15

Изменение атомного состава материалов под действием высокоэнергетического электронного облучения в колонне электронного микроскопа

© К.Е. Приходько,[1,2] М.М. Дементьева[1]

[1] Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия
[2] Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,
115409 Москва, Россия
e-mail: prihodko_ke@nrcki.ru

Поступило в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 30 апреля 2025 г.
Принято к публикации 30 апреля 2025 г.

Изучено влияние высокоэнергетического электронного облучения (200 keV) *in situ* в колонне просвечивающего электронного микроскопа на образцы поликристаллических пленок оксида висмута BiO_2 и оксида меди CuO, а также на тонкие образцы дисульфида тантала TaS_2. Установлено, что воздействие электронов пучка вызывает преимущественные смещения легких атомов из узлов кристаллической решетки (для которых переданная энергия E_t превышает пороговую энергию смещения E_d) в направлении первоначального движения электронов, что обусловливает последовательное удаление их объема образца и инициирует образование фаз с пониженным содержанием легких атомов. В образцах BiO_2 происходило фазовое превращение в оксид висмута Bi_2O_3, первые признаки которого проявляются при флюенсе $1.5 \cdot 10^{23}$ e/cm^2, а с ростом флюенса облучения до $3.5 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 данное превращение распространяется вглубь образца. При облучении образцов CuO до флюенса $0.55 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 образуется оксид меди состава Cu_2O, а при флюенсе $3.3 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 — металлическая медь. Фазовые превращения в TaS_2 протекают при флюенсе облучения $1.74 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 с образованием TaS. Разработана модель протекания процесса удаления легких атомов из образца под действием электронного облучения. В рамках разработанной модели получены величины пороговой энергии смещения атомов кислорода 31.3 eV в BiO_2, 21.5 eV в CuO, а также для атомов серы 15.2 eV в TaS_2.

Ключевые слова: фазовые превращения, флюенс, электронно-микроскопические исследования, облучение электронами, облучение электронами в электронном микроскопе, пороговая энергия смещения атома из узла кристаллической решетки, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), микроскопия с атомным разрешением.

DOI: 10.61011/JTF.2025.10.61347.89-25

Введение

При проведении микроструктурных исследований аналитическими методами просвечивающей электронной микроскопии релятивистские электроны используются для получения полезной информации о структуре и фазовом составе исследуемых образцов. Однако эти электроны, обладая энергиями в диапазоне 100–300 keV, создают в образце дефекты различного типа, что может приводить к изменениям как структуры, так и атомного состава исследуемых материалов. Принято классифицировать радиационные повреждения, создаваемые электронами пучка, по характеру их возникновения в результате упругого или неупругого рассеяния падающих электронов [1].

К упругим процессам рассеяния относят взаимодействие электронов пучка с атомными ядрами в частично экранированном кулоновском поле. Следствием упругого взаимодействия электронов пучка с электронными оболочками атомов является формирование: дифракционного контраста на изображениях в параллельном пучке (ПЭМ), дифракции электронов; темнопольных изображений в просвечивающем растровом режиме (ПРЭМ), в том числе и с атомным разрешением, за счет Z-контраста [2].

Поскольку в результате упругого рассеяния падающего электрона на ядре изменяется направление его движения, в этом процессе ядру всегда передается часть энергии падающего электрона. Величина переданной ядру энергии T зависит от угла рассеяния электрона в системе центра масс θ:

$$T = T_{\max} \sin^2(\theta/2), \tag{1}$$

а также от значения максимальной передаваемой энергии $T_{\max}$, которую падающий электрон способен передать ядру. Максимальная передаваемая энергия $T_{\max}$ главным образом зависит от массы ядра, а также с учетом релятивистских поправок от энергии электрона E_{kin}:

$$T_{\max} = \frac{2E_{kin}}{mc^2}\,(E_{kin} + 2m_e c^2), \tag{2}$$

где m — масса ядра, m_e — масса покоя электрона [1].

Из (1) следует, что максимальная энергия передается ядру при рассеянии падающего электрона „назад“, т.е. при $\theta = \pi$. Оценка величины $T_{\max}$ по соотношению (2) показывает, что для легких ядер она может составлять от десяти до нескольких десятков электрон-вольт, что может быть больше величины пороговой энергии смещения атома из узла кристаллической решетки E_d как для атомов в объеме материала, так и тем более для атомов в приповерхностной области, которая из-за малой толщины образца, характерной для исследований в просвечивающем режиме, может составлять значимую долю от всех атомов в облучаемом объеме материала. Если выполняется условие $T > E_d$, атом выбивается из узла решетки и образуется пара Френкеля.

С точки зрения проведения электронно-микроскопических исследований, негативными последствиями такого дефектообразования при определенных условиях могут быть: электростатическая зарядка поверхности образца, нарушение кристаллической структуры, а также электронно-индуцированное распыление атомов с поверхности образца [1,3]. Однако, как будет показано ниже в настоящей работе, контролируемое направленное смещение легких атомов вдоль направления первоначального движения электронов позволяет целенаправленно изменять концентрацию легких атомов в облучаемом объеме, что сопровождается изменением физических свойств и открывает возможность формирования композиционных структур для устройств различного назначения.

Неупругое рассеяние электронов пучка представляет собой кулоновское взаимодействие падающих электронов с электронами, окружающими ядра атомов исследуемого образца, а также неупругое рассеяние при взаимодействии с ядром приводит к образованию тормозного излучения. Результатом неупругого рассеяния, сопровождающегося выбиванием атомного электрона, являются следующие процессы: испускание характеристического рентгеновского кванта (основа элементного ЭДС анализа); потери энергии падающих электронов (основа химического анализа методом СХПЭЭ); другие процессы — испускание вторичных электронов, фотоэмиссия и т.п. Но неупругие рассеяния также могут приводить к образованию атомных повреждений в виде протекания процесса радиолиза, в основном характерном для диэлектриков, ионных кристаллов и т.п., например, в результате радиолиза происходит разрушение химических связей полимеров или галогенидов. Возможен нагрев образца за счет фононного возбуждения, которое является основным источником повреждения полимеров и биологических тканей; также электронное возбуждение вызывает загрязнение поверхности углеводородами (активно диффундирующими по поверхности в зону облучения), которое затемняет и искажает ПЭМ изображение [4,5].

Изучение радиационных повреждений в различных материалах, в том числе оксидах металлов с различной степенью окисления под действием электронного облучения с энергией электронов более 100 keV подробно рассмотрено в обзоре [6]. Установлено, что радиационное повреждение оксидов металлов зависит от ряда параметров таких, как ускоряющее напряжение микроскопа, плотность тока, размер пучка, кристаллографическая ориентация образца, метод приготовления образца для ПЭМ, а также от толщины исследуемого образца. В обзоре представлены теоретические расчеты и подтверждающие их экспериментальные данные, объясняющие природу явлений радиационного повреждения оксидов металлов с точки зрения так называемого механизма повреждения под действием наведенного электрического поля (англ. DIEF — damage by induced electric field). В таком подходе в образце создается наведенное электрическое поле за счет положительных зарядов, которые образуются в результате возбуждения и ионизации при облучении электронами высоких энергий.

Определяющим параметром для возможности реализации механизма DIEF является величина времени релаксации возбужденного состояния атома после выбивания внутреннего электрона. Если это время велико, то существенные кулоновские силы, возникающие из-за формирования заряженного атома, успевают сместить его из равновесного положения в решетке с образованием точечного дефекта. Качественно величина времени релаксации зависит от электропроводности материала. Например, для хороших проводников релаксация проходит настолько быстро, что механизм DIEF для них не реализуется.

В работе [7] на примере систем рутила TiO_2 и NiO проведено сравнение механизмов радиационного повреждения, с точки зрения протекания их на поверхности и в объеме материала. Установлено, что для системы TiO_2 характерно протекание поверхностного ионизационного повреждения в виде десорбции, вызванной электронными переходами (англ. DIET — desorption induced by electronic transitions) вне зависимости от энергии падающих электронов. Для системы NiO такого механизма не наблюдается, напротив NiO окисляется до Ni_3O_4, взаимодействуя с кислородом из вакуума в колонне электронного микроскопа.

Дозовая зависимость и пороговый характер восстановления оксидов металлов под действием электронного облучения был рассмотрен в работе [8]. В том числе показано, что для металлов с высокой химической активностью этот процесс обратим. На примере оксида CeO_2 было показано, что при превышении порогового значения мощности дозы образуются кислородные вакансии, что сопровождается изменением степени окисления ионов Ce. Кислород, присутствующий в остаточных парах в вакуумной колонне микроскопа, окисляет образец и восстанавливает повреждения, полученные под действием электронного облучения, делая этот процесс обратимым. Таким образом, повреждения накапливаются только в том случае, если скорость восстановления ниже, чем скорость повреждения материала [8–10].

В работе [11] исследовали влияние высокоэнергетического электронного облучения (150 keV) в колонне ПЭМ на структуру и химический состав фторидов щелочноземельных металлов CaF_2, SrF_2 и BaF_2. Установлено, что фториды металлов сильно чувствительны к электронному облучению, в результате которого атомы фтора выбиваются из узлов кристаллической решетки. При этом авторы считают, что основным механизмом образования радиационных дефектов в исследованных фторидах являются электронные возбуждения, производимые падающими электронами пучка.

В настоящей работе мы рассматриваем в качестве основного механизма образования радиационных повреждений — прямое выбивание атомов из узлов решетки за счет упругого рассеяния электронов пучка на ядрах с передачей им энергии T больше, чем пороговая энергия смещения атома из узла кристаллической решетки E_d в направлении движения электронов пучка. Мотивация для рассмотрения такого механизма заключается в том, что он открывает возможность контролируемым образом удалять легкие атомы из объема вещества и соответственно направленным образом преобразовывать состав и свойства облучаемого материала. Вероятность таких взаимодействий электронов с атомами вещества определяется сечениями сечениями рассеяния для данного процесса. Другие механизмы, связанные с электронными возбуждениями, мы не рассматриваем, поскольку исследованные в настоящей работе вещества характеризуются хорошей электропроводностью, что обеспечивает быструю релаксацию возбужденных электронных состояний и локальная ионизация не успевает вызвать смещения атомов за счет эффекта зарядки. Оценки вероятностей повреждений за счет эффектов зарядки в зависимости времени жизни возбужденных электронных состояний приводятся в работе [12], что обосновывает невостребованность механизма зарядки для проводящих материалов.

Полное сечение рассеяния релятивистского электрона на атоме с передаваемыми энергиями от T до $T_{\max}$, согласно Мак-Кинли и Фешбаху [13], равно

$$\sigma(T) = \frac{2.49 \cdot 10^{-25} Z^2}{\beta^4 \gamma^2} \left\{ \frac{T_{\max}}{T} - 1 - \beta^2 \ln\left(\frac{T_{\max}}{T}\right) + \pi\alpha\beta \left[2\left\{ \sqrt{\frac{T_{\max}}{T}} - 1 \right\} - \ln\left(\frac{T_{\max}}{T}\right) \right] \right\}, \quad (3)$$

где

$$\gamma = \frac{E_{kin}}{m_e c^2} + 1; \quad \beta = \sqrt{1 - \frac{1}{\gamma^2}}; \quad \alpha = \frac{z}{137}.$$

Для вычисления полного сечения процессов с передаваемыми энергиями выше пороговой энергии смещения — сечения смещения атомов в выражение (3) необходимо подставить пороговую энергию смещения атома из узла кристаллической решетки:

$$\sigma_d = \sigma(E_d). \quad (4)$$

Выражение (4) отражает вероятность выбивания атома из узла кристаллической решетки в результате рассеяния релятивистских электронов пучка на кулоновском поле ядра и такие смещения происходят всегда вне зависимости от возможности реализации других механизмов образования смещенных атомов (возбуждение электронной подсистемы и пр.).

Скорость выбивания атомов из узлов кристаллической решетки по данному механизму рассчитывается как произведение полного сечения смещения на плотность потока (j) электронов в пучке: $j\sigma_d$.

Величина сечения (4) зависит от энергии электронов, атомного номера смещаемого атома, а также от пороговой энергии смещения. Для легких атомов (C, O, S и т. п.) энергии электронов 200 keV и типичных энергиях смещения (~ 20 eV) значение сечения (4) составляет от нескольких единиц до нескольких десятков barn. С учетом весьма значительной величины плотности потока электронов в пучке реализуется значимая скорость набора повреждающей дозы при проведении электронного облучения в колонне электронного микроскопа за приемлемые с практической точки зрения времена. Пусть $\sigma_d \sim 10$ barn, тогда для типичного значения $j \sim 10^{20}$ e/(cm^2·s) скорость образования дефектов составляет $\sim 10^{-3}$ смещений на атом (dpa) в секунду соответственно доза облучения в 1 dpa достигается при времени облучения ~ 16.6 min. Согласно терминологии, принятой в радиационной физике твердого тела, здесь и далее будем называть дозой облучения среднее число смещений, приходящихся на один легкий атом.

Радиационно-индуцированное преобразование свойств твердых тел под действием облучения, обусловленное изменением атомного состава материала, требует осуществления преимущественного удаления из объема атомов определенного сорта. В этом процессе важно обеспечить как селективное смещение атомов [14,15] (данный комплекс методов селективного изменения атомного состава материалов разработан, в первую очередь, для ионного облучения), так и добиться того, чтобы эти атомы удалялись преимущественно в каком-то выделенном направлении или из облучаемого объема, в противном случае сложно ожидать изменения фазового состава материала даже в той ситуации, когда имеет место смещение атомов только одного сорта.

При электронном облучении в большей степени реализуется направленность смещений атомов, поскольку выбитый атом получает импульс вдоль направления первоначального движения электрона из-за большой разности в массах электрона и смещаемого атома. Так, например, в работе [16] было продемонстрировано, что воздействие облучения электронами с энергией 200 keV в колонне электронного микроскопа на пленку из двухатомного соединения вызывает фазовый переход (с промежуточным аморфным состоянием вещества), обусловленный удалением легких атомов из материала пленки под действием электронного облучения.

Итак, использование просвечивающей электронной микроскопии позволяет одновременно производить такие направленные смещения атомов при воздействии высокоэнергетических электронов и изучать изменение структуры и фазового состояния материалов.

Таким образом, облучение материалов *in situ* в электронном микроскопе предоставляет широкие возможности изучения как селективности, так и направленности атомных смещений в ходе облучения. Во-первых, варьированием энергии моноэнергитичного пучка можно достаточно точно контролировать максимальную передаваемую энергию, добиваясь селективности образования дефектов для различных атомов. Во-вторых, в связи с малой массой электрона и принципиально невысокими превышениями максимально передаваемой энергии над пороговой, смещающие взаимодействия электронов с ядрами имеют место в узком интервале углов рассеяния, а это означает, что первично выбитый атом (ПВА) получает импульс также в узком угловом интервале, т. е. имеет место направленность смещения ПВА.

Поскольку ПВА получает энергию, лишь незначительно превышающую пороговую, большая ее часть расходуется для его выхода за пределы объема спонтанной рекомбинации. Остаток энергии составляет от нескольких единиц до нескольких десятков электрон-вольт, что недостаточно для сколько-нибудь существенных дальнейших перемещений в решетке. Поэтому можно считать, что ПВА перемещается на расстояние, равное радиусу сферы спонтанной рекомбинации в направлении полученного импульса.

Поскольку длины свободного пробега используемых электронов много больше толщины образца на просвечиваемых участках, атомы смещаются по одному и равномерно по объему материала. В результате длительного облучения происходит уменьшение концентрации смещаемых атомов за счет постепенного перемещения вдоль пучка, с последующим выходом за пределы образца на задней его поверхности. Уменьшение концентрации атомов в твердом теле инициирует протекание как структурных, так и фазовых превращений. Экспериментальное определение условий протекания фазовых переходов, обусловленных изменением атомного состава материалов в результате воздействия электронного облучения, позволяет изучить процесс направленных смещений атомов.

1. Экспериментальная часть

1.1. Образцы

В настоящей работе в качестве объектов исследования были использованы следующие материалы.

1. Оксид висмута BiO_2, напыленный в виде тонкой пленки толщиной 20 nm при комнатной температуре на каменную соль, покрытую тонким слоем аморфного алмазоподобного углерода. Пленки аморфного углерода и BiO_2 напылялись последовательно на свежий скол монокристалла NaCl методом катодного распыления при комнатной температуре подложки [17]. Оксид висмута состоит из тяжелых атомов металла, для них максимальная передаваемая энергия для электронов мала ($T_{\max} \sim 2.5$ eV), а также из легких атомов кислорода, которым электроны могут передавать энергии, превышающие пороговые энергии смещения для атомов кислорода E_d ($T_{\max} \sim 32$ eV).

2. Оксид меди CuO, также напыленный в виде тонкой пленки толщиной 20 nm на каменную соль, покрытую тонким слоем аморфного углерода методом катодного распыления при комнатной температуре подложки [17].

3. Тонкий поперечный срез, вырезанный из кристалла TaS_2 с использованием установки со сфокусированным ионным пучком (ФИП).

Образцы оксидов висмута (1) и меди (2) после напыления были помещены на стандартные медные объектные сетки для ПЭМ исследований после растворения каменной соли.

Облучение проводилось *in situ* в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Для облучения использовались электронные микроскопы „TEMSCAN-200CX“ (Jeol) с термокатодом из W и „Titan 80-300ST“ (FEI) с катодом Шоттки. Облучение проводилось при комнатной температуре. Энергия электронов составляла 200 keV.

Плотность электронного тока (j) определялась как отношение величины тока (I) к видимой площади пучка минимального размера в ПЭМ режиме ($S_{\min}$): $j = I/S_{\min}$.

Ток пучка на микроскопе „TEMSCAN-200CX“ измерялся с помощью цилиндра Фарадея, а в микроскопе „Titan 80-300ST“ — с помощью показаний встроенного датчика электронного тока через флуоресцентный экран. Полученное значение плотности электронного тока пучка на микроскопе „TEMSCAN-200CX“ составило $0.81 \cdot 10^{20}$ e/(cm^2·s), а на микроскопе „Titan 80-300ST“ — $2.9 \cdot 10^{20}$ e/(cm^2·s).

Поскольку эксперименты по *in situ* облучению в электронном микроскопе занимают длительное время, важно контролировать идентичность области облучения, компенсируя влияния дрейфа образца. Для этой цели на изображении облучаемого участка образца в режиме ПЭМ выбирается некоторая характерная реперная точка, например, дефект пленки и т. п. Облучаемая область в начале эксперимента позиционировалась относительно положения реперной точки и поддерживалась в таком положении в течение всего эксперимента по облучению путем визуального контроля на флуоресцентном экране микроскопа с необходимой ручной коррекцией дрейфа с помощью регулировки горизонтального перемещения держателя образца. Эксперимент по облучению проводился при минимальном размере пучка в режиме ПЭМ.

Состояние облучаемого участка образца фиксировалось как по картине микродифракции, так и по картинам преобразования Фурье от электронно-микроскопических

изображений с высоким разрешением, а также в результате анализа спектров энергетических потерь электронов, прошедших через образец.

Спектроскопия энергетических потерь электронов проводилась на просвечивающем электронном микроскопе „Titan 80-300ST“ без корректора сферических аберраций, оснащенного спектрометром энергетических потерь электронов с параллельным детектированием фирмы Gatan „GIF-2001“. Съемка спектров потерь энергии электронов производилась в режиме ПРЭМ (микроскоп при съемке работал в режиме дифракции). Были использованы следующие параметры съемки для эффективной регистрации спектров: угол сходимости электронного пучка $\alpha = 10\,\mathrm{mrad}$ при этом размер зонда составляет $d_t = 0.14\,\mathrm{nm}$, входная апертура спектрометра 3 mm, длина камеры 60 mm, приемный угол спектрометра β составил 14.82 mrad. Количественный анализ проводился по стандартной методике по всей глубине пленок методом относительных концентраций.

2. Результаты и обсуждение

Электронно-микроскопические исследования показали, что в процессе облучения происходят ряд последовательных твердотельных фазовых превращений исходного оксида висмута BiO_2 сначала в оксид висмута Bi_2O_3, а затем при более длительном облучении в металлический висмут (Bi).

На рис. 1 показаны электронно-микроскопические фотографии микроструктуры облучаемого участка образца, где видны области исходного оксида *A*, и область *B*, где образовался оксид с пониженным содержанием кислорода Bi_2O_3 в результате облучения до дозы $1.5 \cdot 10^{23}\,\mathrm{e/cm^2}$. Как следует из рис. 1, *a*, оксид Bi_2O_3 характеризуется более крупным размером зерна. На рис. 1, *b* показано темнопольное электронно-микроскопическое изображение, снятое с установкой объективной диафрагмы в области появившихся новых рефлексов между второй и третьей поликристаллическими линиями исходного оксида BiO_2 (рис. 1, *c*, пунктиром обозначено положение объективной диафрагмы), на котором отчетливо видно увеличение размера зерна в модифицированном оксиде в десять и более раз. Следует отметить, что, поскольку кристаллические рефлексы модифицированного и исходного оксида лежат близко друг от друга на электронограмме, не удается их полностью разделить в связи с фиксированным размером объективной диафрагмы, поэтому некоторые зерна BiO_2 видны в темном поле совместно с зернами Bi_2O_3. Крупный размер зерна модифицированного оксида висмута Bi_2O_3 проявляется в том, что на электронограмме появляются единичные рефлексы от зерен образовавшейся фазы между поликристаллическими линиями исходного оксида BiO_2.

Видимые в микроскопе изменения микроструктуры, обусловленные протеканием фазовых превращений под действием облучения, пример которых показан на рис. 1,

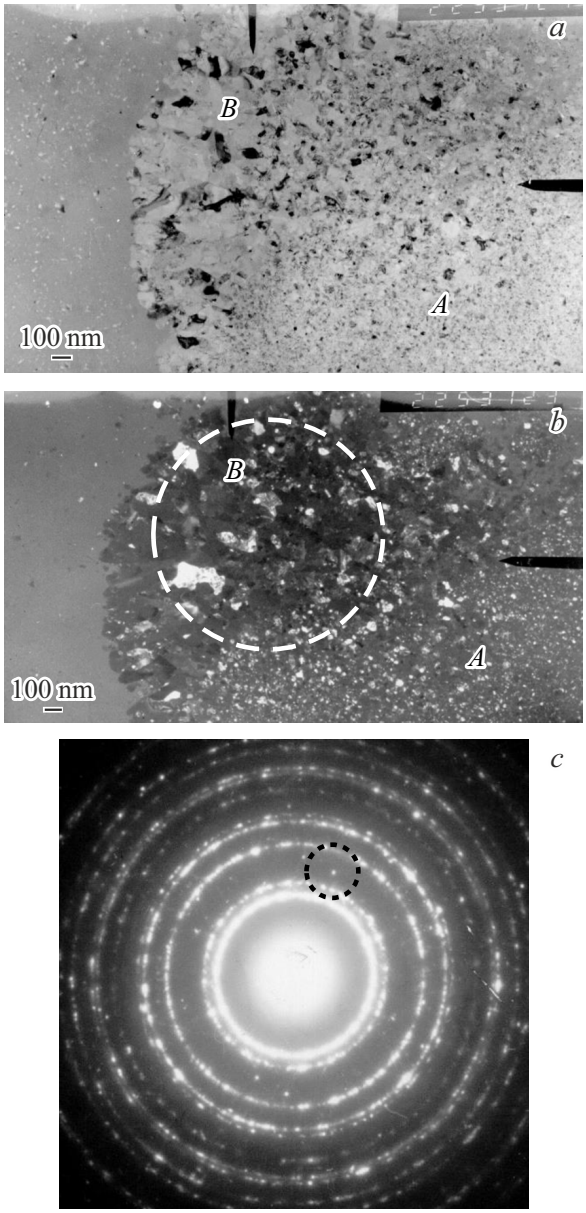

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения необлученной области BiO_2 (*A*) и облученной до флюенса электронов $1.5 \cdot 10^{23}\,\mathrm{e/cm^2}$ области Bi_2O_3 (*B*): *a* — светлое поле; *b* — темное поле; *c* — картина микродифракции электронов от модифицированного оксида Bi_2O_3 для флюенса электронов $1.5 \cdot 10^{23}\,\mathrm{e/cm^2}$ (пунктиром обозначено положение объективной диафрагмы при съемке темнопольного изображения (*b*)).

были экспериментально подтверждены путем прецизионного анализа диаметров дифракционных колец на электронограммах (рис. 2), выполненных на фотопленке с использованием оптического компаратора, обеспечивающего точность измерения расстояния вдоль прямой $\sim 0.01\,\mathrm{mm}$ при характерном диаметре первого дифракционного кольца $\sim 8.68\,\mathrm{mm}$. Поэтому все полученные результаты по протеканию фазовых превращений в настоящей работе основываются на анализе электроно-

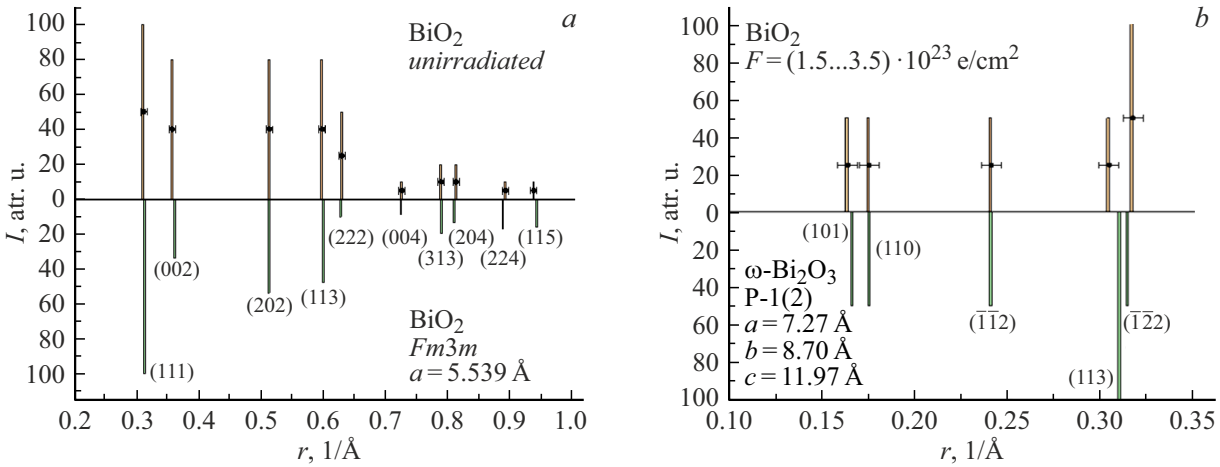

Рис. 2. Схемы линий на картинах микродифракции электронов: *a* — от исходного оксида висмута (верх) и от BiO_2 (низ); *b* — от модифицированного оксида висмута (флюенс электронов $(1.5-3.5) \cdot 10^{23}$ e/cm^2) (верх) и от Bi_2O_3 (низ).

грамм или картин преобразований Фурье от изображений с прямым атомным разрешением.

На рис. 2, *a* в верхней части показана диаграмма измерений положения поликристаллических линий (на оси абсцисс отложено расстояние от центра электронограммы) исходного оксида висмута, а в нижней части рис. 2, *a* — литературные данные [18] по расположению поликристаллических дифракционных линий для оксида висмута BiO_2 кубической сингонии (Fm3m) с параметром решетки $a = 5.539$ Å с указанием индексов линий. На основании данных измерений мы делаем вывод о том, что в наших экспериментах исходная фаза соответствует BiO_2 кубической сингонии.

На рис. 2, *b* в верхней части показана диаграмма измерений положения поликристаллических BiO_2, облученного до флюенса $3.5 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 в области обратного пространства с расстояниями до центра меньшими, чем радиус первого кольца для исходного BiO_2, а в нижней части рис. 2, *b* — литературные данные [19] по расположению поликристаллических дифракционных линий для оксида висмута Bi_2O_3 триклинной сингонии P-1(2) с параметрами решетки $a = 7.270$ Å, $b = 8.694$ Å, $c = 11.97$ Å, $\alpha = 87.713°$, $\beta = 93.227°$, $\gamma = 86.653°$, с указанием индексов линий. На основании данных измерений мы делаем вывод о том, что образующаяся под действием облучения фаза оксида висмута соответствует Bi_2O_3 триклинной сингонии.

Далее приводим сводные результаты по электронному облучению BiO_2:

• при флюенсе электронов $1.5 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 на электронограммах проявляются первые признаки (рефлексы) образования промежуточного оксида висмута Bi_2O_3 с пониженным (60 at.%) по сравнению с исходным (66 at.%) содержанием кислорода. Флюенс электронов (F) определялся путем перемножения времени облучения на плотность потока электронов в пучке: $F = j \cdot t$;

• дальнейшее облучение электронами в диапазоне доз $(1.5-3.5) \cdot 10^{23}$ e/cm^2 инициирует дальнейшее удаление атомов кислорода из объема образца, что сопровождается усилением дифракционных рефлексов от модифицированного оксида висмута Bi_2O_3 и свидетельствует о распространении процесса образования Bi_2O_3 на большие глубины образца.

Сходным образом протекает процесс облучения тонкой пленки исходного оксида меди, который по данным расшифровки картин микродифракции (рис. 3, *a*) был идентифицирован как поликристаллический CuO моноклинной сингонии с параметрами решетки $a = 4.685$ Å, $b = 3.426$ Å, $c = 5.130$ Å, $\beta = 99.55°$ [20]. В верхней части рис. 3, *a* приведены положения дифракционных линий от исходного образца, а в нижней — литературные данные по положению линий в оксиде CuO [20].

После облучения электронами до флюенса $F_1 = 0.55 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 картина электронной дифракции изменяется и соответствует оксиду меди Cu_2O. Это следует из сравнения положения дифракционных линий на электронограмме от облученного образца и литературных данных по положению линий от Cu_2O кубической сингонии Pn3m с параметром решетки $a = 4.27$ Å (рис. 3, *b*) [21].

Дальнейшее облучение до флюенса $F_2 = 2.75 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 вызывает уменьшение параметра решетки Cu_2O (увеличением радиуса дифракционных линий), что обусловлено удалением атомов кислорода из модифицированного оксида при сохранении фазы Cu_2O — об этом свидетельствует смещение линий в область больших радиусов (линии для флюенса F_2 на рис. 3, *b*).

Увеличение флюенса до значения $3.3 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 приводит к образованию металлической меди, о чем свидетельствует соответствие экспериментальных дифракционных линий (рис. 3, *c* верхняя половина) с линиями металлической меди кубической сингонии Fm3m

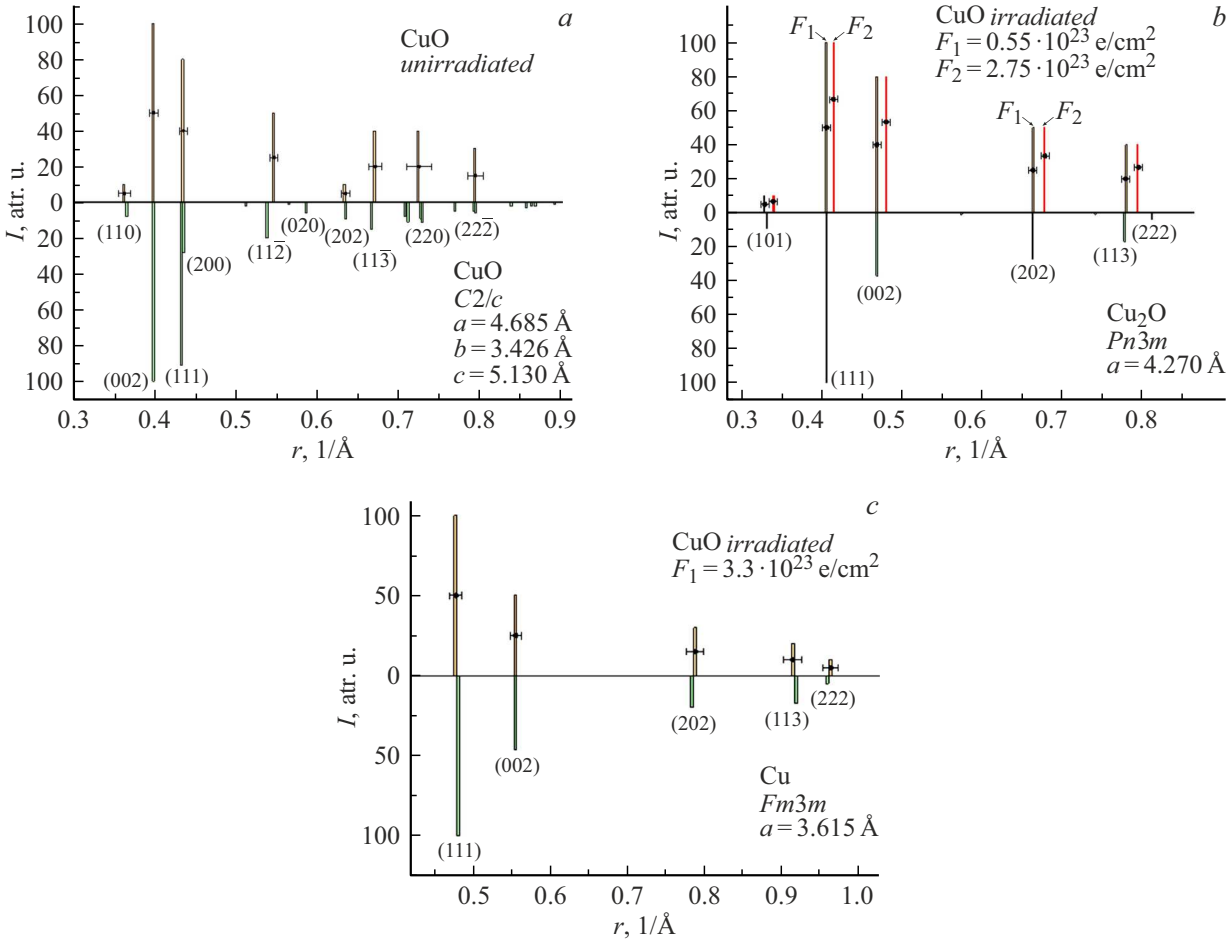

Рис. 3. Схемы линий на картинах микродифракции электронов: *a* — от исходного оксида меди (верх) и от CuO (низ); *b* — от модифицированного оксида меди после облучения до флюенса $F_1 = 0.55 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 и до флюенса $F_2 = 2.75 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 (верх) и от Cu_2O (низ); *c* — от облученного оксида до флюенса $3.3 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 (верх) и от металлической меди (низ).

с параметром решетки $a = 3.615$ Å (рис. 3, *c* нижняя половина) [22].

Далее приводим сводные результаты по электронному облучению CuO:

• при флюенсе электронов $0.55 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 происходит образование промежуточного оксида меди Cu_2O с пониженным (33 at.%) по сравнению с исходным (50 at.%) содержанием кислорода;

• дальнейшее облучение электронами в диапазоне флюенсов $(0.55-2.75) \cdot 10^{23}$ e/cm^2 инициирует удаление атомов кислорода, что сопровождается уменьшением параметра решетки Cu_2O;

• достижение флюенса $3.3 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 инициирует образование металлической меди (Cu).

Электронное облучение поликристаллического TaS_2 также приводит к удалению легкого атома серы из кристалла за счет последовательных смещений вдоль направления движения электронов пучка. На рис. 4, *a* представлены ПЭМ изображения исходных зерен сульфида тантала, а картина преобразования Фурье, по которой они были идентифицированы как фаза TaS_2 гексагональной сингонии P3m1 с параметрами решетки $a = 3.385$ Å, $c = 5.9$ Å [23].

После облучения электронами до флюенса $\sim 1.74 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 происходит фазовый переход исходного TaS_2 (атомное содержание серы 66 at.%) (рис. 4, *a*) с образованием сульфида тантала с пониженным содержанием серы TaS (атомное содержание серы 50 at.%) (рис. 4, *b*) гексагональной сингонии P6m2 с параметрами решетки $a = 3.27$ Å, $c = 3.125$ Å. Образование новой фазы сульфида тантала TaS также подтверждается обработкой данных, полученных по спектрам энергетических потерь электронов (рис. 5, *a*) от исходной *1* и облученной области материала *2*. На рис. 5, *b, c* показаны результаты обработки спектров потерь энергии электронов для определения атомных концентраций Ta и S для серии точек.

2.1. Модель протекания процесса удаления атомов под действием электронного облучения

Пусть при каждом смещении легкий атом в результате смещения эффективно перемещается на некоторое

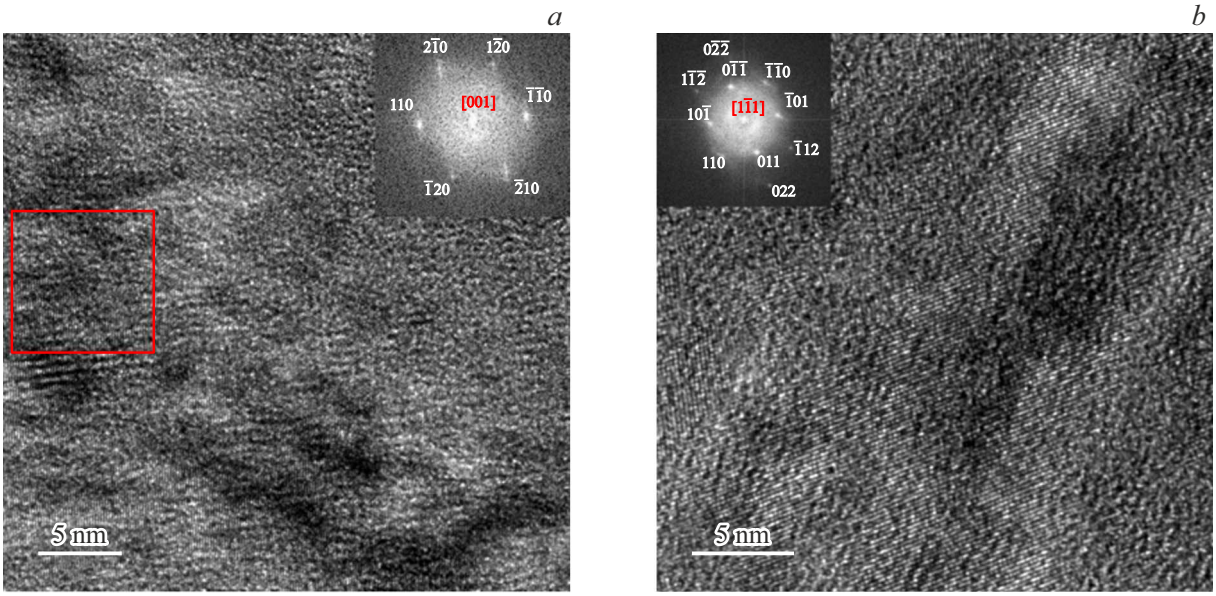

Рис. 4. *a* — ПЭМ изображение исходного TaS_2, вставка — картина преобразования Фурье от изображения TaS_2; *b* — ПЭМ изображение TaS, образовавшегося после облучения до флюенса электронов $1.74 \cdot 10^{23}$ e/cm^2, вставка — картина преобразования Фурье от изображения TaS.

расстояние L вдоль направления электронного пучка. Допустим, что это среднее расстояние не зависит от величины переданной ПВА энергии, а также от локального состава материала мишени. Первое допущение может считаться вполне приемлемым, поскольку при небольших превышениях максимальной передаваемой энергии над пороговой энергией смещения E_d, остаток энергии ПВА после удаления за пределы объема спонтанной рекомбинации (несколько электрон-вольт), не может приводить к значимым перемещениям ПВА в решетке. Второе допущение, по-видимому, также достаточно точно описывает ситуацию в рассматриваемом случае, поскольку общее изменение атомного состава в результате облучения, по крайней мере на начальном этапе, невелико.

При равномерном смещении атомов по объему образца уменьшение концентрации легких атомов начинается со стороны поверхности, на которую падает электронный пучок. Это происходит потому, что любой другой элемент объема в глубине образца или вблизи задней поверхности получает в единицу времени ровно такое же количество легких атомов из объема, расположенного от него на расстоянии L ближе к передней поверхности образца, какое он сам теряет за счет атомных смещений под действием облучения.

Изменение концентрации $n(x, t)$ смещаемых атомов на расстоянии x от поверхности за промежуток времени dt равно:

$$dn(x, t) = j\sigma_d n(x - L, t)dt - j\sigma_d n(x, t)dt, \qquad (5)$$

где второй член описывает убыль концентрации атомов за счет смещений в слое с координатой x, а первый — соответствующее увеличение концентрации за счет смещений в слое с координатой $x-L$.

Разобьем образец на слои толщиной L параллельно поверхности. Тогда для самого близкого к поверхности слоя, назовем его нулевым слоем, первый член разности в выражении (5) будет равен нулю, поскольку в этот слой не поступают выбитые атомы из предыдущего слоя. Уравнение (5) становится однородным и имеет простое экспоненциальное решение:

$$n_0(t) = N_0 e^{-j\sigma_d t} = N_0 e^{-\lambda t}, \qquad (6)$$

где скорость генерации дефектов обозначена $\lambda = j\sigma_d$, нижний индекс $n(t)$ обозначает номер слоя, а N_0 — начальная концентрация легких атомов в образце.

Для следующего (первого) слоя уменьшаемое в выражении (5) не равно нулю, и значение концентрации $n(x-L, t)$ соответствует концентрации атомов в нулевом слое (6). Уравнение для концентрации в первом слое становится неоднородным:

$$\frac{dn_1(t)}{dt} + \lambda n_1(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t}. \qquad (7)$$

Уравнение Бернулли (7) имеет решение

$$n_1(t) = N_0 e^{-\lambda t}(\lambda t + 1). \qquad (8)$$

Для второго слоя дифференциальное уравнение зависимости концентрации $n_2(t)$ от времени будет выглядеть аналогично (7), но только в правой части после λ окажется функция (8), поскольку увеличение атомов кислорода во втором слое происходит за счет выбивания атомов из первого слоя.

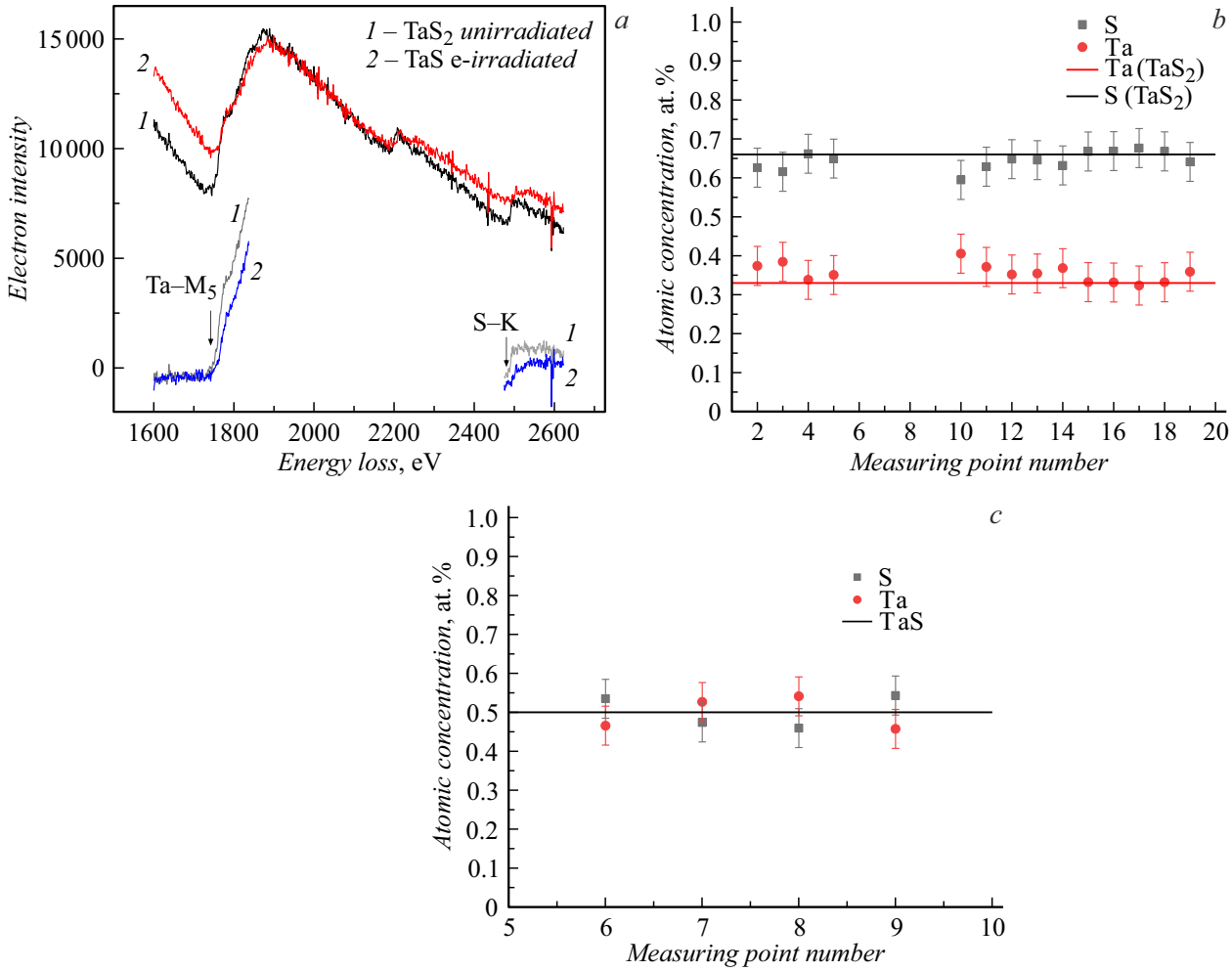

Рис. 5. Линии СХПЭЭ тантала и серы, использованные для анализа элементного состава. *a* — *1* — для исходного образца (TaS_2), *2* — после облучения до флюенса $1.74 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 (TaS). Атомные концентрации элементов в исходном (*b*) TaS_2 и после облучения (*c*) до флюенса электронов $1.74 \cdot 10^{23}$ e/cm^2, в образовавшемся TaS для серии измеренных точек.

Очевидно, что в общем случае, для слоя с номером i зависимость концентрации $n_i(t)$ от времени будет иметь вид

$$n_i(t) = N_0 e^{-\lambda t}\left(\frac{(\lambda t)^i}{i!} + \ldots + 1\right). \qquad (9)$$

На рис. 6 представлены расчетные кривые (9), показывающие изменение концентрации атомов кислорода в различных слоях в зависимости от дозы облучения, выраженной в dpa.

По рис. 6 можно сравнить расчетные и экспериментальные данные, полученные в настоящей работе и оценить параметры удаления легких атомов из узлов кристаллической решетки исходного материала в результате их направленного смещения электронами пучка.

Для корректного сравнения экспериментальных данных с расчетными выведем простое соотношение, связывающее отношение числа оставшихся легких атомов в облученном материале к начальному числу легких атомов в исходном материале в предположении, что изменением числа других (тяжелых) атомов под действием облучения можно пренебречь.

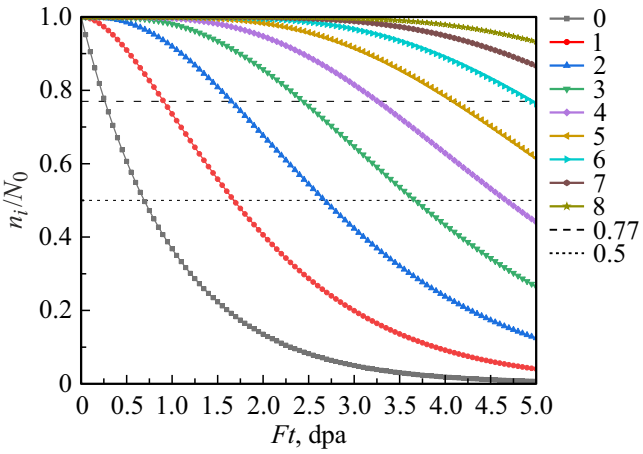

Рис. 6. Модельные кривые уменьшения концентрации легких элементов.

Пусть атомная концентрация легких атомов в исходном веществе c_1, в облученном веществе c_2, а начальное число всех атомов в исходном веществе N. Пусть число легких атомов в результате воздействия облучения уменьшается на ΔN. Тогда можно записать уравнение, связывающее число легких атомов в облученном материале с первоначальным числом легких атомов с учетом их убыли:

$$c_2(N - \Delta N) = c_1 N - \Delta N. \quad (10)$$

После несложных преобразований из соотношения (10) получаем отношение числа легких атомов в облученном материале (N) к числу легких атомов в исходном материале (N_0):

$$\frac{N}{N_0} = \frac{c_2(1 - c_1)}{c_1(1 - c_2)}. \quad (11)$$

2.2. Методика сравнения экспериментальных данных с расчетными для оценки физических параметров взаимодействия электронов с атомами мишени

Главными экспериментально фиксируемыми параметрами твердотельных превращений являются величина флюенса электронного облучения (F_1), при котором проявляются признаки начала образования новых фаз с меньшим содержанием легких атомов, определяемые по картинам электронной дифракции, картинам преобразований Фурье от изображений с прямым атомным разрешением, темнопольным и светлопольным ПЭМ изображениям, спектрам энергетических потерь энергии электронов и т. п.

При этом необходимо помнить, что уменьшение концентрации легких атомов при направленных смещениях под действием электронного облучения начинается с поверхности образца (нулевой слой на рис. 6), обращенной к источнику электронов, а в более глубоких слоях это превращение будет протекать при большем флюенсе, чем в нулевом слое, поскольку на место удаляемых из них атомов поступают новые легкие атомы из вышележащих слоев. Поэтому обычно при наблюдении признаков начала образования новых фаз, например, новых линий, рефлексов на электронограмме, дифракционная картина от исходной фазы также присутствует на этих электронограммах. Полное исчезновение дифракционной картины от исходного вещества обычно требует существенно большего флюенса электронного облучения. В ряде случаев удается получить полное удаление легких атомов (восстановление до металлического состояния), что характеризуется вторым значением флюенса (F_2), но при этом также нужно учитывать, что полное восстановление происходит в первую очередь, в нулевом слое (рис. 6). Поэтому основное внимание при сопоставлении экспериментальных данных по флюенсам и расчетных данных на рис. 6 уделяется нулевому слою.

Если известно экспериментальное значение флюенса F_1, а также отношение количества легких атомов к их начальному количеству (N/N_0), характерное для данного превращения (см. (11)), то по кривой „0“ на рис. 6 находится значение соответствующей дозы облучения, выраженной в смещениях на атом $(Ft)_1$ (dpa). Эта точка показывает, сколько смещений на легкий атом требуется набрать в нулевом слое, чтобы количество легких атомов в нем уменьшилось до требуемого критериального уровня. Далее, поделив полученное число смещений на атом $(Ft)_1$ на величину экспериментального флюенса F_1, выраженного в e/cm^2, получаем оценку величины сечения

$$\sigma_d = \frac{(Ft)_1}{F_1}. \quad (12)$$

Далее из полученного значения сечения (12) по формуле (4) определяется величина пороговой энергии смещения атома из узла кристаллической решетки E_d.

2.3. Облучение электронами оксида висмута

Как следует из анализа картин электронной микродифракции (рис. 2, a), состояние исходной пленки соответствовало оксиду висмута BiO_2. После облучения до флюенса $F_1 = 1.5 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 наблюдается появление рефлексов от модифицированного оксида висмута Bi_2O_3. Оксиду Bi_2O_3 соответствует уровень уменьшения числа атомов кислорода по отношению к числу атомов кислорода (см. соотношение (11)) в исходном оксиде (BiO_2) $n_i/N_0 = 0.77$. Это значение показано верхней пунктирной линией на рис. 6, которая пересекает кривую для нулевого слоя при дозе 0.264 dpa По формуле (12) с учетом F_1 получаем значение сечения 1.76 b, соответственно величина пороговой энергии смещения атома кислорода составляет 31.3 eV.

2.4. Облучение электронами оксида меди

Аналогичный процесс удаления атомов кислорода из оксида меди под действием облучения электронами с энергией 200 keV был продемонстрирован в ходе облучения тонкопленочного образца в колонне электронного микроскопа. Как следует из анализа картин электронной микродифракции (рис. 3, a), состояние исходной пленки соответствовало монооксиду меди CuO. После облучения до флюенса $F_1 = 0.55 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 происходит преобразование монооксида меди в оксид состава Cu_2O с меньшим содержанием кислорода по сравнению с исходным оксидом. Образование Cu_2O из CuO по формуле (11) сопровождается уменьшением концентрации атомов кислорода до уровня $n_i/N_0 = 0.5$, что для нулевого слоя на рис. 6 происходит при дозе ~ 0.7 dpa (средняя пунктирная линия на рис. 6). По формуле (12) с учетом F_1 получаем значение сечения ~ 12.73 b, соответственно величина пороговой энергии смещения 21.5 eV.

По мере увеличения флюенса облучения до значения $F_2 = 2.9 \cdot 10^{23}$ e/cm^2, параметр решетки Cu_2O уменьшается, что свидетельствует об удалении выбитых атомов кислорода из материала пленки. Дальнейшее облучение

Полученные значения сечений и пороговых энергий смещения легких атомов под действием облучения электронами с энергией 200 keV

Вещество	Смещаемый атом	σ_d, b	E_d, eV
BiO_2	O	1.76	31.3
CuO	O	12.73	21.5
TaS_2	S	4.02	15.2

приводит к образованию восстановленной меди при флюенсе электронов $\sim 3.3 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 (рис. 3, *c*). При полученном значении сечения ~ 12.73 b, значение экспериментального флюенса $\sim 3.3 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 соответствует уровню повреждений 4.2 dpa.

2.5. Облучение электронами сульфида тантала

После облучения исходного TaS_2 до флюенса $F_1 = 1.74 \cdot 10^{23}$ e/cm^2 происходит преобразование дисульфида в моносульфид TaS с меньшим содержанием серы. Образование TaS из TaS_2 по формуле (11) сопровождается уменьшением концентрации атомов серы до уровня $n_i/N_0 = 0.5$, что для нулевого слоя на рис.6 происходит при дозе ~ 0.7 dpa (средняя пунктирная линия на рис. 6). По формуле (12) с учетом F_1 получаем значение сечения ~ 4.02 b, что соответствует величине пороговой энергии смещения атомов серы из узлов кристаллической решетки 15.2 eV. Такое значение пороговой энергии соответствует данным, полученным в более ранних работах по нейтронному облучению TaS_2 [24,25].

Обобщенные результаты, полученные в настоящей работе путем сравнения экспериментальных величин флюенсов электронного облучения (при которых наблюдаются фазовые превращения) с расчетными в рамках разработанной модели, представлены в таблице.

Выводы

В работе показана возможность твердотельных переходов в оксиде висмута BiO_2, оксиде меди CuO, а также в сульфиде тантала TaS_2 с образованием фаз с меньшим содержанием легких атомов в результате их направленных смещений при взаимодействии с электронами с энергией 200 keV. Предложена модель для описания изменений уровня концентрации легких атомов по глубине образца в ходе проведения электронного облучения. Предложен метод определения величин пороговых энергий смещения легких атомов из узлов кристаллической решетки путем сравнения экспериментальных флюенсов с расчетными в рамках разработанной модели. Анализ полученных данных позволил провести количественное сопоставление предложенных модельных представлений относительно механизмов удаления атомов кислорода с результатами экспериментов и получить величины сечений смещения и пороговых энергий смещения атомов кислорода и серы в изученных соединениях при взаимодействии с электронами.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологии направленной модификации свойств тонкопленочных материалов сфокусированным электронным зондом для создания функциональных элементов с заданными свойствами в требуемых местах на поверхности пластины. Также возможно формирование гибридных устройств, в которых „обслуживающая“ устройство электроника формируется в нижних „слоях“, например, по стандартной технологии СБИС, а в верхнем „функциональном“ слое располагается набор служебных функциональных элементов, созданных с применением электронно-лучевых зондовых методов, например, наноразмерных сенсоров и т. п.

Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] R.F. Egerton, P. Li, M. Malac. Micron, **35** (6), 399 (2004). DOI: 10.1016/j.micron.2004.02.003
[2] D.B. Williams, C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Springer, NY., 2009)
[3] R.F. Egerton. Ultramicroscopy, **127**, 100 (2013). DOI: 10.1016/j.ultramic.2012.07.006
[4] R.F. Egerton. Microsc. Res. Tech., **75** (11), 1550 (2012). DOI: 10.1002/jemt.22099
[5] R.F. Egerton. Micron., **119**, 72 (2019). DOI: 10.1016/j.micron.2019.01.005
[6] N. Jiang. Reports Prog. Phys. IOP Publishing, **79**, 016501 (2016). DOI: 10.1088/0034-4885/79/1/016501
[7] M.I. Buckett, J. Strane, D.E. Luzzi, J.P. Zhang, B.W. Wessels, L.D. Marks. Ultramicroscopy, **29**, 217 (1989).
[8] L.A.J. Garvie, P.R. Buseck. J. Phys. Chem. Solids, **60** (12), 1943 (1999). DOI: 10.1016/S0022-3697(99)00218-8
[9] S.R. Gilliss, J. Bentley, C.B. Carter. Appl. Surf. Sci., **241** (1–2), 61 (2005). DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.09.018
[10] A.C. Johnston-Peck, J.S. DuChene, A.D. Roberts, D. Wei, A.A. Herzing. Ultramicroscopy, **170**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.ultramic.2016.07.002
[11] В.И. Николайчик, Б.П. Соболев, М.А. Запорожец, А.С. Авилов. Кристаллография, **57** (2), 348 (2012).
[12] Д. Синдо, Т. Оикава. *Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия* (Мир, М., 2006)
[13] W.A. McKinley, H. Feshbach. Phys. Rev., **74**, 1759 (1948). DOI: 10.1103/PhysRev.74.1759

[14] Б.А. Гурович, К.Е. Приходько. УФН, **179** (2), 179 (2009). DOI: 10.3367/UFNr.0179.200902d.0179 [B.A. Gurovich, K.E. Prikhod'ko. Phys. Usp., **52**, 165 (2009). DOI: 10.3367/UFNe.0179.200902d.0179]
[15] Б.А. Гурович, К.Е. Приходько, Е.А. Кулешова, К.И. Маслаков, Д.А. Комаров. ЖЭТФ, **143** (6), 1062 (2013). DOI: 10.7868/S0044451013060062 [B.A. Gurovich, K.E. Prikhod'ko, E.A. Kuleshova, K.I. Maslakov, D.A. Komarov. J. Exp. Theor. Phys., **116**, 916 (2013). DOI: 10.1134/S1063776113050191]
[16] Б.А. Гурович, Д.И. Долгий, Е.А. Кулешова, Е.П. Велихов, Е.Д. Ольшанский, А.Г. Домантовский, Б.А. Аронзон, Е.З. Мейлихов. УФН, **171** (1), 105 (2001). DOI: 10.3367/UFNr.0171.200101d.0105 [B.A. Gurovich, D.I. Dolgii, E.A. Kuleshova, E.P. Velikhov, E.D. Ol'shanskii, A.G. Domantovskii, B.A. Aronzon, E.Z. Meilikhov. Phys. Usp., **44**, 95 (2001). DOI: 10.1070/PU2001v044n01ABEH000868]
[17] Д.И. Долгий, Е.Д. Ольшанский, Е.П. Рязанцев. Конверсия в машиностроении, **3**–**4**, 119 (1999).
[18] B. Begemann, M. Jansen. J. Less-Common Met., **156** (1–2), 123 (1989). DOI: https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90412-8
[19] A.F. Gualtieri, S. Immovilli, M. Prudenziati. Powder Diffr., **12** (2), 90 (1997). DOI: 10.1017/S0885715600009490
[20] N.E. Brese, M. O'Keeffe, B.L. Ramakrishna, R.B. Von Dreele. J. Solid State Chem., **89** (1), 184 (1990). DOI: 10.1016/0022-4596(90)90310-T
[21] R. Restori, D. Schwarzenbach. Acta Crystallogr. B, **42**, 201 (1986). DOI: 10.1107/S0108768186098336
[22] H.E. Swanson, M.C. Morris, E.H. Evans, L. Ulmer. *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns* (National Bureau of Standarts, Washington DC, 1964)
[23] W. Blitz, A. Kocher. Z. Anorg. Allg. Chem., **85**, 237 (1938).
[24] H. Mutka, D. Lesueur, L. Zuppiroli. Radiat. Eff., **45** (3–4), 219 (1980). DOI: 10.1080/00337578008208433
[25] D. Lesueur, J. Morillo, H. Mutkaj, A. Audouard, J.C. Jousset. Radiat. Eff., **77** (1–2), 125 (1983). DOI: 10.1080/00337578308224729