

На правах рукописи

Приходько Кирилл Евгеньевич

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ КОНТРОЛИРУЕМОГО
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АТОМНОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ
ВЕЩЕСТВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ ДЛЯ
СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОУСТРОЙСТВ
РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

по специальности 01.04.01 — приборы и методы экспериментальной физики

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

доктора физико-математических наук

Автор:



Москва, 2016 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
Национальный Исследовательский Центр "Курчатовский институт"

Научный

консультант:

Гурович Борис Аронович,
доктор технических наук, профессор,
заместитель руководителя Комплекса
по реакторным материалам и технологиям
НИЦ «Курчатовский Институт», г. Москва;

Официальные

оппоненты:

Овчинников Владимир Владимирович,
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией
ионно-пучкового воздействия
Института электрофизики
и математики национального
Уро РАН, г. Екатеринбург;

Скуратов Владимир Алексеевич
доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий сектором,
Объединенного института ядерных
исследований, г. Дубна;

Шарапов Валерий Михайлович
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник,
Института физической химии
Российской академии наук, г. Москва;

Ведущая организация:

Федеральное Государственное Бюджетное
Учреждение Науки Казанский Физико-
Технический Институт им. Е.К.Завойского

Защита диссертации состоится «29» ноября 2016 г. в 14.00 часов на
заседании Диссертационного Совета Д 520.009.06 НИЦ «Курчатовский ин-
ститут» по адресу: 123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский Ин-
ститут», а также на официальном сайте www.nrcki.ru.

Автореферат разослан « » 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

 А.С. Колокол

©Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 2016

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Радиационное воздействие на твердые тела активно изучается на протяжении последних десятилетий. Образования радиационных повреждений в твердых телах под действием облучения быстрыми нейтронами и вызванные этими повреждениями локальные изменения состава материалов послужили основой развития целой отрасли науки— радиационного материаловедения. Поскольку перераспределение легирующих элементов в микроструктуре конструкционных материалов ядерных энергетических установок, обусловленное образованием каскадов атомных повреждений при нейтронном облучении, приводит, как правило, к постепенной деградации их свойств и эксплуатационных характеристик, традиционно отношение к радиационному воздействию в большей степени носит негативный характер и основные усилия исследователей направляются на борьбу с эффектами подобного рода, как за счет создания новых материалов, микроструктура которых намеренно конструируется с учетом особенностей эволюции дефектных областей после фазы остывания плотных каскадов в твердых телах, так и разработки компенсирующих мероприятий для ликвидации последствий радиационного воздействия, например, восстановительных отжигов и т.д.

Однако в последнее десятилетие развивается новое направление – радиационные технологии, которое предусматривает воздействие облучения разного вида для целенаправленного создания материалов и устройств с улучшенными рабочими характеристиками. Это направление представляет одно из наиболее перспективных с технологической и рыночной точек зрения направлений, в котором у России существуют значительные международные преференции и научно-технологический потенциал, обеспечивающие возможность занять лидирующие позиции на глобальных рынках. Радиационные технологии, области применения которых уже сегодня по размеру сопоставимы с ядерной энергетикой, являются неотъемлемой стороной нашей жизни. Это и современная диагностика и терапия в медицине, и системы обеспечения транспортной безопасности, и новые средства очистки воды и воздуха. Не менее значимым направлением является использование радиационных технологий в индустриальном развитии: в микроэлектронике, легкой промышленности, металлургии, в производстве топлива, переработке промышленных отходов и так далее.

К позитивным примерам использования облучения, к которым можно отнести: трансмутационный метод легирования массивных полупроводников; создание трековых мембран; наработка медицинских радиоактивных препаратов; упрочнения поверхности плазменной обработкой, а также многочисленные методы поверхностного легирования полупроводников при помощи ионной имплантации и др.

Одной из важных особенностей радиационной повреждаемости кристаллических материалов является пороговый характер образования точечных радиационных дефектов, что открывает потенциальную возможность реализации выборочного (селективного) выбивания атомов из узлов кристаллической решетки.

Наиболее просто селективность и направленность атомных смещений реализуется при использовании электронного облучения, в связи с тем, что электроны имеют малую массу. Однако, с практической точки зрения электронное облучение малоэффективно, поскольку требует применения больших ускоряющих напряжений и связано с последовательным способом формирования элементов.

С практической точки зрения, наилучшим вариантом реализации селективных смещений является применение облучения легкими ионами, например, протонами. Протонные пучки небольших энергий можно генерировать на площадях практически неограниченных размеров, используя низкотемпературную плазму в качестве источника ионов. При этом характерная плотность ионного тока будет достаточно высока для быстрого набора дозы, что обуславливает высокую производительность и параллельность процесса облучения.

Два десятилетия назад в НИЦ «Курчатовский институт» под руководством профессора Гуровича Б.А. было создано еще одно ответвление радиационных технологий— метод селективного удаления атомов (СУА), позволяющий селективно удалять атомы из тонкопленочных материалов под действием облучения протонами для придания этим материалам заданных свойств. Была продемонстрирована возможность селективного удаления атомов кислорода из оксидов металлов и формирование металлических пленок, которые проявляли соответствующие электрофизические свойства. В настоящее время наиболее актуальным направлением работ стало расширение возможностей применения данного метода при создании функциональных элементов различного назначения. Для этого необходимо было разработать представления о механизмах, контролирующих процесс селективного удаления атомов из материалов под действием облучения.

Таким образом, для осуществления управления атомным составом и свойствами тонкопленочных материалов, необходимо было понять условия реализации селективных атомных смещений под действием ионного облучения и механизмы удаления из материалов атомов определенного сорта.

Контролируемого селективного удаления атомов не всегда достаточно для нужд конструирования наноматериалов радиационными методами. Часто бывает необходимо ввести в материал другие атомы и сформировать новое химическое соединение, или заменить удаленные атомы на новые, изменив его свойства. В связи с этим, весьма актуальной стала задача разработки новых радиационных методов контролируемого изменения атомного состава,

позволяющих производить введение новых атомов или селективную замену имеющихся атомов в материалах под действием ионного облучения.

Создание новых методов управляемой модификации состава и свойств тонкопленочных веществ является актуальной задачей и закладывает основу технологического развития современного направления радиационных нанотехнологий, решению которой и посвящена данная работа.

Цели и задачи работы

Целью исследования является разработка радиационных методов контролируемого преобразования атомного состава и свойств веществ под действием ионного облучения и выявление основных физических механизмов, лежащих в основе этих методов для создания наноустройств различного назначения.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- изучить возможность осуществления контролируемого преобразования атомного состава различных тонкопленочных материалов под действием облучения ускоренными частицами;
- развить существующие представления о физических механизмах, лежащих в основе метода селективного удаления атомов (СУА) из тонкопленочных многоатомных материалов под действием ионного облучения;
- выяснить влияние параметров облучения (температуры, энергии частиц, дозы облучения), а также химической активности удаляемых атомов на протекание процесса СУА;
- на основе полученных результатов разработать кинетическую модель протекания процесса СУА под действием облучения;
- разработать методы селективного соединения атомов (САС) и селективного замещения атомов (СЗА) для контролируемого изменения атомного состава расширенного спектра материалов;
- развить представления о физических механизмах, лежащих в основе методов САС и СЗА под действием ионного облучения;
- изучить особенности радиационно-индуцированного воздействия на тонкопленочные материалы методами САС и СЗА в сравнении с протеканием химических реакций;
- экспериментально определить оптимальные параметры реализации процессов радиационно-индуцированного изменения состава и свойств широкого круга тонкопленочных материалов;

- экспериментально определить оптимальные параметры для создания перспективного тонкопленочного материала – оксида кремния из монокристаллического кремния и нитрида кремния методами САС и СЗА;
- осуществить практическую реализацию методов радиационно-индуцированного изменения атомного состава и свойств тонкопленочных материалов при создании функциональных наноэлементов различного назначения.

Научная новизна работы

- впервые развиты представления о физических механизмах, лежащих в основе метода селективного удаления атомов (СУА) из тонкопленочных многоатомных материалов под действием ионного облучения;
- впервые разработаны кинетические модели, описывающие процессы селективного удаления выбитых атомов определенного сорта из облучаемого объема вещества под действием ионного и электронного облучения;
- впервые разработаны физические основы и реализованы методы САС и СЗА для расширения возможностей контролируемого изменения атомного состава и свойств различных тонкопленочных материалов;
- впервые показана радиационная природа процессов СУА, САС и СЗА и выявлены их отличия от протекания химических реакций;
- впервые установлено влияние параметров облучения (температуры, энергии частиц, дозы облучения), а также химической активности удаляемых атомов на протекание процессов селективного изменения атомного состава и свойств тонкопленочных материалов;
- впервые обоснована возможность создания функциональных наноэлементов различного назначения методами селективного изменения состава и свойств тонкопленочных материалов;

Практическая значимость работы

- реализовано контролируемое преобразование атомного состава и свойств широкого круга материалов под действием ионного облучения;
- созданы новые методы САС и СЗА для расширения круга используемых материалов при создании функциональных наноэлементов;

- оптимизированы параметры облучения, позволяющие изготавливать функциональные наноэлементы с заданным уровнем эксплуатационных характеристик;
- созданы функциональные наноэлементы с различными физическими свойствами путем облучения одного материала в едином технологическом подходе;
- изготовлены функциональные наноэлементы различного назначения и измерены их электро-физические свойства:
 - высокоплотная паттернированная магнитная среда с плотностью записи 153 Гб/кв.дюйм;
 - металлические нанопроводники сечением (10×100) нм² через 70 нм в диэлектрической матрице;
 - оксид кремния, изготовленный из монокристаллического кремния высокопроизводительным методом радиационного воздействия;
 - монокристаллические кремниевые нанопровода сечением (50×100) нм² в матрице собственного оксида;
 - пассивные наноэлементы на основе сверхпроводящей пленки нитрида ниобия для использования в криоэлектронных устройствах (резисторы, конденсаторы).

Степень обоснованности и достоверности полученных научных результатов

Сформулированные в диссертационном исследовании положения, выводы и рекомендации обоснованы большой базой полученных экспериментальных результатов и практической реализацией новых методов селективного изменения атомного состава и свойств материалов при изготовлении функциональных элементов различного назначения.

На защиту выносятся:

- физические механизмы, лежащие в основе метода селективного удаления атомов определенного сорта из тонкопленочных многоатомных материалов под действием ионного облучения;
- кинетическая модель протекания процесса селективного удаления атомов под действием ионного облучения;
- физические условия реализации процессов селективного изменения атомного состава материалов под действием облучения;
- способ создания различных функциональных элементов под действием ионного облучения;

- оптимальные экспериментальные параметры реализации процессов селективного изменения атомного состава материалов под действием ионного облучения;
- новые методы селективного соединения атомов и селективного замещения атомов для изменения атомного состава материалов под действием облучения смешанными ионными пучками;
- микроструктура и уровень свойств функциональных элементов, созданных методами селективного изменения атомного состава под действием облучения.

Личный вклад автора

- Автор внес значительный вклад в развитие представлений о физических механизмах, лежащих в основе метода селективного удаления атомов из тонкопленочных многоатомных материалов под действием ионного облучения;
- Автор лично разработал кинетическую модель протекания процесса селективного удаления атомов под действием облучения;
- Автор внес существенный вклад в понимание физических условий реализации процессов селективного изменения атомного состава материалов под действием облучения;
- Автор внес значительный вклад в исследование влияния параметров облучения (температуры, энергии частиц, дозы облучения), а также химической активности удаляемых атомов на протекание процесса селективного удаления атомов;
- Автор внес значительный вклад в выявление механизмов и особенностей радиационно-индуцированного воздействия на тонкопленочные материалы методами селективного соединения атомов и селективного замещения атомов и в определение оптимальных экспериментальных параметров для создания широкого круга тонкопленочных материалов, в том числе, для создания оксида кремния из монокристаллического кремния и нитрида кремния;
- Автор внес существенный вклад в изготовление функциональных наноэлементов различного назначения с высоким уровнем физических свойств и лично провел исследования их микроструктуры.

Апробация работы Основные результаты и основные положения диссертации докладывались на Международных конференциях по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта,

1996, 1998, 2000, 2002); International Conference «Micro- and Nanoelectronics» (Звенигород, Россия, 2003, 2007, 2009, 2012); International Conferences on Ion Beam Modification of Materials (Montreal, Canada, 2010; Qingdao, China, 2012; Leuven, Belgium, 2014); International Conferences on Radiation Effects in Insulators (Helsinki, Finland, 2013; Jaipur, India, 2015); Joint European Magnetic Symposia (Dublin, Ireland, 2008); International Conference on Magnetism (Karlsruhe, Germany, 2009); International Conference on Fine Particle Magnetism (Rome, Italy, 2009); Научная Сессия МИФИ (Москва, Россия, 2015); 10-th International School-Conference on Materials for Extreme Environment: Development, Production and Application (МЕЕДРА10) (Moscow, Russia, 2015), Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, Россия, 2015, 2016).

Публикации

Диссертационная работа включает в себя исследования, выполненные в период с 1996 по 2016 годы в Институте Реакторных Материалов и Технологий Национального Исследовательского Центра «Курчатовский Институт». Общее количество публикаций 60, из них 56 из списка ВАК, в том числе по теме диссертации 42, из них 42 из списка ВАК.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, включающего в себя 161 наименование. Работа изложена на 310 страницах, содержит 9 таблиц и 120 рисунков.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность и сформулирована цель диссертационной работы. Указана практическая важность и научная новизна полученных результатов.

Первая глава (*Разработка метода селективного удаления атомов (СУА)*) посвящена изучению механизмов, лежащих в основе метода селективного удаления атомов. Впервые возможность реализации селективных смещений в твердом теле была продемонстрирована автором на примере электронного облучения реакторного графита. В качестве объектов селективных смещений выступали нерегулярные атомы углерода, выбитые из узлов кристаллической решетки в результате частичной аморфизации под действием электронного облучения. Эксперименты проводились в два этапа. На первом этапе образец реакторного графита облучался электронами с энергией 200 кэВ при комнатной температуре, что сопровождалось увеличением среднего расстояния между базисными плоскостями графита вследствие накопления выбитых атомов углерода. На втором этапе энергия электронов снижалась до 100 кэВ, когда максимальная передаваемая энергия становилась меньше пороговой энергии смещения регулярных атомов углерода. При этом наблюдалось уменьшение расстояния между базисными плоскостями графита, что свидетельствовало о протекании процессов смещений нерегулярных

атомов углерода и радиационному «отжигу» дефектов, созданных электронами с высокой энергией. Возможность избирательного воздействия на атомы под действием облучения послужило основой для разработки методов радиационно-индуцированного селективного изменения атомного состава материалов.

В частности, как показано в первой главе, облучение двухкомпонентных материалов – оксидов висмута (BiO_2) и меди (CuO) – приводит к селективному удалению атомов кислорода из облучаемого объема, что инициирует фазовые превращения с образованием промежуточных оксидов. В случае оксида висмута наблюдается полное восстановление висмута до металлического состояния.

Анализ экспериментальных дифракционных данных по облучению оксида висмута BiO_2 показал что, при флюенсе электронов $\sim 1.5 \cdot 10^{23}$ эл/см², что соответствует дозе облучения ~ 1.5 с.н.а., на картине микродифракции наблюдаются кристаллические линии модифицированного оксида висмута с меньшим содержанием кислорода Bi_2O_3 совместно со слабыми линиями исходного оксида BiO_2 , а при дозе облучения $\sim 3.5 \cdot 10^{23}$ эл/см², что соответствует ~ 3.5 с.н.а., на электронограммах появляются дифракционные линии металлического висмута.

Для описания процесса селективного удаления атомов под действием электронного облучения была построена модель, которая учитывала направленный характер смещений атомов кислорода в результате упругого рассеяния релятивистских электронов с передачей энергии больше пороговой энергии смещения E_d . Как было показано в первой главе в рамках построенной модели, для слоя с номером i зависимость концентрации атомов кислорода $n_i(t)$ от времени имеет вид:

$$n_i(t) = N_0 e^{-j\sigma_d \cdot t} \left(\frac{(j\sigma_d \cdot t)^i}{i!} + \dots + 1 \right), \quad (1)$$

где i – номер слоя от поверхности образца (обращенной к пучку электронов), толщина которого соответствует средней величине перемещения атома кислорода вдоль направления движения электронов после направленного смещения; N_0 – исходная концентрация атомов кислорода; j – плотность потока электронов; σ_d – сечение рассеяния электрона с передачей энергии больше E_d .

Проведенный анализ модельных дозовых зависимостей и экспериментальных данных по восстановлению висмута из оксида позволил провести количественное сопоставление предложенных модельных представлений относительно механизмов удаления атомов кислорода с результатами экспериментов и получить параметры удаления единичного атома при взаимодействии с релятивистскими электронами с энергией 200 кэВ. Было показано, что атомы кислорода за один акт выбивания из узла решетки в BiO_2 в среднем

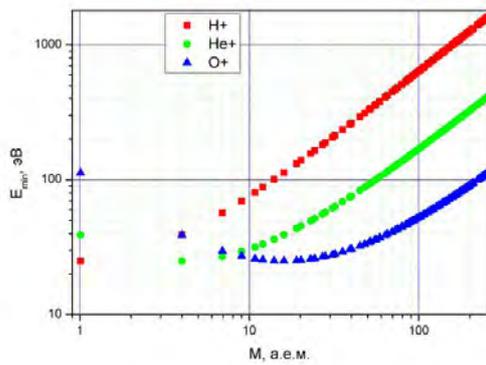
перемещаются на расстояние $L \sim 5$ нм вдоль направления движения электронов, что может служить оценкой для величины радиуса сферы спонтанной рекомбинации в оксиде висмута.

Было также продемонстрировано, что облучение минооксида меди (CuO) электронами с энергией 200 кэВ до флюенса $\sim 0.5 \cdot 10^{23}$ эл/см² инициирует фазовый переход с образованием оксида с меньшим содержанием кислорода Cu_2O . Дифракционные линии образовавшейся фазы характеризовались размытием (большой полушириной), что показывало наличия искажений в кристаллической решетке, обусловленных присутствием большого числа внедренных атомов кислорода. По мере увеличения дозы облучения вплоть до $\sim 2.9 \cdot 10^{23}$ эл/см², размытие дифракционных линий уменьшалось, что отражало увеличение степени совершенства кристаллической структуры Cu_2O по мере удаления примесных атомов кислорода в результате направленных смещений под действием электронного облучения.

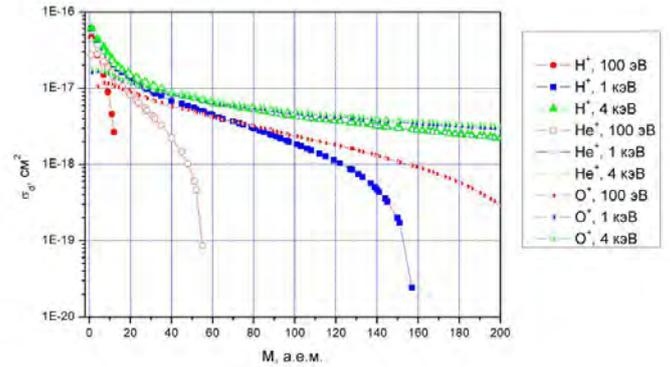
Несмотря на продемонстрированную возможность изменения атомного состава веществ путем удаления определенных атомов под действием электронов высоких энергий, применение такой реализации процесса СУА не является оптимальной для большинства практических применений, поскольку процессу радиационно-индуцированного изменения атомного состава веществ под действием электронного облучения присущи ряд существенных недостатков, к которым относятся:

- невозможность реализации превращения на макроскопических площадях за разумное время в связи с последовательным способом облучения при сканировании требуемой конфигурации элементов сфокусированным электронным пучком;
- применение широких пучков электронов возможно, однако из-за большой энергии электронов возникают серьезные проблемы создания толстых масок, экранирующих протекание превращения в заданных областях при создании функциональных структур, что особенно важно для наноразмерных элементов;
- сопутствующие электронному облучению эффекты обратного рассеяния ограничивают минимально достижимые размеры создаваемых элементов, при неизбежном позиционировании превращаемого материала на массивной подложке и необходимости использования электронов с энергиями десятки и сотни килоэлектронвольт.

В связи с этим, наиболее перспективным, с точки зрения практического использования СУА для направленной модификации свойств материалов, представляется применение ионного облучения, лишенного всех данных недостатков.



(а)



(б)

Рисунок 1 — Зависимость минимальной энергии налетающих частиц для смещения атома мишени (а) и сечения процесса смещения атомов мишени для потенциала жестких сфер от массы атома мишени (б) ($E_d=25$ эВ).

Как считалось ранее, для реализации условий селективности атомных смещений под действием ионного облучения требуется достижения условий, при которых только одному типу атомов передается энергия больше пороговой энергии E_d . При большой разнице в массах атомов, составляющих мишень, например в оксидах металлов, это условие может быть просто реализовано при небольших (порядка нескольких сотен электронвольт) энергиях легких налетающих ионов, например водорода или гелия (см.рис.1,а). Однако, условия селективности, основанное на подпороговых взаимодействиях со несмещаемыми атомами мишени, сильно ограничивает энергии налетающих частиц, что приводит к ограничениям по глубине модификации мишени. Следует иметь в виду, что в большом числе случаев, величина пороговой энергии смещения атомов кислорода в оксидах металлов превышает пороговую энергию смещения атомов металлов, что также вызывает уменьшение диапазона доступных энергий ионов.

На основании расчетов сечений процесса выбивания атомов из узлов кристаллической решетки в зависимости от массы атомов мишени для различных энергий налетающих протонов, было показано, что разница скоростей смещений для атомов мишени с большой разницей в массах, может составлять до порядка величины и более (см.рис.1,б). Например, при облучении оксида вольфрама протонами с энергией 1 кэВ, в предположении, что пороговая энергия для обоих атомов равна 20 эВ, смещение атомов кислорода происходит в 50 раз быстрее, чем атомов вольфрама. Поэтому, при облучении двух- или многоатомных материалов протонами с энергиями порядка нескольких кэВ и менее, может быть получена значительная разница в скоростях смещений атомов различного сорта.

С практической точки зрения, для обеспечения преобразований атомного состава на определенную глубину, удобно варьировать энергию падающих

частиц, регулируя величину проективного пробега частиц, при этом необходимо, чтобы скорость смещений удаляемых атомов была больше скорости смещения остальных атомов вещества.

Таким образом, при облучении двух- или многоатомных соединений ускоренными частицами, имеющими энергию достаточную для смещения всех типов атомов, образующих данное соединение, чисто механическое СУА на всю длину проективного пробега ускоренных частиц может быть получено в случае, если толщина облучаемой области материала сопоставима с длиной проективного пробега ускоренных частиц. Важно отметить, что чисто механическое СУА возможно только при значимом различии в скоростях смещений для атомов разного сорта, входящих в состав облучаемого химического соединения.

В случае ионного облучения, реализация направленного выбивания атомов представляет бóльшую проблему, чем в случае электронного облучения. Это обусловлено тем, что масса ионов сравнима с массой выбиваемых атомов и условие преимущественной ориентации импульса первично выбитого атома вдоль пучка накладывает жесткие ограничения на энергию падающих ионов. Эта энергия должна гарантировать небольшое превышение максимальной передаваемой энергии T_{max} над E_d , при этом скорость выбивания атомов относительно низка из-за малой вероятности передачи ускоренными ионами селективно удаляемым атомам достаточной для их смещения энергии. Если T_{max} превышает $2E_d$, то выбитый атом получает возможность выбить еще один атом, но поскольку первичный и вторичный выбитые атомы имеют одинаковую массу, условие вторичного направленного смещения не выполняется. В случае реализации указанных выше условий для направленного выбивания атомов при ионном облучении, возможно чисто механическое СУА на глубину проективного пробега ионов пучка.

Применительно к случаю направленного смещения атомов может возникнуть ситуация, когда передаваемая ионами пучка энергия достаточна для смещений атомов обоих сортов в облучаемом химическом соединении. В случае если скорость смещения атомов, подлежащих удалению, существенно выше, чем скорость смещения других атомов, составляющих облучаемый материал, имеет место селективность процесса смещения атомов определенного сорта. Эта разница в скоростях смещения атомов, может возникать вследствие разницы их масс, пороговых энергий смещения и некоторых других факторов.

При большом превышении передаваемой энергии над E_d , акты смещения атомов происходят равновероятно по всем направлениям, т.е. какая-либо направленность процесса смещения полностью отсутствует. В этом случае, направленное селективное удаление атомов с учетом энергии и массы первично выбитых атомов (ПВА) может происходить только в слоях толщиной в 1-2 межатомных расстояния от поверхности (в области первого смещающего столкновения налетающих частиц). На больших глубинах, при полном

отсутствии направленности смещений, все атомы в среднем не меняют своего положения. По этой причине в рассматриваемом случае получить направленные смещения на всю длину проективного пробега невозможно.

Рассмотрим, каким образом может реализовываться селективное удаление атомов на всю длину проективного пробега ускоренных частиц в облучаемом веществе в случае значимого влияния диффузионных процессов. Смещение удаляемых атомов в междоузлия решетки в общем случае недостаточно для их удаления из облучаемой области. Одним из возможных механизмов удаления таких атомов из зоны облучения является диффузия. Очевидно, что в случае если температура облучения достаточна для эффективной диффузии удаляемых атомов, то разница в скоростях смещений атомов разного сорта (в облучаемом химическом соединении) уже не будет иметь принципиального значения для СУА.

Необходимыми условиями реализации диффузии являются, как известно, значимые, применительно к рассматриваемым условиям, диффузионная подвижность соответствующих атомов и градиент их концентрации. Диффузионная подвижность атомов определяется несколькими основными параметрами, главным из которых является коэффициент диффузии. Коэффициент диффузии определяется собственной частотой перескоков атомов, вероятностью нахождения соседнего места для перескока, а также величиной потенциального барьера, который нужно преодолеть при перескоке. Под воздействием облучения, в материале существенно повышается концентрация дефектов, что оказывает значимое влияние на различные механизмы диффузии. Радиационно-индуцированное ускорение диффузии наблюдалось во многих работах и является надежно установленным экспериментальным фактом. Применительно к рассматриваемой ситуации нельзя не учитывать значительную активизацию диффузионных процессов под действием облучения. Это обусловлено тем, что скорость смещения атомов при ионном облучении в рассматриваемом случае может достигать $\sim 10^{-4} \dots 10^{-1}$ с.н.а./с. Для сравнения отметим, что проявление радиационно-стимулированной диффузии наблюдали после нейтронного облучения материалов продолжительностью около 1 года в ядерных реакторах, где скорость смещения не превышала $\sim 10^{-7} \dots 10^{-5}$ с.н.а./с. По указанным причинам эффективную диффузию и вынос селективно удаляемых атомов из зоны облучения при временах ионного облучения от десятков до тысяч минут можно наблюдать для широкого круга материалов, в том числе - тугоплавких, и при относительно низких температурах облучения, например, комнатных. По достижении внешней поверхности слоя обрабатываемого материала, обращенного к пучку ускоренных частиц (вакууму), селективно удаляемые атомы (если они являются атомами газов) могут испаряться в вакуум и необратимо покидать облучаемый материал. При этом в обрабатываемом материале будет возникать градиент концентрации селективно удаляемых атомов, смещенных в междоузлия, который

направлен в сторону внешней поверхности. Поскольку внешняя поверхность является не насыщаемым стоком, то испарение с нее удаляемых атомов будет происходить до тех пор, пока они, диффундируя по межузлиям, будут поступать на нее, т.е. при наличии облучения до тех пор, пока все они не будут удалены из облучаемого материала. Очевидно, что скорость диффузии удаляемых атомов будет возрастать с ростом температуры. При этом скорость СУА и изменения химического состава облучаемого материала с ростом температуры будут возрастать до тех пор, пока лимитирующим механизмом в процессах СУА не станет скорость смещения под облучением селективно удаляемых атомов.

Прямым экспериментальным указанием на важную роль диффузионных процессов в СУА являются полученные данные о влиянии температуры на скорость СУА. Этот эффект оценивался на основании измерения дозовых зависимостей изменения электрофизических и/или магнитных свойств, сопровождающих переход диэлектрик-металл или немагнитный материал – магнитный материал и обусловленных изменениями химического состава материалов в процессе облучения, которые показали увеличение скорости СУА с ростом температуры облучения.

Одним из возможных факторов, влияющих на дозу, необходимую для достижения полного восстановления, является диффузионная длина для атомов кислорода, выбитых их регулярных положений в решетке. Под диффузионной длиной понимается среднее расстояние, проходимое выбитым атомом в ходе диффузии до акта аннигиляции с вакансией в собственной подсистеме. Поскольку с увеличением температуры диффузионная длина возрастает (имеется ввиду область промежуточных температур, в которой подвижность межузельных атомов возрастает сильнее, чем подвижность вакансий, вследствие существенно разных величин энергии активации диффузии для данных типов дефектов), увеличивается среднее расстояние, на которое диффундирует выбитый атом после единичного акта выбивания в направлении стока в соответствии с градиентом концентрации. Для дальнейшего движения атома кислорода к стоку требуется новый акт выбивания. Чем больше диффузионная длина, тем меньшее количество выбиваний требуется для достижения атомом кислорода соответствующего стока, на котором он полностью удаляется из системы.

О важном отличии механизма СУА от механизма протекания химических реакций свидетельствуют экспериментальные данные, демонстрирующие радикальные изменения состава и свойств химических соединений за счет селективного удаления атомов при их облучении через сплошные промежуточные слои из других материалов (как одноатомных, так и сложного состава: металлов или диэлектриков). Существенно, что состав промежуточных слоев при этом может не изменяться. Так облучение через промежуточные слои одноатомного материала, например, вольфрама и двухатомного,

например, оксида кремния не сопровождается изменениями химического состава промежуточных слоев, но приводит к селективному удалению атомов кислорода из слоев нижележащего оксида кобальта (и других материалов).

Существенное влияние на процесс необратимого ухода смещенных атомов определенного сорта в сторону поверхности, обращенной к пучку ускоренных частиц, может оказывать восходящая диффузия, которая обусловлена возникновением в процессе облучения внутренних межслоевых напряжений. Данные напряжения неизбежно возникают вследствие существенных объемных изменений в зоне облучения. Этот механизм может приводить к диффузии удаляемых атомов во всех направлениях из зоны облучения. Однако, ненасыщаемым стоком (при облучении без нагрева) является только внешняя поверхность образца, граничащая с вакуумом. Это обусловлено тем, что селективно удаляемые атомы газов (например, кислорода, азота, водорода и т.п.), достигая этой поверхности, будут испаряться в вакуум и покидать материал.

Селективное удаление атомов при температурах облучения, близких к комнатной и несколько более высоких температурах, наблюдалось при облучении электронами, протонами, ионами гелия. Это с очевидностью указывает на то, что в рассматриваемых условиях облучения собственно химическая природа используемых ускоренных частиц не имеет принципиального значения.

Важным фактором, влияющим на эффективность процесса селективного удаления атомов из химических соединений является химическое сродство (активность) атомов, которые их образуют. В ходе движения выбитых атомов в объеме химического соединения в сторону соответствующего стока, они взаимодействуют с другими атомами решетки. Это взаимодействие проявляется в образовании связей между выбитым атомом и его ближайшим окружением в решетке. Данные связи на начальном этапе облучения могут полностью соответствовать исходным связям до выбивания, если мигрирующий атом рекомбинирует с вакансией, относящейся к той же подсистеме атомов, или отличаться от них, если текущее положение является межузлем или если он попадает в вакансию, принадлежащую чужой атомной подсистеме. По мере уменьшения концентрации селективно удаляемых атомов характер и сила связей будут изменяться из-за перестройки атомной структуры матрицы, например, при изменении стехиометрии матрицы или фазовых превращениях в ходе облучения.

Очевидно, что, чем слабее силы, связывающие селективно удаляемые атомы с их изначальным окружением в рассматриваемом химическом соединении, тем менее вероятной становится их аннигиляция с вакансиями, принадлежащими собственной атомной подсистеме. По-видимому, для таких химических соединений характерны и более низкие значения пороговых энергий смещения удаляемых атомов. В целом, это должно приводить к тому,

что при прочих равных условиях облучения химические соединения, образованные атомами со слабым химическим сродством, должны полностью освобождаться от селективно удаляемых атомов при меньших дозах облучения. Вычисление точных значений характерных энергий связи атомов в различных химических соединениях является сложной задачей. Нам представляется, что качественно оценить степень химического сродства атомов в двухатомных химических соединениях и соответствующие значения энергии связи, по видимому, можно, исходя из значений водородного потенциала химической активности элемента, составляющего основу модифицируемой матрицы. Другими словами, чем меньше значение потенциала, тем большую активность проявляет данный элемент. Логично предположить, что меньшие значения потенциала соответствуют большим энергиям локальных связей мигрирующего выбитого атома в матрице. Соответственно, удаление атомов из такой матрицы будет затруднено. Для соединений с относительно большим химическим сродством, т.е. с меньшим потенциалом удаляемых атомов в химическом соединении, вероятность рекомбинации выбитых атомов с вакансиями собственной подсистемы атомов выше и, соответственно, требуется большая доза для полного удаления выбранного сорта атомов, в ряде случаев полного восстановления для таких соединений мы не наблюдали.

Имеющийся у нас обширный экспериментальный материал по селективному удалению атомов кислорода из различных оксидов, в основном, свидетельствует в пользу соображений о влиянии активности элементов, составляющих материал, на скорость и эффективность протекания процесса СУА. При прочих равных условиях облучения время, необходимое для равноценного удаления кислорода из пленок оксидов, возрастает в соответствии со следующей последовательностью: Pt, Pd, Ag, Co, Cu, Re, Bi, W, Pb, Sn, Ge, Mo, Ni, Fe, Ga, оксиды следующих материалов — As и Cr не восстанавливаются, далее следуют оксиды Ta и Ti, оксид Si не восстанавливается, затем следуют оксиды Nb и V, оксид Al не восстанавливается. На рисунке 2,а показаны кривые восстановления электрических свойств пленок различных материалов от дозы протонного облучения.

Рассмотрим эту ситуацию применительно к облучению пучком протонов с энергией 0.5 . . . 3 кэВ тонкой пленки, например, оксида кобальта толщиной 10 нм на подложке из монокристаллического кремния. В этом случае, если облучение осуществляется пучком протонов (с малой угловой расходимостью), то их длина проективного пробега для материалов со средними атомными номерами составляет ~ 100 нм. При условии, что толщина слоя оксида металла примерно равна средней длине свободного пробега падающих протонов, в данном слое будет иметь место только однократное взаимодействие протонов с атомами мишени, сопровождающееся выбиванием атома кислорода из узла кристаллической решетки. Все вторичные акты выбивания атомов протонами будут происходить на больших глубинах, вне рабочего слоя. Возможность

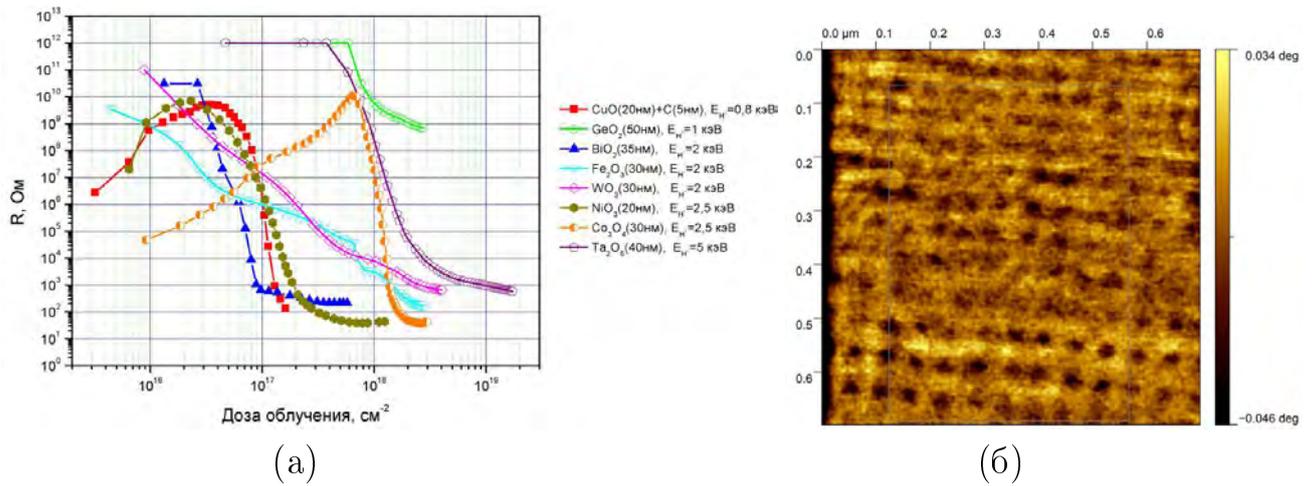


Рисунок 2 — Дозовые зависимости планарного электрического сопротивления оксидных пленок в ходе их облучения протонами различных энергий (а) и магнито-силовое (МСМ) изображение паттернированной среды с вертикальной анизотропией формы битов из кобальта, созданной методом СУА. Диаметр битов 15 нм, высота 30 нм, расстояние между битами 50 нм [13]

осуществления превращения в области первого смещающего столкновения протонов с атомами кислорода рабочего слоя является определяющим фактором при использовании метода СУА для создания наноразмерных элементов предельно малых размеров, в том числе структур с большой плотностью.

Оценим, на какое расстояние может отклониться ион в радиальном направлении на средней длине свободного пробега до первого смещающего взаимодействия с атомами мишени. Если взаимодействие с ионной подсистемой характеризуется длиной свободного пробега L , то отклонение иона от прямолинейной траектории определяется всеми актами рассеяния на электронной подсистеме на участке траектории длиной L . Поскольку электронам из-за их малой массы в каждом акте взаимодействия передается небольшая энергия, можно считать, что энергия иона постоянна до первого рассеяния на атомной подсистеме.

В работе показано, что консервативная оценка максимального отклонения иона в плоскости, перпендикулярной линии падения ионов, составляет:

$$R_{max} = \frac{\alpha_e \sigma_e n_e}{(\sigma_d n_a)^2}, \quad (2)$$

где σ_d — сечения смещающего рассеяния иона на атомной подсистеме, σ_e — сечение рассеяния на электронной подсистеме, n_a , n_e — атомная и электронная плотности соответственно, а α_e — максимальный угол рассеяния на электронной подсистеме мишени.

С учетом оценки максимального угла рассеяния иона в процессе взаимодействия с электроном, для случая облучения оксида кобальта Co_3O_4 протонами с энергией 1 кэВ, получаем оценку максимального отклонения от прямолинейной траектории:

$$R_{max} = \frac{m_e}{m_i} \frac{\sigma_e n_e}{(\sigma_d n_a)^2} \approx \frac{1}{1836} 9000 \text{ \AA} \approx 5 \text{ \AA} . \quad (3)$$

Как видно из 3, консервативное значение оценки осевого отклонения иона от прямолинейной траектории до первого смещающего столкновения составляет доли нанометра. Это указывает на принципиальную возможность создания сверхплотных структур методом селективного удаления атомов при соблюдении указанных выше условий, связанных с ограничениями по толщине и дозе облучения. В общем случае для расчета минимальных достижимых расстояний между элементами структур необходимо проводить расчеты плотности генерации дефектов по объему подложки с учетом топологии отверстий в маске, материала рабочего слоя и подложки, энергии частиц и дозовой зависимости изменения служебных свойств преобразуемого материала.

На сегодняшний день максимальная достижимая плотность областей локального изменения химического состава и свойств, получаемых с использованием ионного облучения и метода селективного удаления атомов, определяется возможностями создания сверхплотных структур отверстий в резистных масках с помощью электронной литографии или наноимпринта. Наилучший, достигнутый к настоящему времени результат составляет 153 Гб/дм² (см. рисунок 2,б (МСМ изображение получено Маслаковым К.И.)). В этом эксперименте в пленке оксида кобальта толщиной 80 нм методом СУА сформирована двумерная периодическая структура вертикальных магнитных битов из кобальта диаметром 15 нм и высотой 30 нм с расстоянием между ними 50 нм.

Близость поверхности и наличие возможности ухода выбитых атомов в вакуум после образования летучих молекул позволяют предположить, что именно внешняя поверхность мишени является основным не насыщаемым стоком для выбитых атомов. Следует отметить тот факт, что путь выбитых атомов к поверхности мишени не обязательно должен сопровождаться проходом полного диффузионного пути сквозь выше лежащие слои материала. Если, например, выбитый атом попадает на границу зерна или какой-нибудь дефект структуры, то его дальнейшая диффузия будет существенно ускорена за счет эффекта увеличения коэффициента диффузии по границам зерен и вдоль ядер дислокаций и т.п. Более того, известно, что в ряде случаев диффузия по толщине уже восстановленного металла замедляется за счет большого значения энергии активации диффузии в чистом металле. В таких условиях диффузия выбитых атомов по границам зерен или по поверхностям фазового раздела может являться основным каналом выхода выбитых атомов из материала мишени. Поскольку затруднение диффузии сквозь восстановленный металл влияет на процесс удаления атомов только на конечных этапах восстановления, при первом рассмотрении пренебрежем указанным эффектом. Однако в дальнейшем, требуется вернуться к рассмотрению данного вопроса,

поскольку на поздних стадиях облучения всегда наблюдается замедление скорости восстановления и необходимо оценить какой вклад в данный эффект вносит вышесказанное обстоятельство.

Попадая на поверхность материала, выбитые атомы образуют летучие молекулы, которые испаряются в вакуум. Таким образом, на внешней поверхности материала поддерживается близкая к нулю концентрация выбитых атомов, что обеспечивает поддержание постоянного градиента концентрации выбитых атомов и определяет движущую силу для удаления новых атомов из материала. В принятых выше допущениях, протекание процесса удаления атомов можно описать следующей кинетической моделью [25].

Общее изменение концентрации выбитых атомов складывается из трех основных слагаемых.

Во-первых, выбитые атомы генерируются в материале за счет рассеяния падающего ионного пучка. Генерация выбитых атомов описывается функцией $G(z) \cdot F$, где $G(z)$ — функция распределения концентрация выбитых атомов по глубине мишени на один падающий ион, а F — доза облучения. Функция $G(z)$ рассчитывается с использованием стандартных кодов моделирования взаимодействия ионов с твердым телом.

Во-вторых, необходимо учесть изменение концентрации выбитых атомов за счет обратного захвата. Если среднее время жизни выбитых атомов до момента аннигиляции с соответствующей вакансией равно T_o , то данное изменение описывается членом c/T_o .

В-третьих, в соответствии со вторым законом Фика, изменение концентрации выбитых атомов за счет диффузии описывается членом $D \frac{d^2 c}{dz^2}$.

Поскольку все процессы, связанные с образованием и распространением каскада атомных столкновений в твердых телах характеризуются временами порядка наносекунд (для детального описания процесса развития каскадов атомных столкновений в настоящее время используется метод молекулярной динамики и другие расчетно-теоретические модели, рассмотрение которых не входит в рамки настоящей работы), представляется целесообразным использовать квазистационарное приближение при условии, что рассматриваемые базовые промежутки времени на несколько порядков превышают времена образования каскадов. Например, если при расчете дозы F использовать единственный промежуток времени, равный 1 секунде, то можно считать, что, с момента образования каскада прошло достаточно времени для протекания всех каскадных релаксационных процессов и дальнейшая эволюция определяется диффузионными процессами.

Суммарно получаем, что концентрация выбитых атомов в квазистационарном приближении подчиняется уравнению:

$$D \frac{d^2 c}{dz^2} + G(z) \cdot F - \frac{c}{T_o} = 0. \quad (4)$$

Решение уравнения (4) находится в численном виде с граничными условиями $c(0) = 0$, что отражает гипотезу о том, что выбитые атомы, достигая внешней поверхности образца, испаряются в вакуум с образованием летучих молекул.

В результате проведенных работ было установлено несколько общих закономерностей, присущих протеканию процесса СУА:

- радикальные изменения состава химических соединений за счет селективного удаления атомов (вплоть до практически полного удаления одного сорта атомов) происходят не только при облучении открытых образцов, но и при облучении через промежуточные слои из других материалов (как одноатомных, так и сложного состава), при этом существенно, что состав промежуточных слоев может не изменяться;
- радикальные изменения состава химических соединений в процессе СУА (в том числе при облучении через промежуточные слои) происходят на глубинах, соответствующих длине проективного пробега используемых при облучении ускоренных частиц;
- повышение температуры облучения увеличивает скорость протекания процесса СУА;
- дозы облучения, необходимые для восстановления тонкопленочных материалов методом СУА зависят от химической активности восстанавливаемого материала (мерой активности может служить величина стандартного водородного потенциала), при этом, чем ниже значение водородного потенциала, тем большая доза требуется для СУА восстановления, а для наиболее активных элементов полное восстановление либо не наблюдается, либо имеет место восстановление до соединений с промежуточной степенью окисления.
- восстановление оксидов металлов методом СУА имеет место под действием облучения ионами гелия;

Практическое использование метода селективного удаления атомов путем облучения протонами через маску для создания композитных структур различного назначения закреплено тремя патентами с участием автора.

Во **второй главе** (*Разработка методов селективного соединения атомов (САС) и селективного замещения атомов (СЗА)*) показано, что в рамках развиваемых методов возможно не только изменение атомного состава путем удаление атомов, но также и управляемое селективное соединение или замещение атомов определенного сорта в различных материалах. Это позволило значительно расширить потенциальные возможности локального изменения состава, структуры и свойств материалов с целью создания функциональных элементов различного назначения. Развиваемым методам селективного изменения атомного состава свойственен ряд существенных достоинств,

к которым можно отнести: возможность создания элементов требуемых форм и размеров (с минимальными размерами $\sim 10 - 15$ нм), высокую производительность процесса, возможность параллельного (одновременного) преобразования локального состава и свойств в нескольких слоях многослойных тонкопленочных структур, что обеспечивает совмещение элементов в различных слоях многослойной структуры на уровне нескольких нанометров.

Селективное удаление атомов открывает широкие возможности для преобразования свойств тонко пленочных материалов, но данные преобразования связаны только с удалением атомов определенного сорта.

Поскольку всевозможные варианты изменения атомного состава не ограничиваются только удалением атомов, появилась идея разработки радиационных методов направленного изменения атомного состава материалов, включающих введение в преобразуемую пленку новых атомов из ионного пучка и: осуществления замены удаляемых атомов на вводимые— так называемый метод Селективного Замещения Атомов (СЗА) или образование новых соединений из атомов мишени и новых введенных атомов— так называемый метод Селективного Атомного Соединения (САС).

Наличие уже разработанного метода СУА существенно упрощало данную задачу, поскольку было ясно каким образом можно реализовать выход из образца удаляемых атомов. Введение новых атомов в ходе облучения требовало их наличия в пучке. Это не представляет большой проблемы, если величина проективного пробега вводимых в материал новых атомов больше толщины слоя требуемой модификации тонкопленочного материала, что определяется их энергией. Однако типичной является ситуация, когда требуется осуществить преобразования на глубину, превышающую глубину пробега вводимых ионов. Одним из вариантов решения является увеличение энергии частиц, что не всегда удобно и приемлемо.

Идея использовать составные ионные пучки позволяет оригинальным образом решить задачу доставки вводимых атомов на требуемую глубину материала. Для доставки вводимых атомов вглубь образца можно использовать второй ионный пучок с соответствующей (большей) энергией. Например, если необходимо произвести САС окисление монокристаллического кремния на глубину 50 нм, можно произвести его облучение ионами кислорода с энергией 20-50 кэВ при наличии соответствующего ускорителя или имплантора.

Еще один пример— преобразование 50 нм нитрида кремния в оксид кремния, т.е. проведение процесса СЗА. Для удаления атомов азота на данную глубину требуется произвести облучение нитрида кремния протонами с энергией 4 кэВ. Чтобы имплантировать кислород на такую глубину требуется энергия ионов кислорода 20-50 кэВ. Либо нужно проводить облучение одновременно двумя данными пучками, что в принципе возможно при наличии соответствующего облучательного оборудования, либо искать другие варианты решения транспорта атомов кислорода на такую глубину.

Оригинальным решением, предложенным при непосредственном участии автора, является применение облучения так называемыми смешанными ионными пучками, состоящими из ионов различного типа с одинаковой энергией. Основная идея смешанного облучения состоит в том, чтобы разделить задачи, которые решаются ионами разного типа. При использовании смешанных пучков ионов водорода и кислорода, протоны, проникая на глубину проективного пробега инициируют процесс селективного удаления атомов, а ионы кислорода, имплантированные на небольшую глубину, диффундируют вглубь материала, например, за счет радиационно-стимулированной диффузии, и образуют химические связи с оставшимися атомами мишени в первую очередь в слое с максимальной концентрацией вакансий, поскольку там складываются наиболее благоприятные условия для реализации объемных изменений, сопровождающих образование новых химических соединений в глубине твердого тела.

Смешанные ионные пучки формируются из нескольких типов ионов для одновременного облучения преобразуемого материала. В рамках разрабатываемых методов САС и СЗА, различные компоненты ионного пучка имеют одинаковую энергию, а их образование происходит в едином плазменном высокочастотном разряде. Данный подход отличается от развиваемой в последние годы в мире концепции «многопучковых» ионных облучательных установок на базе линейных ускорителей, в которых реализовано одновременное (или последовательное) облучение материалов разными ионными пучками, выведенными в одну точку, имеющими различные энергии.

В работе продемонстрировано проведение процесса селективного соединения атомов с использованием смешанных ионных пучков на основе протонов, содержащих некоторое количество второго газа-окислителя (в основном — паров воды из остаточной атмосферы вакуумной камеры после откачки). Демонстрационные эксперименты были выполнены с применением смешанного облучения до больших доз. Это позволило миновать все промежуточные фазы протекания процесса САС и получить информацию о конечном материале, в который преобразуется исходный при данных параметрах облучения.

Было продемонстрировано протекание процесса САС на широком классе чистых материалов: Al, Si, Ti, Cr, Zr, Nb. После проведения облучения смешанными пучками до доз $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{см}^{-2}$, получено образование оксидов соответствующих металлов.

Было также продемонстрировано протекание процесса СЗА на широком классе нитридов: AlN, Si₃N₄, TiN, CrN, ZrN, NbN, сопровождающееся образованием соответствующих оксидов при облучении смешанными ионными пучками до дозы $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{см}^{-2}$, а также была показана возможность осуществления процессов СЗА при облучении монокристаллов (Si, GaN).

На примере реализации процесса СЗА в ходе облучения смешанными

пучками тонкопленочного сверхпроводящего нитрида ниобия, изучены основные закономерности протекания процесса СЗА. В результате проведенного анализа экспериментальных данных, можно сформулировать общую схему протекания процесса селективного замещения атомов, которая состоит в следующем.

- Образец облучается смешанным ионным пучком, состоящим из протонов и ионов окислителя.
- Протонная составляющая ионного пучка выполняет следующие функции:
 - под действием протонов производится выбивание определенного сорта атомов из узлов кристаллической решетки исходного материала;
 - под действием протонов производится образование вакансий в исходном материале, при этом в основном вакансии образуются в подрешетке, занимаемой атомами того сорта, которые подвергаются наиболее существенным смещениям;
 - под действием протонов реализуется процесс селективного удаления выбитых атомов (СУА) из облучаемого объема вещества.
- Ионы окислителя, имплантированные в образец в ходе смешанного облучения на малую глубину (по сравнению с глубиной проникновения протонов), диффундируют внутрь образца, например, по вакансионному механизму, и образуют новые химические соединения с атомами мишени в первую очередь там, где присутствует большое число вакансий, созданных протонами, поскольку при этом реализуются требуемые объемные изменения.
- После окончания облучения и выемки образца из вакуумной камеры на воздух, имеют место два процесса:
 - дополнительное окисление материала образца за счет остатков имплантированных ионов окислителя— окончание процесса окисления, имевшего место в ходе облучения;
 - дополнительное окисление материала образца за счет окислителя, поступающего из атмосферы (кислорода и паров воды), при этом диффузия окислителя с поверхности вглубь образца протекает по вакансионному механизму и образование химических соединений в глубине образца имеет место в первую очередь в местах с большой концентрацией вакансий, созданных протонным облучением.

- Скорости процессов, протекающих после облучения, существенно уменьшаются в течение 10-15 суток после окончания облучения и свойства радиационно-модифицированных тонкопленочных материалов, соответственно, стабилизируются. При этом свойства материалов на уровне насыщения определяются параметрами облучения.

В **третьей главе** (*Реализация экспериментальных условий проведения ионного облучения*) показано, что наиболее доступными для проведения облучения ионами с энергиями до нескольких килоэлектронвольт являются источники ионов на основе высокочастотного плазменного разряда. Основными преимуществами источников подобного типа являются: простота получения плазменного разряда, независимость системы поддержания плазменного разряда от системы ускорения ионов, возможность реализации разряда на больших площадях, однородность потока ионов, простое достижение больших плотностей ионного тока, возможность регулировки состава пучка за счет использования смеси газов. Важным условием возможности проведения ионного облучения диэлектрических материалов, и особенно, для нанотехнологических применений, когда требуется полное исключение возможности микропробоев, обусловленных локальным накоплением заряда, является правильный выбор системы извлечения ионов из плазмы за счет подачи высоковольтного потенциала смещения на образец. Оптимальным способом осуществления облучения диэлектрических материалов является реализация аппаратного механизма компенсации заряда на каждом периоде облучения при частоте импульсов высоковольтного смещения до 100 кГц. Идея состоит в том, что на образец подается отрицательный прямоугольный импульс напряжения требуемой величины, при этом накопительный датчик регистрирует суммарный заряд, протекший через стол за этот промежуток времени, после окончания подачи отрицательного импульса на стол подается положительный прямоугольный импульс, длительность которого зависит от величины заряда, накопленного на датчике за отрицательный импульс. Завершение подачи положительного импульса происходит в момент, когда притекший из плазмы отрицательный заряд (электроны) полностью компенсировали притекший ранее положительный заряд (ионы). Таким образом суммарный заряд компенсируется в каждом высоковольтном импульсе.

В данной главе рассмотрены основные особенности использования плазменного ВЧ разряда в качестве источника ионов для проведения облучения наноструктур. Экспериментально изучены влияния параметров плазменного разряда на: плотность ионного тока, нагрев подложки под облучением и способы борьбы с ним, распределение ионов по энергиям в плазменном разряде в различных направлениях, форму фронта экстракции ионов из плазменного разряда в зависимости от величины отверстий в защитном экране и его влияние на локальную плотность ионного тока. Измерен состав ионов в плазменном разряде и предложен способ его учета при расчете скорости набора

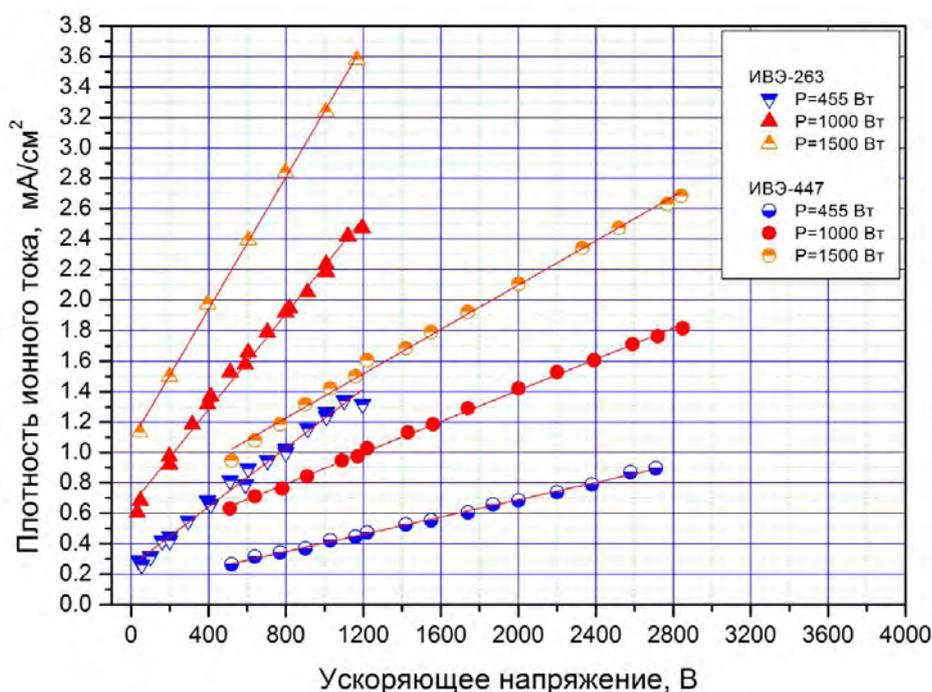


Рисунок 3 — Схема измерения локальной плотности тока в зоне проведения облучения

дозы при проведении облучения.

При использовании такого метода генерации потока ионов, плотность ионного тока зависит от параметров плазменного разряда, а также от величины и частоты используемого ускоряющего напряжения. В общем случае в плоской геометрии величина ионного тока определяется уравнением Чайлда-Ленгмюра (5):

$$I = \frac{4\epsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2q}{m}} \left(\frac{S}{d^2} \right) U^{3/2}. \quad (5)$$

На рисунке 3 представлены экспериментальные данные плотности ионного тока, измеренные при помощи цилиндра Фарадея, при различных значениях мощности высокочастотного разряда (P) для двух имеющихся блоков высоковольтного смещения (ИВЭ-263 и ИВЭ-447). Различия между блоками заключается в разных диапазонах ускоряющих напряжений и в скважностях высоковольтных импульсов, что и объясняет различия в величине плотности ионного тока. Как видно из рисунка 3, использование ВЧ плазменного источника предоставляет возможность создания потоков ионов в диапазоне (0.1-3) мА/см², что обеспечивает высокую скорость набора дозы при использовании радиационных технологий.

Введено понятие состава пучка при осуществлении смешанного облучения через отношение парциального давления кислорода (6) или парциального

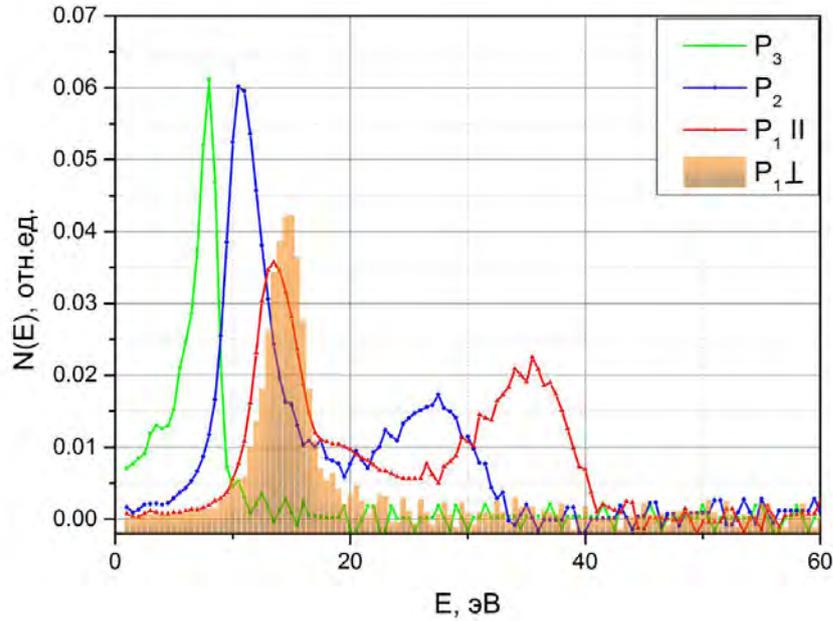


Рисунок 4 — Измеренное экспериментально распределение ионов по энергии от ВЧ водородной плазмы при отсутствии ускоряющего напряжения при различных давлениях водорода в рабочей камере: $P_1=3.45$ мТорр; $P_2=6.05$ мТорр; $P_3=19.55$ мТорр. Направление влета ионов в цилиндр Фарадея вдоль (линии) и перпендикулярно (столбцы) оси симметрии ВЧ источника

давления водяного пара (7) к суммарному давлению всех газов в процессе эксперимента:

$$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_{H_2} + P_{O_2}} \quad (6)$$

$$C_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} + P_{H_2O}} \quad (7)$$

Изучены особенности энергетических спектров ионов ВЧ плазменного разряда, и показано, что в них присутствуют два пика, отвечающих ионам с «большими» и «малыми» энергиями, которые образуются в плазменном разряде и, при малых значениях рабочего давления (т.е. больших средних пробегах без соударений), бомбардируют стол беспрепятственно пролетая сквозь разреженную плазму. При увеличении давления, уменьшается длина свободного пробега и данные ионы теряют часть энергии (пики сдвигаются вправо) или полностью «термализуются» (пик с большой энергией исчезает). Направление движения ионов с большой энергией соответствует оси ВЧ источника, по этой причине, при повороте цилиндра Фарадея на 90° они не попадают в цилиндр, в отличие от ионов с низкой энергией, которые движутся в плазме во всех направлениях хаотично и регистрируются как при параллельном, так и при перпендикулярном положении цилиндра Фарадея (см. рисунок 4).

Использование особенностей данных распределений позволяет производить процессы радиационно-индуцированных преобразований свойств тонкопленочных материалов под действием облучения ионами с низкими энергиями (10-50 эВ).

Рассмотрено влияние ионного облучения на маску из ПММА при создании наноструктур и предложен метод уменьшения тепловой нагрузки на маску за счет осуществления облучения с паузами (так называемый «импульсный» режим) и ее регулирования за счет изменения скважности в данном режиме. Получено существенное уменьшение уширения маски в ходе облучения за счет использования импульсного режима при соответствующей одинаковой суммарной дозе облучения. Показана возможность применения тонких защитных слоев для увеличения стойкости масок к облучению ионами кислорода.

Получены аналитические зависимости для определения поправок к дозе облучения в зависимости от аспектного соотношения отверстий в маске для случая контактной литографии при использовании методов радиационно-индуцированного изменения атомного состава под действием ионного облучения для создания наноструктур, возникающие из-за поглощения маской части ионов при отличной от нуля угловой расходимости ионного пучка.

Установлено, что уменьшение дозы облучения на дне отверстия в маске за счет эффекта поглощения вертикальными стенками маски ионов, летящих под углом к нормали к поверхности образца, составляет:

Для цилиндрического отверстия в маске

- в случае малой угловой расходимости

$$\frac{j}{j_o} = 1 + \left(\frac{h}{R_o}\right)^2 \frac{1}{2} \left(\frac{\operatorname{tg} \beta}{\beta} - 1\right) + \frac{h \ln(\cos \beta)}{R_o \beta}; \quad (8)$$

- в случае средней угловой расходимости

$$\frac{j}{j_o} = \left(\frac{h}{R_o}\right)^2 \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\operatorname{tg} \beta}{\beta}\right) - \frac{h \ln(\cos \beta)}{R_o \beta} - \frac{2}{\beta R_o^2} F\left(\frac{R_o}{h}\right); \quad (9)$$

- в случае большой угловой расходимости

$$\frac{j}{j_o} = \frac{1}{\beta R_o^2} \left[F\left(\frac{2R_o}{h}\right) - 2F\left(\frac{R_o}{h}\right) \right], \quad (10)$$

где R_o — радиус отверстия в шаблоне; h — толщина маски; β — половинный

угол расходимости ионного пучка, а функция F определяется как:

$$F(Z) = \frac{h^2}{2} \left((1 + Z^2) \operatorname{arctg} Z - Z \right) - hR_o \left(Z \operatorname{arctg} Z - \frac{1}{2} \ln(1 + Z^2) \right). \quad (11)$$

Для прямоугольного отверстия в маске

- в случае малой и средней угловой расходимости

$$\frac{j}{j_o} = \left(1 - \frac{2}{3\pi} \frac{h}{a} \operatorname{tg} \beta \right) \left(1 - \frac{2}{3\pi} \frac{h}{b} \operatorname{tg} \beta \right); \quad (12)$$

- в случае большой угловой расходимости

$$\frac{j}{j_o} = \left(1 - \frac{2}{3\pi} \frac{h}{a} \operatorname{tg} \beta - \frac{1}{a\pi} G \left(\frac{2a}{R} \right) \right) \left(1 - \frac{2}{3\pi} \frac{h}{b} \operatorname{tg} \beta - \frac{1}{b\pi} G \left(\frac{2b}{R} \right) \right), \quad (13)$$

где a — половина ширины отверстия в шаблоне; b — половина длины отверстия в шаблоне; h — толщина маски; β — половинный угол расходимости ионного пучка, а функция G определяется как:

$$G(Z) = R \left[Z \arccos Z - \sqrt{1 - Z^2} + \frac{1}{3} \sqrt{(1 - Z^2)^3} \right]. \quad (14)$$

В **четвертой главе** (*Создание радиационно-индуцированного оксида кремния методами САС и СЗА*) Рассмотрено окисление кремния при низких температурах под действием смешанного ионного облучения в результате протекания процесса САС, открывающего большие перспективы для применения радиационных технологий при создании оксида кремния.

Показано, что при использовании облучения кремния при комнатной температуре смешанными ионными пучками, состоящими из протонов и ионов окислителя (кислород, вода), окисление происходит на глубину проективного пробега протонов при данной энергии и составляет несколько десятков нанометров.

Показано, что при создании смешанного пучка с применением сухого кислорода, на начальном этапе в зоне облучения формируется неокисленный пористый кремний (см. рисунок 5,а), а в дальнейшем, по мере окисления кремния, размер пор уменьшается и, по окончании процесса окисления, поры полностью исчезают (см. рисунок 5,б).

В случае создания смешанного пучка с использованием водяных паров, окисление кремния на глубину проективного пробега протонов протекает последовательно без фазы формирования пористого кремния (см. рисунок 6,б).

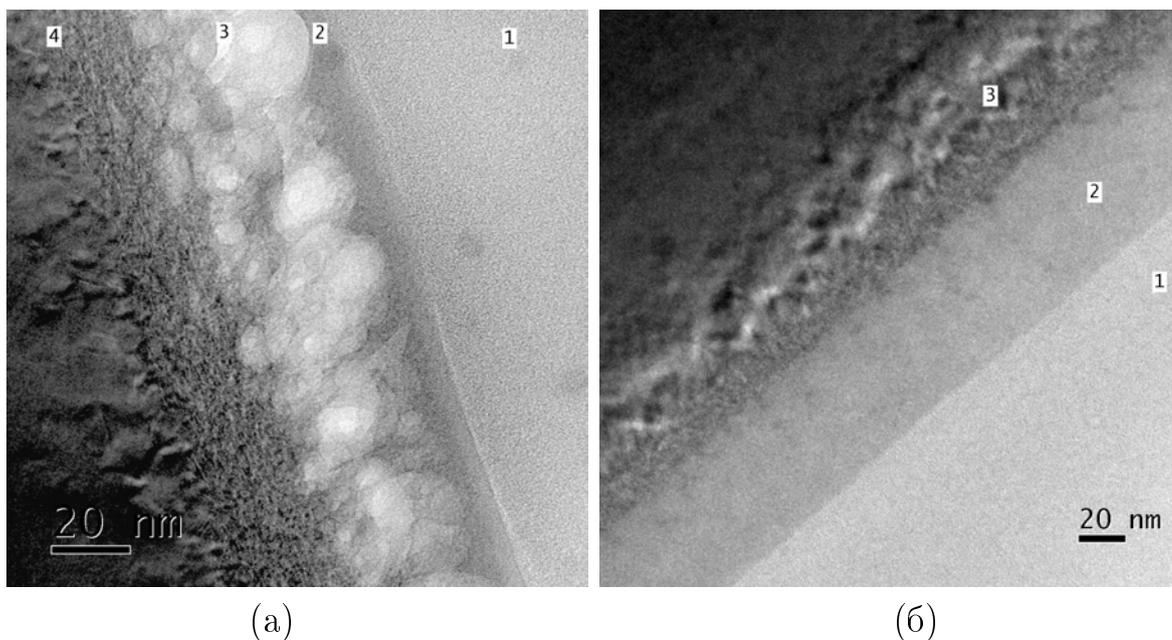


Рисунок 5 — Изображения поперечных срезов образцов кремния после облучения смешанным ионным пучком с использованием сухого кислорода после облучения до доз: (а) $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и (б) $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ [22]

Установлено, что вне зависимости от того, каким способом формировалась вторая окислительная компонента ионного пучка, при больших дозах облучения толщина образованного оксида определялась величиной проективного пробега протонов.

Исследование состава и микроструктуры кремния в процессе облучения проводилось методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и послойного травления, а также методами спектроскопии энергетических потерь электронов на образцах поперечных срезов в просвечивающем электронном микроскопе (см. рисунок 6,а).

Установлено существенное уменьшение эффективности процесса радиационно-индуцированного окисления кремния при воздействии смешанного облучения с ростом температуры облучения, что коренным образом отличает данный процесс от химического окисления кремния.

В **пятой главе** (*Применение методов селективного изменения атомного состава материалов под действием ионного облучения*) показаны применения методов радиационно-индуцированных преобразований состава тонкопленочных материалов для создания различных функциональных наноструктур.

Создание металлических проводников в матрице собственного оксида
 Методом СУА созданы металлические микро-провода в матрице исходного оксида в различной геометрии и изучены их свойства. В таблице 1 показаны значения удельного сопротивления исходных оксидов металлов, полученные на основании значений электросопротивления, измеренных между восстановленными площадками в планарной геометрии, а также

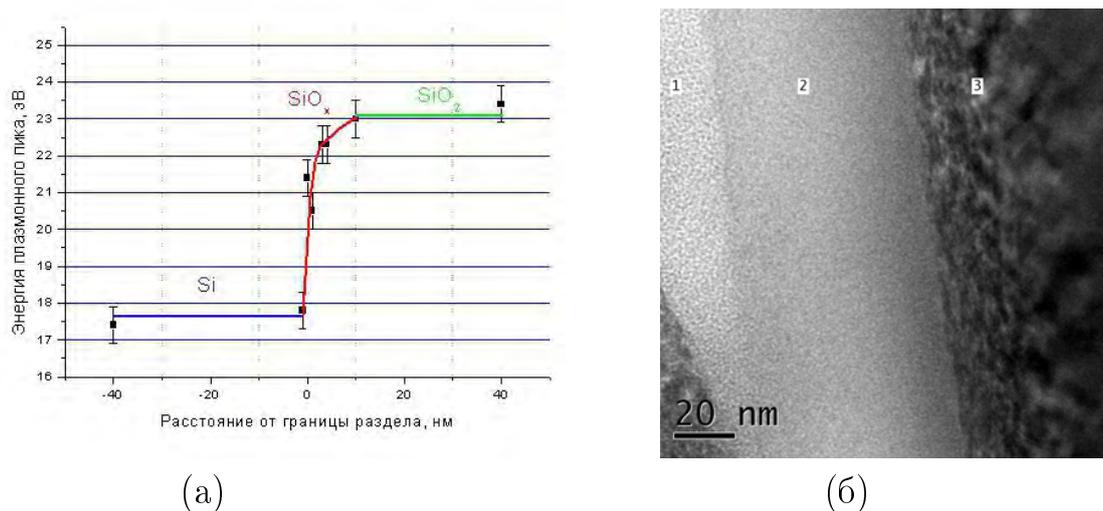


Рисунок 6 — (а) Зависимость положения максимума пика плазмонных потерь электронов от расстояния от интерфейса между кремнием и радиационно-индуцированным оксидом и (б) изображения поперечных срезов образцов кремния после облучения смешанным ионным пучком с использованием водяных паров после облучения до дозы $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$

значения удельного электрического сопротивления металлов, полученных методом селективного удаления атомов в сравнении с электрическим сопротивлением напыленных пленок чистых металлов соответствующих толщин. По данным таблицы 1 видно, что наблюдается общая тенденция увеличения относительной разницы удельных сопротивлений восстановленных и напыленных пленок с ростом температуры плавления металла. Это, по-видимому, обусловлено уменьшением размера зерна восстановленных пленок с увеличением температуры плавления. Так, например, для висмута пленка состоит из кристаллитов со средним размером ~ 100 нм, в то время как для вольфрама максимальный размер зерна не превышает 10 нм [9].

Также методом СУА были изготовлены единичные нанопровода из металлического висмута и парные нанопровода на малом расстоянии между собой, что, в конечном счете, определяет достижимую плотность размещения металлических наноэлементов в устройстве. На рисунке 7 показаны структуры из одиночного и двух изолированных нанопроводов на расстоянии 70 нм друг от друга. Электрические измерения показали отсутствие электрических утечек между проводами (сопротивление > 10 ГОм), что позволяет считать их изолированными друг от друга.

Создание паттернированной магнитной среды

Методом СУА была создана высокоплотная паттернированная магнитная среда. Двумерная периодическая высокоплотная паттернированная магнитная среда является объектом пристального внимания исследователей из-за своей перспективности для использования в качестве среды для магнитных носителей цифровой информации. Подобная среда позволит увеличить длительность хранения информации, уменьшить влияние шумов, упростить

Таблица 1 — Сводная таблица результатов измерений электрических свойств исходных оксидов, СУА- металлов и напыленных чистых металлов [9],[18]

Металл	Геометрия измерения	ρ оксида металла, мкОм·см	ρ СУА-металла, мкОм·см	ρ напыленного металла, мкОм·см	T плавления металла, °С
Bi	планарная	$(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^7$	170	120 ^{*)}	271
Ag	планарная	$5 \cdot 10^4$	30	1.5 ^{*)}	961
Cu	планарная	$(2.2 \pm 0.9) \cdot 10^3$	10	9.3	1083
Ni	планарная	$(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^4$	160	70	1453
Co	планарная	$(1.1 \pm 0.5) \cdot 10^6$	80	62	1492
Mo	планарная вертикальная	$> 3 \cdot 10^8$ $(2.3 \pm 0.9) \cdot 10^{10}$	252	65	2620
Ta	планарная	$> 3 \cdot 10^8$	356	150	2996
W	планарная вертикальная	$(1.1 \pm 0.7) \cdot 10^7$ $5 \cdot 10^8$	174	133	3380

^{*)}Значения соответствуют массивным металлам.

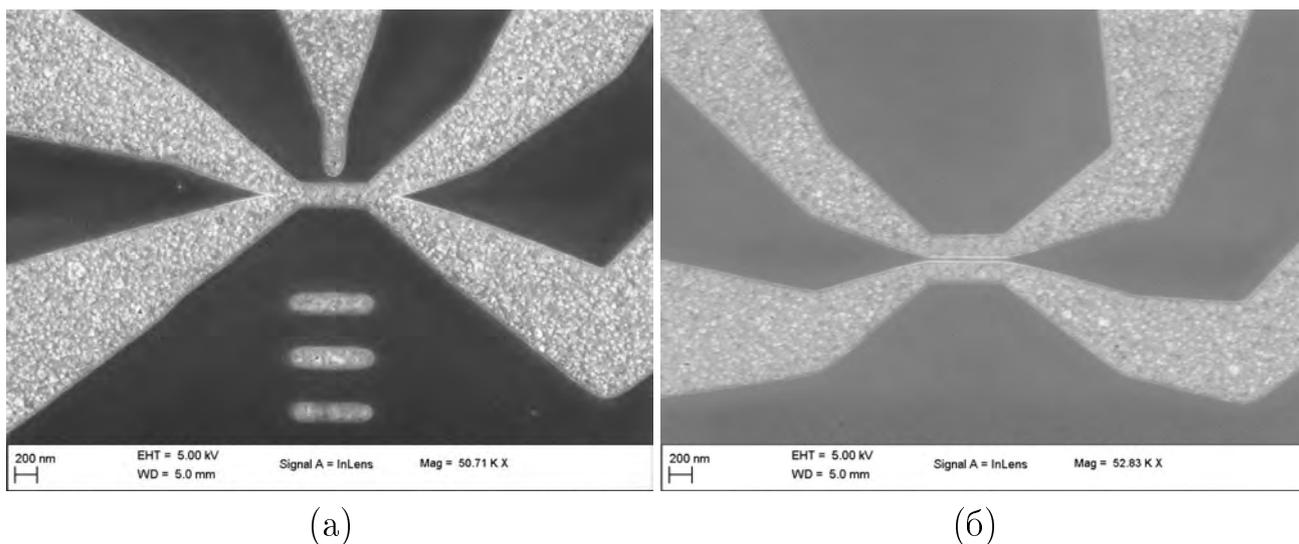


Рисунок 7 — Единичный нанопровод из висмута (а) и парные нанопровода из висмута (б) [18]

Таблица 2 — Параметры паттернированных магнитных сред [15]

Образец	1	2	3	4
Размер битов в плоскости, нм	40x15	30x15	15x15	15x15
Расстояние между битами вдоль их длины, нм	45	45	63	50
Расстояние между битами вдоль их ширины, нм	60	54	63	50
Плотность записи, Гб/кв.дюйм	100	125	105	153
Коэрцитивная сила, Э	660±50	420±30	150±20	150±20

метод считывания информации и существенно увеличить плотность записи информации— примерно на два порядка величины.

Использование паттернированной магнитной среды позволяет существенно повысить плотность записи магнитной информации, поскольку в такой среде каждый бит записывается в минимальную изолированную магнитную область, устойчивую к тепловым флуктуациям, что позволяет для данной среды преодолеть суперпарамагнитный предел максимальной плотности записи информации в непрерывной среде.

Для создания паттернированной магнитной среды методом СУА [15] были использовано облучение до доз $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ протонами с энергиями (1-3) кэВ сплошной пленки оксида кобальта Co_3O_4 через маску. Геометрические параметры полученных кобальтовых битов показаны в Таблице 2. Для измерения магнитных свойств паттернированных сред использовался SQUID магнетометр, а также высокоразрешающий магнито-силовой микроскоп.

Как видно из Таблицы 2, плотность записи информации для созданных сред находится в пределах от 100 до 153 Гб/кв.дюйм в зависимости от расстояния между битами.

Основные результаты исследований приведены на рисунке 8(а), на котором показана зависимость коэрцитивной силы битов от фактора анизотропии формы битов. Экспериментальные данные (точки рисунке 8(а)) хорошо соответствуют теоретическим расчетам (пунктирная кривая на рисунке 8(а)), что подтверждает что коэрцитивная сила паттернированной среды определяется фактором анизотропии формы битов. На образцах, с аналогичными по форме и размерам битами, на которых были выполнены измерения магнитных свойств на магнетометре, но с увеличенным расстоянием между битами была выполнена визуализация распределения магнитного поля при помощи высокоразрешающего магнито-силового вакуумного микроскопа HR-MFM (фирмы NanoScan) в бесконтактной моде. Внешнее магнитное поле прикладывалось к образцу в плоскости подложки и варьировалось в пределах от -2000 Гс до +2000 Гс. На рисунке 8(б) показаны МСМ изображения паттернированной среды с битами $40 \times 15 \text{ нм}^2$ с расстоянием между битами 200 нм. В то время

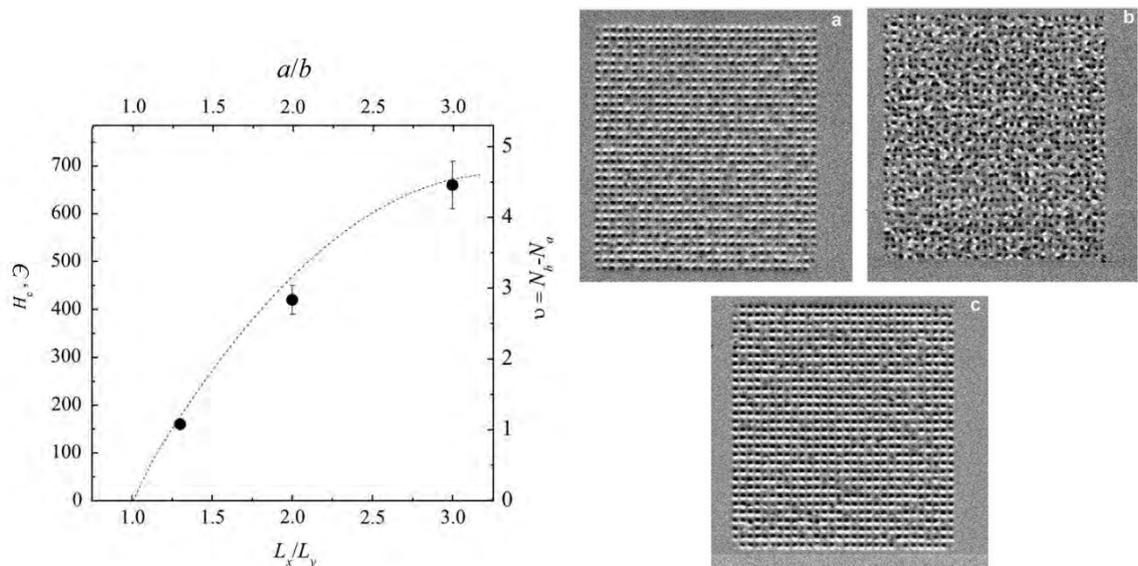


Рисунок 8 — (а) Соотношение между экспериментальными значениями коэрцитивной силы (точки) и фактором анизотропии битов, созданных методом СУА и (б) магнито-силовые изображения, полученные от массива однодоменных битов ($40 \times 15 \text{ нм}^2$) и расстоянием между битами 200 нм, созданных методом СУА, полученные при приложении внешнего поля в плоскости образца (вдоль вертикального направления на рисунке): (а) -900 Гс , (в) 400 Гс и (с) 1200 Гс . Размер области сканирования 8 мкм [15]

как на рисунке 8(б), в внешнее поле соответствует коэрцитивной силе и суммарная намагниченность структуры близка к нулю, на рисунках 8(б)а, с паттернированная среда намагничена в противоположных направлениях вдоль внешнего поля. На основе анализа рисунка 8(б) была построена кривая магнитного гистерезиса паттернированной среды, полученная из анализа МСМ картин распределения магнитных моментов массива битов при различных величинах внешнего поля. Величина коэрцитивной силы структуры составила 380 Гс , а остаточная намагниченность — 55% от намагниченности насыщения.

Таким образом показана возможность изготовления методом СУА высокоплотной паттернированной магнитной среды с плотность записи до 153 Гб/кв.дюйм , состоящей из отдельных однодоменных магнитных кобальтовых битов в матрице немагнитного оксида.

Создание монокристаллических кремниевых проводников в матрице собственного оксида

Путем облучения монокристаллического кремния ионами кислорода малых энергий при повышенной температуре были созданы монокристаллические кремниевые нанопровода.

В отличие от традиционного подхода к изоляции кремниевых структур от подложки, например с применением технологии КНИ, в данной работе применен метод создания оксида кремния под действием облучения ионами кислорода. При этом не требовалось использование высоких энергий частиц, что снижает радиационную нагрузку на элементы формируемых устройств.

Для изоляции формируемого нанопровода от подложки, в качестве исходных использовались линейные структуры в кремнии с отрицательным наклоном боковых стенок, в результате чего ширина этих структур минимальна в областях, прилегающих к кремниевой пластине. Режимы окисления подбирались таким образом, чтобы полностью превратить в оксид зону контакта структур с пластиной, тем самым осуществить электрическую изоляцию нанопровода от подложки. Основная идея предложенного способа создания нанопроводов заключалась в реализации такой формы и размеров исходной структуры, чтобы после проведения процесса окисления, центральная часть нанопровода не подверглась модификации, сохранила монокристалльность и, соответственно, свойства, присущие массивному кремнию.

Важной отличительной особенностью использованного метода создания кремниевых нанопроводов, является создание оксида путем использования облучения низкоэнергетичными ионами кислорода. По сравнению с традиционными способами термического окисления в атмосфере водяного пара или сухого кислорода, применение облучения позволяет существенно снизить температуру проведения процесса окисления. Например, используемый в работе базовый режим окисления для получения оксида толщиной ~ 50 нм проводится при температуре 400°C , в то время как для получения аналогичного оксида при стандартном термическом процессе требуется использование температур от 800°C и выше. Уменьшение температуры проведения процесса окисления существенно снижает тепловую нагрузку на создаваемое устройство, что является важным преимуществом предлагаемого способа окисления по сравнению с традиционными. В работе для создания линейных структур в кремнии с отрицательным углом наклона боковых стенок использовалась установка с сфокусированным ионным пучком (FIB), позволяющая производить травление сложной формы. Однако, поскольку в последние годы разработаны методы плазмо-химического создания отрицательного профиля травления в кремнии, возможно использование предложенного способа для формирования нанопроводов в рамках стандартных технологий микроэлектроники.

Поскольку в процессе создания кремниевого нанопровода непосредственно на пластине основной задачей является электрическая изоляция нанопровода от подложки при сохранении участка монокристалльности, требуется, чтобы геометрические размеры профиля исходного образца (заготовки) удовлетворяли двум критериям. Во-первых, в месте, где будет осуществляться изоляция нанопровода от подложки, ширина заготовки должна быть не более, чем в два раза больше, чем предельная глубина окисления исходного кремния при проведении соответствующего процесса плазменного облучения. Во-вторых, общий профиль заготовки должен гарантировать наличие участков сохранения монокристалльности требуемого размера после проведения процесса окисления поверхности до глубины, достаточной для изоляции нанопровода от подложки.

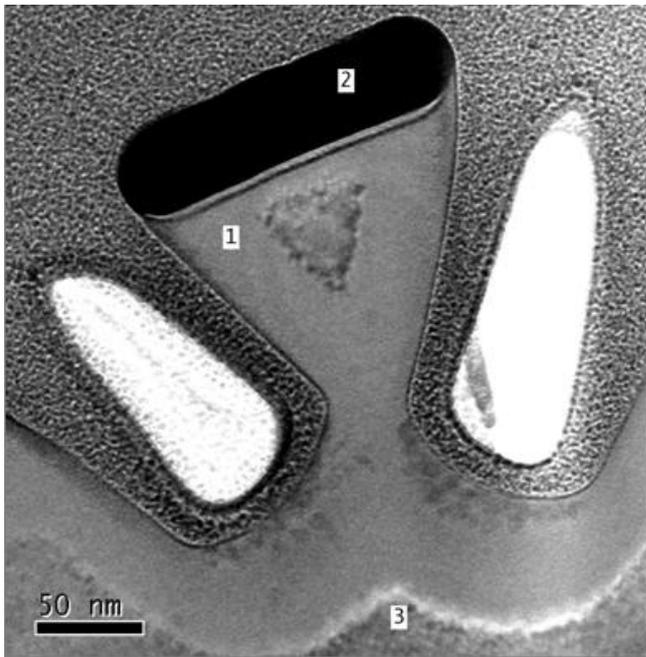


Рисунок 9 — Поперечный срез заготовки, созданной при помощи сфокусированного ионного пучка: (1) балка из кремния с отрицательным углом наклона боковых стенок, (2) защитная маска из тантала, (3) подложка из монокристаллического кремния. ПЭМ изображение, светлое поле [19]

Аморфизация кремния составляет 65 нм вдоль пучка ионов Ga и 35 нм в перпендикулярном направлении. Для нас важно, чтобы процесс аморфизации боковых стенок балки в ходе вырезки заготовки не затронул центральную часть балки, где будет сформирован нанопровод. На рисунке 9 в центре балки отчетливо видна область треугольной формы, внутри которой сохраняется монокристаллический контраст кремния. Аналогичный кристаллический контраст характерен для подложки (3) в отличие от равномерного контраста аморфного кремния, окаймляющего зону вырезки балки. Как видно из рисунка 9, для создания балки в пластине были сформированы две траншеи шириной 100 нм и глубиной 160 нм.

После проведения процесса окисления заготовки при температуре 400°C под действием облучения низкоэнергетичными ионами кислорода до дозы $1.44 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, был изготовлен поперечный срез структуры, результаты ПЭМ исследований которого приведены на рисунке 10. На рисунке 10,а показаны карта распределения кислорода, построенная с помощью спектроскопии энергетических потерь электронов с использованием линии поглощения кислорода (550 эВ). На рисунке 10,б приведена составная карта распределения кремния и оксида кремния, построенная по результатам анализа спектров энергетических потерь электронов. Как видно из рисунка 10, после окончания окисления, верхняя часть кремниевой балки оказалась отделенной

Для создания кремниевого нанопровода под действием облучения ионами низких энергий, в качестве заготовки для создания нанопровода была использована структура, профиль которой показан на рисунке 9. Заготовка представляла собой балку из кремния с отрицательным углом наклона боковых стенок, обеспечивающим меньшую ширину балки в области ее основания. Сверху балка покрыта защитной маской из тантала для предотвращения окисления монокристаллического участка формируемого нанопровода. Как видно из анализа рисунка 9, в процессе формирования исходной балки при помощи сфокусированного ионного пучка, происходит аморфизация приповерхностного слоя кремния, обусловленная воздействием ионов галлия с энергией 30 кэВ. Ширина зоны амор-

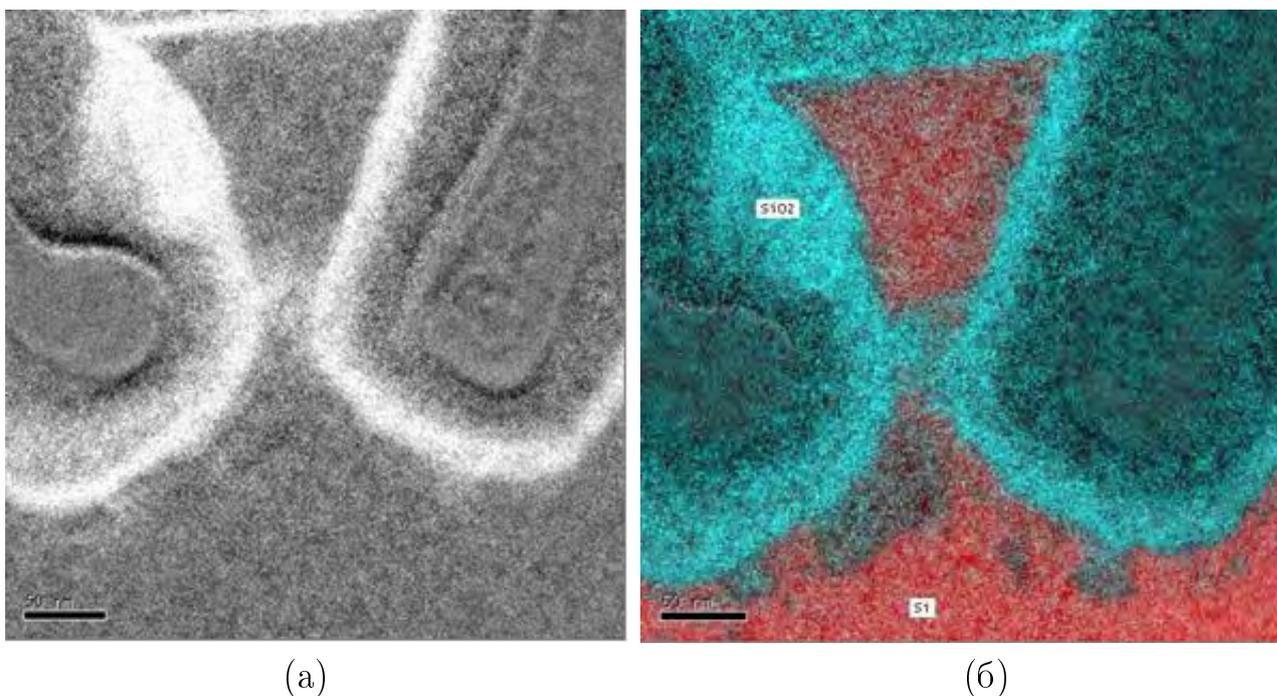


Рисунок 10 — Поперечный срез нанопровода после проведения процесса окисления под действием облучения в плазме: (а) карта распределения кислорода; (б) составная карта распределения SiO_2 и Si в сечении нанопровода. Фильтрованные ПЭМ изображения (EFTEM) [19]

от пластины слоем оксида толщиной ~ 40 нм. Из анализа рисунка 10 следует, что в верхней части балки значительная часть кремния не затронута процессом окисления.

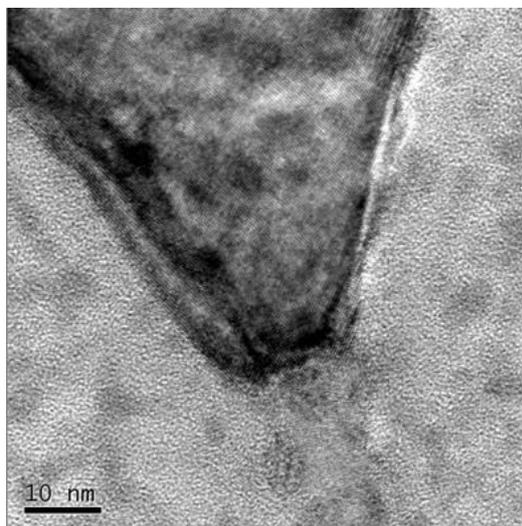
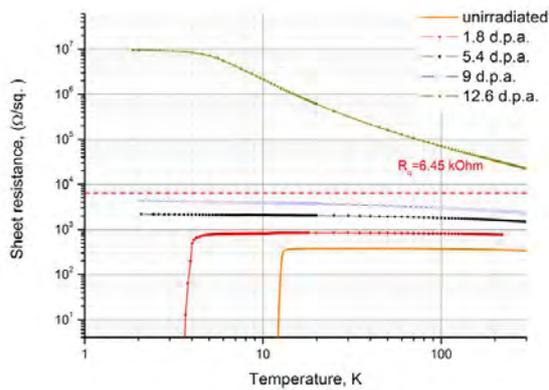


Рисунок 11 — Граница монокристалльности сформированного нанопровода у основания балки [19]

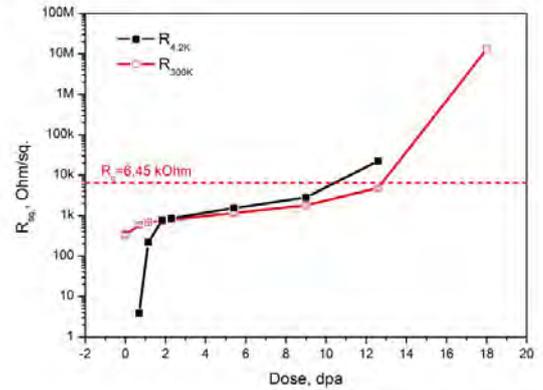
Для выяснения наличия монокристалльности в зоне нанопровода, оторванного от пластины слоем оксида кремния, были получены ПЭМ изображения высокого разрешения, на которых видна граница между нанопроводом и оксидом (рисунок 11). Из рисунка 11 видно, что нанопровод сохранил монокристалльность, присущую исходной пластине, в то время как образовавшийся оксид кремния является аморфным.

Применение метода СЗА для формирования криогенных резистивных элементов

Метод СЗА был использован для преобразования свойств тонкопленочного сверхпроводящего нитрида ниобия под действием смешанного ионного облучения. Для облучения пленок NbN использовался смешанный ионный пучок из водорода и кислорода, извлекаемым из плазмы высокочастотного разряда, путем подачи на держатель с образцами импульсного напряжения смещения (0.1-4 кВ). Отношение кислорода к водороду в



(а)



(б)

Рисунок 12 — Температурные зависимости сопротивления на квадрат образцов (а) после облучения смешанным ионным пучком до различных доз облучения; (б) зависимость сопротивления на квадрат при комнатной температуре (R_{300K}) и при температуре жидкого гелия ($R_{4.2K}$) от дозы облучения [27]

подаваемой рабочей смеси контролировалось измерением парциальных давлений компонентов и, в нашем случае, составляло $c = 1.2 \cdot 10^{-3}$. Скорость набора дозы по азоту при использованных условиях облучения была определена, исходя из расчета, выполненного с помощью кода SRIM, и для нашего случая составила $2.25 \cdot 10^{-2}$ с.н.а./с.

Идея создания элементов, проявляющих резистивные свойства при рабочей температуре жидкого гелия, заключается в том, чтобы перевести исходную сверхпроводящую пленку нитрида ниобия с $T_c \sim 12$ К в новое состояние, которое характеризовалось бы металлической проводимостью.

Измерения температурных зависимостей сопротивления облученных пленок производили в температурном интервале от 2 К до 300 К при постоянном измерительном токе 100 нА. Температурные зависимости сопротивления образцов в виде микромостов с нанесенными металлическими контактами, облученных до различных доз, показаны на рисунке 12,а. Поскольку облученная область включена последовательно с исходной пленкой под контактами, при температурах, ниже данного перехода, зависимость (см. рисунок 12) в температурном интервале от 2 до 8 К свидетельствует об электрических свойствах модифицированной под действием облучения пленки. На рисунке 12,б в логарифмическом масштабе показаны зависимости сопротивлений на квадрат пленок при комнатной температуре и при рабочей температуре 4.2 К от дозы облучения.

Как показал анализ поведения кондактанса от температуры [27], в исходном состоянии, а также при дозах облучения 5.4 и 9 с.н.а. зависимости кондактанса от $T^{1/3}$ имеют линейный характер в широком диапазоне температур, что подтверждает металлический характер проводимости модифицированного материала в данном диапазоне доз.

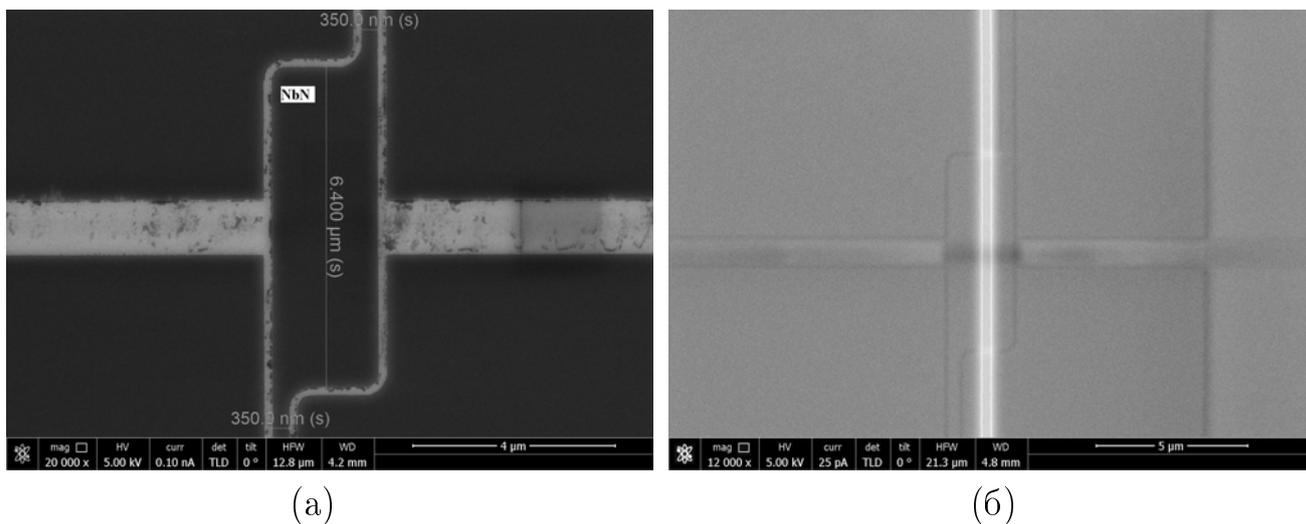


Рисунок 13 — Криогенный резистор, созданный методом СЗА, под действием облучения до дозы 4 с.н.а.: (а) топология заготовки для резистора, встроенного в токовод шириной 350 нм; (б) резистивная область, сформированная под щель в резистивной маске

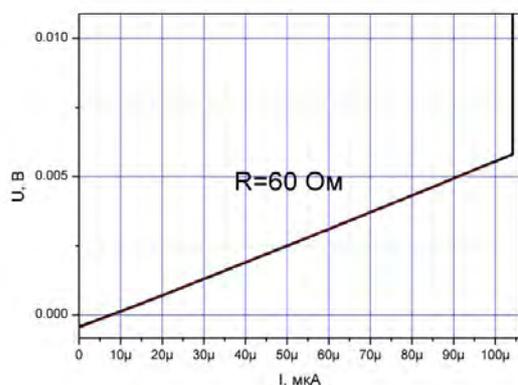


Рисунок 14 — Вольт-амперная характеристика криогенного резистора, созданного методом СЗА, под действием облучения до дозы 4 с.н.а.

на рисунке 13 (криогенный резистор изготовлен Кутузовым Л.В., Гончаровой Д.А. и Ольшанским Е.Д.). Данный резистор изготовлен в виде области из NbN шириной 6.4 мкм, перерезанной непосредственно резистивным элементом с длиной 220 нм (см. рисунок 13,б). Малая длина и большая ширина резистивной области, созданной под действием облучения до дозы 4 с.н.а., позволила изготовить номинал сопротивления в 60 Ом. Криогенный резистор продемонстрировал диапазон линейности вольт-амперной характеристики вплоть до перехода части токовода, шириной 350 нм, в нормальное состояние (ток больше 100 мкА) (см. рисунок 14).

Применение метода СЗА для формирования криогенных ёмкостных элементов

Для создания криоконденсаторов радиационными методами, под дей-

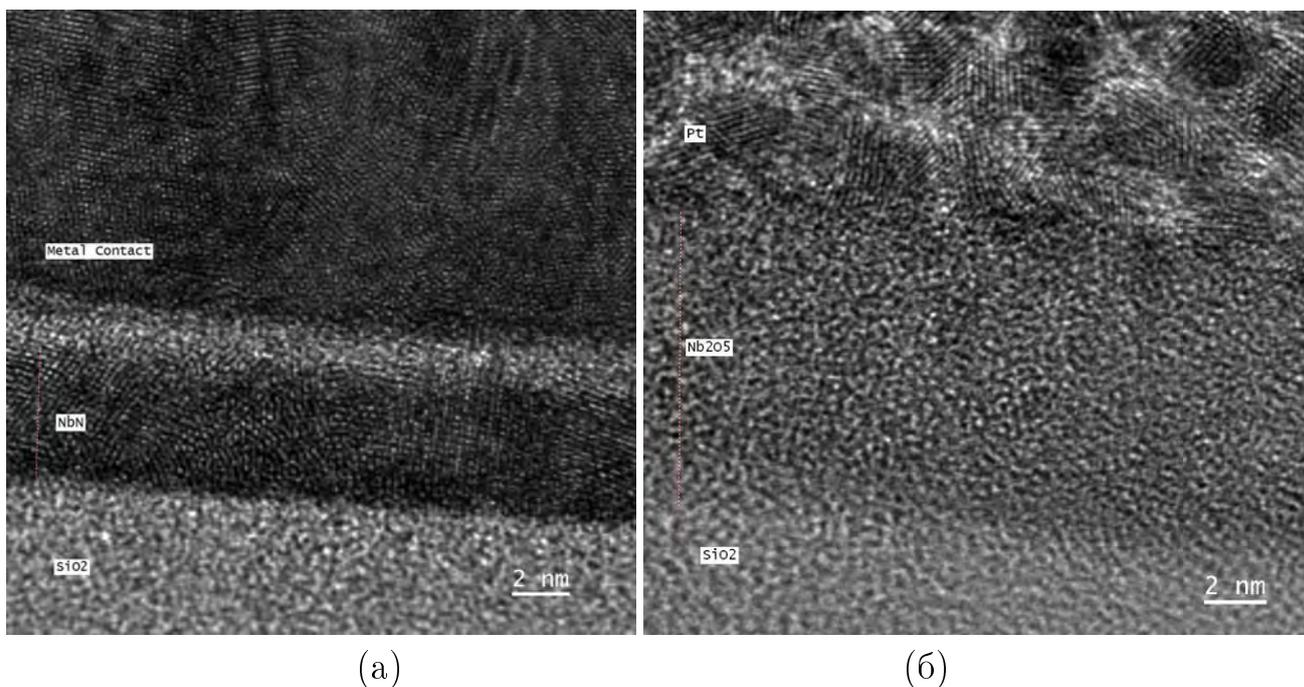


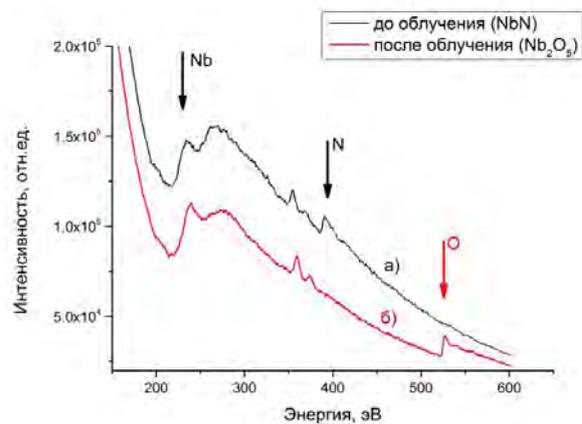
Рисунок 15 — ПЭМ-изображение поперечного среза пленки нитрида ниобия до (а) и после (б) облучения ионами кислорода [26].

ствием облучения ионами кислорода, был создан тонкопленочный оксид ниобия из нитрида ниобия [26].

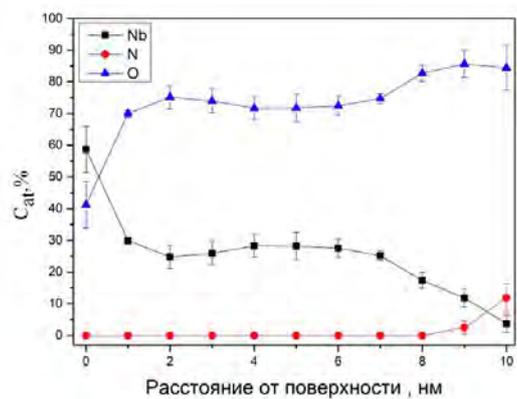
Воздействие облучения ионами кислорода на исходный нитрид ниобия при больших дозах облучения приводит к формированию оксида ниобия в результате протекания процесса выхода атомов азота по механизму селективного удаления атомов и замене атомов азота на атомы кислорода по механизму селективного замещения атомов.

Образование предельного оксида ниобия Nb_2O_5 в результате воздействия ионного облучения подтверждается как соответствующим изменением толщины пленки после облучения (см. рисунок 15), так и спектрами энергетических потерь электронов, полученными на образцах поперечных срезов облученной пленки (см. рисунок 16). Увеличение толщины пленки после облучения (см. рисунок 15) достаточно хорошо соответствует расчетным объемным изменениям, характерным для преобразования нитрида в оксид без изменения количества атомов ниобия.

Образование предельного оксида ниобия Nb_2O_5 подтверждается также данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, полученными с образцов пленок нитрида ниобия после облучения ионами кислорода. На рисунке 17 показаны спектры линии ниобия в исходной пленке (а), а также после ионного облучения (б). Как видно из рисунка 17, после облучения в спектрах РФЭС присутствует только дублет, соответствующий предельному оксиду ниобия Nb_2O_5 , в то время как на исходных спектрах энергетическое положение линий соответствует нитриду ниобия NbN с небольшой долей окисленного

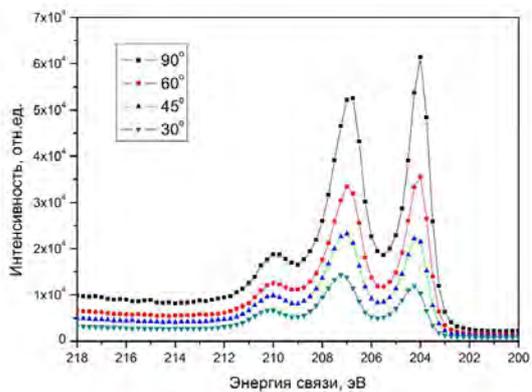


(a)

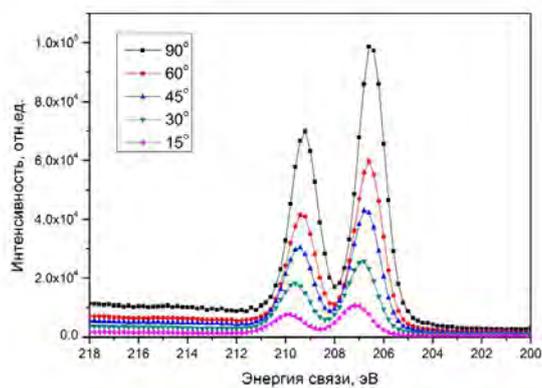


(б)

Рисунок 16 — Спектры энергетических потерь электронов: (а) от материала исходного нитрида ниобия (1) и после ионного облучения (2), а также (б) профиль распределения элементов по глубине пленки на облученном участке, полученный путем анализа спектров СЭПЭ [26]



(a)



(б)

Рисунок 17 — РФЭС-спектры линии ниобия в исходной пленке (а), а также после ионного облучения (б) для различных углов съемки [26].

состояния NbO.

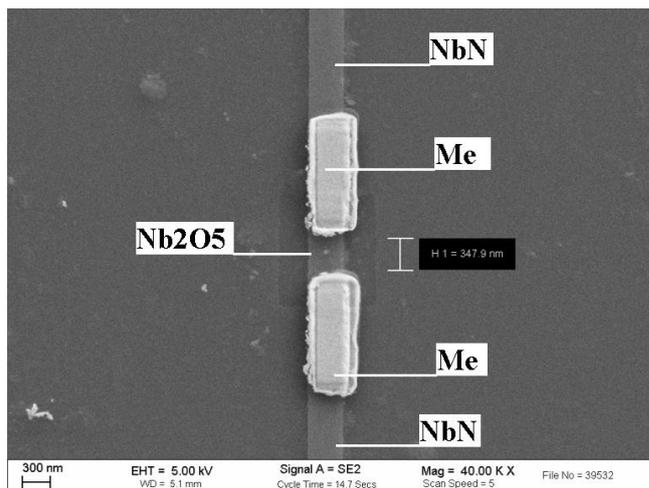


Рисунок 18 — Криогенный конденсатор, созданный путем облучения нитрида ниобия ионами кислорода (методом СЗА) в токовом режиме шириной 350 нм

сверху сформированы металлические контакты, частично перекрывающие область оксида ниобия и исходного нитрида ниобия в токовом режиме.

Таким образом показано, что облучение тонкой пленки нитрида ниобия NbN толщиной 5 нм ионами кислорода до уровня более 30 с.н.а. по азоту, инициирует полное замещение атомов азота на атомы кислорода во всей толщине пленки. Этот процесс приводит к образованию аморфной пленки предельного оксида ниобия Nb₂O₅ толщиной 10 нм. Распределение химических элементов по глубине пленки и химическое состояние атомов верифицировано методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов. Возможность создания высококачественного диэлектрика в планарной геометрии путем облучения нитрида ниобия через маску открывает широкие возможности для создания различных функциональных элементов криоэлектроники.

Основные выводы

1. Экспериментально продемонстрирована возможность осуществления радиационно-индуцированных селективных атомных смещений нерегулярных атомов углерода реакторном графите под действием электронного облучения.
2. Экспериментально продемонстрирована реализация процессов селективных направленных атомных смещений в многоатомных тонкопленочных материалах под действием облучения электронами, сопровождающиеся частичным или полным удалением атомов определенного

- сорта из облучаемого объема.
3. Разработана модель селективного удаления атомов из облучаемого объема под действием электронного облучения.
 4. Для реализации контролируемого преобразования атомного состава и свойств тонкопленочных материалов под действием облучения установлены условия:
 - селективность атомных смещений в твердом теле реализуется при существенной разнице в скоростях смещений атомов, входящих в состав вещества;
 - направленность атомных смещений в твердом теле реализуется при передаче смещаемым атомам вещества энергии в диапазоне от E_d до $2E_d$;
 - изменение атомного состава и свойств материала осуществляется на глубину проективного пробега использованных ускоренных частиц.
 5. Развита представления о физических механизмах протекания процесса селективного удаления атомов (СУА) под действием ионного облучения в тонкопленочных материалах:
 - параметры ионного облучения должны обеспечивать максимальную скорость смещений удаляемых атомов;
 - удаление смещенных атомов из облучаемого объема материала осуществляется за счет диффузии на стоки (поверхность, границы зерен и межфазные границы);
 - повышение температуры облучения увеличивает скорость протекания процесса удаления атомов;
 - определяющим фактором полноты удаления атомов является низкая эффективность обратного захвата выбитых атомов.
 6. С учетом изученных механизмов создана кинетическая модель протекания процесса СУА в тонкопленочных материалах под действием ионного облучения.
 7. Предложены механизмы селективного замещения атомов (СЗА) и селективного присоединения атомов (САС) под действием смешанного ионного облучения в тонкопленочных материалах.
 8. Развита представления о физических механизмах САС и СЗА и продемонстрировано их применение на широком классе материалов:

- для реализации селективного замещения и присоединения атомов другого сорта необходимо облучение смешанными ионными пучками различного состава;
- смешанные ионные пучки должны состоять из протонов и ионов вводимых или замещающих ускоренных атомов или ионов в различных соотношениях;
- протоны обеспечивают выбивание атомов в процессе СЗА или создание радиационных дефектов в процессе САС;
- вводимые или замещающие атомы смешанного пучка образуют новые соединения в зоне радиационного воздействия протонной составляющей смешанного пучка;
- процессы САС и СЗА реализуются на глубину полного пробега протонной составляющей смешанного ионного пучка.

9. Продемонстрированы отличия протекания радиационно-индуцированных процессов СУА, САС и СЗА от реализации химических реакций:

- возможность реализации радиационно-индуцированных процессов изменения атомного состава через промежуточные слои;
- уменьшение эффективности протекания процессов САС и СЗА с ростом температуры облучения, обусловленное отжигом радиационных дефектов.

10. Установлены оптимальные экспериментальные условия для реализации различных процессов селективного изменения атомного состава и физических свойств тонкопленочных материалов с использованием установки с ВЧ плазменным источником ионов:

- состава пучка в зависимости от реализуемого превращения;
- плотности ионного тока;
- температуры подложки;
- создание защитной маски методом контактной литографии для формирования наноструктур, а также ее защита от воздействия облучения;
- получены аналитические зависимости для определения поправок к требуемой дозе облучения в зависимости от аспектного соотношения отверстий в маске при использовании методов радиационно-индуцированного изменения атомного состава под действием ионного облучения для создания наноструктур.

11. Разработаны радиационно-индуцированные методы создания высококачественного оксида кремния из монокристаллического кремния и нитрида кремния при комнатной температуре.
12. Разработан радиационно-индуцированный метод создания пористого кремния из монокристаллического кремния различного назначения.
13. Расчетным и экспериментальным образом показана возможность минимизации эффектов изменения размеров нанобъектов по сравнению с размерами, задаваемыми отверстиями в маске (делокализации), при использовании ионного облучения.
14. Методами СУА, САС и СЗА созданы следующие функциональные наноэлементы:
 - металлические нанопроводники сечением (10×100) нм² через 70 нм в диэлектрической матрице;
 - высокоплотная паттернированная магнитная среда с плотностью записи 153 Гб/кв.дюйм;
 - монокристаллические кремниевые нанопровода сечением (50×100) нм² в матрице собственного оксида;
 - криогенные наноэлементы— резисторы различного номинала (50 Ом– 1 МОм) на базе материала с металлической проводимостью, созданные из сверхпроводящего NbN под действием смешанного облучения;
 - криогенные наноэлементы— конденсаторы различных номиналов на базе диэлектрического материала, созданного из сверхпроводящего NbN под действием облучения.

Основные публикации по теме диссертации

1. Гурович Б.А., Приходько К.Е. Особенности радиационного повреждения реакторного графита в при низких температурах. Часть 1 // Материаловедение. 2000. Т. 1. С. 25–32.
2. Гурович Б.А., Приходько К.Е. Особенности радиационного повреждения реакторного графита в при низких температурах. Часть 2 // Материаловедение. 2000. Т. 2. С. 32–37.
3. Приходько К.Е., Гурович Б.А. Температурная зависимость пороговой энергии смещения атомов углерода в графите // Вопросы Атомной Науки и Техники сер. «Физика радиационных явлений». 2000. Т. 78, № 4. С. 34–37.

4. Prikhodko K., Gurovich B. Investigation of dose- temperature dependencies of graphite dimensional and lattice parameters changes under electron irradiation. // Radiation Effects and Defects in Solids, Incorporating Plasma Science and Plasma Technology. 2001. Vol. 154. P. 39–60.
5. Приходько К.Е. Твердотельные превращения оксида висмута под действием электронного облучения // Вопросы Атомной Науки и Техники сер. «Физика радиационных явлений». 2002. Т. 83, № 3, С. 36–40.
6. Gurovich B., Dolgy D., Prikhodko K. et al. Selective removal of atoms as a new method for fabrication of nanoscale patterned media // Microelectronic Engineering. 2003. Vol. 69, No. 2-4. P. 358 – 364.
7. Гурович Б.А., Домантовский А.Г., Маслаков К.И., Приходько К.Е. Образование новых полиморфных модификаций в тонких пленках тугоплавких металлов, полученных методом селективного удаления атомов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. Т. 10. С. 67–71.
8. Gurovich B., Kuleshova E., Prikhodko K. et al. Selective Removal of Atoms as a New Method for Manufacturing of Nanostructures for Various Applications / Ed. by B. Aktas, L. Tagirov, F. Mikailov. Springer Netherlands, 2004. Vol. 143 of NATO Science Series. P. 13–22.
9. Gurovich B., Prikhodko K., Domantovsky A. et al. Formation of conductive structures in insulate layers by selective removal of atoms technique // Proc. SPIE. 2006. Vol. 6260. P. 626005–626005–8.
10. Гурович Б. А., Кулешова Е. А., Приходько К.Е. и др. Развитие метода селективного удаления атомов применительно к изготовлению многослойных микро - и наноразмерных паттернированных сред различного назначения // Нано-и микросистемная техника. 2007. Т. 4. С. 2.
11. Гурович Б.А., Приходько К.Е., Кулешова Е. А. и др. Излучательные и магнитные свойства псевдооднодоменной микро- и нано-паттернированной магнитной среды // Прикладная Физика. 2008. Т. 1. С. 44.
12. Гурович Б.А., Домантовский А.Г., Маслаков К.И., Приходько К.Е. 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.
13. 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.

14. Способ формирования композиционной структуры: пат. 2363068 Рос. Федерация: МПК 51 Н 01 L 21/263 / Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Приходько К.Е.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное учреждение "Российский научный центр "Курчатовский институт". – № 2008102942/28; заявл. 30.01.2008; опубл. 27.07.2009, Бюл. № 21. – 11 с.
15. Gurovich B. A., Prikhodko K. E., Kuleshova A. Y., E. A. and Yakubovsky, Meilikhov M. G., E. Z. and Mosthenko. Magnetic properties of high-density patterned magnetic media // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. Vol . 322, Issue 20. P. 3060–3063.
16. 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. Т. 1. С. 35–39.
17. Gurovich B. A., Prikhodko K. E., Taldenkov A. N. et al. Fabrication of metal nanowires by ion-beam irradiation of oxides through high aspect ratio resist masks // Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. 2011. Vol. 29, Issue 2. P. 021013–021013–5.
18. Гурович Б.А., Приходько К.Е., Талденков А. Н. и др. Создание металлических нанопроводов методом селективного удаления атомов и исследование их свойств // Российские Нанотехнологии. 2012. Т. 7, № 1-2. С. 18–22.
19. Гурович Б.А., Приходько К.Е., Талденков А.Н. и др. Разработка ионно-пучкового метода изготовления кремниевых нанопроводов // Российские Нанотехнологии. 2012. Т. 7, № 1-2. С. 93–97.
20. Гурович Б.А., Приходько К.Е., Кулешова Е.А. и др. Использование радиационных эффектов для управляемого изменения химического состава и свойств материалов за счёт направленного присоединения и замещения атомов определённого сорта // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 2013. Т. 143, № 6, С.1062-1076
21. Способ формирования монокристаллических нанопроводников в матрице из собственного оксида: пат. 2503084 Рос. Федерация: МПК 51 Н 01 L 21/308, В 82 В 3/00 / Гурович Б. А., Приходько К.Е.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт". – № 2012134048/28; заявл. 09.08.2012; опубл.27.12.2013, Бюл. № 36. – 8 с.

22. Prikhodko K. E., Gurovich B. A., Komarov D. et al. Microstructure evolution during silicon oxidation at room temperature under composite ion beam irradiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2014. Vol. 326. P. 273–277.
23. Gurovich B.A., Tarkhov M.A., Prikhodko K.E. et al. Controlled modification of superconducting properties of NbN ultrathin films under composite ion beam irradiation // Nanotechnologies in Russia. 2014. Vol. 9, No. 7-8. P. 386–390.
24. Способ формирования магнитной паттернированной структуры в немагнитной матрице: пат. 2526236 Рос. Федерация: МПК 51 Н 01 L 21/263, В 82 В 3/00 / Гурович Б. А., Кулешова Е.А., Приходько К.Е.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт". – № 2013112754/28; заявл. 22.03.2013; опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23. – 9 с.
25. Prikhodko K. E. Ion beam radiation technique to control the atomic composition and properties of thin film materials // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2015. Vol. 365. P. 207–209.
26. Gurovich B., Prihod'ko K., Tarkhov M. et al. The use of ion irradiation for converting superconducting thin-film NbN into niobium oxide Nb_2O_5 // Nanotechnologies in Russia. 2015. Vol. 10, no. 7-8. P. 530–536.
27. 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 and Nanosystems. 2015. Vol. 7, no. 3. P. 172–179.
28. Prikhodko K., Gurovich B., Dement'eva M. Study of phase transitions in NbN ultrathin films under composite ion beam irradiation // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 130, No. 1. P. 012046-012051.
29. 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. Vol. 130, no. 1. P. 012058-012062.