

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Физические механизмы, лежащие в основе процесса селективного удаления атомов

Б.А. Гурович, К.Е. Приходько

Изложен современный взгляд на природу процесса селективного удаления атомов (СУА) — управляемого преобразования свойств и состава многоатомных веществ под действием ионного облучения. Рассмотрены основные эффекты, сопровождающие СУА, и возможные механизмы, за счет которых этот процесс может реализоваться. Показана перспективность использования метода СУА для создания наноразмерных функциональных элементов.

PACS numbers: 79.20.Rf, 81.07.-b, 81.16.-c

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200902d.0179

Содержание

1. Введение (179).
 2. Результаты экспериментов (179).
 3. Природа процесса селективного удаления атомов (183).
 4. Механическая составляющая процесса селективного удаления атомов (184).
 5. Влияние диффузионных процессов на селективное удаление атомов (186).
 6. Роль химического фактора в процессе селективного удаления атомов (190).
 7. Оценка пространственной делокализации зоны изменения химического состава (192).
 8. Заключение (194).
- Список литературы (195).

1. Введение

В работах [1–4] экспериментально продемонстрирована возможность селективного удаления атомов (СУА) из двух- или многоатомных химических соединений под действием облучения ускоренными частицами, что приводит к радикальным изменениям химического состава и свойств соединений. При этом удалось показать, что радикальные изменения химического состава, возникающие вследствие СУА, сопровождаются не менее радикальными изменениями физических свойств. В частности, СУА приводит к переходам типа диэлектрик – металл, диэлектрик – полупроводник, немагнитный

материал – магнитный материал, значительным изменениям оптических свойств, объема материалов и др. Кроме того, СУА позволяет осуществлять преобразование состава и свойств материалов с высокой локальностью, что может быть использовано для создания композитных, в том числе многослойных, наноструктур с произвольной геометрией для различных применений. Достигнутый на сегодня уровень локальности составляет ~ 15 нм.

Однако представленные в работах [1–4] экспериментальные данные не позволяли ответить на ряд важных вопросов относительно природы обнаруженного явления. Прежде всего это относилось к роли диффузионных процессов в СУА и некоторым другим важным аспектам рассматриваемого явления. Поскольку перспектива развития нового метода прямого формирования функциональных наноэлементов, несомненно, привлекательна, возникла необходимость экспериментального исследования физических процессов, лежащих в основе СУА, и его возможностей.

В связи с этим нами были экспериментально исследованы возможные механизмы СУА при направленном преобразовании состава и свойств различных химических соединений. Результаты данного исследования представлены в настоящей статье. Обсуждается роль диффузионных процессов в СУА, а также приводятся оценки: достижимой локальности преобразований состава материалов, глубины преобразований состава и свойств материалов, минимально достижимых расстояний между элементами создаваемых композиционных структур и ряда других важных характеристик, что способствовало более глубокому пониманию природы СУА.

2. Результаты экспериментов

При исследовании эффектов, сопровождающих СУА в облучаемых материалах, использовались следующие экспериментальные методы (более подробно см. работы [1–5]):

Б.А. Гурович, К.Е. Приходько. Российский научный центр "Курчатовский институт",
пл. Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация
Тел. (499) 196-94 14, (499) 196-92 15
Факс (499) 196-17 01
E-mail: ba_gurovich@irtm.kiae.ru, kirill@irmrnt.kiae.ru

Статья поступила 16 июля 2008 г.,
после доработки 7 октября 2008 г.

— метод измерения электрического сопротивления тонких плёнок в планарной геометрии;

— метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в ряде случаев с послынным травлением (использовался для исследований изменений химического состава в тонких плёнках в результате облучения);

— электронно-микроскопические методы, включающие в себя трансмиссионную темнопольную и светлопольную микроскопию тонких плёнок, анализ картин дифракции электронов на просвет и на отражение (применялись для анализа эволюции структурно-фазового состава тонких плёнок в ходе облучения, размера зёрен и параметров кристаллической решётки, а также для идентификации материала тонких плёнок до и после облучения);

— метод профилометрии тонких плёнок (использовался для измерения толщин тонких плёнок до и после облучения);

— метод вибрационной магнитометрии (применялся для регистрации кривых намагничивания тонких плёнок до и после облучения, а также для измерения основных магнитных характеристик — намагничённости насыщения, остаточной намагничённости и коэрцитивной силы);

— методы сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) и магнито-силовой микроскопии (МСМ) (применялись для изучения топографии масок, изменения рельефа поверхности плёнок после облучения, а также для визуализации магнитного поля наноразмерных частиц, созданных под действием облучения методом СУА).

Отметим наиболее важные особенности процесса СУА, основываясь на результатах экспериментов по модификации химического состава и свойств вещества под действием ионного облучения.

1. Селективное удаление атомов наблюдалось нами при облучении протонами, электронами и ионами гелия. Большинство экспериментальных данных в наших работах получено с использованием протонного облучения [1–4]. Одним из признаков восстановления элементов из химических соединений является эволюция электрического сопротивления тонких плёнок в ходе облучения вплоть до значений, присущих чистым элементам. На рисунке 1 показаны характерные дозовые зависимости

изменения электрического сопротивления плёнок оксидов CuO , GeO_2 , BiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , NiO_2 , Co_3O_4 и Ta_2O_5 при их облучении протонами с различной энергией. Как видно из рис. 1, для всех материалов при некоторой дозе облучения наблюдается значительное уменьшение электрического сопротивления плёнок, что указывает на протекание процесса удаления атомов кислорода из данных соединений. Значения удельного электрического сопротивления плёнок восстановленных металлов исследовались в работе [6], где было показано, что они близки к удельным сопротивлениям плёнок напылённых чистых металлов такой же толщины. Ранее было показано (см., например, [1]), что при достаточно длительном облучении в спектрах РФЭС линии удаляемого элемента практически отсутствуют, т.е. происходит полное восстановление. Также было установлено, что для плёнок восстановленных металлов характерна металлическая зависимость электрической проводимости от температуры (см., например, [1]).

Для некоторых из вышеуказанных материалов, например оксида BiO_2 , нами была показана возможность их восстановления под действием облучения электронами с энергией 200 кэВ [7]. В работе [7] методами трансмиссионной электронной микроскопии продемонстрировано последовательное преобразование состава тонкой плёнки, сопровождающееся формированием промежуточных оксидов с меньшим содержанием кислорода, вплоть до полного восстановления металла (о чём свидетельствовало появление соответствующей картины дифракции), в результате облучения электронами в колонне электронного микроскопа.

Анализ картин электронной дифракции показал, что облучение тонких плёнок Fe_2O_3 и WO_3 ионами гелия с энергией ~ 1 кэВ также вызывает восстановление железа и вольфрама, о чём свидетельствует появление дифракционных линий, отвечающих чистым металлам.

Возможность реализации восстановления металлов посредством облучения оксидов различными заряженными частицами (протонами, электронами и ионами гелия) говорит о том, что СУА не связано с химическим взаимодействием ускоренных частиц с облучаемым веществом, а имеет радиационную природу, т.е. обусловлено смещениями атомов в результате облучения ускоренными частицами.

Радиационный характер СУА подтверждается и другими экспериментами, в которых был продемонстрирован пороговый характер процессов восстановления оксида кобальта под воздействием облучения. В этих экспериментах показано отсутствие восстановления плёнок оксида кобальта при длительном воздействии на них водородной плазмы, в которой, кроме протонов с малой энергией, имелась некоторая доля активного атомарного водорода. В данных экспериментах в качестве источника ионов использовалась высокочастотная водородная плазма. В таких условиях, при отсутствии напряжения смещения на образце, материал подвергается облучению протонами с энергией ~ 50 эВ. Несмотря на большие дозы облучения (для консервативной оценки использовались дозы в три раза превышающие дозу, достаточную для полного восстановления той же плёнки оксида при энергии протонов 600 эВ при идентичных параметрах плазмы), не было зафиксировано появления магнитных свойств в образцах. Это однозначно показало, что энергии протонов 50 эВ недо-

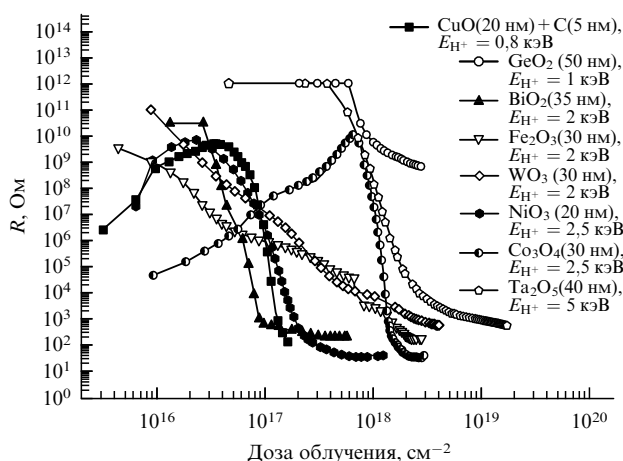


Рис. 1. Дозовые зависимости планарного электрического сопротивления плёнок оксидов CuO , GeO_2 , BiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , NiO_2 , Co_3O_4 , Ta_2O_5 в ходе их облучения протонами с различной энергией.

статочно для протекания процесса СУА в оксиде кобальта.

С помощью подаваемого на образец отрицательного напряжения смещения был сформирован поток протонов с соответствующей энергией, который использовался для облучения оксида кобальта. Установлено, что при энергиях протонов 300 эВ и больших, происходило восстановление кобальта, что подтверждалось появлением магнитных свойств на облучённых участках образца. В этих экспериментах отсутствовала возможность ускорения ионов до промежуточных энергий и по этой причине не проводилось точного определения значений пороговой энергии смещения атомов кислорода в оксиде кобальта. Однако полученные в указанных экспериментах результаты, несомненно, свидетельствовали о пороговом характере процесса СУА.

2. Процесс селективного удаления атомов из различных оксидов, нитридов и некоторых других типов химических соединений приводит к практически полному восстановлению соответствующих элементов. Об этом свидетельствуют спектры РФЭС [1, 2], данные по дифракции электронов [1, 3], электрическим [1, 6] и магнитным [1] свойствам, а также результаты измерения объёмных изменений плёнок после облучения [5]. Ниже приводятся некоторые типичные экспериментальные результаты, подтверждающие сказанное выше.

На рисунке 2 показано типичное изменение спектра РФЭС после облучения оксида германия GeO_2 протонами с энергией 2 кэВ. Из рисунка 2 видно исчезновение пика, соответствующего кислороду, что свидетельствует о практически полном восстановлении германия из оксида в результате протонного облучения.

На рисунке 3 показана зависимость намагниченности плёнки кобальта, восстановленного из оксида под действием облучения протонами с энергией 3 кэВ. Толщина исходного оксида составляла (60 ± 1) нм, толщина плёнки восстановленного кобальта — (24 ± 1) нм, намагниченность насыщения по данным, представленным на рис. 3, составила $(17,0 \pm 0,9)$ кГс (последнее значение хорошо совпадает с табличными значениями намагниченности чистого кобальта), что показывает полное восстановление плёнки по всей её толщине.

С увеличением энергии ионов в исследованном нами диапазоне $\sim (0,3-5)$ кэВ наблюдается увеличение глубины восстановленного слоя. Как показано на рис. 4а,

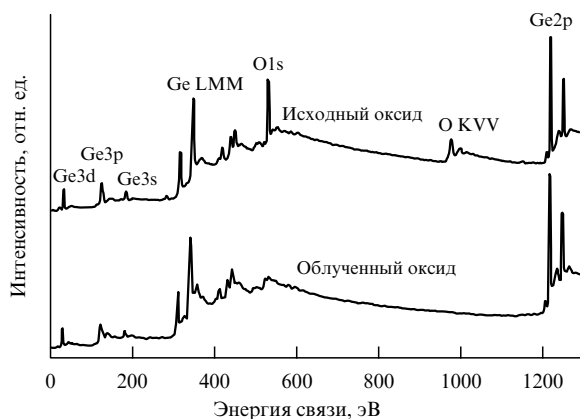


Рис. 2. Спектры РФЭС пленки оксида германия до и после облучения протонами.

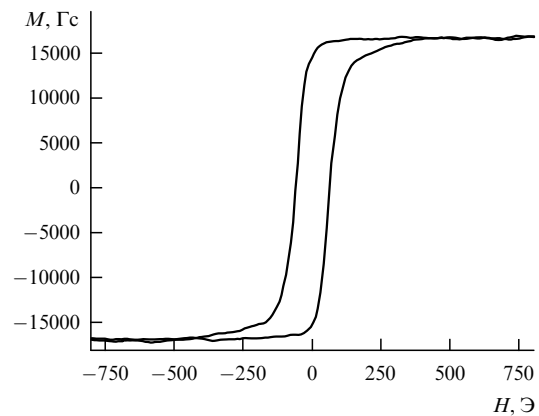


Рис. 3. Кривая намагниченности пленки кобальта, восстановленного из оксида в результате облучения протонами с энергией 3 кэВ.

увеличение энергии протонов приводит к уменьшению конечного сопротивления облученной плёнки оксида кобальта толщиной 40 нм, что свидетельствует об увеличении толщины восстановления оксида кобальта с возрастанием энергии протонов. В то же время для более тонкой плёнки оксида, толщиной 20 нм, конечное сопротивление практически не зависит от энергии протонов (рис. 4б). Это говорит о том, что в данном случае происходит полное восстановление плёнки оксида толщиной 20 нм для всех исследованных значений энергии протонов. Подобный метод облучения плёнок заданной толщины протонами с различной энергией может использоваться для оценки энергии протонного пучка, необходимой для полного восстановления плёнки по всей её толщине. На рисунке 4в представлены профили распределения ионов водорода по глубине образца оксида кобальта для протонов с энергиями 0,8, 1,2 и 1,6 кэВ, рассчитанные с помощью программы SRIM [8]. Как видно из рис. 4в, глубины восстановления плёнок оксида кобальта, полученные из анализа дозовых зависимостей, приведённых на рис. 4а, б, примерно соответствуют длинам проективного пробега протонов с соответствующими энергиями.

Глубина полного восстановления также может быть определена экспериментально измерением усадки — уменьшения толщины слоя материала (химического соединения) в результате СУА. Как ранее было показано в работе [5], СУА сопровождается значительным уменьшением толщины облучаемого слоя из-за существенного уменьшения количества составляющих его атомов. Экспериментальным параметром, характеризующим уменьшение объёма материала при сохранении сплошности плёнки, является усадка S — отношение толщины плёнки после облучения к её исходной толщине. В конечном итоге при полном удалении лёгких атомов (например, кислорода) усадка может превышать значение $\sim 0,5$. В таблице 1 приводятся измеренные величины усадки для ряда исследованных химических соединений. Эти данные получены в результате облучения плёнок Co_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO , BiO_2 , CuO , WO_3 , MoO_3 и PtO толщиной 40 нм протонами с энергией 2 кэВ [5]. Хорошее соответствие экспериментальных и расчётных значений усадки позволяют сделать вывод о полном восстановлении указанных в табл. 1 оксидов по всей толщине плёнки.

Одним из возможных способов определения глубины восстановления материалов под действием облучения

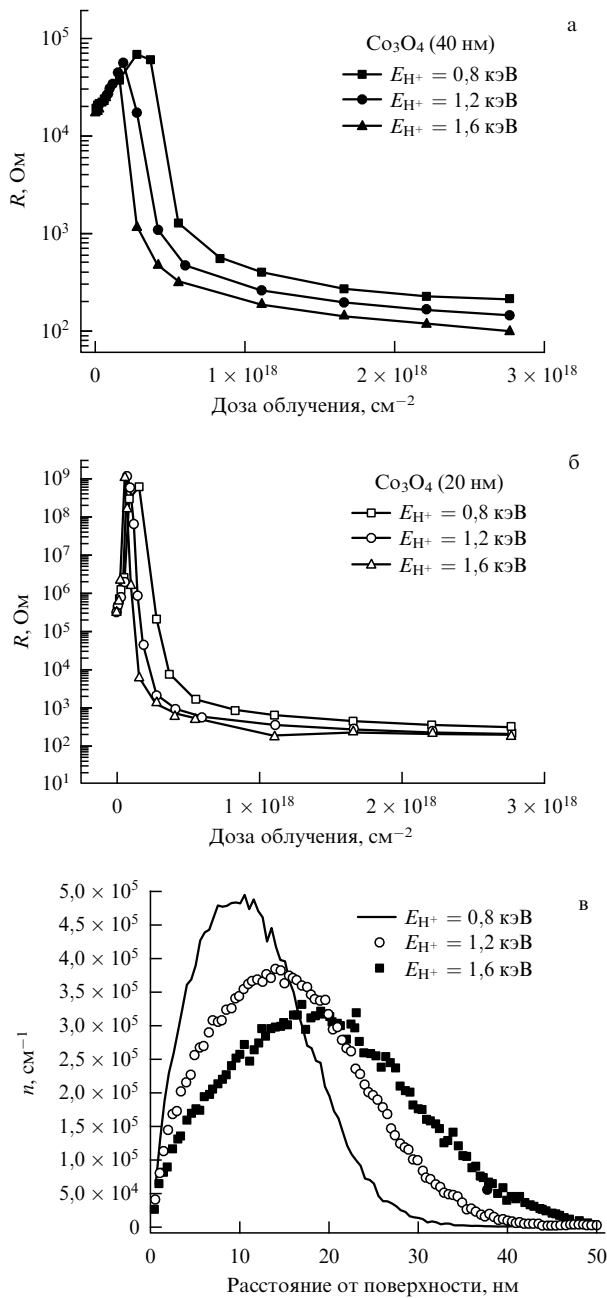


Рис. 4. Дозовые зависимости электрического сопротивления плёнок оксида кобальта Co_3O_4 толщиной (а) 40 нм и (б) 20 нм при облучении протонами с энергиями 0,8, 1,2 и 1,6 кэВ. Профили концентрации ионов водорода по глубине оксида кобальта (в) для протонов с энергиями 0,8, 1,2 и 1,6 кэВ, рассчитанные с помощью программы SRIM [13].

при фиксированной энергии протонов является анализ зависимости толщины плёнки после облучения от её исходной толщины. Такая зависимость построена для случая восстановления кобальта из оксида Co_3O_4 при энергии протонов 3 кэВ (рис. 5). На рисунке 5 показана зависимость толщины восстановленной плёнки кобальта от исходной толщины плёнки оксида. Как видно из рис. 5, при малых толщинах исходного оксида наблюдается линейная зависимость толщины восстановленной плёнки. В этой области имеет место полное восстановление плёнки по всей толщине исходной плёнки оксида. Производная на линейном участке соответствует экспери-

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчётных величин усадки после восстановления оксидных плёнок толщиной 40 нм в результате облучения протонами [11]

Материал	$S_{\text{расчет.}}$	$S_{\text{эксперим.}}$
Co_3O_4	0,36	$0,38 \pm 0,03$
Fe_2O_3	0,47	$0,49 \pm 0,03$
NiO	0,62	$0,60 \pm 0,03$
BiO_2	0,84	$0,84 \pm 0,03$
CuO	0,59	$0,61 \pm 0,03$
WO_3	0,34	$0,37 \pm 0,05$
MoO_3	0,31	$0,37 \pm 0,05$
PtO	0,61	$0,62 \pm 0,03$

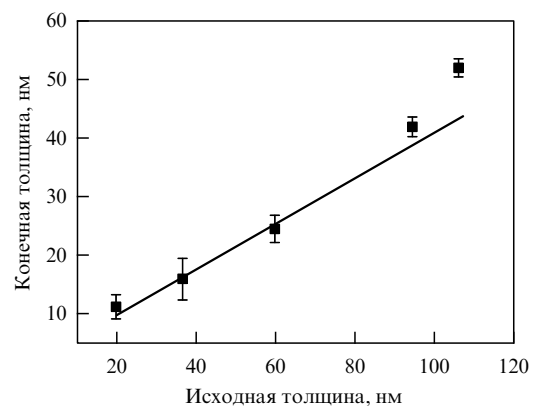


Рис. 5. Зависимость толщины восстановленной плёнки кобальта от исходной толщины плёнки оксида Co_3O_4 при энергии протонов 3 кэВ.

ментальной величине усадки. Далее с возрастанием толщины плёнки оксида наблюдается отклонение данной зависимости от линейной, что свидетельствует о восстановлении оксида не по всей её исходной толщине. Таким образом, анализ зависимости, приведённой на рис. 5, позволят как определить величину экспериментальной усадки, так и оценить максимальную глубину модификации плёнки при фиксированной энергии протонов.

Как следует из экспериментов по усадке (см. рис. 5), максимальная исходная толщина плёнки оксида кобальта, полностью восстановленного до металла (при облучении протонами с энергией ~ 3 кэВ), составила ~ 90 – 100 нм, что достаточно хорошо соответствует результатам расчёта длины проективного пробега по программе SRIM [8].

3. Выполненные нами эксперименты показали, что для большинства исследованных нами химических соединений СУА наблюдалось во всем доступном нам диапазоне ускоряющих напряжений, ~ 300 – 5000 эВ, при облучении протонами. Наличие СУА в этих экспериментах, как правило, фиксировалось с помощью нескольких упоминавшихся ранее методов: РФЭС, электронографии, измерений электросопротивления, магнитных свойств и усадки и др. Результаты подобных экспериментов достаточно подробно изложены в работах [1–6, 9, 10]. Экспериментальные данные указывают на то, что аналогичный процесс, по-видимому, может происходить и при использовании ускоренных протонов с более высокой энергией. Однако для многих возможных пер-

спективных применений, например для создания функциональных наноэлементов различного назначения, использованные нами энергии являются вполне достаточными (см. [11]).

Нами исследованы возможности СУА для ряда химических соединений. Наиболее систематические исследования проведены для оксидов Pt, Pd, Ag, Co, Cu, Re, Bi, W, Pb, Sn, Ge, Mo, Ni, Fe, Ga, Ta, Ti, Nb и V. Ранее указывалось, что в большинстве случаев проводилось облучение ускоренными протонами. Это обусловлено несколькими причинами: большей длиной проективного пробега по сравнению с пробегом других ионов при равных энергиях, способностью водорода быстро выходить из многих обрабатываемых материалов по окончании облучения, малой величиной эффектов обратного рассеяния (последнее важно для создания наноразмерных элементов с высокой плотностью).

В ряде случаев полученные с помощью СУА паттернированные структуры выдерживались на воздухе при комнатной температуре без использования каких-либо защитных слоёв в течение примерно 5 лет. При этом их служебные свойства практически не изменялись. Подобная ситуация наблюдалась для паттернированных магнитных структур, полученных облучением оксида кобальта. Эти структуры в течение указанного срока сохраняли свои свойства, о чём можно судить по измеренным значениям их магнитных характеристик. Нагрев образцов в вакууме до температур $\sim 250^\circ\text{C}$ в течение одного часа также не приводил к изменению их свойств. Однако в некоторых других случаях могут потребоваться нанесение защитных слоёв и применение других мер во избежание деградации свойств созданных структур, подобно тому, как это делается в микроэлектронных устройствах.

Следует особо отметить, что в работах [1–4] обнаружено два важных обстоятельства, сопутствующих селективному удалению атомов:

1) радикальные изменения состава химических соединений вследствие СУА (вплоть до практически полного удаления атомов одного сорта) происходят не только при непосредственном облучении соединений, но и при облучении через промежуточные слои, состоящие из других материалов (как одноатомных, так и сложного состава). Существенно, что состав промежуточных слоёв при этом может не изменяться (рис. 6);

2) радикальные изменения состава химических соединений в процессе СУА (в том числе, при облучении через промежуточные слои толщиной ~ 50 нм и более) происходят на глубинах, соответствующих длине проективного пробега ускоренных частиц, используемых при облучении (см. рис. 6).

На рисунке 6 представлены результаты, демонстрирующие протекание процесса СУА в многослойном образце толщиной 80 нм. Как видно из рис. 6б, в, восстановление меди и кобальта под действием облучения протонами произошло в каждом из рабочих слоев, несмотря на наличие соседнего слоя и двух промежуточных слоёв диоксида кремния. Это показывает перспективность применения метода СУА для осуществления превращения одновременно во всех слоях многослойных структур, что в принципе решает проблему совмещения элементов в разных слоях при создании наноразмерных структур.

Приведённые выше экспериментальные результаты, несомненно, указывают на то, что СУА не связано с

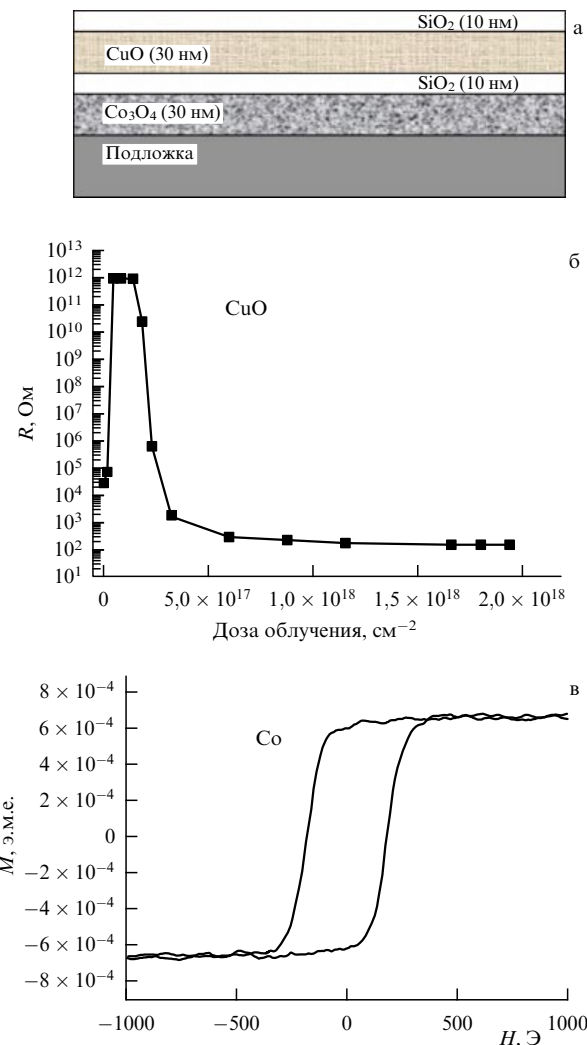


Рис. 6. (а) Схема многослойного образца: на подложке из монокристаллического кремния слои Co_3O_4 (30 нм), SiO_2 (10 нм), CuO (30 нм) и SiO_2 (10 нм). (б) Дозовая зависимость сопротивления слоя оксида меди в процессе облучения протонами с энергией 1 кэВ. (в) Кривая намагниченности образца после облучения.

физическим (столкновительным) распылением атомов, т.е. с распылением атомов с поверхности облучаемого материала вследствие первичных актов взаимодействия ускоренных частиц с атомами материала, расположенными в приповерхностных слоях толщиной в несколько ангстрем.

К другой категории экспериментальных результатов, свидетельствующих о сложной природе СУА, относятся обнаруженные нами сильные температурные зависимости скорости изменения состава химических соединений, которые наблюдаются в результате СУА (см. далее).

В связи с этим представляется актуальным вновь вернуться к рассмотрению физических механизмов, которые обуславливают эффект СУА.

3. Природа процесса селективного удаления атомов

В работе [1] в качестве основного фактора, обеспечивающего селективное удаление атомов определённого сорта при облучении ускоренными частицами, рассмат-

ривалась селективность смещений атомов этого сорта в процессе облучения. Под селективностью смещений атомов определённого сорта при облучении двух- или многоатомного материала понимается относительно более высокая скорость их смещения по сравнению со скоростями смещения атомов другого сорта. Предельная селективность смещения достигается, когда максимальная передаваемая энергия T_{\max} становится больше пороговой энергии смещения E_d для атомов одного сорта и меньше соответствующей энергии для атомов другого сорта. Действительно, в таком случае в полной мере реализуется селективное смещение атомов первого сорта под действием облучения, что при определённых условиях может привести к их полному удалению из облучаемого объёма вещества.

Величина максимальной энергии, передаваемой налетающим ионом с массой m и энергией E атому мишени с массой M , выражается в виде

$$T_{\max} = 4E \frac{mM}{(m+M)^2}. \quad (1)$$

Как легко убедиться, из формулы (1) следует, что требование полного отсутствия смещений в атомной подсистеме одного из компонентов вещества накладывает серьёзные ограничения на энергии налетающих частиц.

Так, например, для протонов, наиболее лёгких из всех ионов, низкая допустимая энергия приводит к ограничениям на толщину преобразуемого слоя материала (табл. 2). Это обстоятельство, по-видимому, не будет иметь решающего значения при использовании метода СУА для создания наноразмерных структур, поскольку для них характерные толщины составляют не более ~ 10 нм. В то же время для реализации одного из главных преимуществ метода СУА — возможности преобразования свойств материалов одновременно в нескольких слоях — и достижения тем самым самосовмещения элементов структур размером ~ 1 нм [2], что практически невозможно с помощью других методов, требуется осуществлять радиационно-индуцированные превращения на больших толщинах, не менее ~ 100 нм. Увеличение толщины модифицируемого слоя материала требует увеличения энергии налетающих частиц, что может сопровождаться многократным превышением передаваемой энергии порогового значения E_d для всех типов атомов, составляющих мишень, и, следовательно, процессы смещения будут происходить во всех атомных подсистемах. Многочисленные эксперименты, выполненные авторами после публикации работы [1], показали, что и при таких энергиях налетающих частиц (подробнее см. выше) наблюдается селективность удаления атомов

определённого сорта (более лёгких атомов в химических соединениях) при использовании лёгких ускоренных частиц [2–4]. В связи с этим стало очевидным, что смещение под действием облучения только одного сорта атомов в химических соединениях (или сплавах) является лишь частным случаем условий, необходимых для реализации селективного удаления атомов.

В общем случае можно представить два механизма удаления атомов из зоны облучения, т.е. зоны генерации радиационных дефектов:

- чисто механическое удаление атомов в результате случайных последовательностей актов взаимодействия ускоренных частиц с атомами мишени, а также атомов мишени между собой;
- диффузия смещённых атомов мишени к стокам с последующим выходом из зоны облучения — области генерации радиационных дефектов, — в том числе, с покиданием мишени.

Чисто механическая составляющая СУА фактически является его атермической частью, а диффузионная составляющая — температурно-зависимой частью. Очевидно, что вклад чисто механической составляющей в СУА может доминировать только при относительно низких (разных для каждого материала) температурах облучения.

4. Механическая составляющая процесса селективного удаления атомов

Необходимые условия для чисто механического удаления атомов какого-либо сорта из зоны облучения (т.е. на всю длину проективного пробега ускоренных частиц) реализуются при наличии выделенного направления последовательного смещения атомов этого сорта в процессе облучения. Рассмотрим, при каких условиях облучения возможно последовательное направленное смещение атомов облучаемого вещества.

Легче всего условия направленных смещений селективно удаляемых атомов можно реализовать в случае облучения материала электронами, для которых максимальная передаваемая энергия не намного превышает E_d (для электронов это соответствует энергиям порядка 100–300 кэВ). В многоатомном соединении такие условия могут возникать одновременно для нескольких сортов атомов с близкими массами (для существенно более тяжёлых атомов максимальная передаваемая энергия в этом случае будет меньше E_d). В этом случае выбивание атомов происходит при лобовых столкновениях, причём выбитые атомы получают импульс в направлении движения пучка электронов (ионов). Не имея достаточного запаса энергии для движения в решётке, выбитый атом занимает межузельное положение или рекомбинирует с ближайшей вакансией, если оказывается на расстоянии от своего первоначального положения в решётке меньшем радиуса сферы спонтанной рекомбинации или равным ему. Важно подчеркнуть, что при указанных условиях облучения в каждом акте выбивания атомы смещаются в одну сторону — в направлении движения пучка ускоренных частиц. Все нижележащие слои в среднем не обедняются атомами, поскольку взамен выбитых из них атомов приходят соответствующие атомы из вышележащих слоев. В процессе облучения и СУА граница обеднения продвигается в глубь материала, а при некотором критическом

Таблица 2. Максимальная передаваемая энергия в зависимости от энергии налетающих протонов для различных атомов мишени

E, эВ	Химический элемент									
	Li	Be	B	N	O	Al	Si	Co	Ta	Bi
500	220	180	155	124	111	69	66	34	11	9
1000	440	360	310	248	222	138	132	66	22	18
3000	1320	1079	930	746	664	376	396	198	66	54

уровне обеднения происходит фазовое превращение с образованием фазы промежуточного состава или чистого материала, если концентрация удаляемых атомов уже достаточно низка. Такой характер процессов и их конечный результат возможны в том случае, когда диффузия межузельных (удаляемых) атомов в рассматриваемых условиях облучения и по его окончании практически отсутствует. Таким образом, в тех случаях, когда максимальная энергия, передаваемая удаляемым атомам, незначительно превышает пороговую энергию смещения, процесс СУА происходит за счёт равномерного смещения атомов определённого сорта вдоль направления движения ускоренных частиц пучка. При этом каждое эффективное смещение перемещает выбитый атом на расстояние, несколько большее радиуса сферы спонтанной рекомбинации, а фазовое превращение начинается от внешней поверхности образца, обращённой к пучку ускоренных частиц, и распространяется вглубь по мере уменьшения концентрации удаляемых атомов. Экспериментально такой эффект наблюдался авторами при облучении тонких плёнок оксида висмута толщиной 20 нм с помощью электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 200 кВ [7].

Применение электронного облучения для реализации процесса СУА не является оптимальным для большинства практических приложений, ввиду присутствия ему существенных недостатков. Основными недостатками являются невозможность реализации превращения на макроскопических площадях за разумное время, а также сопутствующие электронному облучению эффекты обратного рассеяния, которые ограничивают минимально достижимые размеры создаваемых таким образом элементов. Облучение ионами является наиболее перспективным с точки зрения практического использования СУА для направленной модификации свойств материалов.

В случае ионного облучения реализация направленного выбивания атомов представляет большую проблему, чем при электронном облучении. Это обусловлено тем, что масса ионов сравнима с массой выбиваемых атомов и условие преимущественной ориентации импульса первично выбитого атома вдоль пучка накладывает жёсткие ограничения на энергию падающих ионов. Эта энергия должна гарантировать небольшое превышение максимальной передаваемой энергией T_{\max} энергии E_d , при этом скорость выбивания атомов является относительно низкой из-за малой вероятности передачи ускоренными ионами селективно удаляемым атомам энергии, достаточной для их смещения. Если $T_{\max} > 2E_d$, 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.

В случае направленного смещения атомов может возникнуть ситуация, в которой передаваемая ионами пучка энергия достаточна для смещений атомов обоих сортов в облучаемом химическом соединении. Если скорость смещения атомов, подлежащих удалению, существенно выше, чем скорость смещения других атомов, составляющих облучаемый материал, то имеет

место селективность процесса смещения атомов определённого сорта. Разница в скоростях смещения атомов может возникнуть вследствие разницы их масс, пороговых энергий смещения и некоторых других факторов.

Рассмотрим ситуацию с разницей скоростей смещения при облучении двухатомного химического соединения. Если на образец падает поток частиц и максимальная передаваемая энергия больше пороговой энергии смещения атомов E_d , то скорость смещения определяется соотношением

$$V_{\text{displ}} = j\sigma_d, \quad (2)$$

где σ_d — сечение процесса выбивания атомов с передаваемыми энергиями величиной от T_{\max} до E_d , j — плотность потока падающих частиц. Для лёгких налетающих частиц с энергиями порядка нескольких кэВ и менее основная доля их взаимодействия с атомами мишени приходится на столкновения типа столкновений твёрдых сфер, сечение которых определяется соотношением [12]

$$\sigma_d = \pi r_0^2 \left(1 - \frac{E_d}{T_{\max}}\right), \quad (3)$$

где r_0 — расстояние полного экранирования кулоновского потенциала ядер орбитальными электронами, зависящее от зарядов налетающего атома Z_1 и атома мишени Z_2 [12],

$$r_0 = \frac{a_B}{(Z_1^{3/2} + Z_2^{3/2})^{1/2}}, \quad (4)$$

a_B — радиус Бора. Как видно из выражений (1) и (3), сечение зависит от соотношения масс частицы и атома мишени.

На рисунке 7 показаны сечения процесса смещения атомов мишени в зависимости от массы атомов мишени для различных энергий налетающих протонов. Как видно из рис. 7, разница сечений, а соответственно и разница скоростей смещений для атомов мишени с большим различием масс, может составлять более порядка величины. Например, при облучении оксида вольфрама протонами с энергией 1 кэВ, в предположении, что пороговая энергия смещения для обоих

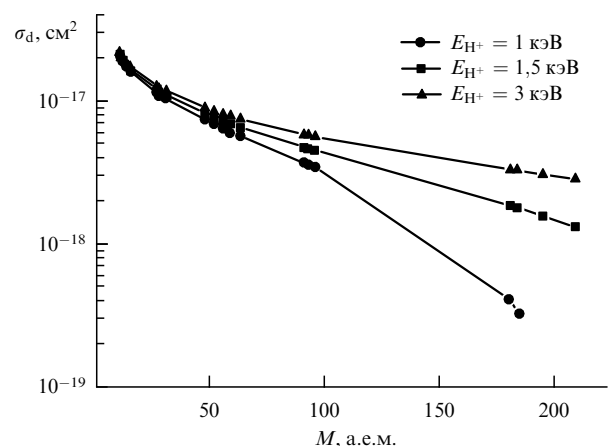


Рис. 7. Сечение процесса смещения атомов мишени для потенциала жёстких сфер в зависимости от массы атомов мишени для различных энергий налетающих протонов (пороговая энергия смещения для всех атомов принята равной 20 эВ).

атомов равна 20 эВ, смещение атомов кислорода происходит в 50 раз быстрее, чем атомов вольфрама. Следует подчеркнуть, что данные на рис. 7 лишь качественно характеризуют сечения смещения, поскольку здесь не учитывалось различие в пороговых энергиях смещения разных атомов для различных веществ. По этой причине точное вычисление σ_d для каждого соединения требует уточнения величин E_d . Однако, как известно, величина E_d для широкого класса веществ лежит в диапазоне от ~ 10 эВ до ~ 30 эВ, что позволяет проводить качественные оценки, приняв ее значение 20 эВ. Из сказанного выше следует, что значительная разница в скоростях смещений атомов различного сорта при облучении двух- или многоатомных материалов протонами может быть получена, если их энергия не превышает нескольких кэВ.

Таким образом, при облучении двух- или многоатомных соединений ускоренными частицами, имеющими энергию, достаточную для смещения всех типов атомов, образующих соединение, чисто механическое СУА на всей длине проективного пробега ускоренных частиц может быть получено в случае, когда 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.

Если T_{\max} намного превышает E_d , то акты смещения атомов происходят равновероятно по всем направлениям, т.е. какая-либо направленность смещения полностью исчезает. В этом случае чисто механическое СУА с учетом энергии и массы первично выбитых атомов (ПВА) может происходить только в слоях толщиной в 1–2 межатомных расстояния (подобно физическому распылению). На больших глубинах, при полном отсутствии направленности смещений, все атомы в среднем не меняют своего положения. По этой причине в рассматриваемом случае получить чисто механическое СУА на всей длине проективного пробега невозможно.

Рассмотрим, каким образом может реализовываться СУА на всей длине проективного пробега ускоренных частиц в облучаемом веществе в случае значимого влияния диффузионных процессов.

5. Влияние диффузионных процессов на селективное удаление атомов

Ранее указывалось, что смещения удаляемых атомов в межузлия в общем случае недостаточно для их удаления из облучаемой области. Одним из возможных механизмов удаления таких атомов из зоны облучения является диффузия. Очевидно, что 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. Как хорошо известно, диффузионная подвижность атомов определяется несколькими основными параметрами, главным из которых является коэффи-

циент 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 существенное влияние на различные механизмы диффузии. Радиационно-индуцированное ускорение диффузии, которое наблюдалось во многих работах [13], является надёжно установленным экспериментальным фактом. Применительно к рассматриваемой ситуации нельзя не учитывать значительной активизации диффузионных процессов под действием облучения. Это обусловлено тем, что скорость смещения атомов при ионном облучении в рассматриваемом случае может достигать $\sim 10^{-4} - 10^{-1}$ смещений на атом в 1 с. Для сравнения отметим, что проявление радиационно-стимулированной диффузии наблюдали после нейтронного облучения в течение около 1 года материалов в ядерных реакторах, где скорость смещения не превышала $\sim 10^{-7} - 10^{-5}$ смещений на атом в 1 с [14]. По указанным причинам эффективную диффузию и вынос селективно удаляемых атомов из зоны облучения при временах ионного облучения от нескольких десятков до нескольких тысяч минут можно наблюдать для широкого круга материалов, в том числе для тугоплавких, при относительно низких температурах облучения, например комнатных. По достижении внешней поверхности слоя обрабатываемого материала, обращённого к пучку ускоренных частиц (вакууму), селективно удаляемые атомы (если они являются атомами газов) могут испаряться в вакуум, необратимо покидая облучаемый материал. При этом в обрабатываемом материале будет возникать градиент концентрации селективно удаляемых атомов, смещённых в межузлия, который направлен в сторону внешней поверхности. Поскольку внешняя поверхность является ненасыщаемым стоком, то испарение с неё удаляемых атомов будет происходить до тех пор, пока атомы, диффундируя по межузлиям, будут поступать на неё, т.е. при продолжении облучения до тех пор, пока все атомы не будут удалены из облучаемого материала. Очевидно, что скорость диффузии удаляемых атомов будет возрастать с увеличением температуры. При этом скорость СУА и изменения химического состава облучаемого материала с увеличением температуры будут возрастать до тех пор, пока лимитирующим фактором в процессах СУА не станет скорость смещения под действием облучения селективно удаляемых атомов.

В принципе любая (не только внешняя) граница раздела может являться стоком для выбитых атомов. Например, в работе [15] показано, что граница между монокристаллом кремния и слоем термического оксида толщиной 50 нм являлась стоком для дефектов, образующихся в кремнии под действием протонного облучения. Накопление дефектов в узком слое кремния (~ 3 нм), граничащем с оксидом, привело к его аморфизации, в то время как в остальном объёме материала, который являлся основным источником дефектов, их концентрация не достигла критической величины и кристаллическая структура в целом сохранилась, хотя и наблюдалось образование вакансионных и межузельных кластеров, максимальное количество которых находилось на глубине ~ 40 нм от границы раздела. Применительно к рассматриваемой задаче существенное значение

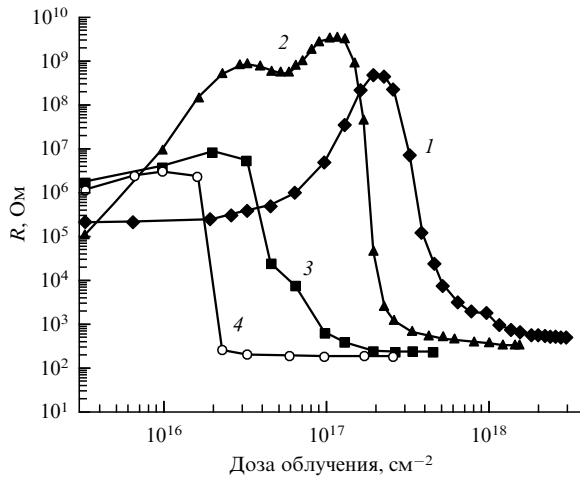


Рис. 8. Дозовые зависимости восстановления оксида кобальта Co_3O_4 толщиной 40 нм при энергии протонов 3 кэВ и температурах облучения 50 °С (1), 100 °С (2), 150 °С (3) и 200 °С (4).

имеет ёмкость перечисленных типов границ как стоков для СУА.

Прямым экспериментальным указанием на важную роль диффузионных процессов в СУА являются полученные нами данные о влиянии температуры на скорость СУА. Этот эффект оценивается на основании измерения дозовых зависимостей электрофизических и/или магнитных свойств, сопровождающих переход диэлектрик – металл или немагнитный материал – магнитный материал и обусловленных изменениями химического состава материалов в процессе облучения (рис. 8). Приведённые на рис. 8 дозовые зависимости изменения электрического сопротивления оксида кобальта при различных температурах облучения показывают, что при неизменной плотности потока ионов увеличение температуры облучения может приводить к многократному возрастанию скорости СУА. О важной роли диффузионных процессов в СУА свидетельствуют экспериментальные данные, демонстрирующие радикальные изменения состава и свойств химических соединений вследствие селективного удаления атомов при их облучении через промежуточные слои из других материалов (как одноатомных, так и сложного состава) (рис. 9). 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). Рассмотрим, каким образом диффузия обеспечивает необратимое удаление выбитых атомов из зоны облучения и изменения химического состава, сопровождающие СУА.

Для реализации диффузионных процессов необходимо наличие диффузанта и градиента его концентрации. Это прямо следует из классических уравнений, описывающих диффузию:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \tag{5}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \tag{6}$$

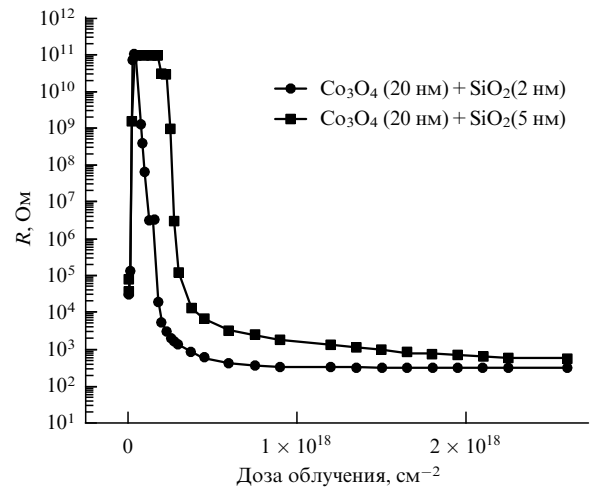


Рис. 9. Дозовые зависимости восстановления оксида кобальта Co_3O_4 толщиной 20 нм при энергии протонов 1,2 кэВ через слои оксида кремния толщиной 2 и 5 нм.

где J — плотность потока диффузанта, D — коэффициент диффузии, C — концентрация диффузанта.

При облучении химических соединений, стабильных при рассматриваемых температурах облучения, диффузантом являются селективно удаляемые атомы (как правило, это сорт атомов, входящих в состав химического соединения, скорость смещения которых максимальна). Их появление в значимых концентрациях в зоне облучения является радиационно-индуцированным эффектом, который определяет в соответствии с (5) и (6) диффузионный отток выбитых атомов из зоны облучения к стокам или в необлучаемую область материала. По этой же причине скорость СУА при прочих равных условиях пропорциональна плотности потока ионов в используемых пучках. Как видно из рис. 10, увеличение плотности тока пучка в 1,5 раза вызывает уменьшение времени выхода на насыщение толщины восстановленного кобальта также в 1,5 раза.

Таким образом, в диапазоне температур устойчивости выбранных химических соединений единственным значимым поставщиком диффузанта являются радиационные смещения соответствующих атомов в процессе облучения.

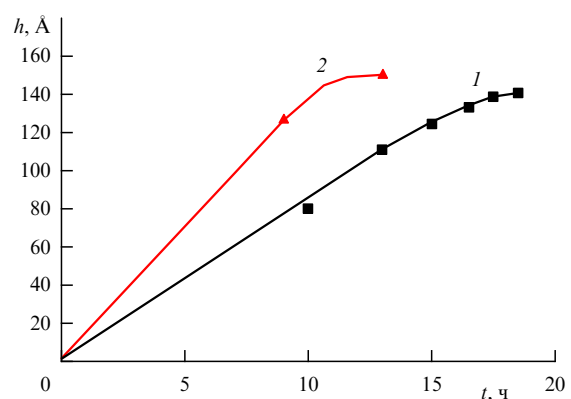


Рис. 10. Зависимость толщины восстановленного кобальта из оксида от времени облучения протонами с энергией 1,6 кэВ при плотности тока пучка 9,12 мкА см^{-2} (1) и 13,68 мкА см^{-2} (2).

При рассмотрении возможных направлений, в которых могут возникать градиенты концентрации диффузанта под облучением, можно выделить две, существенно отличающиеся друг от друга ситуации. Первая из них реализуется в случае безмасочного облучения материала однородным по интенсивности потоком ионов, а вторая — в случае облучения через маску с регулярной системой отверстий, размеры которых меньше длины проективного пробега ускоренных частиц в облучаемом материале или сопоставимы с ней.

В случае безмасочного облучения материала радиационно-индуцированный градиент концентраций диффузанта может возникать только в направлении, перпендикулярном поверхности образца. При этом в диапазоне температур, соответствующем области термической стабильности облучаемых химических соединений, атомы, подлежащие селективному удалению, но находящиеся в узлах кристаллической решётки (принадлежащих атомной подсистеме этого сорта атомов) или в устойчивых положениях, отвечающих характерным конфигурациям ближнего порядка для аморфных материалов, не участвуют в формировании градиента концентрации. По этой причине градиент концентрации селективно удаляемых атомов формируется только теми из них, которые находятся в межузлиях или оказываются в вакансиях, принадлежащих чужой атомной подсистеме (так как эти положения менее устойчивы, чем основные). Такие атомы вследствие диффузии могут уходить из облучаемого объёма материала либо к внешней поверхности материала, граничащей с вакуумом, либо продвигаться вглубь образца. В первом случае, если смещаемые атомы являются атомами газов или могут образовывать газообразные соединения с остаточными газами в вакууме (или атомами, или ионами, образующими пучок ускоренных частиц), они будут испаряться в вакуум. Это обстоятельство, наряду с облучением, обеспечивает поддержание градиента концентрации и процесса СУА. Указанное обстоятельство принципиально отличает селективно удаляемые атомы от других атомов, входящих в состав химических соединений, для которых предпосылки испарения с поверхности отсутствуют, а следовательно, отсутствует лёгкий и эффективный механизм удаления их с поверхности, обеспечивающий поддержание градиента концентрации. Именно по этой причине разница в скоростях смещений атомов, входящих в состав химических соединений, не важна при значимой роли диффузионных процессов. Эффективность диффузии и последующего выноса удаляемых атомов с поверхности материала обеспечивает увеличение скорости селективного удаления с возрастанием энергии ионов пучка. Это обстоятельство принципиально отличает СУА от эффектов перераспределения компонентов в нескольких приповерхностных слоях (толщиной ~ 1 нм) по механизму физического распыления. В последнем случае увеличение энергии частиц приводит к исчезновению эффектов изменения соотношения компонентов.

При диффузии удаляемых атомов вглубь образца условия для поддержания достаточно высоких значений их градиента концентрации в этом направлении значительно хуже. Тем не менее удалось экспериментально зафиксировать присутствие удаляемых атомов в нижележащих слоях.

В этом эксперименте протонному облучению подвергался двуслойный тонкоплёночный "сэндвич", в котором

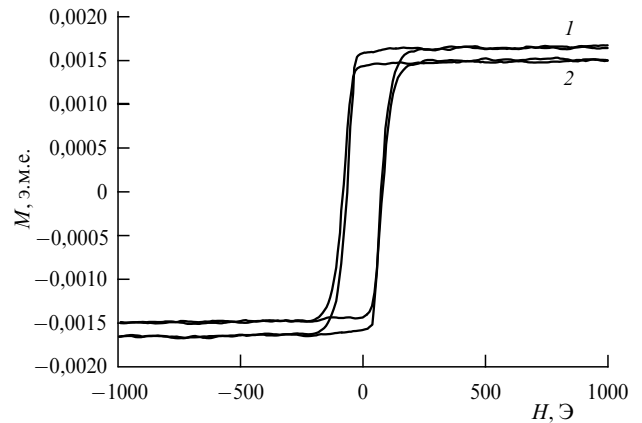


Рис. 11. Изменение кривой намагниченности кобальта толщиной 20 нм, облученного протонами с энергией 1,5 кэВ через слой оксида меди толщиной 75 нм. Исходная кривая (1) и кривая после облучения (2).

верхний, обращённый к пучку слой состоял из оксида немагнитного металла, а нижний — из чистого металлического магнитного кобальта. Факт перемещения части удаляемых из материала верхнего слоя атомов кислорода в сторону нижнего слоя фиксировался по уменьшению намагниченности насыщения образцов после облучения вследствие образования немагнитного оксида кобальта при поступлении в нижний слой кислорода. Как видно из рис. 11, вклад указанного эффекта составлял около 10 %, что заметно превышало возможную ошибку измерений. Следует отметить, что облучение в аналогичных условиях чистого кобальта в отсутствие дополнительных слоев сверху не приводит к уменьшению намагниченности насыщения, вплоть до больших флюенсов, пока не проявится значимое распыление образца. Данные эксперименты показали, что в рассматриваемых условиях облучения в направлении движения пучка ионов диффундирует лишь незначительная часть селективно удаляемых атомов.

В случае, когда облучение осуществляется через маску с регулярной системой отверстий, размеры которых меньше длины проективного пробега ускоренных частиц в облучаемом материале или сопоставимы с ней, появляются дополнительные направления для оттока селективно удаляемых атомов. Это обусловлено тем, что в этом случае градиент концентрации селективно удаляемых атомов может возникать и в направлениях, перпендикулярных поверхностям, которые формируются отверстиями маски и отделяют облучаемые области материала от необлучаемых. При этом смещённые атомы, попадая в необлучаемые области материала, могут диффундировать по направлению к внешней поверхности материала, граничащей с вакуумом, и там покидать материал подобно тому, как это было рассмотрено ранее для случая безмасочного облучения. Появление дополнительных стоков для СУА в случае облучения через маску будет приводить к ускорению процессов удаления атомов из облучаемых областей материала. При прочих равных условиях это ускорение будет тем больше, чем меньше размеры отверстий в маске. Очевидно, что практически подобная ситуация будет возникать при создании паттернированных наноструктур высокой плотности, т.е. структур, в которых размеры

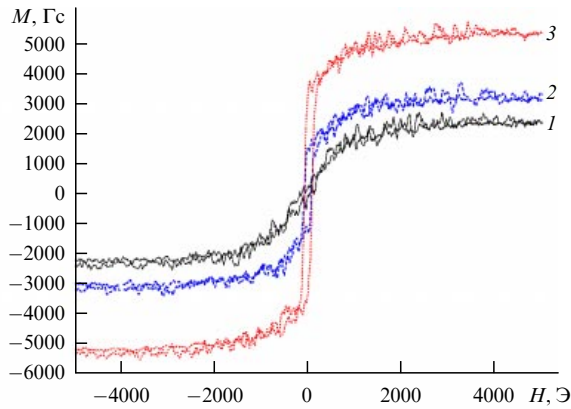


Рис. 12. Изменение кривой намагниченности оксида кобальта толщиной 40 нм, облучённого протонами с энергией 0,3 кэВ через слой вольфрама толщиной 5 нм: исходная кривая (1), кривые после облучения дозой $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (2) и $4 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (3).

элементов и расстояния между ними составляют менее ~ 100 нм.

Прямые эксперименты показывают, что для выхода селективно удаляемых атомов из слоя химического соединения, облучаемого через слой промежуточного материала, не имеет принципиального значения наличие вакансий в материале верхнего промежуточного слоя. В этих экспериментах облучение слоя немагнитного оксида кобальта проводилось через слой вольфрама толщиной 5 нм. При этом энергия протонов составляла 300 эВ, что было заведомо недостаточно для смещения атомов вольфрама — материала промежуточного слоя (пороговая энергия смещения атомов вольфрама 42–44 эВ) [16]. Тем не менее было показано, что при облучении в указанных условиях наблюдается селективное удаление атомов кислорода из оксида кобальта, о чём свидетельствует увеличение намагниченности насыщения образцов после облучения по сравнению с исходными значениями (рис. 12). Наличие магнитных свойств в исходных образцах было обусловлено частичным восстановлением оксида кобальта при напылении верхнего слоя вольфрама. Поскольку вынос селективно удаляемых атомов из зоны облучения может осуществляться за счёт их диффузии по межузлиям (в области температур термической стабильности соответствующих химических соединений), диапазон значимого влияния температуры на скорость СУА для многих материалов включает в себя относительно низкие температуры, например комнатные. Эксперименты по влиянию температуры на скорость СУА выявляют не только значительное ускорение СУА с возрастанием температуры (см. рис. 8), что неудивительно для процессов, связанных с диффузией, но и значительное снижение числа смещений на атом, которое необходимо для их практически полного удаления. Так, в экспериментах по селективному удалению атомов кислорода из оксида кобальта при различных температурах полнота удаления кислорода при протонном облучении оценивалась по степени соответствия магнитных свойств облучённых ускоренными протонами плёнок табличным значениям. Эти эксперименты показали, что при увеличении температуры облучения от 80°C до 200°C происходит снижение числа смещений на атом в ~ 3 – $3,5$ раза, до практически полного превраще-

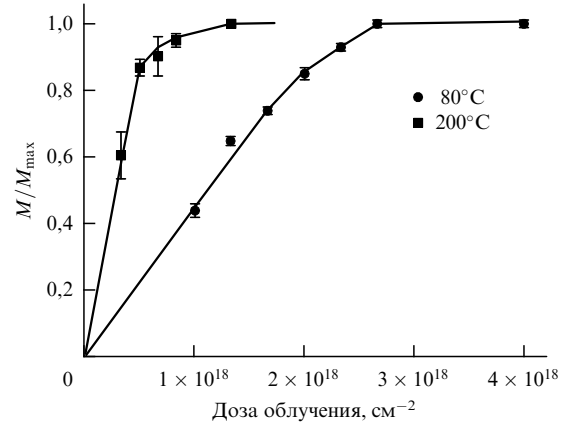


Рис. 13. Дозовые зависимости изменения магнитных свойств плёнок оксида кобальта Co_3O_4 толщиной 80 нм под действием облучения протонами с энергией 3 кэВ при различных температурах облучения.

ния немагнитного оксида кобальта в магнитный металлический кобальт (рис. 13).

Одним из возможных факторов, влияющих на дозу, необходимую для достижения полного восстановления, является диффузионная длина для атомов кислорода, выбитых из регулярных положений в решётке. Под диффузионной длиной понимается среднее расстояние, проходимое выбитым атомом в ходе диффузии до момента аннигиляции с вакансией в собственной подсистеме. Поскольку с увеличением температуры диффузионная длина возрастает (имеется в виду 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. Несмотря на сказанное, изменение диффузионной длины с возрастанием температуры, по видимому, не может объяснить наблюдаемые качественные различия в температурных зависимостях радиационной повреждаемости для широкого класса материалов. Это обусловлено тем, что практически для всех материалов характер изменения диффузионной длины с возрастанием температуры одинаков, однако для одноатомных материалов и твёрдых растворов радиационная повреждаемость с возрастанием температуры уменьшается, а для химических соединений — увеличивается.

Помимо увеличения скорости диффузии с возрастанием температуры, одной из возможных причин такого снижения может быть уменьшение пороговой энергии смещения атомов кислорода при повышении температуры облучения. Уменьшение пороговой энергии с возрастанием температуры облучения наблюдалось авторами в графите [17, 18], а также известно для ряда материалов, в том числе для атомов, входящих в состав оксидов [19]. Другая причина уменьшения числа смеще-

ний на атом до полного превращения, по-видимому, обусловлена существенным усилением необратимости радиационных повреждений с возрастанием температуры облучения в химических соединениях, на что указывают отдельные литературные данные [20, 21]. Это обстоятельство, по-видимому, наиболее существенно для химических соединений с относительно слабым химическим сродством (энергией связи) образующих их атомов. Очевидно, что химическому соединению, состоящему из атомов с низкой энергией связи и соответственно низкой пороговой энергией смещения, должен быть присущ существенно необратимый характер радиационных повреждений. В качестве предельного случая можно рассматривать атомы газов, для которых нельзя представить ситуацию повторения (во времени) какой-либо взаимной пространственной конфигурации атомов, в том числе после радиационных воздействий.

Хорошо известно, что для кристаллических одноатомных материалов (здесь не рассматриваются двух- или многоатомные химические соединения) возрастание температуры облучения сопровождается снижением эффективности радиационной повреждаемости (здесь под эффективностью радиационной повреждаемости понимается количество смещений на атом, требующееся в среднем для создания одного выжившего дефекта). То есть при повышении температуры облучения для выживания одного и того же количества дефектов требуется большее количество смещений на атом. Прямым следствием этого является то, что при увеличении температуры облучения одноатомных материалов для достижения одного и того же изменения параметров решётки требуется повышение дозы (флюенса) облучения. Физически это обусловлено повышением эффективности рекомбинации точечных дефектов, а также выходом точечных дефектов на стоки при возрастании температуры облучения.

Иная ситуация, как указывалось ранее, наблюдается при облучении и селективном удалении атомов из двухатомных соединений. В этом случае СУА сопровождается фазовым переходом и соответствующим превращением кристаллической решётки химического соединения в кристаллическую решётку одноатомного вещества при одновременном значительном уменьшении объёма материала (на ~ 50 %) [5]. Указанные изменения кристаллической структуры и объёма являются следствием эффективных радиационных повреждений, т.е. тех точечных дефектов, которые не являлись в конечном итоге участниками акта аннигиляции. Весьма многозначительной является обнаруженная нами и уже отмеченная ранее закономерность — повышение эффективности радиационной повреждаемости с возрастанием температуры облучения. Поскольку увеличение подвижности точечных дефектов с возрастанием температуры облучения закономерно для всех материалов, как для одноатомных, так и для химических соединений, то можно предположить следующее. По-видимому, принципиальные различия в характере изменения эффективности радиационной повреждаемости с возрастанием температуры облучения для одноатомных материалов и химических соединений обусловлены снижением вероятности аннигиляции смещаемых в химических соединениях атомов с соответствующими им вакансиями (т.е. с вакансиями, относящимися к соответствующей подсистеме атомов, например атомов кислорода в оксидах). В

конечном итоге, наиболее вероятно, что эффективность радиационной повреждаемости и СУА в химических соединениях при прочих равных условиях облучения сильно зависят от химического сродства составляющих их атомов.

Существенное влияние на процесс необратимого ухода смещённых атомов определённого сорта в сторону поверхности, обращённой к пучку ускоренных частиц, может оказывать восходящая диффузия, которая обусловлена возникновением в процессе облучения внутренних межслоевых напряжений. Данные напряжения неизбежно возникают вследствие существенных объёмных изменений в зоне облучения. Этот механизм может приводить к диффузии удаляемых атомов по всем направлениям 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. Выявление количественных закономерностей влияния восходящей диффузии на протекание процессов СУА требует отдельных дополнительных исследований.

В случае создания паттернированных наноструктур с использованием СУА облучением через маску следует учитывать появление напряжений, обусловленных усадкой материала (см. выше), и напряжений на боковых поверхностях облучаемых участков (элементов), формируемых границами отверстий в маске. Указанные напряжения будут также стимулировать восходящую диффузию удаляемых атомов в направлении, совпадающем с нормалью к этим поверхностям. Если размеры отверстий в маске достаточно малы, например составляют несколько десятков нанометров, то такой механизм может приводить к значимому ускорению удаления атомов из зоны облучения.

6. Роль химического фактора в процессе селективного удаления атомов

Химический фактор в связи с процессом СУА под облучением может быть рассмотрен в двух аспектах. Первый аспект — собственно химическое взаимодействие ускоренных частиц пучка с облучаемым химическим соединением. Применительно к имеющимся в нашем распоряжении результатам и исследованным условиям облучения необходимо отметить следующее.

Селективное удаление атомов при температурах облучения, близких к комнатной и несколько больших, как указывалось ранее, наблюдается 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. Кроме того, как показали послойные исследования химического состава, проведённые с использованием РФЭС (рис. 14а), СУА в исследованном диапазоне температур облучения (примерно от 20 °С до 250 °С) начинается практически непосредственно от поверхностного слоя химического соединения, обращённого к пучку ускоренных частиц. Для типичных значений энергий протонов (~ 1–5 кэВ) расположение зоны наиболее интенсивных радиационных повреждений по толщине

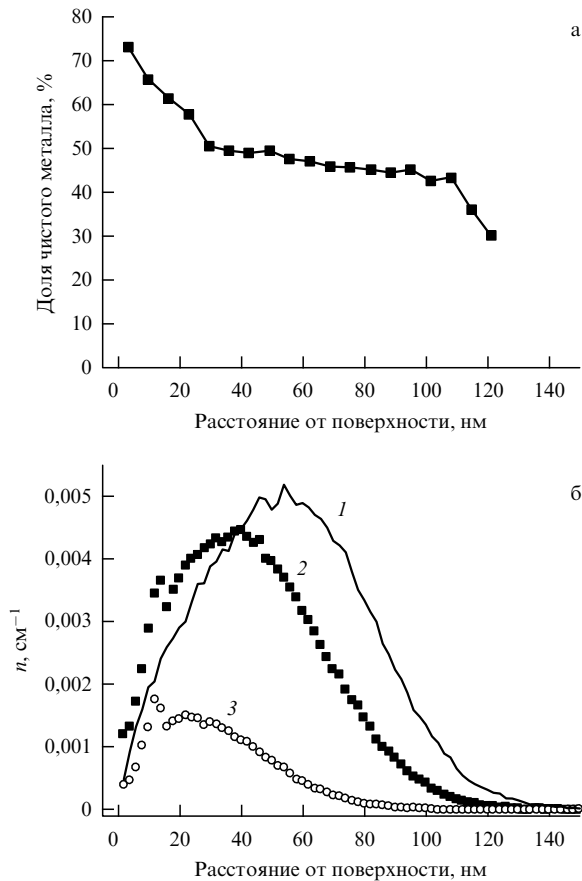


Рис. 14. (а) Профиль восстановления тантала по глубине образца в результате облучения оксида тантала толщиной 120 нм протонами с энергией 5 кэВ. (б) Расчётные профили распределения имплантированных атомов водорода (1) вакансий для атомов кислорода (2) и тантала (3).

слоя химического соединения не совпадает с расположением по толщине слоя зоны, в котором происходит остановка большей части атомов водорода из падающего пучка. Как показывают расчеты с использованием программы SRIM [8], зона преимущественной остановки атомов пучка (ионы при попадании в материал нейтрализуются) располагается существенно глубже зоны наиболее интенсивных радиационных повреждений, обычно на несколько десятков нанометров (рис. 14б). При доминировании чисто химического механизма профили распределения лёгких элементов в плёнках химических соединений должны были бы иметь максимальные значения концентрации атомов остающегося второго компонента со стороны поверхности слоя химического соединения в месте выхода из него пучка. Однако такого рода эффекты в исследованном диапазоне температур облучения никогда не наблюдались. Сказанное в принципе не исключает того, что при более высоких температурах облучения роль чисто химических механизмов может становиться более значимой.

Второй аспект, связанный с химическим фактором в процессе селективного удаления атомов из химических соединений, обусловлен химическим сродством атомов, которые их образуют. Выбитые атомы при своём движении в объёме химического соединения в сторону соответствующего стока взаимодействуют с другими атомами решётки. Это взаимодействие проявляется в образова-

нии связей между выбитым атомом и его ближайшим окружением в решётке. 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 атом попадает в вакансию, принадлежащую чужой атомной подсистеме. По мере уменьшения концентрации селективно удаляемых атомов характер и сила связей будут изменяться вследствие перестройки атомной структуры матрицы, например, при изменении стехиометрии матрицы или фазовых превращениях при облучении.

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 СУА. 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 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 является более высокой и, следовательно, требуется большая доза для полного удаления выбранного сорта атомов. В таблице 3 приведены значения водородного потенциала для различных элементов.

Имеющийся у нас обширный экспериментальный материал по селективному удалению атомов кислорода из различных оксидов в основном свидетельствует в пользу высказанных ранее соображений. При прочих равных условиях облучения время, необходимое для равноценного удаления кислорода из плёнок 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 (оксиды пропущенных элементов (см. табл. 3) не исследовались). В то же время представленные результаты и, прежде всего, существование оксидов элементов с промежуточными значениями химической активности, для которых не

Таблица 3. Ряд водородной активности элементов

Элемент	Водородный потенциал	Элемент	Водородный потенциал
La	-2,5	Mo	-0,2
Sc	-2,1	Ge	-0,15
Al	-1,66	Sn	-0,14
V	-1,2	Pb	-0,13
Nb	-1,1	W	-0,09
Si	-0,86	H	0
Ti	-0,86	Bi	0,21
Ta	-0,8	Re	0,3
Zn	-0,76	Cu	0,33
Cr	-0,74	Co	0,33
As	-0,68	Ag	0,8
Ga	-0,56	Pb	0,987
Fe	-0,44	Pt	1,2
Cd	-0,4	Au	1,5
Ni	-0,23		

удалось получить селективного удаления атомов кислорода, свидетельствуют о многофакторном характере рассматриваемого явления.

Одна из причин появления обнаруженных исключений может заключаться в том, что приведённый в табл. 3 ряд химической активности элементов получен применительно к условиям, которые значительно отличаются от условий анализируемых в данной статье экспериментов, и поэтому не в полной мере применим к ним. Другая причина может заключаться в том, что при воздействии ионных пучков на качественные диэлектрики без использования систем компенсации привносимого заряда процесс облучения будет быстро терять эффективность вследствие влияния зарядки образцов.

Наконец, следует отметить ещё один фактор, который может приводить к появлению указанных выше исключений, т.е. к отсутствию экспериментально обнаруживаемых эффектов селективного удаления атомов из химических соединений с сильным химическим сродством образующих их атомов. Из обсуждавшегося ранее очевидно, что в отсутствие внешних источников поступления удаляемых атомов в облучаемый слой химического соединения селективное удаление этих атомов из слоя (например, за счет испарения в вакуум в случае кислорода) является неизбежным. Однако если внешние источники поступления однотипных (с удаляемыми) атомов существуют, то ситуация может существенно измениться. Внешний источник для компенсации действия механизма СУА при прочих равных условиях должен обладать тем меньшей мощностью, чем большее химическое сродство имеют атомы, образующие облучаемое химическое соединение. В реальных экспериментах внешние источники поступления некоторых типов атомов в облучаемые слои могут возникать из-за наличия в вакуумных установках остаточных газов, например кислорода и некоторых других. Очевидно, что в этом случае действие такого источника может быть заблокировано хотя бы на время, если облучаемый слой отделить от прямого контакта с

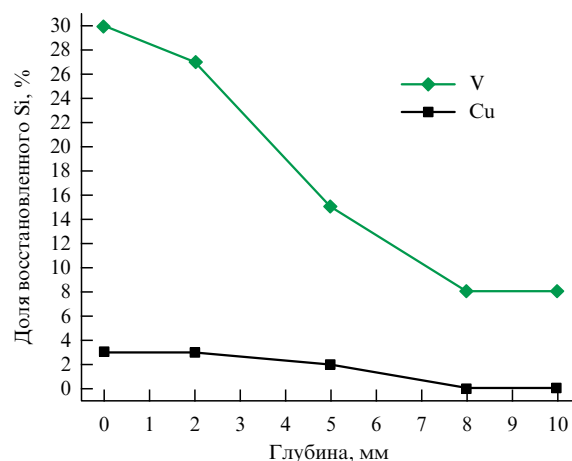


Рис. 15. Профиль восстановления кремния из оксида по глубине в результате облучения протонами с энергией 1500 эВ через вспомогательные слои меди и ванадия толщиной 10 нм.

вакуумом слоем вспомогательного промежуточного материала, толщина которого заведомо меньше, чем длина пробега используемых ускоренных частиц. Эффективность такого подхода может зависеть от ряда параметров и характеристик материала вспомогательного слоя, например от толщины, химических свойств, коэффициента диффузии в нём для соответствующего сорта атомов и некоторых других. Проведённые нами прямые эксперименты показали, что вспомогательные слои позволяют получать значимые эффекты СУА в тех химических соединениях, для которых без использования вспомогательных слоев эти эффекты обнаружить не удавалось. На рисунке 15 показаны результаты послойного анализа образцов оксида кремния, облучённого через вспомогательные слои металлов с различным химическим сродством. Как видно из рис. 15, чем больше активность металла служебного слоя, тем в большей степени восстанавливается кремний из оксида. Необходимо подчеркнуть, что в отсутствие слоя служебного металла нами не наблюдалось восстановления кремния из оксида под действием облучения.

К другой группе прямых экспериментов, подтверждающих высказанное ранее предположение о том, что именно поступление кислорода из вакуума препятствует СУА кислорода при облучении протонами таких химических соединений, как оксиды кремния и алюминия, можно отнести следующие. В этих экспериментах облучению протонами в стандартных условиях подвергались чистые кремний и алюминий. В обоих случаях с помощью РФЭС было показано образование соответствующих оксидов до глубины, превышающей 10–20 нм. Это означает, что даже относительно высокий безмасляный вакуум, характерный для наших экспериментов по облучению, не гарантирует от поступления кислорода (наиболее вероятно, в виде ускоренных ионов) в образцы.

7. Оценка пространственной делокализации зоны изменения химического состава

Применительно к возможным приложениям эффекта и метода СУА для создания функциональных наноструктур и наноэлементов различного назначения представ-

ляется важным понимание возможностей достижения предельно малых размеров зоны управляемого изменения химического состава и свойств материалов. Рассмотрим факторы, которые могут приводить к делокализации зоны облучения и соответственно к делокализации зоны изменений химического состава (т.е. распространению зоны изменений химического состава в обрабатываемом материале за границы зоны облучения, задаваемой отверстиями в маске). При этом решающее значение имеет масштабный фактор — размеры облучаемой области и толщина слоя материала, в котором требуется произвести изменения химического состава. Речь идет о трансформации химического состава областей материала сверхмалых размеров: $\sim 1-10$ нм. Подходящая ситуация возникает при облучении ускоренными частицами (например, протонами) с указанными выше энергиями материала толщиной $\sim 3-30$ нм через резистивную маску с отверстиями соответствующих размеров и расстояниями между ними ~ 100 нм.

Рассмотрим эту ситуацию применительно к облучению пучком протонов с энергией 0,5–3 кэВ тонкой плёнки, например, оксида кобальта толщиной 10 нм на подложке из монокристаллического кремния. В этом случае, если облучение осуществляется пучком протонов (с малой угловой расходимостью), то длина их 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 решётки. Все вторичные акты выбивания атомов протонами будут происходить на больших глубинах, вне рабочего слоя. Возможность 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.

Таким образом, делокализации зоны управляемого изменения химического состава по указанной причине можно избежать, если не использовать избыточные флюенсы протонов.

Другой причиной делокализации может стать обмен энергией между селективно удаляемыми атомами и соседними атомами после образования первично выбитого атома (ПВА) за счёт соударения с протоном. Поскольку энергия ПВА в этом случае не может превышать ~ 200 эВ, а длина пробега ПВА практически равна одному межатомному расстоянию, то связанная с этим процессом делокализация будет составлять ~ 1 нм.

Ещё одним фактором, который может приводить к делокализации, является обратное рассеяние протонов из областей материала, лежащих вне зоны облучения, с последующим смещением удаляемых атомов в зоне облучения. Легко показать, что вероятность этого процесса пропорциональна объёму облучаемой области и обратно пропорциональна расстоянию между облучаемыми областями. Это означает, что если избыточные флюенсы протонов при облучении с целью управляемого изменения химического состава не используются (даже при полном удалении требуемого сорта атомов), то

делокализацией зоны облучения, связанной с обратным рассеянием протонов, можно пренебречь. Из сказанного следует, что использование ускоренных ионов (атомов) при правильном выборе параметров облучения в принципе позволяет создавать области управляемого изменения химического состава и свойств материала с размерами $\sim 2-3$ нм и плотностью около 10000 Гбит дюйм⁻², в том числе, и в многослойных структурах. Если максимальная энергия, передаваемая ускоренными частицами удаляемым атомам, незначительно превышает их пороговую энергию смещения, то области управляемого изменения состава и свойств в принципе могут иметь ещё меньшие размеры и более высокую плотность ввиду практически полного отсутствия делокализации.

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 постоянно до первого рассеяния на атомной подсистеме.

Пусть средняя длина свободного пробега в течение времени между двумя взаимодействиями с электронами составляет l_e , а максимальный угол рассеяния иона — α_e . Тогда консервативная оценка максимального угла отклонения иона от прямолинейной траектории составит

$$\alpha_{\max} = \alpha_e \frac{L}{l_e}. \quad (7)$$

Максимальное отклонение иона в плоскости, перпендикулярной линии падения, выражается в виде

$$R_{\max} = L \tan \alpha_{\max} = \alpha_e \frac{L^2}{l_e}. \quad (8)$$

Поскольку $L = 1/(\sigma_d n_a)$ и $l_e = 1/(\sigma_e n_e)$, где σ_d — сечение смещающего рассеяния иона на атомной подсистеме, σ_e — сечение рассеяния на электронной подсистеме, n_a , n_e — атомная и электронная плотности соответственно, R_{\max} определяется выражением

$$R_{\max} = \frac{\alpha_e \sigma_e n_e}{(\sigma_d n_a)^2}. \quad (9)$$

Оценку максимального угла рассеяния иона в процессе взаимодействия с электроном можно получить из соотношения

$$\sin \alpha_e \cong \alpha_e = \frac{m_e}{m_i}, \quad (10)$$

где m_e и m_i — массы электрона и иона соответственно. Для случая облучения оксида кобальта Co_3O_4 протонами с энергией 1 кэВ получаем оценку максимального отклонения от прямолинейной траектории

$$R_{\max} = \frac{m_e}{m_i} \frac{\sigma_e n_e}{(\sigma_d n_a)^2} \approx \frac{1}{1836} 9000 \text{ \AA} \approx 5 \text{ \AA}. \quad (11)$$

Как видно из (11), консервативное значение оценки осевого отклонения иона от прямолинейной траектории

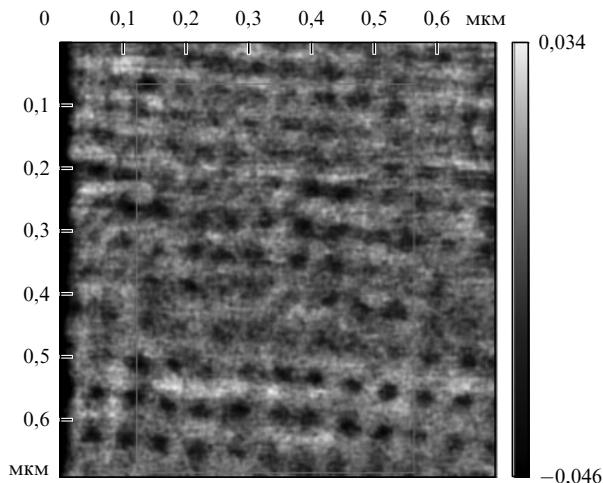


Рис. 16. Магнитное изображение паттернированной среды с вертикальной анизотропией формы битов из кобальта, созданной методом СУА. Диаметр битов 15 нм, высота 30 нм, расстояние между битами 50 нм.

до первого смещающего столкновения составляет несколько долей нанометра. Это указывает на принципиальную возможность создания сверхплотных структур методом СУА при соблюдении указанных выше условий, связанных с ограничениями на толщину и дозу облучения. В общем случае для расчёта минимальных достижимых расстояний между элементами структур необходимо проводить расчёты плотности генерации дефектов по объёму подложки с учётом топологии отверстий в маске, материала рабочего слоя и подложки, энергии частиц и дозой зависимости изменения служебных свойств преобразуемого материала.

Сегодня максимальная достижимая плотность областей локального изменения химического состава и свойств, получаемых с использованием ионного облучения и метода СУА, определяется возможностями создания сверхплотных структур отверстий в резистных масках с помощью электронной литографии или наноимпринт-литографии. Наилучший, достигнутый к настоящему времени результат (рис. 16) составляет $153 \text{ Гбит дюйм}^{-2}$. 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.

8. Заключение

Исследования, проводившиеся коллективом авторов (см. [6, 9, 10, 22–24]) в последние годы, продемонстрировали большие возможности использования эффекта СУА в качестве метода и основы будущей технологии прямого параллельного создания функциональных наноструктур и наноэлементов различного назначения. Проведённые исследования показали, что физическая природа эффекта СУА имеет сложный характер. Несмотря на чисто механическую природу смещения удаляемых атомов в процессе взаимодействия ускоренных частиц с облучаемым веществом, их дальнейшая судьба определяется целой совокупностью процессов. Эти процессы

принципиально отличаются от физического (столкновительного) распыления атомов, что делает возможным не только осуществлять СУА на относительно большую глубину ($\sim 100 \text{ нм}$ и более), но и позволяет осуществлять его через промежуточные слои из других материалов. В большинстве случаев селективное удаление атомов после их смещения реализуется за счёт диффузии селективно удаляемых атомов к стокам, что предопределяет сильную температурную зависимость скорости изменения состава и свойств облучаемых материалов. Все эти особенности СУА делают возможными реализацию посредством облучения через маску параллельных (одновременных) процессов преобразования состава и свойств различных слоёв в многослойных тонкоплёночных материалах с самосовмещением элементов создаваемых структур в различных слоях.

Представленные в данной статье эксперименты выявили принципиальные различия в характере температурной зависимости радиационной повреждаемости одноатомных материалов (в том числе, твёрдых растворов), с одной стороны, и химических соединений, с другой. Полученные результаты свидетельствуют о том, что эффективность радиационной повреждаемости химических соединений, а также скорость селективного удаления из них атомов тем больше, чем меньше химическое сродство образующих их атомов. Эта закономерность, по-видимому, обусловлена тем, что снижение химического сродства атомов, образующих химическое соединение, уменьшает при прочих равных условиях вероятность аннигиляции селективно удаляемых атомов с вакансиями собственной атомной подсистемы.

Оценки и экспериментальные данные показывают, что возможности метода СУА при создании сверхплотных функциональных наноструктур различного назначения весьма многообещающие. Однако необходимы дальнейшие исследования по изучению физических характеристик СУА для эффективного использования этого метода в практических целях. В связи с появлением в ближайшей перспективе новых экспериментальных возможностей авторы предполагают провести экспериментальные измерения пороговых энергий смещения атомов в различных химических соединениях, в том числе, при разных температурах облучения. Именно эти экспериментальные данные могут прояснить взаимосвязь между пороговой энергией смещения атомов в химических соединениях и степенью их химического сродства, что необходимо для создания численных методов моделирования наблюдаемых эффектов. Кроме того, необходимо проведение прямых экспериментальных количественных исследований делокализации зоны СУА по отношению к геометрической границе, задаваемой маской, в зависимости от условий облучения (энергии ионов, дозы и температуры облучения). Эти исследования позволят обосновать предельное разрешение метода и предельные плотности паттернированных структур, которые можно достичь с помощью СУА.

Авторы выражают благодарность своим коллегам: Д.И. Долгому, А.Г. Домантовскому, Е.А. Кулешовой, К.И. Маслакову, Е.Д. Ольшанскому, В.Л. Столярову за участие и помощь в работе, осуществление ряда экспериментов, а также за ценное обсуждение результатов экспериментов.

Список литературы

1. Гурович Б А и др. УФН **171** 105 (2001) [Gurovich B A et al. *Phys. Usp.* **44** 95 (2001)]
2. Gurovich B A et al. *Microelectron. Eng.* **69** 358 (2003)
3. Гурович Б А, Домантовский А Г, Маслаков К И, Приходько К Е *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* (10) 67 (2004)
4. Gurovich B A et al., in *Nanostructured Magnetic Materials and Their Applications* (Eds В Aktas, L Tagirov, F Mikailov) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2004) p. 13
5. Гурович Б А, Домантовский А Г, Маслаков К И, Приходько К Е *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* (5) 25 (2008) [Gurovich B A, Domantovskii A G, Maslakov K I, Prikhod'ko K E *J.Surf. Invest. X-Ray, Synchr. Neutron. Tech.* **2** 352 (2008)]
6. Gurovich B et al. *Proc. SPIE* **6260** 626005 (2006)
7. Приходько К Е *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* (3) 3 36 (2002)
8. Ziegler J F, Biersack J P, Ziegler M D *The Stopping and Range of Ions in Matter* (Morrisville, NC: Lulu Press Co., 2008); <http://www.srim.org>
9. Гурович Б А и др. ФТП **38** 1074 (2004) [Gurovich B A et al. *Semiconductors* **38** 1036 (2004)]
10. Domantovskii A G, Gurovich B A, Maslakov K I *Crystallogr. Rep.* **51** (Suppl. 1) S196 (2006)
11. *International Technology RoadMap for Semiconductors. Process Integration, Devices and Structures* (2007) p. 6; http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/2007_Chapters/2007_PIDS.pdf
12. Kelly В Т *Irradiation Damage to Solids* (Oxford: Pergamon Press, 1966) [Келли Б *Радиационное повреждение твердых тел* (М.: Атомиздат, 1970)]
13. Джафаров Т Д *Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках* (М.: Энергоатомиздат, 1991)
14. Akasaka N et al., in *Effects of Radiation on Materials: 21st Symp.* (ASTM Special Technical Publ., Vol. 1447, Eds M L Grossbeck et al.) (West Conshohocken, PA: ASTM Intern., 2004) p. 516
15. Смирнов Л С *Физические процессы в облученных полупроводниках* (Новосибирск: Наука, 1977)
16. Maury F et al. *Radiat. Effects Defects Solids* **38** 53 (1978)
17. Gurovich B A Prikhodko K E *Radiat. Effects Defects Solids* **154** 39 (2001)
18. Приходько К Е, Гурович Б А *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и явлений в твердых телах* (4) 34 (2000)
19. Hren J J, Goldstein J I, Joy D C (Eds) *Introduction to Analytical Electron Microscopy* (New York: Plenum Press, 1979) [Грен Дж, Гольдштейн Дж И, Джой Д К (Ред.) *Основы аналитической электронной микроскопии* (М.: Металлургия, 1990)]
20. Barnard R S, Ph.D. Thesis (Cleveland, OH: Case Western Reserve Univ., 1977)
21. Pells G P, Phillips D C, UKAEA Res. Rep. AERE-R9138 (1978)
22. Gurovich B et al., in *Magnetic Nanostructures* (Springer Ser. in Materials Science, Vol. 94, Eds В Aktas, L Tagirov, F Mikailov) (Berlin: Springer, 2007) p. 47
23. Гурович Б А и др. *Нано- и микросистемная техника* (4) 2 (2007)
24. Гурович Б А и др. *Прикладная физика* (1) 44 (2008)

Physical mechanisms underlying the process of selective removal of atoms

B.A. Gurovich, K.E. Prikhodko

Russian Research Centre "Kurchatov Institute",
 pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation
 Tel. (7-499) 196-94 14, (7-499) 196-92 15
 Fax (7-499) 196-17 01
 E-mail: ba_gurovich@irtm.kiae.ru, kirill@irmrnt.kiae.ru

This paper reviews the current understanding of the selective removal of atoms (SRA), a technique which uses ion irradiation to controllably change the chemical composition and properties of multi-atoms materials. The main effects involved and the possible mechanisms that govern the process are discussed. It is shown that SRA holds great promise for manufacturing functional nanoelements.

PACS numbers: 79.20.Rf, **81.07.-b**, **81.16.-c**

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200902d.0179

Bibliography — 24 references

Received 16 July 2008, revised 7 October 2008

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (2) 179–195 (2009)*Physics – Uspekhi* **52** (2) (2009)