

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»**

На правах рукописи



ДЕМЕНТЬЕВА Мария Михайловна

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЛОКАЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО
СОСТАВОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО
ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

специальность 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., доцент Приходько К.Е.

Москва – 2019 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. Основные направления применения ионного облучения. Литературный обзор.....	13
1.1. Основные понятия, рассматриваемые при взаимодействии ионного облучения с твердым телом.....	13
1.1.1. Источники ионов.....	13
1.1.2. Ионные пробеги.....	16
1.1.3. Потери энергии ионов в твердом теле.....	20
1.1.3.1. Ядерное торможение.....	21
1.1.3.2. Электронное торможение.....	23
1.1.3.3. Немонотонность образования радиационных повреждений по глубине мишени.....	24
1.2. Модификация материалов ионными пучками.....	27
1.2.1. Облучение тяжелыми ионами высоких энергий.....	27
1.2.2. Облучение ионами низких энергий.....	28
1.2.3. Ионное перемешивание.....	30
1.2.4. Селективное распыление.....	31
1.3. Радиационная технология изменения атомного состава и свойств тонкопленочных материалов.....	31
1.3.1. Селективное удаление атомов.....	32
1.3.2. Селективное соединение атомов.....	35
1.3.3. Селективное замещение атомов.....	36
1.4. Оценка степени модификации тонкопленочных материалов под воздействием облучения.....	38
1.5. Заключение по главе.....	41
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	42
2.1 Используемые материалы и методы их получения.....	42
2.2. Изготовление экспериментальных образцов для проведения ионного облучения.....	44
2.2.1. Создание однослойной маски для проведения смешанного облучения.....	44
2.2.2. Создание двухслойной маски для проведения кислородного облучения.....	47
2.3. Установка ионного облучения.....	49
2.4. Приготовление образцов поперечных срезов для просвечивающей электронной микроскопии методом фокусированного ионного пучка.....	52
2.5. Аналитические методы просвечивающей электронной микроскопии.....	54

2.5.1. Метод ПЭМ высокого разрешения для фазового анализа наноразмерных зерен....	54
2.5.2. Спектроскопия энергетических потерь электронов в режиме ПРЭМ.....	56
2.5.2.1. Условия съемки спектров характеристических потерь энергии электронов в режиме трансмиссионного сканирования.....	59
2.5.2.2. Структура спектров характеристических потерь энергии электронов и возможности применения метода СХПЭЭ.....	61
2.5.2.3. Количественная обработка спектров ХПЭЭ.....	63
2.5.2.3.1. Определение толщины образца.....	63
2.5.2.3.2. Определение плотности свободных электронов.....	64
2.5.2.3.3. Метод абсолютных и относительных концентраций.....	65
2.6. Разработка методики экспериментального определения величины энергии активации радиационно-стимулированной диффузии под действием ионного облучения.....	66
2.6.1. Определение энергии активации диффузии.....	68
2.6.2. Определение эффективного коэффициента диффузии.....	68
2.7. Заключение по главе.....	69
Глава 3. Усовершенствование модели процесса радиационно-индуцированного восстановления металлов из оксидов под действием ионного облучения.....	71
3.1. Восстановление оксида кобальта под действием протонного облучения.....	71
3.2. Зависимость скорости радиационно-индуцированного восстановления кобальта от температуры облучения.....	74
3.3. Кинетическая модель процесса селективного удаления атомов.....	79
3.4. Восстановление оксида меди под действием протонного облучения.....	82
3.5. Восстановление оксида вольфрама под действием протонного облучения.....	86
3.6. Заключение по главе.....	88
Глава 4. Радиационно-индуцированное замещение атомов под действием ионного облучения.....	90
4.1. Смешанное ионное облучение нитрида ниобия.....	90
4.2. Кислородное облучение нитрида ниобия.....	96
4.3. Плотность свободных электронов.....	100
4.4. Наноструктуры на основе сверхпроводящего нитрида ниобия.....	103
4.5. Заключение по главе.....	104
Глава 5. Радиационно-индуцированное селективное атомное соединение под действием ионного облучения	106

5.1. Окисление алюминия под действием кислородного облучения.....	106
5.2. Электрические свойства оксида алюминия	110
5.3. Заключение по главе.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- СУА — селективное удаление атомов
- СЗА — селективное замещение атомов
- САС — селективное соединение атомов
- ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия
- ПРЭМ — просвечивающая растровая электронная микроскопия
- СХПЭЭ — спектроскопия характеристических потерь энергии электронов
- ФИП — фокусированный ионный пучок
- SRIM — программа для расчета тормозной способности и пробега ионов в веществе
- БТИ — быстрые тяжелые ионы
- ВТСП — высокотемпературные сверхпроводники
- СЭП — сильноточные электронные пучки
- МИП — мощные импульсные пучки
- ИВЕ — испарение ионным пучком
- SIMOX — разделение имплантированным кислородом
- МОП — металл-оксид-полупроводник
- РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ВИМС — вторичная ионная масс спектроскопия
- УИР-11 — установка ионного распыления
- ПММА — полиметилметакрилат
- СВЧ — сверхвысокая частота
- ICSD PDF — база данных порошковых дифракционных картин для неорганических кристаллических структур
- ELNES — предкраевая область потерь энергии электронов
- EXELFS — дальняя тонкая структура спектра потерь энергии электронов
- GIF-2001 — модель спектрометра энергетических потерь электронов фирмы Гатан
- с.н.а. — смещений на атом

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В Национальном Исследовательском Центре «Курчатовский институт» разработана совокупность оригинальных радиационных методов направленной модификации состава и свойств тонкопленочных материалов под действием ионного облучения. Данная совокупность методов включает: селективное удаление атомов, селективное соединение атомов, а также селективное замещение атомов и является в настоящее время весьма актуальной в связи с развитием новых инновационных технологий в области нанoeлектроники, биотехнологий, фотоники, микро и нано-магнетизма и др.

Используемые в современных разработках функциональные слои для формирования функциональных наноустройств характеризуются толщиной от нескольких единиц до десятков нанометров, а планарные размеры создаваемых элементов составляют от нескольких единиц до сотен нанометров. Миниатюризация элементов функциональных структур сопровождается увеличением плотности заполнения элементами поверхности, а также увеличением числа отдельных устройств, формируемых на единой подложке, что напрямую влияет на экономическую эффективность соответствующего производства. В связи с этими факторами требуется развитие высокопроизводительных и эффективных технологий создания наноразмерных функциональных элементов, которые позволят существенно уменьшить число технологических операций при формировании функциональных схем, а также обеспечат возможность одновременного изготовления элементов схем на макроскопических подложках с размерами до 300 мм и более.

Всем основным вызовам современных нанотехнологий в полной мере отвечают развиваемые радиационные методы направленной модификации состава и свойств материалов под действием ионного облучения. Они являются высокопроизводительными, т.е. позволяющими производить одновременное преобразование свойств материалов на больших площадях, в том числе многослойных структур, за времена от нескольких секунд до нескольких минут в зависимости от типа превращения и характеристик устройства. Из-за небольшой толщины используемых слоев энергии ионных пучков при проведении подобных превращений невелики и лежат в пределах от десятков электронвольт до нескольких килоэлектронвольт. Кроме того, данная радиационная технология полностью совместима с современными полупроводниковыми технологиями.

В последние годы достигнут существенный прогресс в демонстрации возможностей применения радиационных методов модификации состава и свойств материалов под действием ионного облучения [1–3] для создания различных функциональных наноструктур. Российской

научной группой НИЦ «Курчатовский институт» под руководством профессора Гуровича Б.А. были созданы: полевые диоды и транзисторы на базе GaAs [4]; металлические [5] и полупроводниковые [6] нанопровода в диэлектрической матрице; высокоплотные нанопаттернированные магнитные среды для магнитной записи [2,7]; псевдо-однодоменные магнитные биты для многобитовых магнитных идентификаторов с возможностью дистанционного считывания [8]. Были также разработаны базовые интегрированные наноэлементы для будущих криоэлектронных устройств путем модификации свойств тонкопленочных сверхпроводящих пленок под действием ионного облучения [9,10]. Для оптимизации процесса создания функциональных наноэлементов с заданным уровнем свойств возникла необходимость в проведении экспериментальных исследований локальных изменений химического и фазового составов по глубине тонких пленок под действием низкоэнергетического ионного облучения.

Кроме того, нужно было разработать методику для получения прямых экспериментальных данных по параметрам модели, описывающей радиационно-индуцированные преобразования свойств. Данные параметры необходимы для проведения расчетов при моделировании сложных интегрированных наноструктур.

Цели и задачи работы

Целью работы являлось исследование процессов радиационно-индуцированных преобразований свойств материалов под действием ионного облучения и сопровождающих эти процессы фазовых превращений по глубине тонкопленочных материалов аналитическими методами просвечивающей электронной микроскопии. Также целью работы было развитие модели радиационно-индуцированного преобразования свойств тонкопленочных материалов путем экспериментального определения коэффициента диффузии и энергии активации диффузии, контролирующего удаление выбитых атомов на стоки под действием ионного облучения.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

- Изучены изменения химического и фазового составов пленок по глубине мишени с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, включающего расшифровку картин преобразования Фурье для различных доз облучения при проведении процессов селективного удаления атомов (СУА), селективного замещения атомов (СЗА) и селективного соединения атомов (САС).
- Изучены изменения распределения атомных концентраций атомов по глубине мишени методом анализа спектров энергетических потерь электронов в режиме

просвечивающей-растровой электронной микроскопии для различных доз облучения при проведении процессов СУА, СЗА и САС.

- Изучены распределения плотности свободных электронов на уровне Ферми по глубине мишени аналитическими методами просвечивающей-растровой электронной микроскопии в ходе облучения тонкопленочного нитрида ниобия ионами кислорода малых энергий.
- Разработана методика экспериментального определения величины энергии активации и коэффициента радиационно-стимулированной диффузии удаляемых атомов на стоки в ходе проведения процесса СУА под действием ионного облучения.
- Экспериментально определены значения энергии активации и коэффициента радиационно-стимулированной диффузии выбитых атомов кислорода из оксида кобальта под действием протонного облучения в ходе протекания процесса СУА.

Научная новизна

- впервые аналитическими методами просвечивающей электронной микроскопии получены дозовые зависимости изменения химического и фазового составов по глубине тонкопленочных материалов в процессе протекания радиационно-индуцированных преобразований;
- впервые продемонстрирован немонотонный характер восстановления оксидов металлов по глубине мишени в ходе протекания процесса селективного удаления атомов под действием протонного облучения при малых и промежуточных дозах облучения;
- впервые аналитическими методами просвечивающей растровой электронной микроскопии определена дозовая зависимость плотности свободных электронов на уровне Ферми по глубине мишени в процессе облучения тонкопленочного нитрида ниобия ионами кислорода малых энергий в ходе протекания процесса селективного замещения атомов;
- впервые разработана методика экспериментального определения величины энергии активации и коэффициента радиационно-стимулированной диффузии удаляемых атомов на стоки в ходе реализации процесса селективного удаления атомов под действием ионного облучения;
- впервые экспериментально определены значения энергии активации и коэффициента радиационно-стимулированной диффузии выбитых атомов кислорода в ходе протекания процесса селективного удаления атомов из оксида кобальта под действием протонного облучения;

- экспериментально полученное численное значение величины энергии активации радиационно-стимулированной диффузии выбитых атомов кислорода при протекании процесса селективного удаления атомов в оксиде кобальта (0.25 эВ), что позволило подтвердить межузельный механизм выхода выбитых атомов кислорода на поверхность образца.

Практическая значимость

- обнаруженная немонотонность распределения фазового состава и физических свойств по глубине тонкопленочных материалов в процессе селективного удаления атомов может стать альтернативной основой для создания многослойных наноразмерных функциональных устройств;

- экспериментально продемонстрированное восстановление ферромагнитного Co, окруженного кристаллической фазой антиферромагнитного оксида CoO в исходной матрице немагнитного оксида Co₃O₄, перспективно для создания стабильной высокоплотной магнитной паттернированной среды;

- полученные прямые экспериментальные данные величин энергии активации и коэффициента радиационно-стимулированной диффузии выбитых атомов позволяют прогнозировать распределение свойств функциональных наноэлементов, создаваемых радиационными методами, и необходимы при моделировании сложных интегрированных наноструктур;

- экспериментально полученные результаты дозовой зависимости изменения химического и фазового составов в тонких пленках NbN под действием смешанного (H⁺, OH⁺) и кислородного облучений были использованы при создании бесконтактного криогенного переключателя и интегрированных криогенных сопротивлений.

Степень обоснованности и достоверности полученных научных результатов

Сформулированные в диссертационной работе положения, выводы и рекомендации обоснованы большой базой полученных экспериментальных результатов и усовершенствованной кинетической моделью СУА. Кроме того, только использование современного просвечивающего электронного микроскопа с атомным разрешением, оснащенного спектрометром энергетических потерь электронов, позволило оценить распределение элементов, фазовый и химический состав, а также физических свойств по глубине тонкопленочных материалов.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

- подтверждение радиационной природы процесса СУА, обусловленное немонотонным характером протекания восстановления материалов по глубине мишени при небольших дозах облучения;
- изменение химического и фазового состава по глубине тонкопленочных материалов, связанные с образованием промежуточных кристаллических фаз, сопровождающие процессы селективного изменения атомного состава;
- изменение концентрации свободных электронов на уровне Ферми и ее распределение по глубине тонкопленочного нитрида ниобия, облученного ионами кислорода;
- методика экспериментального определения величины энергии активации и коэффициента радиационно-стимулированной диффузии выбитых атомов при проведении процесса СУА;
- экспериментально измеренные величины энергии активации и предэкспоненциального множителя для расчета коэффициента диффузии, характеризующие радиационно-индуцированное восстановление кобальта из оксида Co_3O_4 в ходе реализации процесса СУА.

Личный вклад автора

- автор лично провел исследования радиационно-индуцированных преобразований химического и фазового составов по глубине тонкопленочных материалов с использованием спектроскопии энергетических потерь электронов в режиме ПРЭМ и метода ПЭМ высокого разрешения, включающего расшифровку картин преобразования Фурье;
- автор лично выполнил расчет распределения по глубине концентрации свободных электронов на уровне Ферми в тонкопленочном нитриде ниобия, облученном ионами кислорода, методом анализа энергетических потерь электронов в режиме ПРЭМ;
- автор лично разработал методику и экспериментально определил величины энергии активации и коэффициента радиационно-стимулированной диффузии выбитых атомов кислорода, контролирующей восстановление материалов при проведении процесса СУА;
- при непосредственном участии автора проведена обработка экспериментальных данных и их анализ, а также показана возможность использования полученных результатов в технологии изготовления тонкопленочных функциональных наноустройств методами радиационной нанотехнологии

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались на 14 Международных и 5 Российских конференциях:

- Научная Сессия МИФИ (Москва, Россия, 2015);
- Всероссийская летняя школа для студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Перспективные технологии в материаловедении» (Москва, Россия, 2015);
- 3-я Международная школа для молодых ученых RACIRI (Зеллин, Германия, 2015);
- Международный симпозиум «Нанозеллин и наноэлектроника» (Нижний Новгород, Россия, 2015, 2016);
- Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» (Зеленоград, Россия, 2016)
- 16-th European Microscopy Congress (Lyon, France, 2016);
- Междисциплинарный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, Россия, 2016, 2017, 2018);
- Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва, Россия, 2016);
- Первый российский кристаллографический конгресс от конвергенции наук к природоподобным технологиям (Москва, Россия, 2016);
- International Conference on Radiation Effects in Insulators (Versailles, France, 2017);
- International Conference «Scanning Probe Microscopy» (Екатеринбург, Россия, 2017, 2018);
- Молодежная конференция по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, Россия, 2018);
- 4-th International Conference on Physics (Berlin, Germany, 2018);
- 4-ый междисциплинарный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, Россия, 2018).

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, включающего в себя 144 наименований. Работа изложена на 123 страницах, содержит 5 таблиц 62 рисунка.

Публикации

Диссертационная работа включает в себя исследования, выполненные в период с 2015 по 2019 годы в Отделе Реакторных Материалов и Технологий Курчатовского Комплекса НБИКС-Природоподобных Технологий Национального Исследовательского Центра «Курчатовский институт». Результаты диссертации изложены в 9 публикациях в рецензируемых научных журналах.

Глава 1. Основные направления применения ионного облучения. Литературный обзор

1.1. Основные понятия, рассматриваемые при взаимодействии ионного облучения с твердым телом

Использование ионного облучения находит широкое применение в современной науке и технике. Ионные источники являются неотъемлемой частью ускорителей, масс-спектрометров, установок электромагнитного разделения изотопов, в инжекторах установок термоядерного синтеза, а также в космических ионных двигателях. Фокусированные потоки заряженных частиц активно используются для очистки и модификации поверхности (ионное распыление и травление), напыления пленок, микро-нано обработки поверхности, в том числе производства микро- и наноэлектроники, в основном ионная имплантация [11–14], и других промышленных областях.

1.1.1 Источники ионов

Для создания ускоренных потоков заряженных частиц используют различные ионные источники. Основными узлами таких источников являются эмиттер ионов и ионно-оптическая система, с помощью которой происходит извлечение, ускорение и формирование направленного потока ионов. На сегодняшний день существует целый арсенал разнообразных источников ионов и электронов. Ионные источники можно классифицировать по способу генерации потока заряженных частиц эмиттером:

1. источники ионов с поверхностной ионизацией положительных и отрицательных ионов;
2. источники многозарядных ионов и однозарядных ионов;
3. плазменные ионные источники;
4. источники ионов с полевой эмиссией;
5. ионные источники с газовым разрядом постоянного тока, ВЧ-источники, СВЧ-источники;
6. поверхностно-плазменные источники (SPS);
7. лазерные ионные источники;
8. стационарные и импульсные ионные источники.

Важными характеристиками источников являются плотность тока ионного пучка, энергия ионов, яркость пучка, первеанс пучка или интенсивность потока ($I/U^{3/2}$, равный отношению тока к напряжению, которым ускорены частицы в степени $3/2$), дисперсия ионов по энергии,

эффективный угол расходимости, а также компонентный состав пучка – положительные и отрицательные ионы, многозарядные, атомарные и молекулярные ионы [15] и т.д.

Рассмотрим основные способы генерации ионных пучков: поверхностную ионизацию и плазменную ионизацию. Генерация фокусированного ионного пучка по первому типу происходит путем бомбардировки поверхности твердого тела потоком атомов, выбивая с поверхности положительные и отрицательные ионы [16]. Данный способ получения заряженных пучков довольно широко применяется в источниках ионов металлов. В случаях, когда попавшие на поверхность металла атомы газа какого-либо вещества испаряются с нее в виде положительных ионов, с энергетической точки зрения оказывается выгодным, чтобы атом оставил электрон на поверхности. Данный эффект был положен в основу создания интенсивных источников ионов Cs^+ , а также некоторых других веществ [17]. Рассмотрим в качестве примера получение интенсивных пучков положительных ионов Cs^+ с плотностью до 4 мА/см^2 при диффузии атомов Cs через накаливаемый пористый W при температуре нагрева поверхности вольфрама 1300 К. Работа выхода электрона из W составляет 4.62 эВ, а энергия, которую необходимо затратить на ионизацию атома Cs составляет 3.87 эВ. В связи с этим, более вероятным является процесс захвата общего электрона металлом, поскольку система атом – поверхность металла оказывается в состоянии минимума энергии. Поэтому десорбируемый с поверхности атом цезия удаляется в виде положительного иона Cs^+ . В случае, когда потенциал ионизации атома больше работы выхода, в системе атом — поверхность металла оказывается выгодным, чтобы атом захватил электрон и образовались отрицательные ионы. Так, например, на поверхности LaB_6 получены отрицательные ионы йода с плотностью тока до 10 мА/см^2 [18].

Плазменная ионизация наиболее перспективный способ генерации ионных пучков, поскольку плазменные источники имеют большой ионный ток и значительную площадь эмиссионной поверхности. Процесс образования положительных ионов в плазме, при взаимодействии электронов с нейтральными атомами в результате которого происходит изменение их энергетического состояния, можно описать следующим уравнением:



В данном случае необходимым критерием эффективной ионизации является достаточно высокая плотность n_e электронов. Для сильноточных ионных источников n_e составляет порядка 10^{12} см^{-3} [17]. В таких источниках ионы создаются при ионизации газа электронным ударом, образуя плазму шириной от 1 до 10 см. Для поддержания разряда в плазме используют термоэлектронный катод. Увеличение степени ионизации на один электрон и ограничение области плазмы в сильноточных источниках достигается за счет использования магнитного поля. Рассмотрим два принципиально важных сильноточных ионных источника: пеннинговский

источник – источник с осциллирующими электронами и холодным катодом и источник Кауфмана – источник с большой эмиссионной поверхностью и осциллирующими электронами.

В ионном источнике Пеннинга [19] с холодным катодом эмиссия электронов производится путем ионной бомбардировки поверхности катода. Для наглядности на рисунке 1.1 приведена принципиальная схема источника Пеннинга. В продемонстрированной геометрии источника катодом являются два параллельных диска, расположенных перпендикулярно магнитному полю величиной порядка 100 Гс [17]. Анодная пластина с отверстием в центре расположена в плоскости, проходящей посередине между катодными дисками. Эмитированные катодом электроны ускоряются вдоль силовых линий магнитного поля и, пройдя через отверстие в аноде, отражаются от противоположной пластины. Таким образом происходит осцилляция электронов в магнитном поле между пластинами катода. В результате участия электронов в различных столкновениях из-за возникающих в плазме микронеустойчивостей, осциллирующие электроны попадают на анод. Вытягивание ионов в пеннинговском источнике может быть осуществлено через отверстие в катоде. Для источников такой конструкции и небольших размеров в работе [20] была продемонстрирована возможность поддержания тлеющего разряда при низких давлениях. Это является одним из основных преимуществ таких источников, помимо простоты конструкции и отсутствия термокатада.

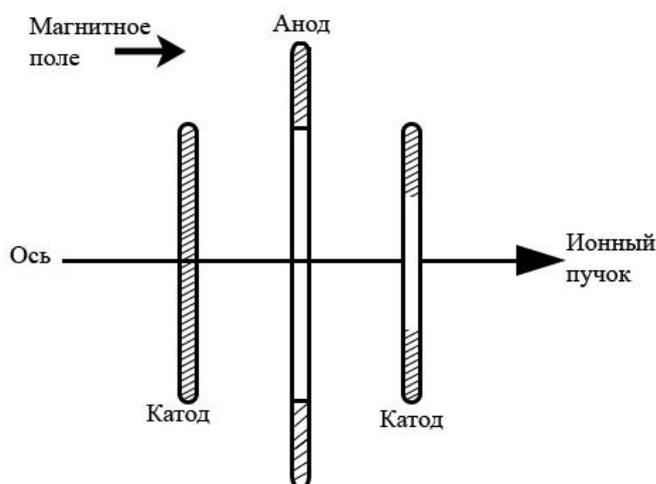


Рисунок 1.1— Пеннинговский ионный источник

Источник Кауфмана интересен с точки зрения формирования ионного потока, состоящего из множества (до 1000) отдельных пучков. Схема устройства источника с многоапертурной ионно-оптической системой приведена на рисунке 1.2. Минимизация потребляемой мощности в источнике такого типа достигнута за счет конструкции: узкие металлические пластины анода, расположенные между двумя смежными магнитными полюсами. Разряд в таком источнике локализован между стенками анода, горячим катодом и системой экстракции. Принцип работы многоапертурного источника Кауфмана основан на магнитном удержании электронов,

образовавшихся в результате термоэмиссии с последующим извлечением ионов вдоль магнитных силовых линий. Эффективная ионизация рабочего газа осуществляется за счет осцилляции электронов в продольном магнитном и электрическом полях. Источник такого типа широко использовался в различных работах, в том числе как источник положительных ионов H^+ [21].



Рисунок 1.2— Источник Кауфмана

1.1.2 Ионные пробеги

Для геометрического описания движения высокоэнергетической частицы излучения вводят различные длины пробега, зависящие от ее первоначальной кинетической энергии. На рисунке 1.3 схематично изображено движение частицы в твердом теле.

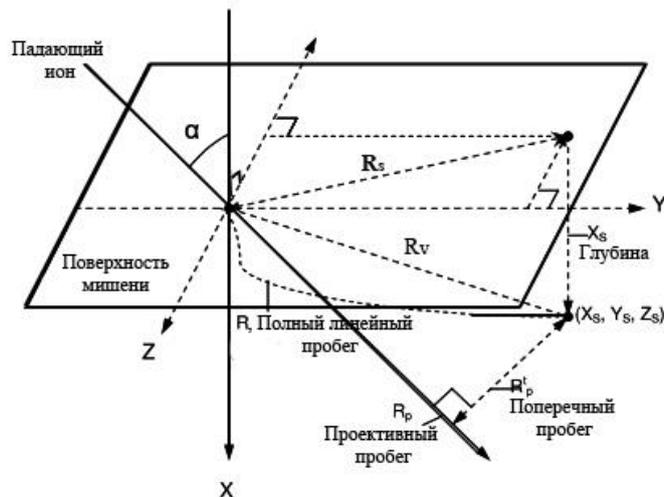


Рисунок 1.3— Схематичное изображение траектории движения налетающей частицы.

На рисунке 1.3 налетающая частица попадает на поверхность образца в точке с координатами $(0, 0, 0)$ под углом α к нормали поверхности и движется внутри мишени до полной остановки в точке (X_s, Y_s, Z_s) . Вектор, соединяющий исходную точку влета $(0, 0, 0)$ с положением окончательной остановки (X_s, Y_s, Z_s) , называется векторным пробегом R_v . Проективный (проецированный) пробег R_p является проекцией векторного пробега R_v на исходное направление движения частицы. Поперечный пробег R_p^t – расстояние от точки остановки до прямой линии, соответствующей направлению исходного движения [22]. Данные величины определяются следующими соотношениями (1.2)-(1.4):

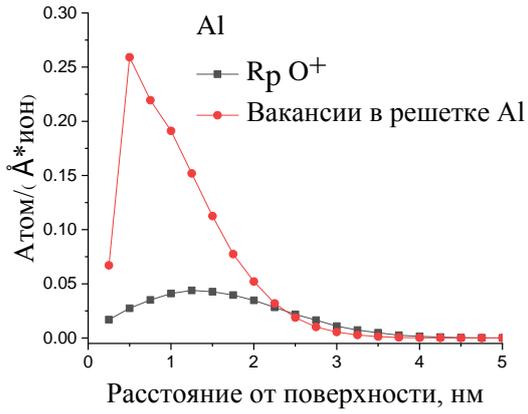
$$R_v = (x_s^2 + y_s^2 + z_s^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

$$R_p^t = [(x_s \sin \alpha - y_s \cos \alpha)^2 + z_s^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

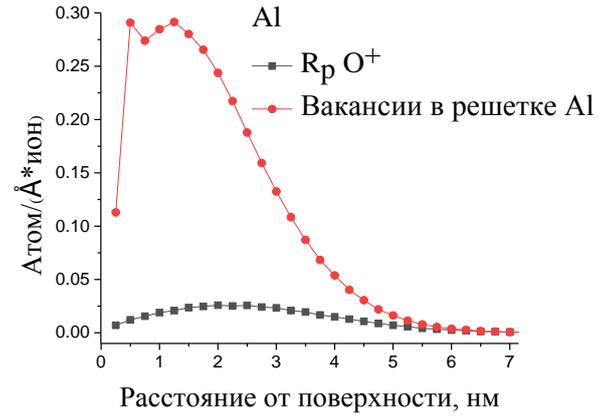
$$R_p = [(R_v)^2 + (R_p^t)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

При рассмотрении облучения твердых тел легкими ионами с низкими энергиями (≤ 5 кэВ) наиболее интересной, с точки зрения глубины модификации состава и свойств веществ, является величина проективного пробега ионов. Это связано с тем, что радикальное изменение состава материалов под действием легких ионов обусловлено не физическим распылением поверхности твердого тела, а радиационно-стимулированной диффузией смещаемых под облучением атомов с последующим испарением в вакуум. При этом максимальная глубина зоны изменения химического состава материалов определяется не глубиной выхода легко распыляемых атомов, а длиной проективного пробега ионов пучка в облучаемом материале [23].

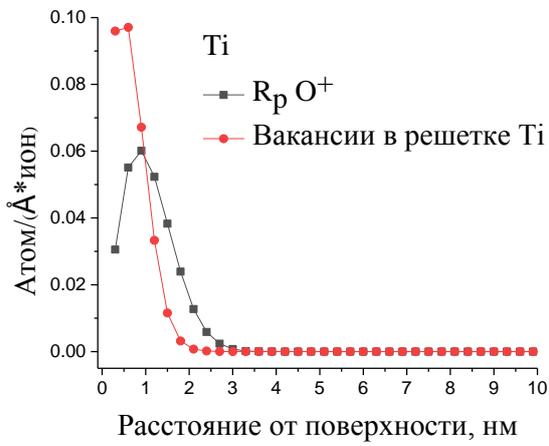
На рисунке 1.4 представлены расчетные данные плотности распределения имплантированных ионов и вакансий соответственно при облучении ионами O^+ в диапазоне энергий 0.1-0.5 кэВ в процессе проведения селективного соединения атомов кислорода для пленок металлического Al и Ti; при облучении ионами водорода H^+ с энергией 1 кэВ пленок оксидов металлов CuO_2 , Co_3O_4 , WO_3 при селективном удалении атомов кислорода и при смешанном облучении ионами H^+ и OH^+ с энергией 1 кэВ тонких сверхпроводящих пленок NbN при селективном замещении атомов азота на атомы кислорода. Все расчеты проводились в программном пакете SRIM [24].



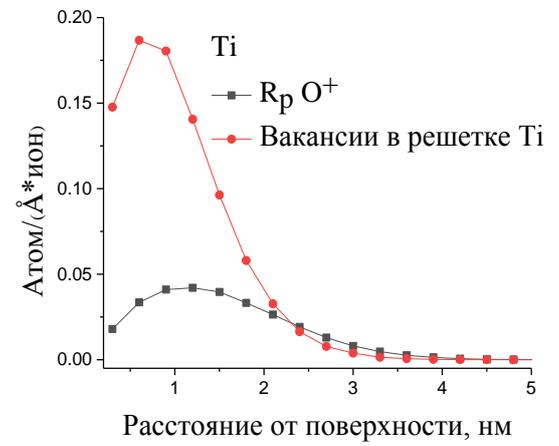
а)



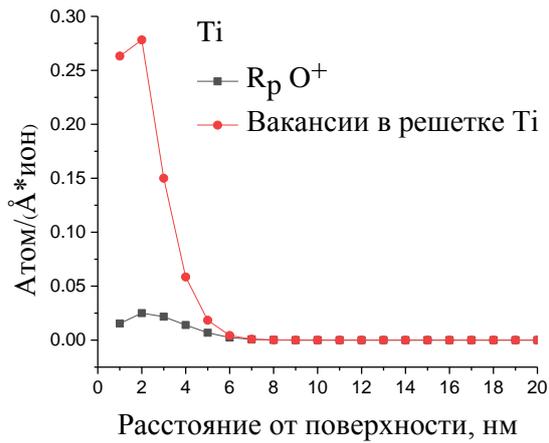
б)



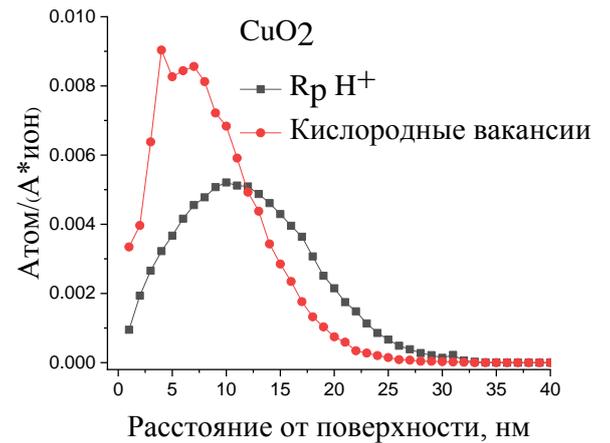
в)



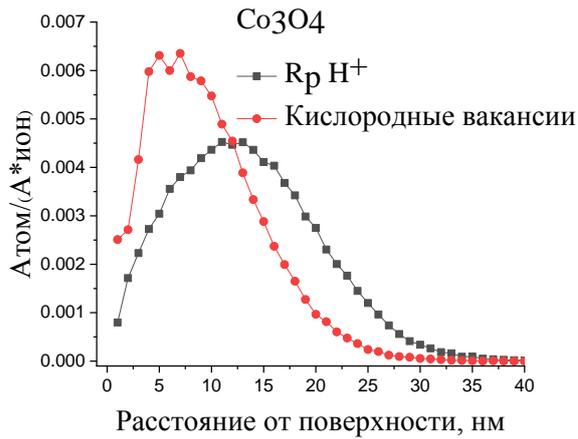
г)



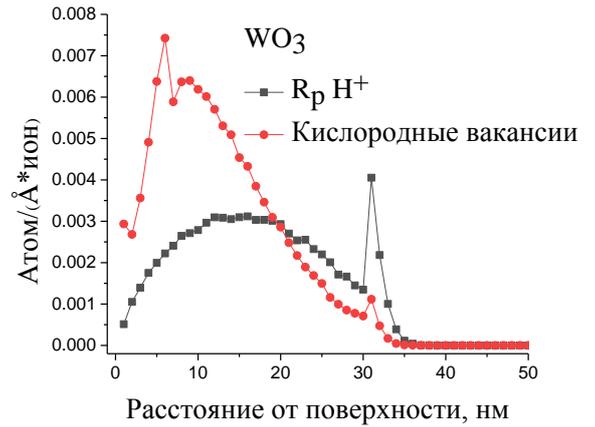
д)



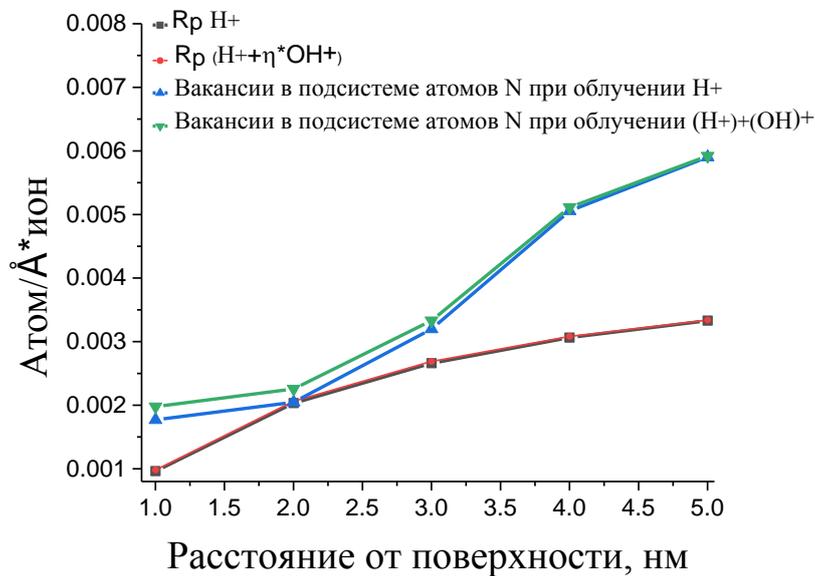
е)



ж)



з)



и)

Рисунок 1.4— Плотность распределения имплантированных ионов O^+ и вакансий Al при облучении ионами O^+ с энергией а) 0,2 кэВ; б) 0,5 кэВ; имплантированных ионов O^+ и вакансий Ti при облучении ионами O^+ с энергией в) 0,1 кэВ; г) 0,2 кэВ; д) 0,5 кэВ; имплантированных ионов H^+ и вакансий в кислородной подсистеме при облучении ионами H^+ с энергией 1 кэВ е) CuO_2 ; ж) Co_3O_4 ; з) WO_3 ; и) NbN.

Из полученных данных видно, что глубина мишени, с которой начинаются максимальные превращения при облучении ионами соответствует максимуму плотности распределения имплантированных ионов. Для ионов кислорода при малых энергиях (0.1-0.5 кэВ) составляет ~2 нм (см. рисунок 1.4 а-д), а для протонов с энергией 1 кэВ составляет ~10 нм (рисунок 1.4 е-з). При этом максимальная глубина модификации состава и свойств материала соответствует максимальной длине проективного пробега, что в свою очередь соответствует области графика, где кривая плотности распределения имплантированных ионов стремится к нулю. Для атомов

кислорода (см. рисунок 1.4 а-д) максимальная глубина модификации материала составляет 3-6 нм, для протонов 30-35 нм в зависимости от энергии падающих ионов и материала мишени. Наблюдаемая на графиках близость максимумов распределения плотности имплантированных ионов и максимумов радиационной повреждаемости (или плотности распределения вакансий) связано с тем, что максимальные повреждения в материале ионы производят в конце своего движения через кристаллическую решетку материала мишени, за счет передачи большей части своей энергии при упругих столкновениях на малых длинах пробега [22].

1.1.3 Потери энергии ионов в твердом теле

Для выяснения физической природы модификации различных материалов под действием ионного облучения, в частности ионное распыление, образование дефектов, имплантация ионов вглубь вещества, ионное перемешивание, необходимо рассмотреть первичные процессы взаимодействия излучения с твердым телом. Попадая в материал мишени, ионы теряют свою энергию, в связи с этим важной характеристикой взаимодействий является величина удельной потери энергии на единицу длины пути dE/dx или тормозная способность:

$$S = - \frac{1}{N_0} \frac{dE}{dx}, \quad (1.5)$$

где N_0 – среднее число атомов в единице объема мишени, E – энергия иона, x – длина пробега [25].

Принято считать, что ионы с энергией $E \leq 25M_1Z_1^{4/3}$ кэВ [26] (M_1 и Z_1 – атомная масса (а.е.м) и порядковый номер иона соответственно) теряют свою энергию вследствие двух процессов торможения: электронного и ядерного. Электронное торможение происходит за счет неупругого взаимодействия ионов с электронами мишени и обусловлено возбуждением и эмиссией электронов. Ядерное торможение характеризуется упругим рассеянием ионов на атомах мишени, связанного со столкновением заряженных ядер атомов, экранированных электронными оболочками, и приводит к изменению направления движения падающего иона и потере его энергии.

Итак, суммарная тормозная способность падающего иона в материале мишени может быть записана следующим образом:

$$S(E) = S_n(E) + S_e(E), \quad (1.6)$$

где $S_n(E)$ – удельные потери энергии при упругих столкновениях или ядерное торможение, приводящее к образованию смещенных из равновесного положения атомов, $S_e(E)$ – удельные потери энергии при неупругих столкновениях или электронное торможение, приводящее к ионизации и возбуждению электронов мишени.

Согласно расчетным данным [27][28] с помощью программы SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), для быстрых ионов с энергией $E \geq 1$ МэВ интенсивность выделения энергии в электронную подсистему в 10^3 - 10^4 раз превышает выделение энергии в ядерную подсистему твердого тела, в свою очередь для ионов низких энергий характерно ядерное торможение. При движении ускоренного иона вглубь мишени скорость его уменьшается и ядерные торможения начинают превалировать над электронным, и при малых скоростях становятся преобладающими.

1.1.3.1 Ядерное торможение

Потери энергии налетающего иона вследствие ядерного торможения происходят при упругих столкновениях иона с атомами мишени, что обусловлено кулоновским экранированием атомного ядра налетающей частицы. В процессе таких столкновений могут образовываться стабильные пары междоузельный атом-вакансия (пары Френкеля), при условии, что первично выбитому атому передана энергия $E > E_d$ (E_d - пороговая энергия дефектообразования) $E \approx 25$ эВ [29], при энергиях $E \gg E_d$ выбитый атом движется дальше в кристаллической решетке, выбивая новые атомы и образуя каскад столкновений [30].

В общем виде вывод аналитического выражения для расчета тормозной способности $S_n(E)$ основывается на классических законах механики в предположении о свободном движении частицы до столкновения с атомом и допущении, что длина свободного пробега частицы больше сферы действия того атома, с которым ей предстоит столкнуться. Формула для расчета $S_n(E)$ выбирается в зависимости от условий облучения (энергии и массы налетающих ионов, массы атомов мишени, фазового состояния мишени) [13].

В настоящее время для расчета ядерной тормозной способности $S_n(E)$ разработаны аналитические и численные модели, учитывающие различные потенциалы межатомного взаимодействия: межатомный потенциал взаимодействия на основе статистической модели атома Томаса – Ферми [31]; потенциал взаимодействия по методу Хартри-Фока, использующий суперпозицию электронных плотностей отдельных оболочек [32]; потенциал Фирсова, рассчитанный на основе модели атома Томаса-Ферми [33], и применяемый для описания взаимодействия между атомами находящимися на расстоянии $r \leq 3a_B$, где $a_B = 0,0529$ нм; потенциал Борна – Майера для больших расстояний между ядрами $r \geq 2a_B$, учитывающий вклад взаимодействия электронов внешних оболочек атомов [34].

В рамках данной работы для расчета ядерной тормозной способности $S_n(E)$ удобно использовать потенциал Фирсова. Потенциал взаимодействия $U(r)$ между атомами с зарядами Z_1e и Z_2e может быть выражен через функцию экранирования χ следующим образом:

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \chi\left(\frac{r}{a_L}\right) \quad (1.7)$$

где a_L – длина экранирования по Линдхарду [35] при столкновениях и определяется формулой:

$$a_L = \frac{0.885 a_B}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \quad (1.8).$$

Наиболее точные значения для ядерной тормозной способности получены на основе потенциала Фирсова Линхардом, Шарфом и Шиоттом (теория ЛШШ) [36], однако в некоторых случаях целесообразней использовать аналитические методы расчета. Для потенциала Фирсова, аппроксимированного аналитической формулой:

$$U(r) = \frac{k_s Z_1 Z_2 e^2}{s \cdot 4\pi\epsilon_0} \left(\frac{a_L}{r}\right)^{s-1} \quad (1.9),$$

k_s, s – константы для различных межатомных расстояний, $S_n(E)$ при взаимодействии иона с атомной массой M_1 с атомом мишени M_2 , определяется соотношением [37]:

$$S_n(E) = \frac{c}{1-m} \left[\frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right]^{1-2m} E^{1-2m}, \quad (1.10)$$

здесь

$$c = \frac{1}{2} \pi \lambda_m a_L^2 \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \left(\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a_L}\right)^{2m}, \quad (1.11)$$

где m и λ_m – константы, зависящие от энергии иона. Для медленных или низкоэнергетических ионов, рассматриваемых в данной работе, $m=0$ и $c=1/2\pi\lambda_m a_L^2$, $\lambda_m=24$, $a_L=0,0219$ нм и тормозная способность определяется соотношением:

$$S_n(E) = 7.23 * 10^{-16} \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} E, \quad (1.12)$$

$S_n(E)$ – ядерная тормозная способность, эВ·см²/ион; E – энергия налетающей частицы, эВ.

Сечение выбивания атомов из узлов кристаллической решетки в приближении твердых шаров задается выражением [38]:

$$\sigma_d = \pi r_o^2 \cdot \left(1 - \frac{E_d}{T_{max}}\right), \quad (1.13)$$

где r_o – расстояние полной экранировки Кулоновского потенциала ядер орбитальными электронами, зависящее от зарядов налетающего атома (Z_1) и атома мишени (Z_2):

$$r_o = \frac{a_B}{\sqrt{Z_1^{3/2} + Z_2^{3/2}}}, \quad (1.14)$$

где a_B – радиус Бора, а T_{max} – максимальная передаваемая энергия:

$$T_{max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E, \quad (1.15)$$

где E – энергия иона.

1.1.3.2 Электронное торможение

Электронное торможение преобладает над ядерным при движении легких ионов с относительной атомной массой $1 \leq M \leq 100$ и энергиях от 10 до 100 кэВ. Энергетические ионы, проходя через твердое тело, теряют свою энергию вследствие неупругих столкновений с электронами атомов мишени. При таких столкновениях, часть кинетической энергии взаимодействующих частиц расходуется на электронные переходы: возбуждение, ионизация, обмен атомных электронов.

На практике вычисление электронной тормозной способности $S_e(E)$ весьма затруднительно и требует грубых допущений [39]. Некоторые из этих предположений заключаются в следующем: для ионов со скоростью $v_1 \leq Z_1 v_0$, где $v_0 = e^2 / (2\pi h)$ – орбитальная скорость в атоме водорода, потери энергии при неупругих столкновениях происходят за счет ионизации и возбуждения слабосвязанных электронов (валентных и свободных фермиевских электронов). В такой ситуации считают, что энергия ионов слишком мала для возбуждения внутренних электронов и этими процессами пренебрегают [40].

Электронная тормозная способность $S_e(E)$ по Фирсову для высокоэнергетического иона, взаимодействующего с твердым телом, определяется следующим образом:

$$S_E(E_i) = 3.25 * 10^{-17} \frac{Z_1 + Z_2}{M_1^{1/2}} E_i^{1/2}, \quad (1.16)$$

где E_i – энергия налетающего иона, эВ.

Ниже, на рисунке 1.5 приведена энергетическая зависимость ядерной и электронной составляющих тормозной способности ионов кислорода и протонов, рассчитанная в программе SRIM для тонкопленочных материалов, исследуемых в настоящей работе. Тормозная способность протонов мала в связи с малой массой, что в случае использования радиационных технологий (см. раздел 1.3) является определяющим с точки зрения глубины модификации материала, которая в свою очередь зависит от проективного пробега протонов. В случае облучения ионами кислорода, тормозная способность в большей степени определяется ядерной составляющей. Поэтому взаимодействие ионов кислорода с атомами мишени можно рассматривать как упругое взаимодействие по типу твердых шаров. Использование смешанного облучения (H^+ и OH^+) позволяет контролируемым образом (за счет варьирования энергией ионов) изменять состав материала на нужную глубину.

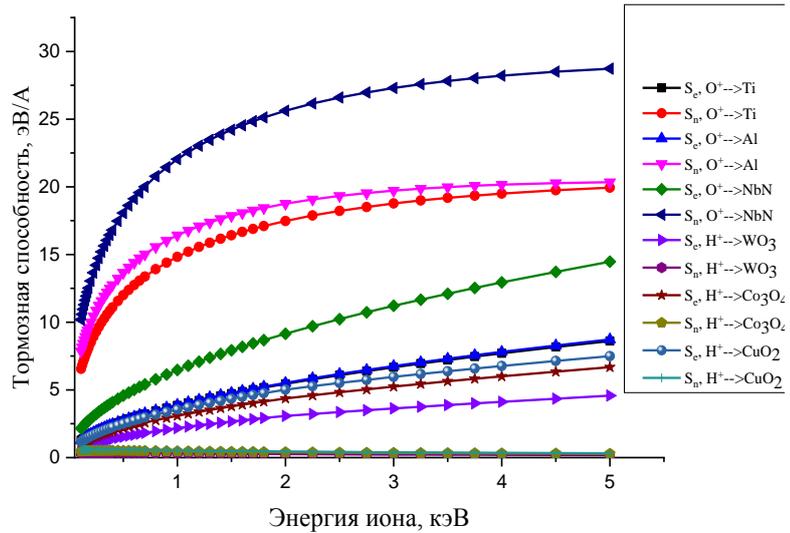


Рисунок 1.5— Зависимость тормозной способности ионов кислорода и протонов от их кинетической энергии.

1.1.3.3 Немонотонность образования радиационных повреждений по глубине мишени

Как было показано выше, ионы низких энергий при распространении в твердом теле испытывают, в основном, упругие ядерные торможения (рассеяния по механизму твердых шаров), сопровождающиеся интенсивным выбиванием атомов мишени из узлов кристаллической решетки в том случае, если величина передаваемой энергии превышает пороговую энергию смещения E_d для данного сорта атомов.

На первый взгляд может показаться, что, при отсутствии электронных торможений, влетающий в твердое тело ион, по существу уже полноценный атом, захвативший орбитальные электроны, начинает непосредственно сразу рассеиваться и образовывать радиационные дефекты, в связи с чем профиль повреждений по глубине мишени должен характеризоваться максимумом у самой поверхности материала. Однако, при внимательном рассмотрении, профиль повреждений по глубине всегда проявляет немонотонность и характеризуется наличием максимума на некотором расстоянии от поверхности мишени. Положение этого максимума определяется энергией ионов и материалом мишени.

Рассмотрим причину появления немонотонности профиля повреждения по глубине и положение максимума повреждений, которое приобретает существенное значение при использовании радиационных технологий для создания функциональных наноразмерных структур.

Пусть ион имеет энергию E и влетает в мишень (перпендикулярно ее поверхности) с плотностью расположения рассеивающих атомов ρ . Пусть также процесс рассеяния характеризуется сечением σ .

Оценим расстояние от поверхности, на котором реализуется сто процентная вероятность реализации акта упругого рассеяния, сопровождающегося выбиванием атома мишени. Пусть пучок ионов падает нормально на поверхность мишени площадью S . Тогда на длине свободного пробега иона λ до первого акта рассеяния общее количество атомов составляет:

$$N = S\lambda\rho, \quad (1.17)$$

где ρ — плотность материала мишени. Вероятность рассеяния становится равной единице тогда, когда выполняется условие

$$S = N\sigma. \quad (1.18)$$

Что, с учетом (1.17), дает выражение для средней длины свободного пробега до первого смещающего столкновения:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma\rho} \quad (1.19)$$

Оценим значения λ для основных изучаемых в работе материалов и ионов в диапазоне энергий от 0.1 до 4 кэВ. Расчеты, выполненные по (1.13-1.15, 1.19), для различных материалов, графически представлены на рисунке 1.6. Значения пороговых энергий смещений, использованных для расчетов средней длины свободного пробега ионов, для материалов, исследованных в данной работе, приведены в таблице 1.1:

Таблица 1.1— Значения пороговых энергий смещений атомов E_d для различных материалов

Материал	Атом	E_d , эВ	Источник
Al	Al	17.5	[41]
Ti	Ti	23.2	[42]
NbN	N	44	[43]
CuO ₂ Co ₃ O ₄ WO ₃	O	60	[44]

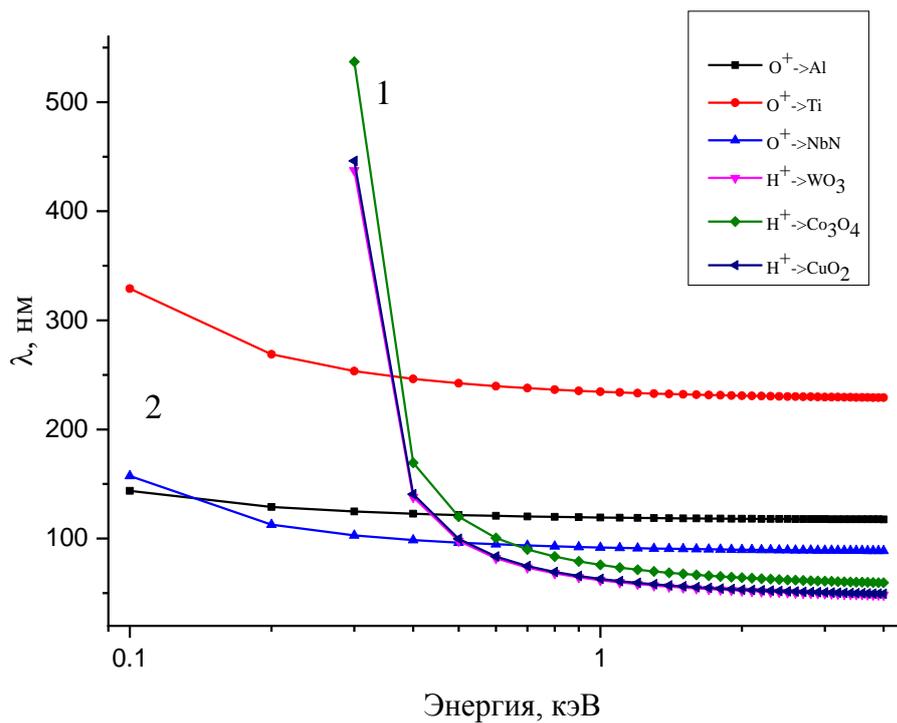


Рисунок 1.6— Зависимость средней длины свободного пробега до первого смещающего столкновения для ионов водорода (1) и кислорода (2) от их энергии для различных веществ.

1.2 Модификация материалов ионными пучками

Процессы, происходящие в твердом теле при облучении ионами с различной кинетической энергией, условно можно разделить на несколько групп [26]:

- термическая активация процессов на поверхности твердого тела при энергиях $< 10^{-2}$ эВ;
- десорбция с поверхности мишени различных адсорбированных атомов загрязнений (10^{-1} - 10 эВ);
- дефектообразование в материале мишени при энергии облучения в диапазоне (10 - 10^2 эВ)
- радиационные методы изменения атомного состава при энергиях ионов в диапазоне 10 - 10^4 эВ;
- ионное распыление поверхности материала, при энергии падающих ионов (10^2 - 10^3 эВ), превышающих пороговую энергию распыления.
- процесс ионной имплантации, при энергиях первичного пучка $>10^3$ эВ.

Основное различие заключается в энергиях бомбардирующих ионов, и как следствие, влияние сводится к воздействию на поверхностные, поверхностно-объемные и объемные свойства твердых тел.

На сегодняшний день существует несколько основных направлений использования ионного облучения для направленного воздействия на твердые тела в зависимости от поставленных целей и задач.

1.2.1 Облучение тяжелыми ионами высоких энергий

Облучение быстрыми тяжелыми ионами (БТИ) на сегодняшний день является одним из передовых инструментальных методов нанотехнологий. Данная технология активно используется для получения трековых мембран или по другому «ядерных фильтров» [45], управления критическими параметрами ВТСП-керамик [46,47], создание проводящих каналов [48].

Для быстрых тяжелых ионов с энергией больше 1 МэВ/нуклон, с $Z > 2$ и $A > 4$ (тяжелее атома гелия) [49] доминирующий механизм передачи энергии, вызывающий модификацию свойств облучаемых материалов, являются неупругие столкновения с потерей энергий БТИ на возбуждение электронной подсистемы кристалла. Характерное количество теряемой энергии БТИ при таких столкновениях варьируется от нескольких эВ/Å до нескольких кэВ/Å.

В результате прохождения БТИ через кристаллическую решетку твердого тела инициируется ряд эффектов: формирование цилиндрических областей с измененной плотностью и деформированными химическими связями, окруженных неповрежденной матрицей, так называемые треки; фазовые превращения; дефектообразование; кроме того, в месте прохождения БТИ материал может плавиться и аморфизоваться.

Характер модификации твердого тела при облучении тяжелыми ионами зависит от электронных свойств твердого тела: от типа проводимости материала мишени (металл, диэлектрик, полупроводник), концентрацией электронов на уровне Ферми и их подвижности. Кроме того, важную роль играют структурные свойства мишени, толщина образца (массивный образец или тонкая пленка), а также параметры облучения: энергии и массы используемых ионов.

Для металлов, сплавов и соединений с металлической проводимостью процесс трекообразования наблюдается при очень высокой плотности энергии, выделяемой в электронную подсистему материала мишени, что было показано в работе [50] при облучении NiZr_2 ионами Pb с энергией 0,7 ГэВ, где $(dE/dX)_e$ составила $4.3 \text{ кэВ} \cdot \text{Å}^{-1}$.

В полупроводниках и диэлектриках энергия, выделяемая в электронную подсистему, на порядок меньше. Вытравливание скрытых треков исследуется в работе [51] на примере SiO_2 , интегрированного в подложку Si .

В высокотемпературных сверхпроводниках облучение БТИ используется для создания дефектов вдоль трека, которые являются дополнительными центрами пиннинга и приводят к увеличению плотности критического тока [52]. Кроме того, в работе [53] на примере облучения композиционных лент на основе купратов YBCO и BSCCO показано, что облучение ионами $^{132}\text{Xe}^{27+}$, $^{84}\text{Kr}^{17+}$, $^{40}\text{Ar}^{8+}$ с энергиями ~ 100 МэВ приводит, в частности, к увеличению сопротивления в нормальном состоянии, понижению температуры сверхпроводящего перехода.

В работе [54] продемонстрировано применение облучения тяжелыми ионами Sb^+ с энергией 100 кэВ поверхностей полимеров с целью создания проводящих слоев. Такие структуры нашли свое применение в микроэлектронике, оптике, медицине.

Облучение перовскитных манганитов системы $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}$, обладающих колоссальным магнитным сопротивлением (КМС), ионами ^{57}Fe с энергией порядка 100 кэВ [55], позволяет управлять значениями удельного сопротивления, повышать значение КМС, что расширяет область применения данных материалов.

Как видно из представленных литературных данных, облучение быстрыми тяжелыми ионами преимущественно используется для модификации объемных свойств материалов, что в свою очередь ограничивает возможность их использования для изменения свойств тонкопленочных материалов.

1.2.2 Облучение ионами низких энергий

В данном разделе рассматриваются основные вопросы, связанные с взаимодействием ионов с энергией от нескольких эВ до нескольких кэВ, которые являются промежуточными

между поверхностными и объёмными взаимодействиями заряженных частиц с атомами твердого тела.

Очистка и травление поверхности

Ионно-плазменное распыление твердых тел ионным облучением в настоящее время широко применяется для планаризации поверхности материалов используемых для решения задач нанoeлектроники и оптики коротковолнового излучения [56,57]. При этом энергия бомбардирующих ионов должна быть снижена до приемлемого уровня, гарантирующего сведения к минимуму повреждений на поверхности образцов, вызванного облучением. В ионной обработке наиболее эффективными являются легкие ионы (водород, углерод, азот и др) в связи с тем, что их легче получить и они имеют большие пробеги, по сравнению с тяжелыми ионами. Например, в работе [58] используется метод ионно-лучевого полирования поверхности оптических материалов ионами кислорода с энергией 500 эВ до нано- и субнаноразмерного уровня значений перепадов высот неоднородностей поверхностного рельефа. Кроме того, ионная очистка поверхности необходима для обеспечения хорошей адгезии покрытий с поверхностью обрабатываемого материала. В данном случае используют как газовые, так и металлические ионы [59].

Ионно-плазменное распыление и осаждение пленок

Для синтеза тонких пленок и покрытий успешно применяется абляционная плазма, посредством ее осаждения на специальные подложки. Способ получения пароплазменного состояния вещества основан на эффекте взаимодействия концентрированных импульсных радиационных потоков энергии с твердыми телами, сопровождающийся абляцией (выбросом) материала, возникающей из-за резкого нагрева вещества в области поглощения излучения [60]. Абляция материалов осуществляют как воздействием потоком лазерного излучения [61–65], так при облучении на ускорителях сильноточных электронных пучков (СЭП) [66] и мощных импульсных пучков ионов (МИП) [67]. Характерные энергии при использовании МИП и СЭП для напыления пленок составляют несколько МэВ [66]. На сегодняшний день СЭП и МИП имеют ряд преимуществ по сравнению с лазерными пучками [60], кроме того на их основе в Японии создана технология по интенсивному импульсному ионно-пучковому испарению «Ion Beam Evaporation» (IBE), позволяющая напылять тонкие пленки со специальными свойствами, в том числе многослойные пленки из высокотемпературных сверхпроводящих материалов. В настоящее время методом IBE синтезированы пленки из различных материалов: металлов (Al, Pb, Mo, W и др.), керамик (BN, SiC, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, ZrO_2 , AlN) и диэлектриков (B, C, ZnS, ZnS+Mn, BaTiO₃) [67].

Ионная имплантация

Метод ионной имплантации нашел широкое применение в современной микроэлектронике, как один из самых передовых и эффективных способов легирования полупроводниковых структур донорными и акцепторными примесями с заданной концентрацией [68–70]. В технике ионной имплантации при модификации полупроводниковых структур используются ионы средних энергий со значениями от 3 до 200 кэВ [71–73]. Дозы внедренных ионов в полупроводники обычно не превышают 10^{15} ионов/см² [26]. В отличие от диффузионного метода легирования, который осуществляется при высоких температурах и наличии градиента концентрации легирующих примесей, легирование с помощью ионного внедрения протекает при низких температурах за счет кинетической энергии ускоренных ионов. Благодаря этому можно легировать материалы с низкой температурой плавления, например InAs или материалы с небольшим коэффициентом диффузии, например SiC [26]. Основными направлениями применения ионного легирования в полупроводниковой индустрии являются: 1) создание структур типа «кремний на изоляторе» с помощью технологии SIMOX («Separation by Implantation of Oxygen»), т.е. разделение имплантированным кислородом. Суть метода заключается в введении в кремниевую пластину больших доз атомов кислорода, в процессе отжига которой образуется слой оксида кремния, который и служит изолятором [74,75]; 2) управление параметрами МОП-транзисторов, например пороговым напряжением или получение МОП-транзистора с самосовмещенным затвором; [76–79] 3) изготовление маломощных транзисторов СВЧ-диапазона из кремния и германия [80]; 4) изготовление диодов, в том числе лавинно-пролетных диодов, работающих в диапазоне миллиметровых волн [81].

Еще одним направлением использования ионной имплантации является внедрение атомов различных элементов в строго управляемом количестве в металлы и сплавы. Во-первых, данный метод используется в реакторном материаловедении, где исследуется кинетика скопления внедренных газов, появление газовых пузырей и механическое разрушение поверхности твердого тела [82]. Во-вторых, ионная имплантация используется в работах по увеличению коррозионной стойкости металлов, увеличение механической прочности [83]. В-третьих, изучается вопрос синтеза новых композиционных материалов с использованием ионной имплантации [84]. Также ионная имплантация нашла применение для внедрения атомов в приповерхностные слои с целью создания покрытий различного назначения с улучшенными прочностными характеристиками [85,86].

1.2.3 Ионное перемешивание

В ряде случаев при ионном облучении наблюдается перераспределение концентрации элементов на границе разделов слоев материалов разного состава, обусловленное протеканием

процессов каскадных повреждений. Такие процессы могут быть инициированы: развитием теплового пика при образовании плотных каскадов атомных смещений в зоне, прилегающей к границе двух фаз [87]; радиационно-стимулированной диффузией [88]; имплантацией атомов отдачи при развитии разряженных каскадов атомных смещений.

Типичные изменения концентрации, обусловленные ионным перемешиванием находится в пределах от 10 до 30 % [89]. Метод ионного перемешивания используется для формирования фаз на исходных интерфейсах соответствующих материалов [90].

1.2.4 Селективное распыление

Процесс селективного распыления атомов также имеет место при облучении материалов низкоэнергетичными ионами или электронами. Селективность распыления достигается за счет разности в пороговых энергиях смещения атомов, входящих в состав многокомпонентных материалов. Многочисленные работы, в том числе [91,92], связанные с использованием данного физического явления относятся к поверхностным методам исследований материалов для послойного анализа химического состава образцов: оже-электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), вторичная ионная масс спектроскопия (ВИМС). Помимо послойного профилирования, облучение ионами инертных газов (аргон, неон, гелий и др.) с энергией от 0,5 – 5 кэВ используется для частичного восстановления оксидов, нитридов и карбидов металлов [93,94]. В работе [95] результаты измерений показывают, что полного восстановления не происходит и концентрация легких атомов снижается лишь на 10-20 %.

1.3 Радиационная технология изменения атомного состава и свойств тонкопленочных материалов

Кроме обсужденных в разделах 1.2.2. – 1.2.4 основных направлений использования ионного облучения низких энергий, на сегодняшний день существует еще одно важное направление, активно используемое в современной индустрии нанотехнологий.

Радиационные методы контролируемого изменения атомного состава и физических свойств веществ, разрабатываемые в НИЦ «Курчатовский институт», широко применяются для создания функциональных элементов нанометрового масштаба [7,10,96–100]. За счет воздействия низкоэнергетических ионных пучков различного состава (протоны, ионы кислорода, азота и др.) при различных дозах облучения, происходит управляемая модификация атомного состава и физических свойств выбранных областей тонкопленочных материалов (изоляторов, проводников, ферромагнетиков, сверхпроводников) [1]. Характерные энергии

используемые в данной технологии составляют от 0,1 до 4 кэВ. Доза облучения тонкопленочных материалов не превышает 10^{18} ионов/см². Такая технология включает в себя три метода селективного изменения состава тонких пленок: метод селективного удаления атомов (СУА) [101–104], метод селективного замещения атомов (СЗА), метод селективного соединения атомов (САС) [3]. К основным достоинствам перечисленных методов можно отнести: локальное создание элементов заданных форм и размеров (минимальный размер от 3 – 10 нм), возможность параллельного преобразования локального состава и свойств в нескольких слоях многослойных тонкопленочных структур [101].

1.3.1 Селективное удаление атомов

Физическая основа радиационной технологии селективного изменения состава материалов на атомарном уровне может быть описана следующим образом. Рассмотрим случай упругого взаимодействия монохроматического пучка нерелятивистских частиц с энергией E и массой m с двухатомным кристаллом, состоящего из атомов двух сортов с массами M_1 и M_2 . Величина максимальной энергии, передаваемая налетающим ионом атомам твердого тела при лобовых столкновениях, представляется формулой:

$$T_{max}^{(1,2)} = \frac{4mM_{(1,2)}}{(M_{(1,2)}+m)^2} E, \quad (1.20)$$

где $T_{max}^{(1)}$ и $T_{max}^{(2)}$ – величины максимальной передаваемых энергий атомам двухатомного кристалла с массами M_1 и M_2 . Из формулы (1.20) следует, что энергии, передаваемые атомам твердого тела различны и, различие становится значительнее, при большей разности масс. Кроме того, различие в массах атомов, входящих в твердое тело, приводит к различной скорости смещения атомов разного сорта. Для смещения атомов из узлов решетки с образованием устойчивых пар Френкеля необходимым и достаточным условием является передача такой максимальной энергии T_{max} , которая превышает пороговую энергию дефектообразования E_d . Следует отметить, что пороговая энергия E_d является анизотропной величиной и в общем случае образование стабильных пар Френкеля будет зависеть от кристаллографического направления решетки твердого тела, вдоль которого происходят упругие столкновения. Типичные значения пороговой энергии смещения составляют 10-30 эВ [22]. Итак, поскольку смещение атомов из узлов кристаллической решетки является пороговым эффектом, появляется возможность выборочно удалять легкие (или тяжелые) атомы, изменяя энергию и массу налетающих ионов и, следовательно, управлять составом и свойствами материалов на атомарном уровне.

Схематично процесс селективного удаления атомов приведен на рисунке 1.7 на примере восстановления оксида металла под действием протонного облучения. В случае, когда

требуется изменить состав и свойства материала локально, например, для изготовления металлических нанопроводов в матрице собственного оксида [5] или изготовление паттернированных магнитных сред [105,106], необходимо нанести защитную маску на образец в тех местах, где необходимо сохранить исходные свойства материала (рисунок 1.7 а). Здесь следует отметить, что наличие или отсутствие маски влияет на скорость протекания процесса СУА, в связи с тем, что при облучении через маску увеличивается площадь внешней поверхности материала, служащей стоком для выбиваемых атомов.

После этого производится облучение протонами с энергией порядка нескольких кэВ, как показано на рисунке 1.7 б (или другими ионами) для реализации направленных смещений в междоузлия атомов определенного сорта, при условии что для них выполняется неравенство: $T_{max} > E_d$. В данном случае, протоны с энергией несколько кэВ, теряют свою энергию за счет ядерных торможений, взаимодействуя с атомами мишени по типу твердых шаров. Сечение процесса выбивания атомов мишени с зарядом Z_2 налетающими атомами с зарядом Z_1 :

$$\sigma_d = \pi \frac{a_B^2}{(Z_1^2 + Z_2^2)^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(1 - \frac{E_d}{T_{max}}\right) = \pi r_0^2 \cdot \left(1 - \frac{E_d}{T_{max}}\right), \quad (1.21)$$

где a_B – радиус Бора, r_0 – расстояние полного экранирования кулоновского потенциала ядер орбитальными электронами [38]. Скорость смещения атомов выражается соотношением:

$$v = j \cdot \sigma_d, \quad (1.22)$$

где j – плотность потока падающих частиц. Для атомов с разным Z сечение процесса выбивания атомов будет различно и, следовательно, скорость смещения будет отличаться. На рисунке 1.7 в продемонстрировано направленное смещение более легких атомов кислорода под действием протонного облучения. В результате таких смещений в материале повышается концентрация дефектов, которые способствуют ускорению процесса удаления селективно выбитых атомов за счет их миграции по вакансиям. Полное удаление смещаемых атомов из материала, как показано на рисунке 1.7 г, происходит за счет радиационно-стимулированной диффузии удаляемых атомов к стокам с последующим испарением в вакуум с поверхности материала.

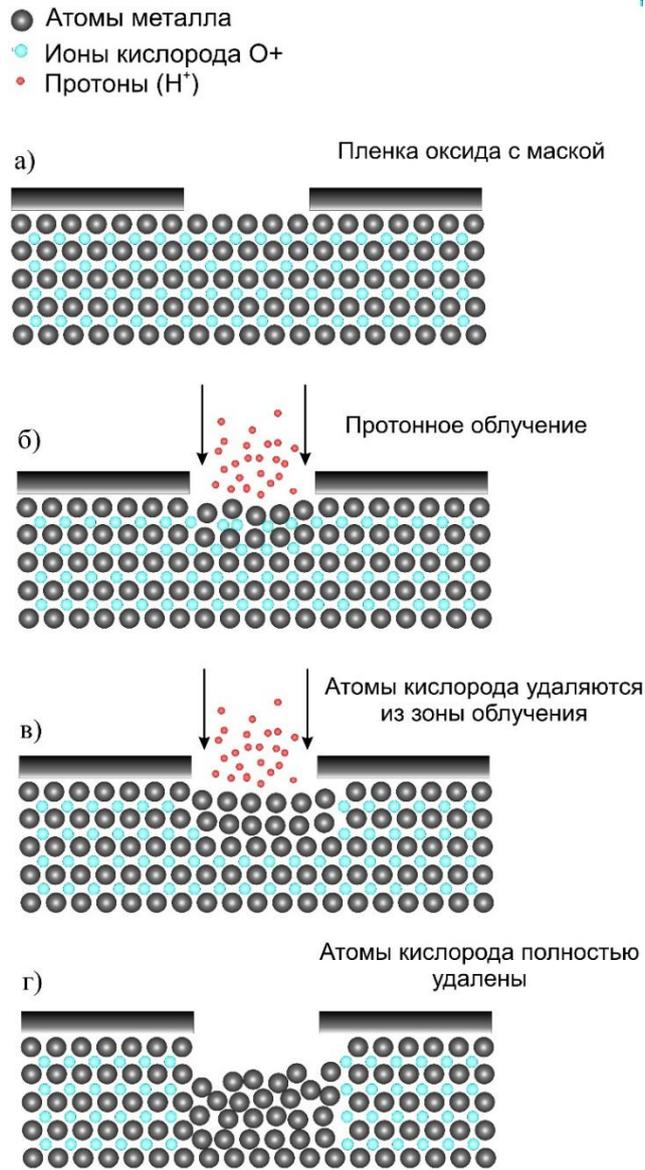


Рисунок 1.7 — Принцип метода селективного удаления атомов на примере восстановления оксида металла под действием протонного облучения.

В отличие от селективного распыления атомов, где наблюдается частичное распыление атомов кислорода, метод селективного удаления позволяет восстанавливать оксиды металлов до чистых металлов. Впервые такая возможность восстановления оксидов металлов с использованием технологии СУА под действием облучения протонами до больших доз была продемонстрирована в работе [104]. В таблице 1.2 приведены значения удельных сопротивлений для металлических пленок тугоплавких металлов, восстановленных методом СУА и для сравнения значения удельных сопротивлений для напыленных пленок чистых металлов той же толщины [5]. Полное восстановление металлов при больших дозах протонного облучения было подтверждено также данными РФЭС спектроскопии и соответствующими измерениями изменений толщин пленок после облучения [101].

Таблица 1.2— Значения удельного электрического сопротивления для металлических пленок, восстановленных протонным облучением (СУА) и осажденных металлических пленок при комнатной температуре [5].

Материал	СУА металл, мкОм·см	Осажденный металл, мкОм·см
Ni	94	70
Mo	252	65
Ta	356	150
W	174	133

Из данных таблицы 1.2 видно, что метод СУА позволяет достичь близкого уровня электрического сопротивления восстановленных пленок оксидов металлов по сравнению с осажденными пленками чистых металлов. Увеличенное сопротивление СУА металлов по сравнению с чистыми металлами в работе [5] объясняется зависимостью среднего размера зерна от температуры плавления.

1.3.2 Селективное соединение атомов

Метод селективного соединения атомов (САС) применяется при создании химических соединений из атомов мишени и привнесенных ионным пучком. Формирование новых химических соединений на поверхности мишени реализуется как на глубину слоя имплантации ионов (для случая облучения пучком привнесенных ионов), так и на глубину проективного пробега протонов (для случая облучения смешанным ионным пучком, состоящим из протонов и привнесенных ионов).

Способ реализации метода САС зависит от требуемой толщины модификации поверхности мишени. Например, при создании слоя оксида кремния толщиной ~100 нм на поверхности кремниевой пластины при комнатной температуре, было использовано смешанное облучение [107,108], а при формировании более тонкого слоя оксида кремния в процессе изоляции кремниевого нанопровода от подложки— облучение ионами кислорода при повышенной температуре [109]. На рисунке 1.8 представлена схема реализации метода САС на примере использования смешанного облучения через маску мишени из чистого материала.

Следует отметить, что в работах [3,107,108] была продемонстрирована возможность реализации метода САС для формирования предельных оксидов металлов или полупроводников, что характерно для больших доз облучения. Образование фаз промежуточного состава при облучении меньшими дозами не исследовалось в данных работах.

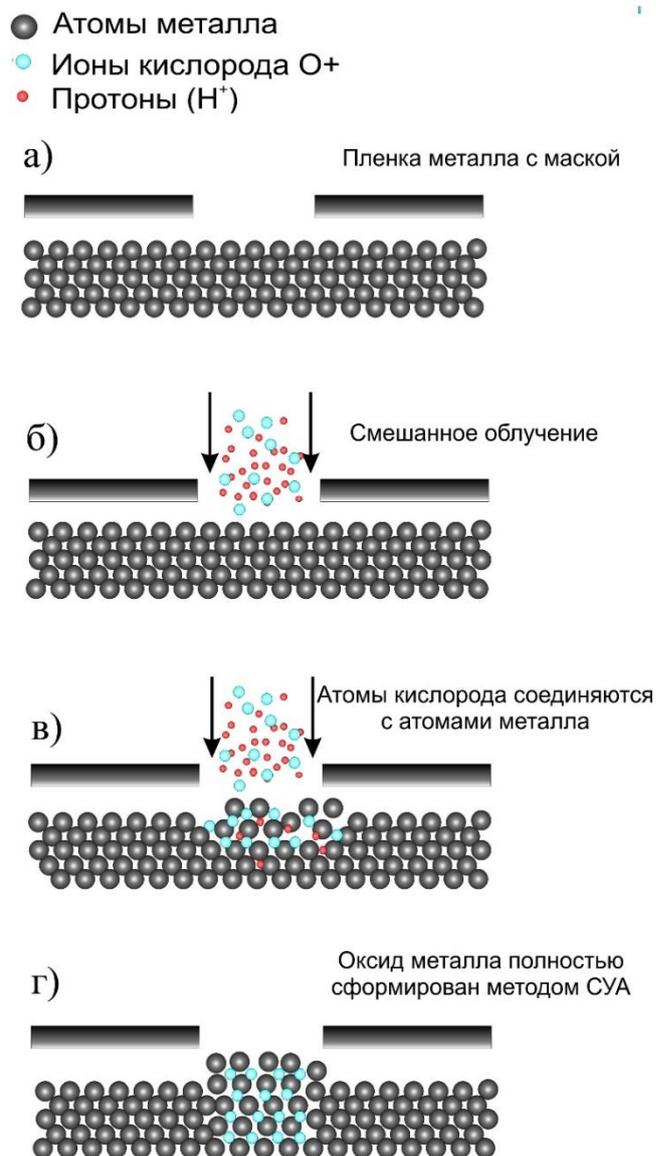


Рисунок 1.8. — Принцип метода селективного соединения атомов на примере окисления чистого металла под действием смешанного ионного облучения.

1.3.3 Селективное замещение атомов

Метод селективного замещения атомов (СЗА) был разработан для реализации контролируемой замены атомов определенного сорта в многоатомных соединениях на другие атомы, привнесенные ионным пучком [3]. Метод СЗА, как и метод САС, может быть использован в двух вариантах: облучение смешанным ионным пучком и облучение моноионным пучком.

В случае смешанного облучения пучок состоит из протонов и привнесенных ионов. Протоны производят смещение удаляемых атомов в материале мишени и обеспечивают образование дефектов, по которым привнесенные ионы диффундируют на глубину проникновения протонов, где и образуют новые химические соединения с материалом мишени, замещая выбитые атомы, которые постепенно покидают материал по механизму, сходному с

механизмом удаления выбитых атомов [101] в методе селективного удаления (СУА). Таким образом, использование смешанного облучения позволяет реализовать замещение атомов мишени привнесенными атомами на всю глубину проективного пробега протонов [3].

В случае использования моно-ионного пучка, атомы, привнесенные ионным пучком, выполняют две функции: они как смещают удаляемые атомы мишени, так и замещают их, образуя химические связи с оставшимися атомами мишени. В этом случае, реализация процесса СЗА возможна на глубину, соответствующую величине проективного пробега привнесенных ионов пучка в материале мишени.

Метод метода СЗА иллюстрируется далее на примере процесса замещения атомов азота атомами кислорода под действием облучения нитрида ниобия смешанным ионным пучком. Суть метода радиационно-индуцированной трансформации свойств веществ, например, при создании материала, проявляющего металлические свойства при криогенных температурах, заключается в модификации атомного состава за счет воздействия на выбранные участки вещества потоками ускоренных частиц смешанного состава: ионов водорода, с энергией, достаточной для создания радиационных повреждений в исходном веществе, и ионов, которые требуется ввести в состав формируемого химического соединения— так называемый метод селективного замещения атомов. В результате такого облучения инициируется процесс замены атомов исходного химического соединения на новые атомы, содержащиеся в ионном пучке, в нашем случае замена атомов азота в нитриде ниобия на атомы кислорода с образованием различных оксинитридов ниобия при малых дозах облучения и, далее,— оксида ниобия при больших дозах облучения (см. рисунок 1.9).

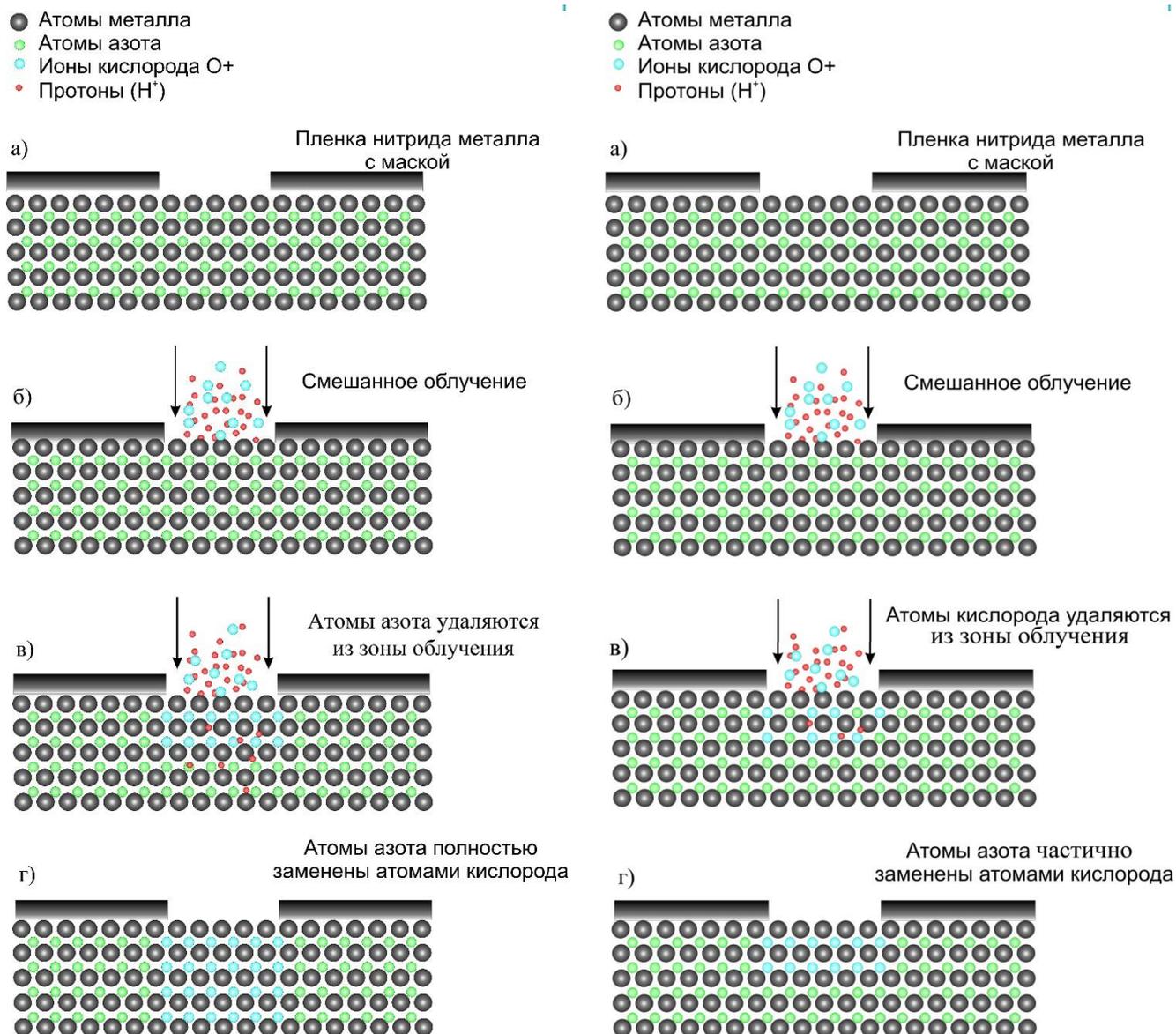


Рисунок 1.9 — Принцип метода селективного замещения атомов на примере воздействия смешанного облучения на нитрид металла.

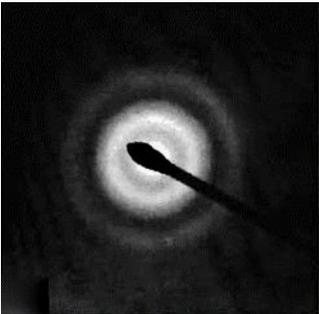
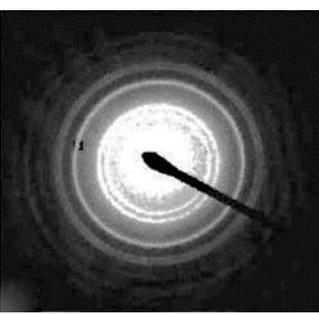
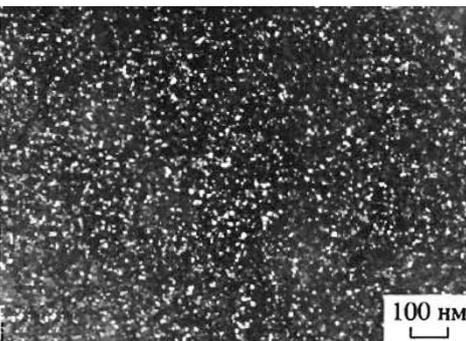
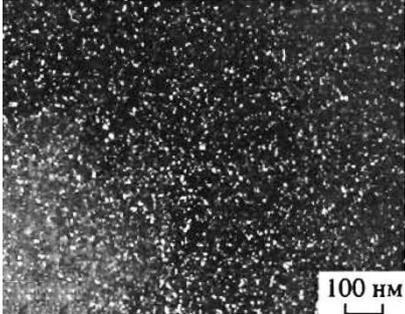
1.4 Оценка степени модификации тонкопленочных материалов под воздействием облучения

Структурные исследования процесса селективного удаления атомов, выполненные в работах [1,102], проводились на тонкопленочных образцах, осажденных и облученных на подложках NaCl. Использование подложек из каменной соли было обусловлено возможностью быстрого снятия пленок после облучения путем растворения подложки в воде и помещения пленок на стандартные объектные сетки. Несмотря на простоту изготовления образцов, облучение пленок на подложке из каменной соли, не полностью соответствовало реальным условиям реализации процессов селективного изменения атомного состава на реальных подложках (Si, SiO₂, Al₂O₃ и т.п.), поскольку обратное рассеяние ионного пучка зависит от атомного состава подложки. Также следует учитывать, что каменная соль проявляет низкую

радиационную стойкость из-за протекания процессов радиолиза в ионных кристаллах. По этой причине, пленка на такой подложке, по мере увеличения дозы облучения, теряла свою сплошность и разрушалась из-за радиационных изменений в ходе воздействия ионного пучка на NaCl.

Данные микроструктурных изменений, полученные в этих работах, во-первых, характеризовали, в основном, структурное состояние пленки при больших дозах облучения, а, во-вторых, содержали интегральную информацию о фазовом составе пленки, поскольку геометрия съемки ПЭМ изображений соответствовала «виду сверху» («plain view»). Это было обусловлено тем обстоятельством, что в момент выполнения данных работ отсутствовала экспериментальная возможность изготовления тонких поперечных срезов методом сфокусированного ионного пучка, а также возможность исследования фазового состояния и элементного состава пленок по глубине с требуемой локальностью.

Таблица 1.3 — Микроструктурные данные по размерам кристаллитов и микродифракции металлов, восстановленных методом СУА, полученные в различных работах

Микродифракция		Темнопольное ПЭМ изображение после облучения	Источник
До облучения	После облучения		
			[102]
(а) Исходный WO ₃	(б) Восстановленный W	(в)	
			
(г) Исходный MoO ₃	(д) Восстановленный Mo	(е)	

В таблице 1.3 показаны типичные темнопольные изображения кристаллитов, а также картины электронной микродифракции материалов после реализации процессов селективного

удаления атомов, представленные в различных литературных источниках. Как видно из таблицы 1.3, изучение фазовых превращений, выполненные в данных работах, позволили констатировать, что при больших дозах протонного облучения тонкие пленки оксидов различных металлов были восстановлены до соответствующих металлов на всю толщину и определить средний размер кристаллитов восстановленных материалов. Очевидно, что изучение характера протекания процесса СУА по толщине пленки, а также при промежуточных дозах облучения, таким способом сильно затруднен, поскольку геометрия образца «вид сверху» содержит информацию о всех фазах, присутствующих в образце.

В последние годы для изучения протекания процессов фазовых превращений по глубине пленки, был сделан шаг в правильном направлении— появились работы, в которых были исследованы образцы поперечных срезов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с применением спектрометра энергетических потерь электронов (СХПЭЭ) [108]. Следует отметить, что данные исследования касались изучения процессов селективного соединения атомов (САС) и селективного замещения атомов (СЗА) в кристаллическом кремнии и нитриде кремния с использованием СХПЭЭ, в режиме построения фильтрованных ПЭМ изображений как в области характеристических потерь кремния и кислорода, так и в области плазмонных потерь, с учетом характерной значимой зависимости энергетического положения пика плазмонных потерь от степени окисления кремния.

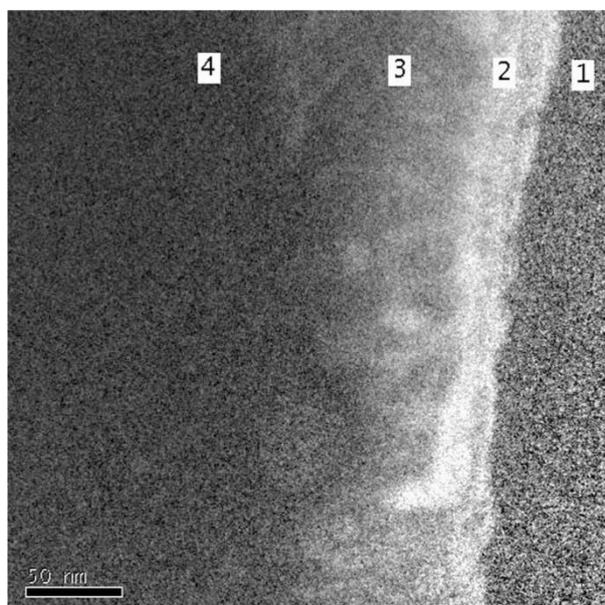


Рисунок 1.10— Распределение кислорода по глубине кремниевой мишени, полученное методом построения фильтрованных ПЭМ изображений, в ходе реализации процесса САС под действием смешанного облучения: 1 - клей, 2 – область имплантации атомов кислорода, 3 – пористый и частично окисленный кремний, 4 – поврежденная подложка [108]

На рисунке 1.10 представлены экспериментальные данные по распределению кислорода по глубине кремниевой подложки в ходе реализации процесса САС под действием смешанного

облучения, полученные на образцах поперечных срезов методами элементного картирования фильтрованных ПЭМ изображений [108].

Очевидно, что более детальные и качественные данные об особенностях распределения элементов по глубине мишени требуют использования режима трансмиссионного сканирования (ПРЭМ), совмещенного с анализом спектров ХПЭЭ в каждой точке, вместо фильтрованного ПЭМ режима. Это обусловлено тем обстоятельством, что фильтрованные ПЭМ изображения сильно искажаются за счет эффекта хроматической аберрации объективной линзы микроскопа, что не позволяет получить качественные фильтрованные изображения при больших увеличениях с использованием линий характеристических потерь в несколько сотен электронвольт. В то же время, разрешение в режиме ПРЭМ определяется размером электронного зонда и составляет доли нанометра [110], в то время как анализ спектров энергетических потерь электронов доступен при каждом положении электронного зонда.

Таким образом, использование режима трансмиссионного сканирования (ПРЭМ) совместно с анализом спектров энергетических потерь электронов, позволяет производить элементный анализ с локальностью, соответствующей долям нанометра. Особенно это актуально в тех случаях, когда толщина преобразуемого под действием облучения функционального слоя является весьма малой, например, как в случае радиационно-индуцированной модификации пленок NbN, где она составляет несколько нанометров.

1.5 Заключение по главе

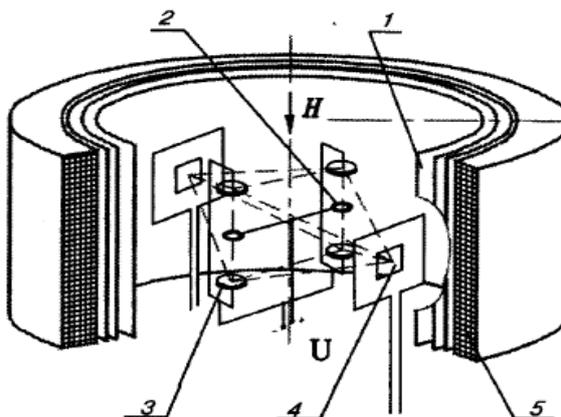
Проведенный анализ литературных данных показал, что ионное облучение решает широкий класс задач в зависимости от массы и энергии используемых ионов. Особняком среди всех перечисленных применений низкоэнергетического ионного облучения стоит радиационная технология селективного изменения атомного состава и свойств под действием ионного облучения с энергией в диапазоне 0.1-4 кэВ. Использование методов СУА, СЗА и САС дает возможность решать задачи отличные от ионной имплантации и селективного распыления атомов мишени и являются альтернативными методами, позволяющими контролируемым образом варьировать составом и свойствами изготавливаемых функциональных нанoeлементов с улучшенными рабочими характеристиками.

В связи с радиационной природой методов СУА, СЗА и САС, рассмотренной в литературном обзоре на основе расчетных данных SRIM и демонстрирующей немонотонный характер распределения радиационной повреждаемости тонкопленочных материалов по глубине, становится актуальной задача экспериментального исследования протекания процессов селективного изменения атомного состава тонких пленок по глубине мишени.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1 Используемые материалы и методы их получения

Экспериментальные образцы тонких пленок изготавливались методом катодного распыления на установке УИР-11 («установка ионного распыления»). Установка УИР-11 представляет собой модифицированную версию установки катодного распыления и была разработана в НИЦ «Курчатовский институт» для контролируемого напыления тонких пленок [111]. Принципиальная схема УИР-11 приведена на рисунке 2.1.



1–вакуумная камера, 2–аноды, 3–катоды-мишени, 4–подложка, 5–соленоид

Рисунок 2.1 - Схема установки для осаждения пленок методом ионно-плазменного распыления

В скрещенных электрическом и магнитном полях над поверхностью мишени (катоды) формируется кольцеобразная плазма в результате взаимодействия электронов с молекулами рабочего газа, в данном случае криптоном, при низком давлении порядка $\sim 10^{-5}$ Торр. Положительные ионы криптона ускоряются в направлении катода, выбивая с поверхности атомы материала катода вследствие протекания процесса ионного распыления. Таким образом, возникновение электрического разряда между электродами приводит к распылению мишени, осаждению распыленных атомов на подложке и, соответственно, образованию пленки на подложке, находящейся вне зоны разряда. Добавление в вакуумную камеру в процессе напыления активного газа, например, кислорода или азота, позволяет осуществлять рост на подложке оксидов или нитридов соответствующих металлов. Если условия роста пленок требуют повышенной температуры, в установке УИР-11 предусмотрено устройство для нагрева подложек в процессе напыления до максимальной температуры $\sim 800^\circ\text{C}$.

Основным отличием установки магнетронного распыления УИР-11 от традиционных установок магнетронного распыления является то, что охлаждаемый соленоид 5 находится

снаружи вакуумной камеры установки и удален от катода. Такое конструкторское решение обеспечивает невысокую скорость осаждения пленок в связи с менее эффективным процессом ионизации, что позволяет получать контролируемым образом, в том числе и ультратонкие пленки толщиной 4-5 нм, поскольку скорость роста пленок при таких условиях составляет несколько ангстрем в минуту.

В таблице 2.1 приведены параметры напыления пленок, исследуемых в настоящей работе. Пленки оксидов металлов WO_3 , Co_3O_4 , и металлов Cu с последующим окислением на воздухе при температуре $500^\circ C$ в течение 1 часа и Al были осаждены на подложки из монокристаллического Si, покрытого слоем термического оксида SiO_2 толщиной 0,15 мкм, при комнатной температуре подложек.

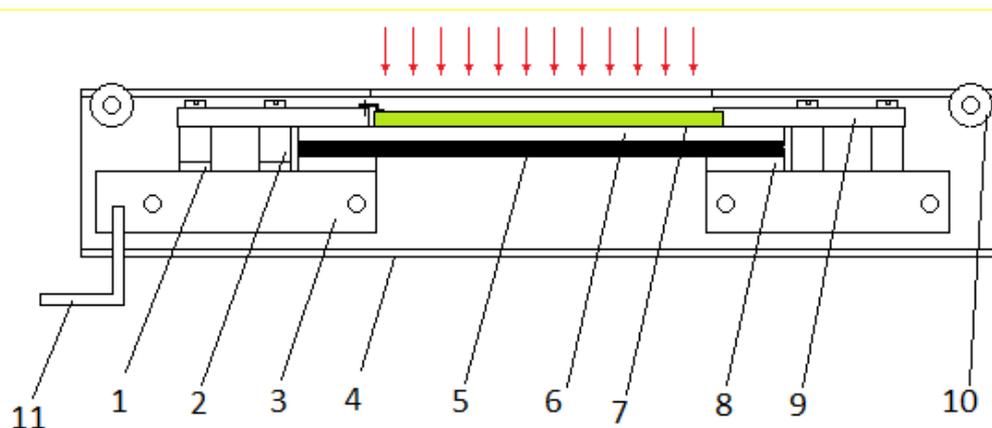
Таблица 2.1— Параметры напыления пленок методом катодного распыления.

Стехиометрический состав пленки	Подложка	Температура нагрева подложки, $^\circ C$	Напряжение разряда, кВ	Ток разряда, мА	Скорость напыления, $\text{Å}/\text{мин}$	Толщина пленки, нм
WO_3	Si, покрытый слоем термическ ого оксида SiO_2	20	3	20	11	300
Cu		20	3	15	58	10
Co_3O_4		20	3	20	8	300
Al		20	3	8	16	40
NbN		800	3,5	2	4	5

Пленки оксидов металлов напылялись в газовой среде кислорода и криптона. Сверхпроводящие пленки нитрида ниобия напылялись в газовой среде азота при давлении азота в вакуумной камере $3 \cdot 10^{-5}$ Торр и температуре подложки $800^\circ C$.

Поскольку для напыления тонких сверхпроводящих пленок NbN с заданными критическими параметрами ($T_c = 11$ К, $j_c = 5 \text{ MA}/\text{cm}^2$) требуется нагрев подложки до температуры $800^\circ C$, установка УИР-11 была оборудована нагревателем. Лабораторная печь состоит из тонкой пластины монокристаллического SiC толщиной 0.8 мм и размерами $16 \times 15 \text{ мм}^2$. Карбид кремния был выбран в качестве нагревателя благодаря «слабой» температурной зависимости электрического сопротивления карбида кремния: сопротивление использованной нагревательной пластины из SiC меняется от (11-15) Ом при комнатной температуре до 1,5 Ом при $800^\circ C$, что позволяет использовать этот материал для плавного разогрева подложки. Кроме того, в температурном интервале от 20 до $800^\circ C$ для карбида кремния характерны низкие газовыделения.

Схема нагревателя с подложкой представлена на рисунке 2.2.



1 – керамический изолятор, 2 – опоры, 3 – держатель, 4 – корпус тележки, 5 – нагреватель из карбида кремния, 6 – сапфировая прокладка, 7 – образец-подложка, 8 – стеклографитовые контакты, 9 – фиксаторы образца-подложки, 10 – колеса тележки, 11 – контакт токоподвода

Рисунок 2.2 - Схема конструкции тележки с нагревателем и подложкой

2.2 Изготовление экспериментальных образцов для проведения ионного облучения

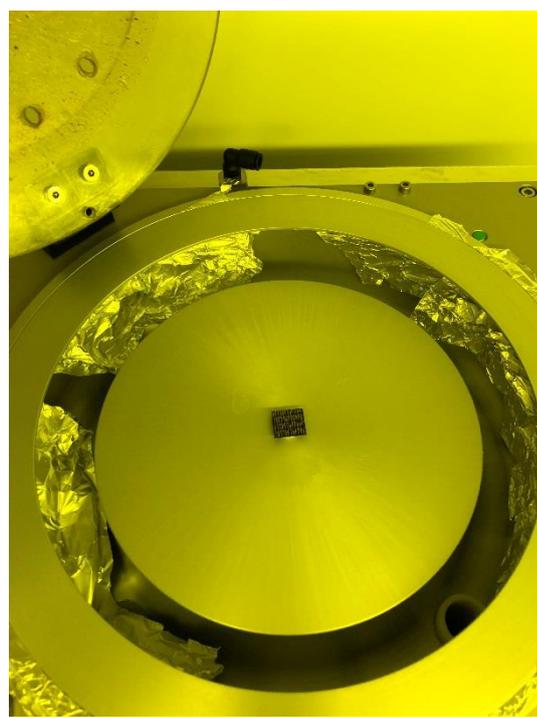
2.2.1 Создание однослойной маски для проведения смешанного облучения

Одним из этапов изготовления функциональных наноэлементов различной топологии на основе тонкопленочных материалов с использованием радиационной технологии является нанесение резистивной маски для дальнейшего проведения литографических процессов.

В настоящей работе для формирования наноэлементов под воздействием смешанного ионного облучения использовался позитивный электронный резист полиметилметакрилат (ПММА). Формирование однородной по толщине маски резиста на поверхности пленки производится с помощью лабораторной центрифуги Sawatec SM-180-ВТ. Общий вид установки для нанесения электронного резиста приведен на рисунке 2.3,а. Столик с образцом, прикрепленным вакуумным зажимом, представлен на рисунке 2.3,б.



а



б

Рисунок 2.3 — Лабораторная центрифуга Sawatec SM-180-BT для нанесения электронного резиста (а) и столик с образцом (б)

Толщина пленки наносимого электронного резиста в общем случае зависит от кинематической вязкости раствора резиста, скорости и времени вращения центрифуги по следующему закону:

$$h = A \sqrt{\frac{\nu}{w}} \quad , \quad (2.1)$$

где h – толщина жидкого слоя резиста на поверхности образца, A – коэффициент, определяемый экспериментально для данного резиста и установки, ν – кинематическая вязкость резиста, w – частота вращения центрифуги [112].

В нашем случае, толщина наносимого резиста выбиралась исходя из максимальной дозы облучения и энергии ионов, таким образом, чтобы маска полностью экранировала образец в ходе облучения. С учетом уменьшения толщины маски под действием ионного облучения вследствие распыления и ионно-реактивного травления, требуемая толщина ПММА составляла 250 нм. При этом скорость вращения центрифуги для использованной вязкости резиста составляла 2000 об/мин.

Кроме изменения толщины резиста в процессе облучения, имеет место эффект увеличения латеральных размеров отверстий в маске, обусловленное травлением боковых поверхностей маски, а также локальным перегревом «верхних острых кромок» резистивной маски. Для уменьшения тепловой нагрузки на маску применяется импульсное облучение с длительностью импульса Δt и паузой $3\Delta t$, что обеспечивает теплосъем с резиста в процессе

облучения. Для изучения влияния смешанного ионного облучения на ширину зазора в маске из ПММА были сформированы щели различной ширины. После проведения серии облучений в непрерывном и импульсном режимах, измерены соответствующие ширины зазоров (рис. 2.4 а). Видно, что импульсное облучение обеспечивает более точное соответствие ширины щели до и после облучения. Кроме того, на рисунке 2.4 б можно наглядно увидеть, что при облучении в импульсном режиме уширение щели после облучения составляет ~ 47 нм, что в 4 раза меньше по сравнению с непрерывным облучением.

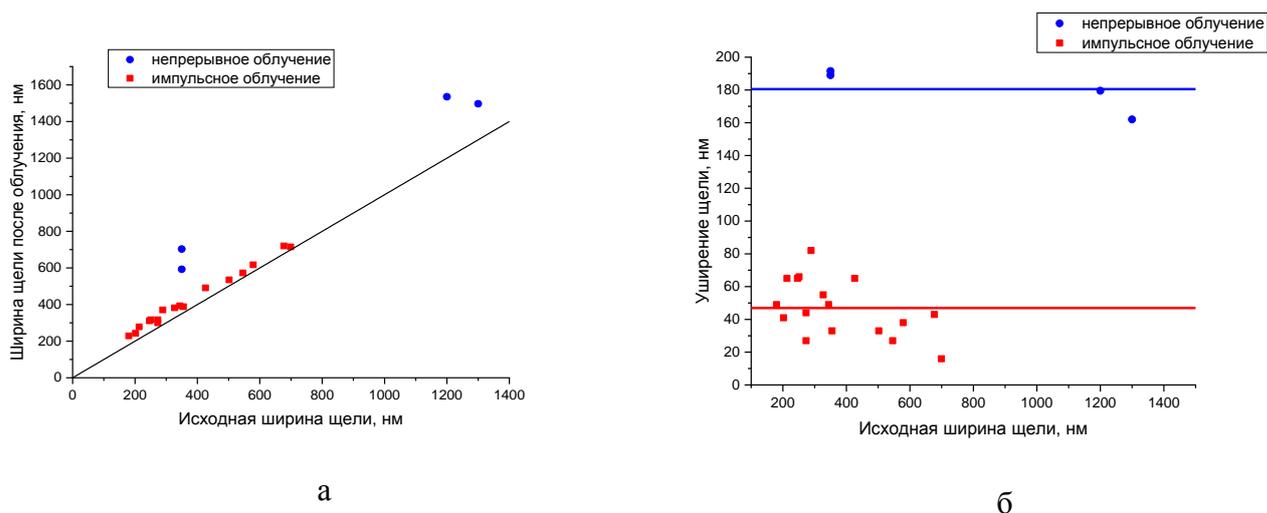


Рисунок 2.4— Изменение ширины щели в резисте ПММА после облучения смешанными ионными пучками при различных режимах облучения (а) и сравнение степени уширения щели в маске по сравнению с исходной толщиной при облучении в непрерывном и импульсном режимах (б)

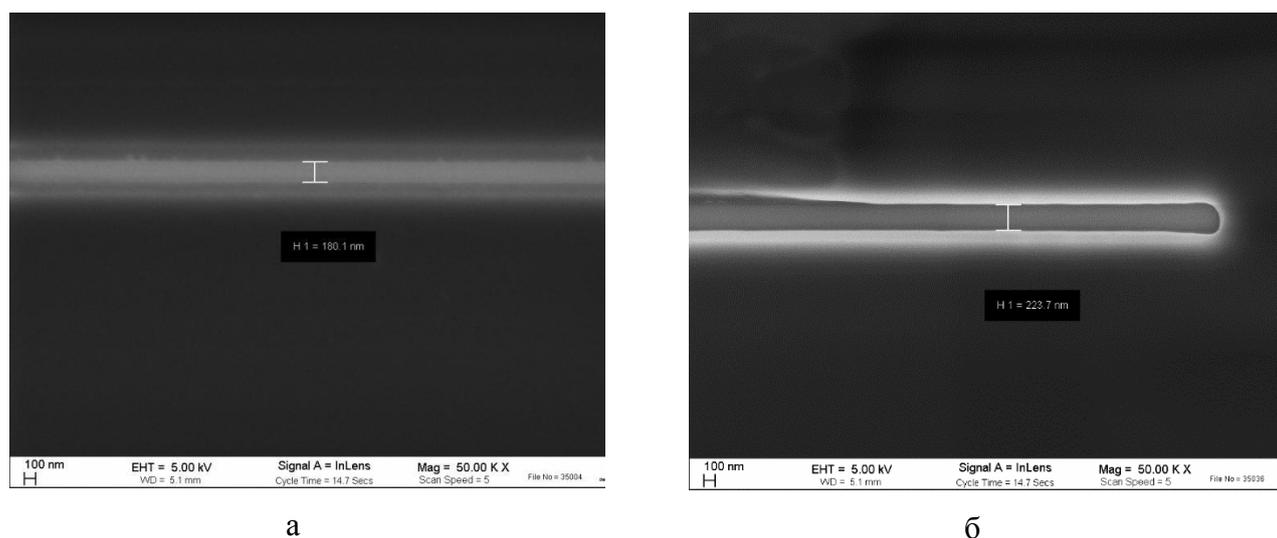


Рисунок 2.5— РЭМ изображения исходной ширины щели (180 нм), сформированной в маске в резисте ПММА (а) и (б) ширина щели после смешанного ионного облучения в импульсном режиме

Растровые электронные изображения (РЭМ), демонстрирующие изменение исходной ширины щели в маске ПММА после смешанного облучения в импульсном режиме, представлены на рисунках 2.5, 2.6. Из рисунков 2.5, 2.6 следует, что облучение в импульсном режиме дает возможность существенно снизить влияние облучения на геометрические размеры отверстий в маске ПММА.

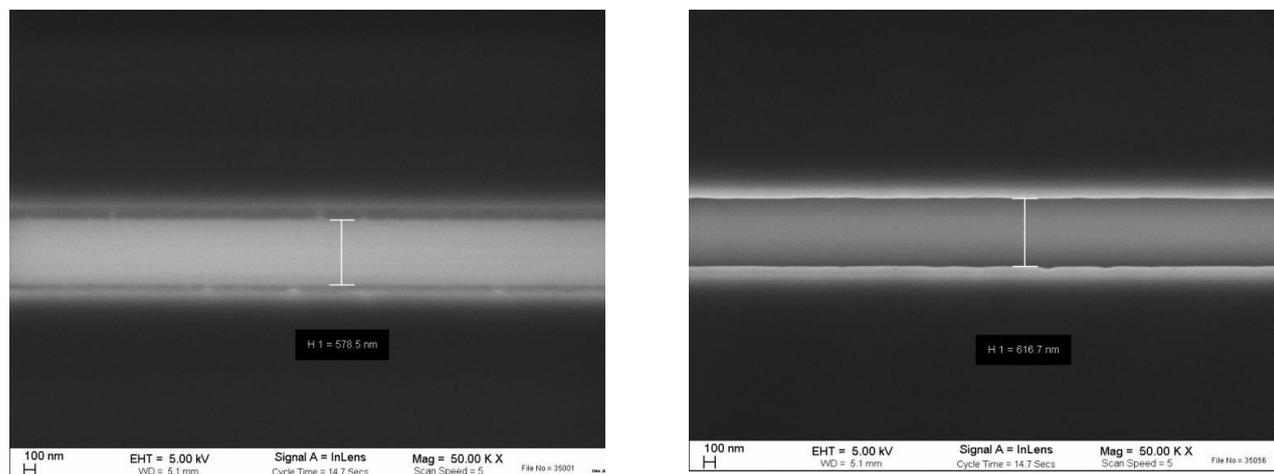


Рисунок 2.6— РЭМ изображения исходной ширины щели (580 нм), сформированной в маске в резисте ПММА (а) и (б) ширина щели после смешанного ионного облучения в импульсном режиме

2.2.2 Создание двухслойной маски для проведения кислородного облучения

В ходе проведения селективного атомного соединения и селективного замещения атомов в тонкопленочных материалах с целью создания областей с диэлектрическими свойствами под действием кислородного облучения до доз 80-100 с.н.а. было установлено, что исходный нанесенный резист ПММА интенсивно реактивно травится со скоростью порядка 30 нм/с.н.а. В связи с этим, для использования кислородного облучения в настоящей работе на маску из ПММА наносился дополнительный защитный слой вольфрама. Покрытие из вольфрама, толщиной 4 нм, наносилось методом катодного распыления. Затем наносился второй слой резиста из ПММА, где производилось экспонирование электронным лучом для дальнейшего формирования окон под кислородное облучение. В завершении, после проявления верхнего слоя ПММА, верхний защитный слой W подвергался ионно-реактивному травлению. В результате на поверхности тонкой пленки функционального материала была сформирована двухслойная маска из резиста ПММА и защитного слоя W.

На рисунке 2.7 представлен результат формирования двухслойной маски на поверхности ультратонкой сверхпроводящей пленки NbN для последующего кислородного облучения. На ПЭМ-изображении поперечного среза структуры Pt/ПММА/W/ПММА/NbN/Si₂O/Si продемонстрировано формирование окна в маске для облучения.

После проведения кислородного облучения, на светлопольном ПЭМ-изображении рисунка 2.8 виден явный контраст в пленке NbN на всю глубину, которая подвергалась воздействию низкоэнергетических ионных пучков. Также следует отметить, что после облучения верхний слой PMMA отсутствует, что подтверждает целесообразность использования двухслойной маски при проведении кислородного облучения на больших дозах.

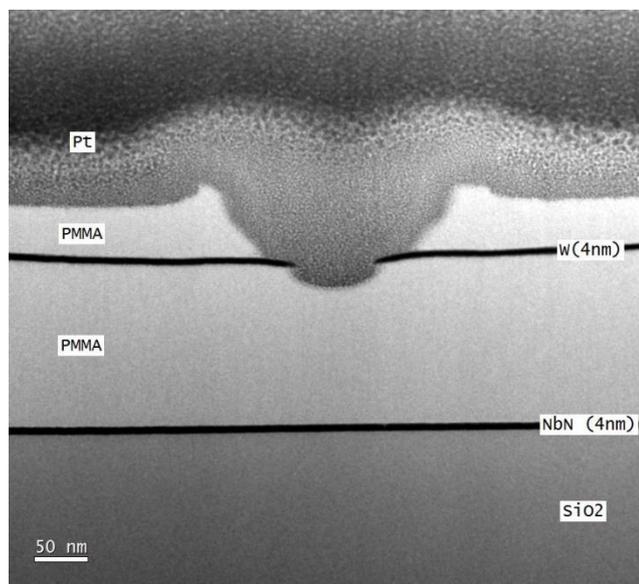


Рисунок 2.7— Светлопольное ПЭМ изображение поперечного среза структуры NbN с сформированной двухслойной маской для проведения кислородного облучения

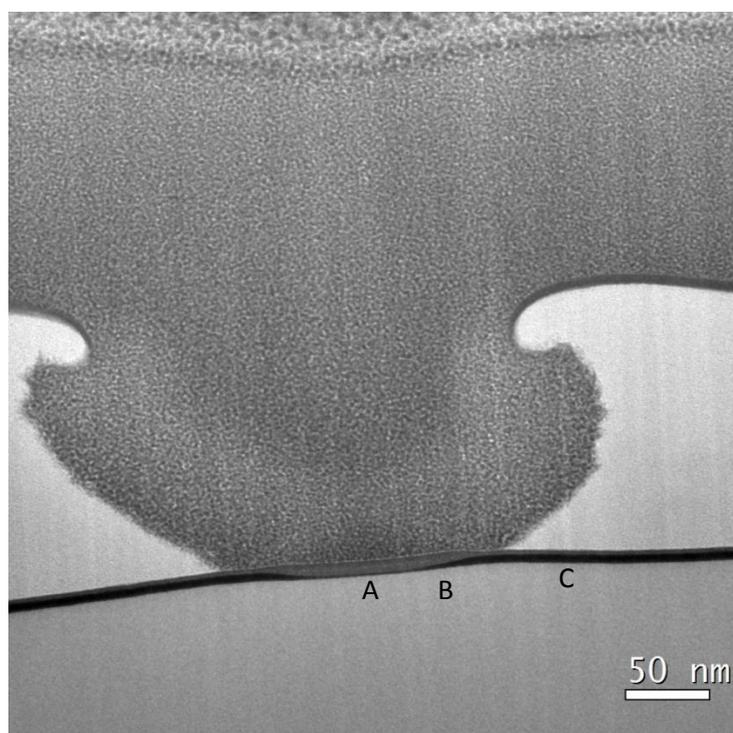


Рисунок 2.8— Светлопольное ПЭМ изображение поперечного среза структуры NbN с сформированной двухслойной маской после проведения кислородного облучения с образованием оксида ниобия в центральной части на всю глубину пленки.

Используемая двухслойная маска для преобразования свойств сверхпроводящего NbN выдерживает дозы кислородного облучения 100-200 с.н.а. по азоту. Несмотря на значительное увеличение дозы облучения, при котором устойчива двухслойная маска по толщине, при длительном облучении наблюдается увеличение размеров окна, обусловленное боковым подтравливанием ПММА под защитным слоем W (см. рисунок 2.8).

В связи с этим, в дальнейшем, предполагается использовать более радиационно-стойкий резист, что позволит минимизировать искажения размеров создаваемых наноэлементов (см. область «А» на рисунке 2.8) по сравнению с задаваемыми размерами окон в защитной маске, а также минимизировать переходные области (см. область «В» на рисунке 2.8) между наноэлементом и исходным функциональным материалом (см. область «С» на рисунке 2.8).

2.3 Установка ионного облучения

В большинстве ионных источников положительные ионы возникают в плазме. Для формирования плазмы используются сильноточные источники и источники с термоэлектронным катодом. В сильноточных источниках ионы создаются под действием электронного удара и такие источники широко используются в ускорителях. Примером источника с термоэлектронным катодом может служить источник Кауфмана, основным недостатком которого является ограниченный срок службы катода.

В современных источниках для генерации плазмы применяют магнитное поле. Одним из видов магнитных источников является источник с высокочастотным плазменным разрядом или СВЧ-источник. Источники данного класса можно разделить на две группы: 1) ионные источники, действующие на электронно-циклотронном резонансе и производящие многозарядовые ионные пучки; 2) нерезонансные ионные источники, служащие для получения однозарядных сильноточных ионных пучков. Преимуществами источников с высокочастотным плазменным разрядом являются: СВЧ-источники предназначены для генерации легких ионов путем объемной ионизации газов требуемых элементов, возможность контролируемым образом варьировать состав пучка, достижение больших плотностей ионного тока, однородность потока ионов.

Поскольку в настоящей работе для реализации радиационных методов селективного изменения атомного состава и свойств веществ применяются низкоэнергетические пучки легких ионов, целесообразно использовать в качестве источника таких ионов нерезонансный СВЧ-источник «Corga Cube» производителя «CCR Technology» [113].

Главным преимуществом установки ионного облучения «Corga Cube», используемой в НИЦ «Курчатовский институт», является возможность проведения облучения диэлектрических материалов за счет компенсации поверхностного заряда. Технически проблема возникновения

микроробоев решена за счет подачи высоковольтного импульсного знакопеременного потенциала смещения на образец с частотой (5-100) кГц. Импульсный высоковольтный блок смещения («ИВЭ-447») разработан в Российской фирме «Плазматех» [114] и реализует полную аппаратную компенсацию заряда за счет извлечения из плазмы требуемого числа электронов на каждом периоде облучения.

В простейшем случае ионный источник можно представить, как генератор плазмы, который состоит из кварцевого колпака, внутрь которого производится напуск рабочего газа, внешних катушек, генерирующих электромагнитное поле, и системы настройки резонансного поглощения энергии электромагнитной волны в плазме ВЧ разряда. Принципиальная схема установки «Copa Cube» приведена на рисунке 2.9,а. В высокочастотном (ВЧ) плазменном источнике, под действием переменного электромагнитного поля с частотой 13,56 МГц формируется холодная нейтральная плазма. Ионный пучок генерируется за счет извлечения ионов из плазмы, для чего на образец подается знакопеременный потенциал смещения с частотой прямоугольных импульсов до 100 кГц, что позволяет избежать эффекта зарядки при облучении материалов с низкой проводимостью (рисунок 2.9,б).

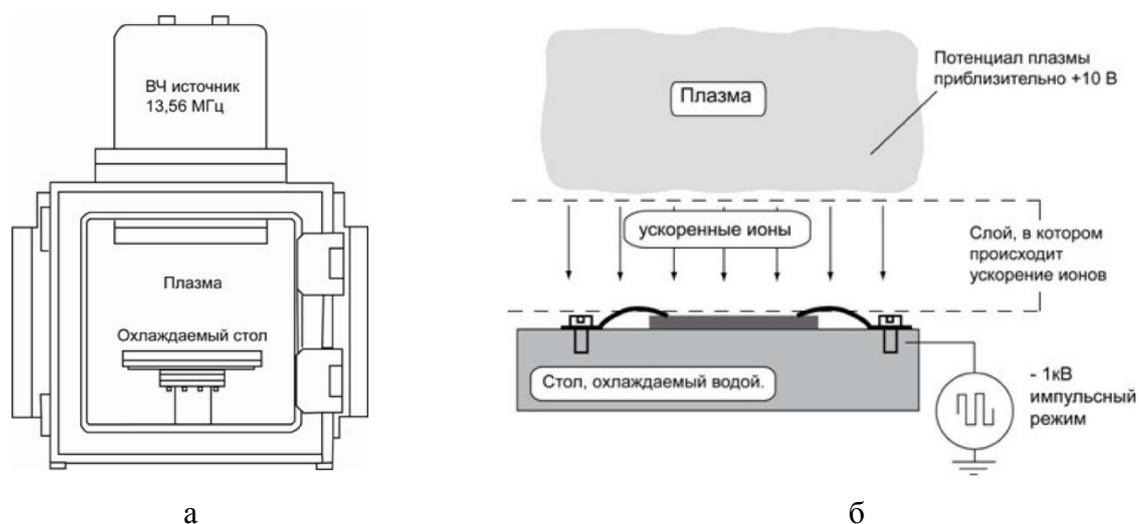


Рисунок 2.9— Принципиальная схема установки для проведения облучения тонкопленочных материалов: а) внешний вид разрядной камеры и б) схема формирования ионного пучка.

Преимущества такой схемы генерации ионного пучка и проведения облучения заключаются в:

- больших плотностях ионного тока, что обеспечивает быстроту процесса преобразования свойств материалов;
- возможности создания равномерного потока ионов на больших площадях;
- полной совместимости установки с современным оборудованием, применяемым в полупроводниковом производстве и технологиях.

Контроль основных параметров облучения (энергия ионов, плотность ионного тока, состав пучка) производится следующим образом.

Энергия ионов задается величиной отрицательной составляющей высоковольтного потенциала смещения, подаваемого на стол с закрепленными на нем образцами, и меняется от нескольких десятков вольт до 4 киловольт. Если требуется проводить облучение при совсем малых значениях энергии (15-40) эВ, возможно проведение процесса без подачи потенциала смещения при условии, что стол с образцами находится под «плавающим потенциалом», обусловленным различной подвижностью электронов и ионов в плазме. Тогда энергия ионов определяется величиной плавающего потенциала, который зависит от давления рабочего газа в разрядной камере и измеряется экспериментально.

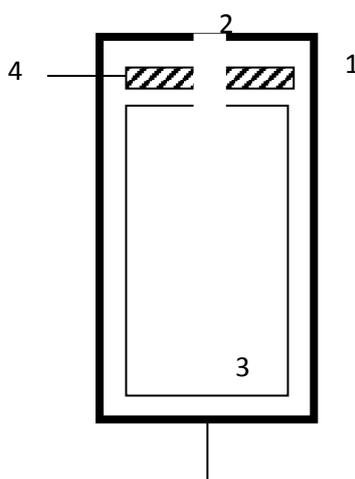


Рисунок 2.10— Принципиальная схема цилиндра Фарадея для измерения плотности ионного тока: 1— корпус; 2— входная апертура; 3— измерительный цилиндр; 4— охранный электрод

Плотность ионного тока измерялась с помощью цилиндра Фарадея, схематично показанного на рисунке 2.10. Измерительный цилиндр (3) помещен в корпус (1) и электрически с ним развязан. Ионы пролетают во входную апертуру (2) и падают в измерительный цилиндр, создавая в его цепи электрический ток, измеряемый внешним прибором. Геометрические параметры измерительного цилиндра, длина которого много больше диаметра входной апертуры, выбираются такими, чтобы заряд, возникший в результате возможной вторичной электронной или ионной эмиссии, полностью поглощался внутри измерительного цилиндра. Роль охранного электрода (4), на который подается отрицательное напряжение (30-50) В, в том, чтобы препятствовать проникновению внутрь цилиндра электронов из плазмы, которые искажают величину ионного тока, измеряемого в эксперименте.

Измеренное цилиндром Фарадея значение ионного тока I_{ion} относится к площади входной апертуры S для вычисления плотности ионного тока j , используемого в дальнейших вычислениях дозы облучения:

$$j = \frac{I_{ion}}{S}. \quad (2.2)$$

Состав пучка при использовании смешанного облучения определялся в соответствии с соотношением [3]:

$$c = \frac{p_{OH}}{p_H + p_{OH}} \quad (2.3)$$

через отношение парциального давления водяных паров к общему давлению в камере в процессе проведения экспериментов по облучению.

Температура образцов при проведении экспериментов контролировалась с помощью термопары, вмонтированной в стол в области, непосредственно прилегающей к области, которая подвергалась воздействию ионного пучка. Особое внимание на измерение температуры образцов обращалось при проведении экспериментов по определению дозовых зависимостей восстановления оксида кобальта под действием протонного облучения при различных температурах.

Для реализации требуемой точности поддержания температуры в процессе облучения, была применена технология поддержания постоянной температуры массивной металлической подложки с закрепленными на ней образцами путем ее предварительного медленного нагрева. Было использован метод порционного облучения с большими интервалами выдержки между облучениями, чтобы энергетическое воздействие ионного пучка не приводило к значимым изменениям измеряемой температуры массивной подложки.

2.4 Подготовка образцов поперечных срезов для просвечивающей электронной микроскопии методом фокусированного ионного пучка

Поскольку в данной работе изучались особенности протекания процессов селективного изменения атомного состава материалов по глубине мишени, все исследования аналитическими методами просвечивающей электронной микроскопии проводились на образцах поперечных срезов с высоким пространственным разрешением.

Изготовление поперечных срезов образцов с большой площадью макроскопических образцов) возможно с использованием традиционных методов, включающих этапы:

- склейки образцов с буферными подложками;
- механической вырезкой макроскопических поперечных склеенных стеков;
- механической полировки стеков до толщины 100 мкм на периферии с применением шлифовальных дисков и до толщины (20-50) мкм в центральной части путем механического создания лунок;
- ионной полировки в центральной части до образования сквозного отверстия и формирования области, прозрачной для электронов.

В большинстве случаев, традиционный метод создания образцов поперечных срезов является времяёмким, а в ряде случаев— и вовсе неприменимым. Это обусловлено тем обстоятельством, что самые информативные и важные с практической точки зрения данные содержатся в анализе микроструктуры непосредственно наноразмерных объектов, модифицированных под действием облучения.

Используемые современные пучковые технологии предполагают применение защитных масок для экранирования ионного пучка в процессе создания функциональных устройств. Размеры окон в маске и, соответственно, размеры созданных таким образом объектов варьируются от нескольких десятков нанометров до нескольких микрометров. Совершенно понятно, что ни один традиционный макроскопический метод создания образцов поперечных срезов не в состоянии обеспечить точность попадания тонкого места в область поперечного среза наноструктуры.

По этой причине, единственным возможным вариантом изготовления образцов поперечных срезов является применение технологий, реализованных на установках со сфокусированным ионным пучком (ФИП).

Последние десятилетия установки ФИП приобрели большую популярность прежде всего из-за того, что они позволяют вырезать тонкие ламели для ПЭМ анализа из произвольного места образца в направлении, перпендикулярном поверхности [115]. В последние годы также заметен значительный прогресс в точности механического позиционирования столика образца и микроманипуляторов, широком выборе ускоряющих напряжений для ионного пучка, включая низкие— ~ 1 кВ, а также надежности работы современных установок ФИП. Низкие напряжения ускорения ионного пучка на финальных этапах утонения ламелей гарантируют отсутствие на поверхности аморфного слоя и следов имплантированного галлия, оставшегося на этапах грубого утонения при энергии пучка 30 кВ. Кроме того, все современные установки ФИП являются двухлучевыми электронно-ионными растровыми микроскопами. Наличие электронной колонны позволяет существенно увеличить точность и прецизионность вырезки, проводить осаждение защитных слоев на поверхность образца под действием электронного пучка, а также минимизировать разрушительное воздействие ионного пучка при текущем просмотре образца.

Все эти факторы делают использование установок ФИП незаменимым атрибутом проведения любых микроскопических исследований образцов поперечных срезов, в первую очередь— в области микро- и нанотехнологий.

В настоящей работе все исследованные образцы поперечных срезов были изготовлены с использованием установки ФИП. В случае изучения наноструктур изготовленных из нитрида ниобия, образцы вырезались непосредственно из участков нанопроводов, микромостов и других

функциональных элементов, модифицированных под действием облучения. В случае исследования облученных сплошных пленок или массивных материалов, образцы также вырезались на установке ФИП для ускорения процесса исследований и унификации исследования результатов воздействия облучения по глубине мишени на разнородные материалы.

Изготовление образцов поперечных срезов толщиной $\sim(20-50)$ нм проводилась на установке со фокусированным ионным пучком ФИП «Helios Nanolab 650» при ускоряющем напряжении ионной пушки 30 кВ и токе 2,5 нА и окончательном утонении при напряжении 2 – 5 кВ и токе 120 пкА.

2.5 Аналитические методы просвечивающей электронной микроскопии.

2.5.1 Метод ПЭМ высокого разрешения для фазового анализа наноразмерных зерен

Работу электронного микроскопа в режиме высокого разрешения можно рассматривать с точки зрения построения детальной карты изображения экспериментального образца оптической системой микроскопа с разрешением ~ 1.2 нм и меньше в зависимости от технической оснащенности прибора.

Формирование изображения объекта оптической системой просвечивающего электронного микроскопа можно описать следующим образом. Пусть мы имеем, тонкий фазовый объект на котором дифрагирует плоская волна и представим исследуемый объект двумерной функцией $q(x,y)$. Тогда, согласно принципу Гюейнса-Френеля, каждая точка поверхности объекта будет являться точечным источником сферической волны, которые интерферируют и образуют дифракционную картину в задней фокальной плоскости объективной линзы.

В случае тонкого «фазового объекта», то есть когда изображение объекта формируется за счет изменения фазы проходящей или отраженной волны и изменение величины фазового сдвига мало, выражение для трансмиссионной функции, описывающее объект можно представить:

$$q(x, y) \approx 1 - i\sigma\varphi(x, y), \quad (2.4)$$

σ – константа взаимодействия, $\varphi(x, y)$ – изменение фазы волны в точках (x, y) . Согласно теории дифракции Фраунгофера, дифракционное изображение объекта, формируемое в задней фокальной плоскости объективной линзы, является фурье-преобразованием функции объекта в координатах обратного пространства:

$$Q(x^*, y^*) = \delta(x^*, y^*) - i\sigma\Phi(x^*, y^*), \quad (2.5)$$

где $x^* = \frac{\beta_x}{\lambda}$, $y^* = \frac{\beta_y}{\lambda}$, β_x, β_y – углы дифракции, λ – длина волны, $\delta(x, y)$ – дельта-функция Дирака, $\Phi(x, y)$ – фурье-образ фазовой функции $\varphi(x, y)$.

Для проведения качественного фазового анализа исходных и модифицированных в процессе облучения пленок необходимо по дифракционной картине установить кристаллографическую структуру фазы. Такая задача индирования решается с помощью метода парных рефлексов. Однако, в случае ультратонких пленок не представляется возможным получения экспериментальной дифракционной картины с помощью селективной диафрагмы из-за достаточно большого размера последней. Минимальная область, которую можно выделить на образце, составляет окружность с диаметром 200 нм. Поэтому в настоящей работе для построения дифракционной картины от отдельных наноразмерных зерен и участков образца использовались светлоскопические изображения поперечного среза пленок высокого разрешения.

Для идентификации фазы выбиралась интересующая область на изображении и строилось Фурье-преобразование от этой области в программе Digital Micrograph. Полученное изображение является полным аналогом картины микродифракции от данного участка, поскольку интенсивность рефлексов на дифракционной картине пропорциональна квадрату Фурье-преобразования электронной плотности фазы.

Порядок идентификации отдельных фаз гетерогенной системы заключается в следующем. Так как любой кристалл (в нашем случае отдельное зерно) может быть представлен состоящим из системы параллельных атомных плоскостей $(h_1k_1l_1)$ с межплоскостным расстоянием d_1 или из плоскостей $(h_2k_2l_2)$ с межплоскостным расстоянием d_2 и т.д. Следовательно, из электронограммы можно определить набор межплоскостных расстояний d_1, d_2, d_3, \dots , измерив расстояния $l = \frac{1}{d_{hkl}}$ между центральным рефлексом и выбранными и углы между векторами обратной решетки. Поскольку каждое вещество имеет строго определенный набор различных d , можно точно провести фазовый анализ исследуемого вещества, пользуясь существующими справочниками, в которых указаны межплоскостные расстояния для большого числа химических соединений и простых веществ. В данной работе идентификация фаз проводится с использованием базы данных спектров ICSD PDF-4. Для анализа состава находим соответствующие выбранным межплоскостным расстояниям индексы семейства плоскостей в базе данных. Затем рассчитываем все возможные углы между кристаллографическими плоскостями $(h_1k_1l_1)$ с межплоскостным расстоянием d_1 и $(h_2k_2l_2)$ с межплоскостным расстоянием d_2 . При этом нужно учесть элементы симметрии в каждом из семейств, а также сингонию при расчете углов. Если измеренный угол совпал с одним из рассчитанных – значит, искомая фаза соответствует выбранной.

В качестве примера, на рисунке 2.11,а приведено ПЭМ изображение с атомным разрешением, а на рисунке 2.11,б— Фурье - преобразование от выбранного участка образца. Идентификация рефлексов на картине преобразования Фурье проводилась с использованием расчетной картины дифракции от фазы-претендента программными средствами базы данных PDF-4. Наилучшее соответствие выбиралось по соответствию межплоскостных расстояний расчетной и экспериментальной дифракционных картин, а также по равенству углов между векторами обратной решетки для соответствующей ориентации (оси зоны) кристалла относительно электронного пучка.

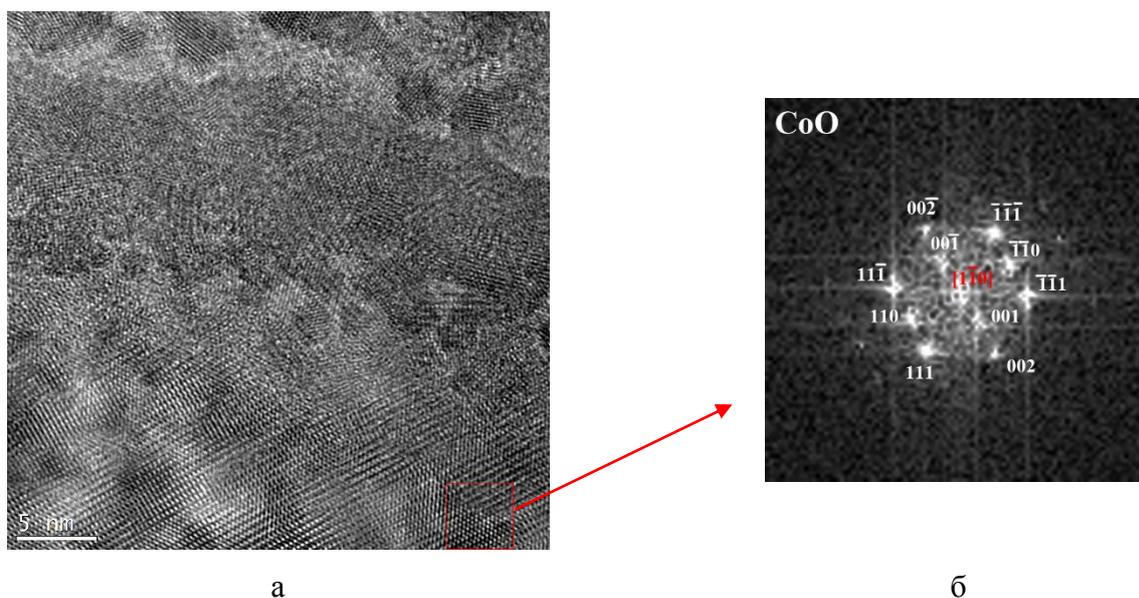


Рисунок 2.11— Идентификация кристаллической структуры наноразмерной области: а) светлопольное ПЭМ изображение с атомным разрешением и б) картина преобразования Фурье от выбранного участка образца

2.5.2 Спектроскопия энергетических потерь электронов в режиме ПРЭМ

В настоящей работе в связи с малой толщиной пленок (несколько нанометров), требуется использование методов просвечивающей электронной микроскопии в режиме трансмиссионного сканирования, поскольку в этом случае локальность получения аналитической информации о составе материала определяется размером сфокусированного электронного зонда и составляет ~ 0.14 нм. Анализ элементного состава по глубине пленки может быть выполнен на образцах поперечных срезов методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), основанном на анализе спектров неупруго рассеянных электронов, и позволяющем получать количественные данные о концентрациях практически всех химических элементов.

Первые попытки использовать спектры характеристических потерь энергии электронов для элементного микроанализа впервые были предприняты Дж. Хиллером и Р. Ф. Бейкером в

1941 году. Последующие годы в разных лабораториях мира велись работы по созданию энергетического анализатора, способного детектировать дисперсию электронов по энергиям с высоким разрешением. В 1968 году в Чикаго группой исследователей во главе с Альбертом Кру был сконструирован первый сканирующий электронный микроскоп, оснащенный фильтром энергетических потерь электронов [116]. С этого момента, СХПЭЭ благодаря стремительному развитию просвечивающей электронной микроскопии, высоковакуумной техники и компьютерных технологий, получила широкое распространение.

Системы детектирования спектров характеристических потерь энергии электронов делятся на две группы: 1) спектрометры с последовательным детектированием и 2) спектрометры с параллельным детектированием. В настоящей работе все исследования проводились на спектрометре с параллельным детектированием фирмы Gatan «GIF-2001». Схема системы детектирования и диаграмма хода электронов в спектрометре представлены на рисунке 2.12. Преимуществом такой системы детектирования по сравнению с последовательным является высокая чувствительность детектирования.

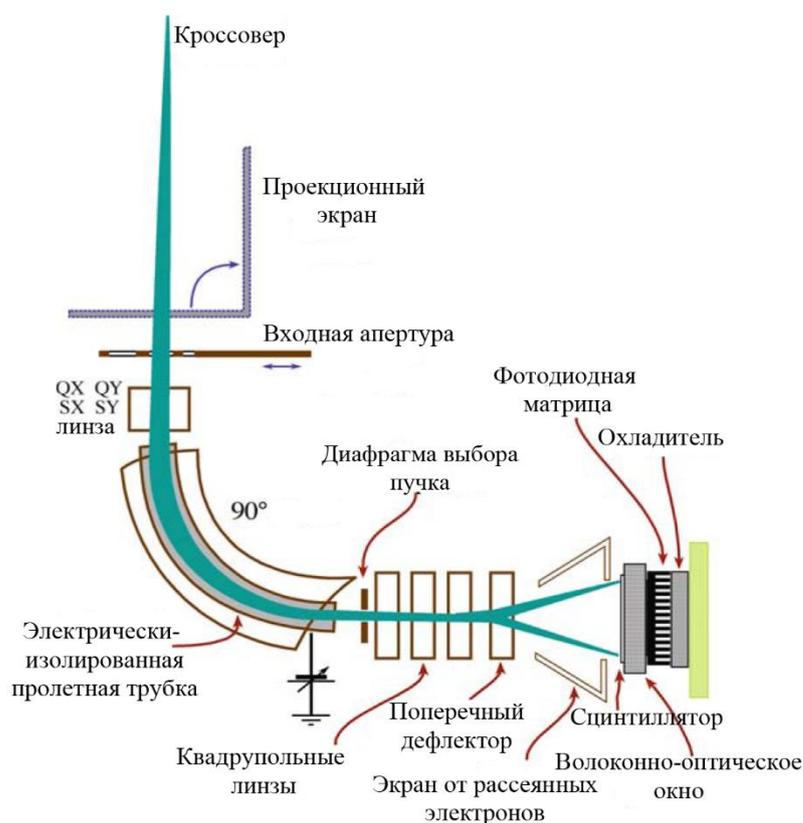


Рисунок 2.12 — Принципиальная схема параллельного детектирования спектра потерь энергии электронов на сцинтилляторе на основе иттрий-ниодимового граната, оптически связанного с фотодиодной матрицей [110]

Существенным недостатком такой системы в ряде случаев является невозможность одновременной съемки спектра в области высокоинтенсивного пика нулевых потерь и пика характеристических потерь, в связи с ограниченным динамическим диапазоном детектора при регистрации интенсивности электронного потока.

Спектроскопия энергетических потерь электронов (СХПЭЭ) состоит в анализе количества электронов, прошедших через образец без потери энергии (упруго рассеянные электроны) и потерявших энергию E , при неупругом взаимодействии с атомными электронами на внутренних оболочках.

При упругом рассеянии происходит взаимодействие первичных электронов с ядрами атомов мишени. Поскольку масса ядра много больше массы покоя электрона (в $1823A$ раз, где A – массовое число атомного ядра), потери энергии малы и неизмеримы в методике ПЭМ СХПЭЭ. Для упруго взаимодействия падающего электрона с одиночным атомом (в первом приближении, для случая аморфного материала) дифференциальное поперечное сечение, как вероятность рассеяния отнесенное к единичному телесному углу, выражается:

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \left[\frac{4Z^2}{k_0^2 T} \right] (\theta^2 + \theta_0^2)^{-2}, \quad (2.6)$$

где Z – атомный номер, k_0 – волновой вектор, θ – угол рассеяния, $\theta_0 \approx Z^{1/3}/(k_0 a_0)$ – угловая ширина распределения рассеяния, a_0 – радиус Бора, T – энергия первичного пучка, определяемая по формуле:

$$T = \frac{m_0 v_0^2}{2} = \frac{E_0 \left[1 + \frac{E_0}{2m_0 c^2} \right]}{\left[1 + \frac{E_0}{m_0 c^2} \right]}, \quad (2.7)$$

где энергия покоя электрона $m_0 c^2 = 511$ кэВ. В выражении (2.7) энергия T меньше кинетической энергии электрона E_0 , так как масса покоя электрона меньше его релятивистской массы. Характерные значения для углов θ_0 составляют несколько градусов, так, например, для $Z=6$ и $E_0=100$ кэВ, $\theta_0=20 \text{ мрад} = 0.35^\circ$, следовательно, угловое распределение упругого рассеяния достаточно узкое для значений энергии падающего электрона, используемые в ПЭМ. В случае кристаллического образца электроны рассеиваются на аналогичный угловой диапазон, но рассеяние ограничено дискретным набором углов (углы Брэгга).

Кулоновское взаимодействие между падающим электроном и электронами атомов мишени вызывают неупругое рассеяние. Для таких взаимодействий характерные потери энергии составляют как правило, от нескольких электрон-вольт до сотен электрон-вольт при сходстве масс падающего электрона и электрона атомов мишени. Для большинства неупругих столкновений, двойное дифференциальное поперечное сечение дается в малоугловом приближении:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{4a_0 R^2}{T} \left[\frac{1}{E} \frac{df}{dE} \right] (\theta^2 + \theta_E^2)^{-1}, \quad (2.8)$$

a_0 – радиус Бора, R – постоянная Ридберга, df/dE – производная от силы оптических осцилляций по энергии [117]. Для потерь энергии $E=25$ эВ характеристический угол рассеяния $\theta_E=0.14$ мрад, иллюстрирующий тот факт, что неупругое рассеяние включает в себя углы даже меньше, чем у упругого рассеяния.

2.5.2.1 Условия съемки спектров характеристических потерь энергии электронов в режиме трансмиссионного сканирования

При регистрации спектров СХПЭЭ в режиме трансмиссионного сканирования необходимо учитывать несколько факторов, непосредственно влияющих на качество проведения дальнейшего количественного анализа, в первую очередь — регистрация максимального числа электронов, претерпевших неупругое рассеяние.

Важной характеристикой просвечивающего электронного микроскопа при работе в режиме трансмиссионного сканирования является размер зонда, определяемый следующим соотношением:

$$d_t = (d_g^2 + d_s^2 + d_d^2)^{1/2} \quad (2.9)$$

где d_g — диаметр гауссова пучка, генерируемого электронной пушкой, d_s - вклад, обусловленный сферическими aberrациями линз, d_d - уширение диаметра пучка, связанное с дифракцией на конечной апертуре. Параметры, влияющие на размер электронного зонда, являются функциями угла сходимости пучка α :

$$d_g = \frac{2}{\pi} \left(\frac{i}{\beta}\right)^2 \frac{1}{\alpha}, \quad (2.10)$$

$$d_s = 0,5C_s\alpha^3, \quad (2.11)$$

$$d_d = 1,22 \frac{\lambda}{\alpha}, \quad (2.12)$$

где i – катодный ток эмиссии, β – яркость электронного пучка, C_s – коэффициент сферической aberrации, λ – длина волны. На рисунке 2.13 представлены результаты расчетов вклада в размер электронного зонда каждого члена в выражении 2.9 [110]. Кроме того, точками 17 и 20 обозначены экспериментальные значения размера зонда. Из приведенных выражений 2.10 – 2.12 следует, что значительный вклад в размер зонда, начиная с некоторого значения угла сходимости, определяемого численным значением C_s , вносят сферические aberrации, поскольку $d_s \sim \alpha^3$. Современные электронные микроскопы оборудованы встроенным корректором сферических aberrаций (C_s – корректор), позволяющие получать размер зонда 0.05 нм [118–120]. В настоящей работе исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе Titan80 – 300 фирмы FEI без корректора сферических aberrаций. Оптимальный угол α составляет 10 мрад при этом размер зонда $d_t=0.14$ нм.

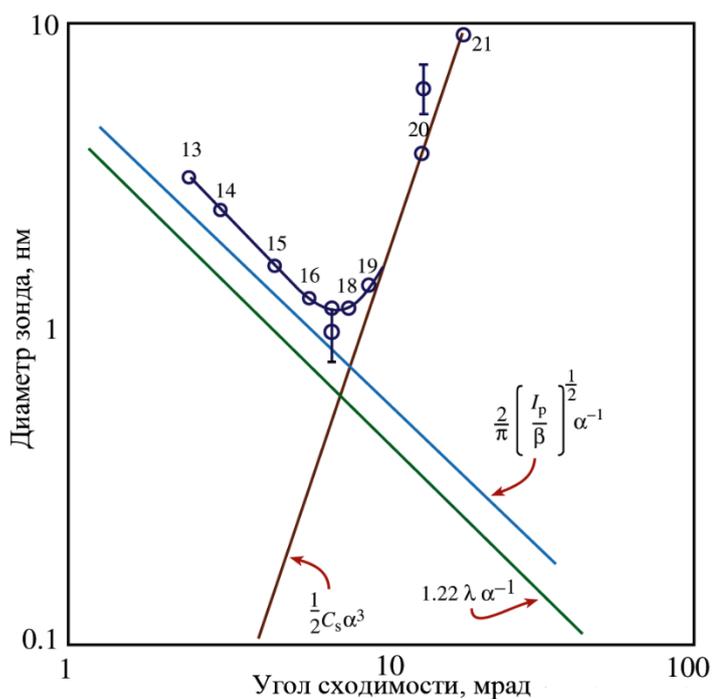


Рисунок 2.13— Расчетные данные зависимости размера зонда от угла сходимости α с учетом вклада погрешностей оптической системы микроскопа. Расчет проводился для источника с полевой эмиссией, ток зонда $I_p=0,85 \times 10^{-8}$ А. Точками 17 и 20 обозначены экспериментально полученные размеры зонда при настройке первой конденсорной линзы, соответствующие минимальному и максимальному значению. Минимальный размер зонда составлял ~ 1 нм при $\alpha < 10$ мрад [110].

Следующим важным параметром, влияющим на эффективность сбора электронов, является приемный угол спектрометра β . Угол сбора β зависит от типа микроскопа и определяется расстоянием от плоскости экрана до плоскости входной апертуры спектрометра, диаметром апертуры, а также используемой длиной камеры. Для выбора оптимального угла β с учетом всех характеристик прибора можно воспользоваться зависимостью угла β от длины камеры микроскопа. На рисунке 2.14 приведена расчетная кривая зависимости угла сбора детектора GIF – 2001 от длины камеры микроскопа Titan 80 – 300 для разных значений входной апертуры спектрометра. Согласно рисунку 2.14 эффективная регистрация всех электронов, претерпевших неупругое рассеяние, обеспечивается при малых длинах камеры. В настоящей работе регистрация спектров характеристических потерь энергии электронов в области больших потерь была произведена при входной апертуре спектрометра 3 мм, длине камеры 60 мм, при этом угол β составил 14,82 мрад.

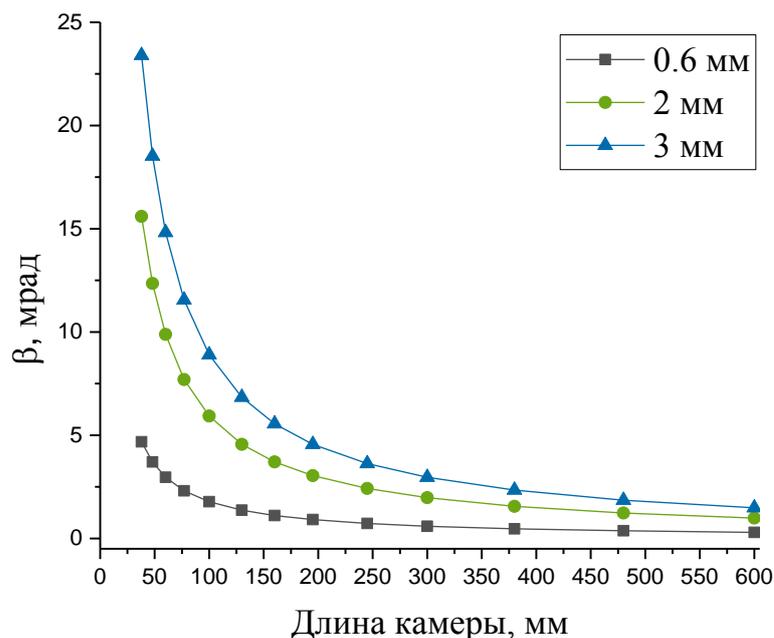


Рисунок 2.14 — Расчетная зависимость приемного угла спектрометра GIF – 2001 фирмы Gatan от длины камеры просвечивающего электронного микроскопа Titan 80 – 300 (FEI) для различных значений диаметра входной апертуры спектрометра.

Угол β выбирают, руководствуясь соотношением:

$$\beta = 3\theta_E + \alpha, \quad (2.13)$$

где $\theta_E = \frac{\Delta E}{2E_0}$ — характеристический угол рассеяния, определяемый соотношением энергии соответствующего края ионизации к удвоенной энергии первичного пучка, α — угол сходимости.

Кроме того, при съемке спектров ХПЭЭ необходимым условием является выставление оси зоны образца в случае, если используется монокристаллическая подложка, что обеспечивает условие перпендикулярности поперечного среза образца к падающему пучку.

2.5.2.2 Структура спектров характеристических потерь энергии электронов и возможности применения метода СХПЭЭ

Обзорный спектр характеристических потерь энергии электронов представлен на рисунке 2.15 и состоит из трех основных областей:

1. Пик нулевых потерь – самая интенсивная часть спектра, имеющая ширину несколько электрон-вольт (2-10eV) и обусловленная упругими взаимодействиями ускоренных электронов пучка с атомами образца. Кроме электронов, претерпевших упругое рассеяние, в пик нулевых

потерь дают вклад электроны, возбуждающие фоновые колебания, для которых потери энергии меньше, чем экспериментальное энергетическое разрешение.

2. Пик плазменных потерь – возникает вследствие взаимодействия электронов пучка со слабосвязанными электронами проводимости валентной зоны. Неупругое рассеяние на электронах внешней оболочки характеризуется пиком (или несколькими пиками, в случае толстого образца $t > 0.8\lambda$, где λ – длина свободного пробега неупругого рассеяния электронов в веществе) в энергетическом диапазоне от 4 – 40 эВ [116].

3. Область характеристических потерь – ширина от 50 до 2000 эВ. Энергии, при которых происходят резкие скачки потерь энергии, называются краями поглощения и соответствуют возбуждению внутренних электронных оболочек. Положение краев поглощения сдвигается в область больших энергий при возрастании заряда ядра Z . Также необходимо учитывать, что позиции краев поглощения в области больших потерь энергии определяются химическим состоянием поглощающего атома и могут отличаться на величину химического сдвига ~ 6 эВ. Данная часть спектра содержит информацию о химическом составе образцов, которая в свою очередь может быть определена методом относительных концентраций. Кроме того, область характеристических потерь включает в себя тонкую структуру спектров: предкраевую область потерь энергии электронов (ELNES) и дальнюю тонкую структуру спектра потерь энергии электронов.

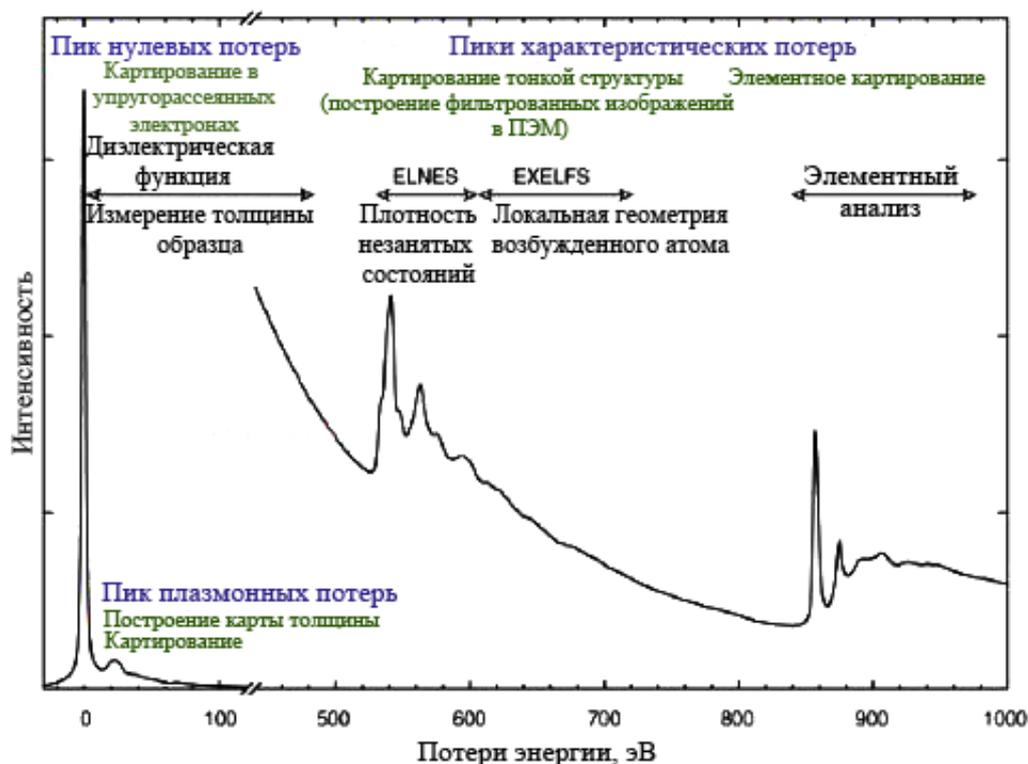


Рисунок 2.15 — Обзорный спектр характеристических потерь энергии электронов. Возможности метода спектроскопии энергетических потерь электронов

Область применения спектроскопии характеристических потерь энергии электронов охватывает широкий класс задач, связанных с количественным анализом химического состава материалов; изучением структурных составляющих веществ, в том числе определение ближайшего окружения атомов с заданным Z , типа химических связей атомов, плотности состояний на уровне Ферми и концентрации свободных электронов, а также построение карт распределения химических элементов и определение толщины образца. В рамках данной работы рассмотрим методику определения толщины образца, плотности свободных электронов на уровне Ферми и количественный анализ химического состава образцов.

2.5.2.3 Количественная обработка спектров ХПЭЭ

2.5.2.3.1 Определение толщины образца

Методика измерения толщин образцов с помощью аналитической просвечивающей электронной микроскопии была разработана Р. Ф. Эгертоном в 1986 году. Метод основан на измерении отношения интенсивностей упруго рассеянных электронов к общему числу электронов, претерпевших упругое и неупругое взаимодействие в области малых потерь электронов с энергией до 50 эВ, и умноженное на среднюю длину свободного пробега неупругого рассеяния электронов в веществе тестируемого материала, и задается следующим уравнением:

$$t = \lambda \times \ln \frac{I_t}{I_0} \quad (2.14)$$

Средняя длина свободного пробега может быть выражена следующим уравнением:

$$\lambda = \frac{106FE_0}{E_m \ln(2\beta E_0/E_m)}, \quad (2.15)$$

где λ – средняя длина свободного пробега в нм, F – релятивистский поправочный коэффициент равный:

$$F = \frac{1 + \left(\frac{E_0}{1022}\right)}{\left(1 + \left(\frac{E_0}{511}\right)\right)^2}; \quad (2.16)$$

E_0 – энергия падающего пучка в кэВ, β – половинный угол сбора спектрометра в мрад, E_m – среднее значение потерь энергии в эВ, величина которой зависит от атомного номера Z исследуемого материала и может быть представлена, как $E_m = E_1 Z^m$, где E_1 и m – константы, определенные экспериментально и равные $E_1 = 7,6$ эВ и $m = 0,36$ [121]. Преимущества измерения толщины методом СХПЭЭ: гибкое пространственное разрешение, т.е. существует возможность определения толщины как области с латеральным размером $\sim 0,14$ нм, так и области латеральным размером несколько микрометров; возможность установления толщины образца как аморфных, так и кристаллических образцах, в отличие от метода аналитической

электронной микроскопии с использованием дифракции в сходящемся пучке, пригодным только для определения толщины образцов с кристаллической структурой; определение толщины осуществляется в режиме «on-line»; точность метода обеспечивается постоянством условий сбора спектра.

2.5.2.3.2 Определение плотности свободных электронов

Для измерения плотности свободных электронов в исходных и облученных образцах производилась съемка спектров энергетических потерь электронов в области малых потерь до 50 эВ. Спектры регистрировали с помощью электронного микроскопа «Titan 80-300», оборудованного спектрометром энергетических потерь электронов «GIF-2001» в режиме ПРЭМ при ускоряющем напряжении 200 кВ с энергетическим разрешением спектрометра 0.05 эВ/канал. Спектры СХПЭЭ, представленные в данной работе, были сняты для исходных и облученных пленок по всей толщине пленки (5 нм) с шагом 0.5 нм и временем регистрации спектра в одной точке 2 с [122].

Суть метода СХПЭЭ заключалась в анализе спектра неупруго-рассеянных электронов. Для исследования изменения электронной плотности использовалась область спектра, отвечающая коллективному возбуждению электронов проводимости (в случае металлов) и валентных электронов (в случае полупроводников и диэлектриков) или иначе, плазмонные колебания, характерный диапазон потерь энергий для которых составляет менее 30 эВ.

Одним из подходов количественного описания процессов возбуждения плазмонных колебаний является использование дифференциального поперечного сечения неупругого рассеяния (см. формула (2.8), где $\frac{1}{E} \frac{df}{dE} = \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right]$) и комплексной диэлектрической функции отклика $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, определяемой электрическим смещением падающего электрона, обусловленным плотностью заряда и результирующим электрическим полем [123]:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} = \frac{1}{\pi^2 a_0^2 c^2} \cdot \frac{1}{q^2} \cdot \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon} \right], \quad (2.17)$$

где $\text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon} \right] = \frac{\varepsilon_2}{|\varepsilon|^2} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$ – мнимая часть функции потерь энергии $\left[-\frac{1}{\varepsilon} \right]$, a_0 – радиус Бора, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ – вектор рассеяния.

В случае, когда учтены эффекты многократного рассеяния путем применения метода деконволюции спектра, функция потерь энергии однократного рассеяния $S(E)$, может быть представлена в виде:

$$S(E) = \frac{I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon} \right] \ln \left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 \right], \quad (2.18)$$

где t – толщина образца, v – скорость падающих электронов, m_0 – масса покоя электрона, β – половина приемного угла спектрометра, θ_E – характеристический угол рассеяния для данного значения потери энергии E [116].

Для дальнейшего анализа оптических свойств электронной системы исследуемых образцов, а именно ϵ_1 и ϵ_2 , применяют преобразование Крамерса – Кронига, которое дает энергетическую зависимость поляризуемости (ϵ_1) и меры поглощения (ϵ_2) электронной системы. Резонансному пику функции энергетических потерь соответствует значение ϵ_1 близкое к нулю.

В рамках модели Друде, когда свободный электрон возбуждается падающим, соответствующую энергию плазмонов можно представить в виде [110]:

$$E_p = \frac{h}{2\pi} \omega_p = \frac{h}{2\pi} \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

где h – постоянная Планка, n_e – плотность свободных электронов, e – заряд электрона, m – масса электрона. Таким образом, электронные и оптические характеристики исследуемых образцов могут быть получены с помощью локального анализа в рамках ПРЭМ микроскопии и анализа спектров энергетических потерь электронов.

2.5.2.3.3 Метод абсолютных и относительных концентраций

Количественный анализ методом СХПЭЭ заключается в анализе спектра краев поглощения электронов остовных уровней для данного химического элемента, где пороговая энергия возбуждения внутренних оболочек соответствует разности между энергией внутренней оболочки и энергии Ферми. Интенсивность потерь энергии на остовой оболочке I_A для элемента А можно выразить следующим образом:

$$I_A = n_A \cdot t \cdot \sigma_A(\beta, \Delta E, E_0) \cdot I_T \quad (2.20),$$

где n_A – число атомов элемента А в единице объема образца толщиной t , $\sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)$ – парциальное сечение рассеяния элемента А для данного приемного угла спектрометра β , ΔE – энергетическое окно, E_0 – первичная энергия электрона, I_T – интенсивность падающего электронного пучка. Абсолютное значение концентрации химического элемента с использованием спектроскопии энергетических потерь электронов определяется выражением:

$$n_A = \frac{I_A}{I_T} \cdot \frac{1}{t \cdot \sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)} \quad (2.21)$$

Для количественного анализа распределения элементов по глубине исходных и облученных пленок при различных дозах в данной работе использовался метод спектроскопии характеристических потерь электронов в режиме ПРЭМ. Методы СХПЭЭ, применяемые на образцах поперечных срезов, позволили получить профили распределения элементов по всей глубине пленки методом относительных концентраций:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A(\beta, \Delta)}{I_B(\beta, \Delta)} \cdot \frac{\sigma_B(\beta, \Delta)}{\sigma_A(\beta, \Delta)} \quad (2.22),$$

где I_A , I_B – интегральные интенсивности пиков под кривыми поглощения после вычитания фона, а σ_A и σ_B – сечение процессов неупругого рассеяния атомов А и В для данного угла сбора спектрометра β [110].

Вычитание фона является основным этапом обработки спектров, так как при ошибочном проведении линии фона данные количественного анализа могут быть сильно искажены. Интенсивность фоновой составляющей спектров характеристических потерь ниже края поглощения описывают экспоненциальной функцией вида:

$$I = AE^{-r} \quad (2.23),$$

где I – интенсивность канала, соответствующей потерям энергии E , A , r – константы, зависящие от энергии потерь E . Типичные значения для r лежат в интервале от 2 до 5, значения A при этом сильно варьируются. Ширина энергетического окна δ , в котором производится вычитание фоновой составляющей, удовлетворяет двум условиям:

1. во-первых, δ должна превышать по величине энергии не меньше 10 энергетических каналов;
2. во-вторых, значение δ не должно быть больше 30% от E , где E – край поглощения для данного химического элемента.

2.6 Разработка методики экспериментального определения величины энергии активации радиационно-стимулированной диффузии под действием ионного облучения

Использование методов селективного изменения атомного состава тонкопленочных материалов под действием ионного облучения для создания различных пространственных конфигураций функциональных наноразмерных элементов требует проведения расчетов протекания данных процессов с учетом конкретной конфигурации расположения создаваемых элементов относительно стоков для выбитых атомов и пространственного распределения скорости набора дозы облучения.

Проведение таких расчетов может быть выполнено численными методами с использованием соответствующих уравнений, описывающих протекание процессов селективного изменения атомного состава под действием облучения. Например, для описания протекания процесса селективного удаления атомов (СУА) под действием протонного облучения используется модель, предложенная в [100]:

$$D \frac{d^2c}{dz^2} + G(z)F - \frac{c}{T_0} = 0, \quad (2.24)$$

где концентрация выбитых атомов $c(z)$ в квазистационарном приближении ($dc/dt=0$) зависит от функции генерации выбитых атомов $G(z)$, фактора обратного захвата c/T_0 и диффузии выбитых

атомов на поверхность подложки, где происходит образование летучих молекул из выбитых атомов и их испарение в вакуум.

С точки зрения реализации требуемого фазового превращения, например, восстановления чистого металла из исходной фазы оксида, для чего важно удалить все атомы кислорода, в уравнении (2.24) скорость протекания процесса определяет первый член $D \cdot d^2c/dt^2$, описывающий выход выбитых атомов на стоки, в данном случае, поверхность образца, при условии, что фактор обратного захвата не слишком сильно мешает этому процессу. Как было показано в [101], фактор обратного захвата слабо проявляется для металлов с малой химической активностью (Cu, Co, Fe, Ni, Вi и др.), поэтому для оксидов данных материалов применимо обозначенное выше допущение. Функция генерации выбитых атомов $G(z)$ рассчитывается либо теоретически, либо с использованием программ моделирования распространения ионов в твердом теле, например, кода SRIM [24,27].

Таким образом, для расчета процесса восстановления материалов с малой химической активностью с использованием данной модели, необходимо экспериментально определить величину эффективного коэффициента диффузии в первом члене уравнения (2.24).

Как хорошо известно, коэффициент диффузии зависит от температуры по экспоненциальному закону [38]:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (2.25)$$

Для экспериментального определения коэффициента диффузии и энергии активации диффузии E_a используются различные методы, включающие распределение радиоактивной примеси, внедренных меток из соответствующих материалов и т.п. [124]. Суть методик определения самого коэффициента диффузии заключается в экспериментальном определении профиля концентрации радиоактивной примеси, например, по глубине мишени после предварительного равномерного нанесения и выдержки при постоянной температуре [124]. Энергию активации диффузии определяют с использованием зависимости коэффициента диффузии от температуры (2.25) [124].

В настоящей работе предлагается следующая методика определения энергии активации диффузии выбитых атомов на стоки E_a и коэффициента диффузии D_0 .

Как было впервые экспериментально показано для процесса селективного удаления атомов кислорода из оксидов металлов характерен немонотонный характер степени восстановления по глубине мишени, повторяющий профиль дефектообразования в кислородной подсистеме оксида при протонном облучении (например, см. Главу 3, п. 3.1, 3.5—восстановление Co_3O_4 и WO_3). Полученные в Главе 3 данные свидетельствуют о том, что восстановление металла из оксида происходит раньше всего на глубине, соответствующей

максимуму концентрации дефектов, что подтверждают радиационную природу процесса селективного удаления атомов.

2.6.1 Определение энергии активации диффузии

Очевидно, что для реализации полного восстановления выбитые атомы кислорода должны диффундировать, в соответствии с уравнением (2.24), из этой зоны до поверхности материала, которая является для них стоком. Поскольку глубина залегания зоны максимальных повреждений L зависит от энергии падающих ионов и типа материалов и не зависит от температуры облучения, она постоянна при проведении процессов селективного удаления атомов при постоянной плотности ионного тока. Поскольку диффузионная длина связана с коэффициентом диффузии соотношением [124]:

$$L = \sqrt{D(T) \cdot t(T)}, \quad (2.26)$$

отношение минимальных времен облучения $t(T)$, достаточных для восстановления металла на данной глубине, равно обратному отношению коэффициентов диффузии $D(T)$:

$$\frac{t(T_2)}{t(T_1)} = \frac{D(T_1)}{D(T_2)}. \quad (2.27)$$

С учетом соотношения (2.25) удобно взять логарифм от выражения (2.27). В результате получаем:

$$\ln \left(\frac{t(T_2)}{t(T_1)} \right) = \frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T_2} - \frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T_1}. \quad (2.28)$$

Для определения энергии активации диффузии E_a удобно строить график (2.28) логарифма отношения минимальных времен восстановления от координаты ($1/T$). Тогда экспериментальные точки должны соответствовать линейной зависимости, что доказывает правомерность выбора диффузионной модели для описания процесса удаления атомов в ходе реализации процесса СУА, а тангенс угла наклона полученной прямой должен составлять (E_a/k), что дает возможность непосредственно измерить энергию активации диффузии E_a .

Численное значение экспериментально измеренной энергии активации диффузии E_a позволяет судить о механизме диффузии (межузельной или вакансионной), поскольку известно, что данные механизмы характеризуются сильно отличающимися значениями энергии активации диффузии [124].

2.6.2 Определение эффективного коэффициента диффузии

Если известно или экспериментально определено значение энергии активации диффузии E_a , то соотношение (2.26) позволяет определить величину предэкспоненциального множителя D_0 в уравнении (2.25).

Для этого необходимо зафиксировать глубину мишени, на которой в первую очередь происходит изучаемое фазовое превращение L , а также минимальное время реализации превращения t на данной глубине при заданной температуре T . Величина предэкспоненциального множителя D_0 в уравнении (2.25) определяется выражением:

$$D_0 = \frac{L^2}{t} \cdot e^{\frac{E_a}{kT}}. \quad (2.29)$$

Наиболее перспективным методом для определения глубины восстановления является изучение поперечных срезов образцов аналитическими методами просвечивающей электронной микроскопии, а также спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ) в режиме трансмиссионного сканирования (ПРЭМ). Это обусловлено тем, что, в отличие от других методик, в первую очередь РФЭС анализа, микроскопия поперечных срезов в режиме ПРЭМ позволяет получать информацию об изменении атомного состава по глубине мишени с разрешением, соответствующим долям нанометра.

РФЭС анализ усредняет данные по глубине выхода фотоэлектронов из материала мишени, которая, в ряде случаев, может достигать 15-20 нм, в связи с чем, например, немонотонность восстановления на глубине 8-10 нм не проявляется на распределениях, полученных по РФЭС спектрам. Далее, применение послойного ионного травления для построения распределения вглубь образца при РФЭС анализе еще более затрудняет выявление неоднородностей по глубине из-за неравномерного профиля травления по поверхности образца.

Изготовление поперечных срезов образцов для изучения протекания превращения под действием ионного облучения по глубине мишени может быть выполнено с использованием установки со сфокусированным ионным пучком (ФИП) или традиционными методами (ионное травление, скол и т.п.).

2.7 Заключение по главе

Показано, что для полноценного экспериментального исследования протекания процессов радиационно-индуцированного изменения состава и свойств по глубине тонких пленок различных материалов наиболее информативным является применение аналитических методов просвечивающей электронной микроскопии в режиме ПРЭМ с применением методов анализа спектров энергетических потерь электронов (СХПЭЭ) на образцах поперечных срезов, изготовленных традиционными методами или с использованием установки со сфокусированным ионным пучком (ФИП). В связи с этим, в работе установлены оптимальные условия съемки спектров ХПЭЭ на образцах поперечных срезов, позволяющие наиболее точно проводить анализ изменения химического состава по глубине пленок после облучения низкоэнергетическими ионными пучками.

Кроме того, для практического использования методов радиационной технологии, в том числе для разработки функциональных устройств различной конфигурации, необходимым является проведение расчетов численными методами в соответствии с уравнениями, описывающими протекание процессов селективного изменения атомного состава под действием облучения, в связи с этим в работе была разработана методика экспериментального определения энергии активации радиационно-стимулированной диффузии и эффективного коэффициента диффузии. Также следует отметить, что экспериментальное определение значения энергии активации позволяет определять механизм (вакансионный или межузельный) протекания радиационно-стимулированной диффузии.

Глава 3. Усовершенствование модели процесса радиационно-индуцированного восстановления металлов из оксидов под действием ионного облучения

Как отмечалось выше, процесс селективного удаления атомов, в соответствии развитой авторами моделью [2], в своей основе содержит выбивание удаляемых атомов из узлов кристаллической решетки, после чего начинается процесс их диффузии на стоки (в первую очередь, внешнюю поверхность мишени) и полное последующее удаление из материала за счет испарения в вакуум. Однако, до настоящего момента не было изучено как восстановление материала под действием облучения (процесс СУА) протекает на разной глубине от поверхности.

В данной работе впервые выполнены эксперименты по изучению профиля восстановления оксидов металлов по глубине мишени аналитическими методами просвечивающей электронной микроскопии.

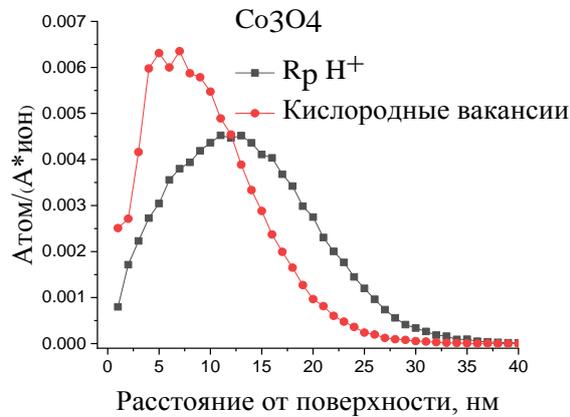
Для этой цели были проведены эксперименты по облучению оксидов металлов (Co_3O_4 , WO_3 и CuO см. Главу 2, п.2.1) протонами с энергией 1 кэВ на установке «Сорга Cube» (см. Главу 2 п.2.3), после чего были изготовлены образцы поперечных срезов методом ФИП (см. Главу 2.4). Образцы поперечных срезов изучались методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (см. Главу 2 п. 2.5.1) для определения фазового состава по глубине мишени, спектроскопии энергетических потерь электронов в режиме ПРЭМ (см. Главу 2 п. 2.5.2) для построения профиля распределения химических элементов по глубине. Для случая восстановления оксида меди, профили распределения химических элементов по глубине были получены традиционным методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) путем травления поверхности ионами аргона.

3.1 Восстановление оксида кобальта под действием протонного облучения

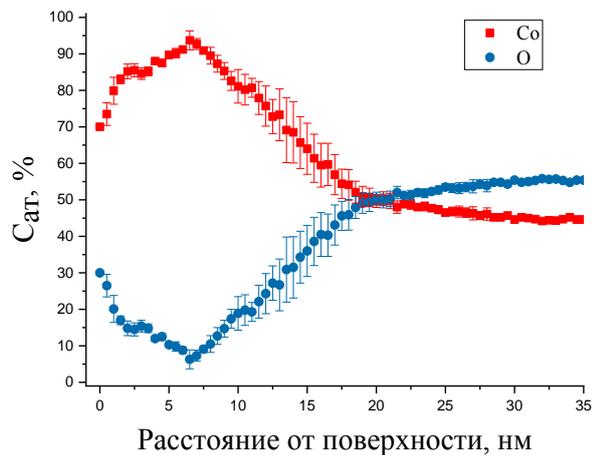
В результате проведенных в работе экспериментальных исследований, было впервые показано, что процесс селективного удаления атомов кислорода из предельного оксида кобальта под действием протонного облучения характеризуется немонотонной зависимостью восстановления по глубине мишени [125].

На рисунке 3.1 а показаны расчетные распределения количества вакансий по глубине мишени при протонном облучении ($E=1$ кэВ) предельного оксида кобальта Co_3O_4 , а также экспериментальные профили концентрации атомов кобальта и кислорода при дозе $1.19 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и температуре облучения $T_{\text{обл.}}=415 \text{ К}$. Как видно из рисунка 3.1, максимальная степень восстановления кобальта имеет место на глубине, соответствующей зоне максимального дефектообразования, что еще раз доказывает радиационную природу процесса селективного

удаления атомов (СУА) и жестко разграничивает СУА и процессы селективного распыления, имеющие место на поверхности материала и обусловленные различиями коэффициентов физического распыления для разного типа атомов.



(a)

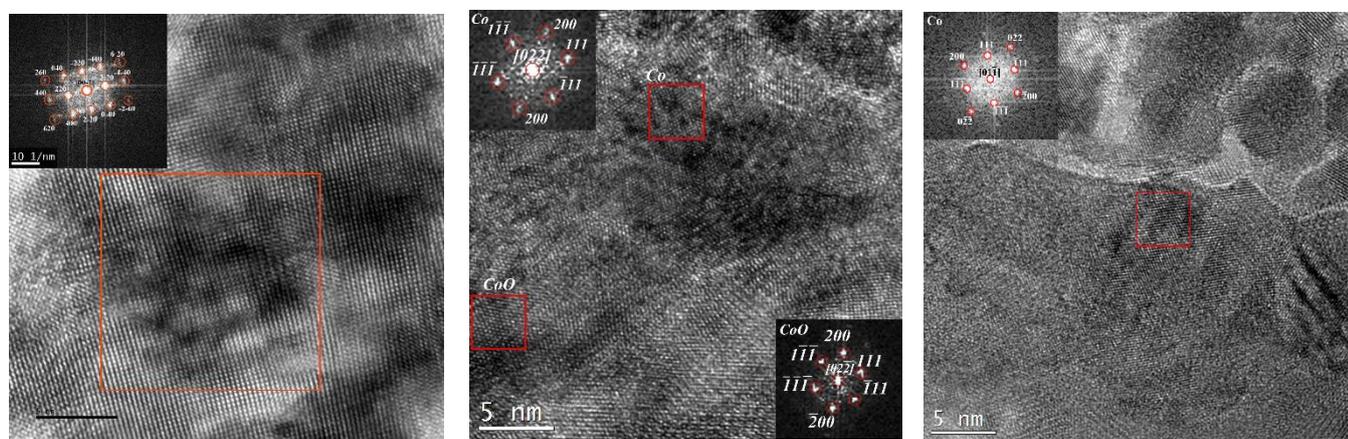


(б)

Рисунок 3.1— (а) Расчетное распределение концентрации вакансий по глубине мишени [24] и (б) экспериментальное распределение концентрации атомов кобальта и кислорода по глубине при облучении Co₃O₄ протонами с энергией 1 кэВ при дозе $1.19 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и температуре облучения $T_{\text{обл.}}=415 \text{ К}$.

Поскольку у кобальта имеется устойчивый промежуточный монооксид CoO, а при восстановлении кобальта под действием протонного облучения концентрация кислорода изменяется плавным образом от 57 ат.% (Co₃O₄) до нуля (Co), следует ожидать фазовый переход Co₃O₄→CoO в областях, разделяющих зону полного восстановления кобальта и исходного предельного оксида. Соответствующие области частичного восстановления с концентрацией кислорода ~50 ат.% имеют значительную протяженность по глубине (см. рисунок 3.1 б).

Для изучения протекания фазового перехода по глубине мишени, в работе был выполнен фазовый анализ картин высокого разрешения с использованием преобразования Фурье от изображений наноразмерных зерен (см. рисунок 3.2). Фазовый состав исходного оксида кобальта соответствует фазе Co_3O_4 кубической системы (Fd-3m) с параметрами ячейки $a=0.8084$ нм, (рисунок 3.2 а). После облучения при температуре 373 К и дозе $0.9 \cdot 10^{18}$ см^{-2} фазовый состав различных зерен пленок оксида кобальта соответствует фазам CoO кубической системы (F-43m) с параметрами ячейки $a=0.4544$ нм и Co кубической системы (Fm-3m) с параметрами ячейки $a=0.3545$ нм (рисунок 3.2 б). При повышении температуры облучения до $T=415$ К фазовый состав зерен соответствует металлическому Co кубической системы (Fm-3m) с параметрами ячейки $a=0.3545$ нм (рисунок 3.2 в).



(а)

(б)

(в)

Рисунок 3.2— ПЭМ изображение высокого разрешения поперечного среза образца оксида кобальта в исходном состоянии и облученного протонами с энергией 1 кэВ в диапазоне доз $(3.75-22.5) \cdot 10^{18}$ см^{-2} при температурах (293 – 493) К. Расшифровка картин преобразования Фурье от области исходного оксида — Co_3O_4 (а), промежуточного монооксида — CoO в окружении восстановленного Co при $T=373$ К и дозе $0.9 \cdot 10^{18}$ см^{-2} (б) и восстановленного кобальта — Co при $T=415$ К и дозе $1.1 \cdot 10^{18}$ см^{-2} (в).

Как видно из рисунка 3.2, фазовый переход $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ имеет место в областях, непосредственно контактирующих со слоем полного восстановления кобальта. Этот факт имеет огромное стратегическое значение при использовании радиационной САА технологии для формирования магнитной нанопаттернированной среды, поскольку антиферромагнитные свойства монооксида кобальта CoO стабилизируют состояние намагниченности наноразмерного магнитного бита, что особенно важно при малом размере битов при большой плотности записи. Этот эффект имеет место из-за хорошо известного явления связывания магнитного поля ферромагнитного бита и антиферромагнитного окружения.

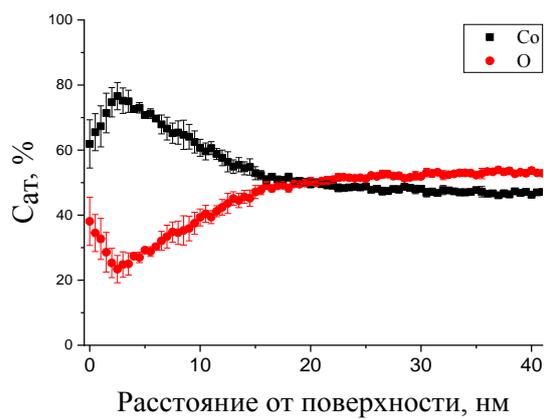
3.2 Зависимость скорости радиационно-индуцированного восстановления кобальта от температуры облучения

Как было показано ранее [2], скорость протекания процесса СУА зависит от температуры облучения. Чем больше температура облучения, тем быстрее выбитые атомы выходят из зоны облучения на поверхность за счет радиационно-стимулированной диффузии. Это было продемонстрировано на примере восстановления оксида кобальта под действием протонного облучения. Однако, данные работы [2] были получены с использованием планарных измерений электрической проводимости на образцах, площадь контактов которых была макроскопической. Это приводило к тому, что электрическое сопротивление образцов было чрезвычайно чувствительно к возникновению сколь угодно тонкого проводящего слоя на любой глубине тонкой пленки—мишени. Как указывается в [2], измерения с использованием таких образцов позволяет только качественно оценить скорость восстановления и продемонстрировать зависимость скорости восстановления от температуры облучения.

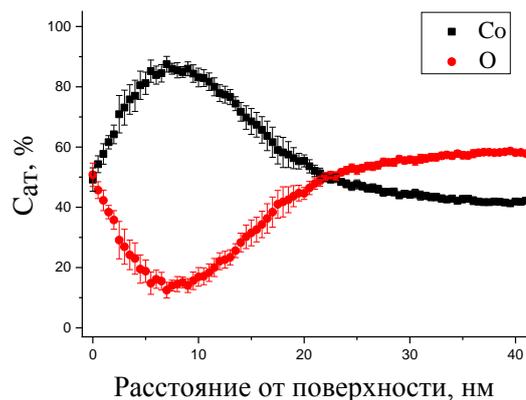
Количественные измерения степени восстановления и ее зависимости от температуры облучения возможны только с использованием анализа поперечных срезов облученных образцов аналитическими методами просвечивающей электронной микроскопии.

В данной работе впервые выполнен комплексный анализ протекания процесса восстановления кобальта из оксида по глубине мишени с привлечением количественного анализа распределения концентрации химических элементов методом спектроскопии энергетических потерь электронов (СХПЭЭ) и высокоразрешающей светлопольной электронной микроскопии.

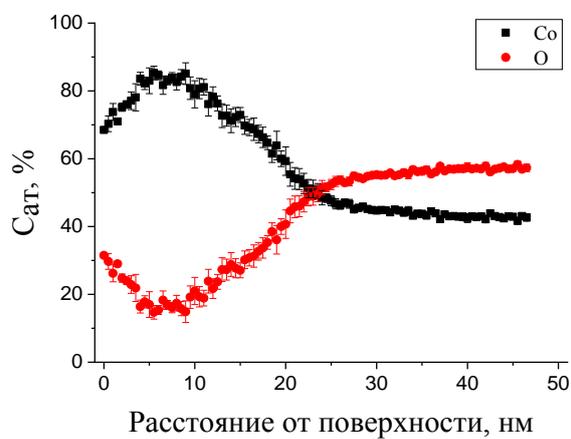
На рисунках 3.3—3.7 представлены экспериментально полученные распределения концентраций атомов кобальта и кислорода по глубине мишени при различных дозах облучения исходного предельного оксида кобальта Co_3O_4 протонами с энергией $E=1$ кэВ при различных температурах. Как следует из анализа рисунков 3.3—3.7, восстановление кобальта начинается на глубине, соответствующей зоне максимальной концентрации вакансий, а затем, по мере увеличения дозы облучения, зона полного восстановления расширяется за счет выхода выбитых атомов кислорода на поверхность с больших глубин. Как ясно из рисунков 3.3—3.7, ранее наблюдаемый сильно затянутый задний фронт восстановления кобальта на дозовых зависимостях электрического сопротивления (см. рисунок 1 [2]) обусловлен именно медленным выходом выбитых атомов кислорода из глубины пленки, в то время как резкий спад электросопротивления до уровня сотен ом обусловлен хорошей электрической проводимостью тонкого восстановленного слоя на глубине, соответствующей зоне максимальной концентрации вакансий.



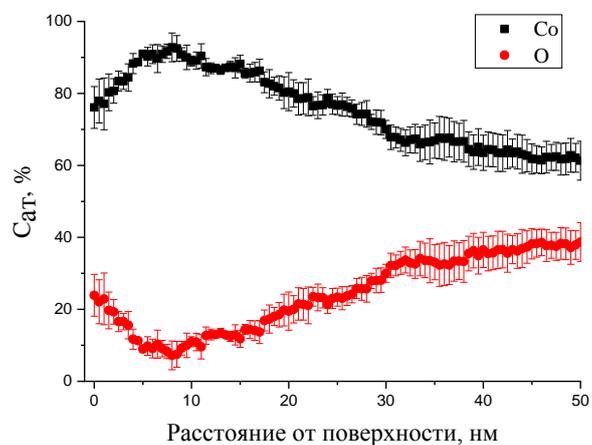
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.3 — Распределение концентрации атомов кобальта и кислорода по глубине мишени при дозах: (а) – $1.88 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (б) – $3.75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (в) – $5.62 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (г) – $2.25 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Температура облучения $T_{\text{обл.}} = 293 \text{ К}$

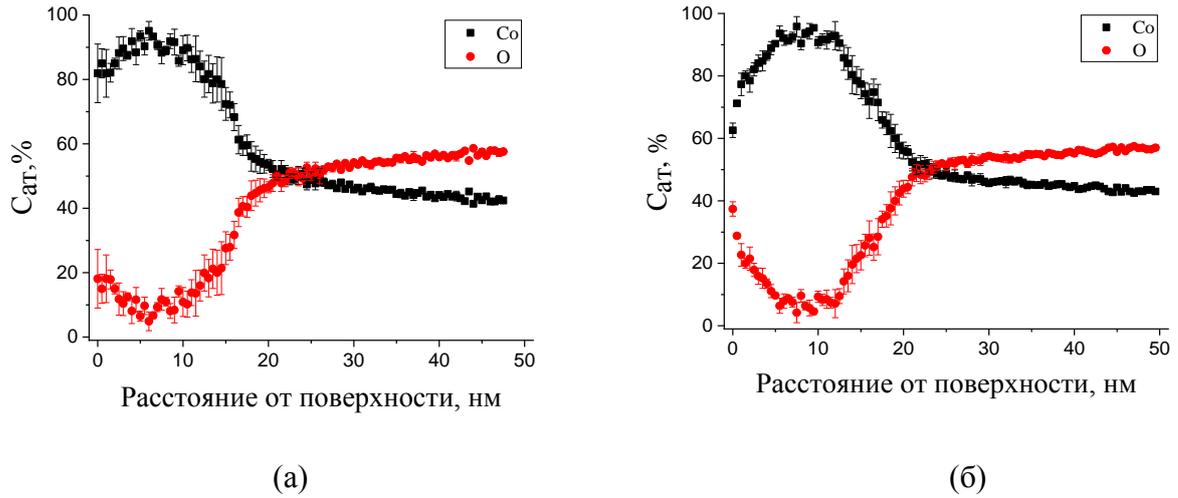


Рисунок 3.4— Распределение концентрации атомов кобальта и кислорода по глубине мишени при дозах: (а)— $5.25 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (б)— $6.28 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Температура облучения $T_{\text{обл.}}=331 \text{ К}$

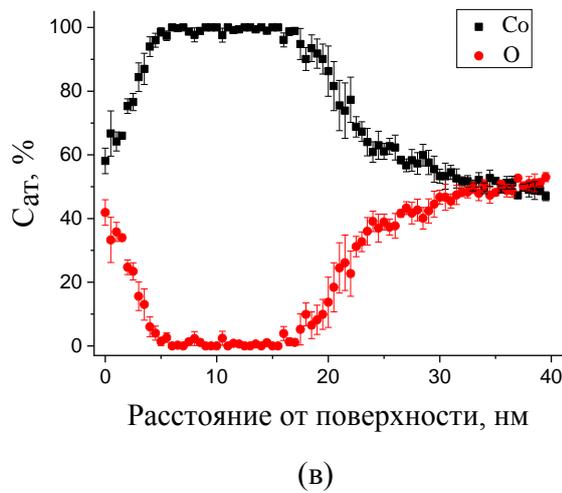
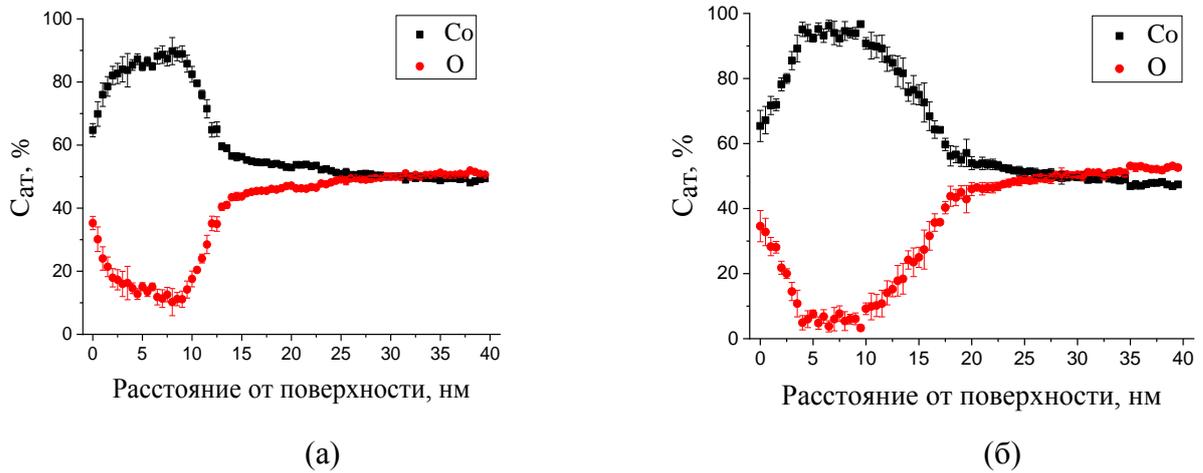
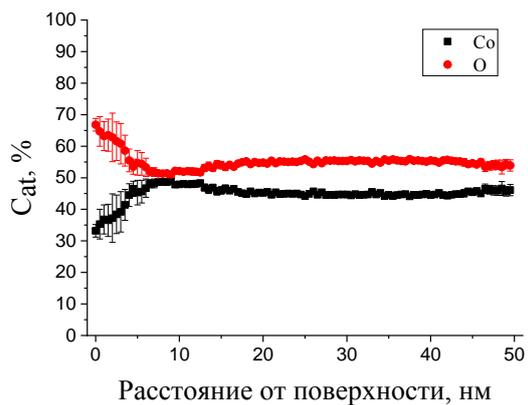
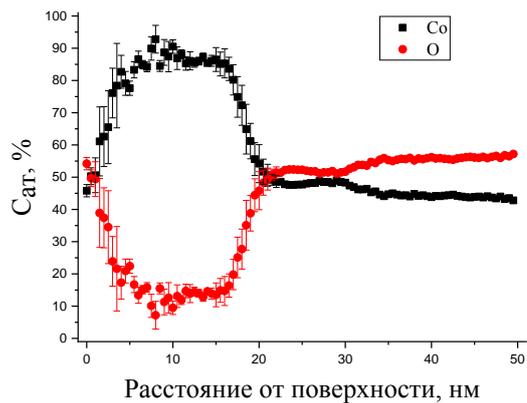


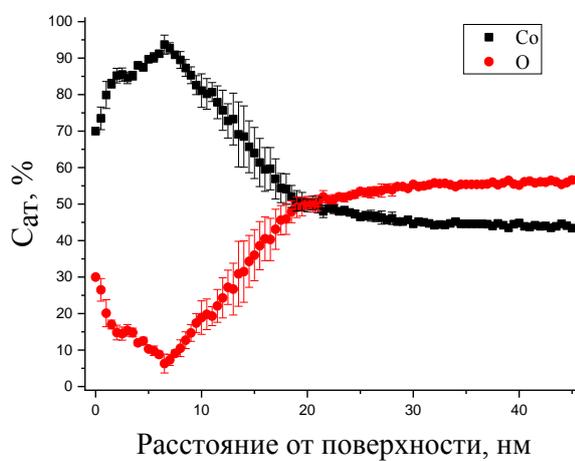
Рисунок 3.5— Распределение концентрации атомов кобальта и кислорода по глубине мишени при дозах: (а)— $0.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (б)— $1.88 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (в)— $3.75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Температура облучения $T_{\text{обл.}}=373 \text{ К}$



(a)

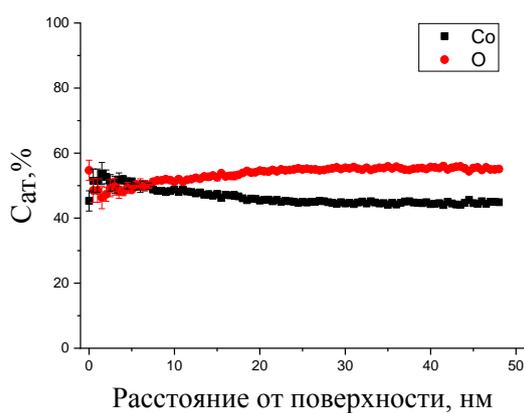


(б)

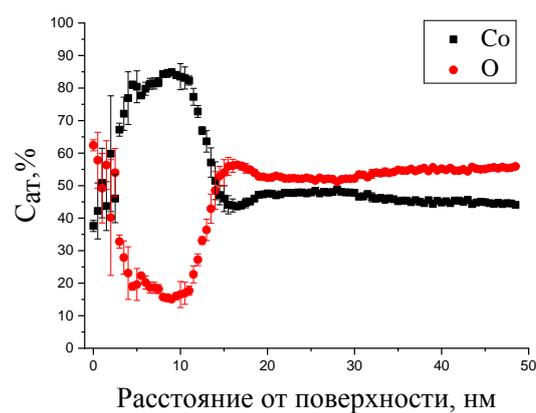


(в)

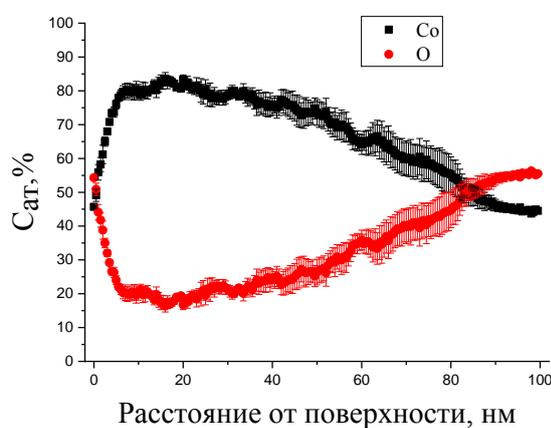
Рисунок 3.6— Распределение концентрации атомов кобальта и кислорода по глубине мишени при дозах: (а)— $0.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (б)— $1.06 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (в)— $1.19 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Температура облучения $T_{\text{обл.}}=415 \text{ К}$



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.7— Распределение концентрации атомов кобальта и кислорода по глубине мишени при дозах: (а)— $0.19 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (б)— $0.37 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (в)— $0.94 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Температура облучения $T_{\text{обл.}}=493 \text{ К}$

Такое объяснение вида наблюдаемых ранее дозовых зависимостей восстановления тонкопленочных материалов под действием протонного облучения получила прямое экспериментальное подтверждение впервые в данной работе.

Использованный метод анализа распределения элементов по глубине пленки с применением аналитических методов просвечивающей электронной микроскопии позволил впервые достаточно точно определить минимальные дозы, при которых имеет место полное восстановление кобальта на определенном расстоянии от поверхности, что сделало возможным выполнить экспериментальную оценку величины энергии активации радиационно-стимулированной диффузии, представленную в следующем разделе, для развития кинетической модели протекания процесса СУА под действием протонного облучения.

3.3 Кинетическая модель процесса селективного удаления атомов

Как было показано ранее [100], основным механизмом, определяющим радиационно-индуцированное восстановление оксидов, является радиационно-стимулированная диффузия выбитых атомов кислорода на внешнюю поверхность или на другие стоки, откуда они удаляются в вакуум. Кинетическое уравнение (2.24), полученное в [100], показывает, что после образования выбитых атомов под действием облучения они начинают диффундировать к поверхности, частично аннигилируя с вакансиями, в результате протекания процесса обратного захвата. Скорость восстановления определяется величиной коэффициента диффузии, который также сложным образом зависит от концентрации дефектов, образующихся под действием облучения.

В данной работе впервые экспериментальным образом было выполнено измерение величины коэффициента диффузии, обеспечивающего протекание процесса восстановления оксида кобальта до металлического кобальта в ходе реализации процесса СУА под действием протонного облучения.

Суть использованной методики состояла в следующем. Исходный предельный оксид кобальта Co_3O_4 восстанавливался под действием протонного облучения при различных фиксированных температурах подложки.

Для каждой использованной температуры подложки была построена дозовая зависимость восстановления путем облучения соответствующими дозами, изготовления образцов поперечных срезов с использованием установки со сфокусированным ионным пучком (ФИП), а также построения профилей распределения химических элементов по глубине аналитическими методами просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) по анализу спектров энергетических потерь электронов (СХПЭЭ).

Далее, для каждой использованной температуры облучения, по соответствующей дозовой зависимости находилась минимальная доза облучения, достаточная для полного восстановления кобальта на фиксированном расстоянии по глубине мишени от поверхности образца. В качестве критериального уровня был выбрана величина восстановления, соответствующая содержанию атомов кобальта на уровне 90 ат.% на глубине $L \sim 10$ нм.

Выбор одинакового расстояния L , соответствующего диффузионной длине для выбитых атомов кислорода, для всех температур облучения, позволил экспериментально определить зависимость коэффициента диффузии от температуры облучения.

Как известно, диффузионная длина связана с коэффициентом диффузии (D) и временем диффузии (t) соотношением [124]:

$$L = \sqrt{D(T) \cdot t(T)}, \quad (3.1)$$

где коэффициент диффузии и время диффузии зависят от температуры.

Поскольку длина диффузии выбиралась одинаковой для различных температур облучения,

$$\sqrt{D(T_1) \cdot t(T_1)} = \sqrt{D(T_2) \cdot t(T_2)}, \quad (3.2)$$

отношение времен, необходимых для достижения полного восстановления, обратно пропорционально временам восстановления при соответствующих температурах:

$$\frac{D(T_1)}{D(T_2)} = \frac{t(T_2)}{t(T_1)}. \quad (3.3)$$

Поскольку зависимость коэффициента диффузии от температуры выражается уравнением

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{E_0}{kT}}, \quad (3.4)$$

где E_0 — энергия активации радиационно-стимулированной диффузии.

Отношение коэффициентов диффузии (3.3) может быть записано в виде:

$$\frac{e^{-\frac{E_0}{kT_1}}}{e^{-\frac{E_0}{kT_2}}} = e^{-\frac{E_0}{k}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})} = \frac{t(T_2)}{t(T_1)}. \quad (3.5)$$

Соотношение (3.5) показывает, что натуральный логарифм отношения времен восстановления является линейной функцией от обратной температуры:

$$\ln \frac{t(T_2)}{t(T_1)} = -\frac{E_0}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.6)$$

Соотношение (3.6) может быть использовано для определения энергии активации радиационно-стимулированной диффузии выхода выбитых атомов на поверхность мишени.

Для этой цели в работе была построена зависимость (3.6) для различных температур облучения и проведена экспериментальная оценка величины энергии активации диффузии E_0 .

На рисунке 3.8 представлена полученная экспериментально зависимость (3.6) для радиационно-индуцированного (СУА) восстановления металлического кобальта из оксида Co_3O_4 . В основу данных, построенных на рисунке 3.8, легли дозовые зависимости восстановления оксида по глубине мишени, представленные в разделах 3.1 и 3.2. Погрешности определения минимальной дозы облучения, необходимой для полного восстановления кобальта на данной глубине определялись шагом изменения дозы при проведении экспериментов по облучению, а погрешность измерения температуры определялась измеряемыми колебаниями температуры рабочего стола, сопровождавшими набор дозы ионного облучения.

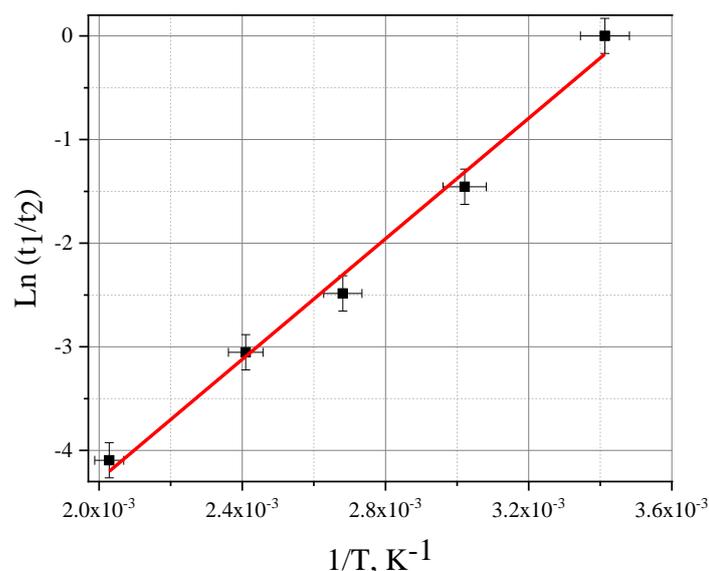


Рисунок 3.8 — Зависимость натурального логарифма отношения времен облучения при восстановлении кобальта из оксида методом СУА от обратной температуры облучения.

Данные, полученные в работе из рисунка 3.8, позволили экспериментально определить величину энергии активации радиационно-стимулированной диффузии выбитых атомов на поверхность подложки, которая составила $E_A = k_B \cdot t g \alpha = 8.6 \cdot 10^{-5} (\text{эВ} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot 2907,6274 (\text{K}) = 0,25 \text{ эВ}$.

Анализ литературных данных показывает близкие значения энергии радиационно-стимулированной диффузии по межузельному механизму, полученные другими методами. Например, величина энергии радиационно-стимулированной миграции межузельных атомов в никеле составила 0.2 эВ [127]. Зная значение энергии активации процесса радиационно-стимулированной диффузии можно рассчитать коэффициент диффузии.

В таблице 3.1 приведен расчет предэкспоненциального множителя D_0 в выражении (3.4) для разных температур и минимального времени облучения, полученного из дозовых зависимостей и соответствующее 90% содержанию Со в зоне максимальных повреждений (на глубине 10 нм).

Таблица 3.1— Значения предэкспоненциального множителя D_0 для различных температур облучения пленок Co_3O_4

Температура облучения, К	Время облучения, с	D_0 , $10^{16} \text{ м}^2/\text{с}$	Среднее значение D_0 , $10^{16} \text{ м}^2/\text{с}$
293	3600	5.59	6.8±0.9
331	840	7.68	
373	300	8.01	
415	170	6.43	
493	60	6.02	

3.4 Восстановление оксида меди под действием протонного облучения

Для анализа фазовых превращений в процессе восстановления оксида меди, в работе [128], тонкие пленки CuO были облучены ионными пучками, экстрагированными из высокочастотного плазменного разряда с частотой 13,6 МГц. Облучение протонами с энергией ~1 кэВ проводилось в диапазоне доз $(0.03-1.4) \cdot 10^{18}(\text{H}^+/\text{см}^2)$.

Фазовый и химический состав образцов в исходном состоянии и после облучения проводился на просвечивающем электронном микроскопе “Titan 80-300ST” методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопией характеристических потерь энергии электронов в режиме трансмиссионного сканирования. Все образцы поперечных срезов пленок CuO/SiO₂/Si в исходном и облученном состояниях готовились методом фокусированного ионного пучка (ФИП).

Идентификация различных химических состояний меди Cu²⁺·Cu⁺ и Cu⁰ в тонких пленках при разных дозах облучения проводилась с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с учетом структуры и формы пиков и соответствующего химического сдвига энергетического положения спектров. Анализ РФЭС проводился на «Quantera Scanning XPS Microprobe System» с использованием монохроматического рентгеновского излучения Al K-α. Для исключения сдвига спектров по энергии из-за возможного поверхностного заряда, спектры были калиброваны по пику C_{1s} при 284,8 эВ.

Используя стандартный метод окисления меди [129] на воздухе в течение 1 часа при 500^oC, был получен слой оксида меди толщиной 10 нм, что согласуется с результатами анализа светлопольных картин высокого разрешения. Данные ПЭМ показали, что исходные пленки имели поликристаллическую структуру с разной ориентацией зерен. Анализ дифракционных картин от отдельных зерен показал, что зерна исходного материала соответствуют моноклинной фазе CuO системы (C2/c) с параметрами ячейки a=0.4662 нм, b=0.3417 нм, c=0.5118 нм, α=γ=90°, β=99,48° (рисунок 3.9).

Профиль распределения элементов по глубине исходной пленки оксида меди получен методом СХПЭЭ в режиме сходящегося пучка (рисунок 3.10). Сканирование проводилось по всей глубине пленки с шагом 0.5 нм. Значение концентрации меди и кислорода, определенные методом относительных концентраций по данным СХПЭЭ, обозначены точками на рисунке 3.10. Из данных представленных на рисунке 3.10 видно, что среднее содержание меди в исходной пленке составляет 50%, кислорода соответственно 50%, что полностью согласуется с фазовым анализом светлопольных картин высокого разрешения, представленного на рисунке 3.9.

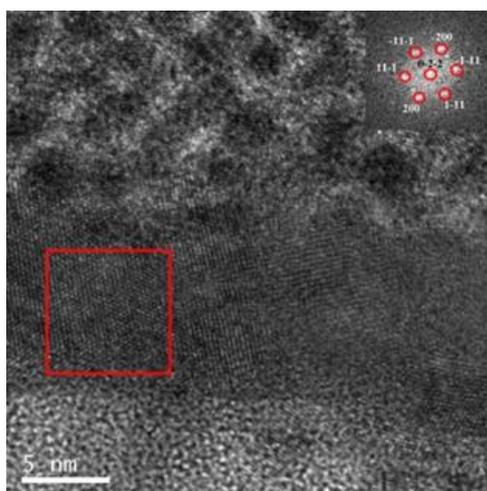


Рисунок 3.9 — Светлопольное изображение высокого разрешения поперечного среза тонкой пленки CuO в исходном состоянии, синтезированной на подложке Si с покрытием аморфного слоя SiO₂, дифракция (вставка).

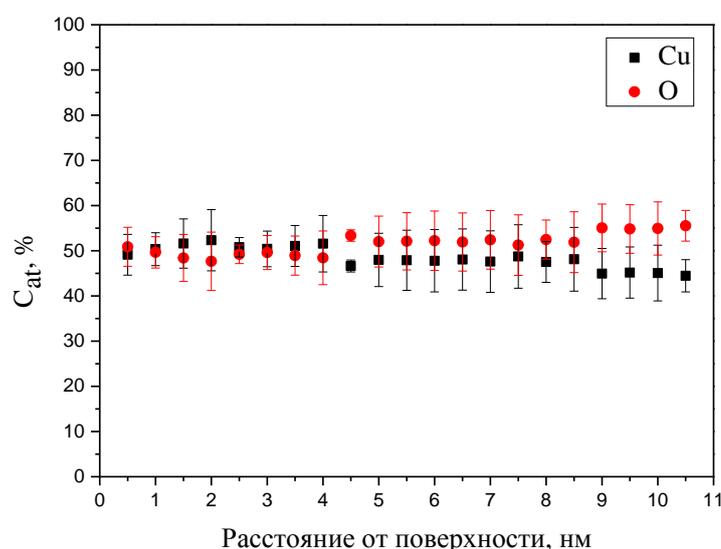


Рисунок 3.10 — Профиль распределения элементов по глубине мишени тонкой пленки CuO в исходном состоянии, полученный из анализа спектров характеристических потерь энергии электронов, полученных в режиме ПРЭМ.

Согласно данным РФС анализа, химическое состояние атомов меди в независимости от степени окисления характеризуется дублетом Cu2p_{3/2-1/2}. Кроме того, РФЭС спектр CuO характеризуется острым сателлитным пиком высокой интенсивности, энергия связи которого на 9 эВ больше, чем у основных пиков 2p_{3/2} и 2p_{1/2}. Форма последних пиков, снятых для тонкой пленки CuO, уширяется по сравнению с массивными образцами CuO и металлического Cu [130,131]. Для сравнения на рисунке 3.11а продемонстрировано полное соответствие нормализованных спектров Cu2p_{3/2-1/2} снятых с исследуемых образцов и спектров, представленных в статье [131] для полностью окисленной поверхности CuO. Эволюцию

изменения фазового состава и химического состояния атомов меди до и после облучения при дозе $0.7 \cdot 10^{18} \text{ H}^+/\text{см}^2$ можно наглядно увидеть на фотоэлектронных спектрах, представленных на рисунке 3.11б.

Для исходной пленки CuO форма пика соответствует состоянию атомов меди Cu^{2+} [130] при наличии острых сателлитных пиков с большей энергией связи, отсутствующих в спектрах облученных образцов (см. рисунок 3.11). Положение пика $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ для облученных образцов (932,7 эВ) по сравнению с начальным состоянием (934,2 эВ) также указывало на изменение состояния валентности Cu от 2 до 1 или даже 0. На основании полученных данных можно сделать заключение, что протонное облучение при флюенсе $0.7 \cdot 10^{18} \text{ H}^+/\text{см}^2$ влечет за собой восстановление меди с образованием фазы Cu_2O . Таким образом, полученные данные подтверждают селективное восстановление оксида меди под действием протонного облучения во время процесса СУА.

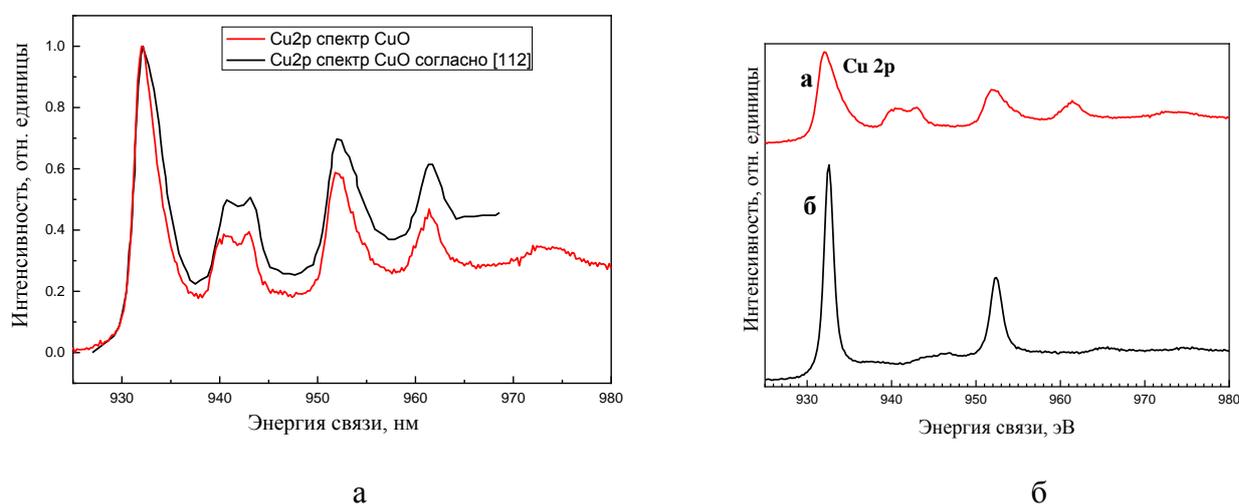


Рисунок 3.11 — Нормированные $\text{Cu}_{2p_{3/2-1/2}}$ РФЭС спектры а) тонкой пленки CuO, исследуемой в данной работе и образца, рассмотренного в работе [129]; б) спектр исходной пленки CuO (кривая а) и пленки CuO, облученной при дозе $0.7 \cdot 10^{18} \text{ H}^+/\text{см}^2$ (кривая б)

Известно, что во время процесса восстановления пленок оксидов металлов до чистых металлов при ионном облучении низких энергий, толщина пленок уменьшается из-за удаления атомов кислорода по механизму СУА [101]. В данном случае, уменьшение толщины пленки при облучении пучком протонов приводит к появлению кремниевого сигнала в фотоэлектронных спектрах облученных тонких пленок CuO и дополнительного сигнала от кислорода, входящего в состав слоя термического SiO_2 , нанесенного на Si подложку. Для исключения влияния кислорода, входящего в состав SiO_2 , на количественный анализ состава облученных пленок CuO, использовался пик кремния соответствующий состоянию Si^{+4} . Пик кремния Si_{2p} характеризуется энергией связи (103.2-104 эВ), что соответствует окисленному состоянию кремния.

На рисунке 3.12 представлена эволюция изменения сигнала O1s для пленок CuO при различных дозах облучения. В данном случае ярко выражено различие в форме сигнала кислорода из-за наличия «плеча» со стороны более высокой энергии связи в пленках исходного состояния. В облученных пленках оксида меди выявлена более сложная форма пика O1s, предполагающая, по меньшей мере, две компоненты (Si-связанные и Cu-связанные атомы кислорода). Такое изменение структуры этого пика можно характеризовать уменьшением кислородной составляющей, связанной с медью. Данный эффект демонстрирует реализацию селективного удаления атомов кислорода из исходного соединения CuO. Как было отмечено выше, слабый пик Si2p был отнесен к подложке SiO₂, при этом общее количество кислорода было уменьшено на величину, содержащуюся в подложке, для оценки количества Cu-связанного кислорода.

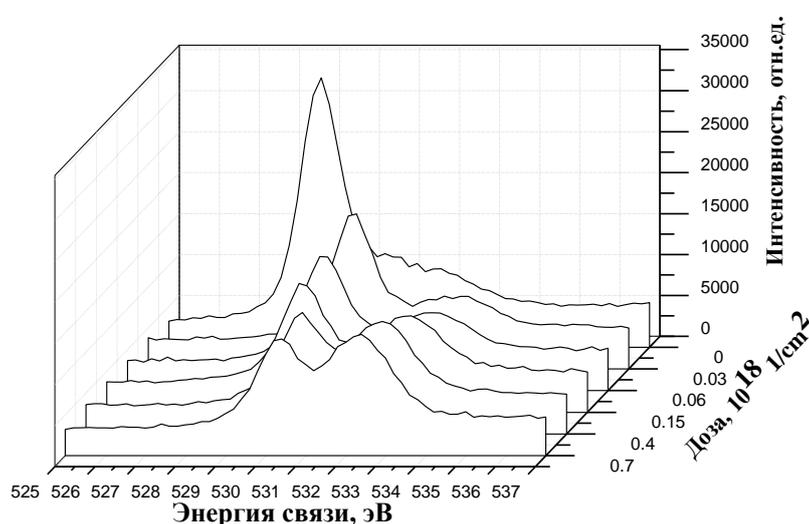


Рисунок 3.12 — Характер изменения O1s пика кислорода для исходной пленки CuO и для облученных пленок при дозах в диапазоне $(0.03 - 0.7) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

На рисунке 3.13 показано атомное отношение O/Cu и соответствующие концентрации атомов Cu и O в пленке, полученные из количественного анализа РФЭ спектров. При низких дозах облучения удаление атомов кислорода из пленок сопровождалось фазовым переходом $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$. При более высоких дозах облучения ($1,4 \cdot 10^{18} \text{ H}^+/\text{см}^2$) отношение O/Cu уменьшалось с последующим удалением атомов кислорода из пленки. Тенденция уменьшения скорости восстановления с увеличением дозы облучения является характерной особенностью кинетики процесса СУА для различных материалов. Учитывая этот факт и данные рисунка 3.13, становится ясно, что для полного восстановления оксида меди до чистой металлической меди требуются более высокие дозы ионного облучения.

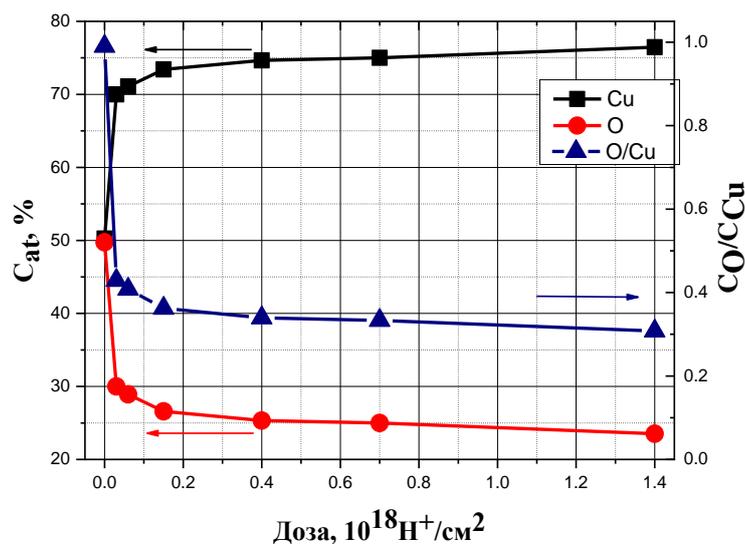


Рисунок 3.13 — Дозовая зависимость содержания атомов меди (Cu) и кислорода (O) и отношения концентраций атомов O к атомам Cu в пленках CuO после облучения протонами с энергией 1 кэВ.

Обобщая полученные данные, можно сделать следующие выводы. Во-первых, данные ПЭМ высокого разрешения и СХПЭЭ подтвердили, что при нагреве тонкой пленки Cu, напыленной методом катодного распыления Cu – мишени, в течение 1 часа при 500°C была сформирована пленка оксида меди состава CuO. Во-вторых, облучение протонными пучками с энергией 1 кэВ при различных дозах приводит к фазовому переходу $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$, что подтверждает процесс селективного удаления атомов кислорода из тонких пленок CuO. В-третьих, установлено, что восстановление оксида меди до чистой металлической меди методом СУА, требует доз облучения больше, чем $1,4 \cdot 10^{18} \text{H}^+/\text{см}^2$.

3.5 Восстановление оксида вольфрама под действием протонного облучения

Как и в случае радиационно-индуцированного восстановления кобальта и меди из оксида, радиационная природа процесса селективного удаления атомов исследовалась в процессе восстановления тонких пленок оксида вольфрама WO_3 [132]. При восстановлении оксидных пленок WO_3 под действием низкоэнергетического облучения характерно образование областей с частично восстановленным непердельными оксидами W по глубине пленки [2], для которых характерен резистивный эффект: зависимость уровня сопротивления от напряжения. При этом слои обедненные атомами кислорода будут служить стоками для мигрирующих атомов O^+ и наоборот при изменении полярности прикладываемого поля. В случае с WO_3 предлагается создать многослойную структуру на основе W с разным содержанием кислорода по глубине пленки, что может быть использовано для изготовления энергонезависимой резистивной

памяти. Принцип действия таких униполярных запоминающих устройств заключается в изменении уровня сопротивления с высокого на низкий за счет миграции атомов кислорода при приложении электрического поля [133].

Исходные образцы тонких пленок оксида вольфрама облучались протонами с энергией 1 кэВ при дозах $2.812 \cdot 10^{18}$, $6.75 \cdot 10^{18}$ и $11.25 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

На рисунке 3.14 а и 3.15 а показаны профили распределения элементов по глубине облученных пленок WO_3 с низкой дозой (а)— $2.812 \cdot 10^{18}$ и высокой дозой $11.25 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. При малой дозе видно (рис. 3.14 а), что процесс селективного удаления атомов кислорода происходит в малом приповерхностном слое на глубину 2.5 нм, в остальном объеме пленки сохраняется стехиометрический состав исходной пленки WO_3 . Фазовый анализ, проведенный по данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с применением фурье-преобразования, показал, что состав пленки WO_3 характеризуется поликристаллической структурой и составу зерен вблизи подложки соответствует фаза WO_3 триклинной системы (P-1(2)) с параметрами ячейки $a=0.7309 \text{ нм}$, $b=0.7522 \text{ нм}$, $c=0.7678 \text{ нм}$, $\alpha=88.81^\circ$, $\gamma=90.93^\circ$, $\beta=90.92^\circ$ (рисунок 3.14 б)

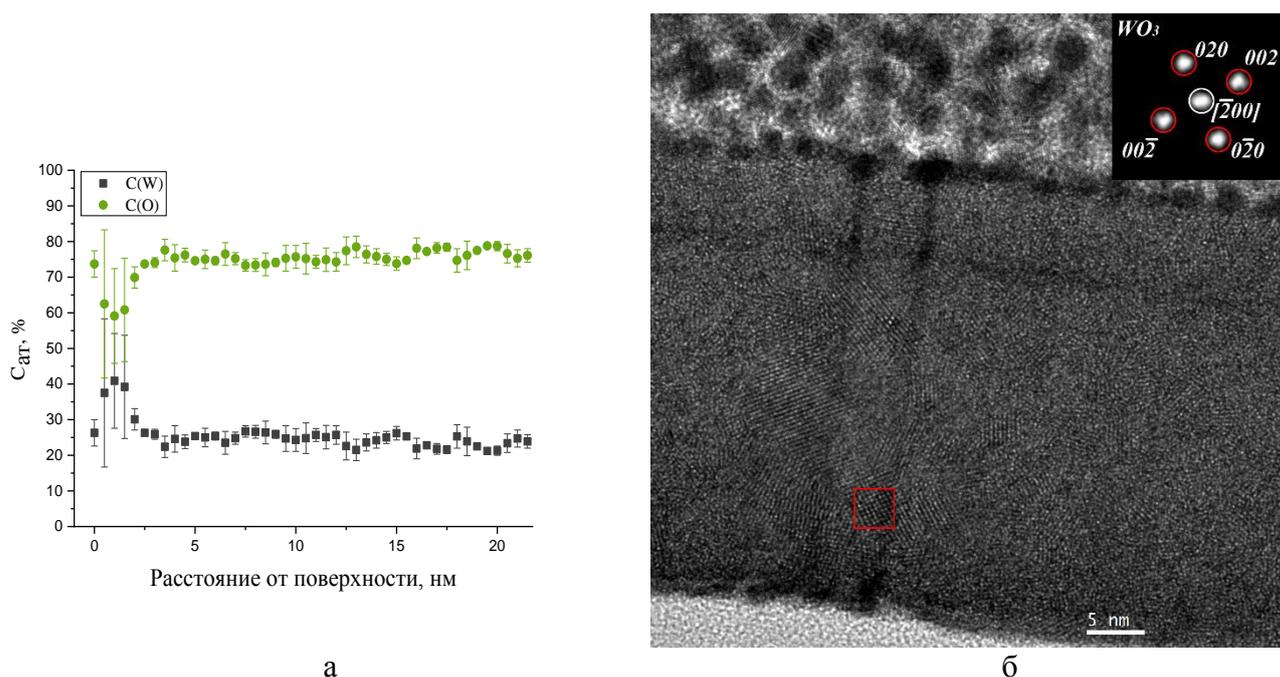


Рисунок 3.14 — а) Экспериментальный профиль концентрации атомов кислорода и вольфрама по глубине мишени пленке WO_3 , облученной при дозе $2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ б) светлопольное изображение высокого разрешения поперечного среза тонкой пленки оксида вольфрама, облученной при дозе $2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, дифракция (вставки).

Значительное увеличение дозы облучения (рис. 3.15 а) приводит к значительному снижению уровня концентрации кислорода и состав областей на глубинах от 2 до 8 нм и от 12 до 20 нм соответствует стехиометрическому составу WO_2 . А также из рисунка 3.15 а, наглядно видно, что на глубине $\approx 10 \text{ нм}$, соответствующей максимальной глубине повреждения под

действием протонного облучения, происходит существенное восстановление оксида вольфрама. По данным ПЭМ высокого разрешения установлено, что фазовый переход происходит с образованием фазы W кубической системы (Fm-3m) с параметрами ячейки $a=0.406$ нм (рисунок 3.15 б). При этом для полного удаления остающегося примесного кислорода требуются существенно большие дозы, что известно из результатов предыдущих исследований [2].

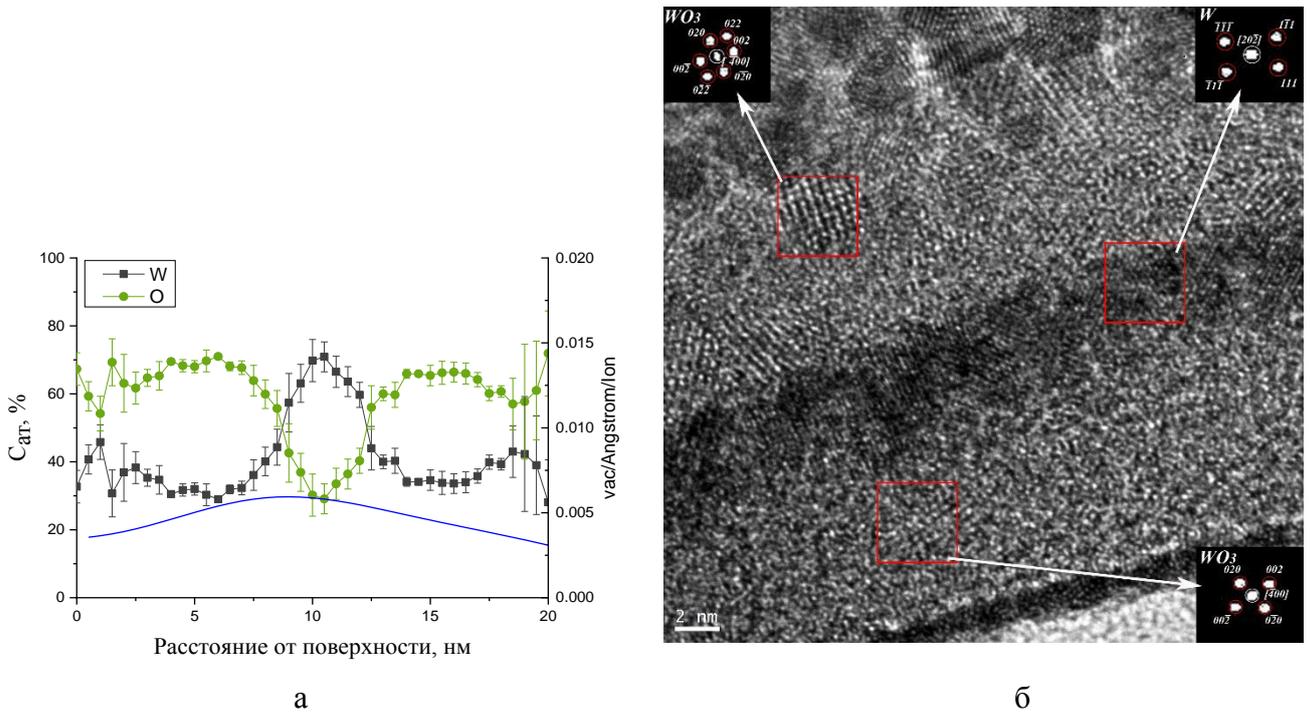


Рисунок 3.15—Облучение оксида вольфрама протонами с энергией 1 кэВ до дозы $11 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ а) Экспериментальные профили концентрации атомов кислорода и вольфрама по глубине мишени (точки, левая ось) и расчетные данные по концентрации вакансий по глубине (линия, правая ось) [24]. б) светлопольное изображение высокого разрешения поперечного среза облученной тонкой пленки оксида вольфрама, дифракции (вставки) от верхней области пленки, восстановленной области (середина), нижней области, прилегающей к подложке.

Немонотонный характер восстановления пленок оксида вольфрама по глубине свидетельствует о том, что удаление атомов кислорода происходит не вследствие химических реакций, а вследствие смещения атомов кислорода под облучением, что доказывает радиационную природу процесса СУА.

3.6. Заключение по главе

1. Методом ПЭМ высокого разрешения показана возможность формирования под действием облучения участков восстановленного металла (ферромагнитного Co) в окружении кристаллической фазы промежуточного оксида металла (антиферромагнитного CoO) в матрице исходного предельного оксида (Co_3O_4).

2. Методом СХПЭЭ в режиме ПРЭМ экспериментально подтверждено, что природа процесса восстановления оксида кобальта является радиационной, что обусловлено немонотонным характером восстановления Co_3O_4 по глубине пленки и полностью согласуется с расчётными данными SRIM, представленными в литературном обзоре.
3. Методом ПЭМ высокого разрешения показано, что процесс СУА в тонких пленках Co_3O_4 сопровождается следующими фазовыми переходами: Co_3O_4 (кубической системы (Fd-3m) с параметрами ячейки $a=0.8084$ нм) \rightarrow CoO (кубической системы (F-43m) с параметрами ячейки $a=0.4544$ нм) \rightarrow Co (кубической системы (Fm-3m) с параметрами ячейки $a=0.3545$ нм).
4. Выявлена зависимость скорости радиационно-индуцированного восстановления кобальта от температуры облучения путем определения минимальных доз при каждой температуре облучения, отвечающих восстановлению оксида Co_3O_4 до металлического Co на глубине, соответствующей зоне максимальных радиационных повреждений.
5. Усовершенствована кинетическая модель процесса протекания СУА, путем экспериментального определения значения энергии активации $E_a=0,25$ эВ и предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии $D_0=(6,8\pm 0,9)\cdot 10^{16}$ м²/с.
6. Показано, что радиационно-стимулированная диффузия выбитых атомов кислорода в пленках Co_3O_4 протекает по межузельному механизму, о чем свидетельствует характерное значение энергии активации процесса $E_a=0,25$ эВ.
7. По данным РФЭС установлено, что облучение протонными пучками с энергией 1 кэВ при различных дозах сопровождается фазовым переходом $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$. Также показано, что восстановление оксида меди до чистой металлической меди методом СУА, требует доз облучения больше, чем $1,4\cdot 10^{18}$ Н⁺/см².
8. По данным ПЭМ высокого разрешения и СХПЭЭ в режиме ПРЭМ установлен немонотонный характер восстановления пленок WO_3 , который полностью согласуется с расчетными данными SRIM литературного обзора. Показано, что при максимальной дозе облучения ($11\cdot 10^{18}$ см⁻²) на глубине, соответствующей максимальной концентрации вакансий в кислородной подсистеме, происходит фазовый переход WO_3 (триклинной системы (P-1(2)) с параметрами ячейки $a=0.7309$ нм, $b=0.7522$ нм, $c=0.7678$ нм, $\alpha=88.81^\circ$, $\gamma=90.93^\circ$, $\beta=90.92^\circ$) \rightarrow W (кубической системы (Fm-3m) с параметрами ячейки $a=0.406$ нм).

Глава 4. Радиационно-индуцированное замещение атомов под действием ионного облучения

4.1 Смешанное ионное облучение нитрида ниобия

Система NbN с типом кристаллической решетки B1 или NaCl, обладающая сверхпроводящими свойствами, высоким значением критического тока и самой высокой критической температурой сверхпроводящего перехода $T_c=(12-14)$ К (в случае ультратонких пленок с толщиной 5 нм) среди других сверхпроводников типа B1 [134], является перспективной для создания функциональной элементной базы криоэлектроники.

Работы, проведенные в НИЦ «Курчатовский институт» показали [135], что облучение пленок нитрида ниобия смешанными ионными пучками низких энергий приводит к эволюции их электрофизических свойств. Как было показано в [136], при облучении нитрида ниобия смешанными ионными пучками на дозовой зависимости значения сопротивления на квадрат при температуре 4.3 К облученных пленок наблюдается плавный подъем от ~ 800 до ~ 2000 Ом/кв. в диапазоне доз от ~ 2 до ~ 9 с.н.а. (по азоту), при сохранении металлического характера проводимости пленки.

Изменение атомного состава пленок нитрида ниобия проводилось в процессе облучения смешанными низкоэнергетическими ионными пучками, состоящими из ионов кислорода и протонов. Поскольку цель данной работы – создание на основе сверхпроводника пассивного элемента электрической цепи с металлическим типом проводимости,

При создании функциональных элементов различного назначения радиационными методами необходимо установить степень модификации исходной пленки и экспериментально изучить ее состав для полноценного сопоставления с измеряемыми электрофизическими свойствами. При создании элементов с металлическим типом проводимости на основе NbN изменение атомного состава пленок проводилось в процессе селективного замещения атомов азота атомами кислорода при смешанном ионном облучении. При этом состав пучка определялся так, чтобы в процессе модификации состава исходной пленки NbN, лишь часть атомов азота заместилась атомами кислорода, и глубина изменения соответствовала длине проективного пробега протонов. Исходя из этого целью данных исследований являлось экспериментальное изучение эволюции структурно-фазового состояния и элементного состава по глубине тонких сверхпроводящих пленок NbN, облученных смешанными ионными пучками. Также демонстрация применения светлопольных картин высокого разрешения для идентификации фазового состава образцов, выбор необходимых режимов облучения для создания устройств с заданными электрофизическими свойствами.

Образцы исходных сверхпроводящих пленок подвергались облучению смешанными пучками, экстрагированными из высокочастотного плазменного разряда. Энергии ионов составляли (0,1–1) кэВ, ионный пучок состоял из протонов и ионов ОН и его состав [3] соответствовал $1.2 \cdot 10^{-3}$. Скорость набора дозы по азоту составляла ~ 0.02 с.н.а./с, облучение проводилось в диапазоне доз от 1 до 4 с. н. а. по азоту [137].

Для исследования микроструктуры и фазового и химического состава исходных и облученных образцов применялись методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в режиме высокого разрешения и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) в режиме сходящегося пучка (ПРЭМ) с использованием электронного микроскопа Titan 80-300 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Поперечные срезы структур NbN/SiO₂/Si изготавливались на установке FIB Helios Nanolab 650.

После напыления пленка нитрида ниобия является поликристаллической с размером зерна ~ 4 нм. Типичная микроструктура исходного тонкопленочного материала, осажденного на аморфную подложку SiO₂ и покрытого слоем Pt, представлена на рис. 4.1.

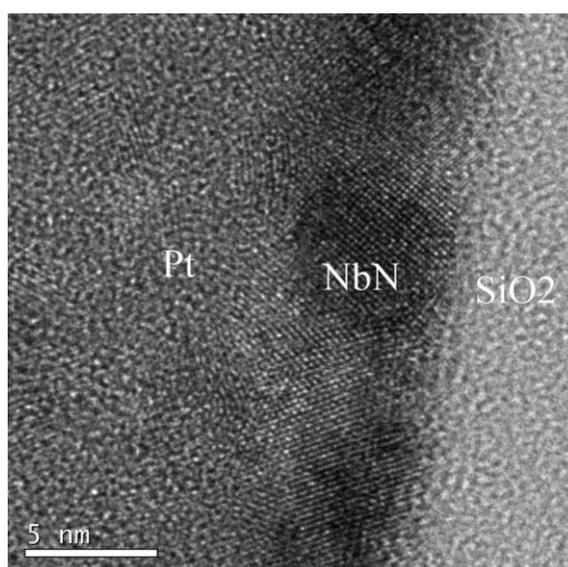


Рисунок 4.1.— Светлопольное изображение высокого разрешения поперечного среза пленки NbN, синтезированной на подложке из SiO₂.

На рисунке 4.2 приведено светлопольное изображение высокого разрешения поперечного среза исходной пленки и дифракция (вставка). Красным квадратом выделена область зерна, с которой получено Фурье преобразование.

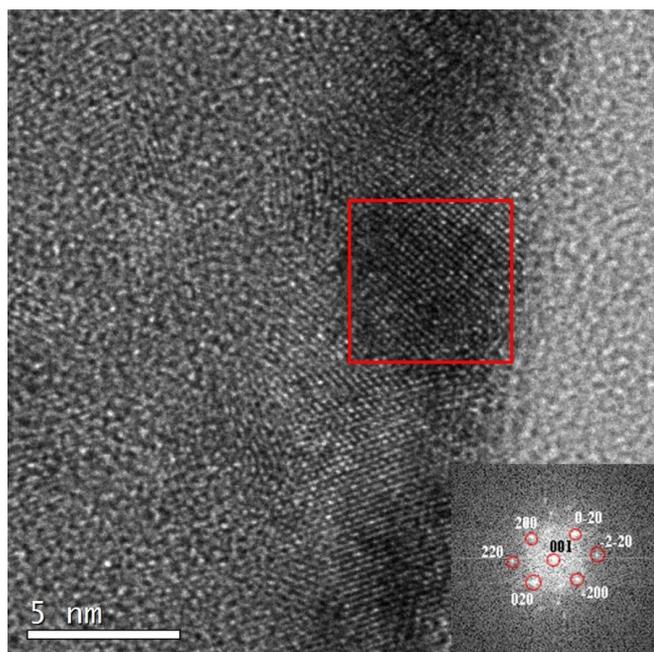


Рисунок 4.2.— Светлопольное изображение высокого разрешения поперечного среза пленки NbN, синтезированной на подложке из SiO₂, дифракция (вставка).

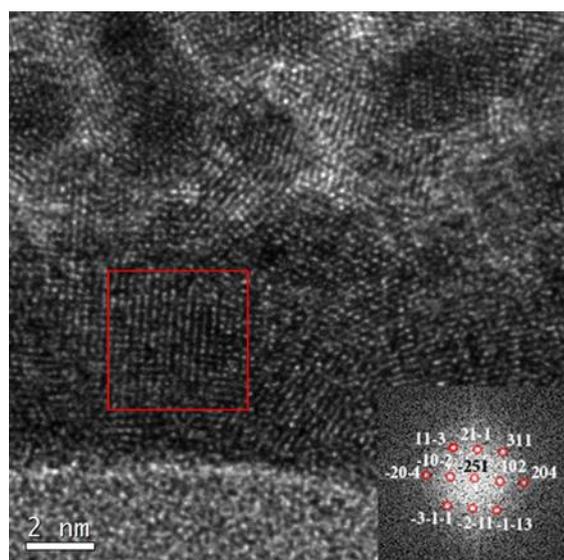


Рисунок 4.3.— Светлопольное ПЭМ изображение высокого разрешения поперечного среза облученной пленки NbN при дозе 1 с.н.а., синтезированной на подложке из SiO₂, дифракция (вставка).

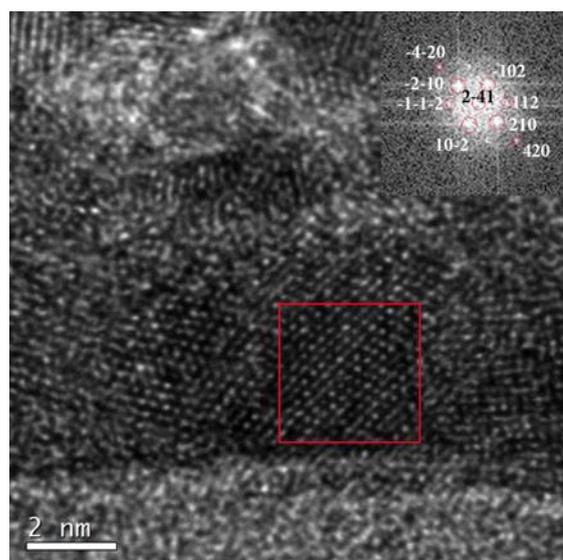


Рисунок 4.4.— Светлопольное ПЭМ изображение высокого разрешения поперечного среза облученной пленки NbN при дозе 2 с.н.а., синтезированной на подложке из SiO₂, дифракция (вставка).

Согласно результатам ПЭМ исследований исходные пленки имеют состав Nb₅₀N₅₀ с осью зоны [001] кубической сингонии. При дальнейшей их модификации фазовый переход одних зерен сопровождается выделением фазы состава Nb_{33,33}N_{33,33}O_{33,33} моноклинной системы с осью зоны [2̄51] при дозе облучения 1 с.н.а., а в других при дозах 2 с.н.а.: Nb_{33,33}N_{33,33}O_{33,33} и Nb_{33,33}N_{21,33}O_{45,33} моноклинной сингонии с осью зоны [2̄41], причем различные зерна могут

иметь как одинаковый, так и разный фазовый состав. Соответствующие светлопольные картины высокого разрешения с дифракцией-вставкой облученных образцов при дозах 1 с.н.а. и 2 с.н.а. приведены на рисунках 4.3 и 4.4.

Полученные данные ПЭМ анализа показали, что воздействие смешанными ионными пучками низких энергий до до 1-2 с.н.а. по азоту приводит к частичной замене атомов азота на атомы кислорода. Согласно просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения модификация состава происходит не по всей глубине пленки, в отличие от доз 30 с.н.а и более [138]. А также установлено, что при таких малых дозах воздействия пленка сохраняет поликристаллическую структуру. Эволюция фазового состава характеризуется образованием промежуточных оксидов, при этом значительных объемных изменений не происходит.

Далее приведены результаты анализа изменения элементного состава пленок по глубине, облученных при различных дозах по азоту [139].

На рисунке 4.5 представлены типичные спектры характеристических энергетических потерь электронов для исходного образца и образцов, облученных при различных дозах по азоту. Как видно из спектров на рисунке 4.5, при повышении дозы облучения растет максимум края поглощения кислорода (532 эВ), обусловленный возбуждением электронов внутренней К – оболочки.

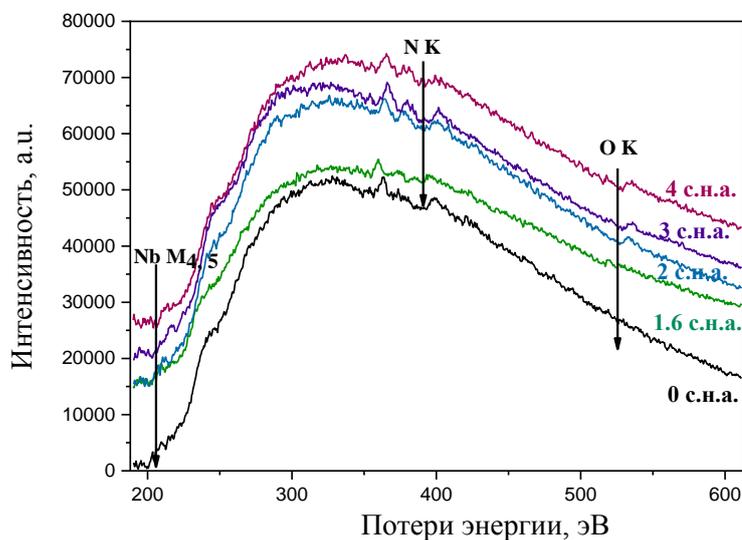
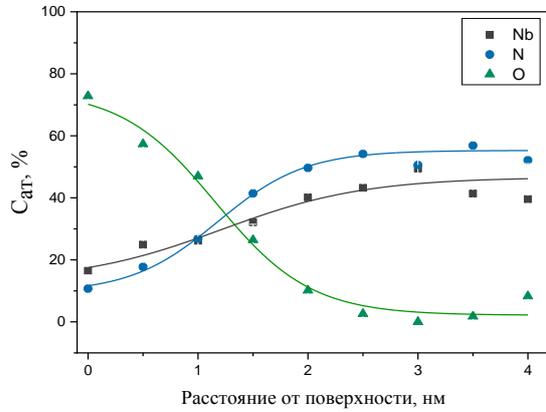


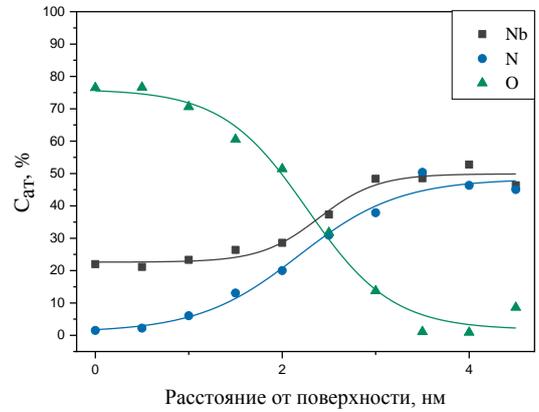
Рисунок 4.5— Характеристические спектры энергетических потерь электронов для пленки NbN в диапазоне доз облучения (0–4) с. н. а.

На рисунке 4.6 представлены профили распределения элементов по глубине исходной (а) и облученных пленок (б-д). На рисунке 4.6 точками обозначены экспериментальные значения относительных концентраций элементов, рассчитанные из спектров характеристических потерь электронов, а также линиями показаны их интерполяционные зависимости. Из вида

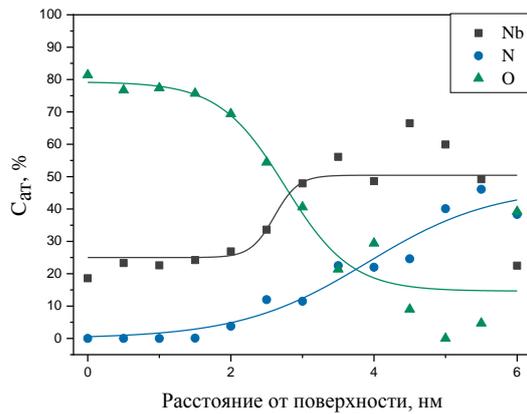
распределений элементов по глубине пленки очевидно, что ее можно рассматривать состоящей из двух частей: верхняя часть пленки, прилегающая к облучаемой поверхности образца, а также нижняя часть пленки, прилегающая к подложке из оксида кремния.



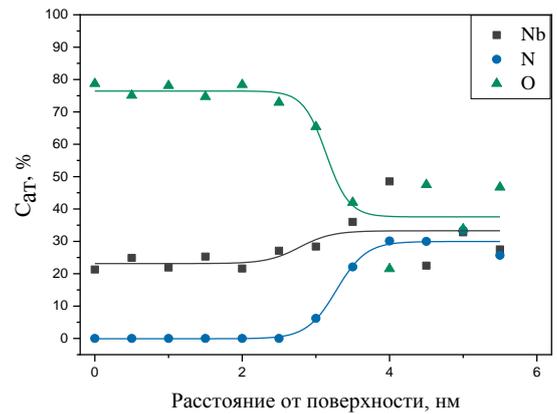
а



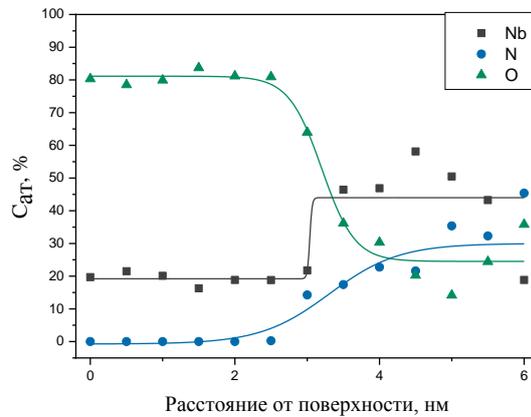
б



в



г



д

Рисунок 4.6.— Профили распределения элементов по глубине пленки NbN (от поверхности образца), построенные методом анализа спектров ХПЭЭ, снятых в режиме ПРЭМ, при дозах облучения: (а)- 0 с.н.а.; (б)- 1.6 с.н.а.; (в)- 2 с.н.а.; (г)- 3 с.н.а.; (д)- 4 с.н.а.

Как видно из рисунка 4.6 а в исходной пленке верхняя часть обогащена кислородом, а в нижней части пленки концентрация элементов близка к стехиометрическому составу NbN. Между верхней и нижней частями пленки находится переходная область, центр которой можно условно рассматривать в качестве границы, разделяющей верхнюю и нижнюю части пленки. Дальнейший анализ эволюции состава пленок при различных дозах облучения представлен в терминах измерений средних концентраций отдельных элементов в верхней и нижней частях пленки, а также в положении центра переходной зоны относительно внешней поверхности образца.

Из анализа спектров на рисунке 4.6 следует, во-первых, что с увеличением дозы смешанного ионного облучения в верхней части пленки концентрация атомов азота падает до нуля, а соотношение концентраций атомов кислорода и ниобия соответствует окисленному состоянию ниобия. Во-вторых, видно, что толщина верхнего окисленного слоя с ростом дозы облучения увеличивается, что обусловлено объемными изменениями, сопровождающими образование оксида ниобия из нитрида ниобия.

В-третьих, видно, что с ростом дозы облучения в нижней части пленки концентрация атомов азота уменьшается, но не падает до нуля, а концентрация атомов кислорода увеличивается, т.е. имеет место частичное замещение атомов азота на атомы кислорода вследствие протекания процесса селективного замещения атомов.

Поскольку проводящими свойствами обладает именно нижняя часть пленки, в которой произошло частичное замещение атомов азота на атомы кислорода, на рисунке 4.7 а представлены зависимости средних концентраций элементов в нижней части пленки от дозы облучения. Как следует из рисунка 4.7 а при дозах облучения более двух смещений на атом (по азоту), средняя концентрация трех основных элементов в нижней части пленки выравнивается, что соответствует проведенному ранее фазовому анализу структуры облученной пленки, показавшему образование отдельных зерен, близких к составу NbNO [137]. При этом, с увеличением дозы облучения растет толщина верхнего окисленного слоя, выходя при этом на насыщение (см. рисунок 4.7 б).

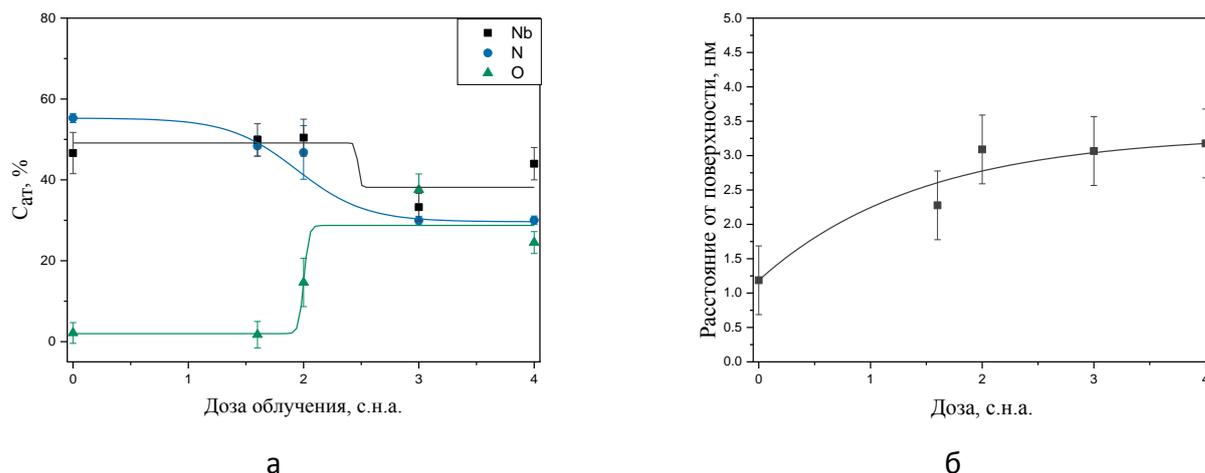


Рисунок 4.7.— Зависимость значений концентраций элементов в области пленки, прилегающей к подложке (а), а также значения толщины верхнего окисленного слоя (б) от дозы смешанного облучения.

Из анализа полученных данных можно сделать вывод, что под воздействием смешанного облучения протекает процесс замещения атомов азота на атомы кислорода, при этом внешний слой пленки окисляется, а внутренние слои пленки отвечают среднему составу NbNO. Контролируемое изменение атомного состава тонких пленок NbN под действием ионного облучения может быть использовано для создания функциональных криоэлектронных элементов.

4.2 Кислородное облучение нитрида ниобия

При разработке топологии криогенных устройств на основе ультратонкого (5 нм) сверхпроводящего нитрида ниобия необходимо реализовать контролируемое локальное изменение критических параметров NbN: критического тока I_c и температуры сверхпроводящего перехода T_c , то есть произвести сужение сверхпроводящего канала.

В рамках данной работы, результаты которой опубликованы в [138,140], создание областей с подавленными критическими параметрами (I_c и T_c) произведено за счет контролируемого изменения состава и свойств исходного NbN под действием облучения ионами кислорода с энергией (0,02-0,1) кэВ в диапазоне доз $(0.1-0.9) \cdot 10^{17}$ ионов/см² при комнатной температуре.

Требуемое изменение величины критического тока I_c достигалось за счет трансформации исходного нитрида ниобия NbN кубической сингонии (Fm-3m) с параметром решетки $a=0.4394$ нм, представленного на рисунке 4.9, в предельный аморфный оксид ниобия Nb₂O₅ на разную глубину исходной пленки под действием кислородного облучения.

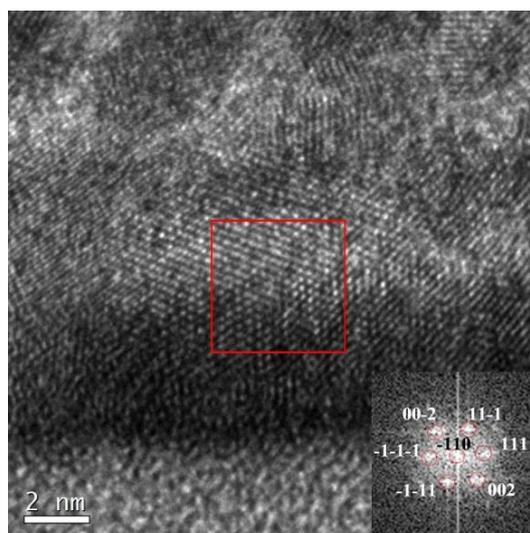
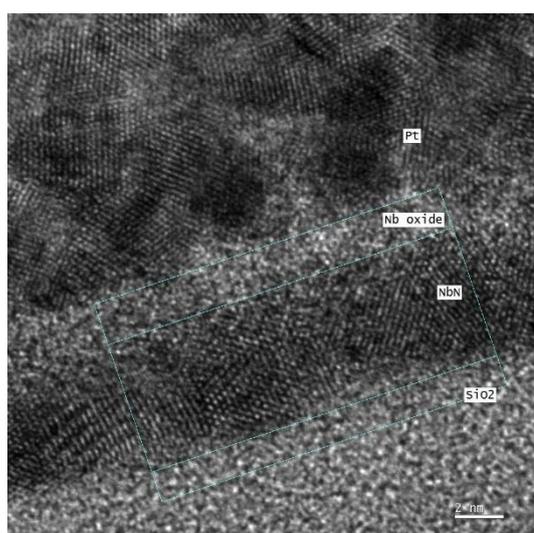
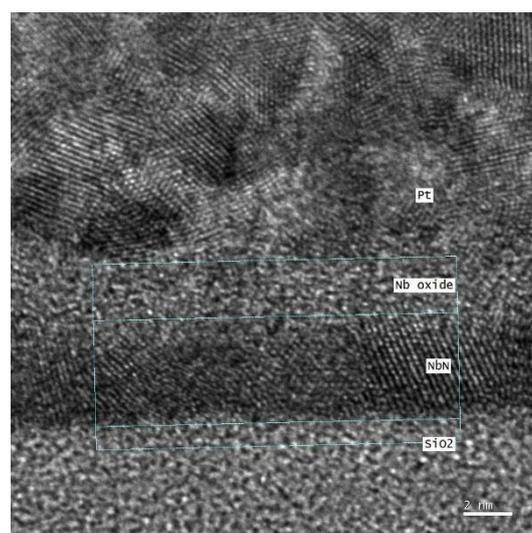


Рисунок 4.8— Светлопольное изображение высокого разрешения поперечного среза исходной пленки NbN, дифракция (вставка).

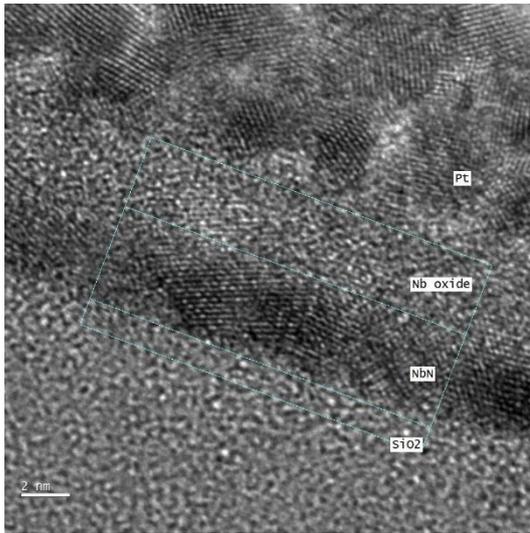
На рисунке 4.9 а-д продемонстрирован проведенный анализ глубины модификации сверхпроводящей пленки с подавленными критическими параметрами при дозах облучения: 10^{16} см^{-2} , $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Для наглядности линиями обозначены границы следующих слоев: 1)Pt, напыленной в процессе изготовления поперечного среза образца; 2)модифицированного оксида ниобия (Nb oxide); 3)исходной пленки NbN; 4)слой термического оксида SiO_2 , напыленного на монокристаллическую подложку Si. Оксид ниобия, образующийся при кислородном облучении исходной сверхпроводящей пленки NbN, имеет аморфную структуру. Структура остаточной пленки исходного нитрида ниобия при этом не изменяется и состоит из зерен NbN кубической сингонии (Fm-3m) с различной ориентацией.



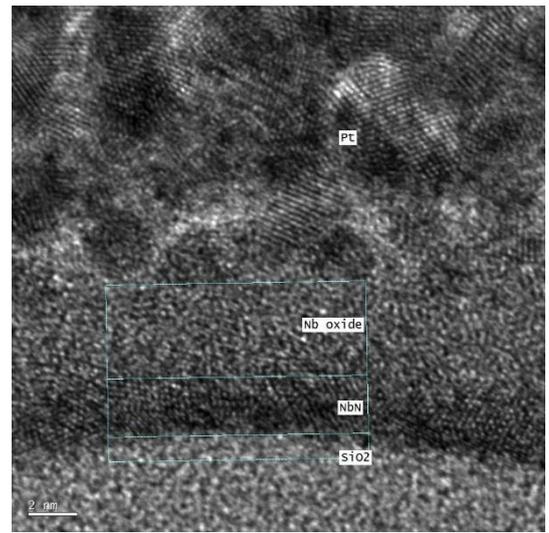
а



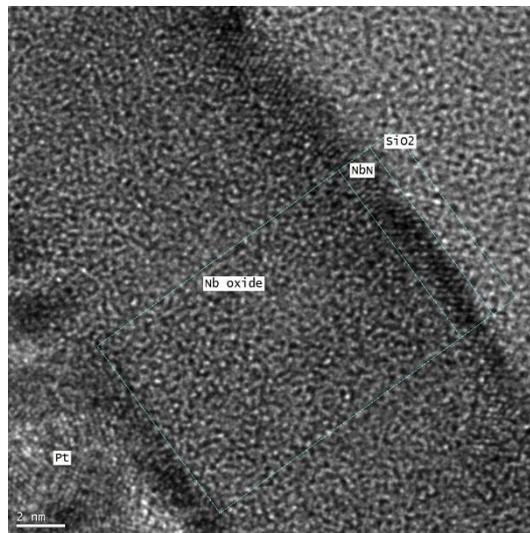
б



В



Г



Д

Рисунок 4.9 — Светлопольные изображения высокого разрешения поперечного среза облученных пленок NbN при дозах: (а) — исходное состояние; (б) — 10^{16} см^{-2} ; (в) — $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; (г) — $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; (д) — $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

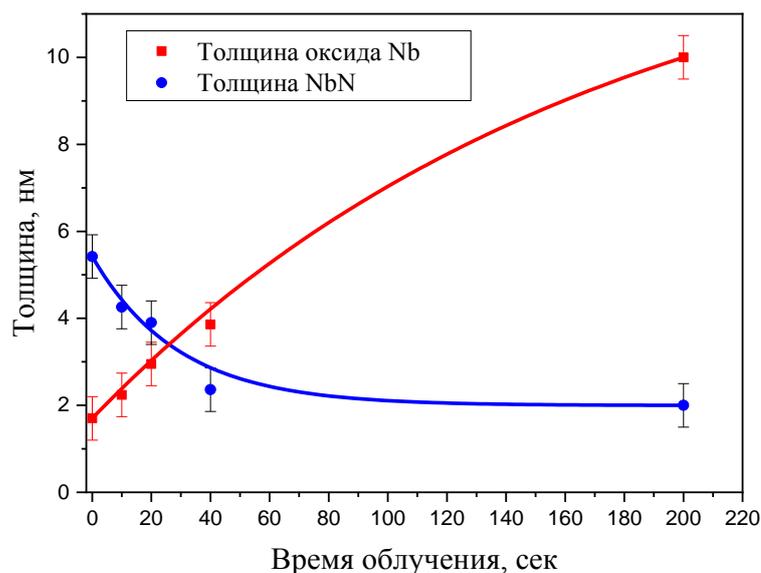


Рисунок 4.10— Дозовая зависимость изменения толщины оставшейся пленки исходного нитрида ниобия и верхнего слоя оксида Nb, сформированного под действием кислородного облучения.

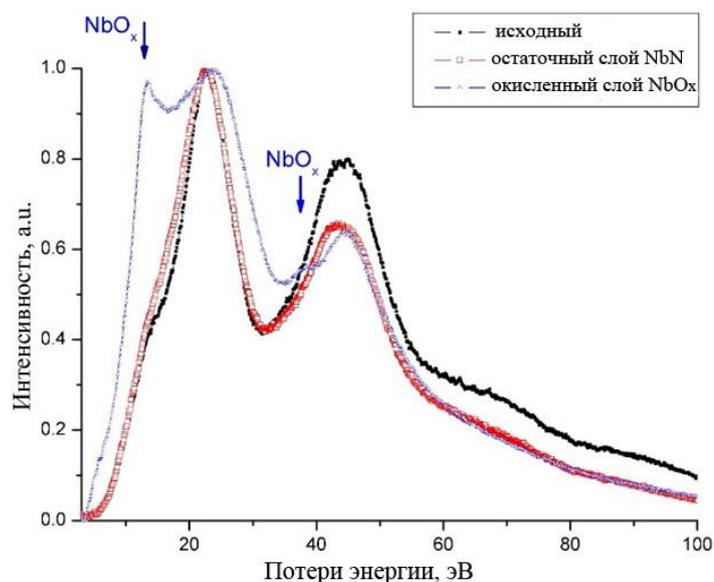


Рисунок 4.11— Экспериментальные спектры энергетических потерь электронов в области плазменных потерь для исходной пленки NbN, остаточного исходного слоя NbN после кислородного облучения и верхнего окисленного слоя ниобия. Интенсивность спектров нормализована по плазмонному пику (~23 эВ).

Дозовая зависимость толщины остаточного нитрида ниобия и толщины оксида ниобия, образовавшегося при ионном облучении в верхней части образца вблизи поверхности была оценена по данным просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 4.9 а-д) и представлена на рисунке 4.10. Важно отметить, что по данным ПЭМ высокого разрешения нельзя количественно оценить степень замещения атомов азота атомами кислорода, но можно

однозначно заключить, что в верхней части пленки произошёл фазовый переход исходной поликристаллической пленки NbN в аморфный оксид ниобия. При этом ранее, см., например, работу [138], нами было обнаружено, что образование аморфной структуры при облучении ионами кислорода сопровождается полной потерей сверхпроводимости и проявлением диэлектрических свойств пленки.

По данным рисунка 4.10 видно, что с увеличением дозы облучения толщина исходного NbN падает, и начиная с дозы $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ выходит на насыщение и составляет 2 нм. Экспериментальная толщина остаточной пленки NbN соответствует расчетному в программе SRIM проективному пробегу ионов кислорода с энергией 0.2 кэВ для данного материала.

Увеличение толщины окисленного слоя с увеличением дозы облучения связано с объемными изменениями, происходящими в процессе замещения атомов азота атомами кислорода при облучении с учетом разности атомных плотностей фаз нитрида ниобия ($\rho_{\text{NbN}} = 0.095 \text{ ат}/\text{Å}^3$) и оксида ниобия ($\rho_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 0.072 \text{ ат}/\text{Å}^3$). Соответствующий расчет объемных изменений составил: $V_{\text{Nb}_2\text{O}_5} / V_{\text{NbN}} \approx 2.32$.

Различия в состояниях пленки в модифицированной области (оксид ниобия) и остаточной пленки NbN вблизи подложки были проанализированы по данными спектроскопии энергетических потерь электронов в области плазменных колебаний (рисунок 4.11). Энергетический спектр низких потерь для исходной пленки NbN состоит из двух гало с энергией 23 эВ и 50 эВ, при этом первое гало имеет небольшое плечо в области низких энергий ~17 эВ. После облучения происходит образование диэлектрического оксида ниобия, для энергетического спектра которого характерно раздвоенное первое гало и появление плеча при энергии ~40 эВ на втором гало.

4.3. Плотность свободных электронов

Контроль локального изменения электрофизических свойств, результаты которого опубликованы в работах [122,141], производился по данным спектроскопии энергетических потерь электронов в области низких потерь (<50 эВ) на поперечных срезах Pt/NbN/SiO₂/Si. Спектры регистрировали с помощью электронного микроскопа, оборудованного спектрометром энергетических потерь электронов в режиме ПРЭМ при ускоряющем напряжении 200 кВ с энергетическим разрешением спектрометра 0.05 эВ/канал. Спектры СХПЭЭ, представленные в данной работе, были сняты для исходных и облученных пленок при дозах 10^{16} , $0.2 \cdot 10^{17}$, $0.4 \cdot 10^{17}$, $0.9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ по всей толщине пленки (5 нм) с шагом 0.5 нм и временем регистрации спектра в одной точке 2 с. Для исследования изменения электронной плотности использовалась область спектра, отвечающая коллективному возбуждению электронов проводимости (в случае

металлов) и валентных электронов (в случае полупроводников и диэлектриков) или иначе, плазмонные колебания, характерный диапазон потерь энергии для которых составляет менее 30 эВ.

Для количественного описания процессов коллективного возбуждения плазмонов использовался метод, описанный в Главе 2, раздел 2.5.2.3.2.

Для осуществления управляемой модификации сверхпроводящих свойств пленок нитрида ниобия по глубине, в процессе облучения ионами кислорода, энергия и дозы облучения выбирались таким образом, чтобы процесс селективного замещения атомов азота атомами кислорода происходил не по всей глубине пленки. В результате радиационного воздействия в облученном слое нитрида ниобия около поверхности имела место эволюция структурно-фазового состояния, сопровождающаяся замещением атомов азота на атомы кислорода.

Как было указано выше, верхняя область пленки, куда эффективно проникал кислород в ходе облучения, преобразовывалась в предельный оксид ниобия Nb_2O_5 , а нижняя область пленки, прилегающая к подложке, оставалась близкой по структуре и составу к исходной фазе NbN. Исходя из этого, анализ эволюции спектров неупругого рассеяния электронов в области плазмонных потерь проводился на образцах поперечных срезов в соответствующих областях образца. Использование образцов поперечных срезов структуры, изготовленных на установке со сфокусированным ионным пучком, а также высокая локальность анализа, характерная для исследования в рамках ПРЭМ микроскопии, обеспечила возможность измерений свойств облученной пленки по глубине при толщине исходной пленки 5 нм.

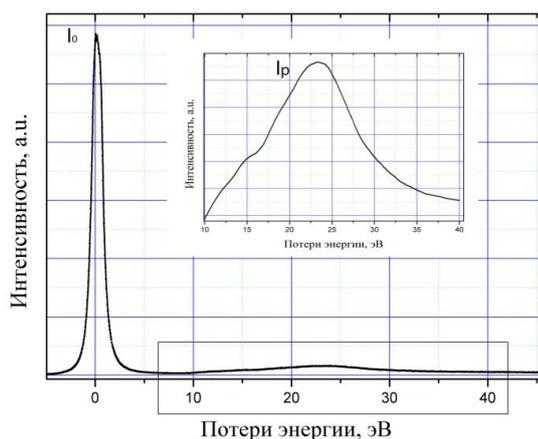


Рисунок 4.12— Спектр потерь энергии для облученной пленки NbN: пик нулевых потерь (I_0) и пик плазмонных потерь (I_p)

Характерный спектр облученной пленки при дозе $0.9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, снятый в немодифицированной области пленки, включает пик нулевых потерь и пик плазмонных потерь (рисунок 4.12). Для устранения возможных эффектов многократного рассеяния и выделения

компоненты однократного рассеяния $S(E)$ была произведена деконволюция спектра по Фурье-лог методу.

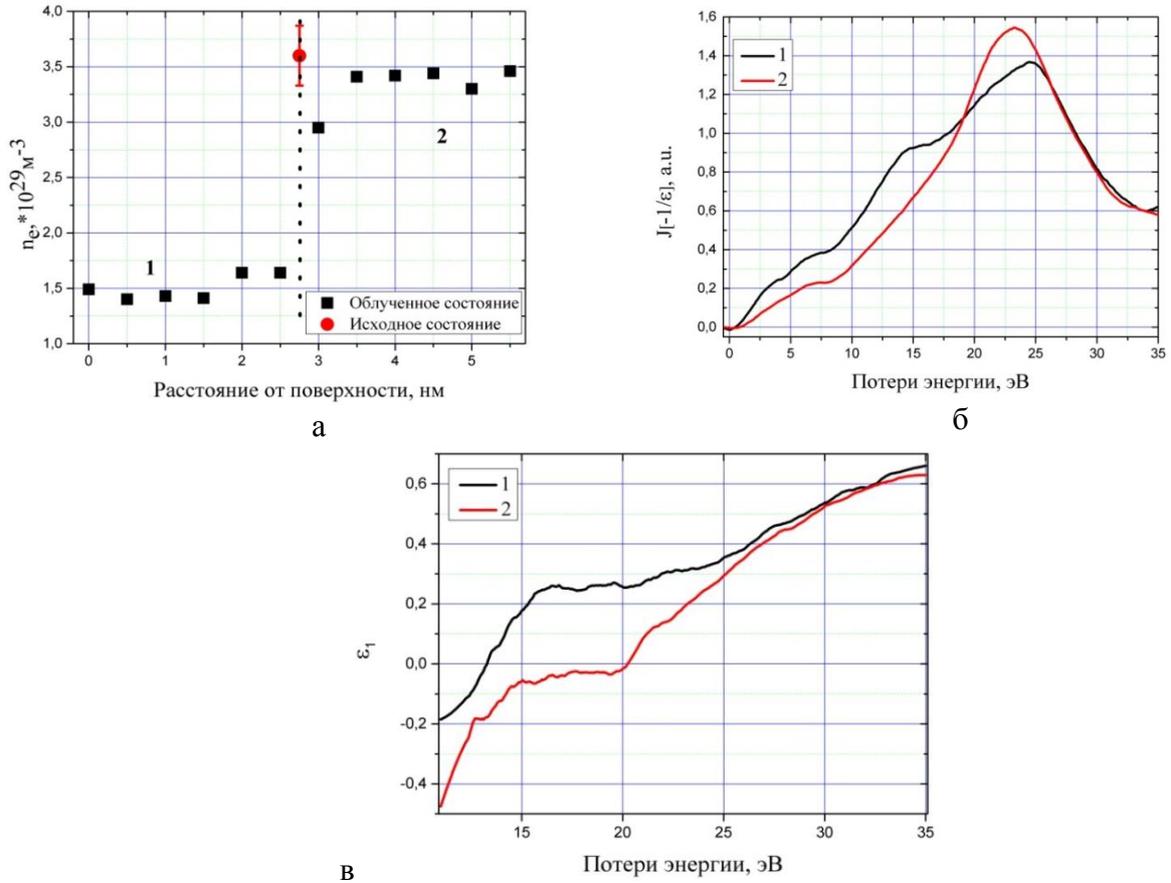


Рисунок 4.13— (а) Профиль изменения концентрации свободных электронов по глубине, (б) функция потерь энергии в верхней модифицированной области 1 и нижней области вблизи подложки SiO_2 2, (в) диэлектрическая функция $\epsilon_1(E)$ для областей 1 и 2 пленки облученной при флюенсе $0.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

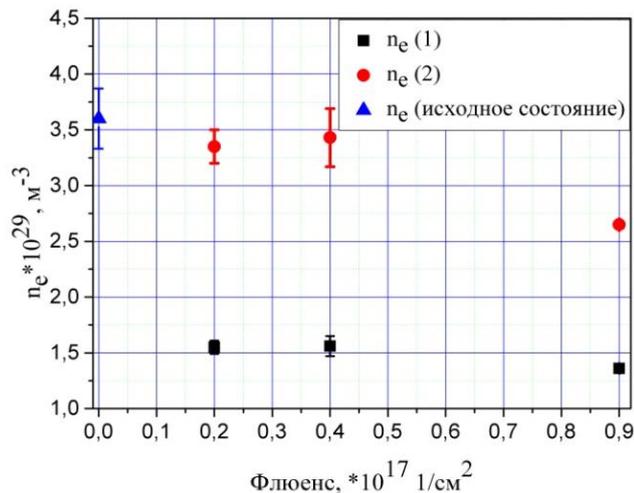


Рисунок 4.14— Зависимость плотности свободных электронов от дозы облучения для верхней и нижней областей пленки.

На рисунке 4.13 а показана зависимость изменения концентрации свободных электронов по глубине пленки, облученной при флюенсе $0.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Для сравнения на рисунке 4.13 а точкой обозначена концентрация свободных носителей для исходной пленки NbN. Профиль

зависимости рассчитан с помощью анализа спектров плазмонных потерь методом Крамерса – Кронига. Из рисунка 4.13 а видно, что пленку можно условно разделить на две части: верхняя модифицированная область (область 1 на рис.4.13 а) и нижняя область пленки, прилегающая к подложке SiO₂ (область 2 на рис.4.13 а). Сравнивая профили распределения исходной и облученной пленок, установлено, что в немодифицированной области 2 не происходит существенного изменения концентрации свободных электронов и состояние пленки соответствует исходному нитриду ниобия. Различие в состояниях областей 1 и 2 подтверждалось видом энергетической зависимости функции распределения (рисунок 4.13 б). Действительная часть ϵ_1 диэлектрической функции для областей 1 и 2 пленки NbN, облученной при флюенсе $0.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, представлена на рисунке 4.13 в. Энергии плазмонных потерь соответствует значение $\epsilon_1=0$. Как видно из рисунка 4.13 в, для модифицированной области 1 энергия плазмонных колебаний составляет 13.3 эВ, а для нижней области 2 облученной пленки NbN 20.2 эВ.

Эволюция электрических свойств пленок, облученных при различных флюенсах, представлена на рисунке 4.14. Из рисунка 4.14 видно, что облучение до флюенса $0.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ не приводит к значительным изменениям концентрации свободных электронов в нижней области пленки. При бо́льших флюенсах ($0.9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) увеличивалась глубина модификации структурно-фазового состояния пленки (область 1 на рисунке 4.13 а), что сопровождалось образованием предельного оксида ниобия Nb₂O₅ из исходного NbN и обеднением свободных носителей заряда. Таким образом проводился контроль степени модификации состава и свойств тонкопленочных материалов.

4.4 Наноструктуры на основе сверхпроводящего нитрида ниобия

Разработанные режимы облучения сверхпроводящего нитрида ниобия ионами кислорода низких энергий, которые позволяют контролируемым образом изменять сечение сверхпроводящего канала и, соответственно, влиять на величину критического тока нанопровода, в совокупности с проведенными в данной работе измерениями уровня электрофизических свойств облученной пленки по глубине, позволили создать функциональные элементы, выполняющие функции управляемых бесконтактных криогенных переключателей.

Изготовление бесконтактных криогенных переключателей выполнялось в рамках проведения работ в рамках НИР НИЦ «Курчатовский Институт» (приказ № 1639 от 09.07.2018) под руководством профессора Гуровича Б.А. В изготовлении криогенного бесконтактного переключателя принимали участие: Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Столяров В.Л.,

Ольшанский Е.Д., Мисько В.Н., Домантовский А.Г., Малиева Е.М., Кутузов Л.В., Гончаров Б.В., Дементьева М.М., Приходько К.Е., Комаров Д.А.

Изготовление и проектирование различных криоэлектронных устройств требует создания сопротивлений, интегрированных в сверхпроводящие линии. Выполненные в работе исследования изменений микроструктуры и состава тонкопленочного сверхпроводящего нитрида ниобия под действием смешанного ионного облучения, позволили разработать режимы облучения, позволяющие преобразовывать сверхпроводящий нитрид ниобия в оксинитрид ниобия, проявляющий металлические свойства при температуре 4.2 К.

При непосредственном участии автора были созданы радиационно-индуцированные сопротивления, интегрированные в сверхпроводящие нанопровода из нитрида ниобия, которые были созданы для изучения влияния нормального участка на сверхпроводящие переходы нанопровода. Все интегрированные сопротивления формировались под действием смешанного облучения (H^+ , OH^+) до дозы 2 с.н.а. по азоту (см. Главу 4, п.4.1) через двухслойную маску ПММА и 3 нм W (см. Главу 2, п.2.2.2). Измерения вольт-амперных характеристик нанопровода производились как путем фиксации напряжения на концах нанопровода, так и по измерениям напряжений на потенциальных выводах. На концах потенциальных измерительных выводов радиационным методом СЗА были сформированы сопротивления (R_0), функция которых заключалась в защите нанопровода от влияния помех, подходящих к нанопроводу по измерительным выводам.

Результаты измерений вольт-амперных характеристик интегрированных сопротивлений показали линейную зависимость тока от напряжения в рабочем диапазоне токов, что показывает возможность применения радиационных технологий для формирования резистивных элементов из облученного нитрида ниобия.

4.5 Заключение по главе

1. По данным ПЭМ высокого разрешения и СХПЭЭ в режиме ПРЭМ показано, что при смешанном облучении (H^+ , OH^+) тонких сверхпроводящих пленок NbN происходит селективное замещение атомов азота на атомы кислорода, сопровождающееся фазовыми переходами с образованием фаз промежуточных оксинитридов ниобия: при дозе 1 с.н.а. — $Nb_{33.3}N_{33.3}O_{33.3}$ и при дозе 2 с.н.а. — $Nb_{33.3}N_{21.3}O_{45.3}$, характеризующихся металлическим типом проводимости при криогенных температурах.

2. Согласно данным ПЭМ высокого разрешения установлено, что кислородное облучение в методе СЗА позволяет контролируемым образом изменять толщину исходного NbN и следовательно свойства (T_c и I_c), за счет фазового перехода $NbN \rightarrow Nb_2O_5$ в верхней облученной части пленки NbN.

3. Методом СХПЭЭ в области плазменных потерь экспериментально измерены значения плотности свободных электронов на уровне Ферми и показано, что в ходе протекания СЗА при различных дозах облучения ионами кислорода происходит изменение электрических свойств исходных сверхпроводящих пленок NbN, сопровождающееся уменьшением плотности свободных электронов $n_e=(3.6\pm 0.27) 10^{29} \text{ м}^{-3}$ (в исходном состоянии) до $(1.36\pm 0.03) 10^{29} \text{ м}^{-3}$ (в облученном состоянии).

4. По данным ПЭМ исследований разработаны режимы облучения для создания функциональных устройств различного назначения, в том числе бесконтактного криогенного переключателя, а также системы сопротивлений, интегрированных в сверхпроводящие нанопровода, для изучения их влияния на прямой и обратный переходы нанопровода.

Глава 5. Радиационно-индуцированное селективное атомное соединение под действием ионного облучения

5.1 Окисление алюминия под действием кислородного облучения

Для успешного решения задачи создания слоя оксида алюминия на поверхности металлического алюминия с использованием метода селективного соединения атомов под действием облучения ионами кислорода, в работе [142] был определен диапазон энергий ионов кислорода, позволяющий сформировать слой оксида достаточной толщины и не допустить значимого распыления алюминия при использованных дозах облучения.

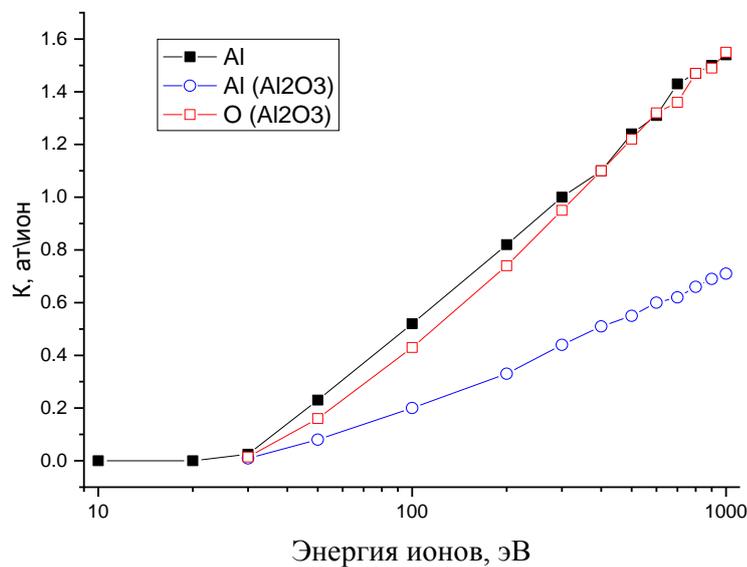


Рисунок 5.1— Зависимость расчетного коэффициента распыления атомов алюминия и кислорода от энергии ионов кислорода при облучении различных мишеней

На рисунке 5.1 показаны расчетные значения зависимости коэффициентов распыления атомов алюминия и кислорода от энергии ионов кислорода. Из рисунка 5.1 видно, что при энергии ионов выше 300 эВ наблюдается значимое распыление подложки в процессе облучения.

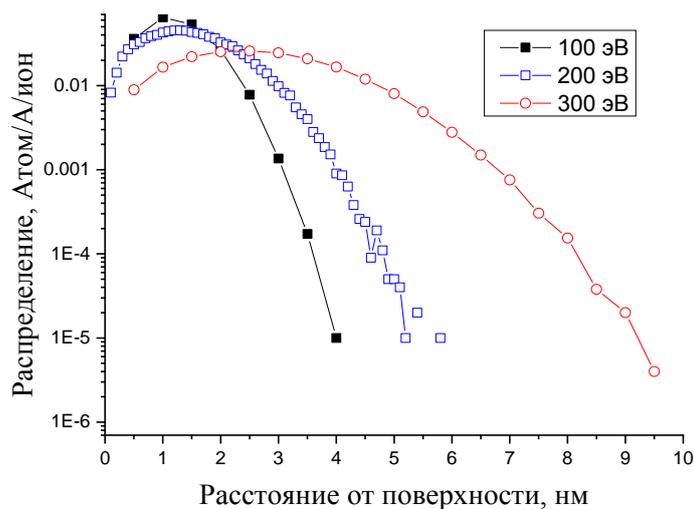


Рисунок 5.2— Расчетные профили распределения кислорода в материале мишени (Al) при облучении ионами кислорода различных энергий.

Объемные изменения, сопровождающие радиационно-индуцированное окисление алюминия, могут достигать нескольких раз, согласно литературным данным по средней атомной плотности отдельных модификаций оксида алюминия [143]. Например, увеличение толщины пленки при преобразовании алюминия в оксид, может достигать ~4 раза для оксида алюминия с атомной плотностью 0.0394 ат/А^3 [143]. В связи с этим, толщины окисленных слоев алюминия будут в соответствующее число раз превышать глубину проективного пробега ионов кислорода в алюминии, представленную на рисунке 5.2.

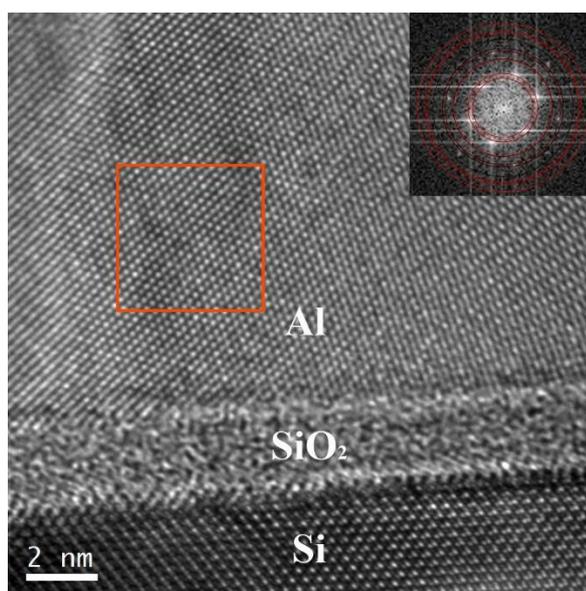
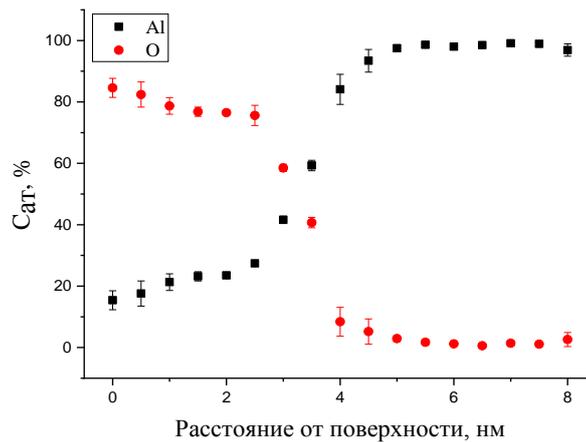


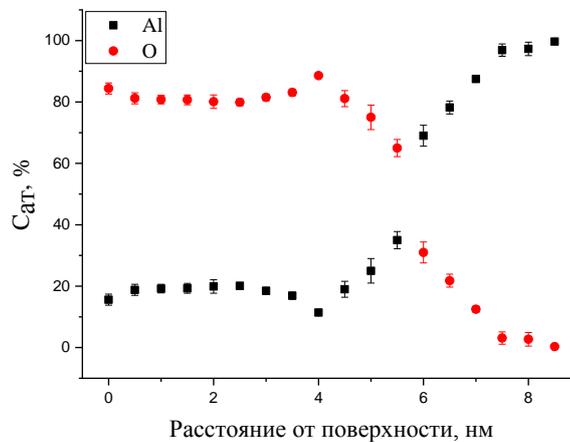
Рисунок 5.3— Светлопольное ПЭМ изображение высокого разрешения исходного Al, нанесенного на подложку из монокристаллического кремния, покрытого тонким слоем естественного оксида.

Исходный металлический алюминий характеризуется кубической структурой и большим размером зерна (рисунок 5.3).

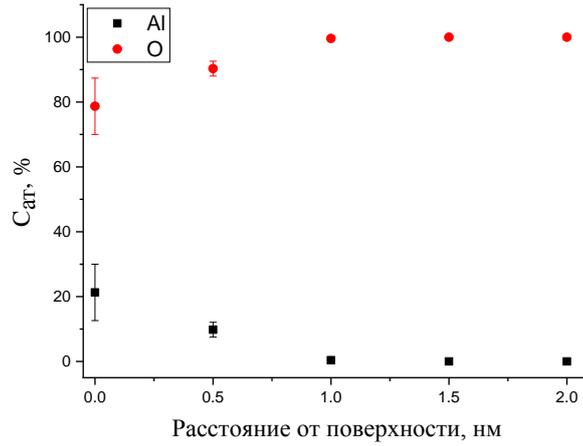
Облучение алюминия пучком ионов с энергией 0.5 кэВ приводит к образованию оксида алюминия на поверхности мишени, как показано на рисунке 5.4. На данном рисунке приведены профили распределения элементов по глубине пленки алюминия, облученной ионами кислорода при различных дозах облучения. Как видно из рисунка 5.4, образование оксида алюминия происходит на глубину 4 нм при дозе $0.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, 6 нм при дозе $1.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, а при дозе $5.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ — пленка оксида алюминия и алюминия практически отсутствует на поверхности мишени. Небольшая глубина окисления, а также сильное уменьшение толщины пленки при большой дозе облучения свидетельствует об эффективном протекании процесса распыления образующегося оксида алюминия на поверхности в ходе облучения ионами кислорода с энергией 0.5 кэВ, что соответствует расчетным данным, представленным на рисунке 5.1.



(а)



(б)



(b)

Рисунок 5.4— Профили распределения элементов по глубине пленки алюминия, облученной ионами кислорода с энергией 0.5 кэВ: (а)— $0.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (б)— $1.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; (в)— $5.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Уменьшение энергии ионов кислорода до 0.2 кэВ позволило существенно уменьшить эффект распыления, без снижения эффективности протекания процесса образования оксида алюминия на поверхности металлической мишени. На рисунке 5.5 представлен профиль распределения элементов по глубине мишени при облучении ионами кислорода с энергией 0.2 кэВ до дозы $1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

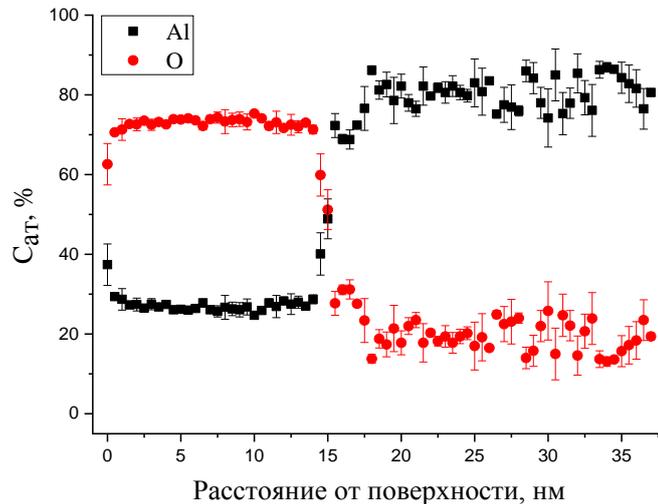


Рисунок 5.5— Профили распределения элементов по глубине пленки алюминия, облученной ионами кислорода с энергией 0.2 кэВ до дозы $1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Применение четырехконтактного метода измерений электрических свойств позволило избежать влияния контактных сопротивлений, что чрезвычайно важно для случая измерений больших номиналов сопротивлений зондовым методом. Во избежание электрического пробоя изучаемого тонкого слоя (20 нм) оксида алюминия в процессе измерений, требовалось ограничение уровня напряжений, подаваемых на образец (максимальное напряжение 100 мВ). В связи с высоким сопротивлением структуры, максимальная величина измерительного тока была $\sim 4 \cdot 10^{-13}$ А, что потребовало использования специального измерительного комплекса “Keithley 4200SCS”, адаптированного для корректных измерений малых токов в данном диапазоне значений.

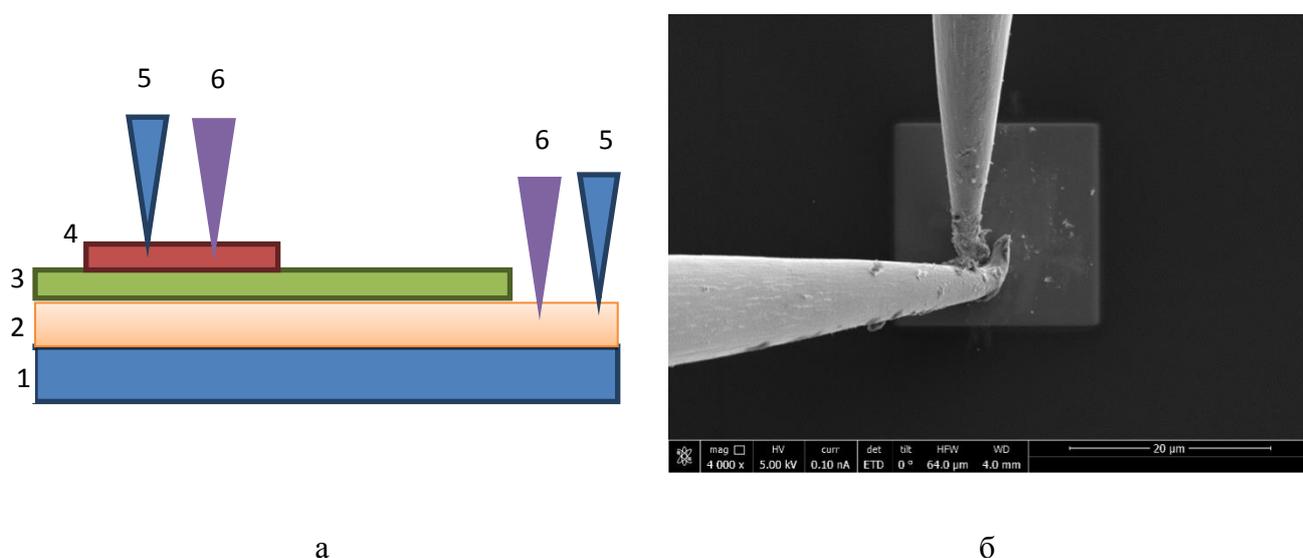


Рисунок 5.7— Схема проведения измерений электрических свойств сформированного оксида: (1)— подложка, (2)— напыленный алюминий, (3)— оксид алюминия, сформированный под действием облучения, (4)— верхний контакт из платины, напыленный с помощью ФИП, (5)— токовые зонды и (6)— потенциальные зонды для проведения четырехточечных измерений(а); а также РЭМ изображение верхней контактной площадки с измерительными зондами (б).

Измерительные зонды подводились к измерительным площадкам посредством микроманипуляторов “Kleindiek”, смонтированных непосредственно внутри камеры растрового двухлучевого микроскопа (ФИП “Helios NanoLab 650”). Позиционирование зондов производилось по растровым изображениям во вторичных электронах.

На рисунке 5.8 показана вольт-амперная характеристика структуры, представленной на рисунке 5.7. Измерительный ток протекает в вертикальной геометрии через специальную площадку, с размерами $\sim 20 \times 20$ мкм² из металлической платины, осажденной на поверхность оксида с помощью метода ФИП для проведения электрических измерений. Из рисунка 5.8 следует, что значение сопротивления соответствует $\sim 0.34 \cdot 10^{12}$ Ом, что подтверждает высокие диэлектрические характеристики тонкого слоя Al_2O_3 , созданного методом САС.

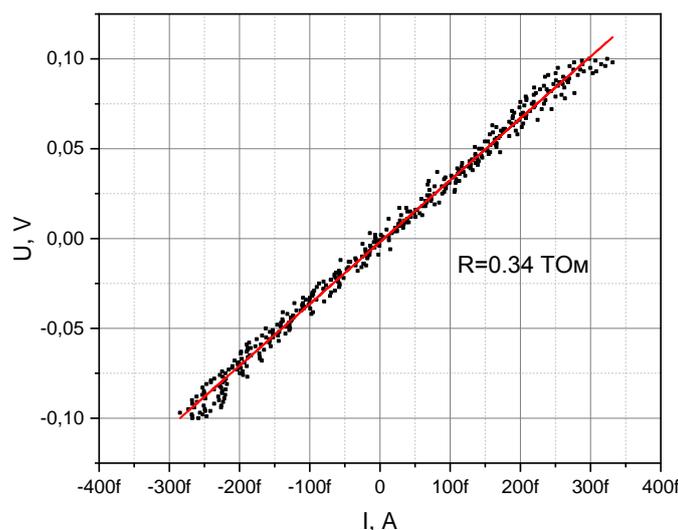


Рисунок 5.8— Вольт-амперная характеристика созданного оксида алюминия, измеренная в вертикальной геометрии четырехзондовым методом.

Измеренные на различных площадках значения удельного электрического сопротивления радиационно-индуцированного оксида алюминия составили $(0,1 \div 1,1) \cdot 10^{11}$ Ом·м, что превышает значения удельного сопротивления пленок оксида алюминия, полученных традиционными методами анодирования в щелочных ($\sim 10^8$ Ом·мм) и в кислотных растворах ($10^7 \div 10^{13}$ Ом·мм) [144]. Кроме того, полученные значения удельного электрического сопротивления подтверждают изменения химического и фазового составов облученной части пленки (см. рисунок 5.7 б).

5.3 Заключение по главе

1. По данным СХПЭЭ продемонстрировано, что процесс протекания САС металлического Al под действием кислородного облучения с энергией 0.5 кэВ характеризуется небольшой глубиной окисления. Кроме того, сильное уменьшение толщины пленки при большой дозе облучения $5.6 \cdot 10^{18}$ см⁻² свидетельствует об эффективном протекании процесса распыления образующегося оксида алюминия на поверхности

2. По данным СХПЭЭ показано, что процесс протекания САС металлического Al под действием кислородного облучения с энергией 0.2 кэВ сопровождается изменением химического состава по глубине пленки с образованием Al₂O₃ различной толщины в зависимости от дозы облучения.

3. По данным измерений электрофизических свойств сформированного оксида Al₂O₃, установлено, что величина удельного электрического сопротивления радиационно-индуцированного оксида составляет $\sim 10^{11}$ Ом·м, что доказывает его высокие диэлектрические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Исследован широкий круг тонкопленочных материалов (Co_3O_4 , WO_3 , CuO , NbN , Al толщиной $5\div 30$ нм) с целью изучения процессов радиационно-индуцированных преобразований их свойств и фазовых превращений под действием ионного облучения по глубине тонких пленок с использованием аналитических методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ высокого разрешения и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов в ПРЭМ) для разработки функциональных наноэлементов различного назначения, при этом:
 - разработана экспериментальная методика определения значений энергии активации радиационно-стимулированной диффузии и предэкспоненциального множителя в выражении для коэффициента диффузии в процессе проведения СУА атомов кислорода в тонких пленках Co_3O_4 в диапазоне температур (293-493) К при дозах $(0.2-22.5)\cdot 10^{18}$ см⁻²;
 - усовершенствована кинетическая модель процесса протекания СУА, путем экспериментального измерения температурной зависимости минимальной дозы облучения, достаточной для полного восстановления кобальта из оксида на глубине, соответствующей максимуму повреждений, и экспериментального определения значения энергии активации ($E_a=0,25$ эВ) и предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии ($D_0=(6,8\pm 0,9)\cdot 10^{16}$ м²/с), знание значений которых позволяет проводить расчет доз облучения при конструировании сложных устройств наноэлектроники методом радиационных технологий;
 - доказано, что радиационно-стимулированная диффузия выбитых атомов кислорода в пленках Co_3O_4 протекает по межузельному механизму, о чем свидетельствует характерное значение энергии активации процесса ($E_a=0,25$ эВ);
 - продемонстрировано, что процесс протекания СУА в тонких пленках Co_3O_4 , сопровождается следующими фазовыми переходами: Co_3O_4 (кубической системы Fd-3m) \rightarrow CoO (кубической системы F-43m) \rightarrow Co (кубической системы Fm-3m);
 - продемонстрировано, что процесс протекания СУА в тонких пленках WO_3 сопровождается следующими фазовыми переходами: WO_3 (триклинной системы P-1(2)) \rightarrow W (кубической системы Fm-3m);
 - экспериментально установлено, что восстановление различных пленок оксидов металлов (Co_3O_4 , WO_3) в ходе проведения СУА под действием протонного облучения носит немонотонный характер по глубине с выраженным максимумом в области максимальных повреждений, что полностью соответствует расчетным данным программы SRIM и доказывает радиационную природу процесса протекания СУА;

- установлено, что в тонких сверхпроводящих пленках NbN процесс замещения атомов азота на атомы кислорода при смешанном ионном облучении (H^+ , OH^+) протекает с образованием промежуточных оксинитридов ниобия: при дозе 1 с.н.а. – $Nb_{33.3}N_{33.3}O_{33.3}$ и при дозе 2 с.н.а. – $Nb_{33.3}N_{21.3}O_{45.3}$, характеризующиеся металлическим типом проводимости при криогенных температурах;
- определена дозовая зависимость плотности свободных электронов на уровне Ферми по глубине тонкопленочного NbN под действием облучения ионами кислорода, которая показывает, что при флюенсе $\geq 0.9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ плотность свободных носителей заряда падает с $n_e = (3.6 \pm 0.27) \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$ (в исходном состоянии) до $(1.36 \pm 0.03) \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$ (в облученном состоянии), что необходимо:
 - для контролируемого изменения толщины исходного сверхпроводящего NbN и, следовательно, изменения критической температуры сверхпроводящего перехода и критического тока;
 - для достижения полной трансформации исходного сверхпроводящего NbN до заданного изменения электрических свойств, соответствующего диэлектрическому;
- исследования фазового состава тонких пленок, изготовленных методом радиационных нанотехнологий, были использованы при создании функциональных устройств различного назначения, в том числе сверхпроводящего переключателя без гальванической связи и резистивных элементов, интегрированных в сверхпроводящие линии;
- для создания межслоевого диэлектрика Al_2O_3 в различных наноустройствах оптимизирован режим облучения методом САС пленки алюминия на основе изучения дозовой зависимости изменения ее химического состава по глубине, при этом показано, что энергия ионов кислорода должна быть $\leq 0.2 \text{ кэВ}$ при дозе $2.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ для достижения высоких диэлектрических свойств ($\rho \sim 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{м}$).

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Приходько К.Е., коллегам сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт»: профессору, д.т.н. Гуровичу Б.А.; профессору, д.т.н. Кулешовой Е.А.; Ольшанскому Е.Д.; к.т.н. Столярову В.Л.; к.т.н. Домантовскому А.Г.; Комарову Д.А.; Мисько В.Н.; к.ф.-м.н. Кутузову Л.В.; к.ф.-м.н. Букиной З.В.; Малиевой Е.М.; Гончарову Б.В.; Гончаровой Д.А.; к.т.н. Салтыкову М.А., Беликовой Н.К.; Невзорову В.Н., к.т.н. Федотовой С.В., к.т.н. Алексеевой Е.В., к.т.н. Фролову А.С., к.т.н. Мальцеву Д.А. за полезные обсуждения и помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурович Б.А., Долгий Д.И., Кулешова Е.А. и др. Управляемая трансформация электрических, магнитных и оптических свойств материалов ионными пучками // Успехи физических наук. 2001. Т. 171, № 1. С. 105–117.
2. Гурович Б.А., Приходько К.Е. Физические механизмы, лежащие в основе процесса селективного удаления атомов // Успехи физических наук. 2009. Т. 179, № 2. С. 179–195.
3. Гурович Б.А., Приходько К.Е., Кулешова Е.А. и др. Использование радиационных эффектов для управляемого изменения химического состава и свойств материалов за счет направленного присоединения и замещения атомов определенного сорта // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 2013. Т. 143, № 6. С. 1062–1076.
4. Gurovich B.A., Dolgy D.I., Kuleshova E.A. et al. Selective removal of atoms as a new method for fabrication of nanoscale patterned media // Microelectron. Eng. 2003. Т. 69, № 2–4. С. 358–364.
5. Гурович Б.А., Приходько К.Е., Галденков А.Н. и др. Создание металлических нанопроводов методом селективного удаления атомов и исследование их свойств // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7, № 1–2. С. 41–45.
6. Gurovich B.A., Prikhod'ko K.E., Komarov D.A. et al. Formation of monocrystalline silicon nanowires using low-energy ion irradiation // Nanotechnologies Russ. 2013. Т. 8, № 3–4.
7. Gurovich B.A., Prikhodko K.E., Kuleshova E.A. et al. Magnetic properties of high-density patterned magnetic media // J. Magn. Magn. Mater. 2010. Т. 322, № 20.
8. Gurovich B.A., Prikhodko K.E., Kuleshova E.A. et al. Electromagnetic radiation of micro and nanomagnetic structures with magnetic reversal // Springer Proceedings in Physics. 2009. Т. 122.
9. Gurovich B.A., Tarkhov M.A., Prikhod'ko K.E. et al. Controlled modification of superconducting properties of NbN ultrathin films under composite ion beam irradiation // Nanotechnologies Russ. 2014. Т. 9, № 7–8.
10. Tarkhov M.A., Kuleshova E.A., Gurovich B.A. et al. Properties modification of superconducting single-photon detectors under irradiation low-energy ions // NANOCON 2014 - Conference Proceedings, 6th International Conference. 2014.
11. Conrad J.R., Dodd R.A., Worzala F.J. et. al. Plasma source ion implantation: A new, cost-effective, non-line-of-sight technique for ion implantation of materials // Surf. Coatings Technol. 1988. Т. 36, № 3–4. С. 927–937.
12. Conrad J.R., Radtke J.L., Dodd R.A. et al. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials // J. Appl. Phys. 1987. Т. 62, № 11. С. 4591–4596.
13. Gibbons J.F. Ion implantation in semiconductors-Part 1 Range distribution theory and experiments // Proc. IEEE. 1968. Т. 56, № 3. С. 295.
14. Tan L., Crone W.C. Surface characterization of NiTi modified by plasma source ion implantation // Acta Mater. 2002. Т. 50, № 18. С. 4449–4460.
15. Габович М.Д., Плешивцев Н.В., Семашко Н.Н. Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей. М.: Энергоатомиздат, 1986. 248 с.

16. Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация // Успехи физических наук. 1959. Т. LXVII, № 4. С. 581–623.
17. Forrester A.T. Large Ion Beams: Fundamentals of Generation and Propagation. Wiley-VCH; 1 edition, 1988. 325 с.
18. Габович М.Д. Физика и техника плазменных источников ионов. М.: Атомиздат, 1972. 304 с.
19. Penning F.M. A new Manometr for Pressures between 10^{-3} and 10^{-5} Torr // Physica. 1937. Т. 4. С. 71.
20. Penning F.M., Moubis J.H.A. A Neutron Sources Without Extra Pumping // Physica. 1937. Т. 4. С. 1190.
21. Abdalaziz M.E., Ghander A.M. High Current P.I.G. Ion Source at Low Gas Pressure // IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-14. 1967. Т. 3. С. 53.
22. Ганченкова М.Г. и др. Физическое материаловедение. Москва: М.: НИЯУ МИФИ, 2012. 624 с.
23. Гурович Б.А., Приходько К.Е., Кутузов Л. В. и др. Определение глубины восстановления тонких пленок оксида вольфрама под действием протонного облучения // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные И Нейтронные Исследования. 2011. С. 35–38.
24. Ziegler J.F. <http://www.srim.org/> [Электронный ресурс].
25. Helmut P. Nuclear stopping power and its impact on the determination of electronic stopping power // AIP Conf. Proc. 2013. Т. 1525, № 2013. С. 309–313.
26. Пранявичюс Л., Дудонис Ю. Модификация свойств твердых тел ионными пучками. Вильнюс: Мокслас, 1980.
27. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010) // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. Elsevier B.V., 2010. Т. 268, № 11–12. С. 1818–1823.
28. Ziegler J.F. The electronic and nuclear stopping of energetic ions // Appl. Phys. Lett. 1977. Т. 31, № 8. С. 544–546.
29. Averbach R.S., Bellon P. Fundamental Concepts of Ion-Beam Processing // Mater. Sci. with Ion Beams. 2010. Т. 116. С. 1–28.
30. Кинчин Г.Н., Пиз Р.С. Смещение атомов в твердых телах под действием излучения // Успехи физических наук. 1956. Т. LX, № 4. С. 445–615.
31. Latter R. Temperature Behavior of the Thomas-Fermi // Phys. Rev. 1955. Т. 626, № 13.
32. Ziegler T., Rauk A. On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method: I. The transition state method // Theor. Chim. Acta. 1977. Т. 46, № 1. С. 1–10.
33. Firsov O.B. Calculation of the Interaction Potential of Atoms // Sov. J. Exp. Theor. Phys. 1958. Т. 6, № 33.3. С. 534–537.
34. Abrahamson A.A. Born-Mayer-type interatomic potential for neutral ground-state atoms with $Z=2$ to $Z=105$ // Phys. Rev. 1969. Т. 178, № 1. С. 76–79.

35. Lindhard J., Nielsen V., Scharff M.K. Focused ion beams systems // J , Mat.-Fys. 1968. Т. 36, № 10.
36. Lindhard J., Scharf M., Schiott H. Applications of focused ion beams source // Mat.Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 1963. Т. 33, № 14. С. 1–42.
37. Winters N.E. Physical sputtering: a discussion of experiment and theory. // Radiat. Effects on Solid Surfaces. 1976. Т. 1. С. 1–29.
38. Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел // «Атомиздат». 1970. 235 с.
39. Yarlagadda B.S., Robinsons J.E., Brandt W. Effective-charge theory and the electronic stopping power in solids // Phys. Rev. B. 1978. Т. 17, № 9. С. 3473.
40. Lindhard J. Focused ion beams // Proc. R. Soc. ser. A. 1969. Т. 311. С. 11.
41. Грен Д.Д., Гольдштейн Д.И., Джой Д.К. Основы аналитической электронной микроскопии. М:Металлур. 1990. 584 с.
42. Karim A.S.A., Whitehead M.E., Loretto M.H. et al. Electron radiation damage in H.C.P. metals-I. The determination of the threshold displacement energy in Zn, Cd, Mg and Ti // Acta Metall. 1978. Т. 26, № 6. С. 975–981.
43. Won J., Valdez J.A., Naito M. et al. Transmission electron microscopy study of an electron-beaminduced phase transformation of niobium nitride // Scr. Mater. 2009. Т. 60. С. 799–802.
44. Meese J.M., Locker D.R. Oxygen displacement energy in ZnO // Solid State Commun. 1972. Т. 11. С. 1547–1550.
45. Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю. Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран // Атомная энергия. 1989. Т. 67. С. 274.
46. Thompson J.R., Sun Y.R., Kerchner H.R. et. al. Enhanced current density J_c and extended irreversibility in single-crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ via linear defects from heavy ion irradiation // Appl. Phys. Lett. 1992. Т. 60, № 18. С. 2306–2308.
47. Civale L. Vortex pinning and creep in high-temperature superconductors with columnar defects // Supercond. Sci. Technol. 1997. Т. 10, № 7 A.
48. Jana K.K., Ray B., Avasthi D.K. et al. Conducting nano-channels in an induced piezoelectric polymeric matrix using swift heavy ions and subsequent functionalization // J. Mater. Chem. 2012. Т. 22, № 9. С. 3955–3964.
49. Оганесян Ю.Ц. Введение в физику тяжелых ионов. М.: МИФИ, 2008. 424 с.
50. Barbu A., Dunlop A., Lesueur D. et al. Latent tracks do exist in metallic materials // Europhys. Lett. 1991. Т. 15, № 1. С. 37–42.
51. Власукова Л.А., Комаров Ф.Ф., Ювченко В. н. и др. Новый нанопористый материал на основе аморфного диоксида кремния // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76, № 5. С. 653–658.
52. Pradhan A.K., Roy S.B., Chaddah P. Effects of 200-MeV Ag-ion irradiation on magnetization in a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ single crystal // Phys. Rev. B. 1996. Т. 53, № 5. С. 2269–2272.
53. Антонова Л.Х., Белов А.Г., Воронов В.В. и др. Зависимость критических параметров втсп ленты от флуенсов при облучении тяжелыми ионами и электронами высоких энергий //

- Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. Т. 5, № 123. С. 84–91.
54. Popok V.N., Azarko I.I., Odzhaev V.B. et al. High fluence ion beam modification of polymer surfaces: EPR and XPS studies // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B. 2001. Т. 178. С. 305–310.
55. Bathe R., Patil S.I., Adhi K.P. et al. Effect of ^{57}Fe ion implantation on magnetotransport in epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films // J. Appl. Phys. 2003. Т. 93, № 2. С. 1127–1131.
56. Schmidt P.H., Spencer E.G., Walters E.M. Ion milling of magnetic oxide platelets for the removal of surface and near-surface imperfections and defects // J. Appl. Phys. 1970. Т. 41, № 11. С. 4740–4742.
57. Wissing M., Holzwarth M., Simeonova D.S. et al. An apparatus for glancing incidence ion beam polishing and characterization of surfaces to angstrom-scale root-mean-square roughness // Rev. Sci. Instrum. 1996. Т. 67, № 12. С. 4314–4320.
58. Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Стукалов О.М. Ионно-лучевое полирование наноразмерного рельефа поверхности оптических материалов // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, № 1. С. 39–48.
59. Марченко И.Г., Неклюдов И.М., Белоус В.А. и др. Радиационные технологии модификации поверхности. Ионная очистка и высокодозовая имплантация // Физическая инженерия поверхности. 2003. Т. 1, № 1. С. 40–48.
60. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц // Успехи физических наук. 1999. Т. 169, № 0542. С. 1243–1271.
61. Кононов Б.А., Степанов Ю.М., Яловец А.М. Перенос быстрых электронов в слоистых материалах // Атомная энергия. 1977. Т. 42, № 4. С. 326–328.
62. Chistjakov S.A., Pogrebnyak A.D., Remnev G.E. Dynamical processes and changes in metal structure induced by high power ion beams // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. 1989. Т. 42. С. 342–345.
63. Linlor W.I. Fusion Plasma Injection // J. Appl. Phys. 1962. Т. 33, № 6. С. 2030–2032.
64. Isenor N.R. Metal ion emission velocity dependence on laser giant pulse height // Appl. Phys. Lett. 1964. Т. 4, № 8. С. 152–153.
65. Ehler A.W. High-energy ions from a CO_2 laser-produced plasma // J. Appl. Phys. 1975. Т. 46, № 6. С. 2464–2467.
66. Steverding B., Dudel H.P. The plume of electron and laser pulses // J. Phys. D. Appl. Phys. 1971. Т. 4. С. 545–551.
67. Yatsui K., Kang X.D., Sonogawa T. et al. Applications of intense pulsed ion beam to materials science // Phys. Plasmas. 1994. Т. 1, № 5. С. 1730–1737.
68. Orwa J.O., Jamieson D.N., Prawer S. et al. Carbon diffusion and nanocrystalline diamond formation in carbon ion-implanted oxides studied by nuclear elastic scattering // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. 2001. Т. 177. С. 554–558.
69. Chason E., Picraux S.T., Poate J.M. et al. Ion beams in silicon processing and characterization //

- J. Appl. Phys. 1997. Т. 81, № 10. С. 6513–6561.
70. Poate J.M., Saadatmand K. Ion beam technologies in the semiconductor world (plenary) // Rev. Sci. Instrum. 2002. Т. 73, № 2 II. С. 868.
 71. Tsuchiya R., Toshiaki I. Semiconductor device and method for controlling semiconductor device: пат. US 9,287,292, B2 USA. 2007. Т. 2, № 12. С. 4–7.
 72. Королев Д.С., Михайлов А.Н., Белов А.И. и др. Послойный состав и структура кремния, подвергнутого совместной ионной имплантации галлия и азота для ионного синтеза GaN // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50, № 2. С. 274–278.
 73. Pearton S.J. Ion implantation in III-V semiconductor technology // Int. J. Mod. Phys. B. 1993. Т. 7, № 28. С. 4687–4761.
 74. Sugiyama N., Mizuno T., Takagi S. et al. Formation of strained-silicon layer on thin relaxed-SiGe/SiO₂/Si structure using SIMOX technology // Thin Solid Films. 2000. Т. 369, № 1. С. 199–202.
 75. Mizuno T., Takagi S., Sugiyama N. et al. Electron and hole mobility enhancement in strained-Si MOSFET's on SiGe-on-insulator substrates fabricated by SIMOX technology // IEEE Electron Device Lett. 2000. Т. 21, № 5. С. 230–232.
 76. Ma T.P., Dressendorfer P.V. Ionizing radiation effects in MOS devices and circuits. New York: Wiley Interscience, 1989. 587 с.
 77. Hughes H.L., Benedetto J.M. Radiation effects and hardening of MOS technology: Devices and circuits // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2003. Т. 50 III, № 3. С. 500–521.
 78. Oldham T.R., McLean F.B. Total ionizing dose effects in MOS oxides and devices // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2003. Т. 50 III, № 3. С. 483–499.
 79. Derbewick G.F., Gregory B.L. Process optimization of radiation-hardened CMOS integrated circuits // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1975. Т. NS-22. С. 2151–2156.
 80. Тыщенко И.Е., Фёльсков М., Черков А.Г. и др. Рост и электрофизические свойства гетероструктур Si/Ge-на-изоляторе, сформированных методом ионной имплантации и последующего водородного переноса // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43, № 1. С. 58–63.
 81. Dill H.G., Finnila R.M., Leupp A.M. et al. The impact of ion implantation on silicon device and circuit technology // Solid State Technol. 1972. Т. 15, № 12. С. 27–35.
 82. Corwin W., Busby J. High Fidelity Ion Beam Simulation of High Dose Neutron Irradiation // Nuclear Energy University Program. 2018. № 13. 1-62 с.
 83. Погребняк А.Д., Ердыбаева Н.К., Маликов Л.В. и др. Влияние высокодозной имплантации ионов металлов и газов на физико-механические свойства титановых сплавов // Вопросы атомной науки и техники. 2008. Т. 17, № 1. С. 81–92.
 84. Степанов А.Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации (Обзор) // Журнал технической физики. 2004. Т. 74, № 2. С. 1–12.
 85. Pelletier J., Anders a. Plasma-blased ion implantation and deposition: A review of physics, technology, and applications // Ieee Trans. Plasma Sci. 2005. Т. 33, № 6. С. 1944–1959.

86. Калинин Б.А., Джумаев П.С., Польский В.И. и др. Способ упрочнения изделий из металлических материалов с получением нано-структурированных поверхностных слоев. Патент RU 2418074. Россия, 2011.
87. Sigmund P. Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes in solids // *Appl. Phys. Lett.* 1974. Т. 25, № 3. С. 169–171.
88. Wagner W., Rehn L.E., Wiedersich H. et al. Radiation-induced segregation in Ni-Cu alloys // *Phys. Rev. B.* 1983. Т. 28, № 12. С. 6780–6794.
89. Paine B.M., Averbach R.S. Ion beam mixing: Basic experiments // *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 1985. Т. 7–8, № PART 2. С. 666–675.
90. Tsaur B.Y., Lau S.S., Mayer J.W. Continuous series of metastable Ag-Cu solid solutions formed by ion-beam mixing // *Appl. Phys. Lett.* 1980. Т. 36, № 10. С. 823–826.
91. Aduru S., Contarini S., Rabalais J.W. Electron-, X-ray-, and ion-stimulated decomposition of nitrate salts // *J. Phys. Chem.* 1986. Т. 90, № 8. С. 1683–1688.
92. Liao Z.L., Tsaur B.Y., Mauer J.W. Influence of atomic mixing and preferential sputtering on depth profiles and interfaces // *J. Vac. Sci. Technol.* 1979. Т. 16, № October 1978. С. 121–127.
93. Taglauer E. Surface modifications due to preferential sputtering // *Appl. Surf. Sci.* 1982. Т. 13, № 1–2. С. 80–93.
94. Holloway P.H., Nelson G.C. Preferential sputtering of Ta₂O₅ by argon ions // *J. Vac. Sci. Technol.* 1979. Т. 16, № 2. С. 793–796.
95. Contarini S., Aduru S., Rabalais J.W. Decomposition of chromate salts stimulated by ion and electron irradiation // *J. Phys. Chemistry.* 1986. Т. 90, № 14. С. 3202–3205.
96. Gurovich B.A., Prikhod'ko K.E., Taldenkov A.N. et al. Formation of metal nanowires using techniques of the selective removal of atoms and investigation into the electric properties of metal nanowires // *Nanotechnologies Russ.* 2012. Т. 7, № 1.
97. Gurovich B.A., Prikhod'ko K.E., Taldenkov A.N. et al. Fabrication of metal nanowires by ion-beam irradiation of oxides through high aspect ratio resist masks // *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnology Microelectron.* 2011. Т. 29, № 2.
98. Гурович Б.А., Приходько К.Е., Кулешова Е.А. и др. Излучательные и магнитные свойства псевдооднодоменной микро- и нанопаттернированной магнитной среды // *Прикладная физика.* 2008. Т. 1. С. 44–53.
99. Gurovich B.A., Dolgy D.I., Kuleshova E.A. et al. Selective removal of atoms as a new method for fabrication of nanoscale patterned media // *Microelectron. Eng.* 2003. Т. 69, № 2–4.
100. Prikhodko K.E. Ion beam radiation technique to control the atomic composition and properties of thin film materials // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2015. Т. 365.
101. Gurovich B.A., Prikhod'ko K.E. Physical mechanisms underlying the selective removal of atoms // *Physics-Uspexhi.* 2009. Т. 52, № 2.
102. Гурович Б.А., Домантовский А.Г., Маслаков К.И. и др. Образование новых полиморфных модификаций в тонких пленках ту-гоплавких металлов, полученных методом селективного удаления атомов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и*

- нейтронные исследования. 2004. Т. 10. С. 67–71.
103. Гурович Б.А., Домантовский А.Г., Маслаков К.И. и др. Некоторые особенности фазовых превращений, обусловленные селективным удалением атомов из оксидов под действием протонного облучения // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. Т. 5. С. 25.
 104. Gurovich B., Prikhodko K., Domantovsky A. et al. Formation of conductive structures in insulate layers by selective removal of atoms technique // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2006. Т. 6260.
 105. Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Meilikhov E.Z. et al. Selective removal of atoms as a new method for fabrication of single-domain patterned magnetic media and multi-layered nanostructures // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Т. 272–276, № III. С. 1629–1630.
 106. Gurovich B.A., Prikhodko K.E., Kuleshova E.A. et al. Magnetic properties of high-density patterned magnetic media // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier, 2010. Т. 322, № 20. С. 3060–3063.
 107. Gurovich B.A., Prikhodko K.E., Kuleshova E.A. et al. Controlled oxidation of mono-Si and Si₃N₄ under irradiation of composite ion beams at room temperature // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2013. Т. 307. С. 207–209.
 108. Prikhodko K.E., Gurovich B.A., Komarov D.A. et al. Microstructure evolution during silicon oxidation at room temperature under composite ion beam irradiation // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2014. Т. 326. С. 273–277.
 109. Gurovich B.A., Prikhod'ko K.E., Taldenkov A.N. et al. Development of ion-beam technique for manufacturing silicon nanowires // Nanotechnologies Russ. 2012. Т. 7, № 1. С. 49–53.
 110. Williams D.B., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Springer, 2009.
 111. Долгий Д.И., Ольшанский Е.Д., Рязанцев Е.П. Получение алмазоподобных углеродных пленок и их применение // Конверсия в машиностроении. 1999. Т. 3–4. С. 119–122.
 112. Лапшинов Б.А. Технология литографических процессов. М.: Московский государственный институт электроники и математики, 2011. 95 с.
 113. www.ccrtechnology.de [Электронный ресурс].
 114. <http://www.plazmateh.ru/>.
 115. Li J., Malis T., Dionne S. Recent advances in FIB – TEM specimen preparation techniques. 2006. Т. 57. С. 64–70.
 116. Egerton R. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope // Book. 2011. 491 с.
 117. Egerton R.F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM // Reports Prog. Phys. 2009. Т. 72, № 1.
 118. <https://www.fei.com/products/tem/> [Электронный ресурс].
 119. <https://www.jeolusa.com/> [Электронный ресурс].
 120. <https://www.hitachi-hightech.com> [Электронный ресурс].

121. Malis T., Cheng S.C., Egerton R.F. EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM. // *J. Electron Microsc. Tech.* 1988. Т. 8, № 2. С. 193–200.
122. Приходько К.Е., Дементьева М.М., Гурович Б.А. и др. Исследование изменения плотности свободных электронов в тонких сверхпроводящих пленках NbN под действием ионного облучения методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами // *Кристаллография.* 2018. № 2. С. 261–265.
123. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. М.: Мир, 2006. 255 с.
124. Джафаров Т.Д. Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках. Энергоатом. М., 1991. 288 с.
125. Дементьева М.М., Приходько К.Е., Гурович Б.А. Сборник материалов 4-ый междисциплинарный научный форум «Новые материалы и перспективные технологии» // Применение радиационных нанотехнологий для селективного изменения атомного состава и свойств тонкопленочных материалов. 2018. С. 715.
126. Gurovich B.A., Prikhodko K.E. Physical mechanisms underlying the process of selective removal of atoms // *Uspekhi Fiz. Nauk.* 2009. Т. 179, № 2. С. 179.
127. Степанов В.А. Радиационно-стимулированная диффузия в твердых телах // *Журнал технической физики.* 1998. Т. 68, № 8. С. 67–72.
128. Dementyeva M.M., Prikhodko K.E., Gurovich B.A. et al. Phase transitions in copper oxide thin films under proton irradiation // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2017. Т. 256, № 1.
129. Gong Y.S., Lee C., Yang C.K. Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films // *J. Appl. Phys.* 1995. Т. 77, № 10. С. 5422–5425.
130. Espinós J.P., Morales J., Barranco A. et al. Interface Effects for Cu, CuO, and Cu₂O Deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ Catalysts // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Т. 106, № 27. С. 6921–6929.
131. Poulston S., Parlett P.M., Stone P. Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu₂O Studied Using XPS and XAES // *Surf. Interface Anal.* 1996. Т. 24, № June. С. 811–820.
132. Dementyeva M.M., Prikhodko K.E., Gurovich B.A. Scanning Probe Microscopy. Abstract Book of International Conference // Use EELS STEM technique to estimate the depth reduction of tungsten oxide under proton irradiation. 2018. С. 233.
133. Chien W.C., Chen Y.R., Chen Y.C. et al. A Forming-free WO_x Resistive Memory Using a Novel Self-aligned Field Enhancement Feature with Excellent Reliability and Scalability // *IEEE.* 2010. С. 440–443.
134. Orlando T.P., Delin K.A. Foundations of applied superconductivity. Prentice Hall, 1991. 584 с.
135. Гурович Б.А., Тархов М.А., Приходько К.Е. и др. Управляемая модификация сверхпроводящих свойств ультратонких пленок NbN под действием облучения смешанными ионными пучками // *Российские нанотехнологии.* 2014. Т. 9 №7-8. С. 36–39.
136. Gurovich B.A., Prikhodko K.E., Tarkhov M.A. et al. Investigation of the Mechanism of Conductivity of NbN Thin Films, Modified Under Composite Ion Beam Irradiation // *Micro Nanosyst.* 2015. Т. 7, № 3. С. 172–179.

137. Prikhodko K.E., Gurovich B.A., Dement'eva M.M. Study of phase transitions in NbN ultrathin films under composite ion beam irradiation // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Т. 130, № 1.
138. Гурович Б.А., Приходько К.Е., Дементьева М.М. Использование ионного облучения для преобразования сверхпроводящего тонкопленочного NbN в оксид ниобия Nb₂O₅ // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10, № №5-6. С. 25–29.
139. Dement'eva M.M., Prikhod'ko K.E., Gurovich B.A. et al. Study of the evolution of the atomic composition of thin NbN films under irradiation with mixed ion beams by methods of electron energy loss spectroscopy // Phys. Solid State. 2016. Т. 58, № 11.
140. Gurovich B.A., Prikhodko K.E., Dement'eva M.M. et al. The use of ion irradiation to control the thickness of thin superconducting films // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. Elsevier, 2018. Т. 435, № March. С. 224–227.
141. Prikhodko K., Gurovich B., Dement'eva M. et al. Investigation of radiation-induced transformations in thin NbN films by analytical electron microscopy // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Т. 130, № 1.
142. Prikhodko K.E., Dementyeva M.M., Gurovich B.A. et al. Formation of High-quality Aluminum Oxide under Ion Beam Irradiation // KnE Mater. Sci. 2018. Т. 4, № 1. С. 1.
143. PDF-4 X-ray database. ICDD.
144. Филяк М.М., Каньгина О.Н. Электрофизические свойства анодного оксида алюминия // Вестник ОГУ. 2013. Vol. 9, № 158. P. 240–244.