

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Дементьевой Марии Михайловны

«Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия для контроля локального изменения химического и фазового составов тонких пленок под действием низкоэнергетического ионного облучения», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики

Диссертационная работа Дементьевой М.М. посвящена изучению процессов радиационно-индуцированных диффузионных процессов, фазовых превращений и преобразований свойств под действием ионного облучения в тонких пленках различных соединений металлов (оксидов, нитридов). Эти нанообъекты исследованы с помощью комплекса методов аналитической просвечивающей электронной микроскопии.

Актуальность работы. Переход характерного размера объектов, исследуемых научным сообществом, к нанометровому диапазону, который произошел за последние десятилетия, выявил широкий спектр отличий нанообъектов от объемных материалов по химическим и физическим свойствам. Именно новые свойства, обусловленные размерными эффектами, и стали причиной интереса к исследованию и использованию нанообъектов различной размерности, в том числе тонких пленок. Барьером на пути использования тонкопленочных функциональных материалов являются технологические проблемы создания и интеграции функциональных элементов на подложках большого размера (пластинах диаметром более 300 мм). Совокупность методов радиационного преобразования структуры и свойств тонких пленок различных материалов является весьма перспективным решением данной проблемы, так как она совместима с полупроводниковыми технологиями, высокопроизводительна и позволяет эффективно преобразовывать структуру материалов на больших площадях за короткое время. Таким образом, цели и задачи, поставленные в диссертационной работе, несомненно актуальны.

Достоверность основных результатов и выводов, представленных в диссертации, подтверждается грамотным и продуманным использованием возможностей самого современного оборудования (электронно-ионный микроскоп Helios NanoLab 650, просвечивающий электронный микроскоп и Titan 80-300, оборудованный спектрометром энергетических потерь электронов Gatan GIF-2001), позволяющего напрямую изучать

атомную структуру, локальный элементный и фазовый состав в поперечном сечении пленок при воздействии низкоэнергетического ионного облучения. Можно уверенно констатировать адекватность использования методов тем сложным проблемам, решению которых посвящена диссертация и высокую достоверность полученных результатов.

Значимость. Результаты исследования распределения локальной структурной и химической неоднородности, полученные с помощью методов аналитической электронной микроскопии, могут быть использованы для создания новых функциональных наноразмерных слоев, моделирования процессов при их интеграции в изделия микроэлектроники и прогнозирования их свойств.

Материалы диссертации надежно **апробированы**: опубликованы в 26 работах, включая 8 статей, опубликованных в журналах из перечня ВАК, Web of Science и Scopus, и 18 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения, списка цитируемой литературы из 144 наименований, изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 62 рисунка и 5 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту и личный вклад автора.

В первой главе представлен литературный обзор, содержащий подробную информацию о физических принципах взаимодействия ионов с различной энергией и массой с веществом и современные методы модификации материалов ионными пучками.

Отдельная часть литобзора посвящена подробному рассмотрению технологии селективного изменения атомного состава (селективного удаления атомов (СУА), селективного замещения атомов (СЗА) и селективного атомного соединения (САС)) и свойств под действием низкоэнергетического ионного облучения с энергией в диапазоне 0.1-4 кэВ. Показано, что методы селективного распыления атомов мишени, разработанные в НИЦ КИ, позволяют контролировать состав и свойства облучаемых материалов, на основе которых изготавливаются функциональные наноэлементы с улучшенными рабочими характеристиками.

Кроме того, в литературном обзоре приведены расчетные данные, полученные при моделировании процессов селективного изменения атомного состава, такие как плотность распределения вакансий и имплантированных ионов, тормозная способность ионов, средняя длина свободного пробега ионов.

Согласно этим расчетам, установлено, что доза облучения набирается неравномерно по глубине мишени, то есть ход протекания радиационно-индуцированного изменения состава и свойств материалов должен иметь немонотонную зависимость с ярко выраженным максимумом в области максимальных повреждений на глубине, соответствующей длине проективного пробега ионов. В связи с этим, задача экспериментального подтверждения результатов моделирования о протекании процессов селективного изменения атомного состава тонких пленок по глубине мишени в реальных условиях видится особенно актуальной.

Во второй главе описаны параметры получения и соответствующая установка для напыления тонких пленок, конструктивные особенности которой позволяют контролируемо напылять ультратонкие пленки толщиной 4-5 нм, а также способы нанесения масок на поверхность пленок и формирование щелей для последующего ионного облучения. Описана установка ионного облучения и способы контроля основных параметров этого процесса.

Во второй части главы рассмотрен метод пробоподготовки с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП) для приготовления образцов в поперечном и планарных сечениях с целью их изучения в просвечивающем электронном микроскопе. Представлены методы просвечивающей электронной микроскопии, в том числе метод ВРЭМ, спектроскопии энергетических потерь электронов в режиме ПРЭМ и условия съемки спектров для получения достоверной качественной и количественной информации.

Отдельная часть посвящена разработанной автором методике экспериментального определения основных характеристик радиационно-стимулированной диффузии, что дает возможность делать заключение о механизмах протекания этого процесса в облучаемых пленках.

Новые результаты, полученные диссертантом, приведены в главах 3-5. В третьей главе методом ВРЭМ показана возможность формирования участков восстановленного ферромагнитного Co в окружении антиферромагнитной оксидной фазы CoO в матрице исходного предельного оксида Co₃O₄ под действием протонного облучения. Методом СХПЭЭ в режиме ПРЭМ экспериментально подтверждено, что механизм процесса восстановления оксида кобальта - радиационные смещения атомов, а характер концентрационных изменений полностью согласуется с данными, полученными из расчётной модели, представленными в литературном обзоре. При этом процесс СУА в тонких пленках Co₃O₄ сопровождается следующими фазовыми переходами: Co₃O₄

(кубической системы (Fd-3m) с параметрами ячейки $a=0.8084$ нм), CoO (кубической системы (F-43m) с параметрами ячейки $a=0.4544$ нм), Co (кубической системы (Fm-3m) с параметрами ячейки $a=0.3545$ нм). Определена зависимость скорости радиационно-индуцированного восстановления кобальта от температуры облучения путем определения минимальных доз при каждой температуре облучения, отвечающих восстановлению оксида Co_3O_4 до металлического Co на глубине, соответствующей зоне максимальных радиационных повреждений. Показано, что радиационно-стимулированная диффузия атомов кислорода в пленках Co_3O_4 протекает по межузельному механизму, о чем свидетельствует экспериментально установленное значение энергии активации процесса $E_a=0,25$ эВ.

При облучении протонными пучками с энергией 1 кэВ тонких пленок оксида меди обнаружен фазовый переход $CuO \rightarrow Cu_2O$. Также показано, что восстановление оксида меди до чистой металлической меди методом СУА, требует доз облучения больше, чем $1,4 \cdot 10^{18}$ Н+/см².

Методами ВРЭМ и СХПЭЭ в режиме ПРЭМ продемонстрирован немонотонный характер восстановления пленок WO_3 , что также полностью согласуется с расчетными данными литературного обзора. Показано, что при максимальной дозе облучения $11 \cdot 10^{18}$ см⁻² на глубине, соответствующей максимальной концентрации вакансий в кислородной подсистеме, происходит фазовый переход WO_3 (триклинной системы (P-1(2)) с параметрами ячейки $a=0.7309$ нм, $b=0.7522$ нм, $c=0.7678$ нм, $\alpha=88.81^\circ$, $\gamma=90.93^\circ$, $\beta=90.92^\circ$) \rightarrow W (кубической системы (Fm-3m) с параметрами ячейки $a=0.406$ нм).

В четвертой главе по данным ВРЭМ и СХПЭЭ в режиме ПРЭМ показано, что при смешанном облучении (H^+ , OH^+) тонких сверхпроводящих пленок NbN происходит селективное замещение атомов азота на атомы кислорода, сопровождающееся фазовыми переходами с образованием оксинитридов ниобия, характеризующихся металлическим типом проводимости при криогенных температурах. Кислородное облучение методом СЗА этих пленок позволяет контролируемым образом изменять толщину исходного слоя NbN и, как следствие, сверхпроводящие свойства за счет фазового перехода NbN/Nb₂O₅. Анализ области пика плазмонных потерь спектра СХПЭЭ позволил определить значения плотности свободных электронов на уровне Ферми и показать, что в процессе СЗА при различных дозах облучения ионами кислорода происходит изменение электрических свойств сверхпроводящих пленок NbN, сопровождающееся уменьшением плотности свободных электронов. Разработаны режимы облучения для создания функциональных устройств различного назначения, в том числе бесконтактного криогенного

переключателя, а также системы сопротивлений, интегрированных в сверхпроводящие нанопровода, для изучения их влияния на прямой и обратный переходы нанопровода.

В пятой главе для создания межслоевого диэлектрика Al_2O_3 в различных наноустройствах оптимизирован режим облучения пленки алюминия методом САС на основе изучения дозовой зависимости изменения ее химического состава по глубине, при этом показано, что энергия ионов кислорода должна быть ≤ 0.2 кэВ при дозе $2.6 \cdot 10^{18}$ см⁻² для достижения высоких диэлектрических свойств ($\rho \sim 10^{11}$ Ом·м).

Отмечу некоторые критические **замечания**, которые не носят принципиального характера.

1. На представленных изображениях с высоким разрешением (рис.3.2), где показаны нанокристаллы Со и его оксиды, непонятно взаимное расположение фаз, т.е. наличие СоО-прослойки между Со₃О₄ и Со.
2. На Фурье-изображениях некорректно указаны оси зон, например, [02-2], [00-4], [-200] на рис.3.2б, 3.15б и др.
3. В целом, результаты исследования методом ВРЭМ необходимо было представить более наглядно: дать более крупные планы анализируемых мест, Фурье изображений, масштабных меток и т.д. Представленный способ оформления материала затрудняет восприятие изложенных результатов.

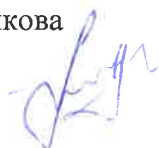
Данные замечания не влияют на высокую оценку диссертационной работы, которая написана ясным языком, грамотное и последовательное изложение материала производит, в целом, хорошее впечатление. Хочется отметить также огромный объем экспериментальной работы по пробоподготовке образцов поперечных срезов методом ФИП, выполненный автором.

Диссертация Дементьевой Марии Михайловны «Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия для контроля локального изменения химического и фазового составов тонких пленок под действием низкоэнергетического ионного облучения» является научно-квалификационной работой, представлена большим объемом важной и полезной информации, несомненно является актуальным законченным исследованием, содержит новые научные результаты и усовершенствованные способы их получения, которые имеют практическую ценность, удовлетворяет п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, а ее автор, Дементьева Мария Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-

математических наук по специальности 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики.

Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации, содержит поясняющие рисунки, таблицы и графики, наглядно представляющие основные результаты и выводы работы. Основные результаты диссертационной работы своевременно опубликованы.

Доктор физико-математических наук, профессор
(специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния),
в.н.с. лаборатории электронной микроскопии
Института кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
25.09.2019

 Ольга Михайловна Жигалина

Служебный телефон: (499)135-00-10,
e-mail: zhigal@ns.crys.ras.ru
адрес организации: 199333 Москва, Ленинский проспект, 59

Подпись Жигалиной О.М. заверяю:
Ученый секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

к.ф.-м.н.

Дадинова Л.А.

