

ANALIZA IONSKIH TRAGOVA U SRTIO₃, TIO₂ I ODABRANIM PIROKLORIMA

Damjan Iveković

Fizički odsjek, PMF, Bijenička c. 32, 10 000 Zagreb

(Datum: 11.1.2017.)

Sažetak:

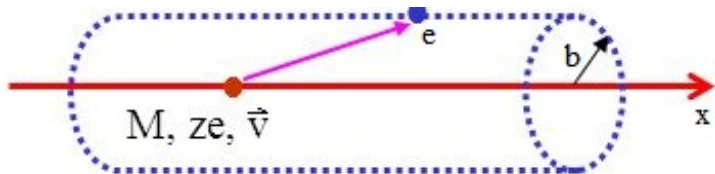
Metoda RBS/c (Rutherford Backscattering spectroscopy in channeling mode) pogodna je za određivanje koncentracije defekata u monokristalnim materijalima $SrTiO_3$ i TiO_2 proizvedenima zračenjem. Dubinski profil možemo odrediti programskim paketom RBX koji se pokazao za to vrlo pogodnim. U prosjeku, više defekata ostvarujemo većom dozom upadnih iona za koje je karakteristična saturacija u dijelu spektra, a ponekad i imamo i značajan površinski doprinos. Dodatno, u seminaru se proučilo veličinu ionskih tragova u piroklorima pomoću tehnika TEM (transmission electron microscopy), RBS/c, XRD (x-ray diffraction) i SAXS (small angle x-ray scattering) te se dala usporedba eksperimentalnih podataka i teorijskih predviđanja za pet piroklora: $Gd_2Ti_2O_7$, Gd_2ZrTiO_7 , $Gd_2Zr_2O_7$, $La_2Ti_2O_7$ i $Nd_2Zr_2O_7$ teorijskim modelom ATSM (analytic thermal spike model). Dobivena su zadovoljavajuća slaganja (unutar očekivanog) s teorijskim predviđanjem za veći dio mjerenja.

TEORIJSKI UVOD:

Općenito, imamo dvije temeljne posljedice koji dokazuju prvotni prolazak nabijene čestice kroz tvar. To su gubitak energije čestice i odmak čestice od prvobitnog smjera prolaska. Dva temeljna uzroka tih pojava (mehanizmi nastanka) su neelastični sudari sa atomskim elektronima i elastična raspršenja na jezgrama. Ti procesi se događaju puno puta tokom prolaska čestice pa vidimo samo ukupni rezultat svih interakcija (transferi energije po interakciji su mali, ali imamo veliki broj istih). Dodatni procesi koji se događaju, ako su za to ostvareni uvjeti, uključuju emisiju Cherenkovljevog zračenja, nuklearne reakcije i emisiju zakočnog zračenja (bremsstrahlung), no navedeni procesi su na energijama reda 10-ak MeV iznimno rijetki u odnosu na dva prethodna (za čestice teže od elektrona). Nabijene čestice dijelimo na elektrone i pozitrone kao lake nabijene čestice te teške nabijene čestice (teže od elektrona, uključuje pione, protone, α -čestice i ostale lake jezgre, a za teže ione imamo dodatne efekte koje ovdje u ovom pojednostavljenom modelu ne analiziramo). Neelastična raspršenja iona na elektronima materijala gotovo u potpunosti uzrokuju gubitak energije teške čestice, a elastična raspršenja na jezgrama, čak i kad su mase projektila i mete sumjerljive, vrlo malo, iako se dovoljno često zbivaju (dosta rjeđi su sudari u kojima se ion skreće za veliki kut, a relativno češći su sudari pri kojima se projektil otklanja manje jer je prošao dalje od atoma, no oba su rjeđi nego na atomskim elektronima). Neelastična raspršenja su statistički procesi određene vjerojatnosti (klasične vjerojatnosti kod Coulombovog elastičnog raspršenja ili kvantne vjerojatnosti kod ne-Rutherfordovog ukoliko dođe do nuklearnih reakcija) sa vrlo malom fluktuacijom vrijednosti (velika gustoća događaja), pa možemo računati sa srednjom vrijednošću gubitka energije na putu čestice. Tu veličinu zovemo zaustavna moć i označavamo dE/dx . Nju možemo dobiti klasičnim razmatranjem (Bohrov pristup) i uzimajući u obzir kvantno-mehaničke efekte (Bethe-Bloch).

Klasični izvod zaustavne moći:

Zamislimo nabijenu česticu naboja Ze , mase M i brzine v koja prolazi kroz materijal. Imamo atomski elektron u materijalu na udaljenosti b od putanje čestice (Slika 1.). Pretpostavljamo da je elektron slobodan i početno miruje, a da se tokom interakcije s teškom nabijenom česticom vrlo malo pomakne pa interakciju možemo gledati na njegovom početnom položaju. Za projektil uzimamo da se ne odmiče od početnog smjera pošto je $M \gg m_e$.



Slika 1. Interakcija teške nabijene čestice sa atomskim elektronom

Kako bi izračunali energiju koju dobiva elektron računamo impuls koji dobiva od projektila. Imamo:

$$I = \int F dt = e \int E_{\perp} dt = e \int E_{\perp} \frac{dt}{dx} dx = e \int E_{\perp} \frac{dx}{v}, \quad (1)$$

gdje zbog simetrije samo komponenta okomita na smjer gibanja doprinosi. Primjenom Gaussovog zakona imamo:

$$\int E_{\perp} 2\pi b dx = 4\pi z e, \quad \int E_{\perp} dx = \frac{2ze}{b}, \quad (2)$$

pa slijedi za impuls:

$$I = \frac{2ze^2}{bv}, \quad (3)$$

te energija koju dobiva elektron iznosi:

$$\Delta E(b) = \frac{I^2}{2m_e} = \frac{2z^2 e^4}{m_e v^2 b^2}. \quad (4)$$

Ako sad imamo N_e za gustoću elektrona tada je gubitak energije svih elektron na udaljenosti b dob + db za dubinu uzorka dx :

$$-dE(b) = \Delta E(b) N_e dV = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} N_e \frac{db}{b} dx, \quad (5)$$

gdje je $dV = 2\pi b db dx$. Kako se sudari na velikim udaljenostima ne događaju unutar malog vremena i kako za udaljenosti $b = 0$ imamo beskonačan prijenos energije, integriramo između nekih konačnih vrijednosti:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} N_e \ln \frac{b_{max}}{b_{min}}. \quad (6)$$

Maksimalni transfer energije imamo za čeonu sudar kada elektron dobije energiju $m_e(2v)^2/2$. Za relativističke brzine imamo korekciju $2\gamma^2 m_e v^2$. Sada iz (4) možemo dobiti:

$$\frac{2z^2 e^4}{m_e v^2 b_{min}^2} = 2\gamma^2 m_e v^2, \quad b_{min} = \frac{ze^2}{\gamma m_e v^2}. \quad (7)$$

Za gornju granicu b_{max} znamo da elektroni nisu slobodni nego vezani s atomima s nekom orbitalnom frekvencijom ν . Kako bi elektron dobio energiju perturbacija prolazne čestice mora biti mala u odnosu na period vezanog elektrona $\tau = 1/\nu$ inače imamo adiabatsku vezu i nema prijenosa energije (adijabatska invarijanta). Vrijeme interakcije bit će $\tau \simeq b/v$, odnosno za relativističke brzine $t \Rightarrow t/\gamma = b/(\gamma v)$, iz čega slijedi relacija:

$$\frac{b}{\gamma v} \leq \tau = \frac{1}{\bar{\nu}}, \quad (8)$$

gdje je $\bar{\nu}$ srednja frekvencija uprosječena preko svih vezanih stanja. Tada za b_{max} imamo:

$$b_{max} = \frac{\gamma v}{\bar{\nu}}. \quad (9)$$

Sada imamo za zaustavnu moć:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} N_e \ln \frac{\gamma^2 m_e v^3}{ze^2 \bar{\nu}}. \quad (10)$$

Ova formula predstavlja dovoljno dobar prikaz gubitka energije za vrlo teške čestice kao što su α -čestice i teže jezgre no za lakše kao što su protoni nije dostatna zbog kvantnih efekata.

Bethe-Bloch formula:

Kako bi mogli posve točno odrediti gubitak nabijene čestice u materijalu potrebno se referirati na Bethe-Blochovu formulu koja uključuje kvantne efekte. Za razliku od klasičnog slučaja gdje se izmjena energije parametrizirala preko udarnog parametra (3) sada će se koristiti parametrizacija preko izmjene impulsa. Kako je moment mjerljiva veličina, to je i prirodnije, za razliku od udarnog parametra b . Izraz koji se dobije glasi:

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z}{A} \frac{z^2}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_{max}}{I^2} \right) - 2\beta^2 \right]. \quad (11)$$

Ovo je osnovna formula zvana Bethe-Bloch formula od koje se kreće pri izračunima gubitka energije čestice no većinom dodajemo density effect korekciju δ i shell korekciju C tako da konačno imamo:

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z}{A} \frac{z^2}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_{max}}{I^2} \right) - 2\beta^2 - \delta - 2\frac{C}{Z} \right], \quad (12)$$

gdje je $2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 = 0.1535 \text{ MeV cm}^2/g$, r_e - klasični elektronski radijus = $2.817 \times 10^{-13} \text{ cm}$, m_e - masa elektrona, N_a - Avogadrov broj = $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, I - srednji eksitacijski potencijal, Z - atomski broj mete, A - relativna atomska masa mete, ρ - gustoća mete, z - naboj ulazne čestice izražen u e , β - v/c ulazne čestice, γ - $1/\sqrt{1-\beta^2}$, δ - density effect korekcija, C - shell korekcija, W_{max} - maksimalni prijenos energije u jednom sudaru za kojeg kinematika čeonog sudara upadne čestice mase M daje:

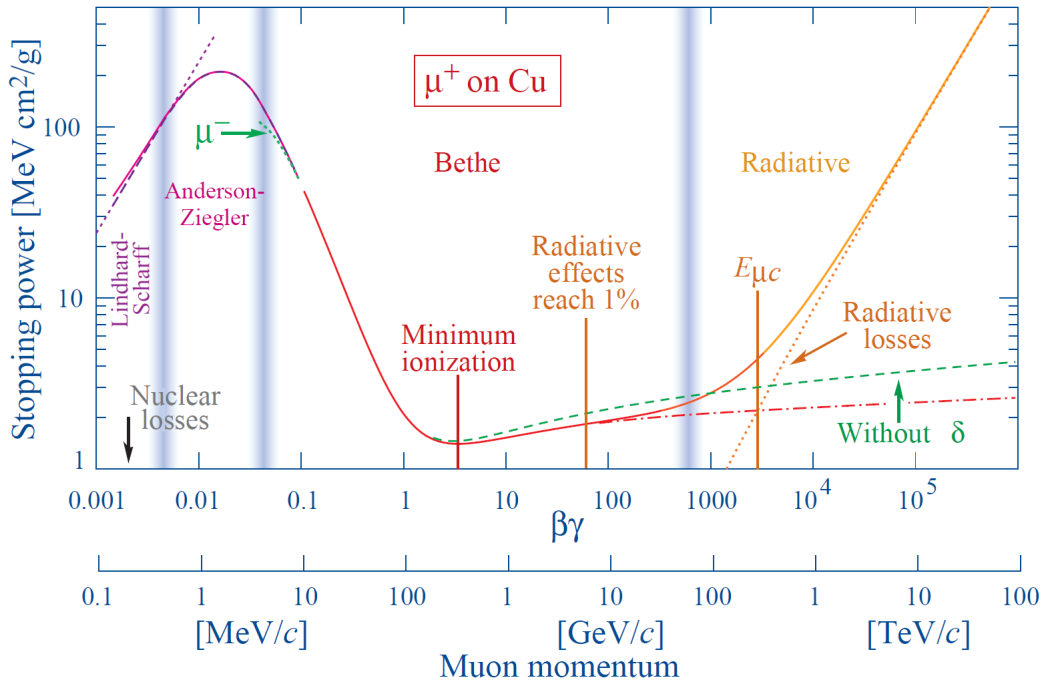
$$W_{max} = \frac{2m_e c^2 \eta^2}{1 + 2s\sqrt{1 + \eta^2 + s^2}}, \quad (13)$$

gdje je $s = m_e/M$ i $\eta = \beta\gamma$. U slučaju da je $M \gg m_e$ tada je $W_{max} \simeq 2m_e c^2 \eta^2$. Glavni parametar Bethe-Blochove formule je srednji ionizacijski potencijal - I , koji je zapravo srednja orbitalna frekvencija $\bar{\nu}$ iz Bohrove klasične formule (8) puna Plankova konstanta h . To je logaritamski težinski usrednjen ν preko atomskih nivoa sa oscilatornim jakostima. Oscilatorne jakosti su nepoznate za većinu materijala pa imamo umjesto toga koristimo poluempirijsku formulu za I u ovisnosti o Z dobivenu određivanjem I iz mjerenja dE/dx te prilagodbom na podatke. Time dobivamo:

$$\frac{I}{Z} = 12 + \frac{7}{Z} eV \quad Z < 13 \quad (14)$$

$$\frac{I}{Z} = 9.76 + 58.8Z^{-1.19} eV \quad Z > 13, \quad (15)$$

što je pojednostavljeni prikaz koji ne vrijedi u djelovima gdje se zatvaraju atomske ljuske. Shell i Density korekcija δ i C važne su na niskim i visokim energijama. Density korekcija potječe od toga što čestica prolaskom polarizira materijal svojim lokalnim električnim poljem pa su tako elektroni daleko od putanje čestice zasjenjeni. (ne "vide" cijelo polje). Tako ćemo imati manji doprinos od tih udaljenih elektrona (manje sudara s njima). Učinak će biti izraženiji što je veća energija ulazne čestice što vidimo iz klasičnog izraza (9) za b_{max} maksimalni udarni parametar. Kako brzina čestice raste tako je i cilindar integracije veći pa imamo veći udio tih udaljenih elektrona u doprinosu ukupnom gubitku energije. Kako mu i sam naziv kaže kod veće gustoće materijala imat ćemo veću polarizaciju pa će učinak biti izraženiji kod kondenziranih tvari nego kod fluida. Usporedba Bethe-Bloch formule sa i bez korekcije dana je na slici 2.



Slika 2. Učinak korekcija na Bethe-Bloch formulu dan za slučaj miona.

Vrijednosti δ dane su izračunima Sternheimera:

$$\delta = \begin{cases} 0 & X < X_0 \\ 4.6052X + C_0 + a(X_1 - X)^m & X_0 < X < X_1 \\ 4.6052X + C_0 & X > X_1, \end{cases} \quad (16)$$

gdje je $X = \log_{10}(\beta\gamma)$. Vrijednosti X_0 , X_1 , C_0 , a i m ovise o meti. C_0 je definiran kao:

$$C_0 = - \left(2 \ln \frac{I}{h\nu_p} + 1 \right), \quad (17)$$

gdje je $h\nu_p$ frekvencija plazme materijala, odnosno:

$$\nu_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{\pi m_e}} = \sqrt{80.617 \times 10^6 \text{ cm}^3 N_e} \text{ Hz}, \quad (18)$$

gdje je N_e (gustoća elektrona) = $N_a \rho Z/A$. Ostale veličine se dobivaju prilagodbom na eksperimentalne podatke. Shell korekcija zamjenjuje više efekata koji nastaju kad je brzina ulazne čestice usporediva ili manja od orbitalne brzine vezanog elektrona. Sada više ne možemo koristiti pretpostavku da elektron miruje u odnosu na upadnu česticu pa je potrebno uzeti u obzir korekciju:

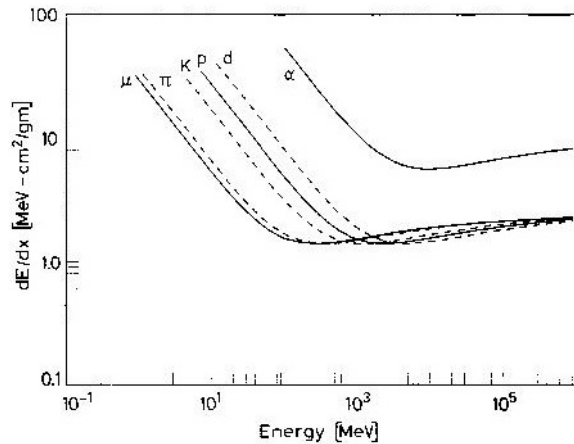
$$C(I, \eta) = (0.422377 \eta^{-2} + 0.0304043 \eta^{-4} - 0.00038106 \eta^{-6}) \times 10^{-6} I^2 \quad (19)$$

$$+ (3.850190 \eta^{-2} - 0.1667989 \eta^{-4} + 0.00157955 \eta^{-6}) \times 10^{-9} I^3, \quad (20)$$

gdje je $\eta = \beta\gamma$, a I - srednji ekscitacijski potencijal u eV. Od ostalih korekcija u Bethe-Bloch formuli imamo radijacijske efekte na ultrarelativističkim brzinama, kinematičke efekte zbog pretpostavke beskonačne mase ulazne čestice, QED procesi višeg reda, članovi višeg reda u udarnom presjeku raspršenja, korekcije interne strukture čestice, korekcije spina i uhvat elektrona na vrlo malim brzinama. Uz iznimku uhvata elektrona kod teških iona ovi ostali doprinosi su zanemarivi do na korekciju od $\approx 1\%$. Za čestice poput elektrona ("elementarne" čestice) Bethe-Bloch formula sa Shell i Density korekcijom daje više nego pouzdane rezultate.

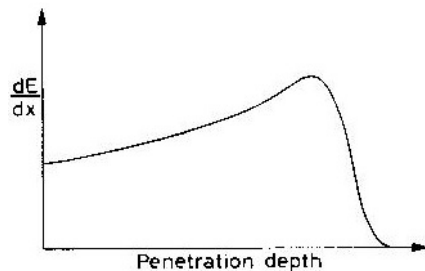
Energijska ovisnost:

Primjer energijske ovisnosti dE/dx dana je na slici 3. na kojoj vidimo ovisnost Bethe-Bloch formule o kinetičkoj energiji za različite čestice.



Slika 3. Energijska ovisnost Bethe-Bloch formule o energiji za različite čestice

Za nerelativističke energije ovisnost ide kao $1/\beta^2$, pada s porastom brzine te ima minimum za $v \simeq 0.96 c$. U toj točki imamo minimalnu moć ionizacije i ta vrijednost je približno jednaka za sve čestice istog naboja. Za veće energije član $1/\beta^2$ postaje približno konstantan i dE/dx raste zbog logaritamske ovisnosti u formuli (12) da bi se rast naposljetku dokinuo zbog density korekcije (Slika 2.). Za energije ispod minimuma ionizacije imamo krivulje koje su specifične za svaku česticu ponaosob te se uz pomoć njih može detektirati tip čestice. Za vrlo visoke i niske energije Bethe-Bloch formula više ne vrijedi (Slika 2.). Za vrlo visoke energije imamo radiacijske efekte, a na niskim uhvate elektrona koji smanjuju efektivni naboj čestice (složen problem, pogotovo za teške ione). Kao što smo već vidjeli na slici 3. gubitak energije čestice je nejednolik te ćemo imati veću depoziciju energije pri kraju putanje dok će na samom kraju putanje čestica početi prikupljati elektrone pa će doprinos pasti (Slika 4.).



Slika 4. Braggova krivulja ovisnosti količine ionizacije o dubini u materijalu

Ograničenja Bethe-Bloch formule:

U formi (12) Bethe-Bloch formula zadovoljava većinu računa koji uključuju elementarne čestice, α -čestice i lakše jezgre te daje rezultate točne do na nekoliko posto za relativističke brzine pa sve do $\beta \simeq 0.1$. Za teže jezgre do $Z \simeq 56$ potrebno je još uključiti korekciju efektivnog naboja spomenutu ranije. Za područje brzina $0.01 < \beta < 0.05$ nema općenito zadovoljavajuće teorije koja opisuje gubitak energije čestice iako postoje empirijske formule (Slika 2., Anderson-Ziegler). Za brzine ispod $\beta \simeq 0.01$ imamo razvijenu teoriju (Slika 2., Lindhard-Scharff). Svakako najvažnija iznimka za upotrebu Bethe-Bloch formule je slučaj kanalaranja čestice u kristaliničnom materijalu. Ukoliko je kut upadne čestice manji od nekog kritičnog (obzirom na okomicu površine mete) ona će se gibati polako oscilirajući između atomskih nivoa i tako zadržati smjer kretanja na relativno velikim udaljenostima (ukoliko ne naiđe na defekte ili se rasprši na površini mete, Slika 9. Lijevo). Valna duljina putanje općenito sadrži više duljina rešetke. Sve skupa rezultira da čestica naiđe na manje elektrona nego što bi to bio slučaj u amorfnoj tvari (pretpostavka Bethe-Bloch formule) pa je njen gubitak energije po putu znatno smanjen. U konkretnom eksperimentu bit će vrlo važno poznavati konkretnu kristalnu os koju usmjeravamo prema snopu kako bi postigli ili izbjegli kanalaranje. Općenito, kut

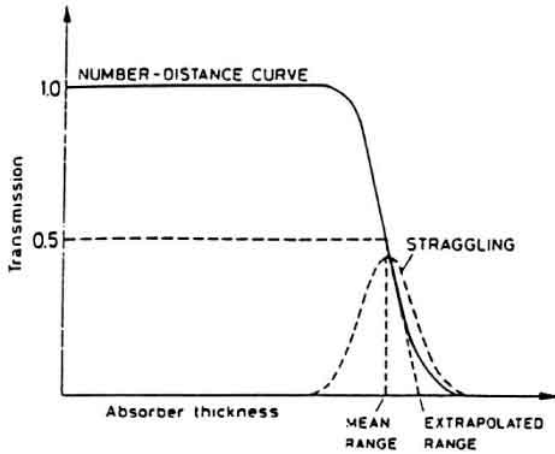
za kanaliranje je mali ($\simeq 1^\circ$ za $\beta \simeq 0.1$) i opada s energijom. Može se procijeniti:

$$\phi_c \simeq \frac{\sqrt{zZa_0Ad}}{1670\beta\sqrt{\gamma}}, \quad (21)$$

gdje je a_0 - Bohrov radijus i d - razmak između slojeva atoma. Za $\phi > \phi_c$ nemamo kanaliranje i materijal možemo tretirati kao amorfni.

Doseg:

Doseg se određuje eksperimentalno, propuštanjem snopa određene energije kroz određeni materijal različitih debljina i mjerenjem omjera transmitiranih i ulaznih čestica. Tipična situacija prikazana je na slici 5.



Slika 5. Graf ovisnosti transmisije čestica o debljini materijala. Doseg možemo aproksimirati gausijanom (statistički proces)

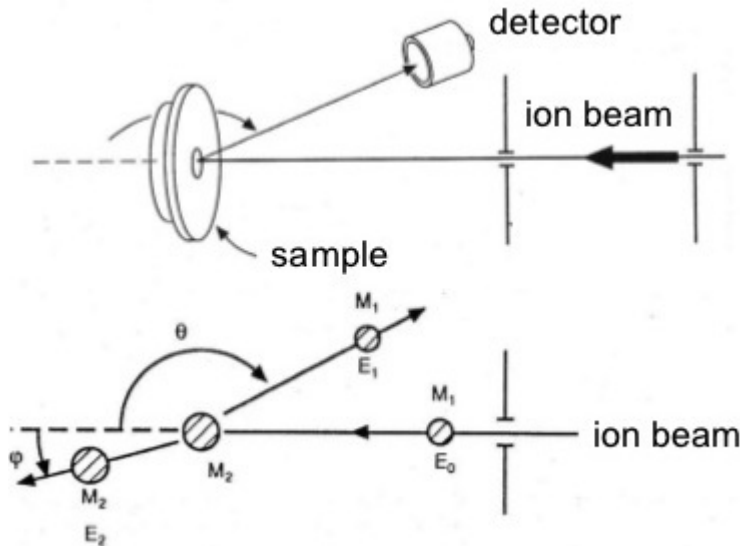
Kao što vidimo na slici 5. kako povećavamo debljinu materijala transmisija neće odmah pasti na nulu kao što očekujemo za neku dobro definiranu veličinu već postoji neka raspodjela. Razlog tome je što gubitak energije nije kontinuirana funkcija već statističan proces (dvije identične čestice neće, u prosjeku, doživjeti jednak broj sudara pa će im i gubitak energije biti različit). Zato će se govoriti o ansamblu identičnih čestica i njihovoj raspodjeli oko neke srednje vrijednosti sa pripadnim rasapom. Ova pojava se naziva straggling dosega. U prvoj aproksimaciji, doseg možemo aproksimirati gausijanom sa srednjom vrijednošću na pola nagiba stepenice grafa (Slika 5.) što će biti vrijednost debljine na kojoj je pola čestica zaustavljeno. Za primjenu, naravno, bitna je udaljenost na kojoj su gotovo sve (ili sve) čestice apsorbirane. Nju dobivamo uzimanjem tangente na polovici visine stepenice grafa i ekstrapoliranjem na x os. Tu vrijednost nazivamo ekstrapolirani ili praktični doseg.

METODE I MATERIJALI:

RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) tehnika je koja se uz PIXE (Proton Induced X-ray Emission) najčešće koristi kod karakterizacije materijala pomoću tehnika ionskih snopova (ion beam analysis ili nuklearne analitičke metode). RBS/c je podvrsta RBS metode koju se uz PIXE/c kao podvrsta PIXE najčešće koristi kao analitička nuklearna metoda pri karakterizaciji monokristaliničnih materijala u kanalirajućoj (channeling) geometriji. S njom se mogu proučavati naprezanja, položaj defekata u rešetci, površinske promjene te amorfizacija uslijed ozračivanja.

RBS:

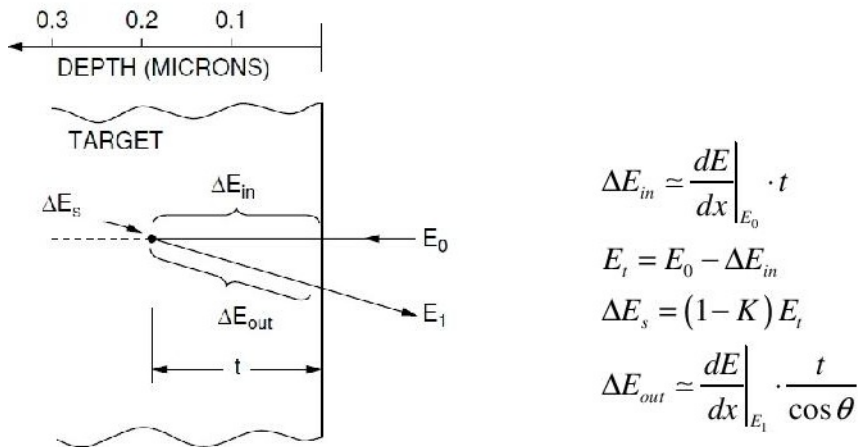
Kod RBS-a najčešće imamo snop protona ili alfa čestica energije nekoliko MeV-a te detektiramo ione koji se raspršuju u stražnje kuteve nakon što nađu na jezgru atoma u materijalu (Slika 6.).



Slika 6. Prikaz eksperimentalnog postava i kinematike raspršenja

Iz spektra unazad raspršenih iona koji nam govori o broju i energiji detektiranih iona možemo rekonstruirati elementarni sastav uzorka i dubinske profile u materijalu. Elementarni sastav saznajemo iz spektra jer sudari s različitim jezgrama razultiraju različitim gubitkom energije ulaznog iona određene kinematičkim faktorom dok se dubinski profil saznaje poznavajući zaustavnu moć iona u uzorku (Slika 7.).

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



Slika 7. Gore: kinematički faktor za određivanje gubitka kinetičke energije iona; Dolje: Određivanje dubinskog profila materijala

Prije izvođenja mjerenja potrebno je izvršiti optimizaciju eksperimentalnog postava kako bi što bolje uočili razliku u energiji opaženih raspršenih iona proizašlih iz sastava mete. Traže se optimalni eksperimentalni parametri (vrsta iona, energija) poznavajući sastav mete. Za to se može koristiti simulacijski softver SIMNRA (komercijalan) ili SRIM (besplatan). Za analizu eksperimentalnih podataka odnosno prilagođavanje podataka na simulirani elementarni profil uzorka može se koristiti već navedeni SIMNRA, ali može i RBX (besplatan). Uz RBS može se koristiti i PIXE metoda kako bi se razlučili bliski teški elementi i njihove koncentracije. Za lateralno oslikavanje površine materijala na mikrometerskoj skali dodatno je potrebna ionska mikroproba (nisam sproveo). Prilikom analize spektara uvijek treba imati na umu da ukoliko koristimo visokoenergijske lake ione za analizu ozračenih RBS spektara dobivenih na materijalu koji sadrži lake lake elemente moramo

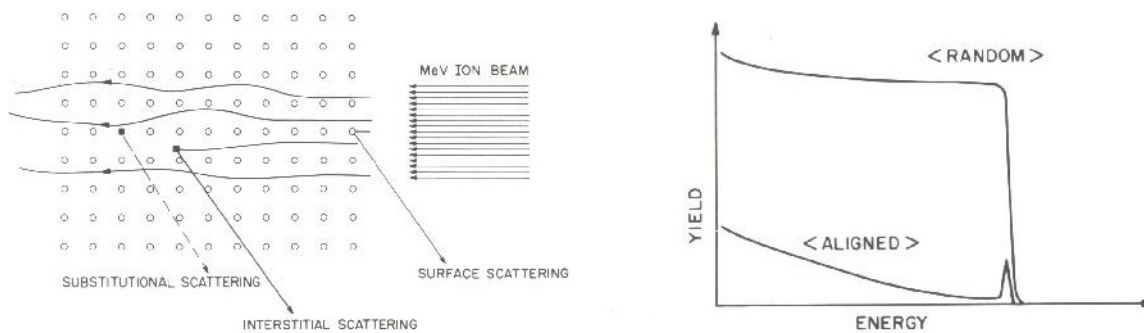
koristiti nerutherfordove udarne presjeke zbog potencijalne interakcije lakog iona s jezgrom lakog elementa u atomu. U tom slučaju imamo odstupanja od klasičnog RBS spektra. U aproksimaciji kad je radijus jezgre proporcionalan trećem korijenu njene mase procjenjuje se granična energija kod koje počinjemo uočavati odstupanje od elastičnog Rutherfordovog raspršenja i ona iznosi:

$$E = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_0 A^{1/3}}, \quad (22)$$

gdje je Z_1 - atomski broj projektila (iona), Z_2 - atomski broj mete (atoma), A - relativna atomska masa mete i R_0 - 1.4 fm. Postoje izuzeci od ovog pravila, primjerice kod nekih rezonantnih raspršenja.

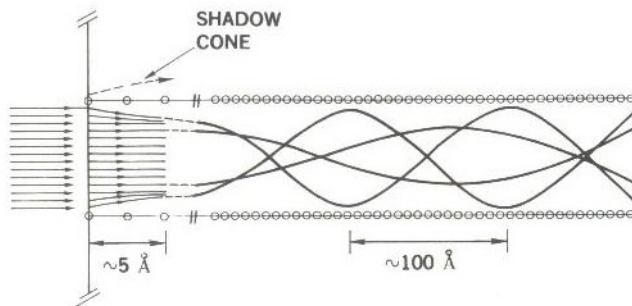
RBS/c:

Rutherfordovo raspršenje u stražnje kuteve u kanalirajućoj geometriji (Rutherford Backscattering in channeling geometry) je identično gore opisanom za RBS no sad imamo poravnanje kristalne osi uzorka sa smjerom upadnog zračenja što može dovesti do ionskog kanaliranja (ion channeling) koje rezultira značajnim promjenama u RBS spektru. Aparatura je ista kao za RBS osim što treba dodatno koristiti precizni goniometar za precizno postavljanje uzorka. Proces kanaliranja i promjena u spektru prikazane su na slici 8.



Slika 8. Lijevo: Proces kanaliranja kroz kristalnu rešetku uz moguće uske raspršenja. Desno: Usporedba RBS (random) i RBS/c (aligned) spektra

Znatno smanjenje broja događaja u RBS/c spektru je posljedica zasjenjenja atomskih nizova ("shadow cone", Slika 9.) s površinskim atomskim slojem pri čemu raspršenje na tom sloju uklanja čestice koje bi inače prodrijele dublje u materijal tako da one ostaju u sjeni atoma s površine uzorka. Ostali ioni u snopu koji su dobro kolimirani odnosno imaju malu divergenciju gibat će se između atomskih nizova i imati vrlo malu vjerojatnost raspršiti se na atomima kristalne rešetke. Ioni raspršeni na samoj površini uzorka (surface scattering, Slika 8. Lijevo) doprinose vrhu u spektru na najvišoj energiji (površinski vrh - surface peak, Slika 8. Desno).



Slika 9. Detaljan prikaz kanaliranja iona u kojem vidimo efekt zasjenjivanja

Iz relacija (21) i (22) možemo dobiti procijenu kritičnog kuta za kanaliranje u formi Linhardove formule:

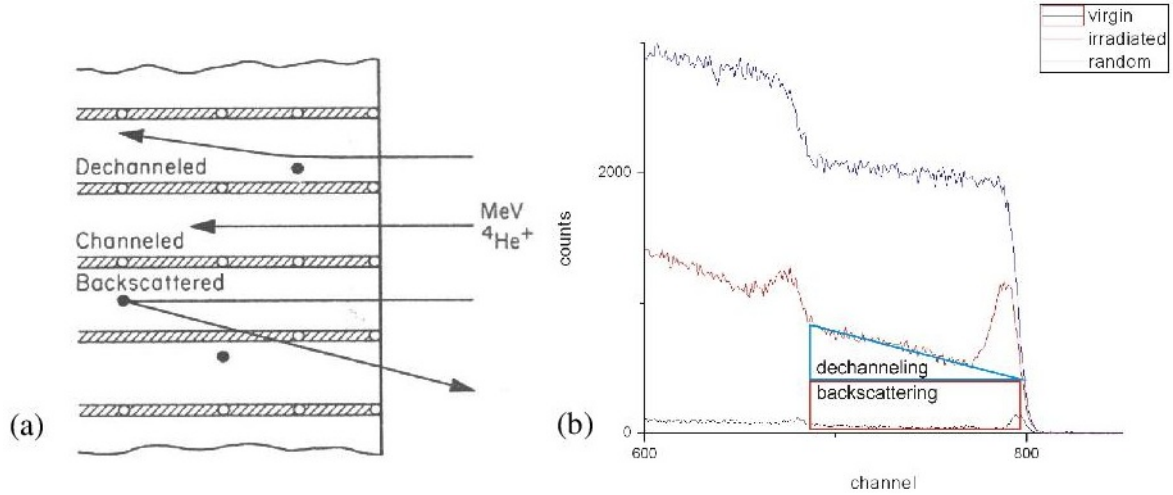
$$\Psi_c = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{Ed} \right)^{1/2}, \quad (23)$$

gdje je kao i prije Z_1 - atomski broj projektila (iona), Z_2 - atomski broj mete (atoma), E - energija projektila, a d - razmak između atoma u kristalnoj rešetki. Vrijednost kritičnog kuta dobivenog ovom formulom odstupa

za oko 20 % od stvarne (eksperimentalno utvrđene) vrijednosti. Međutim, neće samo nuklearna zaustavna moć biti umanjena (za faktor 10-50) kanaliranjem, već i elektronska (faktor 2). No, kao što je ranije navedeno, nemamo sistematičnu teoriju o zaustavnoj moći u kanalirajućim uvjetima pa je, svakako, dosta velik problem odrediti dubinski profil uzorka iz RBS/c spektra. Ovakvo stanje stvari koristi se prvenstveno kako bi se karakterizirali defekti u materijalu jer su vjerojatnosti raspršenja često i do dva reda veće na defektima u materijalu nego na atomima matrice (substitutional scattering i interstitial scattering, Slika 8. Lijevo). U prilog tome ide i "flux peaking" efekt odnosno veća gustoća ionskog snopa u sredini kanala nego na rubu što je kvalitativno uočljivo na slici 9.

Karakterizacija ionskih tragova pomoću RBS/c:

Prolaskom teškog brzog iona (SHI, "swift heavy ion") kroz materijal, možemo dobiti trajno oštećenje duž putanje iona u vidu ionskog traga. Reda veličine nanometra, uzrok im je više različitih fizikalnih procesa (još uvijek predmet istraživanja) koji se odvijaju na femto i piko sekundnoj skali. Njihov nastanak je uvjetovan takozvanom graničnom ili kritičnom ("threshold") vrijednosti gustoće deponirane energije, kao što nam i nalažu aktualni modeli termalnog vala ("thermal spike models"). Samo tada (bez faznog prijelaza imali bi dispaciju energije bez stvaranja oštećenja) imat ćemo fazni prijelaz (najčešće taljenje) u materijalu, koji je preduvjet nastanku traga, nakon čega imamo brzo hlađenje ili relaksaciju deponirane energije što stvara trajno oštećenje. Prag za stvaranje traga različit je za različite materijale, često je vrlo visok 100-1000 MeV za sistematska istraživanja, no aktualna su istraživanja kod manjih akceleratorских postrojenja gdje su energije reda ~ 10 MeV. Kod tih manjih energija elektronska zaustavna moć je dominantni (u odnosu na nuklearnu) mehanizam ionske depozicije energije. Elektronska zaustavna moć je nelinearna funkcija kinetičke energije projektila pa manja akceleratorска postrojenja zbog svoje fleksibilnosti u biranju snopova brzih teških iona dolaze do punog izražaja (često možemo posve točno doznati prag za proizvodnju tragova). Jedna od najčešće korištenih tehnika za analizu je već spomenuti RBS/c kako je njome jednostavno pratiti (u stvarnom vremenu) nastanak oštećenja tijekom ozračivanja. Od direktnih, mikroskopskih tehnika koristi se transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) i mikroskopija atomskih sila (AFM, atomic force microscopy) pomoću kojih možemo direktno opažati ionske tragove, no samo sa RBS/c možemo doznati ovisnost amorfizacije materijala u ovisnosti o dozi. Dodatna korist je spoznaja kinetike oštećivanja kojom doznajemo mehanizam nastanka tragova; je li dovoljan jedan ili je potrebno više sudara brzim teškim ionom. Ključna stvar u našem eksperimentu jest karakterizacija ionskih tragova kao specijalnih defekata RBS/c metodom. Prvi korak u postupku je ozračivanje uzorka snopom brzih teških iona pod kutem koji je najčešće od $5-7^\circ$ u odnosu na okomicu kristalne osi da bi se izbjeglo ionsko kanaliranje ("swift heavy ion channeling"). Razlog tome je već spomenuto smanjenje zaustavne moći iona kod kanaliranja, a prag za formaciju ionskog straga ovisi o zaustavnoj moći. Kako bi izbjegli oštećenje površine uslijed izboja sakupljenog tijekom kasnijeg RBS/c mjerenja uzorak obično naporimo tanak sloj teškog elementa ili ugljika. Potom pola uzorka zaštitimo debljim slojem aluminijske folije za zaštitu od zračenja kako bi snop iona ozračivao samo nezaštićeni dio uzorka. Za određivanje dimenzija ionskih tragova treba se ozračiti više uzoraka pod istim uvjetima mijenjajući samo dozu pa za ovisnost dimenzija ionskog traga o zaustavnoj moći treba napraviti set uzoraka za svaku korištenu energiju ionskog snopa. RBS/c mjerenje obavljamo tako da najprije usmjerimo uzorak kako bi radili samo na neozračenom dijelu, potom ga polako zakrećemo oko usmjerene kristalne osi te u više koraka (više desetaka) snimamo kratke RBS spektre. Pronalaskom minimuma aksijalnog kanaliranja saznajemo usmjerenje kristalne osi. Postupak ponavljamo dvaput no drugi put će kut u odnosu na kristalnu os biti manji kako bi dobili preciznije usmjerenje kristalne osi. Kritični kut za kanaliranje najčešće je oko $0.5-1^\circ$ pa minimalni korak goniometra za usmjeravanje uzorka treba biti $0.05-0.1^\circ$. Iz ovog mjerenja saznajemo RBS/c spektar neozračenog uzorka ("aligned") i RBS spektar pri rotaciji uzorka ("random"). Sada se mjere RBS/c spektri ozračenog dijela uzorka. Ozračivanje uzorka stvara amorfne tragove izvan kojih uzorak zadržava svoja kristalinična svojstva sa vrlo jasnom granicom između njih (iako defekti mogu nastati i izvan linije traga, npr. elastično raspršenje na jezgrama atoma, ali oni se često brišu uslijed grijanja uzorka tokom ozračivanja) pa analizom RBS/c spektra možemo vrlo pouzdano odrediti udio amorfizirane tvari, a uz poznavanje doze zračenja brzog teškog iona i radijus ionskog traga. Tipični RBS/c spektar ozračenog uzorka i doprinosi raspršenju prikazani su na slici 10.



Slika 10. a) Doprinosi raspršenju, b) Učinak doprinosa na RBS/c spektar

Kada čestica naiđe na amorfizirano područje (područje jednoliko raspoređenih točkastih defekata) imamo dva moguća ishoda za raspršenja na atomima izvan matrice. Prvi je raspršenje unazad (“backscattering”) gdje uzimamo u obzir da je gustoća defekata volumno jednolika i vjerojatnost raspršenja po jedinici puta konstantna pa je doprinos RBS/c spektru neovisan o energiji detektiranog iona (Slika 10. b). Drugi ishod je dekanaliranje (“dechanneling”) zbog raspršenja u prednje kuteve nakon čega imamo običnu interakciju s atomskim nizovima kao kod nekanaliranog snopa (atomske nizovi više nisu u sjeni). Ovaj doprinos je linearan u ovisnosti o energiji odnosno dubini uzorka kako prolaskom iona kroz uzorak njihov broj proporcionalno raste (Slika 10. b). Analiza RBS/c spektra (određivanje koncentracije defekata kroz profil uzorka) se vrši linearnom regresijom odvajajući dva prethodno navedena doprinosa te iz tako određenog iznosa direktnog raspršenja na defektima možemo odrediti udio amorfizirane tvari F_d (“disorder fraction”). Koristi se samo najenergetskiji dio RBS/c spektra dobiven raspršenjem iona unazad na najtežim atomima (a zanemarujemo dekanalirane ione) kako bi dobili doprinose tih raspršenih iona na mjestima površinskih vrhova u spektru (koje zanemarujemo). Da bi dobili radijuse tragova koristimo površinsku aproksimaciju ili linearni fit najenergetskijeg dijela u spektru. Slijedi relacija:

$$F_d = \frac{\chi_{irrad} - \chi_{virgin}}{\chi_{random} - \chi_{virgin}}, \quad (24)$$

gdje je χ_{random} - broj događaja u “random” spektru ekstrapoliran na površinu uzorka (na kanalu koji odgovara polovini visine “stepenice” u RBS spektru), χ_{virgin} - broj događaja u “aligned” RBS/c spektru nezračenog uzorka na istom kanalu, χ_{irrad} - broj događaja u RBS/c spektru ozračenog uzorka. Vrijednost za χ_{virgin} iznosi 3-5 % za kristal dosta dobre kvalitete. Koristeći pretpostavku da su ionski tragovi iste energije jednakog radijusa (dokazano TEM opažanjima), poznavajući doze brzih teških iona i uzimajući u obzir preklapanje tragova pri većim dozama za dani set uzoraka (4-5) imamo relaciju za radijus ionskog traga, izvedenu iz Poissonovog zakona, koja povezuje udio amorfizirane (neuređene) tvari sa dozom zračenja:

$$F_d = \alpha(1 - e^{-R^2\pi\Phi}), \quad (25)$$

gdje je F_d - udio amorfizirane tvari, Φ - doza (“fluence”) zračenja brzih teških iona, R - radijus ionskog traga, α - uobičajeno 1 (najčešće pretpostavljamo potpunu amorfizaciju uzorka u granici velikih doza, no može biti i manji). Ovom relacijom može se odrediti ovisnost radijusa ionskog traga o zaustavnog moći projektila za različite materijale (postoje iznimke kod kojih se koristi TEM). Iz nje su utvrđeni tragovi $2.1 \pm 0.3 \text{ nm}$ za $SrTiO_3$ i $2.8 \pm 0.3 \text{ nm}$ za TiO_2 .

Eksperimentalni postav:

Korišteni uzorci su monokristalinični $SrTiO_3$ (100) i TiO_2 (001) dimenzija $5 \times 5 \text{ mm}^2$ proizvođača Korth Kristalle, Berlin. Površine uzoraka su ispolirane na epi-polish standard te RMS surface roughness ispod 0.2 nm i 0.1° . Upadni snop je dobiven na IRRSUD eksperimentalnoj liniji u GANIL, Caen akceleratorom ionima 92 MeV Xe^{23+} pod kutem od 6° na kristalnu os uzorka (kako bi se izbjeglo kanaliziranje iona) montiranu na goniometarski nosač. Pomoću SRIM koda određeni su parametri ozračivanja (Tablica 1.)

	SHI	Electronic stopping S_e (keV nm ⁻¹)	Nuclear stopping S_n (keV nm ⁻¹)	Range (μm)
SrTiO ₃	92 MeV Xe ²³⁺	20.91	0.18	7.73
TiO ₂	92 MeV Xe ²³⁺	21.06	0.16	7.92

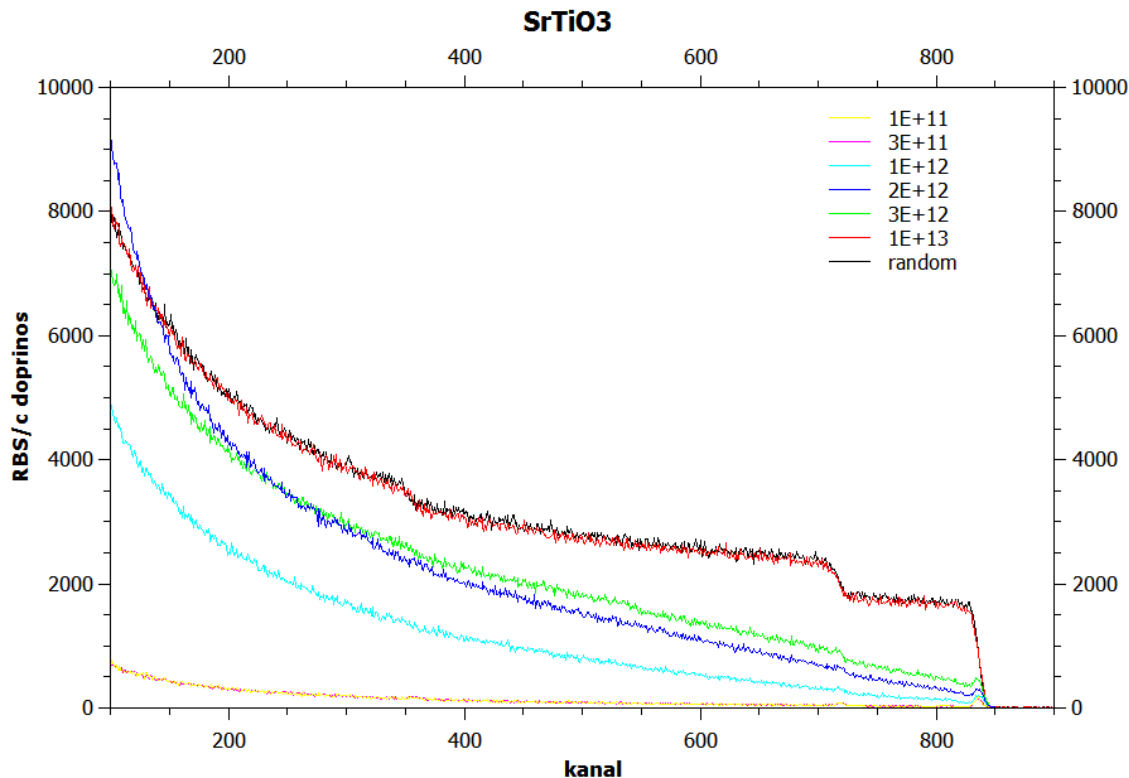
Tablica 1. Parametri ozračivanja, u prvom redu su parametri za *SrTiO3*, a u drugom za *TiO2*

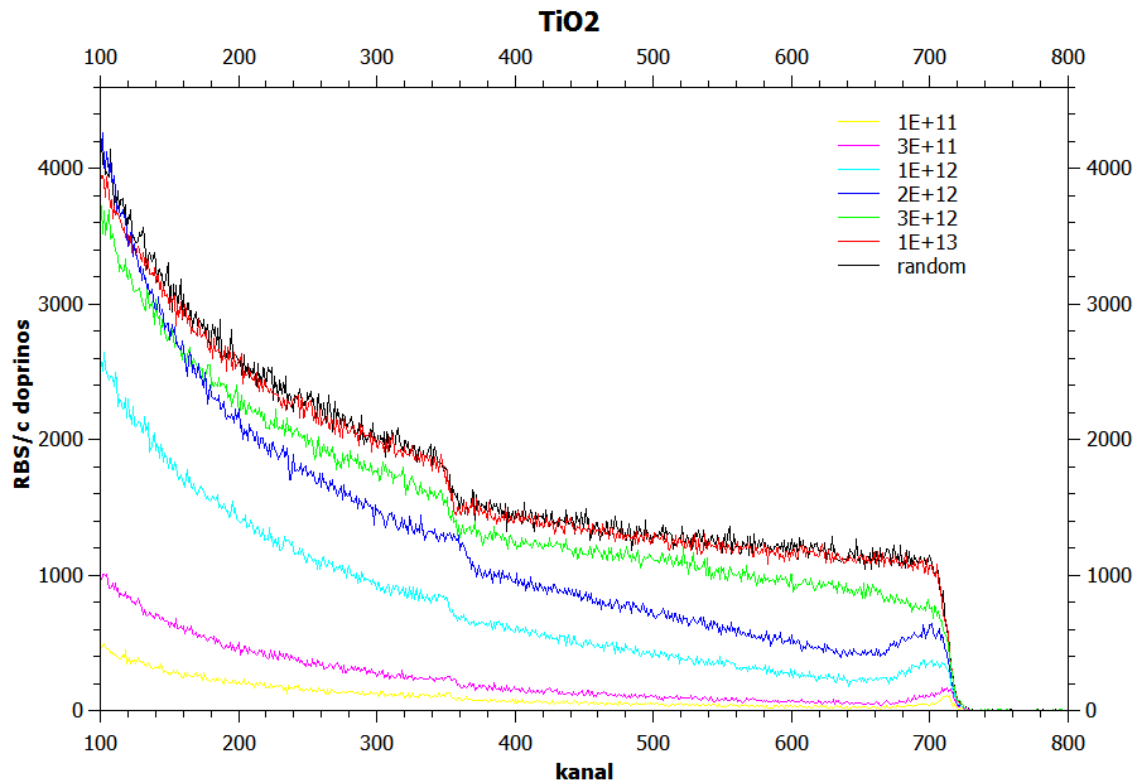
Homogeno ozračivanje ostvareno je magnetskim zavojnicama koje omogućuju skenirajući rad snopa brzih teških iona. Zračeno područje iznosilo je $4 \times 4 \text{ cm}^2$ s tim da je pola površine bilo prekriveno aluminijskom folijom za zaštitu od zračenja. Primjenjena doza zračenja iznosila je do 10^{13} cm^{-2} uz tok snopa od $10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ tijekom mjerenja. Doza je određivana kao produkt vremena zračenja i struje snopa detektirane u Faradajevoj čašici ("Faraday cup") prije i poslije ozračivanja. Duža mjerenja znala su biti prekinuta i nekoliko puta zbog preciznije procjene. Pogreška u određivanju se procjenjuje na oko 10 %. Precizno pozicioniranje uzorka ostvareno je goniometrom s 3 translacijska stupnja i tri rotacijska te preciznosti unutar 0.1° za kutno podešavanje. Rasap snopa (divergencija) procjenjen je na 0.1° . Za RBS/c analizu (dobivanje spektara) korišten je 1.7 MeV He snop iz 2 MV Van de Graaff accelerator at the Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf akceleratora te detektor s površinskom barijerom (SSB) energijske rezolucije 15 keV na poziciji 170° u odnosu na upadni snop. Struja je iznosila do 10 nA, a širina snopa 1 mm. Backscatter doprinos za neozračeni (virgin) uzorak iznosio je ispod 2-3 % što je potvrdilo iznimnu kvalitetu monokristaliničnih uzoraka.

REZULTATI MJERENJA:

Analiza podataka pomoću RBX:

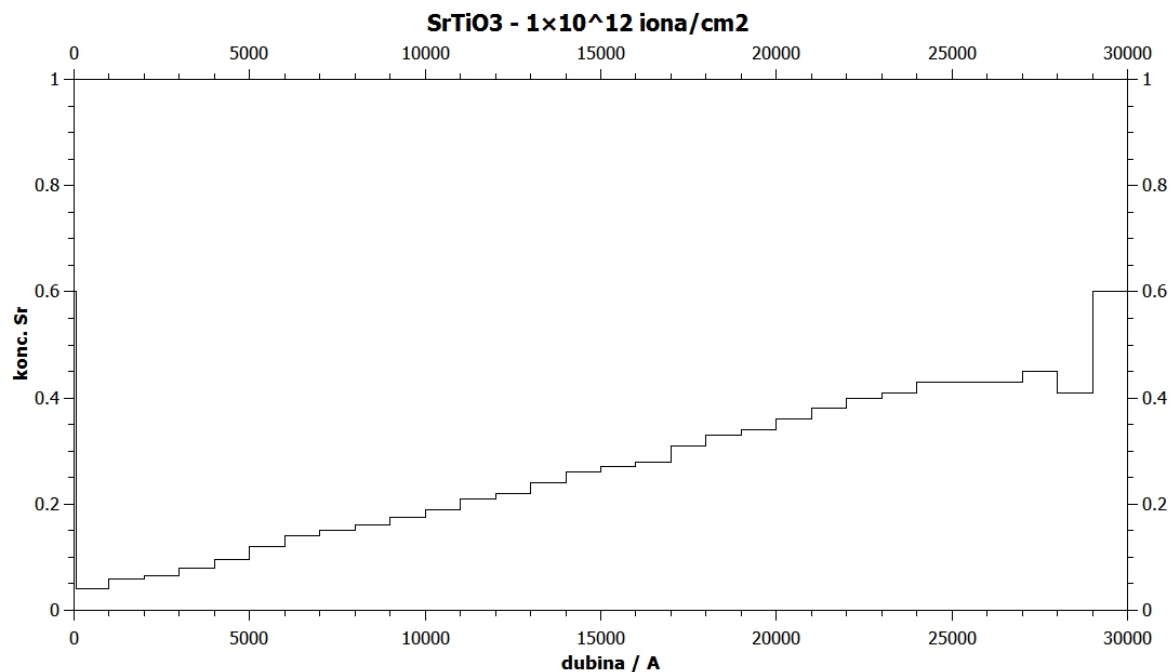
Spektri za *SrTiO3* i *TiO2* dobiveni su pomoću helijevih iona energije 1.7 MeV-a nakon što su prethodno ozračeni ionima ksenona energije 92 MeV-a, s primijenjenim dozama od $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ i $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Uz pet kanalirajućih, snimljen je i po jedan neozračeni i random spektar. Random spektar nam je omogućio da normaliziramo preostale aligned spektre prema istoj dozi analizirajućih helijevih iona. Dobiveni spektre prikazani su na slici 11.



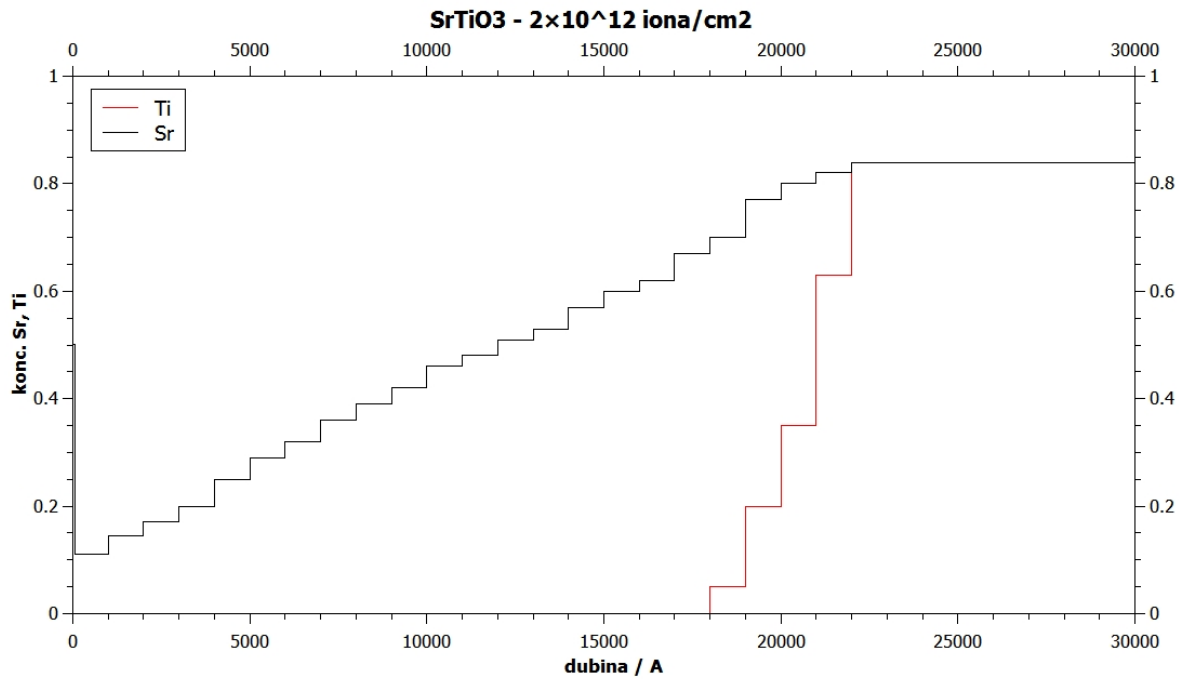


Slika 11. RBS/c spektar nakon ozračivanja ksenonom od 92 MeV-a za $SrTiO_3$ i TiO_2

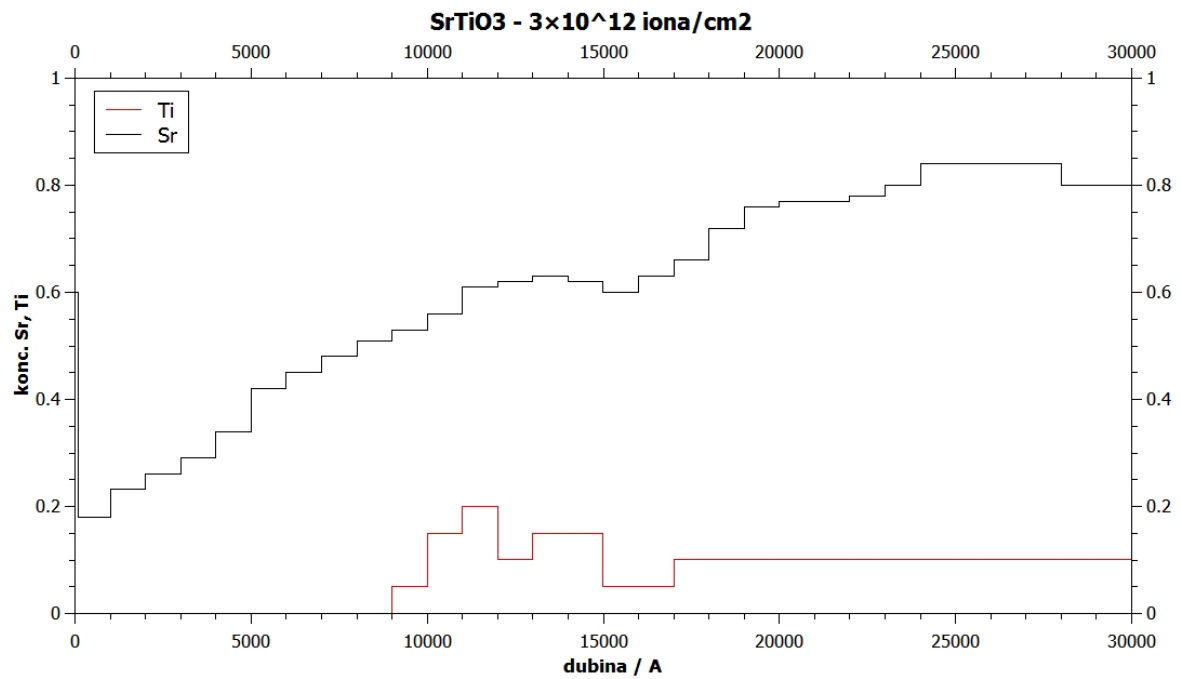
Vidimo sa slike 11 da primjena ksenona za ozračivanje materijala unosi nered (defekte) u materijale, sada konkretno $SrTiO_3$ i TiO_2 . Velika energija iona ksenona od 92 MeV omogućuje brzo stvaranje defekata, a uz veću dozu iona naposljetku dolazimo do saturacije koncentracije defekata za najveće doze (kanali na oko 360-700 za TiO_2 i 360-700 te 725-825 za $SrTiO_3$ za koncentracije $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ te 360-540 za TiO_2 za koncentraciju $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ koji se značajno ne mijenjaju, Slika 11. crveno). Koristeći programski paket RBX sada se moglo odrediti dubinski profil defekata u oba naša materijala (Slika 12.a,b,c i Slika 13.a,b,c):



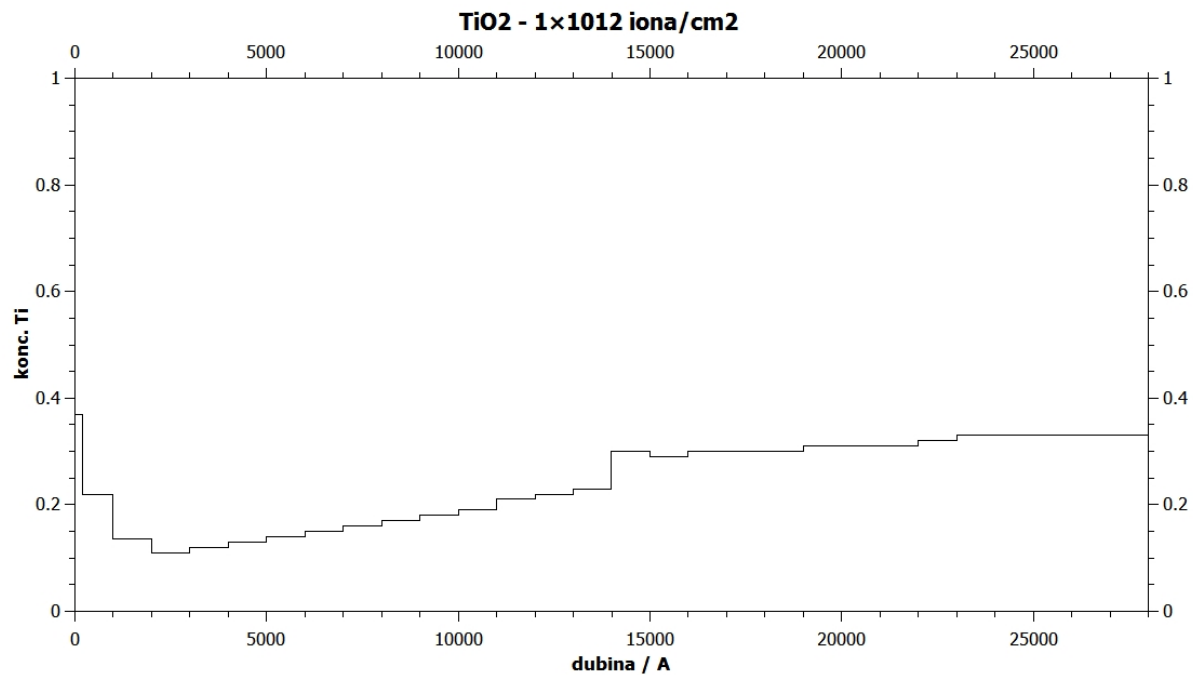
Slika 12.a Dubinski profil $SrTiO_3$ s pripadnim koncentracijama defekata Sr za ozračeni RBS/c spektar s dozom od $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ iona ksenona energije 92 MeV



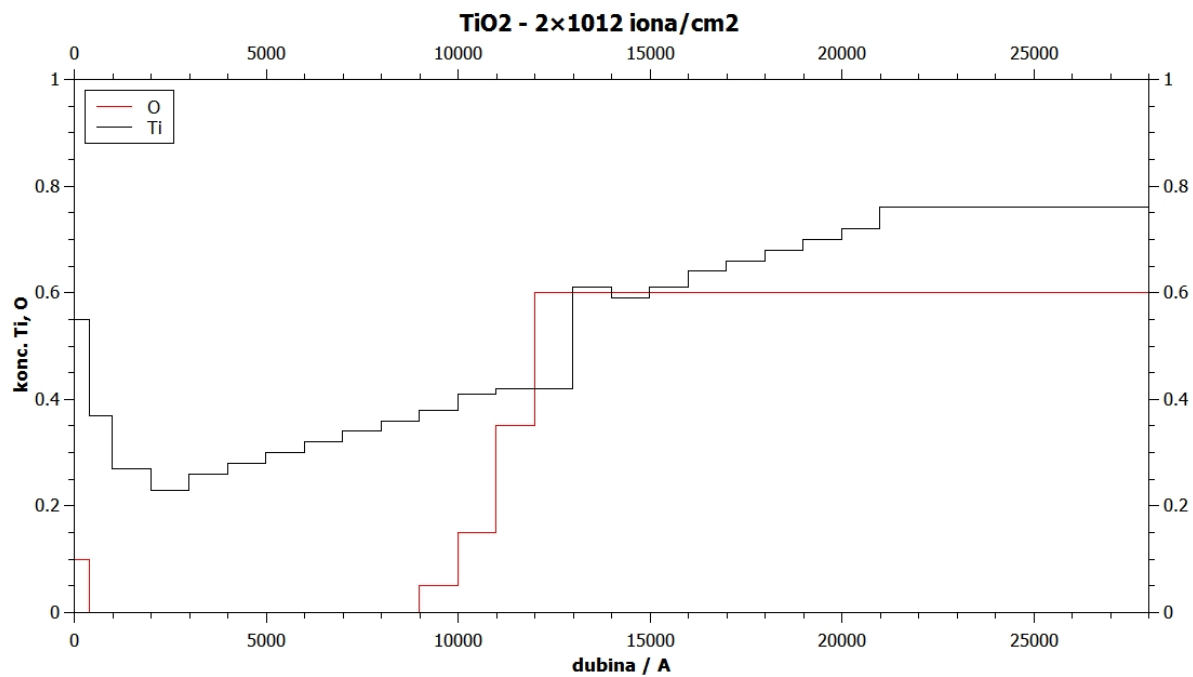
Slika 12.b Dubinski profil $SrTiO_3$ s pripadnim koncentracijama defekata Sr i Ti za ozračeni RBS/c spektar s dozom od $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ iona ksenona energije 92 MeV



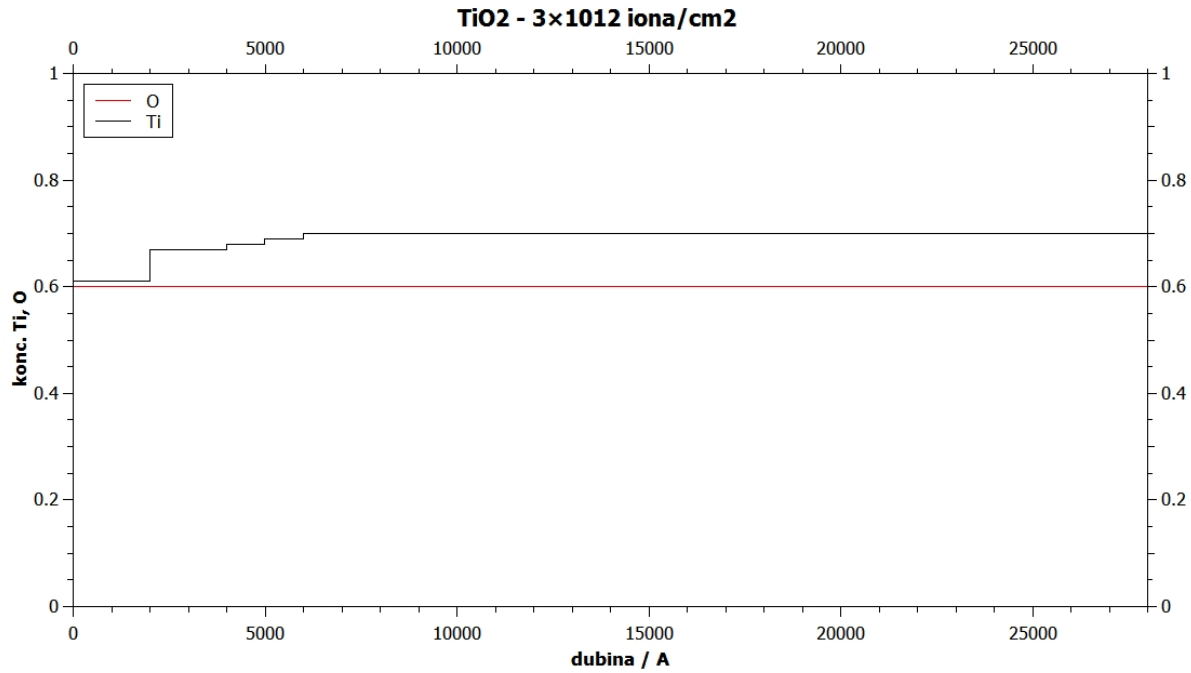
Slika 12.c Dubinski profil $SrTiO_3$ s pripadnim koncentracijama defekata Sr i Ti za ozračeni RBS/c spektar s dozom od $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ iona ksenona energije 92 MeV



Slika 13.a Dubinski profil TiO_2 s pripadnim koncentracijama defekata Ti za ozračeni RBS/c spektar s dozom od $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ iona ksenona energije 92 MeV



Slika 13.b Dubinski profil TiO_2 s pripadnim koncentracijama defekata Ti i O za ozračeni RBS/c spektar s dozom od $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ iona ksenona energije 92 MeV



Slika 13.c Dubinski profil TiO_2 s pripadnim koncentracijama defekata Ti i O za ozračenje RBS/c spektar s dozom od $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ iona ksenona energije 92 MeV

Kao što vidimo na slikama (Slika 12.a,b,c i Slika 13.a,b) defekti su u porastu s dozom iona ksenona (za kisik se pretpostavlja da je ispario) i rastu s dubinom uzorka (Slika 4.), a na slici 13.c imamo ujednačen profil defekata. Najizraženiji defekti su u najvećim dubinama materijala zbog efekta dekanaliranja (≈ 20000 i više), a vidimo i značajni doprinos površinskih defekata, na slikama 13.a,b (očituje se stepenicom na pola dubine profila). Ova metoda karakterizacije defekata u materijalu pomoću simulacijskog programa RBX pokazala se uspješnom u profiliranju dubinskih defekata odnosno procjeni udjela amorfizacije (neuređenosti) tvari F_d kroz profil uzorka za razliku od površinske aproksimacije (24) gdje doznajemo samo koncentraciju defakata ekstrapoliranu na površinu uzorka.

Analitički model termalnog vala (ATSM):

Kod ovog modela se razmatra samo atomski sustav. Pretpostavljamo da radijalna distribucija temperature u tragu ima Gaussovu raspodjelu. Cilindrična geometrija ionskog traga (termalnog vala) se reducira na 2D problem:

$$\Delta T(r, t) = \frac{Q}{\pi a^2(t)} e^{-\frac{r^2}{a^2(t)}}, \quad (26)$$

gdje je ΔT - porast temperature na udaljenosti r od putanje projektila, $a(t)$ - vremenska evolucija (proporcionalno FWHM termalnog vala). Početni uvjet ($t=0$) je trenunak kada imamo maksimalnu temperaturu u ishodištu ($r=0$) prilikom prijenosa energije s elektrona na atome (ne razmatra se elektronsko pobuđenje jer se ono zbiva prije početnog trenutka modela, već samo relaksacija termalnog vala kako se proces prijenosa energije odvija na pikosekundnoj skali što je značajno kraće od vremena relaksacije). Karakteristična inicijalna širina termalnog vala u kristaliničnim izolatorima iznosi $a(t=0)=a_0 = 4.5 \text{ nm}$ neovisno o energiji projektila u rasponu $0.02\text{-}20 \text{ MeV/u}$ (nekad i veći raspon). Primjenjivost ovog parametra za širok spektar materijala upućuje nas da termalna vodljivost ne doprinosi u početnoj fazi nastanka traga odnosno prijenos energije na atomski sustav prethodi širenju termalnog vala. Prema zakonu očuvanja energije imamo:

$$gS_e = \rho cQ + \rho \pi R^2 L \simeq \rho cQ, \quad (27)$$

gdje je Q - amplituda termalnog vala, g - dio deponirane energije (izgubljene kinetičke energije) od brzog teškog iona koji prijeđe na atomski sustav te rezultira njegovim grijanjem, c - specifični toplinski kapacitet materijala (prema Dulong-Petit ili Kopp-Neumann), ρ - gustoća materijala. Latentna toplina L za rastaljivanje cilindra radijusa R se ne uzima u obzir jer prolaskom SHI materijal je jako ioniziran, nema više veza među atomima na koje bi trebalo trositi energiju da se razruše. Dakle, ne zanemaruje se (kao neka aproksimacija),

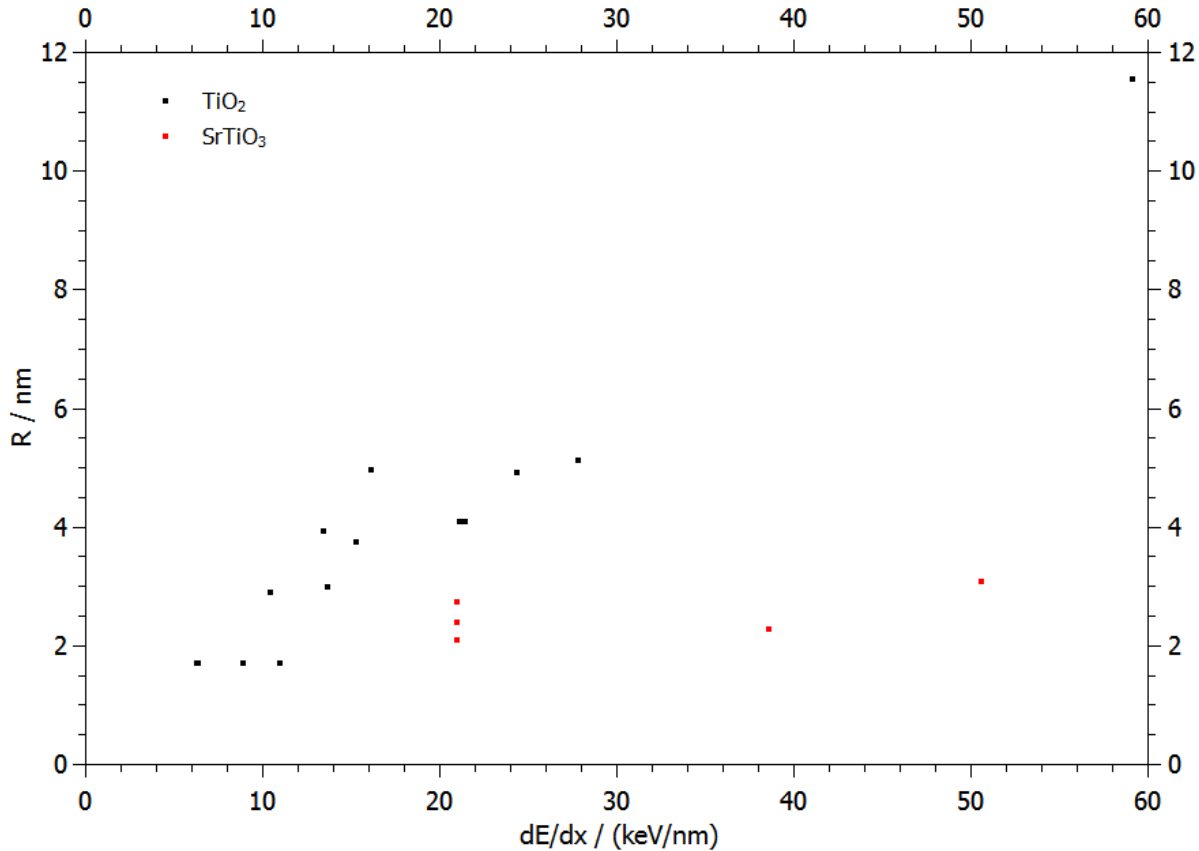
nego se eksperimentalno pokazalo da ne ulazi u jdbu. na taj način. Brzinu projektila uzimamo u obzir variranjem faktora g . Za male brzine ($E \leq 2 \text{ MeV/u}$) iznosi 0.4, za velike brzine ($E \geq 8 \text{ MeV/u}$) 0.17 dok se za srednje brzine ($2 \text{ MeV/u} \leq E \leq 8 \text{ MeV/u}$) kontuirano mijenja između datih rubnih vrijednosti. Iz toga zaključujemo da je mnogo teže dobiti trag na velikim brzinama kako će prag biti 2.35 (0.4/0.17) puta veći nego kod malih. Također, imat ćemo isti parametar a_0 neovisno o vrsti projektila, samo će zaustavne moći biti različite. Radijus ionskog traga se određuje najvećim radijusom rastaljene tvari kako amorfnu strukturu nastaje brzim hlađenjem taljevine, a disipacija topline širenjem vala smanjuje temperaturu u središtu traga. Promatranjem evolucije termalnog vala dolazimo do dva rješenja (za izvod vidi [26]):

$$R^2 = a_0^2 \ln \frac{S_e}{S_{et}}, \quad 1 \leq \frac{S_e}{S_{et}} \leq e \quad (28)$$

$$R^2 = \frac{a_0^2 S_e}{e S_{et}}, \quad \frac{S_e}{S_{et}} \geq e \quad (29)$$

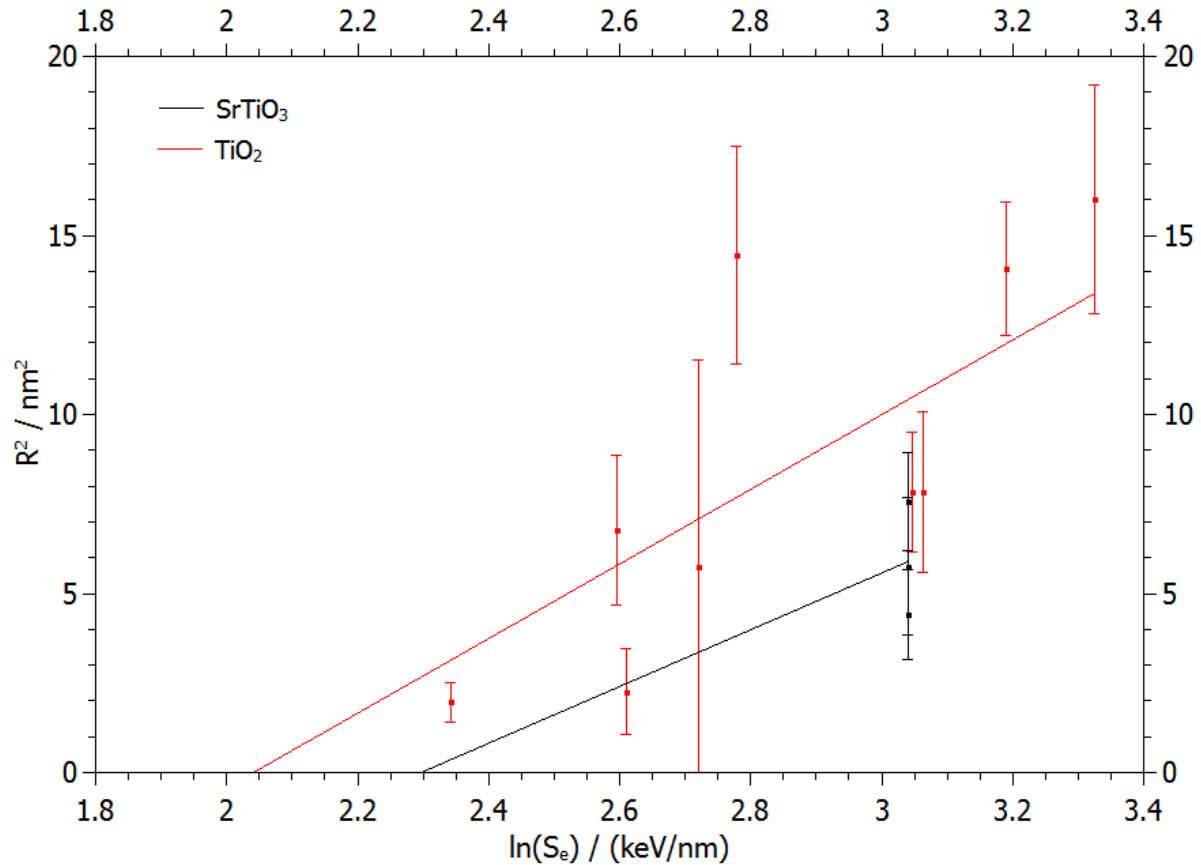
$$S_{et} = \frac{\rho c \pi a_0^2 \Delta T_m}{g}, \quad (30)$$

gdje je e - Eulerov broj, S_{et} - prag za formiranje ionskog traga izražen u zaustavnoj moći. Iz izvoda prethodnih relacija može se vidjeti da je radijus za male vrijednosti S_e najveći u $t=0$ (28) dok se područje taline širi tijekom hlađenja za velike vrijednosti S_e (29). Zadnju relaciju dobivamo iz (26) i (27) uvrštavanjem $r=0$ i $t=0$ i ΔT_m za minimalni porast temperature za ostvarivanje taljenja materijala. Ukupno gledano, pretpostavkom da su fenomenološki parametri a_0 i g poznati i konstantni i poznavajući osnovne osobine materijala (gustoća, specifični toplinski kapacit, temperatura tališta) imamo dovoljnu sliku da bi doznali dimenziju tragova pa je uz točnost i jednostavnost modela svakako njegova najveća prednost. Koristeći podatke iz ovog mjerenja iz druge podatke iz [7] dobivene su ovisnosti izmjerenih dimenzija tragova o S_e (dE/dx) za $SrTiO_3$ i TiO_2 :



Slika 14. Ovisnost radijusa ionskih tragova o zaustavnoj moći (elektronskoj) za $SrTiO_3$ i TiO_2

Sa slike 14 vidimo da je prag za nastanak tragova kod $SrTiO_3$ veći nego kod TiO_2 te će za iste zaustavne moći imati manji radijus tragova (a prema SRIM kodu i kraći trag, tablica 1., vrijedi i za ostala mjerenja). Sada se je prikazala ovisnost kvadrata radijusa o logaritmu zaustavne moći prema formuli 28:



Slika 15. Ovisnost kvadrata radijusa traga o logaritmu elektronske zaustavne moći za $SrTiO_3$ i TiO_2

Sa slike 15 jasnije vidimo što smo vidjeli na prethodnoj slici no linearizacijom ovisnosti izračunali smo a_0 parametar koji iznosi $2.8 \pm 0.2 \text{ nm}$ za $SrTiO_3$ i $3.2 \pm 0.3 \text{ nm}$ za TiO_2 . U visokoenergijskoj granici za TiO_2 je dobiveno $\approx 1.4 \text{ nm}$ što je odbačeno kao neispravna vrijednost, a uzrok je mali broj točaka (dvije točke). Granične vrijednosti za dobivanje tragova procijenjene su iz podataka na 9.44 keV/nm za $SrTiO_3$ te 10.94 keV/nm za TiO_2 te su nam uz parametre u tablici 2 omogućili da iz formule (30) dobijemo ATSM parametre g .

	$SrTiO_3$	TiO_2
Density ρ (g cm^{-3})	5.13	4.23
Specific heat capacity c ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)	0.68	0.937
Melting temperature T_m ($^{\circ}\text{C}$)	2050	1843
$\rho \times c \times (T_m - RT)$ (J cm^{-3})	7081	7225
Energy band gap E_g (eV)	3.27	3.3, 3.05

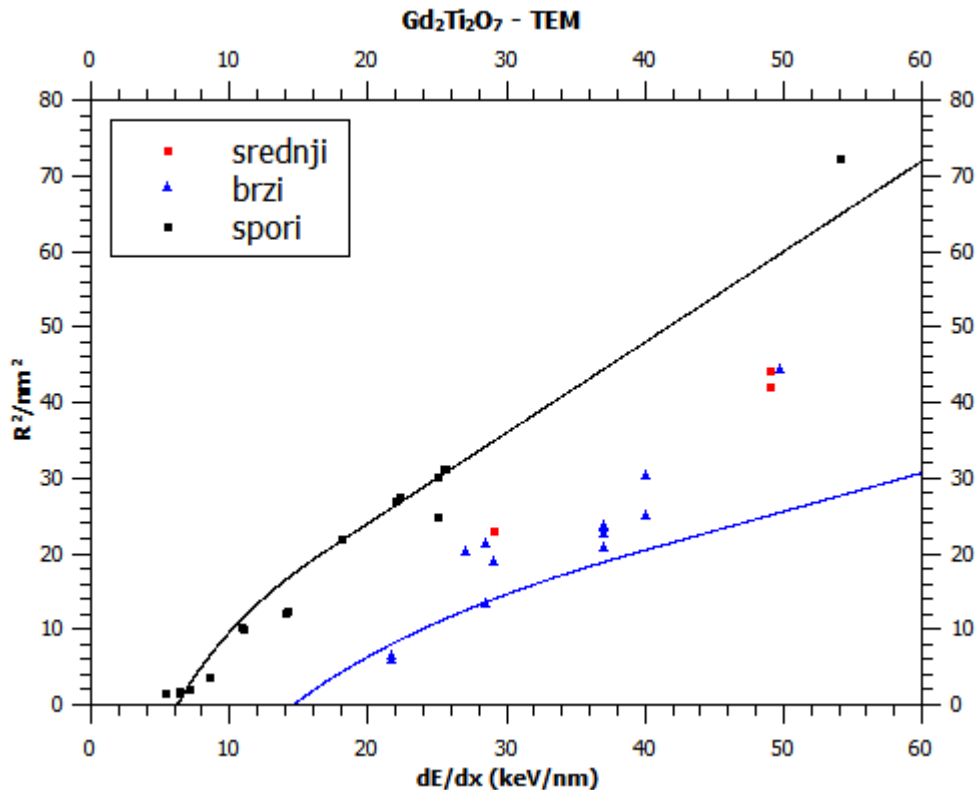
Tablica 2. Osnovni fizikalni parametri za $SrTiO_3$ te TiO_2 (specifični toplinski kapacitet je Dulong-Petitov)

Za parametar g je dobiveno ≈ 0.12 za $SrTiO_3$ te ≈ 0.13 za TiO_2 što nam sugerira da je u materijalima aktivan isključivo mehanizam termalnog vala. Vrijednost za TiO_2 korigira se na ≈ 0.21 (tipična za ozračivanje poluvodiča na malim brzinama projektila) jer za a_0 treba uzeti vrijednost bliže izolatorskih 4.5 nm (oko 4 nm , zbog sličnosti sa materijalom GaN, poluvodič širokog procjepa). Vrijednost ≈ 0.12 za $SrTiO_3$ je anomalna i nije objašnjiva u okviru ATSM modela jer bi to uključivalo dodatne efekte koji se ne bi smjeli javljati u poluvodičima ("velocity effects").

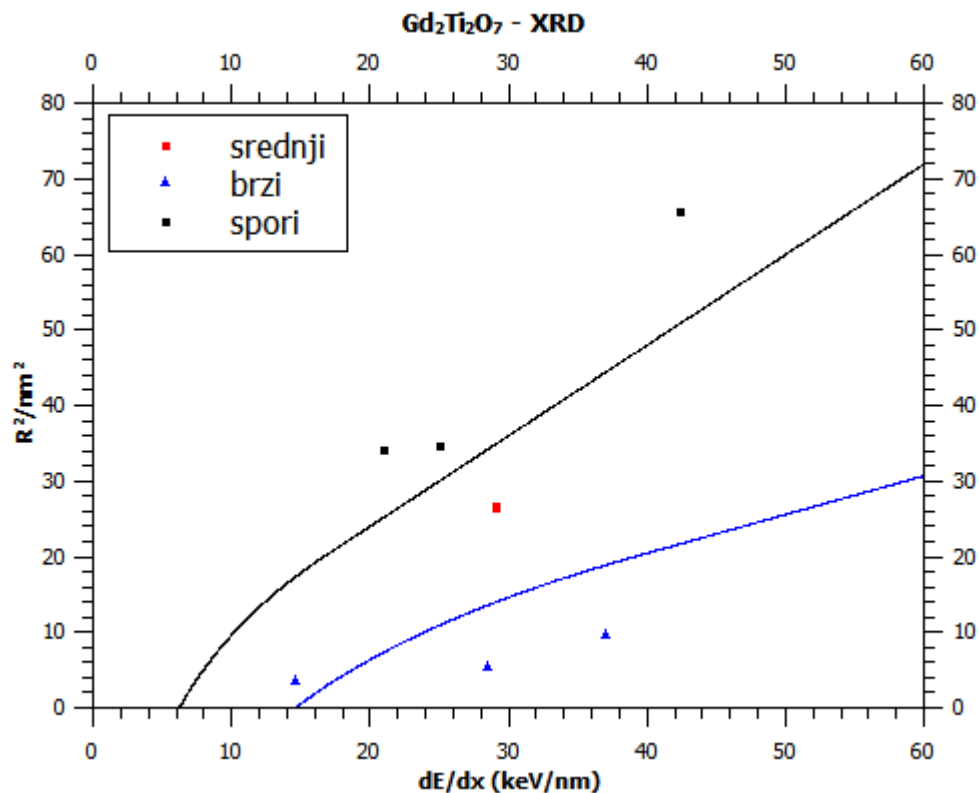
Piroklori:

Naziv piroklor je ujedno i naziv za piroklornu kristalnu strukturu kristalnog materijala (Fd-3m, podvrsta plošno orjentirane kubične rešetke), a općenito se koristi za materijale kristalne strukture tipa $A_2B_2O_6$ i $A_2B_2O_7$ gdje su A i B općenito metali rijetkih zemalja ili prijelazni metali. Piroklorna struktura je super struktura i izvedba jednostavne strukture fluorita ($AO_2 = A_4O_8$ gdje su A i B kationi poredani duž $\langle 110 \rangle$ os). U tetrahedralnim intersticijskim pozicijama između susjelih B kationa imamo dodatne anionske vakancije. Ovi materijali su osjetljivi na nove i neobične magnetske efekte i efekt geometrijske frustracije (složene kristalne strukture zbog inter-atomskih sila atoma koji preferiraju različite strukture). Piroklorna struktura ostvaruje različite fizikalne karakteristike kod materijala: električki izolatori, ionski vodiči, metalni vodiči, mješani ionski i elektronski vodiči, spinska stakla, sustavi spinskog leda, haldanski lanci, supravodljivi materijali itd. Primjena je u različitim tehnološkim područjima kao što je luminiscencija, ionska vodljivost, imobilizacija nuklearnog otpada, visokotemperaturni termalni izolacijski premazi, kontrola ispušnog sustava kod automobila, kataliza, čvrste oksidne gorive ćelije, ionsko-električni vodiči itd. Trenutna istraživanja na piroklorima $A_2B_2O_7$ pomoću brzih teških iona ina IRB-u prvenstveno se tiču moguće primjene u imobilizaciji nuklearnog otpada. Primjenjene tehnike su difrakcija x zrakama (uključuje dvije metode, običnu difrakciju XRD i difrakciju pod malim kutem SAXS), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), Rutherfordovo raspršenje u kanalirajućoj geometriji (RBS/c) te nam daju do znanja reakciju piroklora na zračenje pomoću fisisjkih fragmenata. Koristeći aktualne izvore na temu piroklora izložiti će se eksperimentalna i teorijska predviđanja za veličinu tragova.

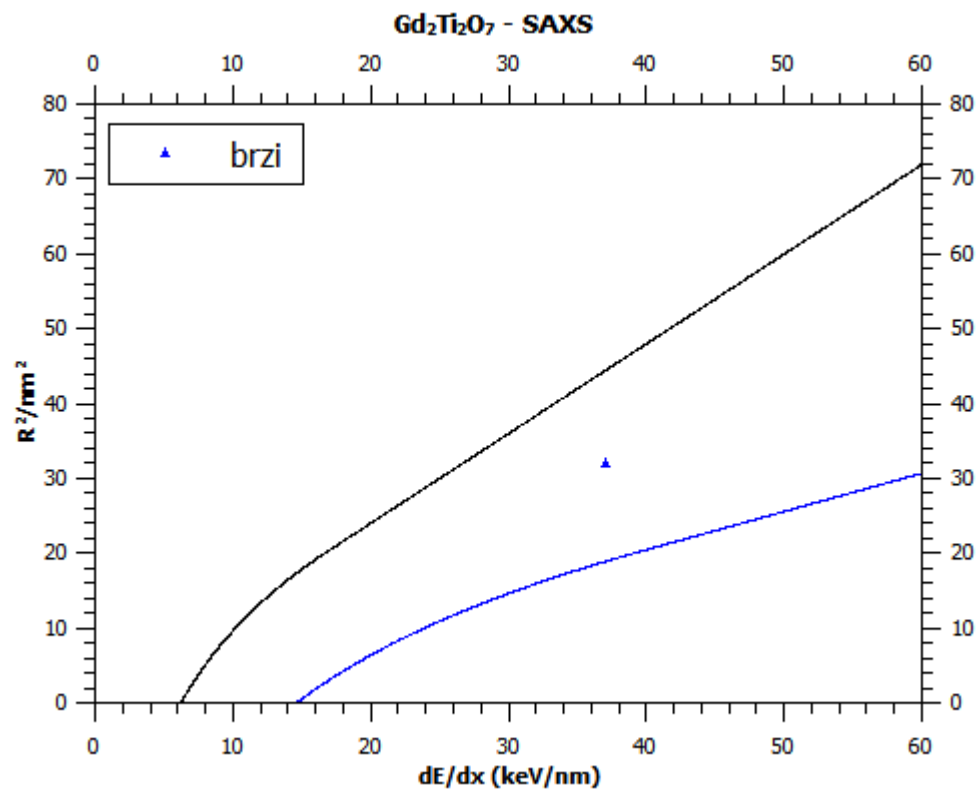
U sklopu seminara proučili su se piroklori $Gd_2Ti_2O_7$, Gd_2ZrTiO_7 , $Gd_2Zr_2O_7$, $La_2Ti_2O_7$ i $Nd_2Zr_2O_7$. Dobiveni su sljedeći rezultati za veličine ionskih tragova ([8]-[25]):



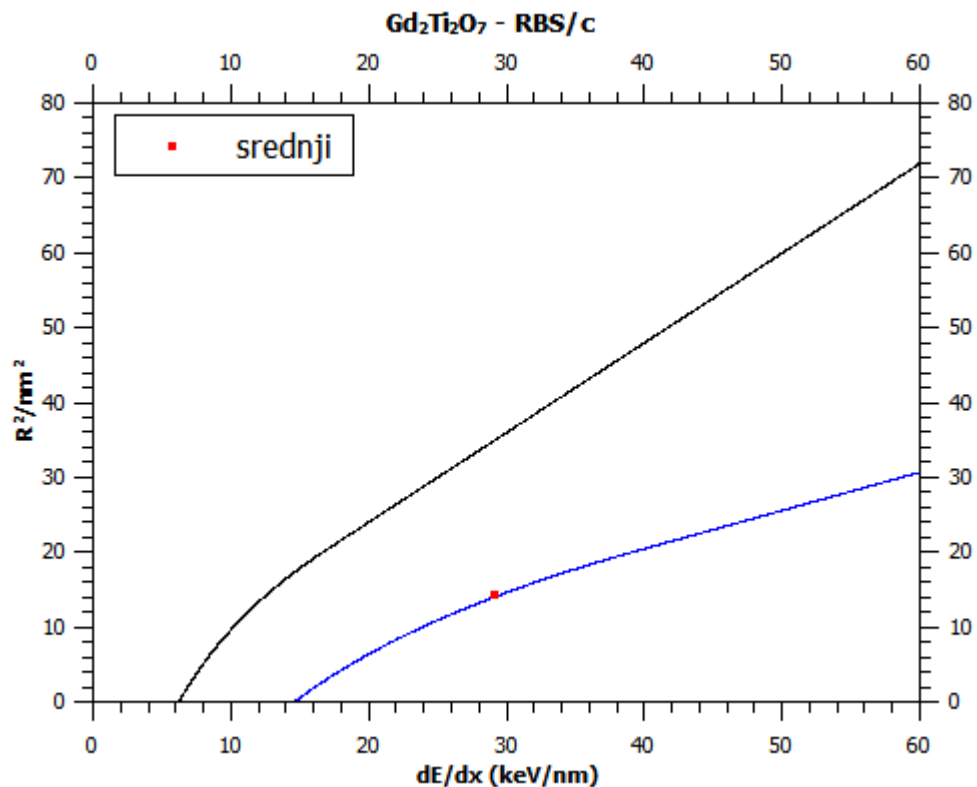
Slika 16.a TEM mjerenja ionskih tragova u $Gd_2Ti_2O_7$. Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za brze, srednje brze i spore ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



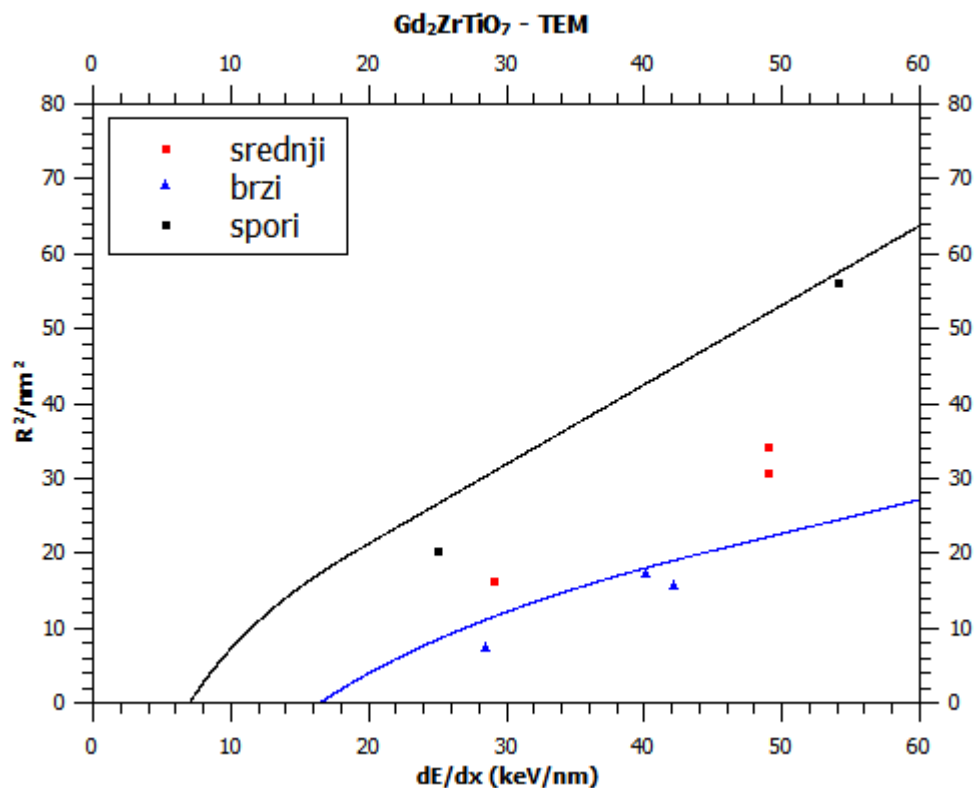
Slika 16.b XRD mjerenja ionskih tragova u $Gd_2Ti_2O_7$. Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za brze, srednje brze i spore ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



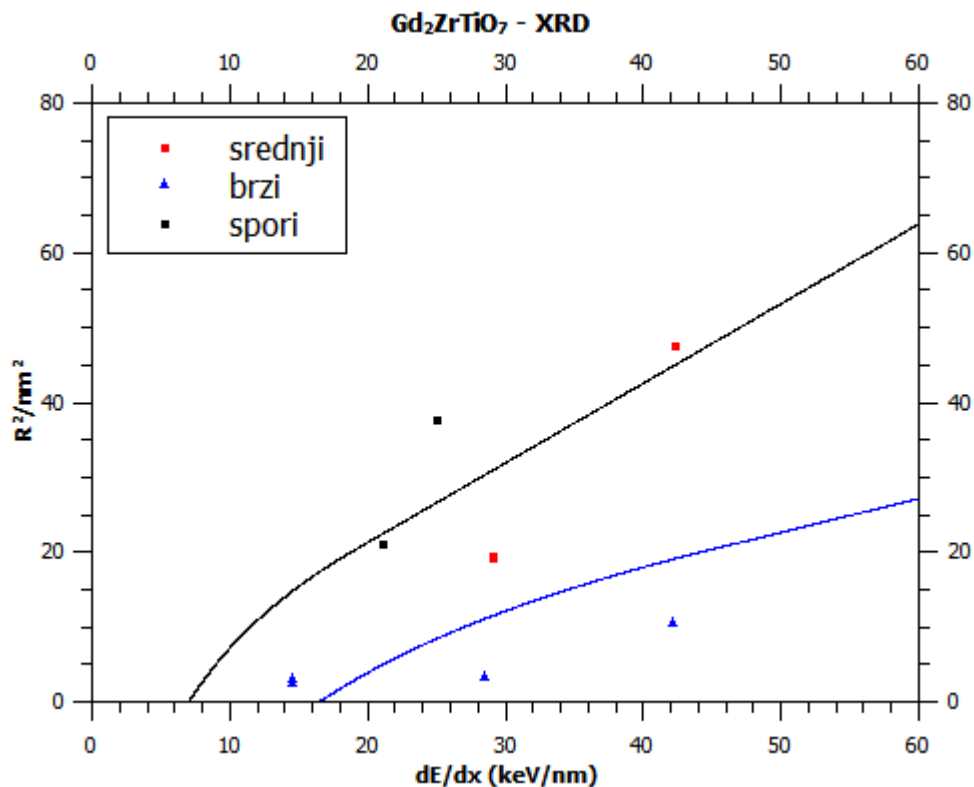
Slika 16.c SAXS mjerenja ionskih tragova u $Gd_2Ti_2O_7$. Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za brze ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



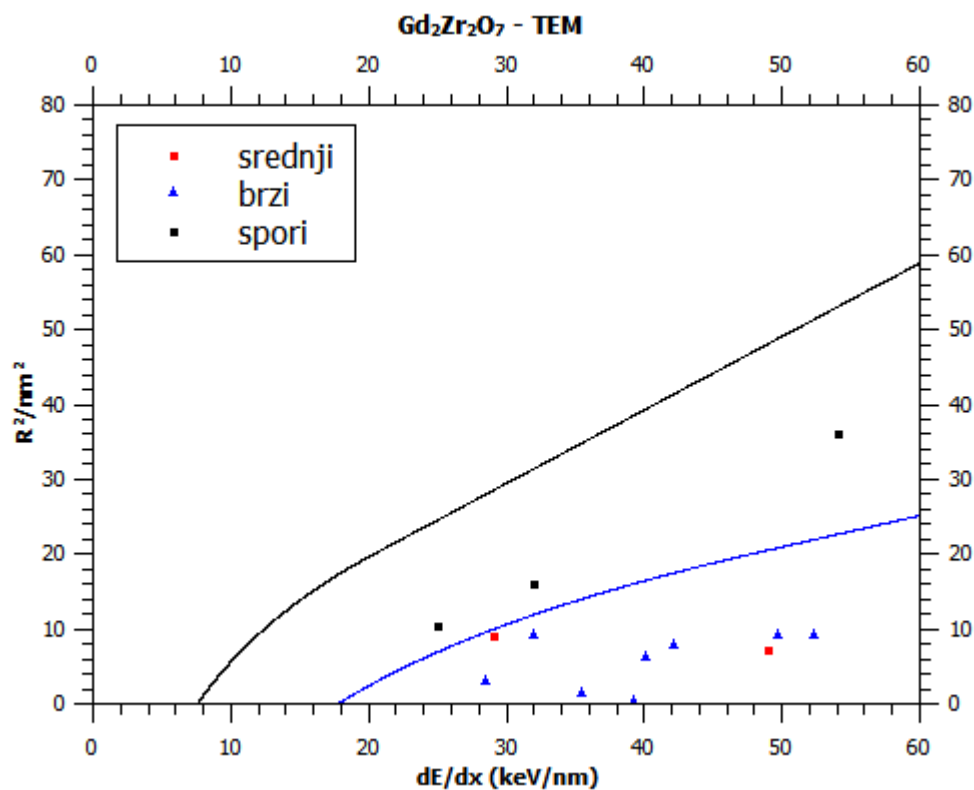
Slika 16.d RBS/c mjerenja ionskih tragova u $Gd_2Ti_2O_7$. Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za srednje brze ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



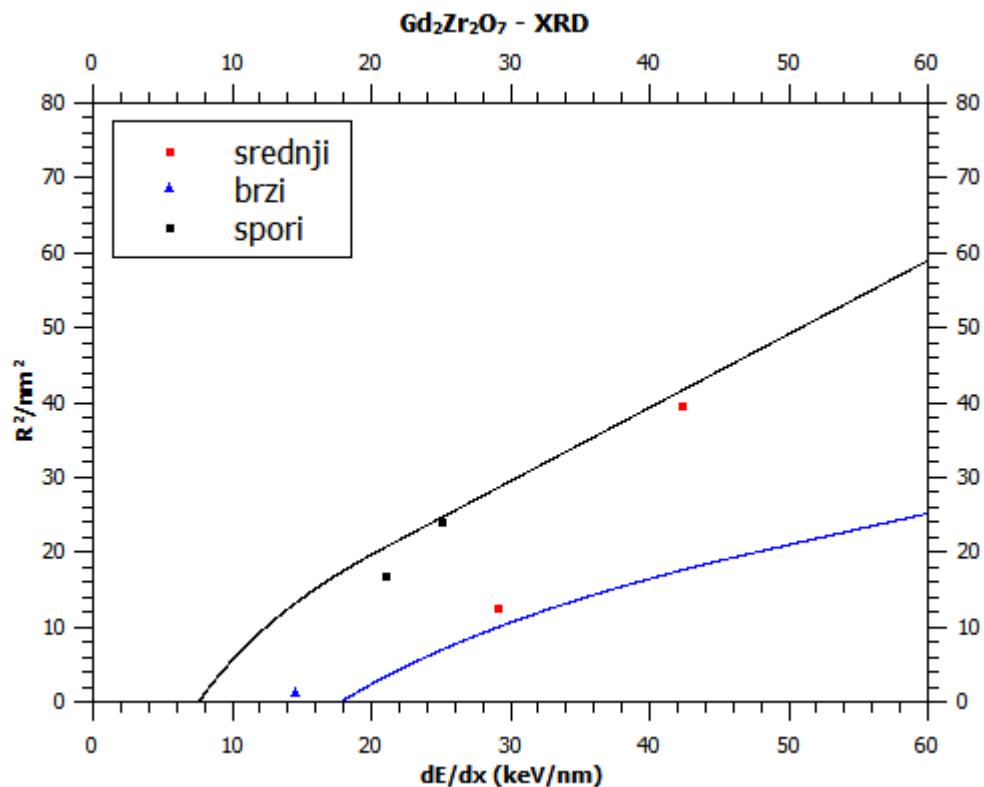
Slika 17.a TEM mjerenja ionskih tragova u Gd_2ZrTiO_7 . Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za brze, srednje brze i spore ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



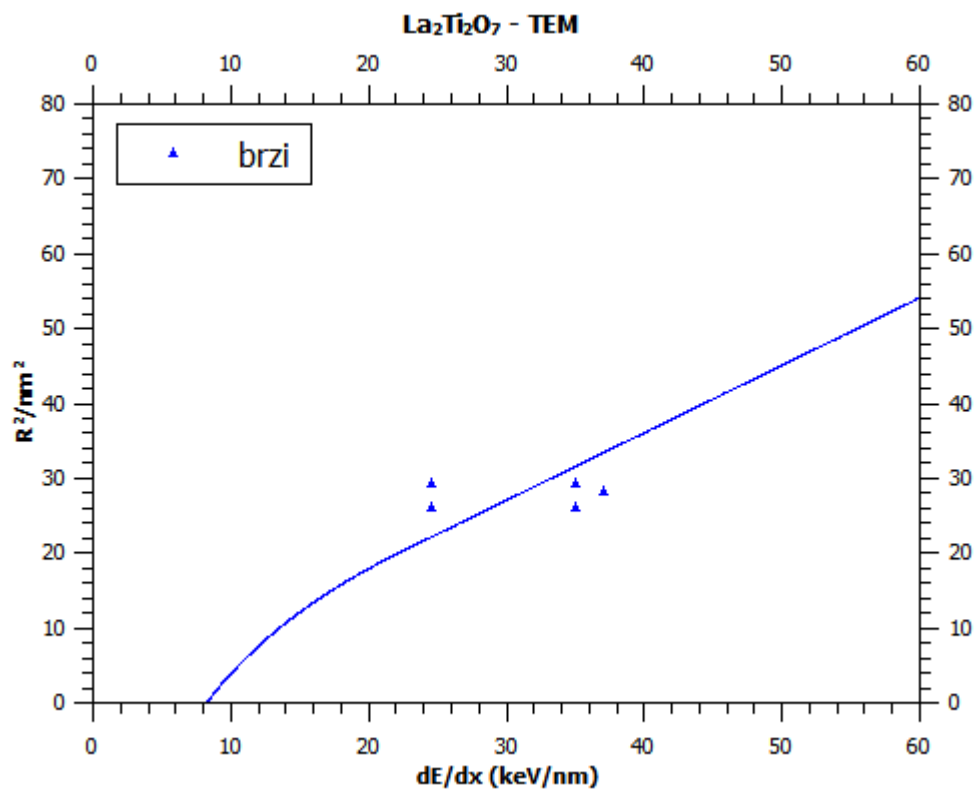
Slika 17.b XRD mjerenja ionskih tragova u Gd_2ZrTiO_7 . Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za brze, srednje brze i spore ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



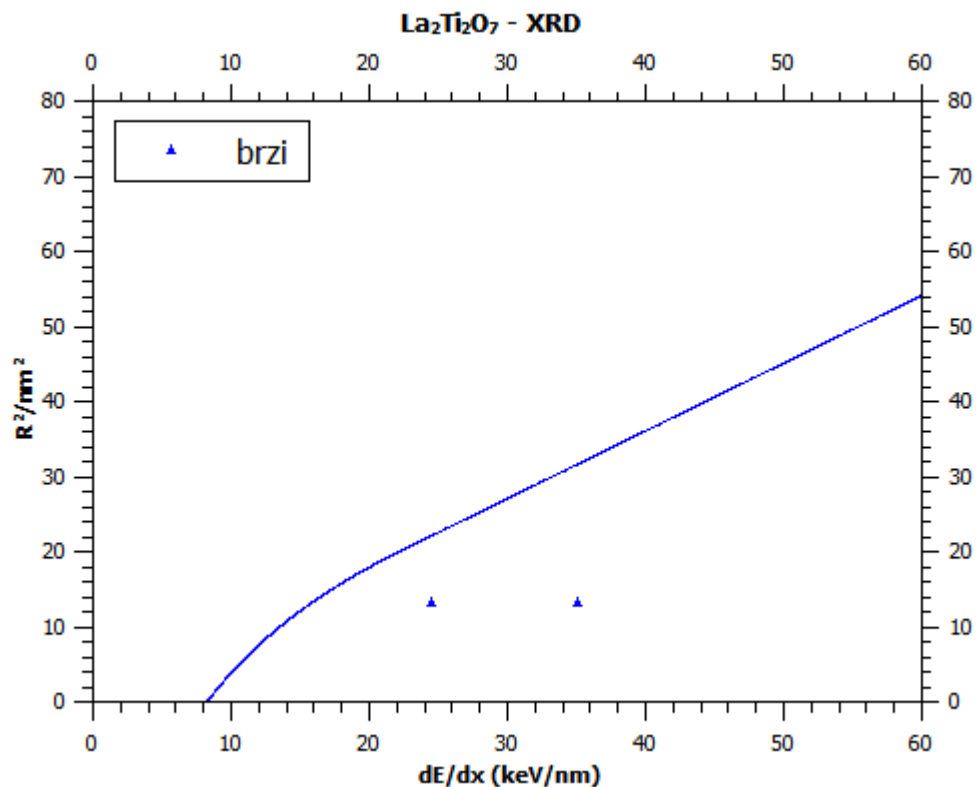
Slika 18.a TEM mjerenja ionskih tragova u $Gd_2Zr_2O_7$. Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za brze, srednje brze i spore ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



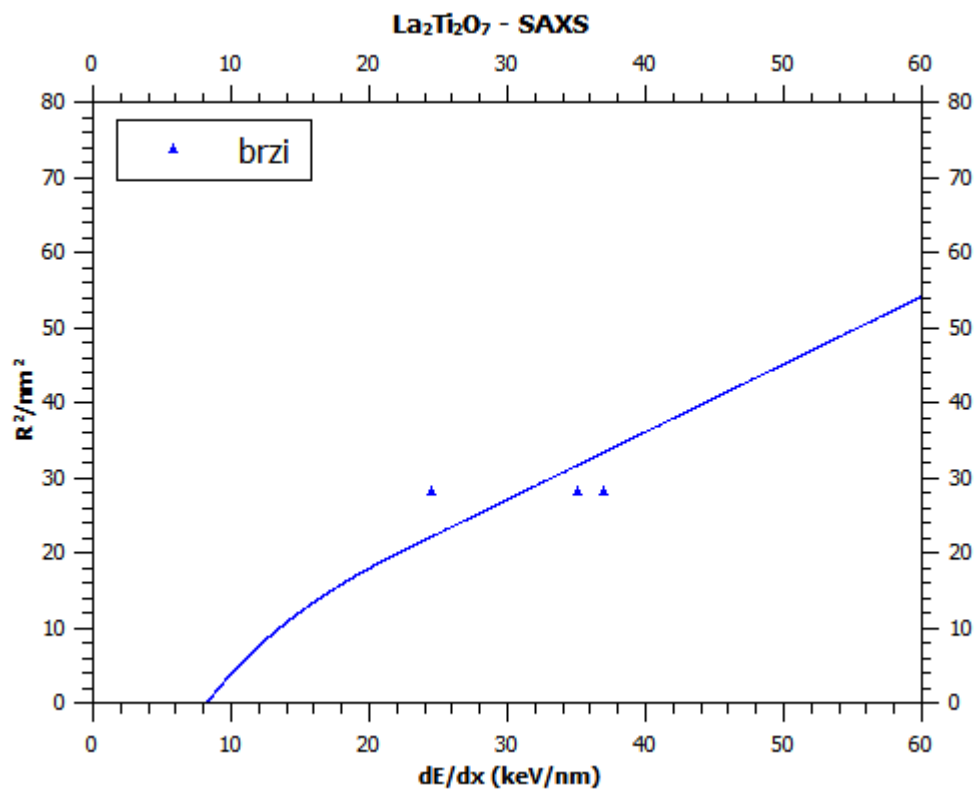
Slika 18.b XRD mjerenja ionskih tragova u $Gd_2Zr_2O_7$. Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za brze, srednje brze i spore ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



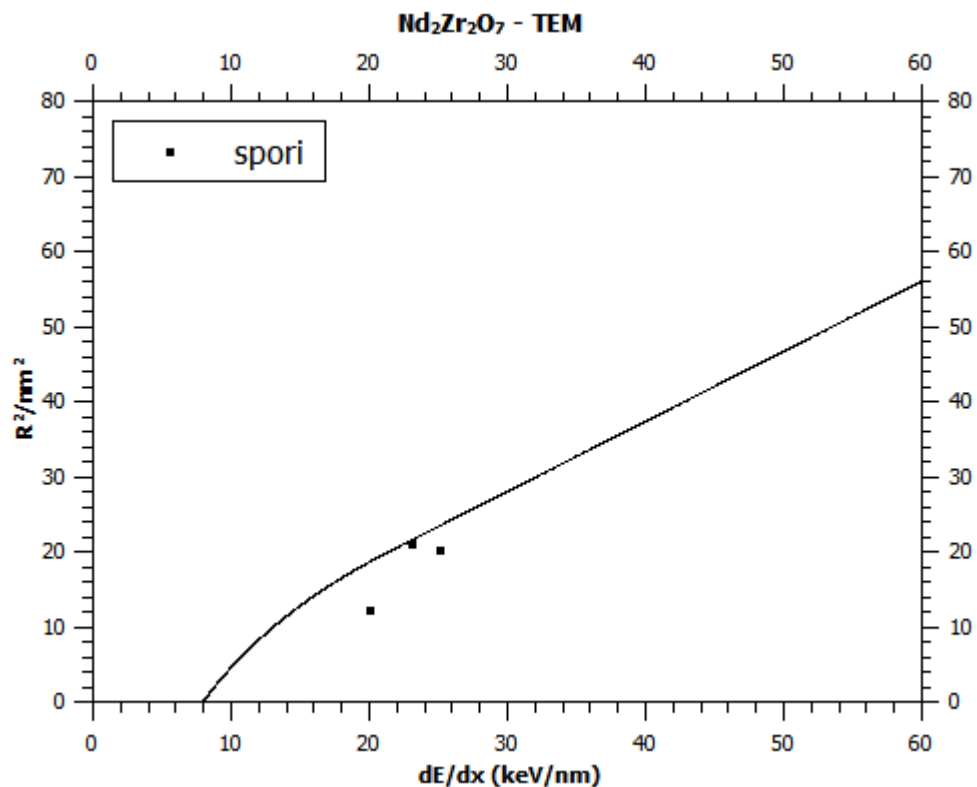
Slika 19.a TEM mjerenja ionskih tragova u $La_2Ti_2O_7$. Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za brze ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



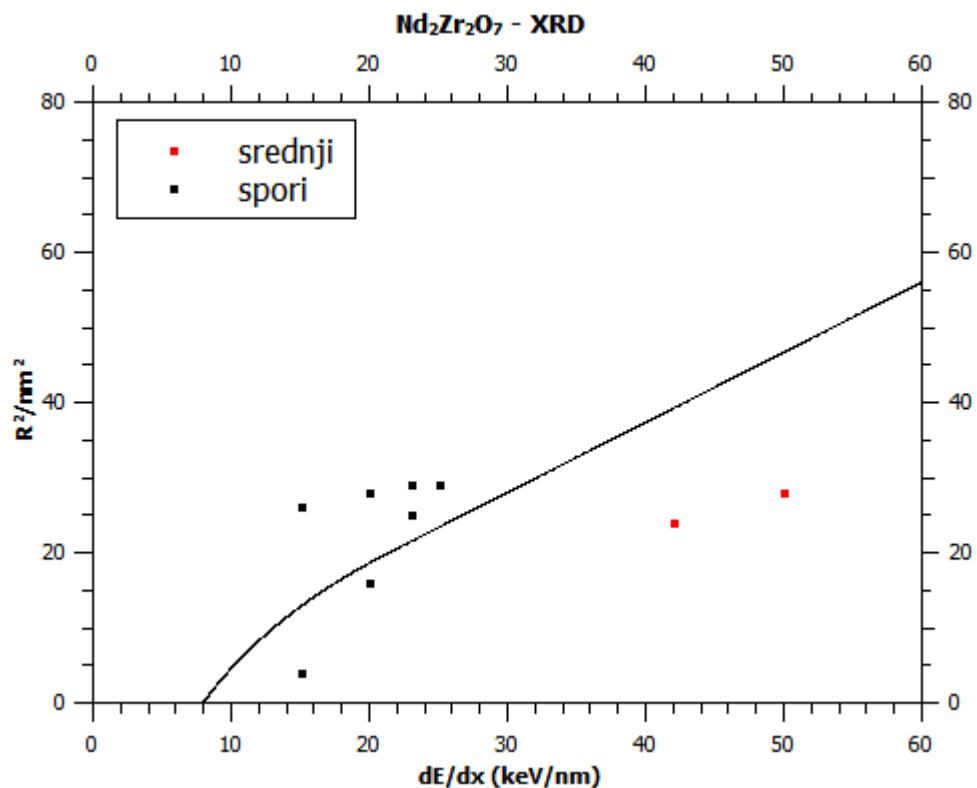
Slika 19.b XRD mjerenja ionskih tragova u $La_2Ti_2O_7$. Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za brze ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



Slika 19.c SAXS mjerenja ionskih tragova u $La_2Ti_2O_7$. Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za brze ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



Slika 20.a TEM mjerenja ionskih tragova u $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za spore ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela



Slika 20.b XRD mjerenja ionskih tragova u $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ovisnost kvadrata polumjera traga o zaustavnoj moći projektila za srednje brze i spore ione te teorijska prilagodba na podatke pomoću ATSM modela

Kao što vidimo iz priloženog (Slika 16-20.) slaganje eksperimentalnih podataka s teorijskim procjenama danim ATSM modelom je zadovoljavajuće iako ne i idealno. Najvjerojatnije zbog slučajnih grešaka mjerene veličine tragova imaju neku distribuciju oko očekivanih vrijednosti.

ZAKLJUČAK:

Metoda RBS/c se pokazala pogodnom metodom za proučavanje defekata u kristaliničnim materijalima $SrTiO_3$ i TiO_2 . Defekti su u porastu s povećanjem doze upadnih iona i u prosjeku veći u dubini materijala zbog efekta dekanaliranja. Defekti rastu pretežno linearno kroz dubinski profil. Za doze $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ imamo saturaciju koncentracije defekata u $SrTiO_3$ i TiO_2 te $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ u TiO_2 na pojedinim rasponima kanala koja se očituje vrlo malim nagibom u RBS/c spektru. Bili su vidljivi i doprinosi površinskih defekata koji se očituju stepenicom na pola dubine profila. Programski paket RBX pokazao se pogodnim za dubinsko profiliranje uzorka i kojim si možemo dodatno približiti koncentracije defekata u ovisnosti o dubini u materijalu. Kao poboljšanje mogla bi se primijeniti ionska mikroproba (već napravljena, planirana za naredne projekte) za vizualiziranje ozračenih površina te dodatne metode AFM, TEM i in situ TOF-ERDA (time of flight elastic recoil detection analysis) za proučavanje sastava tragova i njihovog izgleda. Dodatno, u seminaru se proučilo veličinu ionskih tragova u piroklorima pomoću tehnika TEM, RBS/c, XRD i SAXS te se dala usporedba eksperimentalnih podataka i teorijskih predviđanja za pet piroklora: $Gd_2Ti_2O_7$, Gd_2ZrTiO_7 , $Gd_2Zr_2O_7$, $La_2Ti_2O_7$ i $Nd_2Zr_2O_7$ teorijskim modelom ATSM. Dobivena su zadovoljavajuća slaganja (unutar očekivanog) s teorijskim predviđanjem iako postoje i značajnija odstupanja što naravno ovisi o kvaliteti mjerenja i načinu obrade.

LITERATURA:

- [1] M Karlušić et al., 2017 New J. Phys. 19 023023
- [2] M Karlušić, Doktorat, 2012, phy knjižnica
- [3] W. R. Leo, Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments, Springer, Berlin, 1994
- [4] E. Kótai, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 85 (1994) 588-596
- [5] <http://www.srim.org/>
- [6] <http://home.mpcdf.mpg.de/~mam/>
- [7] M Karlušić et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 50 (2017) 205302 (13pp)
- [8] Maik Lang et al., Current Opinion in Solid State and Materials Science 19 (2015) 39–48
- [9] Maik Lang et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 336 (2014) 102–115
- [10] S. Moll et al., PHYSICAL REVIEW B 84, 064115 (2011)
- [11] Sulgiye Park et al., Acta Materialia 93 (2015) 1–11
- [12] Sulgiye Park et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 326 (2014) 145–149
- [13] G. Sattonnay et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 286 (2012) 254–257
- [14] G. Sattonnay et al., Acta Materialia 61 (2013) 6492–6505
- [15] S. Moll et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 (2010) 2933–2936
- [16] Aidhy, D. S. et al., Fast ion conductivity in strained defect-fluorite structure created by ion tracks in $Gd_2Ti_2O_7$. Sci. Rep. 5, 16297; doi: 10.1038/srep16297 (2015).
- [17] I. Jozwik-Biala et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 286 (2012) 258–261
- [18] I. Jozwik-Biala et al., Acta Materialia 61 (2013) 4669–4675
- [19] Maik Lang et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 (2010) 2951–2959
- [20] Maik Lang, PHYSICAL REVIEW B 79, 224105 (2009)
- [21] J. Zhang et al.: C 60 and U ion irradiation of $Gd_2Ti_2O_7$ pyrochlore, J. Mater. Res., Vol. 30, No. 16, Aug 28, 2015
- [22] G. Sattonnay, S. Moll, L. Thomé, C. Decorse, C. Legros et al., J. Appl. Phys. 108, 103512 (2010); doi: 10.1063/1.3503452
- [23] G. Sattonnay et al., Acta Materialia 60 (2012) 22–34
- [24] M.K. Patel et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266 (2008) 2898–2901
- [25] M. Toulemonde et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 277 (2012) 28–39
- [26] G. Szenes, Phys. Rev. B 51, 8026 – Published 1 April 1995