

## ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

## Управляемая трансформация электрических, магнитных и оптических свойств материалов ионными пучками

Б.А. Гурович, Д.И. Долгий, Е.А. Кулешова, Е.П. Велихов, Е.Д. Ольшанский, А.Г. Домантовский, Б.А. Аронзон, Е.З. Мейлихов

Наличие метода, обеспечивающего возможность контролируемого создания объемного "рисунка", состоящего из областей с требуемыми физическими и химическими свойствами, является ключевым условием для радикального прогресса в технологиях XXI века. Это особенно актуально, если метод позволяет обеспечить создание таких областей с размерами вплоть до нанометровых. В нашей работе впервые предлагается способ целенаправленной прямой трансформации наиболее важных физических свойств материалов, таких как электрические, магнитные, оптические и др., за счет радикального изменения атомного состава твердых тел. Физические основы новой технологии связаны с открытым нами эффектом селективного удаления атомов из тонких пленок двух- или многоатомных соединений пучками ускоренных частиц. Возможности этого метода исследованы и подтверждены нашими многочисленными экспериментами. В частности, показано, что селективное удаление атомов определенного сорта позволяет целенаправленно переводить диэлектрики в металлы или полупроводники, немагнитные материалы — в магнитные, а также радикально изменять оптические характеристики материалов и ряд других свойств. Возможность селективного удаления атомов определенного сорта из вещества представляет большой интерес для технологий будущего, в первую очередь, связанных с потребностями как нанoeлектроники, так и с множеством "нанопроблем" третьего тысячелетия.

PACS numbers: 61.80.Jh, 61.82.Ms, 68.55. – a, 73.50. – h, 73.61. – r, 79.20.Rf, 81.05. – t

## Содержание

1. Введение (105).
  2. Физические основы селективного удаления атомов определенного сорта из двух- или многоатомных соединений посредством атомных смещений (106).
  3. Изменения структуры, электрических, магнитных и оптических свойств при селективном удалении атомов (107).
  4. Заключение (115).
- Список литературы (116).

## 1. Введение

Традиционными способами радикального изменения физических свойств материалов (рассматриваемых как соединения различных атомов) являются химические процессы синтеза, приводящие к принципиальным изменениям совокупности физических свойств конечного

продукта взаимодействия по сравнению со свойствами исходных реагентов. Аналогичная трансформация свойств возможна и при химическом разложении двух- или многоатомных соединений. Подобные процессы могут сопровождаться радикальным изменением электропроводности, магнитных, оптических и других физических и химических свойств материалов и давно используются в практической деятельности человека. Кроме химических реакций, приводящих к радикальным изменениям атомного состава веществ, существует и другой способ — ядерные реакции различного типа. Первый из них имеет столь многообразное поле применений, что их практически невозможно даже перечислить. Что касается второго способа, то область его применений весьма узка и часто носит экзотический характер.

Существенно, что ни один из этих способов не может обеспечить возможность управляемой пространственной модуляции процесса трансформации атомного состава в объеме (прежде всего, твердых тел). Иными словами, эти методы не позволяют контролируемо создавать желаемый объемный "рисунок", образованный областями локальных изменений атомного состава.

Разработка такого способа позволила бы создавать материалы с контролируемой пространственной модуляцией требуемых физических и химических свойств. Нечто подобное реализуется сегодня, например, при создании литографическими методами слоев металлизации в микропроцессорах. Однако в этом случае результат

Б.А. Гурович, Д.И. Долгий, Е.А. Кулешова, Е.П. Велихов, Е.Д. Ольшанский, А.Г. Домантовский, Б.А. Аронзон, Е.З. Мейлихов. Российский научный центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, пл. Курчатова 1, Российская Федерация  
Тел. (095) 196-92-15. Факс (095) 194-19-94  
E-mail: gurovich@orm.irtm.kiae.ru

Статья поступила 18 сентября 2000 г.,  
после доработки 23 октября 2000 г.

достигается не за счет изменения атомного состава исходного материала, а посредством сложной, многоступенчатой физико-химической (и даже механической) обработки последовательно используемых различных материалов. Подобная ситуация характерна и для создания произвольных структур методами молекулярно-лучевой эпитаксии [1], прямого ионного осаждения [2, 3] и т.п.

Несколько иная ситуация возникает в случае спонтанного образования наноструктур, получаемых, например, специальными химическими методами, методами молекулярно-лучевой эпитаксии или в результате воздействия электронного пучка на кремниевую матрицу [4–9]. Однако эффекты самоорганизации не позволяют создавать наноструктуры произвольной геометрии.

В настоящей статье показана возможность одностадийного целенаправленного радикального изменения атомного состава твердых тел в результате воздействия пучков ускоренных частиц определенных энергий. Эта трансформация атомного состава не связана с какими-либо химическими или ядерными реакциями, но полностью обусловлена *селективным удалением атомов определенного сорта* из двух- или многоатомных соединений в результате атомных смещений пучком ускоренных частиц. Подобные изменения атомного состава могут приводить к радикальным изменениям физических свойств веществ и, в частности, к переходу диэлектриков в металлы или полупроводники, немагнитных материалов в магнитные, изменению оптических свойств и т. п.

## 2. Физические основы селективного удаления атомов определенного сорта из двух- или многоатомных соединений посредством атомных смещений

Рассмотрим ситуацию, которая возникает при взаимодействии пучка монохроматических нерелятивистских частиц, имеющих энергию  $E$  и массу  $m$ , с двухатомным кристаллическим твердым телом, состоящим из атомов с массами  $M_1$  и  $M_2$ . Максимальная энергия, передаваемая частицами пучка атомам тела, равна [10]

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

где  $E_{\max}^{(1)}$  и  $E_{\max}^{(2)}$  — максимальные энергии, которые могут быть переданы ускоренными частицами атомам с массами  $M_1$  или  $M_2$ . Смещение атомов из узлов кристаллической решетки с образованием устойчивых пар Френкеля является пороговым эффектом и происходит в том случае, когда энергия, передаваемая атомам, превышает пороговую энергию смещения  $E_d$  [11]<sup>1</sup>. В случае, если

кристалл состоит из атомов одного сорта,  $E_d$  имеет единственное значение для каждого кристаллографического направления. Как правило, величина  $E_d$  составляет несколько десятков электронвольт и на порядок превышает энергию сублимации. Последнее обусловлено тем обстоятельством, что для образования устойчивой пары Френкеля выбитый межузельный атом должен быть удален от вакансии на расстояние  $\sim 5$  периодов атомной решетки. В процессе такого перемещения межузельный атом взаимодействует с расположенными вблизи его траектории атомами кристалла. Это требует определенной затраты энергии, зависящей от числа атомов, с которыми межузельный атом взаимодействует в процессе перемещения от собственной вакансии до ближайшего устойчивого положения, а также от их координации, определяемой траекторией движения межузельного атома относительно тех или иных кристаллографических направлений в решетке.

Из сказанного очевидно, что пороговые энергии для атомов разных сортов в двух- или многоатомных кристаллах в общем случае будут отличаться для различных кристаллографических направлений. Кроме того, из соотношения (1) следует, что при облучении двух- или многоатомного кристалла максимальные энергии, передаваемые ускоренными частицами атомам разного сорта, различны. Это отличие тем больше, чем сильнее различаются массы атомов. Если  $m < M_1 < M_2$ , то  $E_{\max}^{(1)} > E_{\max}^{(2)}$ , а при  $M_1 < M_2 < m$   $E_{\max}^{(1)} < E_{\max}^{(2)}$ .

Таким образом, варьируя массу и энергию частиц падающего пучка, можно добиться того, что в двух- или многоатомном кристалле большая энергия будет передаваться атомам с меньшей (если  $m < M_1 < M_2$ ) или с большей (если  $M_1 < M_2 < m$ ) массой. Это открывает возможность *селективного удаления* только легких (или только тяжелых) атомов из двух- или многоатомного кристалла. Подобное селективное удаление атомов одного сорта под действием пучка возможно в том случае, когда максимальная энергия, передаваемая атомам, превышает пороговую энергию  $E_d$  только для атомов данного сорта.

Изложенные выше соображения относительно смещений атомов разного сорта в *кристаллах*, в значительной мере применимы к тем же соединениям, находящимся в *аморфном состоянии*. Применительно к рассматриваемому вопросу наиболее существенное отличие аморфных материалов от кристаллических состоит в отсутствии у них пространственной анизотропии пороговой энергии смещения. Однако это отличие не является препятствием для реализации в них селективного удаления атомов при выполнении указанных выше условий.

Таким образом, ясно, что при нормальном падении пучка на поверхность кристалла можно создать условия, при которых на толщине, соизмеримой с длиной проективного пробега частиц пучка, в двух- или многоатомном кристалле будет происходить перемещение атомов одного сорта в направлении падающего пучка. При этом атомы другого сорта не будут претерпевать каких-либо

<sup>1</sup> В некоторых случаях создание пар Френкеля (радиационных дефектов) при облучении может быть связано не только с пороговыми эффектами, которые характерны для смещения атомов из узлов кристаллической решетки при *упругом* (квазиупругом) рассеянии на них налетающих частиц. В диэлектриках пары Френкеля могут возникать за счет возбуждения электронной подсистемы кристалла при *неупругом* взаимодействии налетающих частиц с атомами твердого тела. Это явление хорошо известно для широкощелевых ионных диэлектриков, типичными представителями которых являются щелочно-галогидные кристаллы [12]. В данной статье этот эффект не рассматривается в связи с тем, что: 1) для всех исследо-

ванных соединений практически во всех случаях наблюдалось классическое пороговое возникновение радиационных дефектов; 2) при создании пар Френкеля за счет возбуждения электронной подсистемы квазиаморфных или мелкокристаллических твердых тел нельзя получить *направленного* смещения межузельных атомов.

направленных перемещений. Это позволяет в любой степени уменьшать концентрацию или полностью удалять атомы определенного сорта в соответствующем слое кристалла, подбирая нужным образом дозу облучения. В результате можно вызывать радикальные изменения физических и химических свойств в соответствующем слое кристалла или в тонких пленках. Такие изменения могут происходить в слоях, толщина которых соизмерима с проективной длиной пробега частиц падающего пучка в облучаемом материале.

Сформулируем некоторые очевидные свойства рассматриваемого физического механизма селективного удаления атомов:

1. Скорость селективного удаления атомов пропорциональна плотности потока частиц падающего пучка.

2. Процесс селективного удаления атомов под воздействием падающего пучка является по своей природе нетермическим в широком диапазоне температур облучения, чем принципиально отличается от химических реакций, а также от процессов превращения веществ в соответствии с фазовыми диаграммами состояний.

3. Процесс селективного удаления атомов из кристаллов можно осуществлять через верхний (относительно пучка) дополнительный слой другого материала при условии, что толщина этого слоя меньше длины проективного пробега в нем частиц пучка. Если при этом пороговая энергия смещения атомов в дополнительном слое больше максимальной энергии, передаваемой им частицами пучка, то направленного смещения атомов этого материала происходить не будет. В противном случае может происходить внедрение атомов материала в нижележащий слой и их перемещение в направлении пучка на глубину, соизмеримую с длиной проективного пробега в рассматриваемом "сэндвиче".

Указанные особенности предлагаемого способа воздействия на тонкие пленки или слои свидетельствуют о перспективности его использования с целью радикального, целенаправленного и пространственно-модулируемого изменения состава, структуры, физических и химических свойств материалов.

### 3. Изменения структуры, электрических, магнитных и оптических свойств при селективном удалении атомов

При выборе материалов для селективного удаления атомов наибольший практический интерес представляют соединения металлов, в исходном состоянии являющиеся диэлектриками. Среди двухатомных соединений таковыми являются, например, многие оксиды металлов, а также некоторые гидриды и нитриды металлов. Хотя в данной работе эксперименты выполнялись с соединениями всех перечисленных типов, наиболее подробно были исследованы оксиды металлов, а также оксиды некоторых полупроводников. Качественный характер эффектов, сопровождающих селективное удаление атомов одного сорта, во всех вышеперечисленных типах соединений одинаков. Цель экспериментов состояла в том, чтобы путем облучения исходного диэлектрика селективно удалить атомы кислорода, азота или водорода и в конечном итоге получить металл или полупроводник. Эксперименты проводились на тонких пленках различной толщины, которые были получены методом реактивного распыления металлов в

атмосфере соответствующего газа (кислорода, азота или водорода) [13].

В большинстве экспериментов облучение пленок осуществляли протонами с энергиями от  $\sim 150$  до  $\sim 1200$  эВ. Кроме того, в некоторых экспериментах проводили облучение электронами в колонне электронного микроскопа с энергиями 100–200 кэВ, а также ионами гелия с энергиями 200–300 эВ.

В работе были выполнены комплексные исследования исходных и облученных пленок, которые включали: измерения электросопротивления в диапазоне температур от 4,2 до 300 К, а также измерения магнитных и оптических свойств [13]; исследования структуры методами трансмиссионной электронной микроскопии и электронографии [14], туннельной микроскопии [15] и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [16].

В процессе облучения протонами измерялось электросопротивление пленок, для чего в используемые подложки встраивались специальные сквозные электрические контакты. Один из концов каждого контакта зашлифовывался вровень с поверхностью подложки, на которую затем напылялась исследуемая пленка.

Пленки напылялись на подложки из различных диэлектрических материалов с высоким значением удельного электросопротивления (выше  $10^9$  Ом см), например, на алмазоподобные покрытия или стекло. Контрольные эксперименты по облучению подложек показали, что радиационно-индуцированные эффекты изменения их электросопротивления незначительны по сравнению с наблюдавшимися эффектами изменения свойств самих исследованных пленок.

Исследование пленок различных диэлектрических двух- и многоатомных материалов показало, что их поведение при облучении сильно зависит от энергии протонов пучка. Наблюдавшиеся радиационно-индуцированные изменения свойств тонких пленок имели явно выраженный пороговый характер<sup>2</sup>. До тех пор, пока энергия протонов не достигала некоторой минимальной величины (индивидуальной для каждого из исследуемых материалов), никаких изменений структуры, состава, электрических и магнитных свойств тонких пленок не происходило. В соответствии со сказанным выше, это означает, что до тех пор, пока энергия  $E_{\max}$ , передаваемая протонами атомам материала, мала ( $E_{\max} < E_{d1}, E_{d2}$ , где  $E_{d1}$  и  $E_{d2}$  — пороговые энергии смещения атомов первого и второго сорта, соответственно), смещения атомов из узлов кристаллической решетки не происходит. С увеличением энергии протонов возникают условия, при которых  $E_{d1} \leq E_{\max} < E_{d2}$ . При этом начинают наблюдаться принципиальные изменения структуры, состава, электрических, магнитных и оптических свойств материалов. Как показано ниже, все эти изменения свойств связаны с селективным удалением атомов кислорода, азота или водорода из исследованных соединений (оксидов, нитридов или гидридов, соответственно). При дальнейшем увеличении энергии протонов достигается условие  $E_{d1} < E_{d2} < E_{\max}$ , и оба сорта атомов в двухатомных соединениях начинают смещаться из узлов кристаллической решетки. В этом диапазоне энергий селективность смещения атомов в

<sup>2</sup> Далее основные эффекты из-за их значительного качественного подобия будут продемонстрированы в основном на двухатомных оксидах металлов.

двухатомном соединении уменьшается по мере роста  $E_{\max}$ . Такой режим в дальнейшем почти не рассматривается как менее интересный.

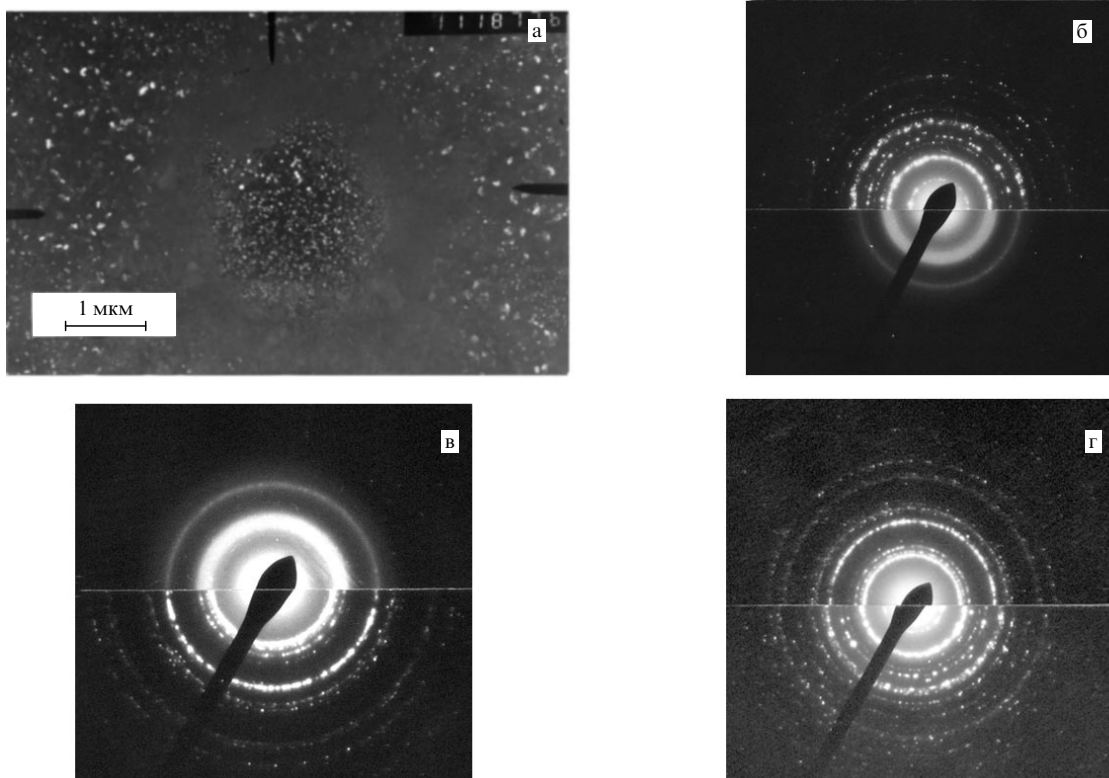
Рассмотрим более подробно результаты экспериментов по селективному удалению атомов в двухатомных соединениях в режиме, когда выполнено условие  $E_{d1} \leq E_{\max} < E_{d2}$ . Исследования показывают, что исходные диэлектрические пленки из разных материалов находятся в одном из трех структурных состояний:

- 1) поликристаллическом состоянии с размерами зерен 10–100 нм;
- 2) аморфном состоянии;
- 3) комбинированном состоянии, в котором зерна различной ориентации расположены в аморфной матрице или разделены тонкими аморфными прослойками.

Электроннограммы перечисленных выше типов пленок соответствуют кольцевой дифракции, типичной для поликристаллов, либо имеют вид диффузных гало или же являются суперпозицией двух указанных типов дифракции. Отметим также, что большинство исследованных пленок имели кристаллическую структуру, не соответствующую справочным данным для равновесных соединений того же состава. Известно, что подобная ситуация характерна для тонких пленок и связана с присущей им склонностью к образованию неравновесных фаз и полиморфизму [13, 17]. Это же обстоятельство может быть причиной появления различных аномалий в свойствах тонких пленок.

Эксперименты показывают, что исследованные пленки, независимо от структурного состояния исходных диэлектриков, в процессе селективного удаления атомов ведут себя в целом одинаково. На первом этапе облучения диэлектриков (поликристаллических или обладающих комбинированной структурой) происходит аморфизация кристаллитов. Этот эффект хорошо фиксируется по исчезновению кристаллического контраста на темнопольных электронно-микроскопических изображениях (рис. 1а). Одновременно с этим наблюдается значительное снижение интенсивности и уширение точечных рефлексов (линий) на кольцевых электронограммах вплоть до их полной трансформации в диффузные гало, характерные для аморфных материалов (рис. 1б, в).

Дальнейшее облучение сопровождается еще одним фазовым превращением, соответствующим переходу из аморфного состояния в кристаллическое. Это видно по появлению кристаллического контраста на темнопольных электронно-микроскопических изображениях от вновь образовавшихся зерен (рис. 1а). Одновременно с этим происходит полное или частичное (в зависимости от исходного материала) исчезновение диффузных гало, рост интенсивности и появление новой системы дифракционных колец на электронограммах, что свидетельствует об образовании новой (металлической) фазы (рис. 1в, г). Возможность образования металлической фазы после больших доз облучения будет продемонстрирована ниже при изложении результатов исследований.



**Рис. 1.** Типичный характер изменения микроструктуры и картин микродифракции при селективном удалении из соединения атомов одного сорта в процессе облучения. (а) Участок тонкой пленки после облучения электронами ( $E = 200$  кэВ). Видна неодновременность структурных превращений по площади облучаемого участка вследствие гауссова распределения интенсивности пучка электронов: в центре видны кристаллиты новой фазы, окруженные аморфной фазой. На периферии видны кристаллиты исходной фазы, не подвергавшейся облучению. (б) Составная дифракционная картина: в верхней части — от исходной поликристаллической фазы (до облучения), в нижней — от промежуточной аморфной фазы. (в) Составная дифракционная картина: сверху — от промежуточной аморфной фазы, снизу — от кристаллитов новой фазы, образовавшейся в процессе облучения. (г) Составная дифракционная картина: сверху — от исходной поликристаллической фазы (до облучения), снизу — от кристаллитов новой фазы, образовавшейся в процессе облучения.

В большинстве исследованных случаев дифракция от кристаллитов вновь образованной металлической фазы не соответствует тем типам кристаллических решеток, которые указываются в справочной литературе для соответствующих чистых металлов в массивном состоянии. В то же время в ряде случаев дифракция от кристаллитов новой кристаллической фазы (полученной из диэлектриков за счет селективного удаления атомов) согласуется с данными по дифракции, которые были получены для тонких пленок соответствующих чистых металлов. Так, например, при селективном удалении атомов кислорода из оксида  $WO_3$  наблюдается образование вольфрама с ГЦК решеткой (постоянная решетки  $a = 4,19 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ) вместо ОЦК решетки, которая характерна для вольфрама в массивном состоянии. Это обстоятельство, как уже упоминалось ранее, может быть связано с полиморфизмом, характерным для тонких пленок. Однако в ряде работ (см., например, [18]) при распылении чистого вольфрама наблюдалось образование тонких пленок с ГЦК решеткой и параметром решетки  $a = 4,15 \text{ \AA}$ . С учетом того, что авторы [18] оценили погрешность своих электронографических измерений в пределах  $\sim 2\%$ , следует признать совпадение параметров решетки очень хорошим. Тем не менее в отдельных случаях при селективном удалении атомов образуется металлическая пленка с кристаллической решеткой, идентичной соответствующему металлу в массивном состоянии. Так, например, при селективном удалении атомов кислорода из оксида  $CuO$  образовывалась медь, которая давала дифракцию, характерную для ГЦК решетки. При этом экспериментальное значение параметра решетки  $a = 3,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , в то время как табличное значение для меди  $a = 3,615 \text{ \AA}$ .

Эксперименты показывают, что изменение температуры облучения (от  $-198$  до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) не оказывает влияние на скорость фазовых превращений — аморфизации и последующей кристаллизации.

Дозовые зависимости электросопротивления различных пленок, несмотря на некоторые различия, имеют общие характерные черты. Как правило, на начальной стадии селективного удаления одного сорта атомов (например, кислорода) наблюдается резкое снижение электросопротивления пленок примерно на 10 порядков величины (рис. 2, кривая 1). Однако для соединений, имеющих невысокие исходные значения удельного электросопротивления, на начальных стадиях облучения в некоторых случаях наблюдается сначала кратковременный рост удельного электросопротивления, сопровождающийся его последующим резким снижением (рис. 3). В дальнейшем при увеличении дозы облучения от  $\sim 10$  до  $\sim 400 \text{ dpa}^3$  значение удельного электросопротивления продолжает слабо снижаться или асимптотически стремится к предельному минимальному значению. Последнее определяется свойствами того металла, оксид которого подвергается облучению. В итоге снижение электросопротивления под действием облучения достигало 12 порядков при комнатной температуре.

В диапазоне энергий протонов  $E_{d1} \leq E_{\max} < E_{d2}$  вид дозовых зависимостей электросопротивления качест-

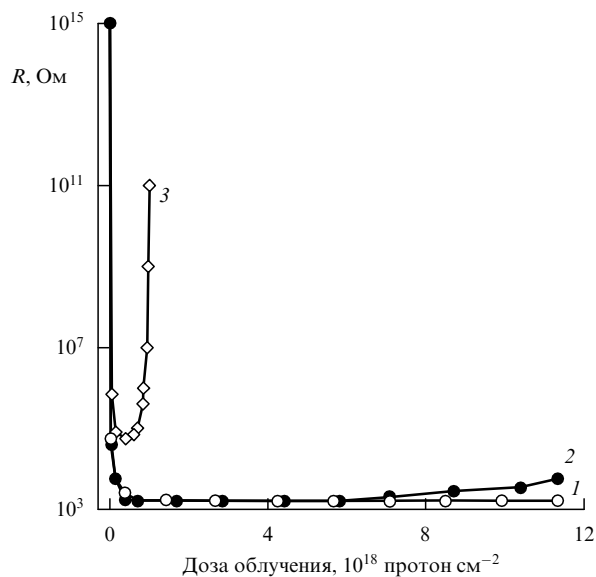


Рис. 2. Дозовые зависимости электросопротивления пленки  $WO_3$  (10 нм) при облучении протонами с различными энергиями: 1 —  $E = 100 \text{ эВ}$ ; 2 —  $E = 1050 \text{ эВ}$  ( $E_{\max} - E_{d2} \approx 2 \text{ эВ}$ ); 3 —  $E = 5000 \text{ эВ}$  ( $E_{\max} - E_{d2} \approx 85 \text{ эВ}$ ).

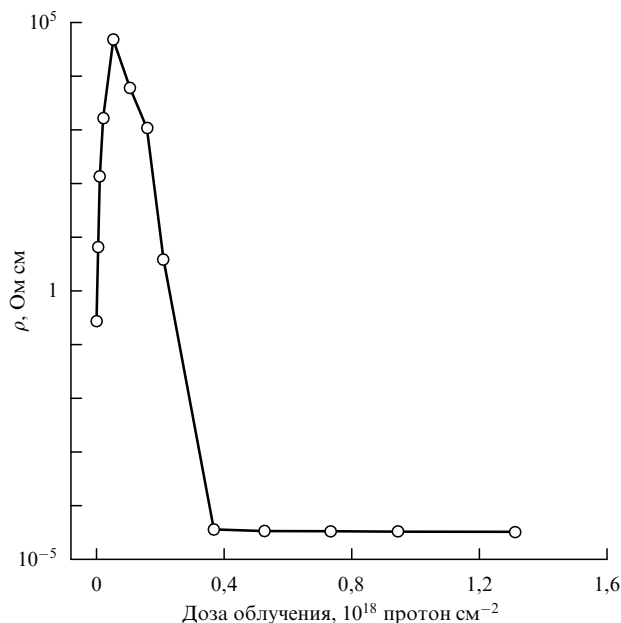


Рис. 3. Дозовая зависимость удельного электросопротивления пленки  $CuO$  (10 нм) при облучении протонами ( $E = 450 \text{ эВ}$ ).

венно и количественно практически одинаков для эквивалентных времен облучения.

При более высоких значениях энергии протонов, когда  $E_{\max} > E_{d2}$ , характер дозовых зависимостей электросопротивления меняется из-за смещений атомов металла. В случае, когда  $(E_{\max} - E_{d2}) \leq 3-5 \text{ эВ}$ , при больших дозах облучения протонами наблюдается лишь слабое повышение электросопротивления материала пленок (см. рис. 2, кривая 2). В случае же достаточно большого различия между максимально передаваемой и пороговой энергиями ( $E_{\max} - E_{d2} \geq 50-80 \text{ эВ}$ ) характер дозовой зависимости электросопротивления резко меняется (см. рис. 2, кривая 3).

<sup>3</sup> Аббревиатура dpa означает displacement per atom — число смещений на атом.

Исследования показали, что значительный рост электросопротивления при больших дозах облучения протонами (см. рис. 2, кривая 3) обусловлен физическим распылением материала пленки и, соответственно, уменьшением ее толщины за счет распыления атомов металла. Поэтому в дальнейшем приводятся результаты экспериментов, которые выполнены при облучении протонами с энергиями, достаточными лишь для смещения легких атомов в исследованных двух- или многоатомных материалах.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия материала пленок, облученных протонами с энергией, удовлетворяющей условию  $E_{d1} \leq E_{max} < E_{d2}$ , показывает, что увеличение дозы сопровождается монотонным снижением концентрации кислорода в материале пленок (рис. 4). После большой дозы облучения ( $\sim 400$  фра для атомов кислорода) в материале пленок остаются только следы кислорода. При этом удельные электросопротивления пленок принимают значения, характерные для металлических пленок ( $\sim 10^{-3} - 10^{-5}$  Ом см), но заметно превышающие табличные значения для массивных материалов. Таким образом, энергия  $E_{d1}$  отвечает пороговой энергии смещения атомов кислорода в исследованных двухатомных системах. Следует отметить, что в исследованных оксидах эта энергия меняется в довольно широких пределах: от  $\sim 35$  эВ до  $\sim 100$  эВ (в некоторых случаях пороговая энергия атомов кислорода превышает 100 эВ).

Дозовые зависимости, представленные на рис. 2, показывают, что энергия  $E_{d2}$  отвечает пороговой энергии смещения атомов металла. Рост величины электросопротивления при больших дозах облучения протонами, когда  $E_{max} > E_{d2}$ , обусловлен уменьшением толщины пленок вследствие смещений атомов металла, которое легко фиксируется в экспериментах. Пороговая энергия смещения атомов металлов в исследованных оксидах составляет от  $\sim 20$  эВ до  $\sim 70$  эВ.

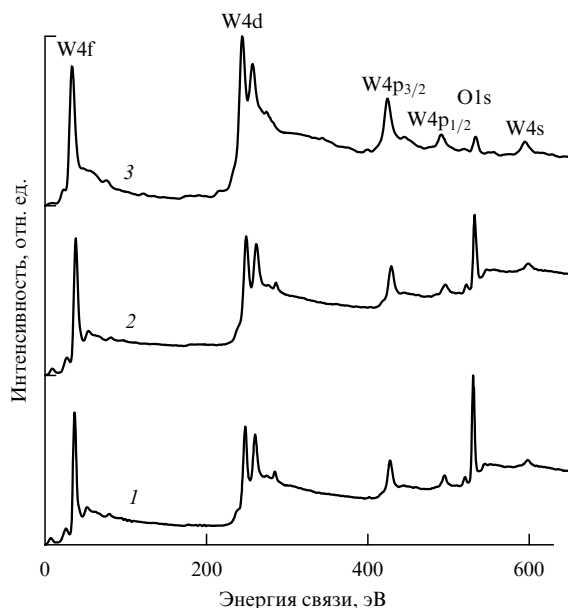


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры пленок  $WO_3$  (10 нм) в исходном состоянии и после облучения протонами ( $E = 1000$  эВ) до различных доз. 1 — до облучения; 2 — доза  $7 \times 10^{16}$  протон  $см^{-2}$ ; 3 — доза  $7 \times 10^{17}$  протон  $см^{-2}$ .

Для того чтобы убедиться в металлическом характере проводимости материалов, полученных в результате облучения, нами были проведены исследования температурной зависимости удельного электросопротивления отдельных материалов. На рисунке 5 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления: пленки исходного оксида  $CoO$  (кривая 1), этой же пленки после двух различных доз облучения (2, 3), пленки той же толщины, полученной ионным распылением чистого металла (4). Для наглядности на данном рисунке представлены зависимости приведенного электросопротивления  $R(T)/R(300\text{ К})$ . Видно, что по мере увеличения дозы облучения температурный коэффициент сопротивления (ТКС)  $dR/dT$  увеличивается и даже меняет знак с отрицательного, характерного для диэлектриков (кривые 1, 2 на рис. 5), на положительный (кривые 3, 4 на рис. 5), соответствующий металлической проводимости. Экстраполяция температурных зависимостей электросопротивления пленок металла, полученного селективным удалением атомов, к  $T = 0$  четко демонстрирует ненулевое значение остаточной проводимости, что однозначно доказывает металлический характер проводимости пленок. Более детальный анализ показывает, что электросопротивление исходного диэлектрика и материала, полученного при малых дозах облучения, хорошо описывается соотношением для прыжковой проводимости  $\rho \propto \exp[(T_0/T)^{1/2}]$ , где параметр  $T_0$  уменьшается по мере увеличения дозы облучения. Данная зависимость хорошо известна и описывает проводимость систем, где перенос заряда осуществляется путем туннелирования электронов. При дальнейшем увеличении дозы облучения температурная зависимость проводимости исследуемых материалов в большинстве случаев приобретает вид, характерный для металлических стекол или аморфных и квазиаморфных металлов, и напоминает аналогичную зависимость для напыленной пленки чистого металла (рис. 6). В самом деле, при относительно высоких температурах ТКС

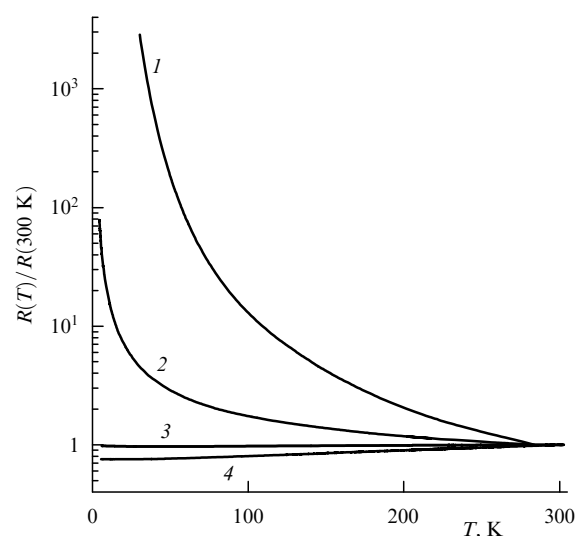
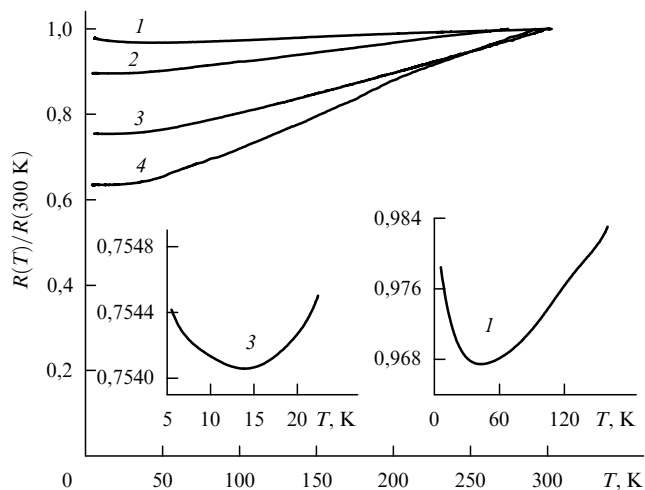


Рис. 5. Температурные зависимости приведенного сопротивления  $R(T)/R(300\text{ К})$  для пленок (10 нм): 1 — оксид  $CoO$  до облучения; 2 — оксид  $CoO$  после облучения до дозы  $0,5 \times 10^{18}$  протон  $см^{-2}$ ; 3 — оксид  $CoO$  после облучения до дозы  $1 \times 10^{18}$  протон  $см^{-2}$ ; 4 —  $Co$ , полученный ионным распылением чистого металла.



**Рис. 6.** Температурные зависимости приведенного сопротивления  $R(T)/R(300\text{ K})$  для пленок (10 нм): 1 — пленка Co, полученная селективным удалением атомов из оксида; 2 — пленка Cu, полученная селективным удалением атомов из оксида; 3 — пленка Co, полученная ионным распылением чистого металла; 4 — пленка Cu, полученная ионным распылением чистого металла. На вставках — кривые для чистого металла (3) и полученного из оксида (1) в увеличенном масштабе для демонстрации существования минимума для Co при низких температурах. Аналогичные кривые для Cu практически монотонны.

положителен, зависимость  $R(T)$  близка к линейной, при более низких температурах на кривой  $R(T)$  наблюдается характерный минимум (см. рис. 6), а при еще более низких температурах  $R \propto \ln T$ , что вполне соответствует известным результатам для металлических стекол [19].

В отдельных случаях, например, для меди, полученной селективным удалением атомов кислорода из оксида CuO, эта зависимость практически монотонна и выглядит так же, как для металлической пленки, полученной ионным распылением чистой меди (см. рис. 6, кривые 2, 4).

Кроме указанных выше особенностей, следует отметить ряд характерных черт, подтверждающих подобие полученных материалов квазиаморфным (ультрадисперсным) металлам. Во-первых, характерные значения остаточного сопротивления полученных материалов и квазиаморфных металлов близки между собой и намного превышают значения для кристаллических аналогов; во-вторых, в обоих случаях значения ТКС составляют несколько процентов на градус Кельвина [19] и, наконец, удельное сопротивление слабо зависит от толщины пленок, что связано с существенной ролью рассеяния электронов на межкристаллитных границах, внутри кристаллитов и в аморфной фазе. (Подробнее зависимость проводимости пленок от толщины будет обсуждена чуть ниже.) Оценки для длины свободного пробега электронов в материале дают величину  $\sim (0,3-10) \times 10^{-7}$  см, таким образом, в нашем случае  $l \sim 1$  нм  $\ll d \sim 10$  нм, что исключает проявление классического размерного эффекта [20]. Положительного значения ТКС не удалось добиться при облучении оксида наиболее тугоплавкого металла — вольфрама, но даже в этом случае наличие ненулевой остаточной проводимости  $\sim 8 \times 10^{-4}$  Ом см, а следовательно, металлический характер проводимости полученного материала, сомне-

ний не вызывает. При гелиевых температурах знак ТКС и в этом случае меняется на положительный, и результаты эксперимента могут быть описаны зависимостью  $\sigma = 1/\rho \propto \ln T$ , характерной для квазидвумерных неупорядоченных металлов [21].

Эксперимент показывает, что при изменении толщины  $d$  облучаемых пленок в широких пределах (но, естественно, когда она не превышает длины проективного пробега протонов пучка в соответствующем материале) сопротивление  $R$  получаемых (в идентичных условиях облучения) металлических пленок меняется в соответствии с соотношением  $R \propto \rho/d$ , где  $\rho$  — удельное электросопротивление материала пленки.

В таблице представлены результаты измерений удельного электросопротивления пленок металлов, полученных путем ионного распыления мишени из чистого металла и с помощью селективного удаления атомов кислорода из оксида при облучении протонами. Для сравнения приведены табличные значения удельного электросопротивления массивных металлов.

**Таблица.** Удельное электросопротивление металлических пленок (мкОм см), полученных различными способами, в зависимости от их толщины ( $T_{\text{измерения}} = 20^\circ\text{C}$ ): (а) ионное распыление мишени из чистого металла; (б) селективное удаление атомов кислорода из оксида при облучении протонами; (в) табличное значение для массивного металла

Материал	Толщина пленки, нм				
	5	10	20	50	100
Cu <sup>а</sup>	44	14	9,3	7,4	6,2
Cu <sup>б</sup>	—	27	19	—	—
Cu <sup>в</sup>	1,68				
W <sup>а</sup>	163	133	—	105	65
W <sup>б</sup>	—	800	—	960	700
W <sup>в</sup>	5,39				
Co <sup>б</sup>	—	120	—	—	—
Co <sup>в</sup>	6,24				
Fe <sup>а</sup>	75	35	26	—	—
Fe <sup>б</sup>	—	368	—	—	—
Fe <sup>в</sup>	9,72				
Al <sup>а</sup>	134	16,9	—	11,1	10,1
Al <sup>б</sup>	2,73				

Результаты, представленные в таблице, показывают, что удельное сопротивление тонких металлических пленок сильно зависит от их толщины. При этом отличия от стандартных значений для массивных образцов тем значительнее, чем меньше толщина пленок. Для пленок толщиной 10 нм эти отличия составляют примерно порядок величины, а для пленок толщиной 5 нм они, как правило, еще больше. Как указывалось ранее, скорее всего это связано с проявлением классического размерного эффекта [20]. Нельзя не обратить внимание на то, что в металлических пленках, полученных селективным удалением атомов кислорода из оксидов, влияние толщины пленки (в том же диапазоне толщин 10–100 нм) на

удельное электросопротивление практически отсутствует (см. табл.). Как уже отмечалось, это связано с малым значением длины свободного пробега по сравнению с толщиной пленки. Электронно-микроскопические исследования показывают, что значительные отличия удельного электросопротивления в случае пленок минимальной толщины, полученных из чистых металлов, связаны, скорее всего, с наличием аморфной составляющей в структуре пленок. В таких пленках (особенно в наиболее тонких из них) объемы аморфной и кристаллической фаз соизмеримы, что находит отражение, например, в характере соответствующих электронограмм. По мере роста толщины пленок чистых металлов объемная доля аморфной фазы резко снижается и при толщине 50–100 нм практически полностью исчезает. Одновременно со снижением доли аморфной фазы в пленках чистых металлов наблюдается увеличение среднего размера кристаллитов. По-видимому, эффекты влияния толщины на структуру пленок чистых металлов обусловлены тем обстоятельством, что близость поверхностей затрудняет рост зерен в процессе напыления, что и способствует сохранению аморфной фазы в пленках. Кроме того, известно, что рост кристаллитов в тонких пленках сильно зависит от условий их конденсации (прежде всего от температуры и скорости их напыления) [13, 17]. При получении пленок металлов с помощью селективного удаления атомов из диэлектриков возникает иная ситуация: рост зерен обусловлен образованием кристаллитов при фазовом переходе из аморфного состояния. Наши эксперименты показывают, что средний размер кристаллитов и наличие (или отсутствие) аморфной составляющей практически не зависят от толщины облучаемых пленок диэлектриков. Наблюдается отчетливая тенденция, в соответствии с которой размер кристаллитов тем больше (а объемная доля аморфной фазы тем меньше), чем ниже температура плавления металла, получаемого в результате облучения диэлектрика. Именно для металлов с относительно низкой температурой плавления, например для Cu, Co и Fe, отличия удельных электросопротивлений от стандартных на порядок меньше, чем, например, для W (см. табл.). С этим же, по-видимому, связаны и отличия в температурных зависимостях проводимости пленок на основе Cu, Co и W. Особенно ярко влияние температуры плавления металла на удельное сопротивление, температурную зависимость электросопротивления, размер кристаллитов и отсутствие аморфной фазы проявилось в случае меди, полученной путем селективного удаления атомов кислорода из оксида. Медь имеет наименьшую температуру плавления из всех исследованных металлов. Весьма вероятно, что именно по этой причине все свойства полученной таким образом меди наиболее близки к свойствам пленок, полученных путем ионного распыления чистой меди.

Из результатов проведенных экспериментов с различной толщиной пленок при заданной энергии протонов следует, что в случае пленки  $WO_3$  длина проективного пробега протонов  $l_p$  с энергией  $\sim 1$  кэВ составляет  $\sim 100$  нм. Когда толщина пленок, облучаемых протонами указанной энергии, становится больше  $l_p$ , электросопротивление оказывается больше вычисленного по соотношению  $R \propto 1/d$  в предположении, что превращение диэлектрика в металл происходит по всей толщине пленки.

Интересным представляется исследование влияния плотности потока протонов на скорость изменения электросопротивления при селективном удалении атомов из оксидов и превращении их в металл. Эксперименты показывают, что скорость перехода диэлектриков в металл возрастает пропорционально плотности потока протонов. Этот эффект хорошо фиксируется при анализе дозовых зависимостей электросопротивления, полученных при различных значениях плотности потока для одних и тех же материалов.

Известны работы, в которых наблюдался эффект гигантского роста проводимости диэлектриков после ионного облучения [22–25]. В частности, в работе [22] при изучении влияния облучения ионами  $Fe^+$  на проводимость оксида магния было зафиксировано увеличение электропроводности в  $\sim 10^8$  раз, а при использовании ионов газов ( $O^+$ ,  $N^+$ ,  $Ar^+$ ) или кремния  $Si^+$  увеличение электропроводности достигало  $\sim 10^{11}$  раз [23, 24]. Однако в этих работах наблюдаемые эффекты, по мнению их авторов, обусловлены, главным образом, появлением в результате ионной бомбардировки специфических радиационных дефектов. Эти радиационные дефекты могут приводить к изменению системы энергетических уровней и плотности состояний электронов в запрещенной зоне [22–24]. Несмотря на гигантское изменение проводимости в результате ионной бомбардировки, исследованные образцы остались диэлектриками, о чем свидетельствует близкая к аррениусовской температурная зависимость электропроводности, а также эксперименты по оптическому поглощению света. Отсутствие в этих экспериментах выраженных эффектов селективного удаления атомов кислорода с образованием металла обусловлено, в первую очередь, высокой энергией используемых ионов, а также их относительно большой массой. Как следует из вышеизложенного, в этих условиях различие в энергиях, передаваемых ионами различным сортам атомов облучаемого вещества, становится незначительным. Последнее обстоятельство и является основной причиной того, что в результате процедуры, описанной в [22–25], не происходит трансформации вещества с образованием металла.

Специальные эксперименты подтвердили возможность селективного удаления атомов из диэлектриков (и превращения их в металл) и в том случае, когда их поверхность, обращенная к пучку заряженных частиц, закрыта дополнительным тонким слоем из другого материала. Эти эксперименты осуществлялись в двух принципиально отличающихся друг от друга вариантах. В первом из них диэлектрик покрывался дополнительной тонкой пленкой вещества, атомы которого в процессе облучения подвергались смещению подобно атомам, селективно удалявшимся из диэлектрика. В этом случае, как следует из дозовых зависимостей удельного электросопротивления на рис. 7, диэлектрик в итоге трансформируется в металл практически так же, как и в случае отсутствия дополнительного слоя между пучком и диэлектриком (ср., например, рис. 2 и рис. 7). Однако на начальных участках дозовых зависимостей удельного электросопротивления появляются особенности, связанные с перемещением атомов дополнительного слоя под действием пучка протонов через слой диэлектрика (см. рис. 7). Фактически в этом случае происходит физическое распыление атомов дополнительного слоя (в данном



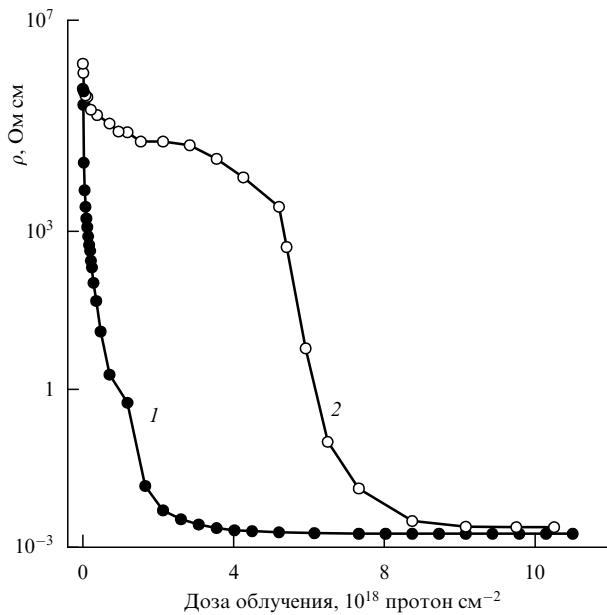


Рис. 7. Дозовые зависимости удельного электросопротивления для пленок - сэндвичей  $WO_3$  (10 нм) — углерод при облучении протонами ( $E = 600$  эВ): толщина дополнительного слоя углерода 5 нм (1) и 40 нм (2).

случае атомов углерода) в направлении падающего пучка. Такой, несколько необычный, вид распыления, по-видимому, важно учитывать при облучении тонких пленок. Присутствие атомов вещества дополнительного слоя в трансформируемом диэлектрике несколько увеличивает его удельное электросопротивление и тем самым способствует снижению скорости перехода диэлектрика в металл. Увеличение толщины дополнительного слоя продлевает время трансформации (см. рис. 7, кривые 1 и 2). Однако наличие дополнительного слоя практически не сказывается на конечном значении сопротивления металлической пленки, образовавшейся из диэлектрика. Это обусловлено тем обстоятельством, что при большой дозе облучения дополнительный слой полностью исчезает — частично за счет обычного физического распыления, но, главным образом, как указывалось ранее, за счет перемещения атомов этого слоя под действием протонов через слой диэлектрика/металла. В конце концов, атомы вещества дополнительного слоя удаляются из диэлектрика/металла в подложку. Для того чтобы это произошло, необходимо выполнение ряда условий: доза облучения должна быть достаточно велика и, кроме того, длина проективного пробега ионов пучка должна быть соизмеримой с суммарной толщиной облучаемого сэндвича.

Во втором варианте эксперимента использовался дополнительный слой рения, атомы которого не смещались под действием пучка протонов с выбранной энергией (ввиду большой массы атомов рения). Это проверялось в специальных предварительных экспериментах, где пленки рения облучались протонами в тех же условиях и было показано, что электросопротивление рения не меняется. Толщина дополнительного слоя рения подбиралась таким образом, чтобы его электросопротивление  $R$  было в 9 раз больше, чем сопротивление пленки кобальта (которое обозначим как  $r_\infty$ ), получавшейся в результате селективного удаления кислорода из оксида

кобальта при больших дозах облучения и при той же геометрии эксперимента, но в отсутствие дополнительного слоя рения. Таким образом, с учетом вышесказанного  $R = 9r_\infty$ .

Пусть  $r(t)$  — дозовая зависимость электросопротивления пленки оксида при облучении протонами в рассматриваемых условиях в отсутствие пленки рения. В контрольном эксперименте третья часть площади оксидной пленки между контактами для измерения электросопротивления была закрыта дополнительной тонкой пленкой рения. На начальных этапах облучения, когда  $r(t) \gg R$ , сопротивление  $R_s$  сэндвича с пленкой рения равно  $R_s = (1/3)R + (2/3)r(t) \approx (2/3)r(t)$ . Если дополнительный слой рения препятствует селективному удалению атомов из оксида, то при больших дозах облучения  $R_s$  можно представить как сумму последовательных сопротивлений участка пленки, не закрытого рением, сопротивление которого равно  $(2/3)r_\infty$ , и сопротивления рениевого участка. Сопротивление рениевого участка в этом случае, с учетом вышесказанного, равно  $3r_\infty$  и много меньше сопротивления пленки оксида, лежащего под ним. Таким образом, для этого случая  $R_s = (2/3)r_\infty + 3r_\infty = (11/3)r_\infty$ . Если же дополнительный слой рения не влияет на селективное удаление атомов из диэлектрика, то при больших дозах облучения  $R_s = (2/3)r_\infty + (1/3)r_\infty \times 3r_\infty / [(1/3)r_\infty + 3r_\infty] = (29/30)r_\infty$ . Таким образом, при больших дозах облучения сопротивления сэндвича будут отличаться примерно в 3,8 раза для двух разобранных случаев.

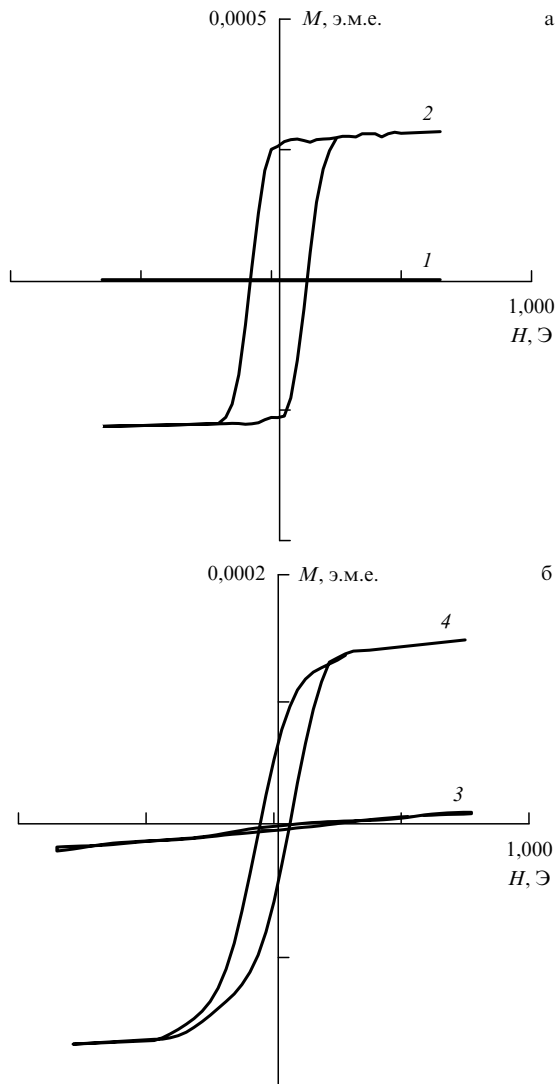
Эксперимент показал, что при облучении рассматриваемого сэндвича до больших доз численное значение его электросопротивления согласуется с последним соотношением с точностью  $\sim 15-20\%$ . Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие промежуточного слоя рения не препятствует трансформации оксида в металл за счет селективного удаления атомов и не влияет на электросопротивление образовавшейся металлической пленки, достигаемое при больших дозах облучения протонами.

Можно ожидать, что при селективном удалении атомов кислорода из исходно немагнитных (или слабо магнитных) оксидов ферромагнитных металлов пленка будет переходить из немагнитного состояния в ферромагнитное. Ясно, что для подобных экспериментов могут использоваться не только оксиды, но и другие двух- и многокомпонентные соединения ферромагнитных металлов.

Мы провели эксперименты на ряде двойных и многокомпонентных систем, часть результатов которых представлена ниже.

Намагниченность пленок, осажденных на немагнитные подложки, измерялась специальным магнетометром, предназначенном для работы с тонкими пленками. Селективное удаление атомов осуществлялось путем облучения протонами различных энергий. Кроме дозовых зависимостей электросопротивления (часть из которых приводилась выше), в этих экспериментах определялись значения пороговых энергий смещения  $E_{d1}$  и  $E_{d2}$ , а также длины проективного пробега протонов выбранных энергий.

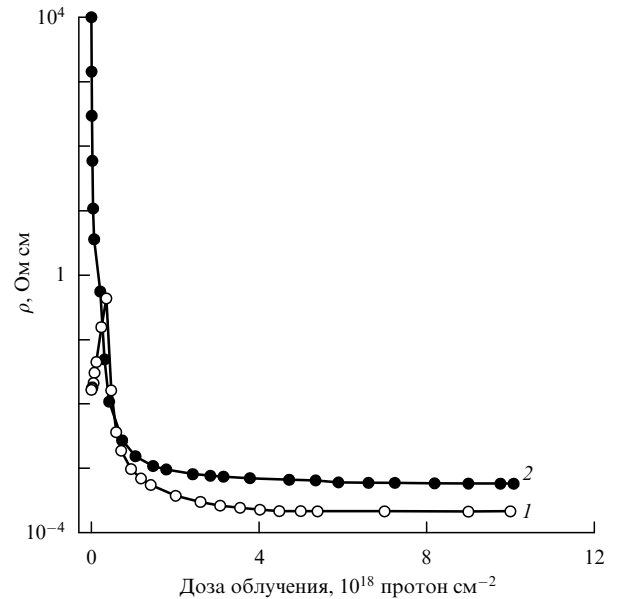
Исследования диэлектрических пленок  $CoO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Fe-Co-V-O$  показали, что в исходном состоянии первые две из них являются немагнитными (рис. 8а, кривая 1), а третья обладает небольшой намагничен-



**Рис. 8.** Кривые намагниченности исходных пленок-диэлектриков и металлов, полученных из них селективным удалением атомов. (а) 1 — пленка CoO (50 нм) до облучения; 2 — пленка Co, полученная облучением протонами ( $E = 600$  эВ) пленки CoO (50 нм). (б) 3 — пленка Fe-Co-V-O (10 нм) до облучения; 4 — пленка Fe-Co-V, полученная протонным облучением ( $E = 400$  эВ) пленки Fe-Co-V-O (10 нм).

ностью (рис. 8б, кривая 3). В массивном состоянии эти оксиды являются слабыми ферромагнетиками. Однако, как указывалось выше, структура тонких пленок, полученных в результате реактивного распыления, отличается от структуры массивных образцов. По-видимому, это же обстоятельство является и причиной отличия магнитных свойств пленок от магнитных свойств, присущих тем же массивным материалам.

После облучения протонами с энергиями, удовлетворяющими (для каждого из упомянутых оксидов) условию  $E_{d1} \leq E_{max} < E_{d2}$ , происходила трансформация всех указанных выше диэлектриков в соответствующие металлы (рис. 9). Последующие измерения показали, что все металлы, возникшие в результате селективного удаления кислорода из оксидов, стали ферромагнетиками. Таким образом, в случае оксидов CoO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> селективное удаление атомов инициировало не только переход диэлектрика в металл, но и переход немагнит-



**Рис. 9.** Дозовая зависимость удельного электросопротивления пленок оксидов ферромагнитных металлов при облучении протонами: 1 — пленка CoO, 10 нм ( $E = 600$  эВ), 2 — пленка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 нм ( $E = 400$  эВ).

ного материала в ферромагнитный (рис. 8а, кривая 2). В случае оксида Fe-Co-V-O облучение привело к увеличению намагниченности насыщения на порядок (рис. 8б, кривая 4). Следует отметить, что удельная намагниченность полученных таким образом металлических пленок в несколько раз (1,5–3) ниже табличных значений для массивных материалов, а также для тонких пленок, полученных с помощью ионного распыления соответствующих чистых металлов. Причины этого отличия, по-видимому, связаны с теми же факторами, которые вызывают отличия между удельными электросопротивлениями массивных металлов и тех же металлов, полученных из диэлектриков селективным удалением атомов.

В процессе селективного удаления атомов из различных соединений объем материалов может меняться. Такой процесс, очевидно, должен приводить к уменьшению объема материала (по сравнению с исходным) вследствие объемной релаксации атомов металла в пустоты, которые возникают после удаления атомов кислорода из оксидов (или каких-либо других атомов из соединений другого типа).

Это предположение было подтверждено в ходе специальных экспериментов, осуществлявшихся следующим образом. Поверхность пленки облучаемого диэлектрика закрывалась маской с регулярными сквозными отверстиями, через которую и проводилось облучение протонами с энергией, обеспечивающей селективное удаление атомов из диэлектрика. Таким образом, облучению подвергались только открытые участки пленки. Доза облучения была достаточно большой и обеспечивала получение пленок трансформированного металла с электросопротивлением, близким к минимальному. После облучения возникший на поверхности образцов рельеф изучался с помощью туннельного микроскопа. Измерения показали, что уменьшение толщины облученных участков пленок составляет от 20 до 50 % (в зависимости от химического состава диэлект-

рика). Существенно, что при столь значительном уменьшении толщины пленок ни уменьшения, ни увеличения их линейных размеров в плоскости пленок не происходит. Этот вывод подтверждается тем, что в наших многочисленных экспериментах мы ни разу не наблюдали ни отслоения пленок от подложки, ни потери ими сплошности. Такое обстоятельство тем более удивительно, что превращение в металлы при селективном удалении атомов происходит через стадию аморфизации. По этой причине изменение линейных размеров, приводящее к изменению объема пленок, должно быть изотропным. Наблюдающаяся сильная анизотропия изменения линейных размеров пленок (при уменьшении их объема в результате облучения) может быть объяснена следующим образом. При уменьшении объема пленки на межфазной границе пленки с подложкой возникают механические напряжения. Невозможность деформации пленки в плоскости этой границы приводит к тому, что со стороны подложки на пленку действуют растягивающие напряжения, которые могут приводить к уменьшению линейного размера (т.е. к деформации) пленки в направлении, перпендикулярном ее поверхности. Вероятно, эта деформация реализуется через механизм радиационной ползучести [26], а не пластической деформации. Дело в том, что при комнатной температуре, при которой выполнялось большинство экспериментов, способность оксидов к обычной пластической деформации, как правило, довольно низка, а скорость смещения атомов при их селективном удалении в наших экспериментах была весьма велика и составляла  $\sim 10^{-2}$  дпа  $\text{с}^{-1}$ .

Экспериментальное подтверждение возникновения напряжений на границе раздела пленка — подложка в процессе облучения было получено с помощью специального эксперимента, в ходе которого трансформация двух одинаковых по составу диэлектрических пленок в металл осуществлялась в идентичных условиях облучения на двух разных образцах. Первый образец представлял собой пленку без подложки, а второй — пленку на подложке. Изучение дифракции электронов на облученных пленках (для пленки на подложке использовалась дифракция на отражение) показало, что на дифракционных картинах от пленки на подложке наблюдаются эффекты, характерные для материалов, находящихся под нагрузкой. Поэтому высказанное выше предположение о причинах появления анизотропии изменения линейных размеров пленок при уменьшении их объема в результате селективного удаления атомов выглядит вполне правдоподобным.

Все эксперименты по селективному удалению атомов из диэлектриков сопровождались значительным изменением оптических свойств пленок при их трансформации в металлы. Прежде всего этот переход приводил к появлению характерного металлического блеска на облученных участках пленок. Для количественной оценки изменения оптических свойств пленок с помощью микрофотометра были проведены (в видимом свете) измерения их коэффициента поглощения  $S$ .

В ходе этих измерений на стеклянную подложку напылялась пленка исследуемого диэлектрика заданной толщины. Затем проводилось измерение коэффициента поглощения указанного сэндвича до облучения и после селективного удаления атомов и трансформации диэлектрика в металл. Для сравнения аналогичная процедура (но без облучения) выполнялась для пленок различ-

ной толщины, полученных с помощью ионного распыления того же чистого металла на стекло.

Типичным примером, демонстрирующим изменение величины  $S$ , могут служить результаты, полученные на оксиде кобальта  $\text{CoO}$ . Исходное поглощение пленки диэлектрика  $\text{CoO}$  толщиной 10 нм характеризуется величиной  $S = 0$ , т.е. пленка прозрачна. Сравнение показывает, что полученная из оксида в результате селективного удаления атомов пленка кобальта с удельным сопротивлением  $\rho \approx 1,3 \times 10^{-4}$  Ом см и конечной толщиной  $\approx 8$  нм соответствует по степени прозрачности пленке чистого кобальта с близкой толщиной 7,5 нм. Таким образом, эти измерения показывают, что оптические свойства металла, полученного в результате селективного удаления атомов из диэлектрика, и чистого металла, полученного с помощью ионного распыления, практически совпадают.

#### 4. Заключение

В настоящей статье описаны физические принципы и сформулированы условия, позволяющие осуществлять селективное удаление атомов определенного сорта из двух- или многоатомных твердых тел путем их облучения быстрыми частицами. Отмечены наиболее существенные особенности процесса селективного удаления атомов, вытекающие из физического механизма, посредством которого этот процесс реализуется. Мы экспериментально продемонстрировали возможность такого селективного удаления атомов, подтвердили механизм процесса и изучили его наиболее существенные особенности. В ходе экспериментов мы обнаружили, что селективное удаление атомов из двух- и многокомпонентных соединений сопровождается радикальными изменениями ряда важнейших физических характеристик материалов, таких как электрические, магнитные и оптические свойства. Исследования показали, что модификация свойств материала является следствием изменения его атомного состава и текстурных превращений (фазовых переходов), которые сопутствуют селективному удалению атомов из материалов.

Наши эксперименты позволили очертить основной круг явлений, сопровождающих селективное удаление атомов. Однако многие детали физических процессов, приводящих к наблюдавшимся радикальным изменениям физических свойств материалов, остались за рамками настоящей статьи. Прежде всего это обусловлено сложностью и необычным характером явлений, сопровождающих процесс селективного удаления атомов. В проведенных экспериментах из объема материала удалялось от 50 до 75% атомов! В связи с этим у нас нет детального объяснения наблюдаемых различий между свойствами тонких пленок металлов, полученных в результате селективного удаления атомов, и пленок, полученных путем распыления чистых металлов, а также между свойствами тонких пленок и массивных материалов.

Однако это обстоятельство, как уже не раз случалось в истории науки и техники, не является непреодолимым препятствием для практического использования физических явлений или процессов, которые представляются перспективными для решения важных практических проблем. Это, несомненно, верно и в данном случае.

Уже сегодня более или менее понятны способы, которые позволяют значительно уменьшить различие между свойствами тонких металлических пленок, полученных описанным выше методом трансформации, и свойствами массивных материалов. Однако соответствующие вопросы выходят за рамки данной статьи, задача которой состоит, прежде всего, в том, чтобы продемонстрировать принципиально новые возможности, предоставляемые методом селективного удаления атомов из двух- и многокомпонентных соединений пучками ускоренных частиц. При этом очевидно, что в настоящее время невозможно сколько-нибудь четко и полно очертить круг возможных соединений, которые с практической точки зрения являются наилучшими объектами для селективного удаления атомов. Кроме того, понятно, что в многоатомных соединениях вполне возможно одновременное селективное удаление нескольких сортов атомов. Относительная скорость их удаления при этом может варьироваться. Подобные эффекты мы наблюдали при работе с некоторыми многоатомными соединениями. Все это указывает на большой потенциал и очень широкое поле применений метода селективного удаления атомов для реализации локальных пространственных изменений атомного состава тонких пленок или слоев материалов.

Сама возможность селективного удаления атомов определенного сорта из двух- или многокомпонентных соединений представляет, по нашему мнению, чрезвычайный интерес для создания будущих технологий, связанных, в первую очередь, с нуждами микро- или, точнее, наноэлектроники, а также для многих других задач. В настоящее время существуют установки, которые позволяют создавать ионные пучки с размерами менее 10 нм. Однако реализация процесса селективного удаления атомов с таким разрешением ограничена эффектами физического рассеяния (обратного и прямого) [27]. Учитывая, что смещения атомов при их селективном удалении имеют пороговый характер, эффекты прямого рассеяния и связанные с ними потери разрешения могут быть сведены к минимуму. Это возможно в том случае, когда максимальная энергия, передаваемая ионами (атомами) пучка селективно удаляемым атомам, значительно превышает их пороговую энергию смещения. В случае селективного смещения атомов ионным (атомным) пучком эффекты обратного рассеяния крайне незначительны и их влиянием на потери разрешения можно пренебречь. Наши оценки показывают, что при соблюдении указанного условия относительно энергии ионов (атомов) достижимое (нанометровое) разрешение при селективном удалении атомов лимитируется исключительно диаметром самого пучка.

Перспективность практического применения метода селективного удаления атомов ионным пучком определяется целым рядом факторов:

1. Использование ионных пучков имеет важные преимущества: оно позволяет практически избежать эффектов обратного рассеяния (свойственных электронам) и тем самым существенно снизить потери в разрешении при работе с тонкими слоями образцов материала или с тонкими пленками на подложках; этот метод позволяет также использовать низкие ускоряющие напряжения при сохранении коротких длин волн ионов пучка, что важно для достижения высокого разрешения при создании рисунка.

2. Этот метод можно применять для прямого (нелиитографического) создания необходимой пространственной модуляции атомного состава и физических свойств материала, например, для создания металлического или полупроводникового рисунка в диэлектрике, магнитного рисунка в немагнитных материалах, для организации световодов в оптически непрозрачных средах и т.д.

3. Расчеты показывают, что при использовании протонных пучков с параметрами, необходимыми для эффективной реализации процесса селективного удаления атомов, может быть создано ионно-проецирующее устройство с оптической системой (с уменьшением при проецировании в 5 раз), обеспечивающей получение рисунка с разрешением около 3 нм на площади 1 см<sup>2</sup>. Важно, что сами протоны (водород) могут после окончания процесса вследствие диффузии выходить из материалов, не оказывая негативного влияния на их свойства.

4. Одноступенчатый характер и простота реализации процесса селективного удаления атомов открывают возможность создания простых и дешевых технологий получения многослойных объемных наноструктур для различных приложений. Существенно, что в отличие от современных литографических микротехнологий здесь можно ограничиться только двумя типами операций, выполняемых в вакууме — последовательным напылением требуемых матричных пленок и созданием в них (путем селективного удаления атомов) требуемого объемного рисунка с необходимой пространственной локализацией определенных физических свойств.

Авторы выражают благодарность коллегам за помощь в работе и полезное обсуждение экспериментальных результатов: В.В. Рылькову, К.П. Приходько, А.С. Давыдову, Д.Ю. Ковалеву, К.В. Маслакову и Н.Н. Чумакову

## Список литературы

1. Пчеляков О П *УФН* **170** 993 (2000)
2. Rabalais J W et al. *Phys. Rev. B* **53** 10781 (1996)
3. Haynes T E et al. *Appl. Phys. Lett.* **54** 1439 (1989)
4. Леденцов Н Н и др. *УФН* **166** 423 (1996)
5. Grundmann M et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 4043 (1995)
6. Цырлин Г Э и др. *ФТП* **33** 1083 (1999)
7. Бимберг Д и др. *УФН* **167** 552 (1997)
8. Латышев А В, Асеев А Л *УФН* **168** 1117 (1998)
9. Богомолов В Н и др. *ФТТ* **42** (2) (2001); Патент РФ 2153208 (1999)
10. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Механика* (М.: Наука, 1973)
11. Thompson M W *Defects and Radiation Damage in Metals* (London: Cambridge Univ. Press, 1969)
12. Клингер М И и др. *УФН* **147** 523 (1985)
13. *Handbook of Thin Film Technology* (Eds L I Maissel, R Glang) (New York: McGraw-Hill, 1970)
14. Хирш П и др. *Электронная микроскопия тонких кристаллов* (М.: Мир, 1968)
15. Wiesendanger R, Güntherodt H-J (Eds) *Scanning Tunneling Microscopy II: Further Applications and Related Scanning Techniques* (Springer Series in Surface Sciences, 28) (Berlin: Springer, 1992)
16. *Practical Surface Analysis: by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Eds D Briggs, M P Seah) (New York: Wiley, 1983)
17. Chopra K L, Randlett M R, Duff R N *Philos. Mag.* **16** 261 (1967)
18. Chopra K L, Randlett M R, Duff R N *Appl. Phys. Lett.* **9** 402 (1966)
19. Cahn R W *Contemp. Phys.* **21** 43 (1980)
20. Abrikosov A A *Fundamentals of the Theory of Metals* (Amsterdam: North-Holland, 1988)
21. Altshuler B L, Aronov A G, in *Electron-Electron Interactions in Disordered Systems* (Modern Problems in Condensed Matter

- Sciences, Vol. 10, Eds A L Efron, M Pollak) (Amsterdam: North-Holland, 1985)
22. Анненков Ю М и др. *Физика и химия обработки материалов* (5) 5 (1999)
  23. Pichugin V F et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* **80/81** 1203 (1993)
  24. Анненков Ю М и др. *Физика и химия обработки материалов* (6) 9 (1994)
  25. Заводчиков В Н и др. *Письма в ЖТФ* **22** 7 (1996)
  26. *Physical Metallurgy* (Eds R W Cahn, P Haasen) 3rd ed. (Amsterdam: North-Holland, 1983)
  27. Валиев К А *Физика субмикронной литографии* (М.: Наука, 1990)

### Ion beam control of electrical, magnetic, and optical material properties

**B.A. Gurovich, D.I. Dolgii, E.A. Kuleshova, E.P. Velikhov, E.D. Ol'shanskii, A.G. Domantovskii, B.A. Aronzon, E.Z. Meilikhov**  
*Russian Research Center "Kurchatov Institute",  
pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation  
Tel. (7-95) 196-92 15  
Fax (7-095) 194-19 94  
E-mail: gurovich@orm.irtm.kiae.ru*

The key condition for radical progress in technology in the 21th century is the availability of a method for the controlled production in a solid of 3D patterns of desired physical and chemical properties, with the possibility of downsizing pattern elements to the nanometer scale being a crucial requirement. In this paper, a method for changing electrical, magnetic, optical and other key physical properties in a direct and predetermined manner by radically modifying the solid's atomic composition is proposed for the first time. The physical basis of the new technology is the observation — well verified in our numerous experiments — that accelerated particle beams can be used to remove atoms from thin films of di- or multi-atomic compounds. It is shown, in particular, that by selectively removing atoms of a given type dielectrics can be customized into metals or semiconductors, nonmagnetic materials into magnetic ones, and the optical and other properties of materials can be changed radically. The selective removal of atoms of a specified type from a material is of great interest for future technologies, especially for those relevant to nanoelectronics and, more broadly, to the numerous 'nanoproblems' ahead in the third millennium.

PACS numbers: 61.80.Jh, 61.82.Ms, **68.55. - a**, **73.50. - h**, **73.61. - r**, 79.20.Rf, **81.05. - t**

Bibliography — 27 referemces

*Received 18 September 2000, revised 23 October 2000*