenje unazad („backscattering“). Uzevši u obzir da je gustoća defekata volumno jednolika, vjerojatnost raspršenja iona po jedinici prijeđenog puta je konstantna. Stoga je doprinos RBS/c spektru prikazan na slici 50 označen crvenom bojom praktički neovisan o energiji detektiranog iona. Drugi proces od interesa je dekanaliranje („dechanneling“) uslijed raspršenja u prednje kuteve. Takav dekanalirani ion interagira s kristalnom rešetkom na uobičajeni način jer atomski nizovi više nisu u sjeni te je vjerojatnost elastičnog sudara s jezgrom odjednom mnogo veća, tj. jednaka vjerojatnosti za nekanalirajuće uvjete. Obzirom da je prolaskom ionskog snopa u kristal sve više dekanaliranih iona, ovaj doprinos pokazuje linearnu ovisnost o energiji, tj. dubini uzorka, kako je označeno plavom bojom na slici 50. Za analizu ovakvog RBS/c spektra, tj. za odrediti koncentraciju defekata, potrebno je odvojiti ova dva doprinosa provodeći linearnu regresiju. Iz tako određenog iznosa direktnog raspršenja na defektima, moguće je odrediti udio amorfizirane tvari F_d :

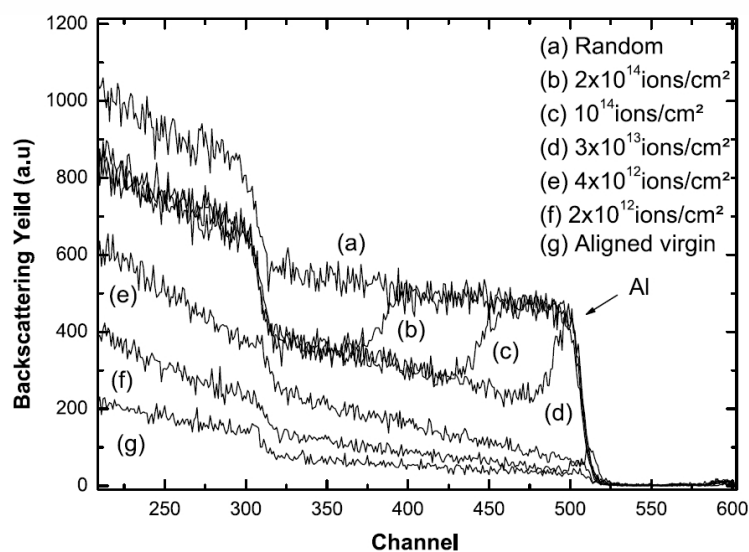
$$F_d = \frac{\chi_{irrad} - \chi_{virgin}}{\chi_{random} - \chi_{virgin}} \quad (18)$$

gdje je χ_{random} broj događaja u „random“ spektru ekstrapoliran na površinu uzorka (točnije na kanalu koji odgovara polovini visine „stepenice“ u RBS spektru), χ_{virgin} broj događaja u „aligned“ RBS/c spektru neozračenog uzorka na istom kanalu, a χ_{irrad} broj događaja u RBS/c spektru ozračenog uzorka. Tipična vrijednost χ_{virgin} je nekoliko posto za kristal vrlo dobre kvalitete. Uz poznate doze brzih teških iona, kojima je ozračen set uzoraka (obično 4-5 uzoraka) moguće je

odrediti radijus ionskog traga ako se pretpostavi da su svi ionski tragovi dane energije istog radijusa (što je mnogo puta dokazano TEM opažanjima) te ukoliko se uzme u obzir da pri većim dozama dolazi do preklapanja ionskih tragova [Gibbons 1972]:

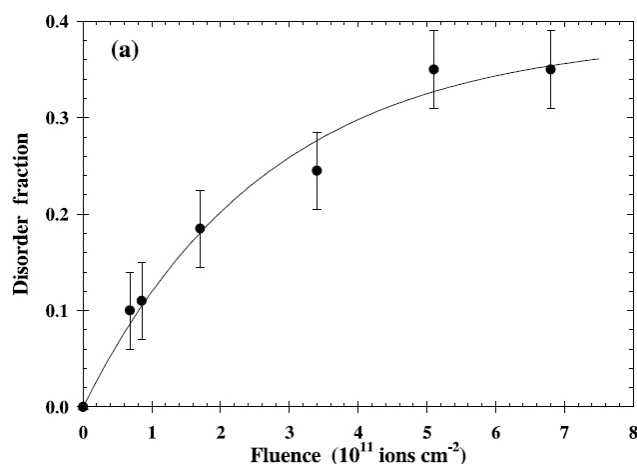
$$F_d = \alpha \left(1 - e^{-R^2 \pi \Phi} \right) \quad (19)$$

U formuli (19) Φ je doza („fluence“) brzih teških iona a R radijus ionskog traga. Faktor α je uobičajeno 1 (što podrazumijeva potpunu amorfizaciju uzorka u limitu velikih doza), iako je za neke materijale opaženo da može biti i manji od 1. Na primjer, za Al_2O_3 određeno je da $\alpha = 0.43$ (slika 51), što predstavlja pojavu koja nije u potpunosti razjašnjena [Kabir 2008], [Kabir 2010].



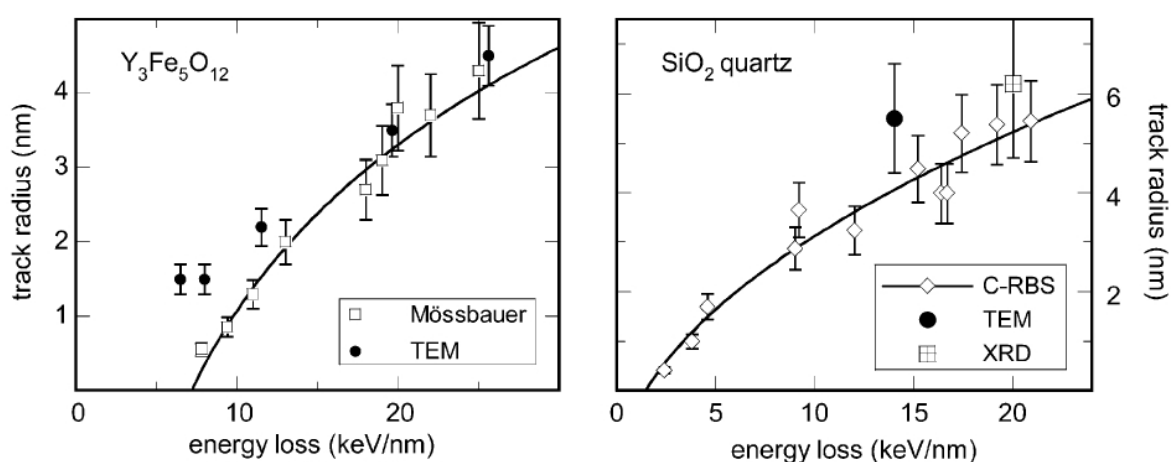
Slika 51. RBS/c spektri dobiveni mjerenjima Al_2O_3 uzoraka ozračenim ionima Xe energije 90 MeV pokazuju $\alpha = 0.43$ [Kabir 2008]

Slična anomalna vrijednost $\alpha = 0.35$ vidljiva je i na slici 52 na kojoj je prikazana prilagodba eksperimentalnih podataka dobivenih RBS/c analizom uzoraka CaF_2 ozračenih ionima Bi energije 3.3 MeV/u. Moguće je da su vrijednosti $\alpha < 1$ svojstvene neamorfizirajućim materijalima iako nije jasno pripada li Al_2O_3 u tu grupu materijala ili ne.



Slika 52. Prilagodba udjela amorfizirane tvari F_d dobivene RBS/c analizom uzoraka CaF_2 o dozi iona Bi energije 3.3 MeV/u na (17) [Boccanfuso 2002].

Analizirajući RBS/c spektre uzoraka ozračenih različitim dozama za koje vrijedi $\alpha = 1$, te prilagođavajući dobivene udjele amorfiziranih frakcijama formuli (19) određeni su radijusi ionskih tragova u ovisnosti o zaustavnoj moći projektila za mnoge materijale. Slaganje rezultata s drugim tehnikama, primjerice s TEM je zadovoljavajuće, iako značajna odstupanja postoje za anomalne slučajeve Al_2O_3 [Ramos 1998a], [Ramos 1998b] i CaF_2 [Jensen 1998], [Khalfaoui 2005]. Za kraj, treba spomenuti i jednu uvjetnu prednost RBS/c u odnosu na TEM: iako je prethodna metoda indirektna, s TEM nije moguće točno odrediti radijus ionskog traga ukoliko mu je radijus manji od 2 nm. Blizu praga za formiranje traga, fluktuacije u nabojnom stanju projektila rezultiraju diskontinuiranim tragovima, te se njihov prosječni radijus može točno odrediti samo indirektnom metodom poput RBS/c (slika 53).



Slika 53. Usporedba radijusa ionskih tragova u YIG i $\alpha\text{-SiO}_2$ dobivenih različitim tehnikama. Vidljiva je i netočnost TEM mjerenja radijusa malih ionskih tragova [Toulemonde 2006a]

Poglavlje IV

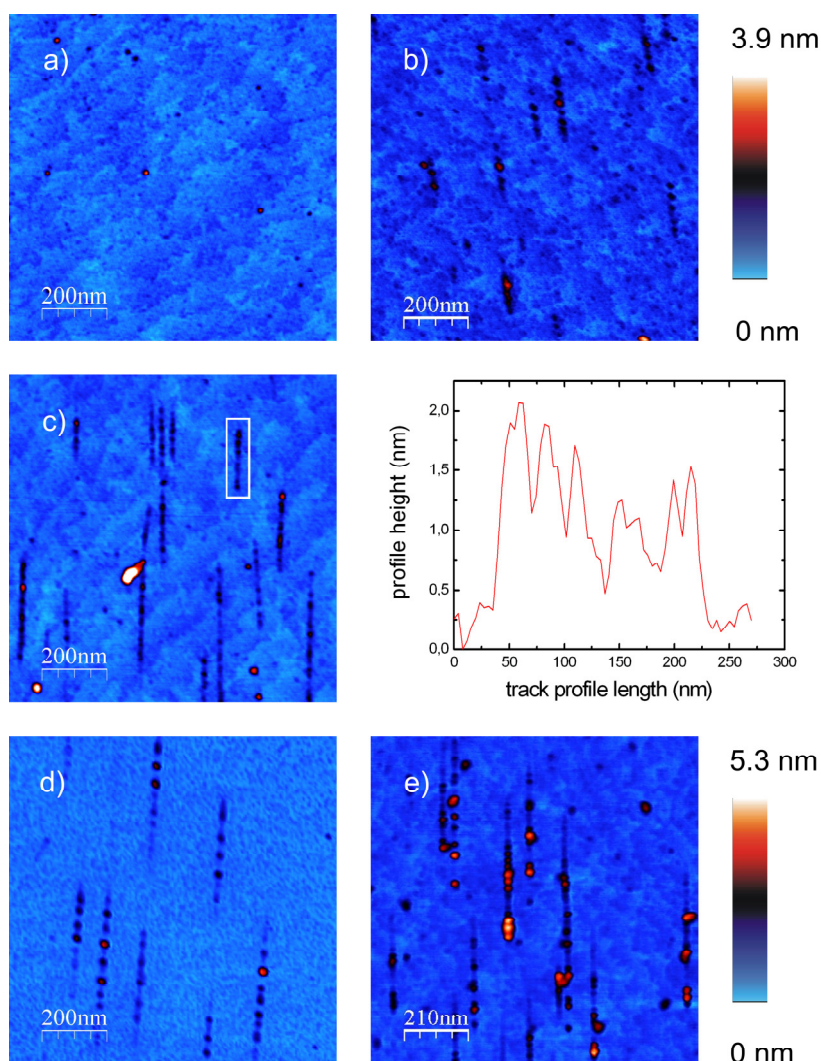
REZULTATI MJERENJA

4.1. OSLIKAVANJE POVRŠINSKIH IONSKIH TRAGOVA POMOĆU AFM

Uzorci monokristalnog SrTiO_3 ozračeni su ionima joda energija 6.5, 13, 18, 23 i 28 MeV koristeći 6 MV EN Tandem Van de Graaff ubrzivač na Institutu Ruđer Bošković. Pripadne elektroničke zaustavne moći su 2.9, 5.3, 7.2, 9.0 i 10.5 keV/nm (tablica 2, [Ziegler 2010]). Kut ozračavanja bio je 1.3^0 u odnosu na površinu uzorka, a orijentacija uzorka (001) u smjeru ionskog snopa. Doze korištene prilikom ozračavanja bile su $\sim 10^{10}$ iona/cm², odnosno oko 10 ionskih tragova po μm^2 nakon korekcije kuta, a određene su izmjerom vremena ozračavanja te iznosom struje ionskog snopa prije i nakon ozračavanja u Faradayevoj čašici. Ove doze bile su dovoljno male da bi se izbjeglo preklapanje ionskih tragova, ali također dovoljno velike kako bi se u praksi oslikavanje ionske površine moglo izvesti u ograničenom vremenu jer je za potrebe analize bilo nužno izmjeriti barem pedesetak ionskih tragova. Za svaku energiju ozračavanja, napravljeno je nekoliko ozračavanja uzoraka pod istim uvjetima kako bi se osiguralo da barem jedan uzorak bude pogodan za AFM analizu jer je ranije bilo primjećeno da su površine pojedinih uzoraka onečišćene. Također, prilikom ozračavanja s manjim energijama korištene su i veće doze kako bi se kompenzirala moguća manja efikasnost proizvodnje tragova blizu praga, kako je opaženo kod nekih drugih materijala.

Nakon ozračavanja, površine uzoraka su oslikane s Digital Instruments DimensionTM 3100 AFM uređajem u grupi Dr. Schleberger na Sveučilištu u Duisburgu, Njemačka. Mjerenja su vršena u ambijentalnim uvjetima (pri atmosferskom tlaku na sobnoj temperaturi) u tapkajućem modu. Tijekom preliminarnih mjerenja pokazalo se da je površinu uzoraka moguće čistiti etanolom, a usporedba očišćenih i neočišćenih uzoraka pokazala je da ovaj postupak ne utječe na morfologiju i dimenzije traga. Opažanje monoatomarnih terasa siguran je znak da je površina uzorka ravna i dovoljno kvalitetna za uspješno oslikavanje. Za analizu slika korišten je programski paket WSXM [Horacs 2007].

Na slici 54 prikazane su AFM slike tipičnih ionskih tragova formiranih nakon ozračavanja pod malim kutem. Osim tragova proizvedenih ionima joda u ovome radu, na slikama 54 d) i e) radi usporedbe prikazani su i tragovi proizvedeni u GANIL (Caen, Francuska) s Xe ionima energija 92 MeV (21 keV/nm) i 700 MeV (29 keV/nm) ozračeni pod kutem od 1° (njihovo ozračavanje i oslikavanje ne pripada ovome radu). Vidljivo je da postoji prag za njihovo formiranje između 13 i 18 MeV, tj. između 5.3 i 7.2 keV/nm, te da je morfologija traga diskontinuirana kao i pri ozračavanju s ionima mnogo viših energija. Svaki trag na slici proizveden je prolaskom pojedinačnog iona, a gustoća tragova odgovara primjenjenoj dozi, što znači da je efikasnost proizvodnje tragova blizu jedan.



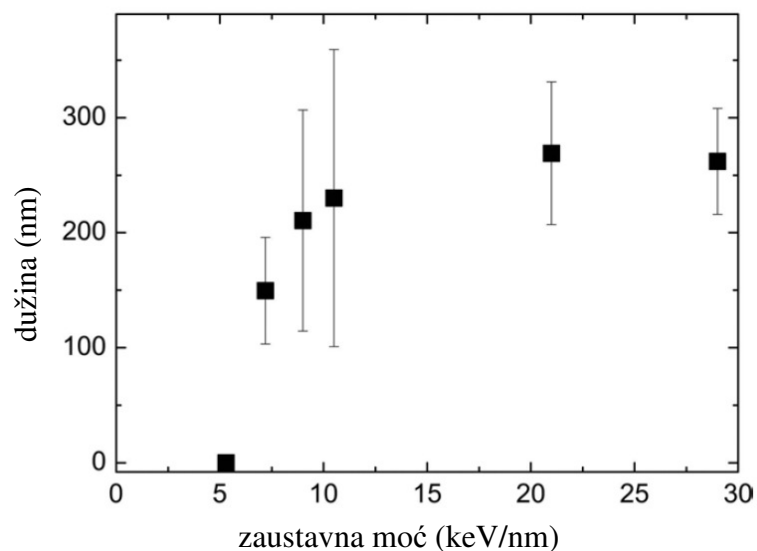
Slika 54. Slike tragova brzih teških iona na površini SrTiO_3 dobivene pomoću Digital Instruments DimensionTM 3100 AFM uređaja u tapkajućem modu pri ambijentalnim uvjetima. Elektronička zaustavna moć iona na slikama: a) 5.3 keV/nm, b) 7.2 keV/nm, c) 10.5 keV/nm s visinskim profilom istaknutog traga, d) 21 keV/nm, e) 29 keV/nm.

Analiza dužine ionskih tragova temeljila se na izmjeri dužine pedesetak ionskih tragova za svaku vrijednost zaustavne moći te su rezultati dani u tablici 3, a grafički su prikazani na slikama 55 i 56. Vidljivo je kako postoji prag za formiranje ionskih tragova, tj. tragovi nisu primijećeni nakon ozračavanja s 6.5 i 13 MeV ionima joda. Za veće kinetičke energije, dužina ionskog traga raste s porastom zaustavne moći te izgleda kao da dolazi do saturacije. Greška prikazana na slici predstavlja širinu distribucije dužine tragova, te odražava i statističku prirodu procesa formiranja traga, ali i izvjesne neodređenosti koje se javljaju tijekom eksperimenta, poput divergencije snopa što se može očitovati asimetričnim raspodjelama dužine tragova, kako je prikazano na slici 56. Moguće poboljšanje eksperimenta bilo bi korištenje serije kolimatora čime bi se postigla mnogo manja divergencija snopa. U ovoj analizi radijus vrha AFM šiljka nije uzet u obzir, zbog čega procjenjujemo sistematsku grešku na ≤ 10 nm.

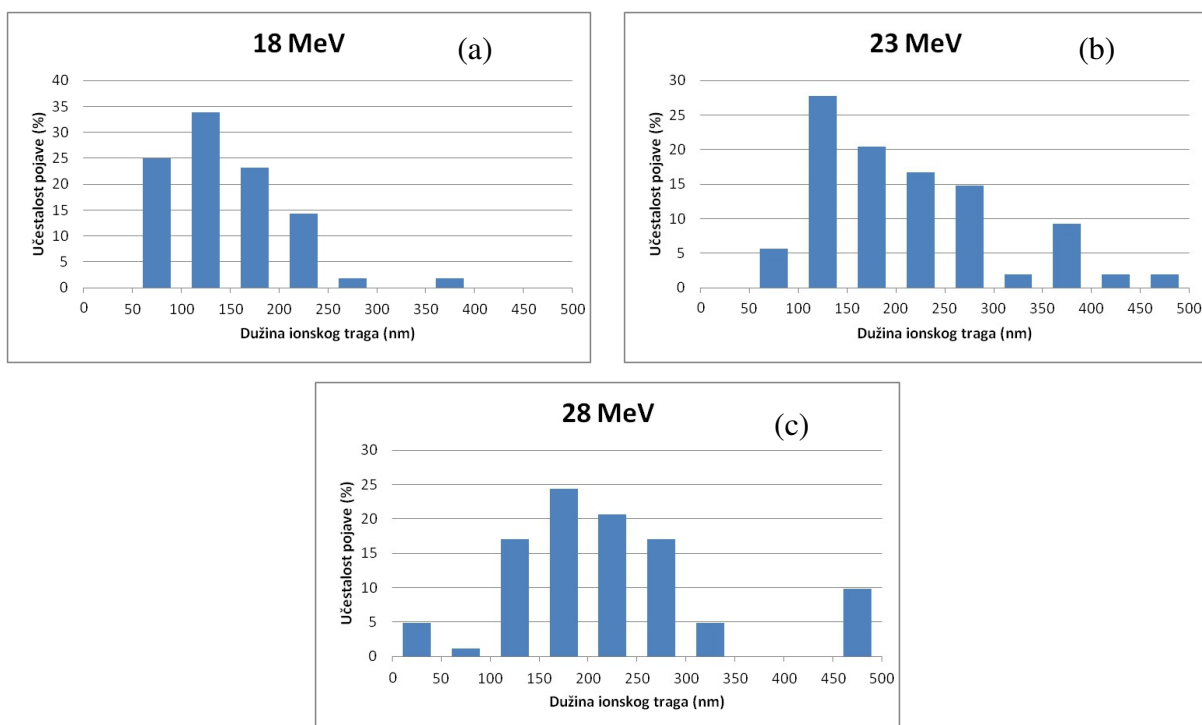
Za razliku od dužine ionskih tragova, njihovu visinu je mnogo teže kvantificirati jer se svaki ionski trag sastoji od niza nanobrdašaca („nanohillocks“). Prosječna visina najvišeg nanobrdašca u tragu je 2 nm za ozračavanja s 28 MeV ionima joda, a 1.2 nm za ozračavanja s energijom 23 MeV. Nakon ozračavanja s 18 MeV, visina nanobrdašaca je jako mala, oko 0.5 nm te stoga niti nije vršena izmjera visine za taj skup uzoraka. Stoga ćemo se ograničiti samo na kvalitativni zaključak kako prosječna visina raste s iznosom zaustavne moći.

E (MeV)	13	18	23	28	92	700
S_e (keV/nm)	5.3	7.2	9	10.5	20.9	28.7
L (nm)	0	150	211	230	270	263
σ_L (nm)	-	46	96	129	80	60
N	-	56	54	58	-	-

Tablica 3. Dimenzije površinskih ionskih tragova opaženih pomoću AFM. Prikazana je energija projektila u MeV, pripadna zaustavna moć u keV/nm, prosječna dužina ionskog traga L u nm, širina distribucije σ_L u nm i broj analiziranih tragova N. Prikazani su rezultati za ozračavanja s ionima joda energija 13 – 28 MeV, te ionima ksenona energija 92 i 700 MeV.



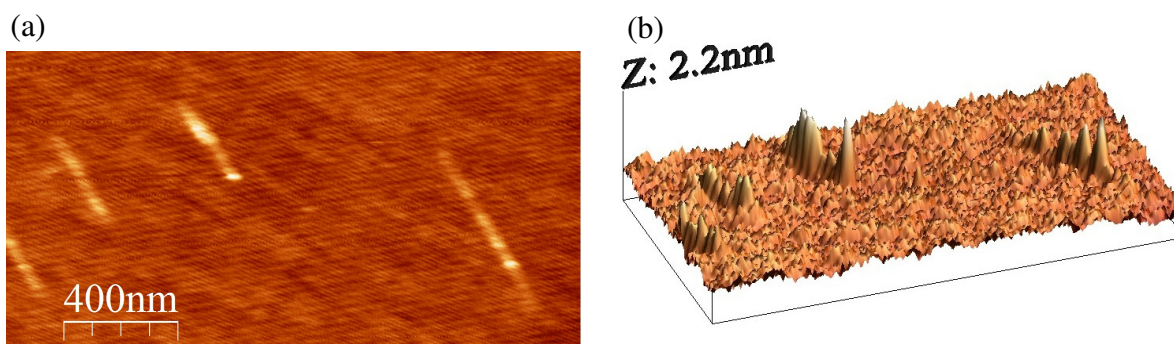
Slika 55. Dužina tragova brzih teških iona na površini SrTiO_3 u ovisnosti o zaustavnoj moći iona. Tragovi su opaženi nakon ozračavanja s ionima joda zaustavne moći 7.2, 9 i 10.5 keV/nm na IRB i ionima ksenona zaustavne moći 21 i 29 keV/nm na GANIL. Dužina tragova iona Xe korigirana je za faktor 1.3 kolika je razlika u kutu ozračavanja.



Slika 56. Raspodjele dužina ionskih tragova za energije ozračavanja a) 18 MeV, b) 23 MeV, c) 28 MeV izražene u postotcima. Stupac s najdužim tragovima na slici c) je viši od očekivane vrijednosti jer uključuje i tragove dulje od 500 nm.

Treba spomenuti da se ioni joda i ksenona nalaze neposredno jedan pored drugoga u periodnom sustavu elemenata, te su oni praktički identični ioni obzirom na sposobnost formiranja tragova, jer je razlika u zaustavnoj moći za danu energiju vrlo mala. Mnogo bitnija razlika koja bi mogla utjecati na rezultat je nabojno stanje projektila, koje iznosi $q = 23+$ za ione ksenona a $q = 5+$ ili $6+$ za ione joda. Za razliku od iona ksenona čije je nabojno stanje vrlo blizu ravnotežnom nabojnom stanju, vrijednost nabojnog stanja za ione joda je bitno manja od ravnotežne vrijednosti $q = 15+$ [Grande 2009]. Iako je zaustavna moć osjetljiva na nabojno stanje projektila, ravnotežno stanje ioni joda postignu vrlo brzo, što procjenjujemo s prijašnjom udaljenosti od nekoliko nanometara [Scheidenberger 1998] te u daljnjoj analizi zanemarujemo.

Preliminarna AFM oslikavanja ozračene površine stroncij titanata vršena su također i na Institutu Ruđer Bošković. Korišten je uređaj Digital Instruments Nanoscope III u ambijentalnim uvjetima u kontaktnom i u tapkajućem modu. Iskustvo je pokazalo da se relativno lako mogu dobiti kvalitetne slike, uz upotrebu mjera predostrožnosti. Primjer uspješnog oslikavanja može se vidjeti na slici 57. Kao što je vidljivo, lanci se ipak uočavaju teže nego na instrumentu DI Dimensions 3100.



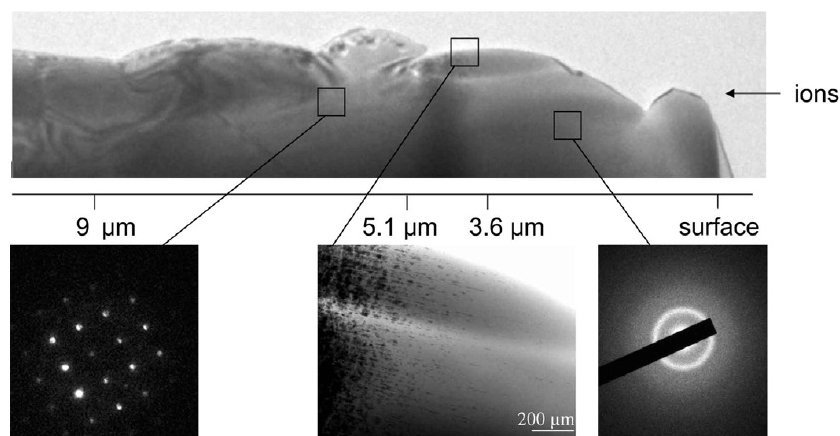
Slika 57. Tragovi iona joda energije 28 MeV oslikani s Nanoscope III u ambijentalnim uvjetima u kontaktnom modu: a) 2D prikaz, b) 3D prikaz

4.2. KARAKTERIZACIJA DUBINSKIH IONSKIH TRAGOVA POMOĆU RBS/c

Motivacija za ovaj dio istraživanja nastala je očiglednim nedostatkom eksperimentalnih podataka za ionske tragove u dubini SrTiO_3 . Kako je u prethodnom poglavlju određen prag za formiranje površinskih ionskih tragova, isto je pomoću RBS/c ponovljeno i za dubinske tragove. Treba istaknuti da je izbor tehnike bitno drugačiji, jer se ne promatraju pojedinačni tragovi, nego se o dimenzijama tragova zaključuje na osnovu njihovog kolektivnog doprinosa amorfizaciji materijala, dakle riječ je o indirektnoj karakterizaciji. Ovakav izbor pokazao se opravdanim jer su ionski tragovi proizvedeni u ovom eksperimentu vrlo maleni zbog blizine praga za formiranje tragova. U ovim uvjetima, tehnika direktnog opažanja poput HRTEM bi vrlo lako mogla dati netočne rezultate, precjenjujući dimenziju ionskog traga (slika 25).

Uzorci stroncij titanata ozračeni su ionima joda energija 13, 18, 23, 28 i 34 MeV koristeći 6 MV EN Tandem Van de Graaff ubrzivač na Institutu Ruđer Bošković. Pripadne zaustavne moći su 5.3, 7.2, 9.0, 10.5 i 12 keV/nm (tablica 2, [Ziegler 2010]). Više energije korištene su jer je uzeta u obzir pretpostavka da je prag za stvaranje traga viši nego za površinske tragove, čiji je prag bio prethodno određen. Također, u [Karlušić 2010] objavljeno je jedno TEM mjerenje SrTiO_3 uzorka ozračenog pod okomicom ionima Xe^{23+} energije 92 MeV s velikom dozom od 2×10^{13} iona/cm² (slika 58, mjerenja ne pripadaju ovom radu). Iz slike je vidljivo da je uzorak u potpunosti amorfiziran do dubine 3.6 μm , a djelomično do dubine od 5.1 μm . Kako doseg 92 MeV Xe u SrTiO_3 iznosi 7.7 μm [Ziegler 2010], a na dubinama većim od 5.1 μm uzorak je ostao kristaliničan, zaključujemo da amorfizacija nije posljedica nuklearne zaustavne moći. Stoga, početak amorfizacije na dubini 5.1 μm gdje ioni imaju elektroničku zaustavnu moć od 7.3 keV/nm pridružujemo pragu za stvaranje tragova u dubini materijala, a zaustavnu moć od 11.7 keV/nm dimenziji ionskog traga kod koje dolazi do potpunog preklapanja tragova, što rezultira potpunom amorfizacijom uzorka.

Iz gore navedenog, vidljivo je da je postojalo više razloga zašto se pristupilo RBS/c mjerenjima. Prvenstveno nas je zanimalo da detaljnije proučimo prag i evoluciju ionskih tragova u dubini SrTiO_3 (kako se i inače radilo s ionskim tragovima u ostalim materijalima), s obzirom da je jedina informacija o tome bila objavljena iz TEM analize jednog uzorka. Nadalje, pretpostavljali smo da bi se iz RBS/c analize moglo zaključiti o morfologiji ionskih tragova, tj. da bi se moglo vidjeti pokazuju li oni također diskontinuirani karakter kao i površinski tragovi. Treće, prag za stvaranje tragova određen TEM-om je bio dosta nisko u usporedbi s pragom za površinske tragove, što je bilo neobično. Također, radijus ionskih tragova na pragu potpune amorfizacije se može procijeniti na $R = 1 - 1.5$ nm, što je bitno manje od $R = 3$ nm što bi se očekivalo iz jednadžbe (9a).



Slika 58. Gornja slika: TEM slika SrTiO₃ uzorka ozračenog pod okomicom. Slike dolje lijevo i desno pokazuju difrakcijske uzorke na dubini 6 i 3 μm. Slika u sredini dolje je uvećanje gornje slike kako je obilježeno.

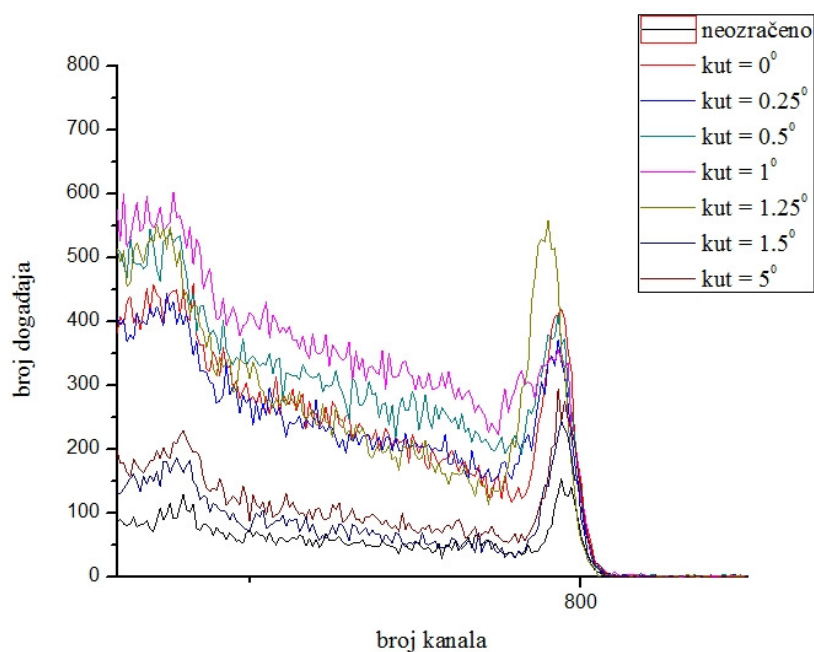
RBS/c mjerenja napravljena su na Helmholtz Zentrum, Dresden - Rossendorf (HZDR) koristeći snop 1.7 MeV He dobiven pomoću 2 MV Tandem ubrzivača. Komora u kojoj su vršena mjerenja ima 5-osni goniometar pomoću kojega je moguće precizno postaviti uzorak u odnosu na analizirajući ionski snop. Uzorci se montiraju na nosač uzoraka oblika kružne ploče pomoću bakrene ljepljive trake (kako bi se mogao mjeriti naboj deponiran na uzorak tijekom RBS/c mjerenja) uz pomoć uređaja za preciznu izmjeru položaja uzorka. Nakon toga, uzorci se s nosačem montiraju na goniometar te se počinje s vakumiranjem komore. Nakon što je postignut dovoljno visoki vakuum, pristupa se mjerenju. Ionski snop propušta se kroz kolimatore promjera 1 mm što osigurava dovoljno malu divergenciju snopa potrebnu za RBS/c mjerenje. Za detekciju unatrag raspršenih alfa čestica, korišten je standardni poluvodički detektor energijske razlučivosti 15 keV smješten u stražnji kut od 170°. Za svaki uzorak prvo je vršeno poravnanje u smjeru kristalne osi pomoću RBS/c mjerenja na neozračenom dijelu uzorka. Procedura poravnanja sastoji se od stotinjak kratkih izmjera RBS spektra za različite položaje uzorka te se automatskom analizom ovih spektara određuje traženo poravnanje uzorka. Nakon ovog prvog koraka koji traje petnaestak minuta, pristupa se RBS/c mjerenju na ozračenom dijelu uzorka. Samo RBS/c mjerenje traje također petnaestak minuta, točnije sakuplja se 10 μC naboja po spektru.

Kako je prethodno objašnjeno u poglavlju 3.3.3., za karakterizaciju pomoću RBS/c metode potrebno je za svaku energiju ozračiti nekoliko uzoraka s različitim dozama, kako bi se prilagodbom na Poissonovu funkciju mogao odrediti radijus ionskog traga za danu energiju, tj. zaustavnu moć (slika 52). U praksi, pogotovo kada se ne zna očekivana dimenzija ionskog traga, potrebno je ozračiti uzorke s četiri ili pet različitih doza, kako bi se imalo dovoljno eksperimentalnih podataka potrebnih za prilagodbu. U tu svrhu, prva serija uzoraka ozračena je u

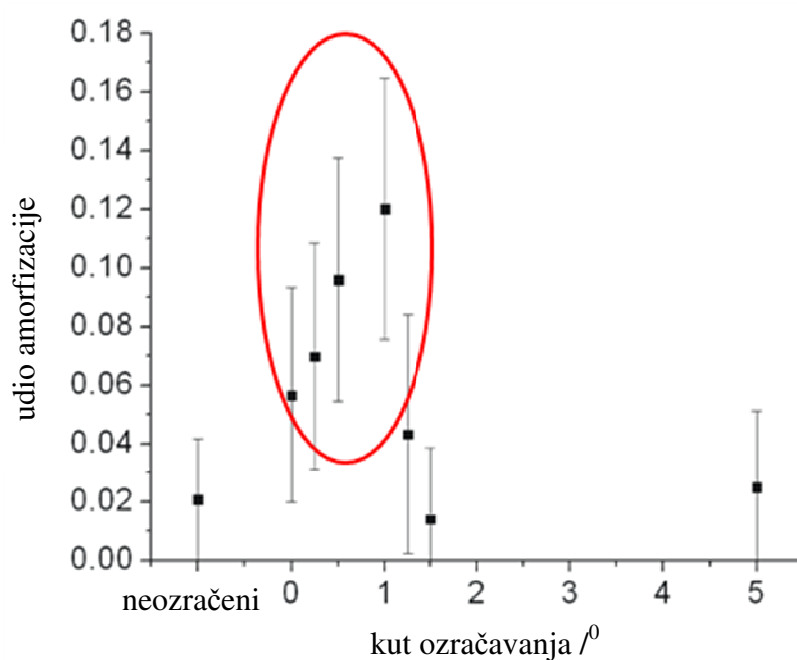
rasponu $10^{11} - 10^{13}$ iona/cm² s ionima joda energija 13, 18, 23 i 28 MeV. Uzorci su ozračeni pod kutem od 85⁰, tj. pod kutem od 5⁰ u odnosu na okomicu na površinu. Razlog tome je izbjegavanje mogućnosti da brzi teški ion prilikom prolaska kroz kristal uđe u kanal čime bi mu se bitno promijenila zaustavna moć [Trautmann 2009]. Stoga, nemalo iznenađenje bilo je neopažanje bilo kakve amorfizacije za uzorke ozračene s najvećom energijom i dozom (10.5 keV/nm), što je bilo u suprotnosti s očekivanjima baziranim na TEM rezultatima.

Kako je prvi pokušaj RBS/c mjerenja bio neuspješan, te iz tog razloga prijevremeno obustavljen, dogovorena je bila druga serija mjerenja. Budući je jedino moguće objašnjenje ovih rezultata bilo da prag za formiranje traga ovisi o kutu ozračavanja u odnosu na kristalne osi, što se može pretpostaviti i iz morfologije površinskih tragova, pripremljena je druga serija uzoraka koji su bili ozračeni pod različitim malim kutevima u odnosu na okomicu na površinu. Budući je drugo RBS/c mjerenje dalo pozitivan rezultat, čime je bila potvrđena pretpostavka o ovisnosti praga formiranja traga o smjeru ozračavanja što je ujedno i eksperimentalna novost obzirom na višegodišnja istraživanja ionskih tragova u različitim materijalima pomoću RBS/c, dogovorena je bila i treća serija uzoraka koja je dala dodatne eksperimentalne rezultate, u skladu s prethodne dvije serije mjerenja.

Na slici 59 prikazani su RBS/c spektri uzoraka koji su bili ozračeni s istom energijom iona joda (28 MeV) i istom dozom (10^{13} iona/cm²) ali pod različitim kutevima u odnosu na okomicu (5⁰, 1.5⁰, 1.25⁰, 1⁰, 0.5⁰, 0.25⁰, 0⁰). Vidljivo je da su spektri uzoraka ozračeni pod kutem 5⁰ i 1.5⁰ identični spektrima neozračenih uzoraka, tj. u njima nisu zabilježeni ionski tragovi jer su ostali u potpunosti kristalinični. Smanjenjem kuta ozračavanja, vidljiv je porast amorfizacije koji postiže maksimum za kut od 1⁰, dakle ionskih tragova u uzorku ozračenom pod kutem od 1⁰ u odnosu na okomicu sigurno ima. Daljnje smanjenje udjela amorfizirane faze za manje kuteve pripisujemo smanjenju zaustavne moći iona joda uslijed efekta kanaliziranja (slika 45). Kanaliziranje je primjećeno i za alfa čestice prilikom postupka poravnanja uzorka te je kut kanaliziranja procenjen na oko 0.7⁰ (slika 47), te iz jednadžbe (17) slijedi da kut kanaliziranja za 28 MeV jod iznosi 0.9⁰. Iz toga slijedi, da je zaustavna moć 28 MeV iona joda koji su ozračavani pod kutem 1⁰ vrlo malo ili neznatno smanjena, ali efekt kanaliziranja postaje izražen za manje kuteve.



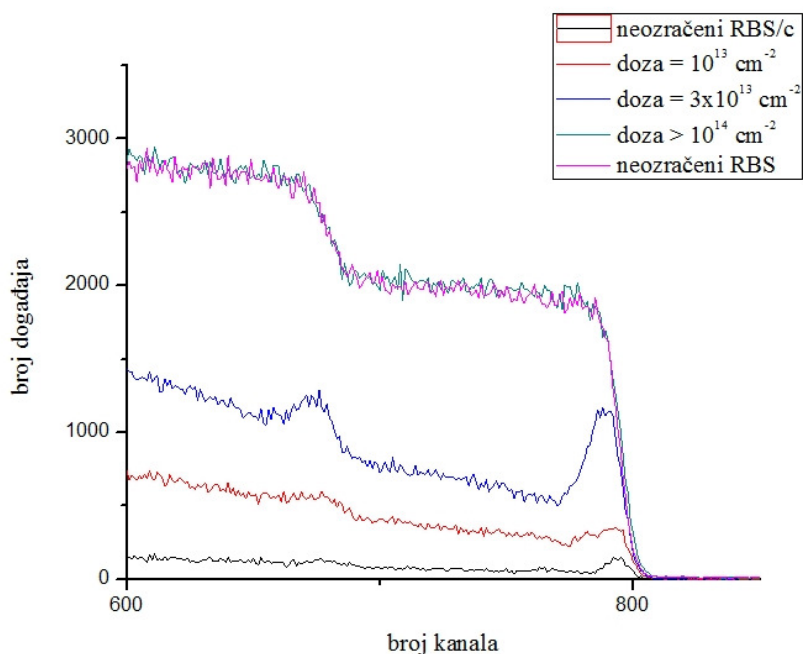
Slika 59. RBS/c spektri uzoraka ozračenih s ionima joda energije 28 MeV i dozom 10^{13} iona/cm² pod različitim kutevima u odnosu na okomicu na površinu. Vidljivo je da su spektri uzoraka ozračenih pod 5° i 1.5° identični spektru neozračenog uzorka, što predstavlja dokaz da prag za formiranje traga u SrTiO₃ ovisi o kutu ozračavanja.



Slika 60. Udio amorfizirane frakcije određen iz spektara prikazanih na slici 59, prema algoritmu danom u poglavlju 3.3.3.

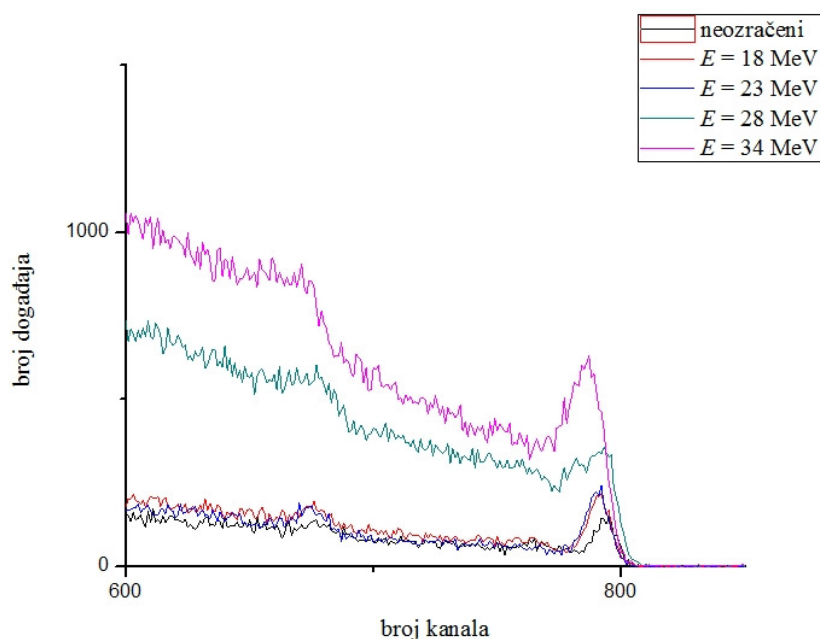
Gornji spektri analizirani su prema algoritmu prikazanome u poglavlju 3.3.3., a rezultati analize prikazani su na slici 60. Analiza je provedena samo na stroncijevom dijelu spektra, kako je to i inače uobičajena praksa. Vidljivo je da su kristali SrTiO_3 vrlo dobre kvalitete, te je udio unazad raspršenih čestica s neozračenog uzorka samo 2%. Međutim, da bi se odredio radijus ionskog traga, potrebno je snimiti spektre s uzoraka koji se razlikuju samo u primljenoj dozi, što je i napravljeno za ione joda energije 28 MeV i kut ozračavanja 1° te je prikazano na slici 61. Bitno je za primjetiti da za dovoljno veliku primjenjenu dozu od minimalno 10^{14} iona/ cm^2 , dolazi do potpune amorfizacije uzorka. Stoga možemo isključiti scenarij poput onoga prikazanog slikom 51 te u jednadžbu (19) uvrstiti $\alpha = 1$, čime se dobiva efektivni radijus traga $R = 1.65$ nm za ove parametre ozračavanja.

Izmjera struje za najveću dozu bila je dosta opterećena pogreškom zbog dugog vremena ozračavanja i fluktuirajuće struje snopa, te je iznos 10^{14} iona/ cm^2 procenjen kao donja granica. Na ovom mjestu treba spomenuti da je inače točnost kod određivanja doze procenjena na 10% upravo zbog načina izmjere na koju mogu utjecati nestabilnosti u radu ionskog izvora i drugih ionsko optičkih elemenata ubrzivačkog sustava. Inače se smatra da je točnost RBS/c izmjere ionskih tragova oko 10% ali uz precizniju izmjeru doze. Naravno da ovo utječe na izmjereni radijus ionskog traga, čiju grešku procenjujemo na najviše $\pm 20\%$, ali ne može utjecati na opaženu ovisnost praga za formiranje ionskog traga o kutu ozračavanja, odnosno opažanje da li ima tragova ili ne.



Slika 61. RBS/c spektri uzoraka ozračenih s 28 MeV jodom pod kutem od 1° u odnosu na okomicu na površinu. Razlike u spektrima uzrokovane su različitim primjenjenim dozama iona joda (10^{13} , 3×10^{13} , 10^{14} iona/ cm^2).

Prag za formiranje ionskih tragova određuje se iz RBS/c analize na način da se radi prilagodba eksperimentalnih podataka iz logaritamskog režima na jednadžbu (9a). Korištenjem semilogaritamske skale na R^2 - S_e grafu, iz nagiba pravca može se dobiti podatak o pragu S_{et} . Kako je radijus ionskog traga proizvedenog ionima joda energije 28 MeV vrlo mali, zaključujemo da se prag za formiranje traga nalazi u neposrednoj blizini. Obzirom da gornji postupak nije moguće provesti u eksperimentalnim uvjetima koji su nam bili na raspolaganju, u trećoj seriji mjerenja ozračeni su uzorci stroncij titanata s energijama 18, 23, 28 i 34 MeV s istom dozom (10^{13} iona/cm²) i pod istim kutem (1^0 u odnosu na okomicu). Rezultati RBS/c mjerenja prikazani su na slici 62, iz koje je vidljivo da ozračavanje s ionima joda energija 18 i 23 MeV ne uzrokuje formiranje ionskih tragova, dok je nakon ozračavanja s ionima joda energija 28 i 34 MeV primijećen udio amorfizirane faze, dakle došlo je do formiranja ionskih tragova. Dakle, za ove uvjete ozračavanja, prag za formiranje tragova nalazi se između 9 i 10.5 keV/nm. Primjetno je i kako veća energija, tj. veća zaustavna moć formira veći udio amorfne faze, iako je primjenjena ista doza. Razlog tome je veći radijus ionskog traga pri većoj zaustavnoj moći. Nažalost, ne možemo kvantificirati radijus ionskog traga nastalog nakon ozračavanja s 34 MeV ionima joda, jer je ozračen samo jedan uzorak.

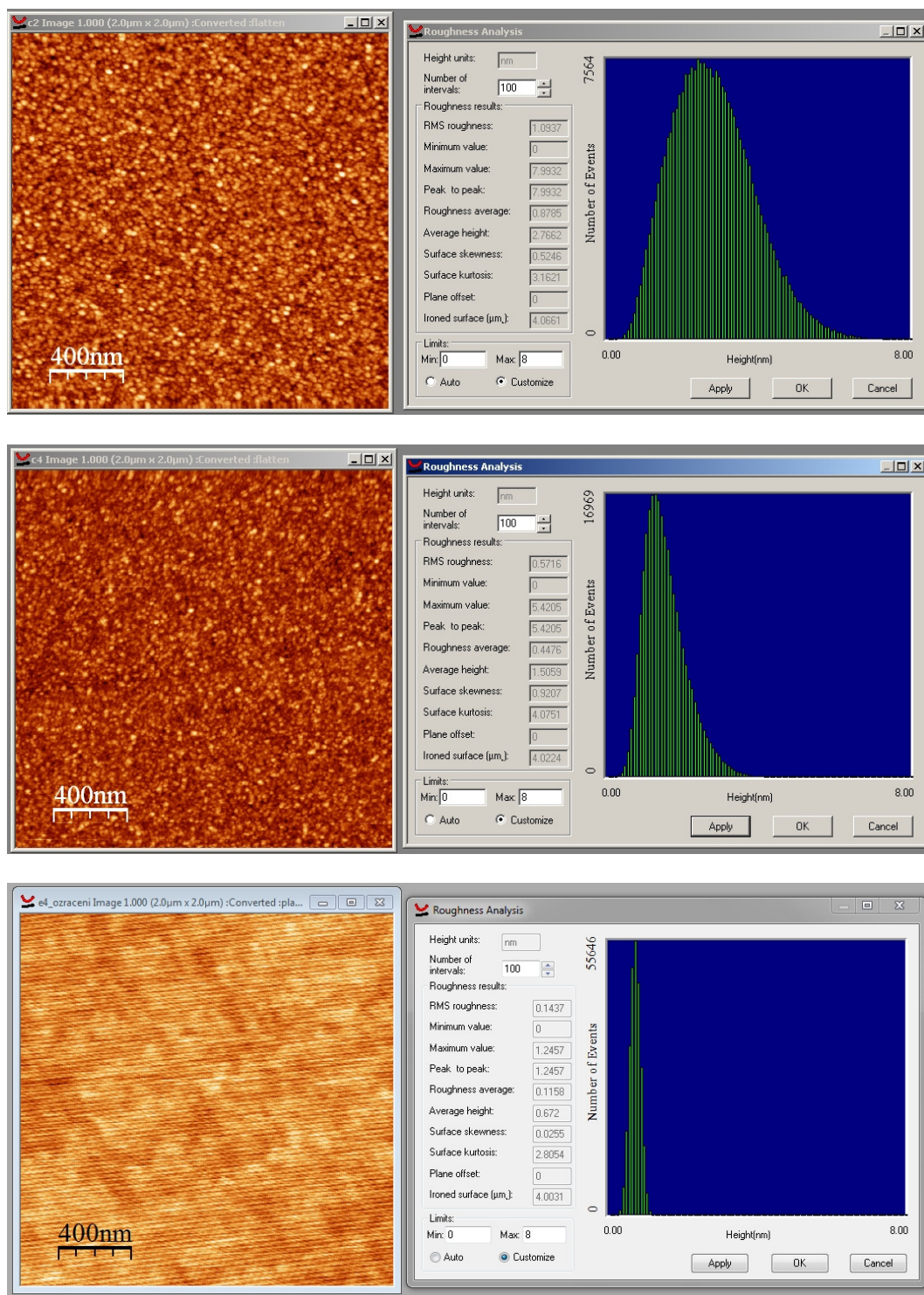


Slika 62. RBS/c spektri uzoraka $SrTiO_3$ ozračenih s ionima joda energija 18, 23, 28 i 34 MeV. Kut ozračavanja bio je 1^0 u odnosu na okomicu a doza 10^{13} iona/cm². Vidljiv je prag za formiranje ionskih tragova između 23 i 28 MeV, tj. između 9 i 10.5 keV/nm.

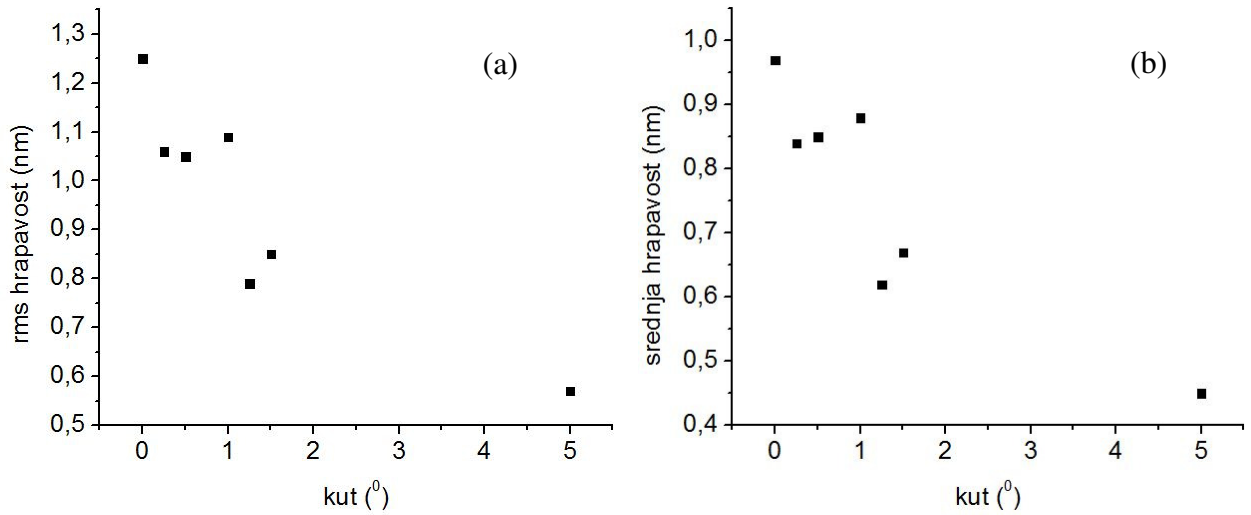
4.3. MJERENJE HRAPAVOSTI POVRŠINE POMOĆU AFM

Poznato je da ozračavanje brzim teškim ionima može uzrokovati formiranje nanobrdašaca na površini materijala koja se mogu opaziti pomoću AFM (slika 38). Prag za njihovo formiranje nije nužno isti kao za dubinske tragove opažene TEM metodom, što pokazuju primjeri CaF_2 [Khalifaoui 2005] i Al_2O_3 [Ramos 1998b], [Ramos 1998b], [Skuratov 2006]. Iz tog razloga, uzorci su ozračeni s ionima joda u smjeru okomitom na površinu u rasponu energija 18 – 28 MeV i u rasponu doza $10^{10} - 10^{13}$ iona/cm². Kako u ovom slučaju nabojno stanje projektila može imati bitan utjecaj na prag za formiranje površinskih tragova, postavljena je tanka folija od ugljika ($20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) ispred uzorka. Prolaskom kroz ~100 nm debelu foliju, ioni joda energije 28 MeV izgube oko 750 keV što rezultira i nešto smanjenom zaustavnom moći $S_e = 10.25 \text{ keV}/\text{nm}$ prilikom udara u površinu SrTiO_3 , ali je za određeni udio iona (~20%) postignuto ravnotežno nabojno stanje projektila $q = +16$ [Grande 2009]. Nekoliko uzoraka je oslikano s DI DimensionTM 3100 AFM uređajem u grupi Dr. Schleberger na Sveučilištu u Duisburgu, Njemačka. Na njima su primjećene promjene na površini koje značajno variraju i dimenzijama i brojem, te nažalost nije moguće dati jednoznačno objašnjenje rezultata. Razlog tome vidimo u raspodjeli nabojnih stanja između $q = 12+$ i $q = 19+$ za ione joda energije 28 MeV, te također u mogućnosti da je blizu praga vjerojatnost formiranja nanobrdašca bitno smanjena. Zbog navedenih razloga, rezultate ovog eksperimenta dalje ne analiziramo.

Pomoću AFM oslikani su također uzorci koji su bili korišteni u RBS/c analizi. Iako prilikom ozračavanja tih uzoraka nije korištena tanka folija radi postizanja ravnotežnog nabojnog stanja, uslijed mnogo veće primjenjene doze očekivali smo da će biti moguće primjetiti neke promjene na površini uzorka nastale ozračavanjem, te da će eventualno biti moguće povezati te promjene sa specifičnostima praga određenog RBS/c mjerenjima. Za oslikavanje korišten je AFM uređaj DI Nanoscope III koji se nalazi na Institutu Ruđer Bošković, u ambijentalnim uvjetima u tapkajućem modu. Slike su analizirane pomoću programa WSXM [Horacs 2007]. Primjećena je bitna razlika u hrapavosti površine kako je prikazano na slikama 63 - 66. Iako je vidljivo da je hrapavost površine prisutna i u uvjetima kada nema proizvodnje tragova u dubini uzorka (moguća korelacija sa površinskim vrhom u RBS/c spektrima indicira amorfizaciju površine), hrapavost je manja nego u uvjetima kada su ionski tragovi prisutni, stoga predstavlja dokaz da barem jednim dijelom elektronička zaustavna moć doprinosi opaženoj hrapavosti površine.



Slika 63. Razlika u hrapavosti površine uzoraka SrTiO_3 ozračenog s ionima joda energije 28 MeV i dozom 10^{13} iona/ cm^2 . Gornja slika prikazuje površinu nakon ozračavanja pod kutem od 1° u odnosu na okomicu, a srednja za kut ozračavanja 5° u odnosu na okomicu s pripadnim histogramima distribucije visina. Na najdoljnjoj slici prikazana je ravna neozračena površina.



Slika 64. Ovisnost hrapavosti površine o kutu ozračavanja za ione joda energije 28 MeV pri dozi od 10^{13} iona/cm²: a) rms hrapavost b) srednja hrapavost

Vrijednosti dobivene izmjerom hrapavosti površine za ostale uzorke ozračene pod različitim kutevima, a pri konstantnoj energiji od 28 MeV i dozi 10^{13} iona/cm², prikazane su na slici 64. Na slici 64a prikazana je RMS vrijednost hrapavosti:

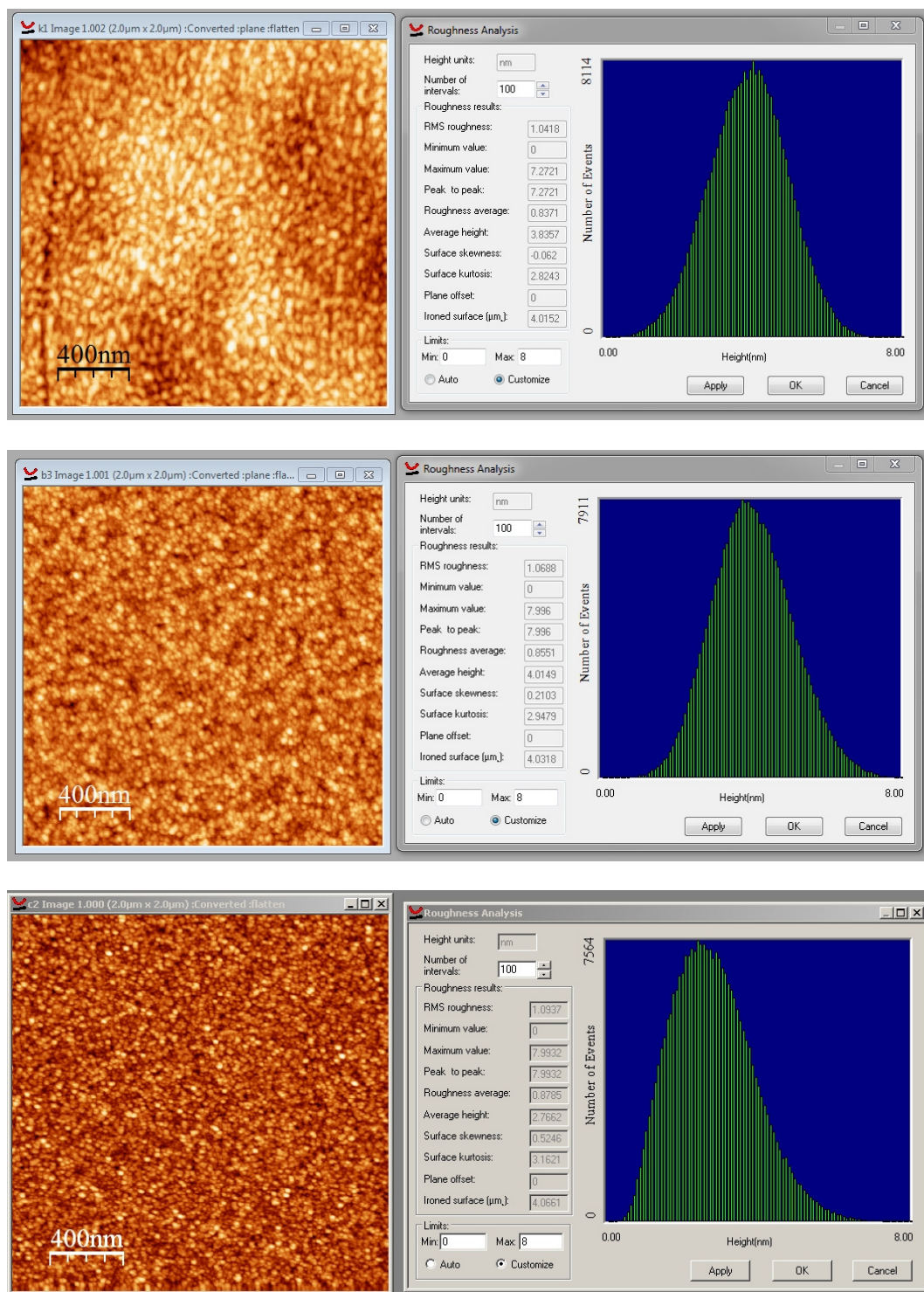
$$Z_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_0)^2}{N}} \quad (20)$$

gdje je Z_0 srednji iznos visine za danu površinu, a N broj točaka oslikane površine. Srednja vrijednost hrapavosti prikazana na slici 64b definira se kao:

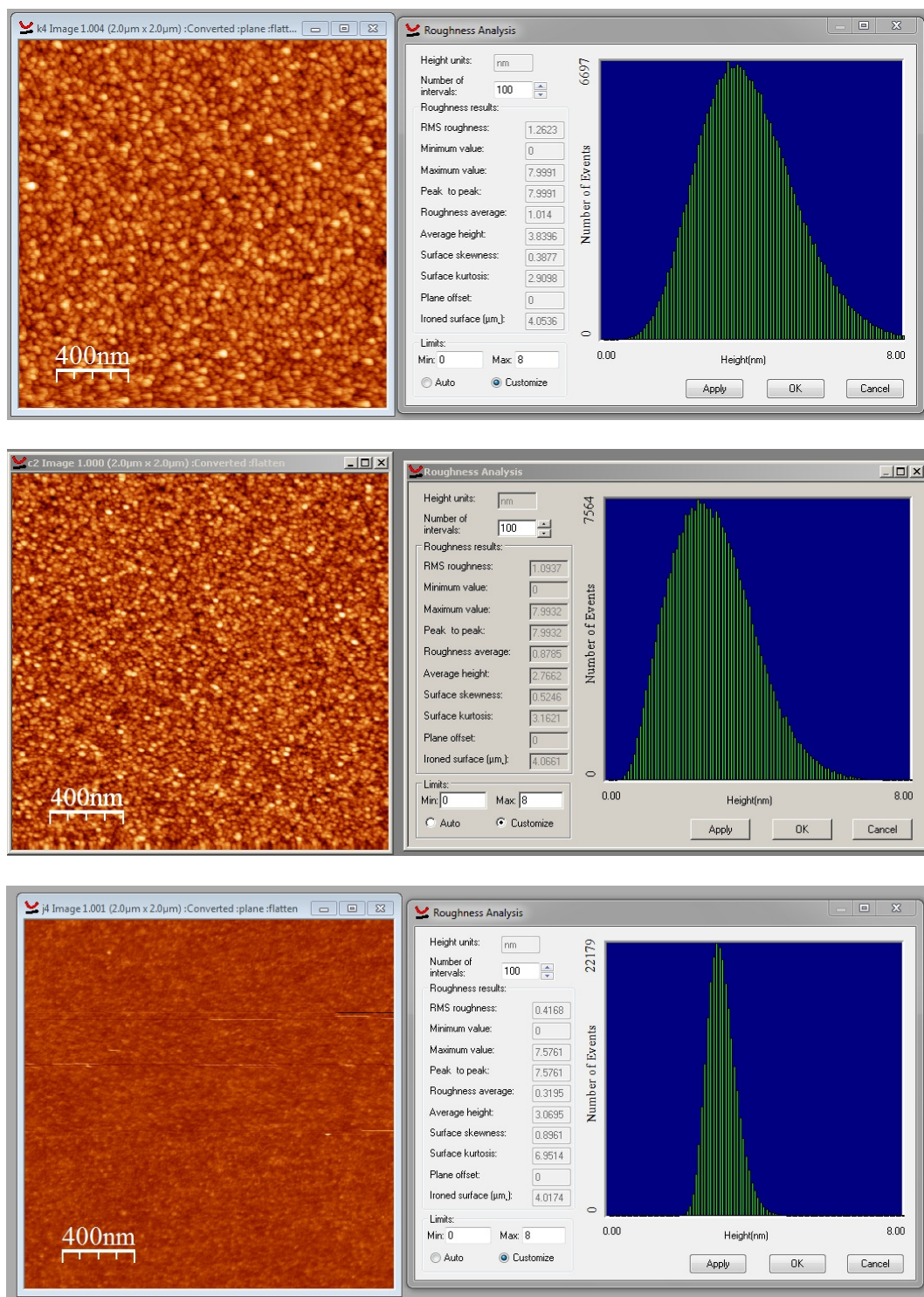
$$\langle Z \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N |Z_i - Z_0|}{N} \quad (21)$$

Vidljivo je da obje vrijednosti hrapavosti slijede zajedničku ovisnost o kutu. Od interesa je primjetiti da za kuteve ozračavanja oko 0° u odnosu na okomicu, nema smanjenja izmjerenih vrijednosti kao u slučaju RBS/c. To objašnjavamo činjenicom da su formirana nanobrdašća površinski fenomeni na koje efekt kanaliranja nema utjecaja.

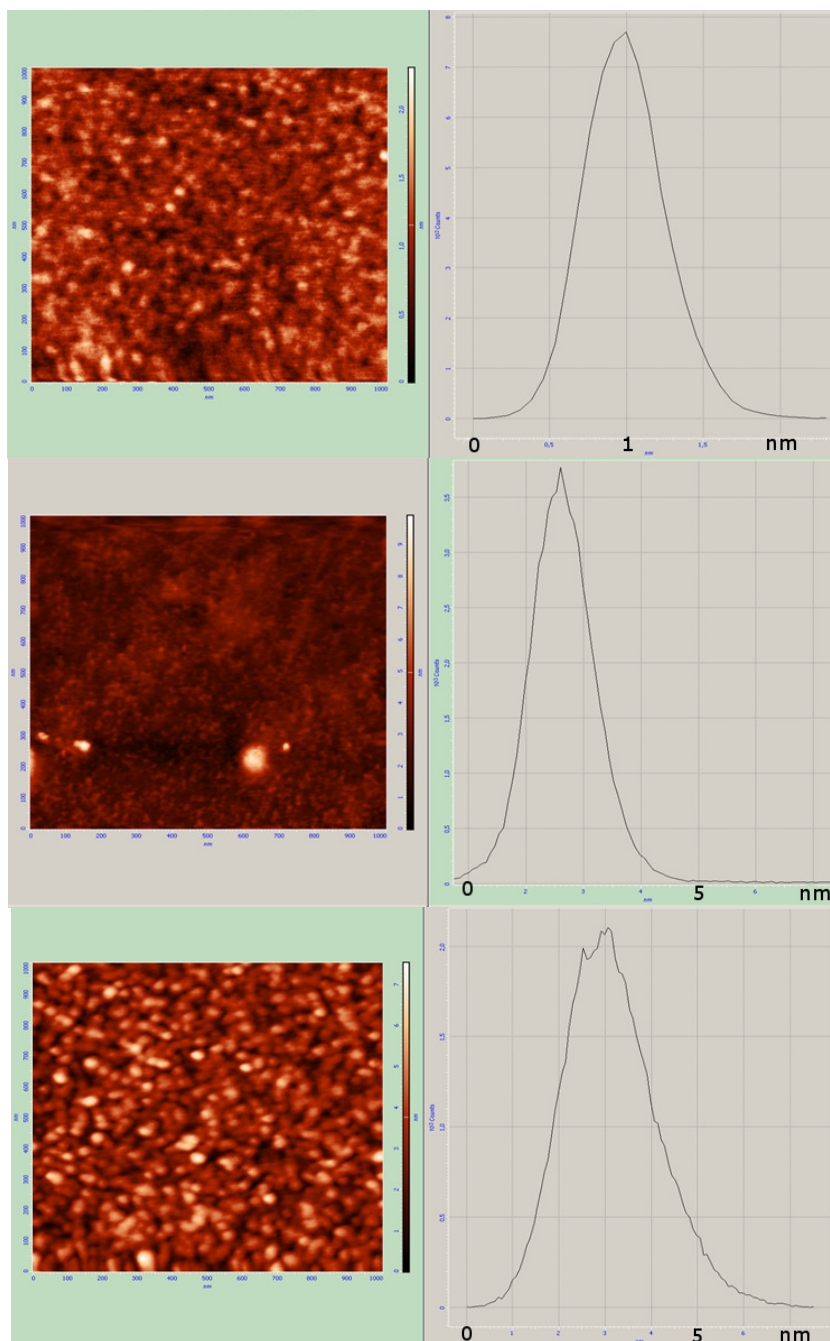
Na slici 65 prikazana je slaba ovisnost hrapavosti površine uzorka o dozi, a na slici 66 je prikazana ovisnost hrapavosti površine o energiji ionskog snopa. Vidljiva je mnogo manja hrapavost površine nakon ozračavanja s 23 MeV ionima joda nego nakon 28 ili 34 MeV.



Slika 65. Ovisnost hrapavosti površine o primjenjenoj dozi uzoraka SrTiO_3 . Gornja slika: 10^{14} iona/ cm^2 , sredina: 3×10^{13} iona/ cm^2 , dole: 10^{13} iona/ cm^2 . Energija iona joda 28 MeV, kut ozračavanja 1° u odnosu na okomicu.



Slika 66. Ovisnost hrapavosti površine o energiji ionskog snopa. Gore: 34 MeV, sredina: 28 MeV, dole: 23 MeV. Primjenjena doza 10^{13} iona/cm², kut ozračavanja 1° u odnosu na okomicu. Primjetna je mnogo manja hrapavost i uža distribucija visina za uzorak ozračen s 23 MeV ionima joda.



Slika 67. Oslikavanje površine ozračenog stroncij titanata pomoću AFM NT-MDT uređaja. Gore: 23 MeV, 10^{13} iona/cm², kut 1^0 (slika 66 dole), sredina: 28 MeV, 10^{13} iona/cm², kut 5^0 (slika 63 sredina), dole: 34 MeV, 10^{13} iona/cm², kut 1^0 (slika 66 gore).

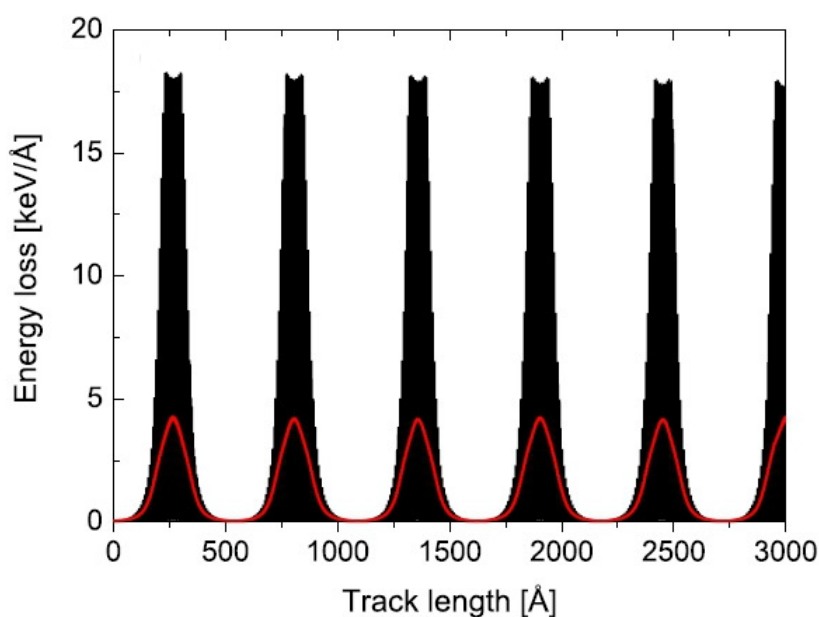
Dodatna mjerenja napravljena su na Institutu Jožef Štefan u Ljubljani u grupi Dr. Janeza Kovača koristeći AFM NT-MDT model Solver PRO u ambijentalnim uvjetima u tapkajućem modu. Iako su mnogi uzorci u to vrijeme iz nepoznatog razloga bili prekriveni slojem nečistoće, nekoliko uzoraka čije su površine prikazane na slici 67 smo uspješno oslikali. Usporedba širine histograma visinske razdiobe pokazuje vrlo dobro slaganje s prethodnim mjerenjima napravljenima na IRB.

Poglavlje V

OBRADA REZULTATA

5.1. ZAUSTAVNA MOĆ BRZOG TEŠKOG IONA U SrTiO_3

Prethodna istraživanja [Akcöltekin 2007], [Akcöltekin 2008], [Osmani 2008] ukazala su na vezu morfologije ionskog traga na površini SrTiO_3 s oscilirajućom zaustavnom moći brzog teškog iona uslijed prolaska kroz područja s različitom gustoćom elektronskog plina. Kako se može vidjeti na slici 68 za kut ozračavanja 0.4° , oscilatorna zaustavna moć ima periodičnost od 55 nm, a povezana je s konstantom rešetke kristala SrTiO_3 $d = 0.3905$ nm preko arctg kuta. Obzirom da zaustavna moć brzog teškog iona nije konstantna u promatranom području, jednačbe (9a) – (9c) nisu valjane, te je potrebno razviti drugačiji opis formiranja ionskog traga unutar ATSM.



Slika 68. Proračun zaustavne moći za 92 MeV ione joda koji prolaze pod kutem od $\Theta = 0.4^\circ$ u odnosu na (001) smjer [Akcöltekin08]. Crvena linija predstavlja pomični prosjek za izračunate vrijednosti s širinom usrednjenja od 10 nm.

Za realističniji opis depozicije kinetičke energije brzog teškog iona tijekom ozračavanja SrTiO₃ pod malim kutevima duž (001) smjera, opisanih u ovom radu, zaustavnu moć približno opisujemo Gausijanskim profilom s FWHM = 5 nm za kut ozračavanja $\theta = 1.3^\circ$. Ovakvo približenje je prihvatljivo jer FWHM prikazan na slici 68 iznosi ~30% perioda, što upravo odgovara 5 nm za periodičnost od $l = 17.2$ nm u slučaju ozračavanja pod kutem od 1.3° . Nadalje, približenje Gausijanskom funkcijom omogućava rješenje danog problema analitičkim putem. Ako se za smjer propagacije iona uzme os z , a $\overline{S_e}$ predstavlja srednju vrijednost zaustavne moći izračunate pomoću SRIM [Ziegler 2010], oscilirajuća zaustavna moć može se opisati kao:

$$S_e(z) = \frac{l\overline{S_e}}{b\sqrt{\pi}} e^{-\frac{z^2}{b^2}} \quad (23)$$

Gdje je $b = FWHM / (2\sqrt{\ln 2})$. Ovakav pristup je u skladu s uvjetom normalizacije, jer ne računajući doprinose susjednih vrhova imamo:

$$\int_{-l/2}^{+l/2} S_e(z) dz \cong \int_{-\infty}^{+\infty} S_e(z) dz = l\overline{S_e} \quad (24)$$

Razlog zašto se koristi SRIM a ne Lindhardov model (11) za izračun zaustavne moći jest u tome što pri energijama ~ 20 MeV dolazi do odstupanja ovog modela od točnijih SRIM izračuna za više od 20% [Osmani 2008]. Nadalje, treba uzeti u obzir i da samo interakcija s TiO₂ ravninom doprinosi formiranju nanotočke blizu praga, jer glavni doprinos zaustavnoj moći dolazi od interakcije s kisikovim valentnim elektronima kojih ima dvostruko više nego u SrO ravnini. Razlog vrlo malom doprinosu unutrašnjih elektrona zaustavnoj moći su vrlo rijetki prolazi iona pored jezgri atoma. Kako SRIM računa zaustavnu moć za amorfni sustav, a nas zanima samo komponenta od TiO₂ ravnine, vršimo korekciju S_e u (23) s faktorom 2/3. Razlog uvođenja tog faktora nalazimo u gore navedenoj dvostruko većoj koncentraciji valentnih kisikovih elektrona prisutnih u TiO₂ ravnini nego u SrO ravnini što rezultira i proporcionalnim udjelima u zaustavnoj moći [Osmani 2008].

5.2. PROŠIRENI ANALITIČKI MODEL TERMALNOG VALA

Da bi se opisao termalni val čiji je izvor oblika (23), potrebno je po analogiji s jednadžbama (7) – (9) razviti prošireni ATSM. Prvi korak je uvođenje opisa sfernog termalnog vala po uzoru na (7):

$$\Delta T(r, t) = \frac{Q}{(a(t)\sqrt{\pi})^3} e^{-\frac{r^2}{a^2(t)}} \quad (25)$$

Očuvanje energije po analogiji s (8) se također može lako provjeriti (prilog 2):

$$gE_e = \rho c Q \quad (26)$$

gdje gE_e predstavlja ukupnu energiju termalnog vala koja se povezuje s deponiranom energijom iona E unutar jednog perioda oscilacije zaustavne moći. $\overline{S_e}$ je srednja zaustavna moć izračunata pomoću programa SRIM [Ziegler2010], a l udaljenost između dva minimuma:

$$E_e = \overline{S_e} l, \quad l = d / \tan \Theta \quad (27)$$

gdje je $d = 0.3905$ nm parametar kristalne rešetke, a Θ kut ozračavanja u odnosu na smjer (001). Naravno da je ovakav opis u kojemu je sva deponirana energija koncentrirana u jednoj točki prejednostavan, ali može poslužiti i kao način za brzo izračunavanje graničnih vrijednosti praga. Rješenja ovako postavljenog modela sfernog termalnog vala su slijedeća (izvod prilog 2):

$$R^2 = a_0^2 \ln \frac{E_e}{E_{et}}, \quad 1 \leq \frac{E_e}{E_{et}} \leq e^{3/2} \quad (28a)$$

$$R^2 = \frac{3a_0^2}{2e} \left(\frac{E_e}{E_{et}} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad \frac{E_e}{E_{et}} \geq e^{3/2} \quad (28b)$$

$$E_{et} = \frac{\rho c (a_0 \sqrt{\pi})^3 \Delta T_m}{g} \quad (28c)$$

Treba uočiti da se prag za formiranje traga E_{et} izražava u keV, te da je logaritamski režim aktivan u mnogo većem rasponu vrijednosti E_e . Druga bitna razlika je ovisnost praga (28c) o kutu ozračavanja prema jednadžbi (27).

Uzimajući u obzir Gausijanski profil deponirane energije, rezultirajući termalni val bit će inicijalno elipsoidnog oblika, izdužen duž smjera gibanja iona, te će gustoća energije biti različita, što će rezultirati i različitom temperaturom unutar njega. Iz tog razloga, prag za formiranje ionskog traga u odnosu na (28c) bit će izmijenjen (prilog 3):

$$S_{et} = \frac{\rho c \pi a_0^2 \Delta T_m}{g} \frac{\sqrt{\pi(a^2 + b^2)}}{l} \quad (29)$$

Za karakterizaciju ionskih tragova formiranih ozračavanjem pod malim kutem u odnosu na kristalnu ravninu, dovoljno je znati radijus amorfne nanotočke o smjeru okomitom na putanju iona (28a), što bi npr. trebalo biti jednako dubini projektila na kraju površinskog ionskog traga oslikanog s AFM. Ukoliko je potrebno, da bi se opisao utjecaj površine kao reflektora fonona, uvodi se faktor 1/2 u jednadžbe (28c) odnosno (29) [Ronchi 1973].

5.3. OBRADA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA PROŠIRENIM ATSM

Radi jasnoće, dajemo pregled eksperimentalnih rezultata koji će biti korišteni u daljnjoj analizi proširenim ATSM:

1. Pomoću AFM mjerenja, prag za formiranje površinskih tragova S_{et} nastalih ozračavanjem ionima joda pod kutem od 1° u odnosu na površinu SrTiO_3 određen je između 5.3 i 7.2 keV/nm.
2. Pomoću AFM mjerenja praćena je evolucija dužine L površinskog ionskog traga o zaustavnoj moći (tablica 3). Rezultati su nadopunjeni s prethodnim rezultatima s GANIL gdje su uzorci ozračeni ionima ksenona pod kutem od 1° (slika 55). Pri tom je dužina tragova iona Xe korigirana za faktor 1.3 kolika je razlika u kutu ozračavanja. Rezultate ozračavanja sa 700 MeV ionima Xe (5.3 MeV/u) ne analiziramo jer se ne nalaze u režimu malih brzina. Zanimamo utjecaj razlike između iona joda i xenona na formiranje ionskog traga, kao i razlike u početnim nabojnim stanjima iona.
3. Pomoću RBS/c određen je prag za formiranje dubinskih tragova S_{et} nastalih ozračavanjem ionima joda pod kutem od 1° u odnosu na okomicu na površinu SrTiO_3 između 9 i 10.5 keV/nm. Pod tim uvjetima još nema utjecaja kanaliranja na formiranje ionskih tragova.
4. Pomoću RBS/c ionski tragovi nisu primjećeni nakon ozračavanja s ionima joda energije 28 MeV pod kutem od 5° i 1.5° u odnosu na okomicu na površinu SrTiO_3 , te je prag za formiranje ionskih tragova u ta dva slučaja iznad 10.5 keV/nm.
5. Obzirom je prag za formiranje dubinskih ionskih tragova vrlo visoko za naše uvjete ozračavanja, nismo bili u mogućnosti odrediti evoluciju dimenzije ionskih tragova kao u slučaju površinskih tragova opaženih pomoću AFM. Efektivni radijus traga $R = 1.65$ nm dobiven iz analize RBS/c spektara ne koristimo u analizi zbog neposredne blizinu praga.
6. Nadalje, hrapavost površine opažena pomoću AFM pokazuje sličnu ovisnost kao i RBS/c mjerenja, ali rezultate nije moguće kvantitativno interpretirati unutar ATSM, te se stoga ograničujemo samo na analizu RBS/c mjerenja.
7. TEM mjerenjem na uzorku ozračenom pod okomicom s ionima Xe energije 92 MeV i dozom 2×10^{13} iona/cm² dobiven je prag za potpunu amorfizaciju pri 11.7 keV/nm i prag za djelomičnu amorfizaciju pri 7.3 keV/nm. Međutim zbog nepoznavanja točnih uvjeta ozračavanja, te vrlo vjerojatno prisutnog kanaliranja iona, ovaj rezultat ne razmatramo.

U izračunima korišteni su slijedeći parametri SrTiO_3 :

Gustoća: 5.13 g/cm^3

Specifični toplinski kapacitet prema Dulong Petit: 0.68 J/gK

Temperatura tališta: $2050 \text{ }^\circ\text{C}$

Energetski procijep: 3.2 eV

Konstanta rešetke: 0.3905 nm

Treba spomenuti da postoji eksperimentalno određeni specifični toplinski kapacitet za SrTiO_3 [de Ligny 1996], čija prosječna vrijednost na temperaturnom rasponu od sobne temperature to temperature tališta iznosi 0.625 J/gK . Ipak, u izračunu koristimo Dulong-Petit visokotemperaturnu procjenu kako bi ostali usuglašeni s prethodnim ATSM izračunima te time izbjegli utjecaj na parametre modela.

Cilj slijedeće analize je ustanoviti koji parametri ATSM a_0 i g najbolje opisuju dobivene eksperimentalne podatke. Szenes je pokazao da su uvjeti termalnog vala u poluvodičima različiti nego u izolatorima [Szenes 2002a], [Szenes 2011b], točnije karakteristična širina termalnog vala a_0 ovisi o energetsom procjepu kako je prikazano na slici 20, a frakcija g u režimu malih brzina za poluvodiče iznosi $g = 0.205$. Međutim, u tim analizama ne postoje eksperimentalni podaci za poluvodiče širokog procjepa („wide bandgap semiconductors“) poput SrTiO_3 . Ovo predstavlja poteškoću za analizu jer se poznavanjem samo praga za formiranje ionskih tragova može prema (7) i (29) odrediti jedino omjer ova dva ATSM parametra, točnije a_0^2/g . Stoga se u analizi posebna pažnja posvećuje ovom omjeru odnosno graničnim vrijednostima $g = 0.4$ i $g = 0.205$. Parametar a_0 može se odrediti samostalno iz evolucije ionskog traga o zaustavnoj moći u logaritamskom režimu, za što imamo podatke iz AFM mjerenja tragova formiranih ozračavanjem pod malim kutem.

Temeljem postavki danih u poglavljima 5.1 i 5.2, analiziramo dobivene eksperimentalne rezultate te određujemo granične vrijednosti ATSM parametara a_0 i g :

1. 28 MeV I ($S_e = 10.5$ keV/nm), ozračeno pod kutem od 5^0 u odnosu na okomicu: nisu primjećeni tragovi s RBS/c. Za tako veliki kut ozračavanja možemo primjeniti jednadžbu (9c) te dobijemo $a_0^2/g \geq 75 \text{ nm}^2$. Ovo je bitno veće od $a_0^2/g = 50 \text{ nm}^2$ što je svojstveno izolatorima. Granična rješenja su:

$$(a_0 \geq 5.5 \text{ nm}, g = 0.4) \text{ i } (a_0 \geq 3.9 \text{ nm}, g = 0.205)$$

2. 28 MeV I ($S_e = 10.5$ keV/nm), ozračeno pod kutem od 1^0 u odnosu na okomicu: primjećeni su tragovi s RBS/c. Primjenom jednadžbe (29), uzevši u obzir doprinos zaustavnoj moći samo od TiO_2 ravnine, dobijemo dva granična rješenja:

$$(a_0 \leq 6 \text{ nm}, g = 0.4, a_0^2/g \leq 90 \text{ nm}^2) \text{ i } (a_0 \leq 4.8 \text{ nm}, g = 0.205, a_0^2/g \leq 112.4 \text{ nm}^2)$$

3. 28 MeV I ($S_e = 10.5$ keV/nm), ozračeno pod kutem od 1.5^0 u odnosu na okomicu: nisu primjećeni tragovi s RBS/c. Primjenom jednadžbe (29), uzevši u obzir doprinos zaustavnoj moći samo od TiO_2 ravnine, dobijemo dva granična rješenja:

$$(a_0 \geq 5.3 \text{ nm}, g = 0.4, a_0^2/g \geq 70.2 \text{ nm}^2) \text{ i } (a_0 \geq 3.9 \text{ nm}, g = 0.205, a_0^2/g \geq 82 \text{ nm}^2)$$

4. 23 MeV I ($S_e = 9$ keV/nm), ozračeno pod kutem od 1^0 u odnosu na okomicu: nisu primjećeni tragovi s RBS/c. Primjenom jednadžbe (29), uzevši u obzir doprinos zaustavnoj moći samo od TiO_2 ravnine, dobijemo dva granična rješenja:

$$(a_0 \geq 5.6 \text{ nm}, g = 0.4, a_0^2/g \geq 78.4 \text{ nm}^2) \text{ i } (a_0 \geq 4.4 \text{ nm}, g = 0.205, a_0^2/g \geq 94.4 \text{ nm}^2)$$

5. 18 MeV I ($S_e = 7.2$ keV/nm), ozračeno pod kutem od 1.3^0 u odnosu na površinu: primjećeni su tragovi s AFM. Primjenom jednadžbe (29), uzevši u obzir doprinos zaustavnoj moći samo od TiO_2 ravnine, te doprinos površine kao reflektora toka topline, dobijemo dva granična rješenja:

$$(a_0 \leq 6.2 \text{ nm}, g = 0.4, a_0^2/g \leq 96 \text{ nm}^2) \text{ i } (a_0 \leq 4.9 \text{ nm}, g = 0.205, a_0^2/g \leq 118 \text{ nm}^2)$$

6. 13 MeV I ($S_e = 5.3$ keV/nm), ozračeno pod kutem od 1.3^0 u odnosu na površinu: nisu primjećeni tragovi s AFM. Primjenom jednadžbe (29), uzevši u obzir doprinos zaustavnoj moći samo od TiO_2 ravnine, te doprinos površine kao reflektora toka topline, dobijemo dva granična rješenja:

$$(a_0 \geq 5.6 \text{ nm}, g = 0.4, a_0^2/g \geq 78,4 \text{ nm}^2) \text{ i } (a_0 \geq 4.4 \text{ nm}, g = 0.205, a_0^2/g \geq 90 \text{ nm}^2)$$

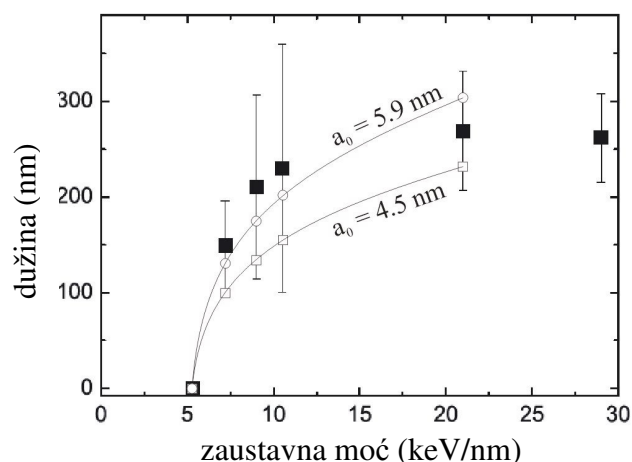
Zadnji rezultat (neopažanje tragova s AFM nakon ozračavanja s 13 MeV ionima joda pod malim kutem u odnosu na površinu) se ipak ne može pouzdano uzeti kao donja granica praga jer je u toj geometriji moguće da visokoenergetski primarni elektroni generirani prolaskom brzog teškog iona budu izbačeni iz materijala. Na taj način, primarni elektroni mogu odnijeti dio energije, odnosno moguće da nije sva energija deponirana u materijalu, što vodi na povećanje praga za formiranje ionskih tragova. Ipak temeljem procjena 1), 3) i 4) doljnja granica ATSM parametara ostaje na snazi.

Važno je primjetiti da mjerenja s dvije bitno različite metode daju konzistentne rezultate. Rezultati razmatranja 1) – 5) mogu se sažeti u slijedeći zaključak, gdje su u zagradi dane granične vrijednosti ATSM parametara:

$$70 \text{ nm}^2 \leq a_0^2/g \leq 120 \text{ nm}^2, (5.5 \text{ nm} \leq a_0 \leq 6.2 \text{ nm}, g=0.4) \text{ i } (3.9 \text{ nm} \leq a_0 \leq 4.9 \text{ nm}, g=0.205)$$

Na ovome mjestu treba također spomenuti i mogućnost planarnog kaniranja iona joda. Kritični kut za ovakvu vrstu kaniranja je tipično 2 – 4 puta manji od kuta aksijalnog kaniranja, te je također zaustavna moć projektila bitno manje umanjena, što procjenjujemo na $15\% \pm 5\%$. Obzirom na nepouzdanost pozicioniranja uzorka, kao i divergenciju samog snopa, planarno kaniranje spominjemo samo kao mogućnost koja bi mogla umanjiti omjer ATSM parametara a_0^2/g za $\sim 15\%$.

Evidentno je da rezultati ukazuju na izmjenjene uvjete u termalnom valu u odnosu na izolatore. Kako bi odredili jednoznačno parametar a_0 , pristupamo analizi evolucije ionskog traga o zaustavnoj moći dobivenoj pomoću AFM mjerenja (slika 69). Koristeći linearnu prilagodbu za sve točke osim za 29 keV/nm koja pripada režimu velikih brzina, dobivena je vrijednost $a_0 = 5.9 \text{ nm}$, dok korištenjem $a_0 = 4.5 \text{ nm}$ nije moguće opisati dobivene rezultate.



Slika 69. Usporedba ATSM računa s dužinama ionskih tragova za dva različita parametra a_0 .

Dobivenu vrijednost $a_0 = 5.9$ nm se treba razumijeti kao donju vrijednost jer je u linearnoj prilagodbi na semilogaritamskoj skali zahtijevano da je presjecište na 5.2 keV/nm jer za tu vrijednost nisu opaženi tragovi. Međutim, ova analiza evolucije dužine ionskog traga ima svoje slabosti. Osim gore navedenog problema s disipacijom energije putem primarnih elektrona koji napuštaju površinu materijala, činjenica je da su eksperimentalni podaci (slika 69) dobiveni iz dva različita eksperimenta, te da za 21 keV/nm točku nisu u potpunosti poznate okolnosti ozračavanja (divergencija snopa, točnost pozicioniranja uzorka i slično). Nadalje, 21 keV/nm ozračavanje vršeno je pod kutem 1° te je prikazana prosječna dužina tragova umanjena za faktor 1.3 kolika je i bila razlika među kutevima ozračavanja. Međutim, prag za formiranje tragova ovisi o kutu ozračavanja tako da bi dužina tragova na 21 keV/nm trebala biti čak i nešto kraća. Nadalje, prilagodba je rađena za srednje vrijednosti dužina ionskih tragova. Ipak, na slici 56 vidljivo da je distribucija dužina tragova asimetrična. Ukoliko je divergencija snopa razlog tako asimetričnoj raspodjeli, onda bi položaj maksimuma distribucije bio relevantnija veličina. U tom slučaju, dužine ionskih tragova prikazane na slici 69 bile bi 20 – 30 nm kraće, što bi rezultiralo manjim smanjenjem parametra a_0 .

Zbog svega navedenog, evoluciju dužine ionskog traga o zaustavnoj moći i danu prilagodbu kako je pokazano na slici 69 nije moguće upotrijebiti kao dokaz već jedino kao indiciju da je formiranje traga u SrTiO₃ najvjerojatnije opisano s parametrima $a_0 = 5.9 \pm 0.4$ nm i $g = 0.4$. Daljnja istraživanja, posebno RBS/c mjerenja uzoraka ozračenih s ionima viših energija, mogla bi dati odgovor na ovo otvoreno pitanje, čija važnost se ogleda u tumačenju efekta brzine u poluvodičima koje je nedavno dao Szenes [Szenes 2011b]. Radi se o sljedećem: varijacija faktora g , odnosno efekt brzine u ATSM nema uzrok u smanjenoj gustoći deponirane energije pri ozračavanju s ionima u režimu visokih brzina, kako je to slučaj s ITSM. Naprotiv, ovaj efekt odražava fizikalnu dinamiku procesa formiranja ionskog traga. U poluvodičima, $g = 0.205$ u režimu malih brzina i $g = 0.17$ u režimu velikih brzina odražava prisutnost samo termalnog vala, dok $g = 0.4$ u izolatorima pri malim brzinama ukazuje na doprinos netermalnih procesa poput predložene Coulombske eksplozije.

S druge strane, parametar a_0 odražava udaljenost na koju se širi elektronsko pobuđenje i određen je samo energetske procjepom materijala, te ne ovisi o energiji iona. Prema slici 20, sa znanim energetske procjepom SrTiO₃ $E_g = 3.2$ eV, može se procijeniti $a_0 = 8$ nm, što je čak i dosta više od ovdje dobivene vrijednosti koja je bliže 6 nm. Ako se prihvati da su ionski tragovi u SrTiO₃ uistinu opisani s $a_0 = 5.9$ nm i $g = 0.4$, onda je interpretacija fizikalnih procesa jasna: postoji doprinos Coulombske eksplozije, a elektronsko pobuđenje se širi dalje nego kod tipičnih izolatora, u skladu s očekivanom ovisnosti a_0 o energetske procjepu. S druge strane, ako se pretpostavi reducirana vrijednost $g = 0.205$ što indicira čisti termalni val, onda je parametar $a_0 = 4.4 \pm 0.5$ nm

praktički identičan vrijednosti za izolatore. Očigledno, potrebno je napraviti dodatna mjerenja poput spomenutih RBS/c mjerenja uzoraka ozračenih s višim energijama, kako bi se sasvim pouzdano odredili parametri ATSM za SrTiO_3 te time dobili odgovor na pitanje koji su fizikalni procesi prisutni tijekom formiranja ionskog traga. Moguća alternativa je proučavanje tragova iona visokog nabojnog stanja pomoću proširenog ATSM kako će biti prikazano u slijedećem poglavlju.

Spomenimo na kraju da ovisnost praga za formiranje tragova o kutu ozračavanja u odnosu na kristalografske osi povezujemo s morfologijom ionskog traga, koja je također diskontinuirana kao i kod površinskih tragova. Analiza RBS/c spektara, točnije određivanje udjela snopa koji se direktno raspršuje na defektima, ne bi pokazala ovakve varijacije ukoliko bi tragovi imali cilindrični oblik. Štoviše, čak i diskontinuirani tragovi koji se inače mogu opaziti u drugim materijalima blizu praga a koji nastaju uslijed fluktuacija nabojnog stanja projektila ne bi mogli objasniti ovakav rezultat, te je stoga on dokaz da je i u dubini materijala morfologija tragova diskontinuirana, uzrokovana varijacijama u elektronskoj gustoći duž putanje iona. Daljnja, precizna istraživanja tragova blizu praga bi mogla dati dodatne eksperimentalne podatke o fluktuacijama nabojnog stanja projektila.

Poglavlje VI

TRAGOVI IONA VISOKOG NABOJNOG STANJA

Kako je prikazano u prethodnom poglavlju, uvjeti termalnog vala u SrTiO_3 su izmjenjeni u odnosu na druge izolatore. Iz dostupnih eksperimentalnih podataka ipak nije bilo moguće potpuno pouzdano odrediti parametre ATSM a_0 i g . Najvjerojatnije vrijednosti dobivene analizom provedenom u poglavlju V iznose ($a_0 = 5.9 \text{ nm}$, $g = 0.4$), ali nije moguće u potpunosti isključiti niti drugi par vrijednosti ($a_0 = 4.4 \text{ nm}$, $g = 0.205$). Interesantno je da se vrijednosti drugog para parametara mogu interpretirati kao čisti termalni val ($g = 0.205$) u izolatoru. S druge strane, vrijednosti prvog para parametara ukazuju na doprinos Coulombske eksplozije ($g = 0.4$) u poluvodiču širokog energetskeg procjepa ($a_0 = 5.9 \text{ nm}$) [Szenes 2011b]. Evolucija dužine površinskog ionskog traga također ukazuje na ovaj scenario, iako su istaknute poteškoće na koje ova analiza nailazi. Dakle, sa velikom vjerojatnošću se može reći da je termalni val u SrTiO_3 opisan s ($a_0 = 5.9 \text{ nm}$, $g = 0.4$) ali ipak bez isključivanja druge mogućnosti ($a_0 = 4.4 \text{ nm}$, $g = 0.205$).

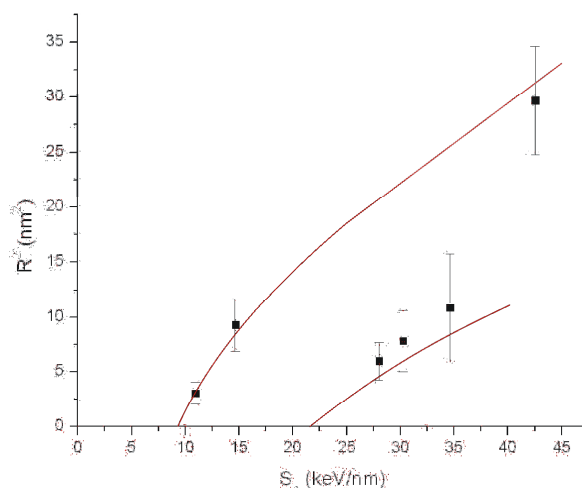
Iz tog razloga, u ovom poglavlju analizirat će se tragovi iona visokog nabojnog stanja („highly charged ion“, HCI) objavljenih ranije u literaturi kako bi se pokušao odrediti parametar a_0 koji prema ATSM ovisi samo o materijalu, a ne i vrsti ozračavanja. Motivaciju za ovaj pristup nalazimo u nedavno demonstriranoj primjeni ITSM u opisu tragova HCI na površini CaF_2 [El-Said 2007], [Lemell 2007], [El-Said 2008]. Iako je mehanizam depozicije energije HCI u materijal bitno drugačiji nego u slučaju SHI, u oba slučaja dolazi do intenzivnog pobuđenja elektronskog podsustava materijala što rezultira termalnim valom i mogućom formacijom ionskog traga.

Trenutačno ne postoji niti jedan rad u kojem su tragovi HCI opisani s ATSM, te je nepoznato kolika bi vrijednost parametra g trebala biti. Zbog slične, ali ujedno i bitno različite interakcije HCI s površinom materijala, moguće je da parametar g odstupa od vrijednosti $g = 0.4/0.17$ svojstvenih tragovima SHI. A priori, parametar g se jedino može ograničiti na interval $[0,1]$ zbog zakona o očuvanju energije. Stoga, potrebno je prvo ustanoviti svojstvene vrijednosti parametra g analizom tragova HCI na izolatorskim materijalima za koje je poznato da je $a_0 = 4.5 \text{ nm}$, te tek nakon toga pokušati odrediti parametar a_0 u slučaju SrTiO_3 .

6.1. IONSKI TRAGOVI U CaF_2

Postoji nekoliko različitih modela koji opisuju interakciju HCI s površinom materijala [Aumayr 2008], [Facsco 2009], [Aumayr 2011], a nedavno je primjenjen i ITSM izračun za opis pragova za formiranje tragova HCI u CaF_2 [El-Said 2007], [Lemell 2007], [El-Said 2008]. Međutim, CaF_2 je neamorfizibilan materijal te je za točno razumijevanje i interpretaciju eksperimentalnih rezultata prvo potrebno razmotriti ponašanje ovog materijala prilikom ozračavanja sa SHI. Snažna ionska veza spriječava amorfizaciju materijala, te se oštećenje uzrokovano prolaskom SHI sastoji od točkastih defekata i kompleksnijih grozdova defekata [Shwartz 2003], [Shwartz 2005]. Mjerenja pomoću TEM pokazala su da se jezgra traga formirana nakon ozračavanja s klaster [Jensen 1998] i monoatomskim SHI [Khalfaoui 2005] sastoji od anionskih šupljina usmjerenih duž putanje iona, što se može smatrati i kao kalcijeve inkluzije u fluoritnoj rešetci [Jensen 1998]. Ova opažanja potvrđena su s nekontaktnim AFM u „eddy current mode“ koja su pokazala izraženu elektromagnetsku interakciju između magnetnog šiljka AFM i površinskih ionskih tragova [Roll 2008].

Analiza tragova klaster iona provedena od strane Szenesa [Szenes 2000] bazirana je na TEM mjerenjima dijametara ionskih tragova u radu Jensena [Jensen 1998]. Glavni rezultati ove analize su prag za formiranje ionskog traga $S_{et} = 9.5 \text{ keV/nm}$, uz ATSM parametre $a_0 = 4.5 \text{ nm}$ i $g = 0.18$. Iznenadujuće mala vrijednost parametra g , koja je numerički jednaka vrijednosti parametra za režim velikih brzina, navela je Szenesa da predloži nepostojanje efekta brzine u ovom materijalu [Szenes 2000]. Isti autor predložio je ozračavanje s ionima velikih brzina poput 10 MeV/u Pb kako bi se provjerilo postojanje ovog efekta, jer bi u njegovoj odsutnosti proizvedeni trag bio radijusa 4.8 nm . Kasniji eksperimentalni podaci [Khalfaoui 2005] pokazali su ipak prisustvo ovog efekta jer su TEM mjerenja pokazala da tragovi 10.4 MeV/u ioni Bi imaju radijus od samo 2.45 nm . Stoga, male dimenzije ionskih tragova u CaF_2 se ne mogu pripisati odsustvu efekta brzine (slika 70).



Slika 70. Ovisnost kvadrata radijusa ionskog traga u CaF_2 o zaustavnoj moći brzih teških iona. Eksperimentalni podaci preuzeti iz [Jensen 1998] i [Khalfaoui 2005], a linije predstavljaju ATSM izračun s parametrima navedenima u tekstu, uz sublimaciju kao kriterij za formiranje traga.

Male dimenzije ionskih tragova u CaF_2 unutar ITSM izračuna opravdana je na drugi način: kriterij za formiranje ionskih tragova u neamorfizirajućim materijalima se povezuje sa sublimacijom [Toulemonde 2000] umjesto taljenjem (slika 10). Ovaj kriterij bazira se na opažanju rupa umjesto amorfnog ionskog traga nakon ozračavanja SnO_2 [Hemon 1997]. Nadalje, u kasnijim istraživanjima određen je prag $S_{et} = 5$ keV/nm za profilometrijska mjerenja [Boccanfuso 2002] i opažanja nanobrdašaca pomoću AFM tehnike [Khalfaoui 2005]. Ova vrijednost je vrlo blizu $S_{et} = 5.3$ keV/nm koja se dobije iz omjera temperature taljenja i sublimacije te praga dobivenog iz TEM mjerenja. Također, 100% efikasnost proizvodnje nanobrdašaca te izražena korelacija između njihove visine i dijametra opažena je iznad 13 keV/nm [Khalfaoui 2005] te može biti povezana s početkom linearnog režima. Szenes je već ranije istražio ovu mogućnost kada je analizirao formiranje nanobrdašaca na tinjcu [Szenes 2002e]. U linearnom režimu termalni val traje duže jer se rastopljena materija prvo širi, te se time omogućuje nanobrdašcu više vremena za rast. U slučaju tinjca, Szenes je prag za stvaranje nanobrdašca povezao s početkom linearnog režima, dok je u slučaju CaF_2 primjećeno smanjenje efikasnosti proizvodnje nanobrdašaca. Dakle, prag za formiranje nanobrdašca u CaF_2 $S_{et} = 5 \pm 1$ keV/nm [Khalfaoui 2005] povezujemo s taljenjem materijala, a prag za opažanje tragova pomoću TEM sa sublimacijom materijala, pri čemu se pokazuje da je $g = 0.34 \pm 0.08$. Ova vrijednost je manja od uobičajene $g = 0.4$ za 15% ali treba primjetiti da je CaF_2 jedini material iz grupe halogenih spojeva koje je Szenes analizirao, te ne ulazimo u razloge ovog smanjenja.

Eksperimentalno određeni pragovi za formiranje nanobrdasica na površini CaF_2 uslijed ozračavanja s HCI su 14 keV i 50 keV [El-Said 2007], [Lemell 2007] (slika 17). Prvi prag odgovara pragu za formiranje traga, dok je drugi prag povezan s režimom u kojem je mnogo izraženija evolucija dijametra ionskog traga. Utjecaj kinetičke energije HCI se obično zanemaruje, ali su kasniji eksperimenti sa sporim HCI utjecali na korekciju prvog praga na 12 keV [El-Said 2008]. U ITSM računima, ova dva praga povezana su s taljenjem i sublimacijom uslijed udara HCI u površinu materijala, koristeći isti ITSM parametar kao i za opis tragova SHI.

Analiza tragova HCI pomoću ATSM može se provesti koristeći formalizam sfernog termalnog vala razvijen u poglavlju 5.2, uzevši u obzir površinu kao reflektor toka topline. Zamjenom E_e s E_p , gdje je E_p potencijalna energija HCI, prag prema (28c) se može pisati:

$$E_{pt} = \frac{\rho c \left(a_0 \sqrt{\pi} \right)^3 \Delta T_m}{2g} \quad (30)$$

Da bi imali slaganje s pragom na 12 keV, koristeći $a_0 = 4.5$ nm dobije se $g = 0.57$. Ova vrijednost može biti zapravo još i veća jer za razliku od SHI, HCI ne deponira svu potencijalnu energiju u materijal, nego postoje različiti kanali kojima se energija može disipirati. Za razliku od ITSM, unutar ATSM latentna toplina ne ulazi u račun, te se stoga drugi prag ne može povezati s sublimacijom materijala jer bi se u tom slučaju drugi prag pojavio već na 21.5 keV. Kako je logaritamski režim aktivan u mnogo većem rasponu energija (28) nego u slučaju tragova SHI, alternativnu interpretaciju pojave drugog praga nalazimo u početku linearnog režima. Ako uzmemo 12 keV kao prvi prag, onda je početak linearnog režima na 54 keV, što bi moglo biti objašnjenje pojave drugog praga. Očigledno je da prijenos ITSM i ATSM formalizma na opis tragova HCI može ne samo omogućiti njihov opis, nego može poslužiti i kao novo područje ispitivanja valjanosti ovih modela.

6.2. DIFERENCIJACIJA FAKTORA g

Pokazali smo da se razlike u interakciji HCI i SHI s materijalom odražavaju kroz parametar g . Razlike u vrijednostima mogu biti velike, te nadalje koristimo oznake g^{SHI} i g^{HCI} kako bismo ih razlikovali. Treba također uočiti i razliku u načinu depozicije energije iona u materijal: dok SHI deponira svu svoju kinetičku energiju tijekom prolaska kroz materijal, u slučaju HCI nezanemariv dio njegove potencijalne energije može biti disipiran, tj. ne biti deponiran u materijalu. Kako se termalni val formira samo od jednog dijela deponirane energije, faktor g moramo raspisati kao produkt dva zasebna faktora:

$$g = g_1 \cdot g_2 \quad (31)$$

gdje g_1 predstavlja udio početne potencijalne energije HCI (odnosno zaustavne moći SHI) deponirane u materijalu, a g_2 predstavlja udio deponirane energije koja se transformira u energiju termalnog vala. Očigledno za SHI vrijedi ($g_1 = 1$, $g = g_2$), ali za HCI $g_1 \leq 1$, dok je iznos g_2 trenutačno praktički nepoznat.

Postoje dva načina da se odredi frakcija g_1 za HCI: prvi način je da se mjeri direktno energija zadržana u materijalu, a drugi način je izmjera disipirane energije tijekom interakcije HCI s površinom materijala. Iako je proces neutralizacije HCI prilikom interakcije s površinom vrlo složen [El-Said 2007], [Lemell 2007], općeprihvaćeno mišljenje je da velika većina energije ostaje deponirana unutar materijala [Facsko 2009], [El-Said 2008]. Procjena je da je udio disipirane energije oko ~10% početne potencijalne energije HCI [Schenkel 1999], [Kost 2007], dok radijativni kanal disipacije energije postaje važan za vrlo visoka nabojna stanja, npr. iznad $E_p = 50$ keV za ione joda [Watanabe 2006].

Mjerenja zadržane energije su manje određena. Samo 35% - 40% početne potencijalne energije HCI je izmjereno u silicijskom detektoru nakon udara Au^{69+} i Xe^{52+} [Schenkel 1999]. Međutim, ovaj rezultat predstavlja samo donju procjenu jer je moguće da je bitan udio deponirane energije zadržan u neosjetljivom površinskom sloju detektora. U novijim kalorimetrijskim mjerenjima, koristeći ione argona s potencijalnom energijom do 1 keV (nabojno stanje $\leq 10+$), izmjereno je $(80 \pm 10)\%$ kao udio deponirane energije [Kost 2007], ali eksperimentalnih podataka za viša nabojna stanja trenutačno nema. Stoga, oslanjamo se na konzervativne procjene zadržane potencijalne energije HCI unutar materijala, tj. frakcije g_1 dane u literaturi: $(50 \pm 20)\%$ [El-Said 2007], ~75% [El-Said2008], $(80 \pm 10)\%$ [Facsko 2009]. Iz ovoga proizlazi da je frakcija g_2 za tragove HCI u CaF_2 po iznosu još i veća od $g = 0.57$, te je moguće da se njena vrijednost približava 1; bitno različito od $g_2 = 0.4$ svojstvenih za SHI.

6.3. ANALIZA PRAGA TRAGOVA HCl U RAZLIČITIM MATERIJALIMA

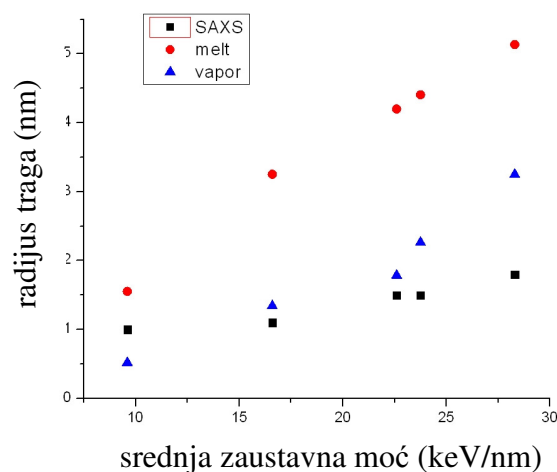
Kako je pokazano u poglavlju 6.1, frakcija $g = 0.57$ određena je iz usklađivanja ATSM računa s eksperimentalno određenim pragom za formiranje traga HCl. Po uzoru na prethodne ATSM analize tragova SHI, proširujemo analizu tragova HCl opaženih sa SPM tehnikama na druge materijale, koristeći uglavnom eksperimentalne podatke prikupljene u nedavnom preglednom radu [Aumayr 2011]. Usporedbom eksperimentalno određenih vrijednosti pragova za formiranje površinskih tragova HCl s ATSM izračunom (u tablici 4 prikazani su termodinamički parametri analiziranih materijala), bit će ustanovljene vrijednosti g^{HCl} za različite materijale. Ukoliko se pokaže određena pravilnost u ovako određenim vrijednostima g^{HCl} , primjenjivost ATSM na opis tragova HCl bit će opravdana, te će biti moguće identificirati raspon energija u kojima bi se mogli naći pragovi još neistraženih materijala.

Materijal	Gustoća g/cm^3	Temperatura tališta $^{\circ}\text{C}$	Spec. toplinski kapacitet J/gK
CaF_2	3.18	1420	0.96
LiF	2.64	845	1.92
BaF_2	4.89	1368	0.43
KBr	2.75	734	0.42
SiO_2 kvarc	2.65	1700	1.25
Al_2O_3	3.99	2072	1.22
SrTiO_3 [Karušić 2010]	5.13	2050	0.68
TiO_2	4.23	1843	0.94
Tinjac [Szenes 2002e]	2.83	975	1.32
HOPG	2.16	3500	2.08
Si [Kamarou 2008]	2.33	1410	0.89

Tablica 4. Termodinamička svojstva analiziranih materijala [Lide 2010] osim ako nije dana druga referenca. Specifični toplinski kapacitet izračunat je pomoću Dulong – Petit formule.

6.3.1. Halogeni spojevi

Prag za formiranje nanobrdašca na površini LiF određen je na 5 keV/nm za SHI [Müller 2002] te između 9 i 12 keV u slučaju HCI [El-Said 2007b], [dreebit]. Oba se praga mogu povezati s taljenjem materijala koristeći $a_0 = 4.5$ nm, $g^{SHI} = 0.33$ i $g^{HCI} = 0.64 \pm 0.09$ u ATSM izračunu, što se vrlo dobro slaže s rezultatima izračuna za CaF_2 . Tragovi SHI u dubini materijala nisu opaženi pomoću TEM jer je materijal vrlo osjetljiv na ozračavanje elektronima, ali je pomoću SAXS (Small Angle X-ray Scattering) mjerenja pronađen prag oko 10 keV/nm [Schwartz 1998] što se može povezati sa sublimacijom materijala koristeći iste ITSM parametre [Trautmann 2000]. Problem kod analize SAXS mjerenja je što se ovom metodom određuje prosječna vrijednost radijusa ionskog traga duž njegove cijele zaustavne putanje. Iz tog razloga nije niti jednostavno odrediti prag za formiranje ionskog traga jer je Braggov vrh smješten u području srednjih brzina, gdje frakcija g ne postiže svoj maksimum. Prema tome, odsustvo signala sa uzoraka ozračenih Zn i Se ionima ne dokazuje da je prag iznad 12 keV/nm. Iz tog razloga, na slici 71 prikazani su rezultati simulacije bazirane na pojednostavljenoj pretpostavci $g = 0.4$ ispod Braggovog vrha i $g = 0.17$ iznad njega. Vidljivo je slaganje rezultata simulacije s eksperimentalno određenim radijusima tragova ukoliko se pretpostavi sublimacija ($S_{et} = 10$ keV/nm) a ne taljenje ($S_{et} = 5$ keV/nm) kao mehanizam formiranja traga. Tako i u ovom slučaju taljenje povezujemo s pojavom površinskih tragova opaženih pomoću AFM, dok je sublimacija nužna za formiranje dubinskih tragova.



Slika 71. Usporedba izračunatih srednjih vrijednosti tragova s rezultatima SAXS mjerenja [Schwartz 1998] za dva različita kriterija formiranja tragova. Mnogo bolje slaganje je ostvareno za sublimaciju kao kriterij formiranja traga.

Ozračavanje BaF_2 sa SHI rezultira formiranjem nanobrdašaca ako je zaustavna moć veća od kritične vrijednosti $S_{\text{et}} = 3 \text{ keV/nm}$ [El-Said 2004]. Ova vrijednost može se povezati s taljenjem materijala i $a_0 = 4.5 \text{ nm}$, $g^{\text{SHI}} = 0.37$. Međutim, nanobrdašca nisu primjećena nakon ozračavanja s Xe^{24+} - Xe^{36+} ionima [El-Said 2010]. Umjesto toga, piramidalne rupe su opažene nakon kemijskog jetkanja te je određen prag za njihovo pojavljivanje $E_{\text{pt}} = 7.3 \text{ keV}$. Na temelju ove vrijednosti, može se odrediti, $g^{\text{HCI}} = 0.61$ što ukazuje na termalnu osnovu oštećenja koje se rezotkriva jetkanjem, suprotno prethodnom zaključku kako taljenje nije postignuto niti prilikom udara Xe^{36+} iona na površinu BaF_2 [El-Said 2010]. U kasnijem eksperimentu u kojem su korišteni spori HCI, nanobrdašca su pronađena nakon ozračavanja sa Xe^{33+} ionima [El-Said 2011b]. Ovaj rezultat pokazuje utjecaj kinetičke energije HCI na iznos praga za formiranje traga HCI, te ukazuje na važnost korištenja sporih HCI u mjerenjima u kojima se određuju pragovi za formiranje tragova HCI.

Ozračavanje KBr sa HCI rezultira formiranjem udubine duboke samo jedan atomski sloj [Heller 2008], [Aumayr 2011]. Za spore HCI, prag je određen iznad 20 keV , što je mnogo više od očekivanog $E_{\text{pt}} = 2.2 \text{ keV}$ koristeći $g^{\text{HCI}} = 0.6$. Još jedan zagonetni rezultat je neopažanje nanobrdašaca pomoću AFM nakon ozračavanja sa SHI zaustavne moći 10 keV/nm [Aumayr 2011], iako ATSM izračun predviđa prag $S_{\text{et}} \sim 1 \text{ keV/nm}$ koristeći $g^{\text{SHI}} = 0.4$. Prema tome, u oba slučaja prag je barem deseterostruko veći od predviđenog. Ovo ukazuje na neki drugi mehanizam formiranja ionskog traga, čemu ide u prilog i neobična morfologija tragova HCI i izražena ovisnost o kinetičkoj energiji HCI.

6.3.2. Oksidi

Ionski tragovi u SiO_2 kvarcu su često bili predmet istraživanja, a za ovaj rad ograničujemo analizu na eksperimentalne rezultate objavljene u [Khalfaoi 2003], [El-Said 2011c]. Glavni rezultati ovih istraživanja su opažanje nanobrdašaca nakon ozračavanja sa SHI zaustavne moći 7 keV/nm , te određivanje praga za formiranje tragova HCI između 15.4 i 21.2 keV pomoću AFM. Usporedba sa (7) koja daje $S_{\text{et}} = 5.6 \text{ keV/nm}$ nije u suprotnosti s trenutno dostupnim eksperimentalnim podacima, dok se iz (30) može odrediti $g^{\text{HCI}} = 0.5 \pm 0.08$.

Prag za formiranje površinskih tragova u TiO_2 nakon ozračavanja s 40 i 46 MeV ionima joda okomito na površinu određen je između $13 - 14 \text{ keV/nm}$ [Popok 2009]. Nažalost, ove eksperimentalne podatke ne možemo iskoristiti u ovome radu jer su nabojna stanja iona joda ($q = 9+$ i $10+$) bila mnogo manja od ravnotežnog $q = 18$ [Grande 2009]. Iz tog razloga, možemo samo pružiti procjenu praga $S_{\text{et}} \approx 7 \text{ keV/nm}$ za tragove SHI na površini TiO_2 . Oslikavanja površine ozračene s HCI pomoću AFM dala je granice za prag ispod 15.9 keV za TiO_2 [Tona 2008], iz čega

se putem (30) može dobiti $a_0 = 4.5$ nm, $g^{HCl} \geq 0.71$. Kako je ranije pokazano da je vrijednost parametra a_0 za $SrTiO_3$ najvjerojatnije uvećana na $a_0 = 5.9$ nm zbog poznate ovisnosti parametra a_0 o energetsom procijepu, a TiO_2 ima istu vrijednost energetske procijepa kao i $SrTiO_3$, moguće je da je vrijednost parametra g mnogo bliže 1. Alternativno, zahtjevajući da je $g^{HCl} \leq 1$, moguće je postaviti gornju granicu vrijednosti parametra $a_0 = 5$ nm za TiO_2 .

Ionske tragove u Al_2O_3 teško je analizirati jer rekristalizacija tijekom hlađenja termalnog vala rezultira smanjenim dimenzijama ionskog traga. Iz tog razloga, rezultati TEM mjerenja (mjerenje dubine amorfizacije slično kao što je prikazano na slici 58) nakon ozračavanja s velikom dozom SHI su smatrani od strane Szenesa kao pouzdana procedura za određivanje praga, te je na taj način ustanovljen iznos praga $S_{et} = 10$ keV/nm [Szenes 2005], u skladu s (9c). Potiskivanje procesa rekristalizacije uzrokovano je narušenjem simetrije vezanja na površini odnosno na prijelazu između kristalinične i amorfne faze [Liu 2001]. Iz tog razloga, očekujemo da i prag za formiranje površinskih tragova opaženih pomoću AFM bude povezan s iznosom od 10 keV/nm. Skuratov et al. [Skuratov 2006] analizirali su visinu nanobrdasica nakon ozračavanja sa SHI koristeći AFM, te su nanobrdasica opažena nakon ozračavanja sa SHI zaustavne moći iznad 25 keV/nm što možemo povezati s početkom linearnog režima. Drugi dokaz ovoj tezi je linearna ekstrapolacija visine brdasica o zaustavnoj moći koja također daje prag na 10 keV/nm. Eksperimentalni podaci za površinske tragove nastale uslijed ozračavanja s HCI trenutačno nisu na raspolaganju, iako su u [Gebeshuber 2003] opaženi nakon Ar^+ i Ar^{7+} ozračavanja, ali uz efikasnost formiranja traga od samo 1:5000. Ovako malu efikasnost formiranja traga smatramo dokazom da su ova ozračavanja vršena ispod praga, te koristeći (31) procjenjujemo prag $E_{pt} = 27 \pm 5$ keV za $g^{HCl} = 0.6 \pm 0.1$.

6.3.3. Tinjac (Muscovite mica)

Analiza provedena od strane Szenesa pomoću ATSM dala je prag za formiranje tragova SHI $S_{et} = 8.1$ keV/nm, u suglasju s očekivanim $S_{et} = 8.5$ keV/nm što slijedi iz termodinamičkih parametara materijala [Szenes 1996b]. U kasnijem radu [Szenes 2002e], Szenes je analizirao formiranje nanobrdasica, te je prag za njihovo formiranje povezao s početkom linearnog režima kako je ranije opisano. Netopološke modifikacije površine tinjca (npr. promjena u koeficijentu trenja) opažene su i za zaustavne moći ispod praga, te njih povezujemo s logaritamskim režimom.

Postoje brojni radovi u kojima su istraživani tragovi HCI na površini tinjca ([Aumayr 2011], [Ritter 2010] i reference u tim radovima), te je prag za njihovo formiranje određen između 5.8 keV (Ar^{16+}) i 6.5 keV (Xe^{23+}) [Ritter 2010]. Ovaj prag je mnogo niže od od 15 keV [Parks 1998], [Aumayr 2011] gdje su topografska nanobrdasica opažena pomoću AFM, za razliku od [Ritter 2010] gdje je zaključeno da nanostrukture na površini nisu topološke prirode. Da bi prag u potencijalnoj

energiji HCI (30) bio u suglasju s eksperimentalnim rezultatima [Ritter 2010], potrebno je $g^{HCI} = 0.9 \pm 0.05$. Ovaj faktor g je viši od prethodno dobivenih vrijednosti, ali je još uvijek unutar ograničenja zadanih zakonom očuvanja energije. Linearni režim bi trebao započeti oko 25 – 30 keV, što je ipak dosta više nego prag dobiven iz eksperimenta [Parks 1998].

6.3.4. HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite)

Iz STM oslikavanja ozračenog HOPG, određeno je da prag za formiranje traga SHI iznosi $S_{et} = 7.3 \pm 1.5$ keV/nm [Liu 2001]. Drugi prag na 18 keV/nm povezan sa 100% efikasnošću formiranja traga određen je u istome radu. Nakon ozračavanja s HCI, nanobrdasica su opažena za sve vrijednosti potencijalne energije, ali postoji prag na $E_{pt} = 3 \pm 1$ keV iznad kojeg je vidljiv izraženi porast dijametra nanobrdasica ([Ritter 2010b], [Aumayr 2011] i reference u tim radovima). Nedavno je također objavljeno da je određen prag za formiranje topoloških nanobrdasica između Xe^{25+} i Xe^{27+} ($E_{pt} = 9.3 \pm 1.2$ keV) koristeći AFM u tapkajućem modu [Wang 2009b].

Opaženo je da su tragovi SHI u HOPG manji nego tragovi opaženi u drugim izolatorima. Objašnjenja ovog fenomena u literaturi dana su visokim iznosom elektron – fonon vezanja [Caron 2006] i rekristalizacijom [Liu 2001], te mi samo možemo dodati ultrabrzo grijanje fonona ovoj listi [Piscanec 2005], [Ishida 2011]. Da je termalni val u HOPG uistinu izmjenjen ukazuje i izračun praga, koji je usklađen s eksperimentalnom vrijednosti 7.3 keV/nm za $a_0 = 2.8 \pm 0.3$ nm, uz pretpostavku $g^{SHI} = 0.4$. Slično tome, iz praga za formiranje traga HCI, gornji limit od $a_0 = 2.1 \pm 0.5$ nm se može dobiti uvrštenjem $g^{HCI} = 1$ u (30). Analizu završavamo opažanjem da se oba praga na 18 keV/nm i 9.3 keV mogu povezati s početkom linearnog režima, što rezultira formiranjem potpuno razvijenih topoloških nanostrukture.

6.3.5. Kristalinični silicij

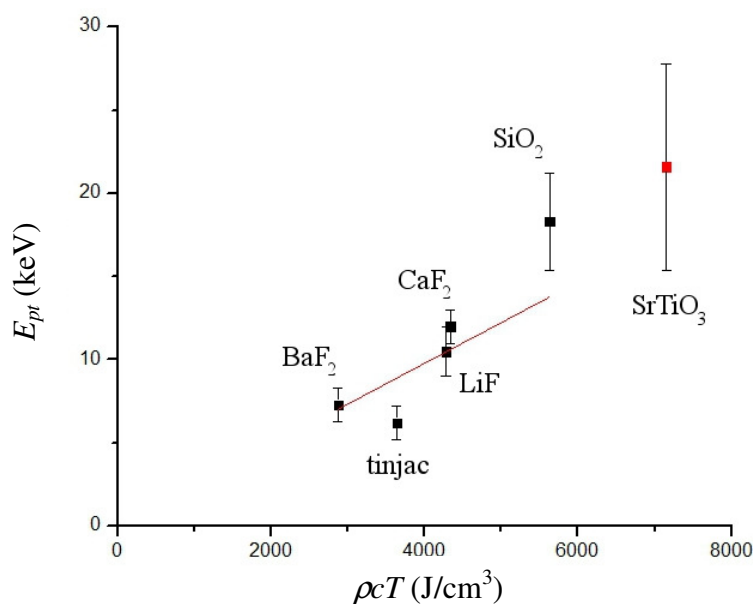
Tragovi SHI u kristaliničnom siliciju proizvedeni su samo ozračavanjima s 30 i 40 MeV C^{60} , odnosno sa $S_e > 40$ keV/nm [Canut 1998]. Ovako veliki iznos zaustavne moći nije moguće dobiti s monoatomarnim ozračavanjima, ali ideja iza nedavnog eksperimenta je bila upravo da se zaobiđe ovo ograničenje ozračavajući uzorak silicija s 0.9 MeV/u ionima ksenona pod malim kutem u odnosu na površinu [Osmani 2011b]. U ovoj geometriji, prisustvo površine bi trebalo omogućiti lakše formiranje tragova iz dva razloga: površina djeluje kao reflector toka topline, ali također bi i rekristalizacija tijekom hlađenja termalnog vala mogla biti potisnuta uslijed narušene simetrije veze. Ipak, eksperiment je dao negativan rezultat za ozračavanja pod okomicom i pod malim kutem, te je zaključeno da je $S_{et} > 12$ keV/nm [Osmani 2011b]. Iz ovih eksperimentalnih podataka, procjenjujemo da je prag za formiranje tragova SHI između $S_{et} = 24 - 32$ keV/nm. Prethodna

Szenesova analiza pokazala je da su ATSM parametri izmjenjeni u slučaju silicija, te je dana procjena $a_0 = 7.2$ nm, $g^{SHI} = 0.087$ [Szenes 2002e]. Nedavno, ove vrijednosti su revidirane na $a_0 = 12$ nm, $g^{SHI} = 0.205$ [Szenes 2011b], što vodi na prag $S_{et} = 21$ keV/nm.

Tona et al. opazili su sa STM formiranje plitkih nano-kratera nakon udara HCI na površinu Si (111)-(7x7), kako je prikazano na slici 40 [Tona 2007]. Krateri brzo rastu s povećanjem nabojnog stanja HCI, a najmanji krateri pronađeni su nakon ozračavanja s I^{30+} što daje $E_{pt} \leq 16$ keV. Koristeći termodinamičke parametre iz tablice 4, gornja granica $a_0 \leq 6.8$ nm se može izračunati postavljenjem $g^{HCI} = 1$ u (28c), što je ipak bliže vrijednosti objavljenoj u [Szenes 2002e]. Daljnja eksperimentalna istraživanja su potrebna da bi se razjasnio ovaj rezultat.

6.4. SPECIFIČNOSTI POVRŠINSKIH TRAGOVA

Pokazali smo u prethodnom poglavlju da su pragovi za formiranje tragova uslijed ozračavanja s HCl povezani s termodinamičkim svojstvima materijala putem (30), te je ta jednostavna, linearna ovisnost prikazana na slici 72, u analogiji prema slici 19. Pragovi za tragove HCl u Al_2O_3 , TiO_2 i Si nisu uključeni u ovu sliku zbog nedostatka eksperimentalnih podataka, dok su pragovi za KBr i HOPG isključeni zbog znatnih odstupanja kako je već istaknuto ranije. Kako su svi materijali prikazani na slici izolatori (s izuzetkom SrTiO_3 čiji podaci su prikazani ali nisu korišteni u prilagodbi) za koje se zna da je $a_0 = 4.5$ nm, iz nagiba krivulje određena je frakcija $g^{\text{HCl}} = 0.64 \pm 0.05$. Linearna prilagodba naravno implicitno pretpostavlja da se frakcija g^{HCl} ne mijenja s potencijalnom energijom HCl. Ali, kako je spomenuto ranije u poglavlju 6.2, za visoka nabojna stanja radijativni kanal disipacije energije postaje aktivan, te se g^{HCl} ne može smatrati konstantom. Ipak, za naše potrebe određivanja praga formiranja traga HCl, u eksperimentima s ionima srednje visokih nabojnih stanja, približenje frakcije g^{HCl} s konstantom je vjerojatno prikladno. U svakom slučaju, detaljnija istraživanja pragova tragova HCl u različitim materijalima će dati točniju sliku o ponašanju $g^{\text{HCl}}(E_p)$, te utvrditi moguće nelinearno ponašanje.



Slika 72. Ovisnost praga za formiranje traga HCl o termodinamičkim svojstvima materijala. Linija predstavlja linearnu prilagodbu na eksperimentalne podatke ([Aumayr 2011], [El-Said 2011] i reference u tim radovima).

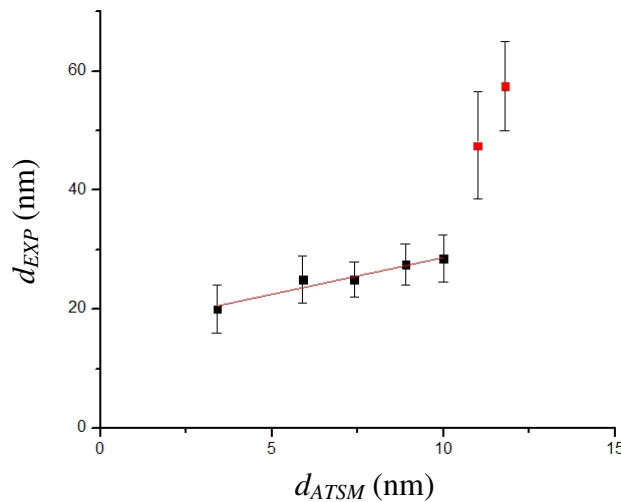
Na slici 72 sa crvenom točkom prikazani su eksperimentalni podaci za tragove HCI u SrTiO_3 [Peters 2009], [El-Said 2011], gdje je vrijednost praga određena između 15.4 – 27.8 keV. Usklađujući ove granične vrijednosti s (28c) uz upotrebu $a_0 = 4.5$ nm, dobije se $g^{HCI} = 0.57 \pm 0.16$. Alternativno, zahtjev $g^{HCI} \leq 1$ vodi na $a_0 \leq 6.1$ nm. Detaljnije ispitivanje praga nužno je za daljnje zaključke, jer obje vrijednosti parametra a_0 , iako u skladu s istraživanjima tragova SHI, ostaju i dalje aktualna. Međutim, mogućnost da je parametar $a_0 = 4.5$ nm svojstvena za SrTiO_3 , uz također moguće smanjene vrijednosti ovog parametra za TiO_2 i Si, može imati dalekosežne posljedice za ATSM. Razlog tome je različita interpretacija efekta brzine u ITSM i ATSM, kako je bilo opisano u poglavlju 2.3.2. U ranim radovima [Szenes 1995b] Szenes je istraživao mogućnost da se efekt brzine očituje u ATSM kroz varijaciju a_0 , što bi bio prirodan način da se ovaj efekt uključi u ATSM koristeći ITSM interpretaciju. Eksperimentalni podaci nisu podržali ovakav razvoj modela, te je stoga Szenes odbacio ITSM interpretaciju efekta brzine. Međutim, ukoliko bi se potvrdilo smanjenje parametra a_0 u opisu tragova HCI u poluvodičima u odnosu na vrijednosti parametra dobivenih iz analize tragova SHI, time bi ITSM interpretacija efekta brzine ponovno dobila na važnosti.

Drugi motiv za detaljnije istraživanje pragova tragova HCI nalazimo u (31) jer ograničava vrijednosti frakcija g_1 i g_2 . Visoke vrijednosti g^{HCI} impliciraju velik udio zadržane energije u materijalu nakon udara HCI, te velik udio deponirane energije pretvorene u energiju termalnog vala. Obje frakcije su u ovom trenutku od znanstvenog interesa: frakcija g_1 koja opisuje udio deponirane energije ograničena je opažanjem nanobrdašaca, jer materijal ima ulogu detektora (poglavlje 6.2). S druge strane, frakcija g_2 je mnogo viša nego u slučaju SHI. Ova razlika je važna jer jedna od kritika ATSM je nepoznata sudbina deponirane energije [Klaumünzer 2006], iako je nedavno Szenes pokušao dati odgovor na ovo pitanje [Szenes 2011]. Sadašnja analiza ukazuje na konstantno visoke vrijednosti g^{HCI} , ukazujući da je frakcija g_2 po iznosu možda i blizu jedan, što može ukazati na raspoložive kanale disipacije energije i za HCI i za SHI.

Za razliku od ATSM, ukupna količina deponirane energije SHI se koristi u ITSM izračunima, te je isti parametar $\lambda = 4$ nm korišten za opisivanje tragova i SHI i HCI u CaF_2 . [El-Said 2007]. Također, latentna toplina je uvijek uključena u ITSM račune. Stoga, komparativna analiza je od interesa i kako bi se utvrdila valjanost pojedinog modela termalnog vala.

U ovome radu, pretpostavili smo da je karakteristična širina termalnog vala a_0 karakteristika materijala, te je stoga ista i za tragove HCI i za SHI u kristaliničnim izolatorima. Kako je već spomenuto, Szenes je u ranim radovima [Szenes 1995b] istraživao mogućnost da se efekt brzine očituje kao varijacija ovog parametra, što bi bilo u skladu s ITSM interpretacijom ovog efekta. Iako je ovakva mogućnost odbačena u njegovoj analizi, bilo bi od interesa eksperimentalno odrediti iznos a_0 iz tragova HCI u logaritamskom režimu provodeći standardnu linearnu prilagodbu na semilogaritamskom $R^2 - \ln E_p$ grafu jer se iz praga za formiranje traga može odrediti samo omjer a_0^3/g^{HCI} . Također, prirodno bi bilo da jednačbe (28a) i (28b) povežemo s dimenzijama tragova opaženih pomoću AFM.

Nažalost, suočeni smo s nekoliko poteškoća koje čine uspostavu relacije između opaženih dimenzija i jednačbi (28) teškom, a neke od njih spominjali smo i ranije u poglavlju 3.2.3. Prvo, dimenzije šiljka AFM unose sistematsku grešku u mjerenje dijametara nanobrdašca. Korelacija između visine h i dijametra d brdašca može se iskoristiti kako bi se procijenila dimenzija šiljka, što se čini linearnom prilagodbom u $h-d$ grafu te ekstrapolacijom do $h = 0$ [Khalfaoui 2005]. Drugo, različiti uvjeti oslikavanja daju različite izmjere visine, te su mjerenja u UHV (gdje je apsorpcija vode na površini uzorka isključena) nužna, iako je izgleda moguće pouzdano vršiti topološka mjerenja u ambijentalnim uvjetima u tapkajućem režimu [Khalfaoui 2006], [Akcöltekin 2009c]. Iz navedenih razloga, usporedba izmjerenih i izračunatih dijametara tragova HCI proizvedenih na površini CaF_2 je više ilustrativne prirode. Linearna prilagodba (slika 73) daje radijus zakrivljenosti šiljka 8 nm, a nagib pravca 1.2 ± 0.2 ukazuje na relativno dobro slaganje (28a) i eksperimenta u logaritamskom režimu.



Slika 73. Odnos između izračunatog i izmjerenog [El-Said2007] dijametara traga HCI u CaF_2 . Samo su podaci dimenzija tragova iz logaritamskog režima korišteni u linearnoj prilagodbi.

Zanimljivo je primjetiti da i evolucija dimenzije nanobrdašca formiranog nakon udara SHI u površinu materijala ne pokazuje smanjenje veličine prilikom ozračavanja s ionima u režimu velikih brzina, tj. efekt brzine nije opažen za površinske ionske tragove [Khalifaoui 2005], [Müller 2002], [El-Said 2004]. Ozračavanja su vršena za različite kombinacije ionskih vrsta i energija, obično u režimu srednjih brzina, ali postoji dovoljno dokaza da pogotovo visina nanobrdašca ovisi samo o zaustavnoj moći iona S_e . Sličnost ovih rezultata s rezultatima profilometrijskih mjerenja na uzorcima ozračenima s velikom dozom, pogotovo isti iznos praga za formiranje tragova, sugeriralo je vezu između ova dva fenomena [Khalifaoui 2005]. Budući da cijeli trag SHI doprinosi bubrenju („swelling“) površine kristaliničnog materijala nakon ozračavanja s velikom dozom, plauzibilno je pretpostaviti da sličan doprinos cijelog traga rezultira formiranjem nanobrdašca. Izostanak efekta brzine u tom slučaju može se tumačiti s činjenicom da je najveći volumen traga formiran u režimu malih brzina. Također, prilikom ozračavanja s ionima velikih brzina, ovaj najveći volumen traga je zakopan dublje ispod površine, što rezultira manje izraženim odgovorom površine. U tom slučaju, ozračavanje CaF_2 s 10 MeV/u Ni [Khalifaoui 2005] može proizvesti nanobrdašca iako je zaustavna moć projektila ispod praga (za velike brzine), te na samoj površini porast temperature nije dovoljan da bi došlo do taljenja. Ovaj opis mogao bi se vjerojatno iskoristiti da se objasni postojanje drugog praga u materijalima poput CaF_2 , Al_2O_3 , tinjcu i HOPG te ga se povezati s početkom linearnog režima jer nanobrdašca imaju dovoljno vremena da zadobiju potpuni oblik. Isključujemo mogućnost da se drugi prag gdje je efikasnost formiranja nanobrdašca 100% poveže s pragom formiranja tragova ionima velikih brzina jer ozračavanja s ionima malih brzina također pokazuju efikasnost bitno manju od 100% između pragova.

Ovakvo plauzibilno objašnjenje formiranja površinskih tragova SHI gdje se pretpostavlja da cijeli trag doprinosi rastu nanobrdašca je ipak u suprotnosti s opažanjem nanobrdašaca nakon ozračavanja s HCI ali i SHI pod malim kutem. U oba slučaja, očigledno je da su nanobrdašca (iako tipično manje visine) isključivo površinski fenomeni. Ovaj zaključak ukazuje također da je Szenesov mikroskopski model rasta nanobrdašca odnosno njegova primjena na tragove HCI upitna. Daljnja eksperimentalna istraživanja, posebno usporedba tragova SHI ozračenih pod malim kutem s površinskim tragovima SHI ozračenih pod okomicom, ali s istom zaustavnom moći su potrebna da se razriješi ovaj paradoks.

ZAKLJUČAK

Ionski tragovi nastaju uslijed trajnog oštećenja materijala ozračenog s teškim, energetskim ionima. Samo dvije vrste iona sposobne su uzrokovati tako drastične promjene u materijalu: brzi teški ioni s kinetičkim energijama od nekoliko desetaka pa i stotina MeV, te ioni visokog nabojnog stanja s potencijalnom energijom od nekoliko desetaka keV. Iako im je mehanizam depozicije energije različit, interakcije obje vrste iona s materijom vode na slične promjene na površini materijala, pojavu tzv. nanobrdašaca. Razlog tome nalazimo u sličnosti konačnog stanja materije nakon udara iona, gdje je elektronski sustav intenzivno pobuđen. Prema opisu modela termalnog vala, uslijed elektron – fonon vezanja dolazi do grijanja materijala, te ukoliko je porast temperature dovoljno visok da se materijal rastali, dolazi do formiranja ionskog traga.

U ovome radu istraživani su tragovi brzih teških iona u monokristalima stroncij titanata (SrTiO_3) ozračenim ionima joda energija 6 – 34 MeV, koristeći 6 MV EN Tandem Van de Graaff ubrzivač na Institutu Ruđer Bošković. Tragovi na površini SrTiO_3 oslikani su pomoću AFM, a tragovi u dubini SrTiO_3 karakterizirani su pomoću RBS/c. Glavni rezultati dobiveni oslikavanjem pomoću AFM metode su određivanje praga za formiranje površinskih tragova uslijed ozračavanja pod malim kutem između $S_{et} = 5.3 - 7.2$ keV/nm, te opažanje specifične diskontinuirane morfologije traga. Istraživanja tragova pomoću RBS/c metode pokazala su da je prag za formiranje traga u dubini materijala mnogo viši, $S_{et} \geq 10.5$ keV/nm ali i da ovisi o kutu ozračavanja u odnosu na kristalografske osi uzorka, što prije nije bilo opaženo. Tako je primjećeno da prag za formiranje tragova u dubini SrTiO_3 iznosi između $S_{et} = 9 - 10.5$ keV/nm ukoliko se ozračavanje vrši pod kutem od 1° u odnosu na okomicu na površinu uzorka. Također je pomoću AFM primjećeno da hrapavost površine na sličan način ovisi o uvjetima ozračavanja.

Za potrebe ovog rada razvijeno je proširenje analitičkog modela termalnog vala kojom su eksperimentalni rezultati objašnjeni. Povezujući termodinamičke parametre materijala s deponiranom energijom brzog teškog iona u SrTiO_3 , opisani su pragovi za formiranje ionskih tragova te evolucija dužine ionskog traga o energiji iona. Rezultati modeliranja ukazuju da je termalni val izmjenjen ($a_0 = 5.9 \pm 0.4$ nm, $g = 0.4$) u odnosu na standardne uvjete prisutne u izolatorima ($a_0 = 4.5$ nm, $g = 0.4$), što povezujemo s energetskim procjepom od 3.2 eV u SrTiO_3 čime se ovaj materijal svrstava u skupinu poluvodiča širokog procjepa. Ipak, na temelju dobivenih rezultata ne možemo sa sigurnošću isključiti niti drugi opis ($a_0 = 4.4 \pm 0.5$ nm, $g = 0.205$).

Razvijeni formalizam termalnog vala primjenjen je prvi puta i na tragove iona visokog nabojnog stanja. Analiza u literaturi dostupnih eksperimentalnih rezultata dobivenih ozračavanjem različitih materijala ukazuje da je moguće postići konzistentan opis formiranja traga iona visokog nabojnog stanja po uzoru na prethodna istraživanja ionskih tragova brzih teških iona. Analiza je ograničena samo na proučavanje pragova, na temelju koje se pokazuje da je parametar modela a_0 ovisan samo o materijalu ($a_0 = 4.5$ nm za izolatore), dok se razlika u interakciji između brzih teških iona i iona visokog nabojnog stanja očituje kroz različite vrijednosti parametra g ($g^{SHI} = 0.4$, $g^{HCI} = 0.64 \pm 0.05$). Analizirajući dostupne eksperimentalne podatke o tragovima iona visokog nabojnog stanja na površini SrTiO_3 , možemo jedino zaključiti da je parametar $a_0 \leq 6$ nm, čime niti jednu od dvije interpretacije mehanizma formiranja tragova brzih teških iona u SrTiO_3 ne možemo isključiti. Štoviše, primjećene su naznake da je parametar a_0 za tragove iona visokog nabojnog stanja u poluvodičima smanjen, što može imati dalekosežne posljedice za temeljne postavke analitičkog modela termalnog vala. Potrebno je provesti dodatna istraživanja tragova iona visokog nabojnog stanja u poluvodičima kako bi se za taj skup eksperimentalnih podataka s točnošću utvrdili parametri modela.

PRILOG 1. IZVOD (9)

Pretpostavka ATSM je termalni val Gausijanskog oblika (7):

$$\Delta T(r, t) = \frac{Q}{\pi a_t^2} e^{-r^2/a_t^2} \quad (D1.1)$$

a ukupna energija termalnog vala prikazana je kroz faktor Q određen dijelom g deponirane kinetičke energije S_e brzog teškog iona (8). Korištenjem identiteta $\int_0^\infty e^{-r^2/a^2} r dr = a^2/2$:

$$gS_e = \rho c \int_0^\infty \Delta T \cdot 2r\pi dr = \rho c \frac{Q}{a^2\pi} \int_0^\infty e^{-\frac{r^2}{a^2}} \cdot 2r\pi dr = \rho c Q \quad (D1.2)$$

Kako se najviša temperatura postiže u ($r = 0$, $t = 0$), prag za stvaranje tragova (9c) dobiva se iz gornje dvije jednadžbe zahtjevajući da inicijalni porast temperature u središtu traga dosegne temperaturu tališta ΔT_m (ne računajući latentnu toplinu koja je bitno umanjena u uvjetima termalnog vala [Szenes 2002b]). Pišući vremensku ovisnost kao numerički subskript:

$$S_{et} = \frac{\rho c \pi a_0^2 \Delta T_m}{g} \quad (D1.3)$$

Kako bi se odredio radijus ionskog traga, potrebno je naći najveći radijus rastaljene tvari tijekom trajanja termalnog vala. Vremenska evolucija termalnog vala sadržana je u parametru a_t koji je određen termalnom vodljivošću materijala. Budući da za određivanje radijusa ionskog traga nije potrebno znati trajanje termalnog vala, dovoljna nam je informacija da je vrijeme implicitno sadržano u parametru a_t .

Promotrimo sada termalni val u dva različita trenutka, $t_1 > t_0 = 0$. Nadalje, promotrimo na njemu dvije izotermne točke:

$$\Delta T_0 = \frac{Q}{a_0^2\pi} e^{-r_0^2/a_0^2} = \Delta T_1 = \frac{Q}{a_1^2\pi} e^{-r_1^2/a_1^2} \quad (D1.4)$$

$$r_1 = a_1 \sqrt{\left(\frac{r_0^2}{a_0^2} + 2 \ln \frac{a_0}{a_1} \right)} \quad (D1.5)$$

Najveću vrijednost r_1 do koje se širi porast temperature ΔT_1 izračunamo deriviranjem (D1.5) po a_1 i izjednačavanjem s 0:

$$a_1^{\max} = a_0 e^{\frac{r_0^2}{2a_0^2} - \frac{1}{2}} \quad (\text{D1.6})$$

Uvrštenjem (D1.6) u (D1.5) dobijemo maksimalni radijus do kojeg se širi promatrani porast temperature ΔT_0 :

$$r_1^{\max} = a_1^{\max} = a_0 e^{\frac{r_0^2}{2a_0^2} - \frac{1}{2}} \quad (\text{D1.7})$$

Kako je prema pretpostavci modela $t_1 \geq t_0$, a time i $a_1 \geq a_0$, iz (D1.6) slijedi da postoji granica na $r_0 = a_0$. Za $r_0 > a_0$, tj. tamo gdje je u $t = 0$ porast temperature (D1.1) manji od $\frac{Q}{e\pi a^2(0)}$, prolaskom termalnog vala temperatura prvo raste a zatim pada. Nasuprot tome, za $r_0 < a_0$, najviša temperatura je postignuta u početnom trenutku, te se zatim smanjuje.

Uvodeći temperaturu tališta kao kriterij za formiranje traga, vidimo da ako se taljevina nalazi unutar područja $R < a_0$ onda je i radijus traga definiran s R u $t = 0$ jer se prolaskom vremena radijus unutar kojeg je postignuta temperatura tališta smanjuje. S druge strane, ako se taljevina nalazi unutar područja $R > a_0$, onda se prolaskom vremena ona širi do maksimalnog radijusa određenog s (D1.7).

Potrebno je sada uspostaviti vezu s jednadžbama za opis evolucije ionskog traga (9a) i (9b). Promotrimo dva granična slučaja, kada se taljenje unutar termalnog vala postiže samo za ($r = 0$, $t = 0$) tj. za S_{et} , te kada je rastaljeno područje određeno s ($R = a_0$, $t = 0$). Kombinirajući (D1.1) i (D1.2) možemo pisati:

$$\Delta T_{melt}(0,0) = \frac{gS_{et}}{\rho c \pi a_0^2} = \Delta T_{melt}(R,0) = \frac{gS_e}{\rho c \pi a_0^2} e^{-R^2/a_0^2} \Big|_{R=a_0} \quad (\text{D1.8})$$

iz čega slijedi da je granica dva režima određena (9):

$$\frac{S_e}{S_{et}} = e \quad (\text{D1.9})$$

Kako (D1.8) vrijedi općenito za bilo koju temperaturu u $t = 0$, možemo pisati za $1 \leq \frac{S_e}{S_{et}} \leq e$:

$$S_{et} = S_e e^{-R^2/a_0^2} \quad (\text{D1.10})$$

Iz čega slijedi (9a):

$$R^2 = a_0^2 \ln \frac{S_e}{S_{et}}, \quad 1 \leq \frac{S_e}{S_{et}} \leq e \quad (\text{D1.11})$$

Za $\frac{S_e}{S_{et}} > e$ dolazi dodatno do širenja rastaljenog područja do R' nakon t_0 prema (D1.7):

$$R'^2 = a_0^2 e^{\frac{R^2}{a_0^2} - 1} = a_0^2 e^{\ln \frac{S_e}{S_{et}} - 1} = \frac{a_0^2}{e} \frac{S_e}{S_{et}}, \quad \frac{S_e}{S_{et}} \geq e \quad (\text{D1.12})$$

čime je dokazano (9b).

PRILOG 2. IZVOD (28)

U potpunoj analogiji s dodatkom 1, izvodimo jednadžbe (28). Pretpostavljamo termalni val sfernog oblika koji je proizašao iz točkastog izvora (25):

$$\Delta T(r, t) = \frac{Q}{(a_t \sqrt{\pi})^3} e^{-r^2/a_t^2} \quad (\text{D2.1})$$

Pokazujemo očuvanje energije (26) gdje je gE_e udio početne energije od koje se formira termalni val koristeći identitet $\int_0^\infty e^{-r^2/a^2} r^2 dr = a^3 \sqrt{\pi}/4$:

$$gE_e = \rho c \int_0^\infty \Delta T \cdot 4r^2 \pi dr = \rho c \int_0^\infty \frac{Q}{(a\sqrt{\pi})^3} e^{-\frac{r^2}{a^2}} \cdot 4r^2 \pi dr = \rho c Q \quad (\text{D2.2})$$

Uvrštavanjem (D2.2) u (D2.1) te postavljanjem ($r = 0$, $t = 0$) izvodimo prag za formiranje traga (28c):

$$E_{et} = \frac{\rho c (a_0 \sqrt{\pi})^3 \Delta T_m}{g} \quad (\text{D2.3})$$

Nastavljamo izvod (28a) i (28b) po analogiji s (D1.4) – (D1.12). Promatramo termalni val u dva različita trenutka, $t_1 > t_0 = 0$ i na njemu dvije izotermne točke:

$$\Delta T_0 = \frac{Q}{(a_0 \sqrt{\pi})^3} e^{-r_0^2/a_0^2} = \Delta T_1 = \frac{Q}{(a_1 \sqrt{\pi})^3} e^{-r_1^2/a_1^2} \quad (\text{D2.4})$$

$$r_1 = a_1 \sqrt{\left(\frac{r_0^2}{a_0^2} + 3 \ln \frac{a_0}{a_1} \right)} \quad (\text{D2.5})$$

Najveću vrijednost r_1 do koje se širi porast temperature ΔT_l izračunamo deriviranjem (D2.5) po a_1 i izjednačavanjem s 0:

$$a_1^{\max} = a_0 e^{\frac{r_0^2}{3a_0^2} - \frac{1}{2}} \quad (\text{D2.6})$$

Uvrštenjem (D2.6) u (D2.5) dobijemo maksimalni radijus do kojeg se širi promatrani porast temperature ΔT_0 :

$$r_1^{\max} = a_1^{\max} = \sqrt{\frac{3}{2}} a_0 e^{\frac{r_0^2}{3a_0^2} - \frac{1}{2}} \quad (\text{D2.7})$$

Kako je prema pretpostavci modela $t_1 \geq t_0$, a time i $a_1 \geq a_0$, iz (D2.6) slijedi da postoji granica na $r_0 = \sqrt{\frac{3}{2}} a_0$. Za $r_0 > \sqrt{\frac{3}{2}} a_0$, tj. tamo gdje je u $t = 0$ porast temperature (D2.1) manji od $\frac{Q}{e^{3/2} \pi a^2(0)}$, prolaskom termalnog vala temperatura prvo raste a zatim pada. Nasuprot tome, za $r_0 < \sqrt{\frac{3}{2}} a_0$, najviša temperatura je postignuta u početnom trenutku, te se zatim smanjuje.

Uvodeći temperaturu tališta kao kriterij za formiranje traga, vidimo da ako se taljevina nalazi unutar područja $R < \sqrt{\frac{3}{2}} a_0$, onda je i radijus traga definiran s R u $t = 0$ jer se prolaskom vremena radijus unutar kojeg je postignuta temperatura tališta smanjuje. S druge strane, ako se taljevina nalazi unutar područja $R > \sqrt{\frac{3}{2}} a_0$, onda se prolaskom vremena ona širi do maksimalnog radijusa određenog s (D2.7).

Potrebno je sada uspostaviti vezu s jednadžbama za opis evolucije ionskog traga (28a) i (28b). Promotrimo dva granična slučaja, kada se taljenje unutar termalnog vala postiže samo za ($r = 0$, $t = 0$) tj. za E_{et} , te kada je rastaljeno područje određeno s ($R = \sqrt{\frac{3}{2}} a_0$, $t = 0$). Kombinirajući (D2.1) i (D2.2) možemo pisati:

$$\Delta T_{melt}(0,0) = \frac{gE_{et}}{\rho c (\sqrt{\pi} a_0)^3} = \Delta T_{melt}(R,0) = \frac{gE_e}{\rho c (\sqrt{\pi} a_0)^3} e^{-R^2/a_0^2} \Bigg|_{R=\sqrt{\frac{3}{2}} a_0} \quad (\text{D2.8})$$

iz čega slijedi da je granica dva režima određena (28):

$$\frac{E_e}{E_{et}} = e^{3/2} \quad (\text{D2.9})$$

Kako (D2.8) vrijedi općenito za bilo koju temperaturu u $t = 0$, možemo pisati za $1 \leq \frac{E_e}{E_{et}} \leq e^{3/2}$:

$$E_{et} = E_e e^{-R^2/a_0^2} \quad (\text{D2.10})$$

Iz čega slijedi (28a):

$$R^2 = a_0^2 \ln \frac{E_e}{E_{et}}, \quad 1 \leq \frac{E_e}{E_{et}} \leq e^{3/2} \quad (\text{D2.11})$$

Za $\frac{E_e}{E_{et}} \geq e^{3/2}$ dolazi dodatno do širenja rastaljenog područja do R' nakon t_0 prema (D2.7):

$$R'^2 = \frac{3}{2} \left(a_0 e^{\frac{R^2}{3a_0^2} - \frac{1}{2}} \right)^2 = \frac{3}{2} \left(a_0 e^{\frac{1}{3} \ln \frac{E_e}{E_{et}} - \frac{1}{2}} \right)^2 = \frac{3a_0^2}{2e} \left(\frac{E_e}{E_{et}} \right)^{2/3}, \quad \frac{S_e}{S_{et}} \geq e^{3/2} \quad (\text{D2.12})$$

čime je dokazano (28b).

PRILOG 3. IZVOD (29)

Izvod započinjemo osvrtnom na (7):

$$\Delta T(r, t) = \frac{Q}{\pi a^2(t)} e^{-\frac{r^2}{a^2(t)}}, \quad (\text{D3.1})$$

jednadžbe koja daje dvodimenzionalni opis porasta temperature oko ionske putanje. Ovakav opis je moguć jer se pretpostavlja da je zaustavna moć iona S_e , odnosno deponirana gustoća energije gS_e , konstantna. Kombinacija (D3.1) sa zakonom očuvanja energije (8):

$$gS_e = \rho c Q \quad (\text{D3.2})$$

uz isključivanje latentne topline iz računa vodi na izraz za prag formiranja ionskog traga (9c):

$$S_{et} = \frac{\rho c \pi a_0^2 \Delta T_m}{g}. \quad (\text{D3.3})$$

Cilj ovog izvoda je pokazati da je za zaustavnu moć danu jednadžbom (23):

$$S_e(z) = \frac{l \overline{S_e}}{b \sqrt{\pi}} e^{-\frac{z^2}{b^2}}, \quad (\text{D3.4})$$

prag za formiranje ionskog traga dan s jednadžbom (29):

$$S_{et} = \frac{\rho c \pi a_0^2 \Delta T_m}{g} \frac{\sqrt{\pi(a^2 + b^2)}}{l} = S_{et}^{2D} \frac{\sqrt{\pi(a^2 + b^2)}}{l}. \quad (\text{D3.5})$$

Ovo ćemo dokazati na slijedeći način: putanju ćemo podijeliti na infinitezimalno male djeliće, a energija deponirana unutar svakog od njih predstavljat će izvor za sferični termalni val. Integracijom duž putanje, dobit će se ukupna energija termalnog vala i pripadni prag za formiranje ionskog traga.

Demonstrirajmo postupak najprije za poznati slučaj $S_e = \text{konstanta}$ (7). Infinitezimalni izvor termalnog vala po analogiji s (D3.2.) u tri dimenzije možemo pisati:

$$dQ = \frac{gS_e}{\rho c} dz \quad (\text{D3.6.})$$

te je porast temperature dan integralom (D2.1.) i (D3.6):

$$\Delta T(0, y, 0, t = 0) = \Delta T_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dQ}{(a_0 \sqrt{\pi})^3} e^{-r^2/a_0^2} \quad (\text{D3.7})$$

Udaljenost je $r = \sqrt{y^2 + z^2}$, iz čega koristeći identitet $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2/a_0^2} dz = a_0 \sqrt{\pi}$ proizlazi:

$$\Delta T_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{gS_e}{\rho c (a_0 \sqrt{\pi})^3} e^{-(y^2+z^2)/a_0^2} dz = \frac{gS_e}{\rho c a_0^2 \pi} e^{-y^2/a_0^2} \quad (\text{D3.8})$$

što je identično (7) kako je i trebalo pokazati.

Identičnim postupkom, izvedimo (D3.5). Umjesto (D3.6) pišemo:

$$dQ = \frac{gS_e(z)}{\rho c} dz = \frac{g}{\rho c} \frac{\bar{S}_e l}{b \sqrt{\pi}} e^{-z^2/b^2} dz \quad (\text{D3.9})$$

te je porast temperature po analogiji s (D3.7):

$$\begin{aligned} \Delta T(0, y, 0, t = 0) &= \Delta T_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dQ}{(a_0 \sqrt{\pi})^3} e^{-r^2/a_0^2} = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(a_0 \sqrt{\pi})^3} \frac{g}{\rho c} \frac{\bar{S}_e l}{b \sqrt{\pi}} e^{-(y^2+z^2)/a_0^2} e^{-z^2/b^2} dz = \\ &= \frac{1}{(a_0 \sqrt{\pi})^3} \frac{g}{\rho c} \frac{\bar{S}_e l}{b \sqrt{\pi}} e^{-y^2/a_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2/a_0^2} e^{-z^2/b^2} dz \end{aligned} \quad (\text{D3.10})$$

Gornji integral se rješava supstitucijom $z \frac{\sqrt{a_0^2 + b^2}}{a_0 b} = t$ te je jednak $\frac{a_0 b \sqrt{\pi}}{\sqrt{a_0^2 + b^2}}$:

$$\begin{aligned} \Delta T_0 &= \frac{1}{(a_0 \sqrt{\pi})^3} \frac{g}{\rho c} \frac{\bar{S}_e l}{b \sqrt{\pi}} e^{-y^2/a_0^2} \times \frac{a_0 b \sqrt{\pi}}{\sqrt{a_0^2 + b^2}} = \\ &= \frac{1}{a_0^2 (\sqrt{\pi})^3} \frac{g \bar{S}_e l}{\rho c \sqrt{a_0^2 + b^2}} e^{-y^2/a_0^2} = \Delta T_0^{2D} \frac{l}{\sqrt{\pi (a_0^2 + b^2)}} \end{aligned} \quad (\text{D3.11})$$

Kako je porast temperature izmjenjen za faktor $\frac{l}{\sqrt{\pi (a_0^2 + b^2)}}$ u odnosu na (7), slijedi da je prag za

formiranje ionskih tragova izmjenjen za njegov inverz kako stoji u (D3.5).

LITERATURA

- [Agulló-López 2006] F. Agulló-López, A. Mendez, G. García, J. Olivares and J.M. Cabrera, Synergy between thermal spike and exciton decay mechanisms for ion damage and amorphization by electronic excitation, *Physical Review B* 74 (2006) 174109
- [Apel 2001] P. Apel: Track etching technique in membrane technology, *Radiation Measurements* 34 (2001) 559–566
- [Akcöltekin 2007] E. Akcöltekin, T. Peters, R. Meyer, A. Duvenbeck, M. Klusmann, I. Monnet, H. Lebius and M. Schleberger, Creation of multiple nanodots by single ions, *Nature Nanotechnology* 2 (2007) 290
- [Akcöltekin08] E. Akcöltekin, S. Akcöltekin, O. Osmani, A. Duvenbeck¹, H. Lebius and M. Schleberger, Swift heavy ion irradiation of SrTiO₃ under grazing incidence, *New Journal of Physics* 10 (2008) 053007
- [Akcöltekin 2009a] S. Akcöltekin, E. Akcöltekin, M. Schleberger, H. Lebius, Scanning probe microscopy investigation of nanostructured surfaces induced by swift heavy ions, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 27 (2009) 944
- [Akcöltekin 2009b] S. Akcöltekin, E. Akcöltekin, T. Roll, H. Lebius, M. Schleberger, Patterning of insulating surfaces by electronic excitation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267 (2009) 1386
- [Akcöltekin 2009c] S. Akcöltekin, T. Roll, E. Akcöltekin, M. Klusmann, H. Lebius, M. Schleberger, Enhanced susceptibility of CaF₂(1 1 1) to adsorption due to ion irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267 (2009) 683
- [Akcöltekin 2011] S. Akcöltekin, H. Bukowska, T. Peters, O. Osmani, I. Monnet, I. Alzahr, B. Ban d'Etat, H. Lebius and M. Schleberger, Unzipping and folding of graphene by swift heavy ions, *Applied Physics Letters* 98 (2011) 103103
- [Alford 2007] T. L. Alford, L. C. Feldman, J. W. Mayer, *Fundamentals of Nanoscale Films Analysis*, Springer, New York 2007
- [Andersen 1971] J. U. Andersen, O. Andreassen, J.A. Davies, E. Uggerhøj, The use of channeling-effect techniques to locate interstitial foreign atoms in silicon, *Radiation Effects* 7 (1971) 25
- [Arnau 1997] A. Arnau, F. Aumayr, P. M. Echenique, M. Grether, W. Heiland, J. Limburg, R. Morgenstern, P. Roncin, S. Schippers, R. Schuch, N. Stolterfoht, P. Varga, T. J. M. Zouros, H. P. Winter, Interaction of slow multicharged ions with solid surfaces, *Surface Science Reports* 27 (1997) 113

- [Aumayr 2008] F. Aumayr, A.S. El-Said, W. Meissl, Nano-sized surface modifications induced by the impact of slow highly charged ions – A first review, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 2729
- [Aumayr 2011] F. Aumayr, S. Facsko, A. S. El-Said, C. Trautmann and M. Schleberger, Single-ion induced surface nanostructures - A comparison between slow highly-charged and swift heavy ions, *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (2011) 393001
- [Baranov 1988] I. A. Baranov, Yu. V. Martinenko, S.O. Tsepelevich, Yu. N. Yavlinskii, Inelastic sputtering of solids by ions, *Soviet Physics Uspekhi* 31 (1988) 1015
- [Berthelot 2000] A. Berthelot, S. Hémon, F. Gourbilleau, C. Dufour, B. Domengès. and E. Paumier, Behaviour of a nanometric SnO₂ powder under swift heavy-ion irradiation: from sputtering to splitting, *Philosophical Magazine A* 80 (2000) 2257
- [Bettioli 2005] A.A. Bettioli, T.C. Sum, F.C. Cheong, C.H. Sow, S. Venugopal Rao, J.A. van Kan, E.J. Teo, K. Ansari, F. Watt : A progress review of proton beam writing applications in microphotronics, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 231 (2005) 364
- [Betz 1972] H. D. Betz, Charge States and Charge-Changing Cross Sections of Fast Heavy Ions Penetrating Through Gaseous and Solid Media, *Review of Modern Physics* 44 (1972) 465
- [Binnig 1982] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters* 49 (1982) 57
- [Binnig 1986] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* 56 (1986) 930
- [Birdi 2003] K.S. Birdi, Scanning probe microscopes: applications in science and technology, CRC press, Boca Raton (2003)
- [Boccanfuso 2002] M. Boccanfuso, A. Benyagoub, K. Schwartz *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 191 (2002) 301
- [Bohr 13] N. Bohr, On the theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter, *Philosophical Magazine* 25 (145) (1913) 10
- [Bohr 1948] N. Bohr, Penetration of atomic particles through matter, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 18/8 (1948) 1
- [Bonderup 2008] E. Bonderup, Penetration of Charged Particles through Matter, (2008), <http://users-physics.au.dk/ahs/EBnotes.htm>
- [Bouffard 1993] S. Bouffard, J. Cousty, Y. Pennec, F. Thibaudau, STM and AFM observation of latent tracks, *Radiation Effects and Defects in Solids* 126 (1993) 225

- [Breese 2005] M.B.H. Breese, E.J. Teo, D. Mangaiyarkarasi, F. Champeaux, A.A. Bettiol, D. Blackwood: Proton beam writing of microstructures in silicon, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 231 (2005) 357–363
- [Bringa 2008] E. M. Bringa, R. E. Johnson, Coulomb Explosion and Thermal Spikes, *Physical Review Letters* 88 (2002) 165501
- [Bruker 2011] Bruker katalog AFM proba (2011),
http://www.brukerafmprobes.com/download/bruker_atomic_force_microscopy_probes_and_accessories_catalog.pdf
- [Buljan 2009] M. Buljan, I. Bogdanović-Radović, M. Karlušić, U. V. Desnica, G. Dražić, N. Radić, P. Dubček, K. Salamon, S. Bernstorff, and V. Holý: Formation of long-range ordered quantum dots arrays in amorphous matrix by ion beam irradiation, *Applied Physics Letters* 95 (2009) 063104
- [Buljan 2010] M. Buljan, I. Bogdanović-Radović, M. Karlušić, U. V. Desnica, N. Radić, N. Skukan, G. Dražić, M. Ivanda, O. Gamulin, Z. Matej, V. Valeš, J. Grenzer, T. W. Cornelius, H. T. Metzger, and V. Holý: Generation of an ordered Ge quantum dot array in an amorphous silica matrix by ion beam irradiation: Modeling and structural characterization, *Physical Review B* 81 (2010) 085321
- [Canut 1998] B. Canut, N. Bonardi, S.M.M. Ramos, S. Della-Negra, Latent tracks formation in silicon single crystals irradiated with fullerenes in the electronic regime, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 146 (1998) 296
- [Caron 2006] M. Caron, H. Rothard, M. Toulemonde, B. Gervais, M. Beuve, Theoretical and experimental study of electronic temperatures in heavy ion tracks from Auger electron spectra and thermal spike calculations, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 245 (2006) 36
- [Carvalho 2007] A. M. J. F. Carvalho, M. Marinoni, A. D. Touboul, C. Guasch, H. Lebius, M. Ramonda, J. Bonnet and F. Saigne, Discontinuous tracks on silicon oxide on silicon surfaces after grazing – angle heavy ion irradiation, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 073116
- [Carvalho 2008] Aminata M.J.F. Carvalho, Antoine D. Touboul, Mathias Marinoni, Jean-François Carlotti, Cathy Guasch, Michel Ramonda, Henning Lebius, Frédéric Saigne, Jacques Bonnet, SiO₂-Si under swift heavy ion irradiation: A comparison between normal and grazing incidence features, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 2981
- [Chu 1978] W. K. Chu, J. W. Mayer, M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York 1978
- [Cohen 2004] C. Cohen, D. Dauvergne, High energy ion channeling. Principles and typical applications, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 225 (2004) 40

- [Daraszewicz 2010] S.L. Daraszewicz, D.M. Duffy, Extending the inelastic thermal spike model for semiconductors and insulators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2010) 1646
- [Dauvergne 2007] D. Dauvergne, Swift Highly Charged Ion Channeling, *Journal of Physics: Conference Series* 58 (2007) 25
- [dreebit] http://www.dreebit.com/en/highly_charged_ions/data/
- [Dresselhaus 2003] M.S. Dresselhaus, Y.M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A.G. Souza Filho, M.A. Pimenta, R. Saito, Ge.G. Samsonidze, G. Dresselhaus: Nanowires and nanotubes, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 129–140
- [El-Said 2004] A.S. El-Said, M. Cranney, N. Ishikawa, A. Iwase, R. Neumann, K. Schwartz, M. Toulemonde, C. Trautmann, Study of heavy-ion induced modifications in BaF₂ and LaF₃ single crystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 218 (2004) 492
- [El-Said 2007] A.S. El-Said, W. Meissl, M.C. Simon, J.R. Crespo López-Urrutia, C. Lemell, J. Burgdörfer, I.C. Gebeshuber, HP. Winter, J. Ullrich, C. Trautmann, M. Toulemonde, F. Aumayr, Potential energy threshold for nano-hillock formation by impact of slow highly charged ions on a CaF₂(111) surface, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 258 (2007) 167
- [El-Said 2007b] A.S. El-Said, W. Meissl, M.C. Simon, J.R. Crespo López-Urrutia, I.C. Gebeshuber, J. Laimer, H. P. winter, J. Ullrich, F. Aumayr, Creation of surface nanostructures by irradiation with slow, highly charged ions, *Radiation Effects and Defects in Solids* 162 (2007) 467
- [El-Said 2008] A. S. El-Said, R. Heller, W. Meissl, R. Ritter, S. Facsko, C. Lemell, B. Solleder, I. C. Gebeshuber, G. Betz, M. Toulemonde, W. Möller, J. Burgdörfer, F. Aumayr, Creation of Nanohillocks on CaF₂ Surfaces by Single Slow Highly Charged Ions, *Physical Review Letters* 100 (2008) 237601
- [El-Said 2010] A. S. El-Said, R. Heller, F. Aumayr, S. Facsko, Pyramidal pits created by single highly charged ions in BaF₂ single crystals, *Physical Review B* 82 (2010) 033403
- [El-Said 2011] A.S. El-Said, R.A. Wilhelm, R. Heller, S. Facsko, C. Trautmann, F. Aumayr, Surface nanostructuring of SrTiO₃ single crystals by slow highly charged ions and swift heavy ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2011) 1234
- [El-Said 2011b] A.S. El-Said, R. Heller, S. Facsko, Nanostructuring of BaF₂ (1 1 1) surfaces by single slow highly charged ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2011) 901
- [El-Said 2011c] A.S. El-Said, Nanostructures created in SiO₂ surface: A comparison between the impingement by slow highly charged ions and by swift heavy ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2011.08.046>

- [Facsco 2009] S. Facsko, R. Heller, A. S. El-Said, W. Meissl and F. Aumayr, Surface nanostructures by single highly charged ions, *Journal of Physics: Condens. Matter* 21 (2009) 224012
- [Feldman 1982] L.C: Feldman, J. W. Mayer, S. T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling*, Academic Press, New York 1982
- [Fischer 1983] B. E. Fischer, R. Spohr: Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids, *Review of Modern Physics* 55 (1983) 907
- [Fleischer 1964] R. L. Fleischer, P. B. Price, and R. M. Walker, Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids, *Journal of Applied Physics* 36 (1965) 3645
- [Fleischer 1975] R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications*, University of California, Berkeley (1975)
- [Gebeshuber 2003] I.C. Gebeshuber, S. Cernusca, F. Aumayr, H. P. Winter, Nanoscopic surface modification by slow ion bombardment, *International Journal of Mass Spectrometry* 229 (2003) 27
- [Gemmell 1974] D. S. Gemmell, Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystal, *Review of Modern Physics* 46 (1974) 129
- [Gervais 1994] B. Gervais, S. Bouffard, Simulation of the primary stage of the interaction of swift heavy ions with condensed matter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 88 (1994) 355
- [Gibbons 1972] J. F. Gibbons, Ion implantation in semiconductors – Part II: Damage production and annealing, *Proceedings of IEEE* 60 (1972) 1062
- [Giessibl 2003] F. J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Review of Modern Physics* 75 (2003) 949
- [Grande 2009] P.L. Grande, G. Schiwietz, Convolution approximation for the energy loss, ionization probability and straggling of fast ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267 (2009) 859
- [Gudiksen 2002] M. S. Gudiksen, J. Wang, C. M. Lieber, Size-Dependent Photoluminescence from Single Indium Phosphide Nanowires, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 4036
- [Heller 2008] R. Heller, S. Facsko, R.A. Wilhelm, W. Möller, Defect Mediated Desorption of the KBr(001) Surface Induced by Single Highly Charged Ion Impact, *Physical Review Letters* 101 (2008) 096102
- [Hemon 1997] S. Hemon, F. Gourbilleau, Ch. Dufour, E. Paumier, E. Dooryhee, A. Rouanet, TEM study of irradiation effects on tin oxide nanopowder, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 122 (1997) 526

- [Horacs 2007] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Review of Scientific Instruments* 78 (2007) 013705
- [Ishida 2011] Y. Ishida, T. Togashi, K. Yamamoto, M. Tanaka, T. Taniuchi, T. Kiss, M. Nakajima, T. Suemoto, S. Shin, Non-thermal hot electrons ultrafastly generating hot optical phonons in graphite, *Scientific Reports* 1 (2011) 64
- [Itoh 1998] N. Itoh, A. M. Stoneham, Excitonic model of track registration of energetic heavy ions in insulators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 146 (1998) 362
- [Itoh 2003] N. Itoh, A. M. Stoneham, *Materials Modifications by Electronic Excitation*, Cambridge University Press (2003)
- [Itoh 2009] N. Itoh, D. M. Duffy, S. Khakshouri and A. M. Stoneham, Making tracks: electronic excitation roles in forming swift heavy ion tracks, *Jornal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009) 474205
- [Jain 2011] I.P. Jain, G. Agarwal, Ion beam induced surface and interface engineering, *Surface Science Reports* 66 (2011) 77
- [Jakšić 2007] M. Jakšić, I. Bogdanović Radović, M. Bogovac, V. Desnica, S. Fazinić, M. Karlušić, Z. Medunić, H. Muto, Ž. Pastuović, Z. Siketić, N. Skukan, T. Tadić, New capabilities of the Zagreb ion microbeam system, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 260 (2007) 114
- [Jensen 1998] J. Jensen, A. Dunlop, S. Della-Negra, Tracks induced in CaF_2 by MeV cluster irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 141 (1998) 753
- [Kabir 2008] A. Kabir, A. Meftah, J.P. Stoquert, M. Toulemonde, I. Monnet, Amorphization of sapphire induced by swift heavy ions: A two step process, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 2976
- [Kabir 2010] A. Kabir, A. Meftah, J.P. Stoquert, M. Toulemonde, I. Monnet, M. Izerrouken, Structural disorder in sapphire induced by 90.3 MeV xenon ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 3195
- [Kamarou 2008] A. Kamarou, W. Wesch, E. Wendler A. Undisz, M. Rettenmayr, Radiation damage formation in InP, InSb, GaAs, GaP, Ge, and Si due to fast ions, *Physical Review B* 78 (2008) 054111
- [Karlušić 2005] M. Karlušić, Optimizacija akceleratorskog sustava za transmisiju i fokusiranje 2 MeV protona, diplomski rad, Zagreb 2005
- [Karlušić 2010] M. Karlušić, S. Akcöltekin, O. Osmani, I. Monnet, H. Lebius, M. Jakšić, M. Schleberger, Energy threshold for the creation of nanodots on SrTiO_3 by swift heavy ions, *New Journal of Physics* 12 (2010) 043009

- [Khalfaoui 2003] N. Khalfaoui, C.C. Rotaru, S. Bouffard, E. Jacquet, H. Lebius, M. Toulemonde, Study of swift heavy ion tracks on crystalline quartz surfaces, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 209 (2003) 165
- [Khalfaoui 2005] N. Khalfaoui, C.C. Rotaru, S. Bouffard, M. Toulemonde, J.P. Stoquert, F. Haas, C. Trautmann, J. Jensen, A. Dunlop, Characterization of swift heavy ion tracks in CaF_2 by scanning force and transmission electron microscopy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240 (2005) 819
- [Khalfaoui 2006] N. Khalfaoui, M. Görlich, C. Müller, M. Schleberger, H. Lebius, Latent tracks in CaF_2 studied with atomic force microscopy in air and in vacuum, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 245 (2006) 246
- [Klamünzer 2004] S. Klamünzer, Ion tracks in quartz and vitreous silica, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 225 (2004) 136
- [Klamünzer 2006] S. Klamünzer, Thermal-Spike Models for Ion Track Physics: A Critical Examination, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 52 (2006) 293
- [Kluth 2008] P. Kluth, C. S. Schnohr, O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, D. J. Sprouster, R. Giulian, M. C. Ridgway, A. P. Byrne, C. Trautmann, D. J. Cookson, K. Nordlund and M. Toulemonde, Fine Structure in Swift Heavy Ion Tracks in Amorphous SiO_2 , *Physical Review Letters* 101 (2008) 175503
- [Kost 2007] D. Kost, S. Facsko, W. Möller, R. Hellhammer, N. Stolterfoht, Channels of Potential Energy Dissipation during Multiply Charged Argon-Ion Bombardment of Copper, *Physical Review Letters* 98 (2007) 225503
- [Krashennnikov 2010] A. V. Krashennnikov, K. Nordlund, Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 071301
- [Leggett 2009] G. J. Leggett, Scanning probe microscopy, u: Surface analysis: the principal techniques, J.C. Vickerman, I.S. Gilmore (ur.), Wiley, UK 2009
- [Leo 1994] W. R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer, Berlin, 1994
- [Lemell 2007] C. Lemell, A.S. El-Said, W. Meissl, I.C. Gebeshuber, C. Trautmann, M. Toulemonde, J. Burgdörfer, F. Aumayr, On the nano-hillock formation induced by slow highly charged ions on insulator surfaces, *Solid-State Electronics* 51 (2007) 1398
- [Lide 2010] D.R. Lide, W.M. Haynes (eds.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th edition, Taylor and Francis (2010)

- [de Ligny 1996] D. de Ligny, P. Richet, High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO_3 and SrZrO_3 perovskites, *Physical Review B* 53 (1996) 3013
- [Lindhard 1961] J. Lindhard, M. Scharff: Energy Dissipation by Ions in the keV Region, *Physical Review* 124 (1961) 128
- [Lindhard 1963] J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott, Range concepts and heavy ion ranges, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 33, No. 14 (1963).
- [Lindhard 1965] J. Lindhard, Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 34, No. 14 (1965).
- [Liu 2001] J. Liu, R. Neumann, C. Trautmann, and C. Müller, Tracks of swift heavy ions in graphite studied by scanning tunneling microscopy, *Physical Review B* 64 (2001) 184115
- [Liu 2002] J. Liu, C. Trautmann, C. Müller, R. Neumann, Graphite irradiated by swift heavy ions under grazing incidence, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 193 (2002) 259
- [Mayer 2009] M. Mayer, SIMNRA User's Guide 6.05, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 2009, <http://home.rzg.mpg.de/~mam/Manual.pdf>
- [Medvedev 2010a] N. Medvedev, O. Osmani, B. Rethfeld and M. Schleberger, Track creation after swift heavy ion irradiation of insulators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 3160
- [Medvedev 2010b] N. A. Medvedev, A. E. Volkov, N. S. Shcheblanov and B. Rethfeld, Early stage of the electron kinetics in swift heavy ion tracks in dielectrics, *Physical Review B* 82 (2010) 125425
- [Meftah 1993] A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, F. Studer and M. Toulemonde, Swift heavy ions in magnetic insulators: A damage cross-section velocity effect, *Physical Review B* 48 (1993) 920
- [Meftah 1994] A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J.P. Stoquert, F. Studer and M. Toulemonde, Track formation in SiO_2 quartz and the thermal-spike mechanism, *Physical Review B* 49 (1994) 12457
- [Meftah 1997] A. Meftah, J.M. Costantini, M. Djebara, N. Khalfaoui, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Thermal spike model applied to the irradiated yttrium iron garnet: Mean diffusion length of the energy deposited on the electrons, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 122 (1997) 470
- [Meissl 2008] W. Meissl, D. Winklehner, F. Aumayr, M. C. Simon, R. Ginzl, J. R. Crespo López-Urrutia, J. Ullrich, B. Solleder, C. Lemell and J. Burgdörfer, Electron Emission from Insulators Irradiated by Slow Highly Charged Ions, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 6 (2008) 54

- [Mironov 2004] V. L. Mironov, Fundamentals of scanning probe microscopy, NT-MDT, Nizhniy Novograd (2004)
- [Mišić Radić 2010] T. Mišić Radić, Supramolekularna organizacija biopolimera morskog gela proučavana mikroskopijom atomskih sila, doktorski rad, Zagreb (2010)
- [Möller 2004] W. Möller, Fundamentals of Ion – Surface Interactions, (2004), http://www.hzdr.de/FWI/GENERAL/Fundam_ISI.pdf
- [Morgan 1968] D. V. Morgan, L. T. Chadderton, Fission Fragment Tracks in Semiconducting Layer Structures, Philosophical Magazine 17 (1968) 1135
- [Müller 2002] C. Müller, M. Cranney, A. El-Said, N. Ishikawa, A. Iwase, M. Lang, R. Neumann, Ion tracks on LiF and CaF₂ single crystals characterized by scanning force microscopy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 191 (2002) 246
- [Müller 2003] C. Müller, K.-O. Voss, M. Lang, R. Neumann, Correction of systematic errors in scanning force microscopy images with application to ion track micrographs, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 212 (2003) 318
- [Neumann 1999] R. Neumann, Scanning probe microscopy of ion-irradiated materials, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 151 (1999) 42
- [NTMDT 2011] NT-MDT Accessories catalogue (2011), <http://www.ntmdt.com/data/media/files/products/cantilevers.pdf>
- [Ohtomo 2004] A. Ohtomo, H. Y. Hwang: A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface, Nature 427 (2004) 423
- [Olivero 2009] P. Olivero, G. Amato, F. Bellotti, O. Budnyk, E. Colombo, M. Jakšić, C. Manfredotti, Ž. Pastuović, F. Picollo, N. Skukan, M. Vannoni, E. Vittone: Direct fabrication of three-dimensional buried conductive channels in single crystal diamond with ion microbeam induced graphitization, Diamond & Related Materials 18 (2009) 870–876
- [Osmani 2008] O. Osmani, A Duvenbeck, E Akcöltekin, R Meyer, H Lebius and M. Schleberger, Calculation of electronic stopping power along glancing swift heavy ion tracks in perovskites using ab initio electron density data, Journal of Physics: Condensed Matter 20 (2008) 315001
- [Osmani 2010a] O. Osmani, H. Lebius, B. Rethfeld, M. Schleberger, Energy dissipation in insulators induced by swift heavy ions: A parameter study, Laser and particle beams 28 (2010) 229
- [Osmani 2010b] O. Osmani, N. Medvedev, M. Schleberger, B. Rethfeld, Excitation and Relaxation of Swift Heavy Ion Irradiated Dielectrics, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 8 (2010) 278
- [Osmani 2011] O. Osmani, N. Medvedev, M. Schleberger and B. Rethfeld, Energy dissipation in dielectrics after swift heavy ion impact: A hybrid model, Physical Review B, in revision

- [Osmani 2011b] O. Osmani, I. Alzaher, T. Peters, B. Ban d'Etat, A. Cassimi, H. Lebius, I. Monnet, N. Medvedev, B. Rethfeld, M. Schleberger, Damage in crystalline silicon by swift heavy ion irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2011.08.036>
- [Papaleo 2003] R. M. Papaléo, R. Leal, C. Trautmann, E.M. Bringa, Cratering by MeV-GeV ions as a function of angle of incidence, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 206 (2003) 7
- [Papaleo 2008] R. M. Papaléo, M. R. Silva, R. Leal, P. L. Grande, M. Roth, B. Schattat, and G. Schiwietz, Direct Evidence for Projectile Charge-State Dependent Crater Formation Due to Fast Ions, *Physical Review Letters* 101 (2008) 167601
- [Parks 1998] D.C. Parks, M.P. Stöckli, E.W. Bell, L.P. Ratliff, R.W. Schmieder, F.G. Serpa, J.D. Gillasp, Non-kinetic damage on insulating materials by highly charged ion bombardment, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 134 (1998) 46
- [Peters 2009] T. Peters, C. Haake, J. Hopster, V. Sokolovsky, A. Wucher, M. Schleberger, HICS: Highly charged ion collisions with surfaces, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267 (2009) 687
- [Piscanec 2005] S. Piscanec, M. Lazzeri, Francesco Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson, Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite, *Physical Review Letters* 93 (2005) 185503
- [Pomeroy 2007] J. M. Pomeroy, H. Grube, A. C. Perrella, and J. D. Gillasp, Selectable resistance-area product by dilute highly charged ion irradiation, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 073506
- [Popok 2009] V. N. Popok, J. Jensen, S. Vučković, A. Mackova, C. Trautmann, Formation of surface nanostructures on rutile (TiO₂): comparative study of low-energy cluster ion and high-energy monoatomic ion impact, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009) 205303
- [Quéré 1991] Y. Quéré, S. Andriamonje, M. Chevallier, C. Cohen, J. Dural, R. Genre, Y. Girard, K. O. Groeneveld, J. Kemmler, R. Kirsch, A. L'Hoir, J. C. Poizat, J. Remillieux, D. Schmaus, M. Schosnig, M. Toulemonde, GeV xenon ions channeled through a silicon crystal, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 117 (1991) 63
- [Ramos 1998a] S.M.M. Ramos, N. Bonardi, B. Canut, S. Bouffar, S. Della-Negra, Damage creation in α -Al₂O₃ by MeV fullerene impacts, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 143 (1998) 319
- [Ramos 1998b] S. M. M. Ramos, N. Bonardi, and B. Canut, Latent tracks in sapphire induced by 20-MeV fullerene beams, *Physical Review B* 57 (1998) 189

- [Ritter 2010] R. Ritter, G. Kowarik, W. Meissl, A.S. El-Said, L. Maunoury, H. Lebius, C. Dufour, M. Toulemonde, F. Aumayr, Nanostructure formation due to impact of highly charged ions on mica, *Vacuum* 84 (2010) 1062
- [Ritter 2010b] R. Ritter, G. Kowarik, W. Meissl, L. Süß, L. Maunoury, H. Lebius, C. Dufour, M. Toulemonde, F. Aumayr, Nano-structure formation due to impact of highly charged ions on HOPG, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 2897
- [Roll 2008] T. Roll, M. Meier, S. Akcöltekin, M. Klusmann, H. Lebius, M. Schleberger, Conductive nanodots on the surface of irradiated CaF_2 , *physica status solidi (RRL)* - Rapid Research Letters 2 (2008) 209
- [Ronchi 1973] C. Ronchi, The nature of surface fission tracks in UO_2 , *Journal of Applied Physics* 44 (1973) 3575
- [Sancho-Parramon 2010] J. Sancho-Parramon, V. Janicki, P. Dubček, M. Karlušić, D. Gracin, M. Jakšić, S. Bernstorff, D. Meljanac, K. Jurać, Optical and structural properties of silver nanoparticles in glass matrix formed by thermal annealing of field assisted film dissolution, *Optical Materials* 32 (2010) 510
- [Scheidenberger 1998] C. Scheidenberger, Th. Stöhlker, W.E. Meyerhofb, H. Geissel, P.H. Mokler, B. Blank, Charge states of relativistic heavy ions in matter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 142 (1998) 441
- [Schenkel 1999] T. Schenkel, A. V. Barnes, T. R. Niedermayr, M. Hattass, M. W. Newman, G. A. Machicoane, J. W. McDonald, A. V. Hamza, and D. H. Schneider, Deposition of Potential Energy in Solids by Slow, Highly Charged Ions, *Physical Review Letters* 83 (1999) 4273
- [Schmaus 1993] D. Schmaus, S. Andriamonje, M. Chevallier, C. Cohen, N. Cue, D. Dauvergne, J. Dural, R. Genre, Y. Girard, K.O. Groenveld, J. Kemmler, R. Kirsch, A. L'Hoir, J. Moulin, J.C. Poizat, Y. Quere, J. Remillieux, M. Toulemonde, Channeling of swift heavy ions, *Radiation Effects and Defects in Solids* 126 (1993) 313
- [Schwartz 1998] K. Schwartz, C. Trautmann, T. Steckenreiter, O. Geiß and M. Krämer, Damage and track morphology in LiF crystals irradiated with GeV ions, *Physical Review B* 58 (1998) 11232
- [Shwartz 2003] K. Schwartz, C. Trautmann and R. Neumann, Electronic excitations and heavy-ion-induced processes in ionic crystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 209 (2003) 73
- [Schwartz 2005] K. Schwartz, Fast ion induced damage in ionic crystals, *physica status solidi (c)* 2 (2005) 355

- [Schwietz04] G. Schwietz, K. Czerski, M. Roth, F. Staufenbiel, P.L. Grande, Femtosecond dynamics – snapshots of the early ion-track evolution, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 225 (2004) 4
- [Segre53] H. A. Bethe, J. Ashkin, *The Passage of Heavy Particles Through Matter* in Segre (ed.), *Experimental Nuclear Physics*, vol 1, Wiley, 1953
- [Seitz 1956] F. Seitz, J. S. Koehler, Displacements of Atoms during Irradiation, *Solid State Phys.* 2 (1956) 305
- [Sigmund 1998] P. Sigmund, Stopping power in perspective, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 135 (1998) 1
- [Sigmund 2004] P. Sigmund, *Stopping of heavy ions: a theoretical approach*, Springer, Berlin (2004)
- [Sigmund 2006] P. Sigmund, *Particle penetration and radiation effects*, Springer, Berlin (2006)
- [Sigmund 2006b] P. Sigmund, Stopping of Swift Ions: Solved and Unsolved Problems, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 52 (2006) 557
- [Sigmund 2010] P. Sigmund, A. Schinner, Impact-parameter-dependent stopping of swift ions: Application to channeling, *European Physics Journal D* 56 (2010) 51
- [Siketić 2010] Z. Siketić, *Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta*, doktorski rad, Zagreb (2010)
- [Silk 1959] E. C. H. Silk, R. S. Barnes: Examination of fission fragment tracks with an electron microscope, *Philosophical Magazine* 4 (1959) 970
- [Siwy 2002] Siwy Z, A. Fuliński, Fabrication of a Synthetic Nanopore Ion Pump, *Physical Review Letters* 89 (2002) 198103
- [Skupinski 2006] M. Skupinski, *Nanopatterning by Swift heavy Ions*, PhD thesis, Uppsala (2006)
- [Skuratov 2006] V.A. Skuratov, A. E. Efimov, K. Havancsak, Surface modification of MgAl_2O_4 and oxides with heavy ions of fission fragments energy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 250 (2006) 245
- [Spohr 1990] R. Spohr, *Ion Tracks and Microtechnology*, Vieweg, Braunschweig (1990)
- [Stampfli 1996] P. Stampfli, Electronic excitation and structural stability of solids, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 107 (1996) 138
- [Sugimoto 2007] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita, O. Custance, Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy, *Nature* 446 (2007) 64
- [Szenes 1995] G. Szenes, General features of latent tracks in magnetic insulators irradiated by swift heavy ions *Physical Review B* 51 (1995) 8026

- [Szenes 1995b] G. Szenes, Ion-velocity-dependent track formation in yttrium iron garnet: A thermal-spike analysis *Physical Review B* 52 6154 (1995)
- [Szenes 1996] G. Szenes, Formation of columnar defects in high- T_c superconductors by swift heavy ions, *Physical Review* 54 (1996) 12458
- [Szenes 1996b] G. Szenes, Formation of latent ion tracks in mica, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 107 (1996) 146
- [Szenes 1998] G. Szenes, Monoatomic and cluster ion irradiation induced amorphous tracks in yttrium iron garnet, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 146 (1998) 420
- [Szenes 1999] G. Szenes, Amorphous tracks in insulators induced by monoatomic and cluster ions, *Physical Review B* 60 (1999) 3140
- [Szenes 2000] G. Szenes, Analysis of tracks induced by cluster ions in CaF_2 *Physical Review B* 61 (2000) 14267
- [Szenes 2002a] G. Szenes, Z. E. Horváth, B. Pécz, F. Pászti and L. Tóth, Tracks induced by swift heavy ions in semiconductors, *Physical Review B* 65 (2002) 045206
- [Szenes 2002b] G. Szenes, F. Pászti, Á. Péter and D. Fink, Track evolution in TeO_2 at low ion velocities *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191 (2002) 186
- [Szenes 2002c] G. Szenes, Information provided by a thermal spike analysis on the microscopic processes of track formation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191 (2002) 54
- [Szenes 2002d] G. Szenes, Thermal spike analysis of interface mixing induced by swift heavy ions, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 4622
- [Szenes 2002e] G. Szenes, Mixing of nuclear and electronic stopping powers in the formation of surface tracks on mica by fullerene impact, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191 (2002) 27
- [Szenes 2004] G. Szenes, Scaling law for the ion-induced electronic sputtering of intact biomolecules: Evidence of thermal activation, *Physics Review B* 70 (2004) 094106
- [Szenes 2005] G. Szenes, Ion-induced amorphization in ceramic materials, *Journal of Nuclear Materials* 336 (2005) 81
- [Szenes 2007] G. Szenes, Temperature distribution in a swift ion-induced spike: an experimental approach, *Radiation Effects and Defects in Solids* 162 (2007) 557
- [Szenes 2011] G. Szenes, Comparison of two thermal spike models for ion–solid interaction *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2011) 174
- [Szenes 2011b] G. Szenes, Thermal spike analysis of ion-induced tracks in semiconductors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2011) 2075

- [Thibaudau 1991] F. Thibaudau, J. Cousty, E. Balanzat, S. Bouffard, Atomic-force-microscopy observations of tracks induced by swift Kr ions in mica, *Physical Review Letters* 67 (1991) 1582
- [Tona 2007] M. Tona, H. Watanabe, S. Takahashi, N. Nakamura, N. Yoshiyasu, M. Sakurai, T. Terui, S. Mashiko, C. Yamada, S. Ohtani, Nano-crater formation on a Si(111)-(7×7) surface by slow highly charged ion-impact, *Surface Science* 601 (2007) 723
- [Tona 2008] M. Tona, Y. Fujita, C. Yamada, S. Ohtani, Electronic interaction of individual slow highly charged ions with TiO₂ (110), *Physical Review B* 77 (2008) 155427
- [Toulemonde 1992] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors, *Physical Review B* 46 (1992) 14362.
- [Toulemonde 1994] M. Toulemonde, S. Bouffard and F. Studer, Swift heavy ions in insulating and conducting oxides: tracks and physical properties, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 91 (1994) 108
- [Toulemonde 2000] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah and E. Paumier, Transient thermal processes in heavy ion irradiated crystalline insulators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 166-167 (2000) 903
- [Toulemonde 2002] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Trautmann, and F. Grüner, Jetlike component in sputtering of LiF induced by swift heavy ions, *Physical Review Letters* 88 (1992) 057602
- [Toulemonde 2004] M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balanzat, K. Hjort, A. Weidinger: Track formation and fabrication of nanostructures with MeV-ion beams, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 216 (2004) 1
- [Toulemonde 2006a] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, F. Studer and C. Trautmann, Experimental Phenomena and Thermal Spike Model Description of Ion Tracks in Amorphisable Inorganic Insulators, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 52 (2006) 263
- [Toulemonde 2006b] M. Toulemonde, C. Dufour and E. Paumier, The Ion-Matter Interaction with Swift Heavy Ions in the Light of Inelastic Thermal Spike Model, *Acta Physica Polonica A* 109 (2006) 311
- [Toulemonde 2006c] M. Toulemonde, Irradiation by swift heavy ions: Influence of the non-equilibrium projectile charge state for near surface experiments, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 250 (2006) 263
- [Toulemonde 2011a] C. Ray, A. Bräuning-Demian, H. Bräuning, M. Chevallier, C. Cohen, D. Dauvergne, A. L'Hoir, C. Kozhuharov, D. Liesen, P. H. Mokler, J.-C. Poizat, Th. Stöhlker, E.

Testa, and M. Toulemonde, Measurements of high energy loss rates of fast highly charged U ions channeled in thin silicon crystals, *Physical Review B* 84 (2011) 024119

[Toulemonde 2011b] M. Toulemonde, W. J. Weber, G. Li, V. Shutthanandan, P. Kluth, T. Yang, Y. Wang and Y. Zhang, Synergy of nuclear and electronic energy losses in ion-irradiation processes: The case of vitreous silicon dioxide, *Physical Review B* 83 (2011) 054106

[Trautmann 2000] C. Trautmann, M. Toulemonde, K. Schwartz, J. M. Costantini, A. Müller, Damage structure in the ionic crystal LiF irradiated with swift heavy ions *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 164-165 (2000) 365

[Trautmann 2009] C. Trautmann, A. Meftah, privatna komunikacija

[Vetter 1998] J. Vetter, R. Scholz, D. Dobrev, L. Nistor, HREM investigation of latent tracks in GeS and mica induced by high energy ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 141 (1998) 747

[Vorobyova 1998] I. V. Vorobyova, Tracks formation in LiF crystal surface due to grazing incidence of 1 MeV/u Sn ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 146 (1998) 379

[Waligorski86] – M. P. R. Waligorski, R. N. Hamm, R. Katz, The radial distribution of dose around the path of a heavy ion in liquid water, *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* 11 (1986) 309

[Wang 2009] Y. Wang, M. Nastasi (ed.), *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Materials Research Society, Warrendale 2009

[Wang 2009b] Y.Y. Wang, G.Q. Xiao, Y.T. Zhao, D H Li, D Zhao, Z F Xu and F L Li, Surface nanostructure formation by the interaction of slow xenon ions on HOPG surfaces, *Journal of Physics: Conference Series* 163 (2009) 012082

[Watanabe 2006] H. Watanabe, S. Takahashi, M. Tona, N. Yoshiyasu, N. Nakamura, M. Sakurai, C. Yamada, and S. Ohtani, Dissipation of potential energy through x-ray emission in slow highly charged ion-surface collisions, *Physical Review A* 74 (2006) 042901

[Watt 2003] F. Watt, J.A. van Kan, I. Rajta, A.A. Bettiol, T.F. Choo, M.B.H. Breese, T. Osipowicz: The National University of Singapore high energy ion nano-probe facility: Performance tests, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 210 (2003) 14

[Wiesner 1996] – Wiesner, C. Træholt, J. G. Wen, H. W. Zandbergen, G. Wirth, H. Fuess, High resolution electron microscopy of heavy-ion induced defects in superconducting Bi thin films, *Physica C* 268 (1996) 161

[Yao 2006] W. M. Yao et al., Review of particle physics, *Journal of Physics G* 33 (2006) 1, <http://pdg.lbl.gov/>

- [Young 1958] D. A. Young, Etching of Radiation Damage in Lithium Fluoride, *Nature* 182 (1958) 375
- [Zhang 2010] J. Zhang, M. Lang, R. C. Ewing, R. Devanathan, W. J. Weber, M. Toulemonde, Nanoscale phase transitions under extreme conditions within an ion track, *Journal of Materials Research* 25 (2010) 1344
- [Zhao 1994] X. Zhao, O. Schoenfeld, S. Komuro, Y. Aoyagi, T. Sugano: Quantum confinement in nanometer-sized silicon crystallites, *Physical Review B* 50 (1994) 18654
- [Ziegler 2010] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler and J.P. Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 1818
- [Zollondz 2004] J. H. Zollondz, A. Weidinger, Towards new applications of ion tracks, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 225 (2004) 178

ŽIVOTOPIS

Marko Karlušić rođen je 17. 11. 1974. u Zagrebu. Osnovnu i srednju školu pohađao je u Zagrebu, te je 1993. godine maturirao u XV gimnaziji. Tijekom srednješkolškog obrazovanja više puta je nastupao na republičkim takmičenjima iz matematike, fizike i astronomije. Na ljeto 1993. godine sudjelovao je na XXIV međunarodnoj olimpijadi iz fizike gdje mu je dodijeljena pohvala, te je iste godine upisao studij fizike na Prirodoslovno – matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao je u lipnju 2005 s obranom rada „Optimizacija akceleratorskog sustava za transmisiju i fokusiranje 2 MeV protona“ pod mentorstvom Dr. Milka Jakšića. U listopadu 2005. zaposlen je na mjesto asistenta na Institutu Ruđer Bošković, a od travnja 2006. znanstveni je novak na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za interakciju ionskih snopova na projektu Ministarstva znanosti "Procesi interakcije ionskih snopova i nanostrukture". Za rad „Angle dependent threshold for swift heavy ion track formation in SrTiO_3 “ predstavljen na E-MRS spring meeting 2011 u Nici, Francuska, dodijeljena mu je nagrada „E-MRS Graduate Student Award“.

POPIS RADOVA

1. M. Karlušić, R. Heller, R. Wilhelm, M. Jakšić, Angle dependent threshold for swift heavy ion track formation in SrTiO_3 , u pripremi.
2. M. Karlušić, M. Jakšić, Highly charged ion track formation thresholds, u pripremi.
3. I. Bogdanović-Radović, M. Buljan, M. Karlušić, N. Skukan, I. Božičević, M. Jakšić, N. Radić, K. Salamon, S. Bernstorff, Influence of ion – beam properties on ordering of quantum dots in amorphous matrices, u pripremi
4. M. Jakšić, R. W. Smith, M. Karlušić, Single ion hit detection set-up for the Zagreb ion microprobe, prihvaćeno u Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.
5. M. Buljan, I. Bogdanović-Radović, M. Karlušić, U. V. Desnica, N. Radić, M. Jakšić, K. Salamon, G. Dražić, S. Bernstorff, V. Holý, Design of quantum dot lattices in amorphous matrices by ion beam irradiation, Physical Review B 84 (2011) 155312.
6. Marko Karlušić, Sevilay Akcöltekin, Orkhan Osmani, Isabelle Monnet, Henning Lebius, Milko Jakšić, Marika Schleberger, Energy threshold for the creation of nanodots on SrTiO_3 by swift heavy ions, New Journal of Physics 12 (2010) 043009.
7. M. Buljan, I. Bogdanović-Radović, M. Karlušić, U. V. Desnica, N. Radić, N. Skukan, G. Dražić, M. Ivanda, O. Gamulin, Z. Matej, V. Valeš, J. Grenzer, T. W. Cornelius, H. T. Metzger, V. Holý, Generation of an ordered Ge quantum dot array in an amorphous silica matrix by ion beam irradiation: Modeling and structural characterization, Physical Review B 81 (2010) 085321.
8. J. Sancho-Parramon, V. Janicki, P. Dubček, M. Karlušić, D. Gracin, M. Jakšić, S. Bernstorff, D. Meljanac, K. Juraić, Optical and structural properties of silver nanoparticles in glass matrix formed by thermal annealing of field assisted film dissolution, Optical Materials 32 (2010) 510.
9. M. Buljan, I. Bogdanović-Radović, M. Karlušić, U. V. Desnica, G. Dražić, N. Radić, P. Dubček, K. Salamon, S. Bernstorff, V. Holý, Formation of long-range ordered quantum dots arrays in amorphous matrix by ion beam irradiation, Applied Physics Letters 95 (2009) 063104.
10. M. Jakšić, I. Bogdanović Radović, M. Bogovac, V. Desnica, S. Fazinić, M. Karlušić, Z. Medunić, H. Muto, Ž. Pastuović, Z. Siketić, N. Skukan, T. Tadić, New capabilities of the Zagreb ion microbeam system, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 260 (2007) 114.