

На правах рукописи

НИКИТЕНКОВ Николай Николаевич

ПРОЦЕССЫ ПРИ ИОННОМ РАСПЫЛЕНИИ
ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ЭНЕРГО-МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

Специальность
01.04.04 – физическая электроника

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора физико-
математических наук

Москва – 2007

Работа выполнена на кафедре общей физики Томского политехнического университета.

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор Тюрин Юрий Иванович.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Беграмбеков Леон Богданович,

доктор физико-математических наук, профессор
Борисов Анатолий Михайлович,

доктор физико-математических наук, профессор
Уразгильдин Ильдар Фоатович.

Ведущая организация: Российский научный центр «Курчатовский Институт» (Институт ядерного синтеза), г. Москва.

Защита состоится 24 мая 2007 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.66 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ дом 1, стр. 2, физический факультет, ауд. 5-19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан _____ 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,

А.П. Ершов

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Интерес к исследованиям процессов при ионном распылении поверхности твердых тел обусловлен их большим значением в решении таких актуальных задач науки и технологии как: проблема первой стенки термоядерного реактора; проблема деградации покрытий космических летательных аппаратов; диагностика поверхности с использованием ионных пучков; ионная имплантация с целью получения материалов с заданными свойствами; рост пленок и процессы травления в плазменных реакторах и системах с ионными пучками; процессы ионно-лучевой эпитаксии в микроэлектронике и др.

Настоящая работа посвящена проблеме исследования (диагностики) поверхности с использованием ионных пучков. Одним из способов такой диагностики, позволяющей изучать элементный и химический состав поверхности, является анализ состава спектра масс вторичных ионов (атомов, молекул, кластеров, ассоциатов) в ионизованном состоянии, возникающих при распылении поверхности ионами, ускоренными до энергий 1–10 кэВ. Способ такого анализа (извлечения информации из состава спектра масс) известен как "вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС)". В настоящей диссертации впервые систематически исследованы возможности извлечения информации как о химическом и фазовом составе, так и о физических характеристиках (энергия связи атома, работа выхода электрона) поверхности и приповерхностных слоев не из состава спектра масс, а из параметров энергетических спектров вторичных ионов (ЭСВИ). Поэтому соответствующий метод анализа можно назвать энерго-масс-спектрометрией вторичных ионов (ЭМСВИ).

В работе обобщены известные и предложены новые представления о процессах приводящих к образованию вторичных атомов в возбужденном и ионизованном состоянии при ионном распылении. Развитый на этой основе метод комплексного анализа энергетических и массовых спектров вторичных ионов позволяет получать несравненно более полную информацию об элементном, химическом и фазовом составе приповерхностных слоев гомо- и гетерогенных материалов при несравнимо меньших затратах средств и времени на получение единицы информации, чем ВИМС и многие другие методы.

Цели и задачи исследований

Цель работы: исследования физических механизмов возбуждения и ионизации вторичных атомов и разработка метода диагностики

поверхности и приповерхностных слоев твердого тела на основе анализа энергетических спектров вторичных ионов.

Для достижения указанной цели в работе ставились и решались следующие задачи:

1. Систематизация и классификация имеющихся и получение новых экспериментальных и теоретических данных о механизмах ионообразования при распылении.
2. Разработка физических моделей для расчета вероятностей процессов возбуждения и ионизации вторичных атомов.
3. Создание высоковакуумной установки и разработка методик экспериментальных исследований энергетических спектров вторичных ионов.
4. Создание моделей формирования энергетических спектров вторичных ионов эмитированных из гомо- и гетерогенных материалов.
5. Разработка методик извлечения информации о физических характеристиках поверхности и приповерхностных слоев из энергетических спектров вторичных ионов.
6. Применение разработанных методик для решения прикладных задач диагностики поверхности в научных и технологических целях.

Методы и объекты исследований

Работа выполнена с привлечением современных экспериментальных методов: Оже-электронной спектроскопии (ОЭС), спектроскопии Резерфордского обратного рассеяния (РОР) и ядер отдачи (ЯО), электронографии на отражение (ЭГО), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), оптической и растровой электронной микроскопий (РЭМ), электронно-эмиссионной микроскопии (ЭЭМ). Для построения теоретических моделей использовались методы квантовой и статистической механики, неравновесной статистической термодинамики.

Объектами исследований являлись процессы при взаимодействии ускоренных ионов с поверхностью, энергетические спектры вторичных ионов и технологические процессы получения твердотельных материалов с заданными свойствами.

Научная новизна

1. Разработана неравновесная статистическая модель возбуждения атомов в каскадах атомных столкновений, основанная на представлениях о каскаде атомных столкновений, как о статистической системе и о квантах возбуждений, как о квазичастицах возникающих в результате неупругих атом-атомных и электрон-атомных столкновений в каскаде и

живущих в течение времени развития каскада благодаря возможности эстафетной передачи возбуждений при столкновениях атомов. Расчеты, проведенные в рамках модели, объясняют совокупность следующих экспериментально полученных величин и фактов: величину характерной наиболее вероятной энергии в энергетических спектрах вторичных атомов и ионов; условия перехода от режима линейных каскадов к режиму тепловых пиков при распылении; большое число линий в спектрах ионно-фотонной эмиссии; малую величину квантового выхода для отдельных переходов в спектрах ионно-фотонной эмиссии; общее число возбужденных атомов среди всех распыленных; зависимости населенности уровня от энергии возбуждения этого уровня и др.

2. Разработана физическая модель возбуждения атома, движущегося вблизи металлической поверхности, поверхностными плазмонами, основанная на представлениях о сильной связи между дипольным электрическим моментом атома и поляризационным полем поверхностного плазмона над поверхностью. Поляризационное поле индуцирует электронные переходы в атоме. Переходы в атоме также могут возбуждать поверхностные плазмоны. Расчеты в представлении вторичного квантования дают для интегральной вероятности возбуждения вторичного атома поверхностными плазмонами величину ~ 1 . В рамках модели впервые объяснены: 1) корреляции между величинами, с одной стороны, потерь энергии электронами при отражении от поверхности металлов и прохождении тонких пленок и, с другой стороны, энергиями возбуждаемых уровней распыленных и отраженных атомов и ионов; 2) корреляций между величинами населенностей энергетических уровней атомов при распылении и при прохождении тонких плёнок.
3. Разработана модель формирования энергетических спектров вторичных ионов при распылении гетерогенных материалов, основанная на обнаруженном автором экспериментальном факте линейной суперпозиции энергетических спектров вторичных ионов от отдельных гомогенных компонент при получении спектра от гетерогенной мишени. На основе этой модели разработан способ анализа послойного распределения гомогенных компонент в приповерхностных слоях гетерогенных материалов, заключающийся в отслеживании кинетики особенностей в энергетических спектрах вторичных ионов, связанных с распылением соответствующих гомогенных компонент при послойном распылении зондирующим пучком приповерхностной области гетерогенной мишени. Идентификация состава гомогенной компоненты возможна по энергии образования Гиббса соединений, благодаря экспериментально установленной пропорциональности величии энергии Гиббса и величины наиболее вероятной энергии в

энергетическом спектре вторичных ионов при распылении гомогенных материалов.

4. Создана высоковакуумная установка для исследований энергетических и массовых спектров вторичных ионов, разработаны и реализованы методики экспериментальных исследований. Основной отличительной технической и методической особенностью установки является возможность выбора геометрии эксперимента в процессе измерений спектров: углов падения первичных ионов – от 0° до 22° , углов отбора вторичных ионов – от 33° до 55° . Именно в таких пределах указанных углов возможно наилучшее разрешение особенностей в структуре энергетических спектров вторичных ионов при распылении гетерогенных материалов.
5. Сформулирована обратная задача спектроскопии энергетических распределений вторичных ионов. На основе ее решения разработан способ определения энергии связи атомов (A_i), и работы выхода электрона (Φ_i) для гомогенных компонент в составе гетерогенной мишени, заключающийся в подгонке теоретических спектров к экспериментальным методом минимизации квадратичного функционала путем оптимизации теоретических параметров.
6. Установлены закономерности изотопного эффекта (отклонения наблюдаемых изотопных отношений от природных распространенностей) в энергетических спектрах вторичных ионов: бóльшая вероятность ионизации атома легкого изотопа по сравнению с тяжелым; обратная зависимость величины эффекта от массы в ряду элементов; наличие пика или плато в энергетическом спектре отношения легкого изотопа к тяжелому при разных энергиях для разных металлов. Обнаружены изотопные эффекты при: взаимодействии поверхности с химически активными растворами; ионной имплантации; водородном насыщении материалов; термодиффузии из внешнего источника; термическом и радиационном отжиге, с помощью которых можно получить моноизотопные или обогащенные определенным изотопом поверхности.
7. Установлено, что если воздействия на поверхность приводят к обмену атомами между поверхностью и внешней средой (вторичная ионная эмиссия, рассеяние ионов от поверхности, ионная имплантация, обработки поверхности химически активными растворами), то изменение изотопного состава обусловлено изотопным смещением валентных уровней атомов.

Практическая ценность

Разработанные модели и методики успешно использованы для решения научных и технологических задач в области материаловедения, в частности для разработки и совершенствования следующих технологий:

1. Тонкопленочных систем (совместно с НИИ "Дельта", г. Москва; Сибирским Физико-техническим институтом, г. Томск; НИИ полупроводниковой промышленности, г. Томск; Томским университетом систем управления и радиоэлектроники).
2. Жидкостной очистки поверхности технологических пластин кремния электрохимически активированными растворами серной кислоты (совместно с кафедрой аналитической химии ТПУ, г. Томск и НИИ молекулярной электроники, г. Зеленоград).
3. Получения дисперсных материалов в импульсной плазме (совместно с Московским государственным институтом стали и сплавов, г. Москва).
4. Целенаправленной модификации поверхности путем радиационных воздействий (совместно с НИИЯФ при ТПУ, г. Томск; ОмГУ, г. Омск; ИФПМ РАН, г. Томск).
5. Водородного насыщения материалов (Кафедра общей физики Томского политехнического университета, г. Томск).

Результаты выполненной работы используются в учебном процессе при преподавании специальных и общепрофессиональных дисциплин студентам и магистрантам факультета естественных наук и математики Томского политехнического университета, специализирующимся в направлении "Физика конденсированного состояния". Результаты исследований использованы при написании учебных пособий, разработке лабораторных работ и практических занятий.

Положения, выносимые на защиту

1. Модель возбуждения распыленных атомов поверхностными плазмонами.
2. Модель возбуждения атомов в каскаде атомных столкновений.
3. Методика расчета энергетических спектров вторичных ионов при распылении гомо- и гетерогенных мишеней.
4. Способ решения обратной задачи спектроскопии энергетических распределений вторичных ионов при распылении гетерогенных материалов.
5. Методика эксперимента и способ послойного анализа химического и фазового состава приповерхностных слоев гетерогенных материалов.

Личный вклад автора состоит в следующем: постановке цели и задач; разработке представлений и моделей возбуждения вторичных атомов поверхностными плазмонами и в каскадах атомных столкновений; создании установки для энерго-масс-спектрометрии вторичных ионов; постановке экспериментальных методик исследования энергетических спектров вторичных ионов; получении, обработке и интерпретации

экспериментальных и расчетных результатов; написании статей и заявок на изобретения и патенты.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях, совещаниях и семинарах:

XII и XVII Всесоюзных совещаниях по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 1982, 1987); XXIV Межнациональном совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 1994); Всесоюзном семинаре “Диагностика поверхности ионными пучками” (Запорожье, 1983); VII Всесоюзной конференции "Взаимодействие атомных частиц с твёрдым телом" (Минск, 1984); XIX Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике (Ташкент, 1984); I научно-практической конференции памяти академика Л.В. Киренского (Красноярск, 1985); 7-th International Conference "Ion Beam Analysis" (Berlin, 1985); Всесоюзного совещания "Диагностика поверхности ионными пучками" (Ужгород, 1985); 2-й Всесоюзной конференции "Квантовая химия и спектроскопия твердого тела" (Свердловск, 1986); V региональной конференции "Молодые учёные и специалисты ускорению научно-технического прогресса" (Томск, 1986); XIII, IX Всесоюзных конференциях "Взаимодействие атомных частиц с твердым телом" (Звенигород, 1987, 1989); II-й Всесоюзной конференции "Физика окисных пленок" (Петрозаводск, 1987); V, VI Всесоюзных семинарах по вторичной ионной и ионно-фотонной эмиссии (Харьков, 1988, 1991); I Всесоюзной конференции "Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц" (Томск, 1988); Всесоюзном совещании-семинаре "Диагностика поверхности ионными пучками" (Москва, 1990); VII Всесоюзном симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Москва, 1991); X Всесоюзной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью" (Звенигород, 1991); Международной конференции "Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды" (Томск, 1995); V-й конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока" (Новосибирск, 1996); 7-th International Conference on Cold Fusion (Vancouver, 1998); Russian-Korean International Symposium on Science and Technology (Томск, 1998); XV–XVII Международных конференциях "Ion-Surface Interaction" (Звенигород, 2001, 2003, 2005); XXVII–XXXII Международных конференциях по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 1998, 1999, 2000, 2001, 2003, 2004, 2005, 2006).

Публикации

По теме диссертации опубликовано более 80 работ, в том числе 28 статей в реферируемых отечественных и зарубежных изданиях, 14 докладов в трудах международных конференций, получено 2 авторских свидетельства на изобретения и 1 патент.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав с выводами по каждой, заключения, списка литературы. Объем работы: страниц – 321, рисунков – 94, таблиц – 9, список литературы из 331 наименования.

Содержание работы

Глава 1. Современное состояние исследований процессов при взаимодействии ускоренных ионов с поверхностью твердых тел.

Проанализированы основные положения и выводы теорий, используемых в ионно-спектроскопических методах анализа поверхности и, в частности, в энерго-масс-спектрометрии вторичных ионов:

- атомных столкновений;
- прохождения атомных частиц через вещество;
- ионного распыления поверхности;
- взаимодействия атомных частиц с поверхностью;
- возбуждения и ионизации вторичных атомных частиц.

Особое внимание уделено теории ионного распыления, которая является основой не только энерго-масс-спектрометрии вторичных ионов, но и послыонного анализа многими другими методами.

Дана общая классификация типов и процессов ионного распыления и классификация этих процессов по времени их протекания. Проанализированы модели механизмов распыления путем каскадов атомных столкновений, электронных процессов, химических реакций, возникновения тепловых пиков, кулоновского взрыва, ударной волны. Проанализированы особенности распыления многокомпонентных мишеней и методы компьютерного моделирования процессов распыления.

Приведены расчетные формулы для энергетических и угловых распределений, полученные в линейной каскадной теории распыления П. Зигмунда (P. Sigmund) и теории Розендаля–Сандерса (Roosendaal H.E., Sanders J.B.).

Проведено сравнение теоретических и экспериментальных энергетических спектров вторичных атомов.

Сделан вывод о хорошей развитости теории ионного распыления для металлов и материалов по свойствам близким к металлам, позволяющей во многих случаях предсказать величину коэффициента распыления и описать вид энергетического спектра вторичных атомов. Хорошо развито компьютерное моделирование процессов ионного распыления, при этом наиболее полно соответствуют эксперименту те программы, которые основаны на представлениях о каскадах атомных столкновений.

Глава 2. Возбуждение и ионизация вторичных атомов

Систематизированы и классифицированы по областям пространства механизмы ионизации вторичных атомов. Пространство, в котором протекают процессы, ответственные за ионообразование, разделено на 4 области (рис.1): А – приповерхностная область твердого тела, в которой развивается каскад столкновений; Б – поверхность (под термином "поверхность" в данном разделе будем подразумевать плоскость, проходящую через центры равновесия ядер внешнего атомного слоя); В – приповерхностная область вакуума (~10 Å); Г – вакуум.

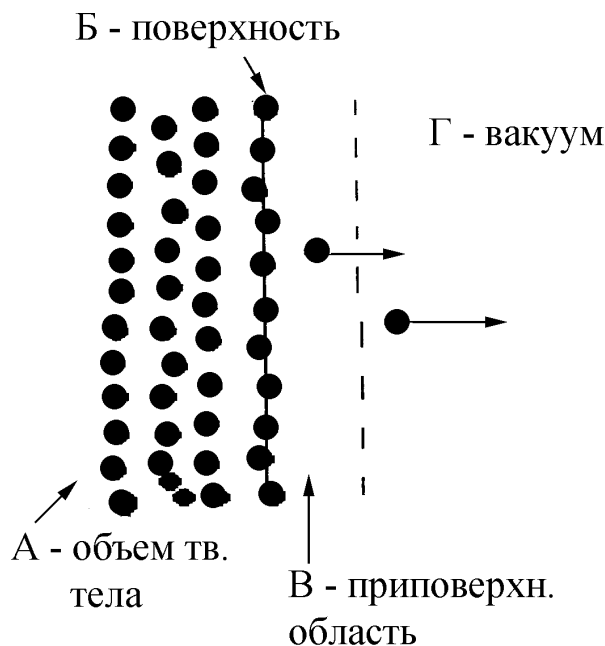


Рис.1. Схема характерных областей протекания процессов ионообразования.

Вторичные атомы движутся последовательно через области А – Г. В каждой из областей они испытывают различные по конфигурации электромагнитные воздействия со стороны окружения. Эти воздействия могут приводить к изменению состояний, в котором атом находится в определенный момент времени. Процесс ионообразования включает несколько стадий, каждая из которых состоит из микропроцессов, существенно различных в каждой из областей А–Г. Укажем существенные для микропроцессов особенности областей А–Г.

Область А: возможны возбуждения атомов в результате неупругих атом–атомных и электрон–атомных взаимодействий.

Область Б: ветвь каскада столкновений выходит на поверхность, возможно возбуждение в результате последнего парного взаимодействия.

Область В: в результате электронного взаимодействия между поверхностью и отлетающей частицей возможно изменение состояния последней.

Область Г: атом ни с чем не взаимодействует, однако возможен спонтанный распад возбужденных состояний атомов ионов, а также развал кластерных и молекулярных ионов с образованием моноатомных возбужденных и ионизованных частиц.

Классифицированы микропроцессы, приводящие к изменению состояния атома в каждой из выделенных областей. Оказывается возможным выделить около 20 таких микропроцессов.

Проанализированы физические представления и математический аппарат моделей электронного обмена между отлетающим атомом и поверхностью, обобщающих процессы в области В.

Проанализированы физические представления и математический аппарат моделей разрыва связей.

Систематизированы представления, используемые при термодинамическом подходе к описанию возбуждения и ионизации вторичных атомов. Выделено 3 направления, развивающихся в рамках термодинамического подхода, которые различаются деталями используемых представлений.

В рамках одного из этих направлений, на основании известной эмпирической зависимости степени ионизации вторичных ионов α^+ от их потенциала ионизации I и энергии атомизации D_0 , предложена лучшая из имеющихся формула в плане её использования для количественного анализа методом масс-спектрометрии вторичных ионов [1]:

$$\alpha^+ = \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left(-\frac{I}{kT_e} + \frac{D_0}{kT_a}\right), \quad (1)$$

где T_a и T_e – соответственно, температура атомизации распыляемого вещества и ионизации регистрируемого атома. Соотношение (1) эквивалентно соотношению для функции распределения атомов по энергетическим состояниям ε_n :

$$f_n = f_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT_e} + \frac{D_0}{kT_a}\right), \quad (1^*)$$

Функции распределения с двумя температурными параметрами, ранее получены на основании решений кинетических уравнений для функции распределения в неравновесных условиях. Так функция распределения вида:

$$f_n' = f_0' \cdot \exp\left(-\frac{nE_1}{kT_k} + \frac{nE_1 - E_n}{kT_t}\right), \quad (2)$$

получившая название распределения Тринора, широко используется для описания населенностей уровней молекул в неравновесном газе молекул. Распределение (2) предполагает рассмотрение совокупности энергетических уровней молекул, как самостоятельной подсистемы с температурой T_k , находящейся в термостате, в качестве которого выступает газ молекул как целое с температурой T_t . Параметры E_1, E_n – энергии, соответственно, 1-го и n-го уровня осциллятора, моделирующего молекулу, n – число квантов, заселяющих n-й уровень. В диссертации приведен также вывод соотношения (2) из большого канонического распределения Гиббса, предполагающего рассмотрение квантов возбуждений как квазичастиц. Совпадение форм эмпирического соотношения (1*) и теоретического (2) послужило для автора толчком к использованию квазичастичного подхода для описания возбуждения атомов в каскадах атомных столкновений и созданию следующей модели.

Неравновесная модель возбуждения атомов в каскадах атомных столкновений

Совокупность каскадов атомных столкновений по большому числу первичных ионов рассматривается как статистический ансамбль, отдельный каскад – как статистическая система. Возбуждения атомов каскада возникают при неупругих атом-атомных и электрон-атомных столкновениях и существуют в течение времени развития каскада ($\sim 10^{-15} - 10^{-14}$ с) благодаря возможности эстафетной передачи возбуждений от атома к атому при столкновениях. Таким образом, каскад атомных столкновений – термостат с температурой $T_{кас}$, кванты возбуждений – подсистема квазичастиц с температурой $T_{возб}$.

Обосновано, что заселенность энергетических уровней атомов в каскаде можно описать модифицированной функцией распределения Тринора вида:

$$f'_n = f'_0 \cdot \exp\left(-\frac{nE_1}{kT_{возб}} + \frac{nE_1 - E_n}{kT_{кас}}\right) = f'_0 \cdot \exp\left[E_1\left(-\frac{n}{kT_{возб}} + \frac{n-1}{kT_{кас}}\right) - \frac{\Delta E}{kT_{кас}}\right], \quad (3)$$

где $\Delta E = E_1 - E_n$ – энергия возбуждения атома при переходе с уровня E_1 на уровень E_n , $T_{кас}$ – температура каскада атомных столкновений, $T_{возб}$ – температура возбуждений (квазичастиц) в каскаде. Соотношение (3) при $T_{кас} = T_{возб}$ (равновесие) превращается в формулу Саха, часто используемую для описания вероятности возбуждения и ионизации вторичных атомов. Соотношение (3), в отличие от (1), содержит физически хорошо определенные параметры. Известно, что в атоме, движущемся в твердом теле, система энергетических уровней электронов отличается от системы уровней свободного атома. Так, в случае металлов поляризационное поле свободных электронов приводит к смещению электронной плотности внешних оболочек атома по отношению к ядру в направлении движения,

что приводит к отсутствию характерного для свободного атома набора квантовых чисел. Поэтому анализ соответствия (3) эксперименту не может быть в настоящее время детальным, учитывающим переходы между конкретными энергетическими уровнями атома. Вместе с тем, в работе проведен общий анализ соответствия (3) многим экспериментальным закономерностям. Параметр $T_{кас}$, рассчитывался как $T_{кас} = dU/dS$, где dU — приращение внутренней энергии в области развития каскада, dS — приращение энтропии в той же области. Для расчетов введен в рассмотрение цилиндрический объем мишени V (названный объемом

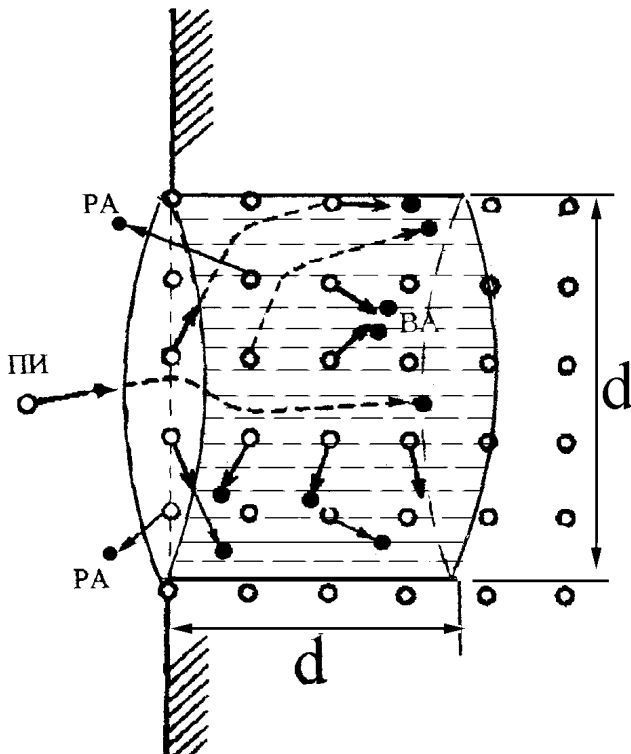


Рис.2 Схема объема V развития каскада атомных столкновений: ПИ — первичный ион; РА — расплывшиеся атомы, ВА — внедренные атомы, выбитые из равновесных положений в результате развития каскада; d — линейные размеры каскада.

в результате развития каскада созданного первичным ионом с энергией $E_0 \approx 10$ кэВ: $n' \approx E_0/2E_{см} \approx 200$, $E_{см} \approx 25$ эВ — энергия смещения атома из узла кристаллической решетки. Приращение внутренней энергии при указанном значении E_0 : $dU = E_{см} \cdot n' \approx 5000$ эВ. Приращение энтропии dS , в соответствии с формулой Больцмана: $dS = k \cdot \ln[N!/(N-n')!n'!] \approx 0,1$ эВ/град. Таким образом, $T_{кас} = dU/dS \approx 50000$ К $\approx 4,3$ эВ (соответствует величине типичной наиболее вероятной энергии в энергетических спектрах атомов).

При расчетах число квазичастиц n полагалось равным числу столкновений в каскаде с энергией более 100 эВ (при меньших энергиях пренебрежимо мало как сечение возбуждения сталкивающихся атомов, так

каскада), в котором поглощается энергия первичного иона, с линейными размерами d порядка пробега первичного иона R (рис.2). Данный объем за время развития каскада ($\tau_k \sim 10^{-15} - 10^{-14}$ с) можно считать изолированным, поскольку τ_k много меньше времени термализации τ_T поглощенной энергии ($\tau_T \sim 10^{10} - 10^{11}$ с). При энергии первичного иона $E_0 \sim 10$ кэВ, величина его пробега в металлах $R \sim 100$ Å. Число атомов твердого тела, размещающихся в пределах объема каскада V равно $N = V \cdot c = \pi d^3 c / 4 \approx 40000$ (c — характерная плотность атомов твердого тела, для металлов $c \sim 4 \cdot 10^{22}$ атом·см⁻³). Число атомов смещенных из равновесных положений в

и сечение эстафетной передачи возбуждений), то есть $n < E_0 / (2E_{cm} + 100 \text{ эВ}) \approx 66$ (это возможное число возбуждений на любые уровни энергии у всех атомов каскада). Кроме приведенных оценочных расчетов, с использованием (3) и приведенных в тексте формул рассчитаны и сопоставлены с экспериментом следующие зависимости: температуры и энтропии объема каскада от числа смещенных в результате развития каскада атомов; вероятности заселения уровня E_n от числа электронов на этом уровне и от температуры каскада при разных температурах возбуждений; вероятности возбуждения уровня с энергией E_1 . Полученные зависимости хорошо соответствуют следующим экспериментальным фактам: характерной наиболее вероятной энергии в энергетических спектрах вторичных атомов и ионов; условиям перехода от режима линейных каскадов к режиму тепловых пиков при распылении; большому числу линий в спектрах ионно-фотонной эмиссии; малой величине квантового выхода для отдельных переходов в спектрах ионно-фотонной эмиссии; общему числу возбужденных атомов среди всех распыленных; зависимостям населенности уровня от энергии возбуждения ΔE этого уровня; соответствие значений $T_{возб}$ подгоночным значениям параметра T (от 1000 до 6000 К) в распределении Больцмана, когда его используют в качестве температуры для описания измеренных в эксперименте относительных заселенностей уровней возбужденных вторичных атомов и ионов при распылении металлов и сплавов.

Сравнение (3) с формулами, полученными в рамках моделей электронного обмена с учетом возбуждения поверхности первичными ионами или с учетом разогрева свободных электронов в каскадах атомных столкновений, показывает, что в принципиальном плане (3) отличается от этих формул лишь наличием параметра $T_{кас}$. При этом зависимость вероятности возбуждения (ионизации) от температуры электронной подсистемы в моделях электронного обмена такая же, как в (3) от $T_{кас}$ и $T_{воз}$. То есть (3) может во многих случаях использоваться с не меньшим успехом, чем формулы, полученные в рамках моделей электронного обмена. Таким образом, проведенные расчеты в сравнении с экспериментом и другими моделями убедительно свидетельствуют о соответствии между реальностью и представлениями рассмотренной неравновесной модели возбуждения атомов в каскадах атомных столкновений.

В основе моделей электронного обмена лежит представление о смещении и уширении энергетических уровней атома вблизи поверхности металла. За эти смещение и уширение ответственны силы электрического изображения между зарядами атома и поверхностью. Однако, эти же силы ответственны и за связь атома расположенного вблизи поверхности с поверхностными плазмонами [2]. Таким образом, есть теоретические основания предполагать возможность возбуждения вторичных атомов

поверхностными плазмонами (ПП). Вероятность такого процесса можно рассчитать, используя следующую простую модель.

Модель возбуждения вторичных атомов поверхностными плазмонами

Модель построена на следующих предположениях. Металл занимает

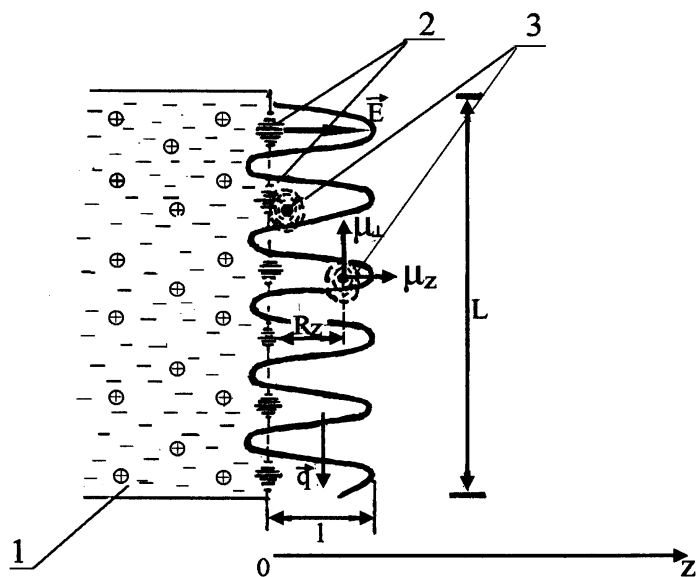


Рис.3. Упрощенная схема взаимодействия атомных частиц с электромагнитной волной, связанной с КПО электронов металла: 1 – металл; 2 – КПО электронов; 3 – вторичные атомы с дипольными моментами μ_{\perp} , μ_z ; \vec{E} и \vec{q} – электрический и волновой векторы электромагнитной волны, связанной с КПО электронов; R_z – расстояние атома от поверхности; L и l – размеры полости, занимаемой электромагнитной волной.

полупространство $z < 0$ и имеет диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega, \vec{k})$ (рис. 3). ПП создают сильное поле поляризации вне металла. Это поле индуцирует электронные переходы в атоме. Переходы в атоме также могут возбуждать ПП. Вторичный атом в основном состоянии покидает поверхность в некотором направлении θ (угол между нормалью к поверхности и вектором скорости, на рис. 3 $\theta = 0$). Атом является квантовой, 2-х уровневой системой с дипольно-разрешёнными дискретными состояниями.

ными дискретными состояниями.

Расчеты полной вероятности возбуждения вторичного атома при пересечении им полости, заполненной электромагнитной волной, связанной с поверхностными плазмонами, проведены в представлении вторичного квантования по следующей схеме.

1. С использованием гамильтониана взаимодействия и свойств операторов рождения и уничтожения вычислен матричный элемент для поглощения плазмонов атомом.

2. На основе нестационарной теории возмущений и матричного элемента для поглощения плазмонов рассчитана вероятность поглощения плазмона атомом в единицу времени.

3. Введён параметр τ – "эффективное время взаимодействия отлетающего атома с полем ПП" и рассчитана вероятность поглощения

плазмона атомом (то есть полная вероятность возбуждения атома из основного состояния) за время τ .

Строгий расчет в рамках сделанных предположений позволяет получить следующее выражение для полной вероятности возбуждения атома в поле ПП при отлёте атома от поверхности.

$$P_{\delta} = \int_0^{\tau} P dt = \frac{\pi}{2\hbar^2} \frac{E_0 \omega_p^4 \left(|\vec{\mu}_{\perp} \vec{q}|^2 + \mu_z^2 \right) l}{\omega_0^2 \Delta \omega \left(\omega_p^2 + 2\omega_0^2 \right) v \cos \alpha} \left[1 - \exp(-2ql) \right], \quad (4)$$

где $\omega_p = (4\pi N e^2 / m^*)^{1/2}$ и N – плазменная частота и плотность электронного газа металла; m^* , e – эффективная масса и заряд электрона; L^2 – эффективная площадь поверхности, \hbar – постоянная Планка. l – длина затухания интенсивности поляризованного поля ПП вне металла, v – скорость атома, $\Delta \omega$ и ω_0 – ширина распределения и частота в максимуме Лоренцева распределения ПП по частоте. Расчеты дают $P_{\delta} \approx 1$ при реальных значениях параметров, входящих в (4). Подтверждением модели служат следующие экспериментальные факты, проанализированные в диссертации: 1) корреляция между величинами, с одной стороны, потерь энергии электронами при отражении от поверхности металлов и прохождении тонких пленок и, с другой стороны, энергиями возбуждаемых уровней распыленных и отраженных атомов и ионов; 2) корреляций между величинами населенностей энергетических уровней атомов при распылении и при прохождении тонких плёнок.

Глава 3. Экспериментальная техника для диагностики поверхности и методики измерений энергетических спектров вторичных ионов

Проанализированы требования, предъявляемые к условиям эксперимента по исследованию закономерностей вторичной ионной эмиссии и ЭМСВИ. Дан обзор основных приборов в 3-х важнейших инструментальных группах, необходимых для осуществления эксперимента по ЭМСВИ:

- 1) источники воздействия на поверхность (ионные пушки);
- 2) анализаторы отклика поверхности (энерго- и масс-анализаторы);
- 3) детекторы вторичных ионов.

Кратко описаны принципы действия и устройства некоторых приборов из указанных инструментальных групп. При этом указаны конкретные типы приборов, использованных в установке ВИМС-2 НИИ ядерной физики при Томском политехническом университете (НИИЯФ ТПУ), с использованием которой были получены основные экспериментальные результаты, представленные в настоящей диссертации.

Дан обзор состояния техники и методик экспериментальных исследований энергетических спектров вторичных ионов в мире.

Основным требованием к техническому оснащению и методике

измерений является, естественно, минимальное аппаратное искажение (в идеале полное отсутствие искажений) истинных энергетических спектров. Это очень сложная техническая и методическая задача, поскольку на вторичные ионы при их движении от распыляемой мишени до детектора действуют остаточный вакуум, электрические и магнитные поля потенциала мишени, ионных линз, анализаторов энергии, масс-анализаторов. В мире работает несколько десятков установок для ЭМСВИ, но вряд ли найдется даже пара одинаковых по всем параметрам – это крайне затрудняет детальное сравнение экспериментальных данных, полученных в разных установках.

Проанализированы схемы некоторых установок и методик измерения ЭСВИ. Описаны конструкции и методические особенности установок "ЭВРИКА" ИМФ НАН Украины (г. Киев) и "DIDA" физико-технического отделения общества исследований окружающей среды (г. Нюрнберг); установки для исследований энергетических и угловых распределений вторичных ионов кафедры физической электроники МГУ (г. Москва). Установка "ВИМС-2" НИИЯФ ТПУ (г. Томск).

Проведено сравнение ЭСВИ, полученных в разных установках.

Установка "ВИМС-2" НИИЯФ ТПУ (г. Томск)

Вакуумная система установки состоит из прогреваемой до 400°С вакуумной камеры из нержавеющей стали с патрубками для подсоединения фланцев с электрическими вводами, ионопроводов первичного ионного пучка и масс-анализатора вторичных ионов, смотрового окна. Для контроля состава остаточной атмосферы при работе установки используется газовый масс-анализатор РОМС-2. Используются безмасленные средства откачки: цеолитовые и магниторазрядные насосы НОРД-250 и ТРИОН-150 с охлаждением жидким азотом.

Данные средства откачки позволяют в течение 1 часа откачать рабочую камеру от атмосферного давления до $\sim 10^{-8}$ Па. В рабочем режиме давление в камере $\sim 10^{-6}$ Па. Для работы с аргоном во избежание "аргоновой нестабильности" в установке предусмотрена дифференциальная откачка тракта первичного ионного пучка диффузионным ртутным насосом через азотную ловушку и высоковакуумный вентиль. Для изучения влияния на ВИЭ определенной газовой атмосферы в установке используется система газонапуска как в источник ионов, так и в камеру через натекатели. Газовая система имеет три баллона, снабженных запорными вентилями, каждый из которых может быть откачан форвакуумным насосом через сорбционную ловушку.

На рис.4 показана схема аналитического тракта установки. Первичный пучок формируется в ионном источнике 7 с накальными катодом, позволяющим получать ионы инертных газов, а также ионы O_2^+ и N_2^+ и в

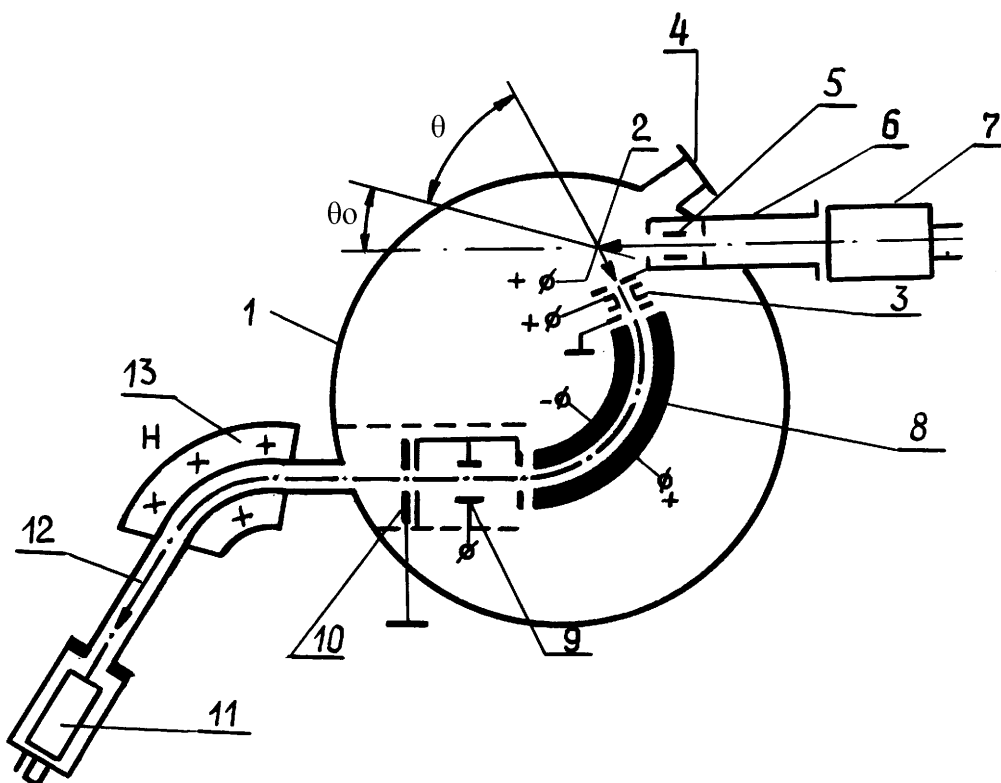


Рис.4. Схема аналитического тракта установки ВИМС-2 НИИЯФ ТПУ: 1 – вакуумная аналитическая камера; 2 – мишень; 3 – трехэлектродная одиночная линза; 4 – смотровое окно; 5 – устройство фокусировки первичного пучка; 6 – ионно-оптический тракт первичного пучка; 7 – ионный источник; 8 – энергоанализатор; 9 – отклоняющие пластины; 10 – входная щель масс-анализатора; 11 – детектор вторичных ионов; 12 – ионопровод масс-анализатора; 13 – масс-анализатор.

диапазоне энергий 1–7 кэВ при плотностях тока 10^{-7} – 10^{-5} А·см⁻². Пучок проходит через ионно-оптический тракт 6, в котором юстируется на круглое коллимирующее выходное отверстие отклоняющими пластинами и фокусируется электростатической линзой 5 на мишень 2 в круглое пятно диаметром ~3 мм, при этом, как показали эксперименты по окраске прессованных порошков ZnO под воздействием пучка, 90% интенсивности пучка приходится на центр пятна размером ~0,5 мм. Исследуемый образец (мишень) устанавливается на 8-позиционной кассете, удерживаемой через изолятор манипулятором (поз.2, рис.4). Кассета находится под потенциалом +2 кВ относительно земли. Манипулятор позволяет производить изменение углов падения первичного пучка (θ_0) и эмиссии вторичных ионов (θ) при этом угол $\theta_0 + \theta = 55^\circ$ всегда фиксирован; кроме того, манипулятор позволяет производить параллельное смещение мишени в вертикальном направлении в пределах ± 5 мм от центра пучка на мишени.

Между мишенью 2 и энергоанализатором 8 установлена электростатическая линза 3 с фокусным расстоянием 4 мм и углом сбора 0,17 рад; фокус линзы расположен во входной щели энергоанализатора. С помощью отклоняющих пластин 9 вторичные ионы, прошедшие энергоанализатор могут быть подъюстированы на входную щель (10) 60-градусного магнитного масс-анализатора 13 со средним радиусом 200 мм, позволяющего разделять ионы от 1 до 400 а.е.м. Регистрация вторичных ионов осуществляется электронным умножителем ВЭУ-2А (11) с последующей обработкой сигнала с ВЭУ счетчиком ионов СИ-04. Данная система регистрации позволяет измерять сигналы от 10^{-17} до 10^{-9} А.

Таблица 1. Эксплуатационные параметры установки ВИМС-2 НИИЯФ ТПУ

№п/п	Наименование параметра	Величина параметра
1	Энергия первичных ионов, кэВ	1–7
2	Плотность тока первичного пучка на мишени, А	10^{-7} – 10^{-5}
3	Минимальный регистрируемый ток вторичных ионов, А	10^{-17}
4	Используемые ионы	Ar^+ , O_2^+ , N_2^+
5	Разрешение по массам ΔM на уровне 50% интенсивности спектральных линий, а.е.м.	1
6	Разрешение по энергиям вторичных ионов, эВ	~1–1.5
7	Минимальное давление в рабочей камере, Па	10^{-8}
8	Рабочее давление в камере, Па	10^{-6}

Для измерения энергетических спектров используется электростатический энергоанализатор Юза–Рожанского 8 с углом раствора 131° , внешним радиусом 73 мм, внутренним – 67 мм и, следовательно, средним радиусом $R_c=70$ мм. При данном значении среднего радиуса и ширине входной и выходной щелей $s\sim 0,1$ – $0,4$ мм энергоанализатор обеспечивает разрешение $\Delta E/E=s/2R_c=0,0007$ – $0,003$. Основные эксплуатационные характеристики установки приведены в таблице 1. Энергетические распределения вторичных ионов измеряются путем сканирования масс-анализатором в выбранных диапазонах спектра масс при фиксированных напряжениях на энергоанализаторе. Экспериментально измеряются зависимости интенсивности определенной массовой линии от напряжения на энергоанализаторе: $N^+=f(U_{ЭА})$. Пересчет от $U_{ЭА}$ к энергии E проходящих через ЭА вторичных ионов производится

общепринятым способом. Специальные эксперименты показали, что в рабочем диапазоне энергий вторичных ионов, проходящих через тракт "мишень-приёмник", искажающее спектр ЭСВИ влияние зависимости трансмиссии тракта от энергии отсутствует, величина поля в промежутке "мишень-линза" также не оказывает влияния на ЭСВИ.

Методические особенности эксперимента ВИМС-2.

1. Геометрия эксперимента, позволяющая разрешать структуру ЭСВИ при распылении гетерогенных мишеней. Манипулятор образцов установки ВИМС-2 позволяет производить изменение углов между нормалью к поверхности и направлением первичного пучка (θ_0), а также между нормалью к поверхности и направлением преимущественного отбора вторичных ионов (θ) (рис. 4), причём $\theta_0 + \theta = 70^\circ$ всегда фиксирован.

На рис.5 детально показана схема расположения электродов вблизи поверхности мишени. Существенным отличием наших экспериментов от

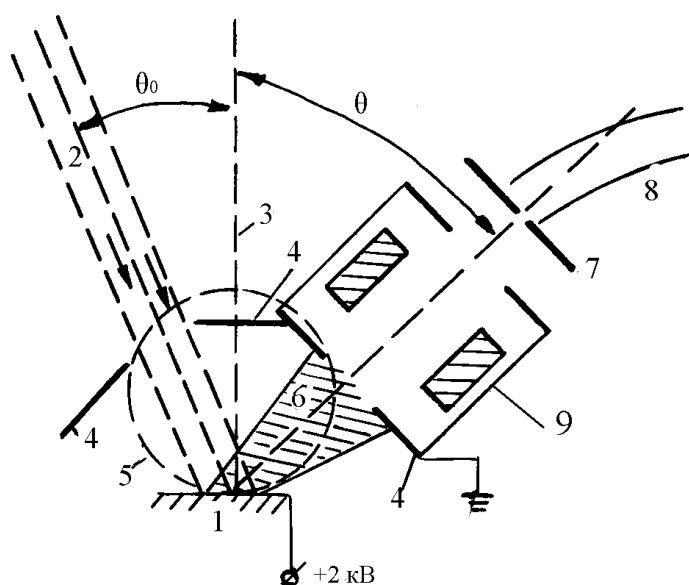


Рис.5. Форма электродов вблизи мишени в установке ВИМС-2:

1 – мишень; 2 – первичный пучок; 3 – нормаль к поверхности мишени; 4 – плоские заземлённые электроды; 5 – косинусоидальное распределение распыленных частиц при падении пучка по нормали к поверхности; 6 – телесный угол отбора вторичных ионов; 7 – входная щель энергoанализатора; 8 – энергoанализатор; 9 – линза.

уменьшая угол θ_0 и увеличивая угол θ , мы добиваемся смещения максимального выхода вторичных атомов 5 в том же направлении. Во-вторых, в некоторых случаях от особенностей (в частности, от формы и величины шероховатости) поверхности анализируемого образца. Т.е. при таком вращении мы, с одной стороны, уменьшаем общее количество

других является выбор значений угла $\theta \approx 33-55^\circ$ и значений $\theta_0 \approx 0-22^\circ$, поскольку именно в этих диапазонах данных углов при данной геометрии эксперимента удается совместить ось телесного угла 6 (т.е. направления максимального выхода вторичных частиц) и оптическую ось линзы 9. Очевидно, что направление оси телесного угла 6 зависит от следующих обстоятельств. Во-первых, от угла θ_0 . Примем за начальное положение нормали к поверхности показанное на рис.5. Тогда, вращая мишень так, чтобы нормаль к поверхности 3 поворачивалась к оси первичного пучка 2 (т.е.

мы добиваемся смещения

вторичных частиц, поступающих в телесный угол Ω , с другой стороны, увеличиваем относительное количество ионов с высокими энергиями.

Учитывая указанные обстоятельства, можно заключить, что в любой установке ЭМСВИ, претендующей на исследования структуры энергетических спектров вторичных ионов необходимо иметь хотя бы одну степень свободы мишени (оптимально – вращение нормали к поверхности мишени по полярному углу)

2. Методика измерений. В эксперименте ВИМС-2 ЭСВИ измеряются поточно, при постоянном потенциале мишени путём сканирования масс-анализатором в определённом диапазоне спектра масс при фиксированных напряжениях на энергоанализаторе, соответствующих диапазону проходящих через энергоанализатор ионов от нуля до сотен эВ. Систематическая ошибка, обусловленная не изменяющимся полем вблизи мишени, легко учитывается при пересчете от $U_{ЭА}$ к E . Такой способ измерения гарантирует получение энергетического спектра без искажений, причиной которых (при неизменной настройке масс-анализатора и сканировании потенциалом мишени) могла бы стать зависимость трансмиссии масс-анализатора от энергии ионов.

3. Использование ионного пучка низкой плотности (10^{-6} – 10^{-5} А·см⁻²). Такие плотности обеспечивают достаточно статический режим анализа и баланса между скоростью поступления заряда от первичного пучка на поверхность компонент мишеней с неметаллической проводимостью и скоростью его стекания через металлическое окружение;

4. Использование ионов N_2^+ : для обеспечения статического режима анализа вследствие низкого коэффициента распыления по сравнению с ионами инертных газов, улучшения разрешения по глубине мишени при послойном анализе состава мишени.

Глава 4. Экспериментальные закономерности энергетических спектров вторичных ионов

Исследования закономерностей ЭСВИ в настоящее время ведутся в следующих направлениях:

1. Установление надежных связей между физическими характеристиками поверхности распыляемого материала и параметрами ЭСВИ.
2. Исследования зависимостей параметров ЭСВИ от: геометрии эксперимента (угловые закономерности); состава остаточной атмосферы (состояние поверхности); параметров первичного пучка (масса, заряд, химическая активность ионов).

Настоящая глава написана в форме обзора результатов по перечисленным направлениям, в который включены и результаты, полученные автором (некоторые из них представлены ниже).

Связь параметров ЭСВИ с энергией Ферми (на примере кремния)

Идея эксперимента состояла в том, чтобы отслеживать изменения параметров ЭСВИ Si^+ , *во-первых*, при распылении кремния, легированного донорной или акцепторной примесью, *во-вторых*, при переходе от реальной (оxygenной в условиях земной атмосферы) к идеальной (очищенной зондирующим пучком) поверхности. Известно, что легирование позволяет смещать величину энергии Ферми ε_F в пределах запрещенной зоны (ширина которой в данном случае $\sim 1,1$ эВ) полупроводника. При переходе от идеальной поверхности к реальной происходит замена одних поверхностных состояний на другие (связывающие) с более низкой энергией, так что значение ε_F в случае реальной поверхности должно отличаться от ε_F для идеальной поверхности и зависеть от типа легирующей примеси. Таким образом, различия параметров ЭСВИ с идеальных поверхностей легированных пластин кремния должны быть отнесены на счет различий ε_F при прочих равных условиях. То же справедливо и для реальной поверхности в сравнении с идеальной.

Эксперимент был построен следующим образом. Измерялись в статическом режиме, в идентичных условиях спектры масс и ЭСВИ Si^+ сначала при распылении естественного окисла на поверхности пластин кремния и затем, после полной очистки пластин зондирующим пучком, делались те же измерения. Для указанных измерений было использовано более чем по 10 полированных пластин кремния, применяемых в технологии сверхбольших интегральных схем, легированных бором (акцептор) и фосфором (донор) с уровнем легирования $\sim 0,1$ % ат.

Результаты измерений ЭСВИ Si^+ представлены на рис.6. Рис.6а иллюстрирует различия в ЭСВИ Si^+ с пластин, легированных фосфором (кривая Р) и бором (кривая В) после стравливания естественного поверхностного окисла (толщина которого составляла $\sim 60-80$ Å). Рисунки 6б и 6в демонстрируют различия в ЭСВИ Si^+ при переходе от поверхности окисла (кривая О) к очищенной от окисла поверхности (кривые В или Р, соответствующие легированию бором или фосфором). На рис.6г сравниваются кривые О рисунков 6б и 6в, чтобы продемонстрировать различия ЭСВИ Si^+ с поверхности естественных окислов с пластин легированных фосфором (кривая ОР) и бором (кривая ОВ). При переходе от окисла к чистой поверхности в случае пластин, легированных бором в 2–3 раза увеличивается выход ионов Si_2^+ , а в случае легирования фосфором выход Si_2^+ незначительно уменьшается. Такая же закономерность наблюдается и для ионов Si_3^+ . Выход ионов щелочных примесей при распылении пластин, легированных бором, всегда выше, чем для легированных фосфором.

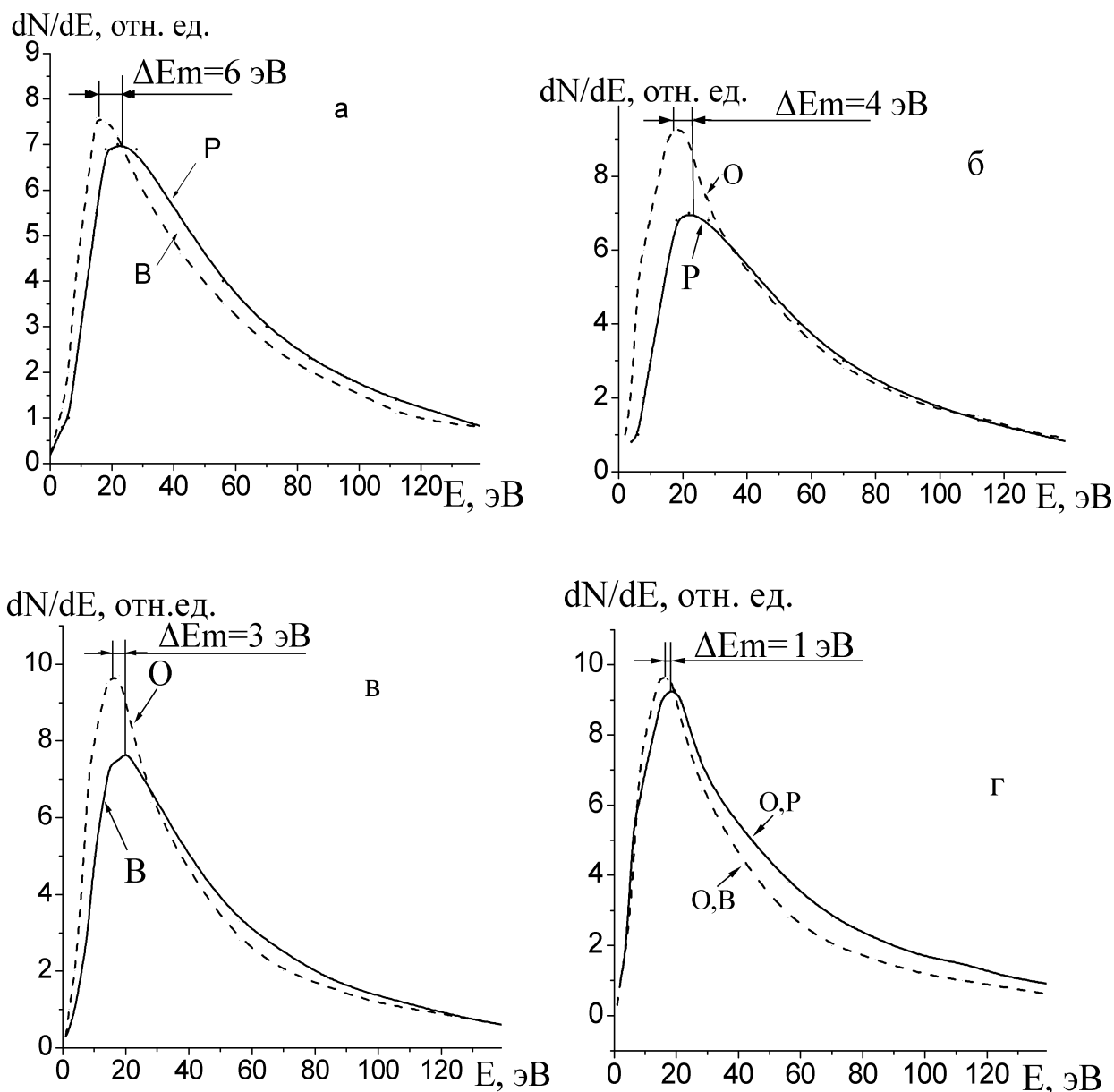


Рис.6. ЭСВИ Si^+ при распылении при распылении пластин кремния, легированных фосфором и бором.

а – с пластин, легированных фосфором (P) и бором (B) после стравливания естественного поверхностного окисла;

б, в – с пластин с естественным поверхностным окислом (O) и с очищенных зондирующим пучком пластин, легированных фосфором (P) и бором (B);

г – с пластин с естественным поверхностным окислом, легированных фосфором (O, P) и бором (O, B);

Представленные на рис.6 закономерности связаны с поведением электронной структуры кремния при легировании и окислении. Так, например, сдвиг в сторону высоких энергий и снижение интенсивности в максимуме ЭСВИ Si^+ для очищенной поверхности пластины легированной фосфором по отношению к легированной бором (рис. 6 а) объясняется тем,

что легирование донором (Р) наряду с подъемом уровня Ферми, приводит к увеличению плотности свободных электронов, что увеличивает вероятность нейтрализации медленных вторичных ионов в значительно большей мере, чем быстрых.

Полученные результаты в совокупности с результатами других авторов убедительно свидетельствуют о связи параметров ЭСВИ при распылении металлов и полупроводников с энергией уровня Ферми (тем самым, в большинстве случаев и с работой выхода электрона) и деталями электронной структуры поверхности, то есть о принципиальной возможности определять из ЭСВИ указанные характеристики.

Закономерности ЭСВИ при распылении сложных диэлектриков (на примере боросиликатных стекол на кремнии)

Исследовалась связь параметров ЭСВИ со свойствами анион-дефицитных оксидов и систем "боросиликатные стекла (БСС) на кремнии" с применением одновременно 4-х методов: 1) ЭМСИ; 2) послойной электронной Ожэ-спектроскопии (ЭОС); 3) спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (РОР); и 4) ядер отдачи (ЯО). Первые три метода показали наличие на границе раздела "стекло-кремний" двух соединений кремния с существенно различающейся энергией связи. В

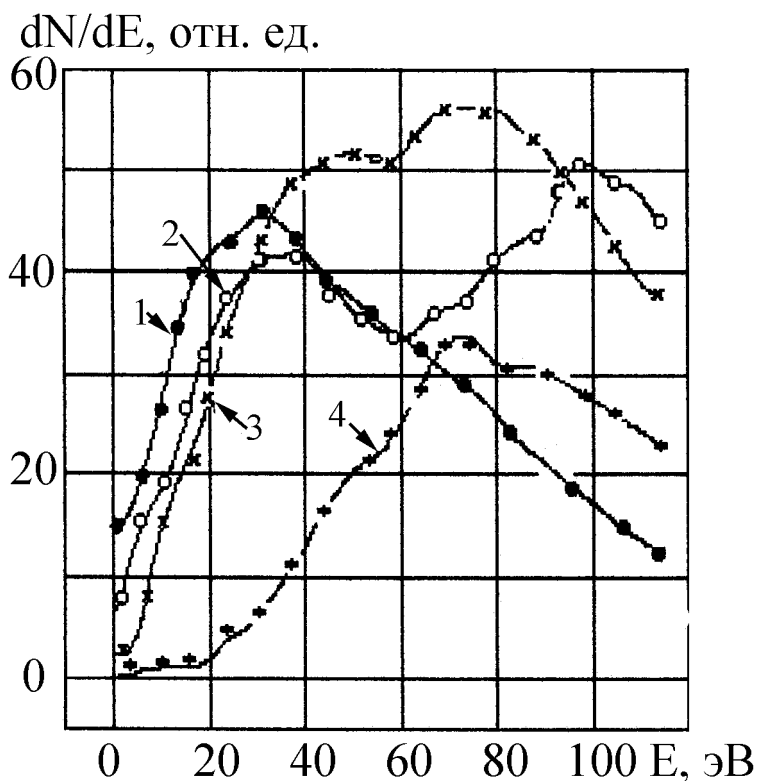


Рис.7. ЭСВИ Si^+ зарегистрированные при послойном анализе БСС на кремнии на глубинах от поверхности (нм): 1 – 30, 2 – 75, 3 – 150 нм, 4 – 200.

ЭСВИ эти соединения проявляются так, как показано на рис.7, который демонстрирует ЭСВИ Si^+ на разных глубинах от поверхности при послойном анализе. На рис.7 кривая 1 соответствует поверхности пленки БСС, кривые 2, 3 – переходному слою "БСС-кремний", кривая 4 – выходу зондирующего пучка на поверхность кремния, модифицированную кислородом и водородом (в соответствии с данными РОР). Совокупность данных показывает, что максимум на кривой 2 в

области энергий 25–50 эВ соответствует распылению БСС, а в области 100–125 эВ – соединению с более сильной, чем в БСС связью. В ЭОС это проявляется в виде наличия в спектре оже-электронов бора и кремния двух пиков: для кремния – с энергиями 88 и 100 эВ, для бора – с энергиями 157 и 172 эВ при прохождении переходного слоя "БСС–кремний". О конкретной химической формуле соединения можно судить по данным метода РОР, который показал на разных глубинах переходного слоя различную стехиометрию: $\text{Si}_{0,27}\text{O}_{0,56}\text{H}_{0,18}\text{B}_{0,0017}$ – ближе к пленке БСС, $\text{Si}_{0,44}\text{O}_{0,31}\text{H}_{0,25}\text{B}_{0,0012}$ – ближе к подложке (кремнию). Таким образом, энергетические спектры вторичных ионов несут информацию о стехиометрии химического состава неоднородных слабопроводящих диэлектриков, которая хорошо коррелирует с данными других методов.

*Закономерности ЭСВИ при распылении сложных гетерогенных систем.
Способ послойного анализа гетерогенных систем с использованием ЭСВИ*

Под гетерогенными системами понимаются твердотельные материалы, состоящие из различных по физическим и химическим свойствам частей (фаз), которые отделены друг от друга резкими поверхностями раздела. Каждая из фаз, составляющих гетерогенную систему гомогенна и достаточно велика, чтобы к ней были применимы термодинамические понятия. Это могут быть многофазные материалы; металлические материалы, содержащие микровключения в виде соединений; тонкоплёночные "сэндвичи". В работе комплексом методов исследован ряд указанных систем: металлические тонкоплёночные системы, перемешанные ионной имплантацией; тонкоплёночные гетерогенные системы, широко используемые в микроэлектронике (ZnO/Zn , $\text{In}_x\text{As}_y\text{O}_z/\text{InAs}$, NbO/Nb , InP/GaAs , $\text{Au}/\text{V}/\text{GaAs}$); ультрадисперсные порошки, полученные в плазме конденсаторного разряда и др.

Эти исследования привели к созданию метода фазового и химического анализа таких систем с использованием ЭСВИ, защищенного авторскими свидетельствами. Суть этого метода продемонстрируем на примере тонкоплёночной системы $\text{In}_x\text{As}_y\text{O}_z/\text{InAs}$. В соответствии со справочными данными в состав оксидных пленок на InAs входят следующие соединения индия (рядом в скобках указаны теплоты их образования ΔG в $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$): In_2O_3 (203), InAsO_4 (140), In_2O (18,9), InO (23), InAs (12,5). Таким образом, в состав оксидной пленки входят 2 соединения индия с величиной ΔG большей 100 $\text{ккал}/\text{моль}$ (с сильной связью) и 3 соединения индия с величиной ΔG меньшей 100 $\text{ккал}/\text{моль}$ (со слабой связью). Нашими экспериментами и работами других авторов установлено, что величина наиболее вероятной энергии E_m в ЭСВИ при распылении гомогенных соединений пропорциональна ΔG этих соединений. Оксидные пленки на полированных образцах InAs получали анодным

оксидированием. Толщина пленки оксида составляла ~ 1200 Å. Эксперимент был повторен 5 раз. Результаты состоят в следующем. При распылении верхнего слоя оксидной пленки выявлен сложный спектр масс в состав которого, в частности, входят линии, ионов In^+ , As^+ , In_3O^+ , In_2O_3^+ , InO^+ , InOH^+ , In_2AsO^+ , $\text{In}_2\text{AsO}_2^+$ соответствующие, очевидно, перечисленным выше соединениям. На рис.8 а приведены 4 из 20 энергетических спектра вторичных ионов In^+ , полученных при послойном распылении образцов на разных глубинах от поверхности. Кривая 1 на данном рисунке соответствует распылению самого верхнего слоя оксидной пленки, 2 – распылению объема пленки; 3 – соответствует моменту, когда зондирующий пучок вышел на подложку; 4 – ситуация, когда оксид на поверхности InAs сохранился лишь в виде островков (островки, каждый в виде разноцветной мозаики, наблюдались с помощью оптического микроскопа МИМ-7 после выемки образцов из аналитической камеры). Сопоставляя ряд энергий пиков, наблюдаемых в ЭСВИ, с рядом ΔG и анализируя поведение интенсивностей пиков в ЭСВИ в зависимости от времени распыления (рис.8 б), легко понять, что пик в ЭСВИ в районе 0–

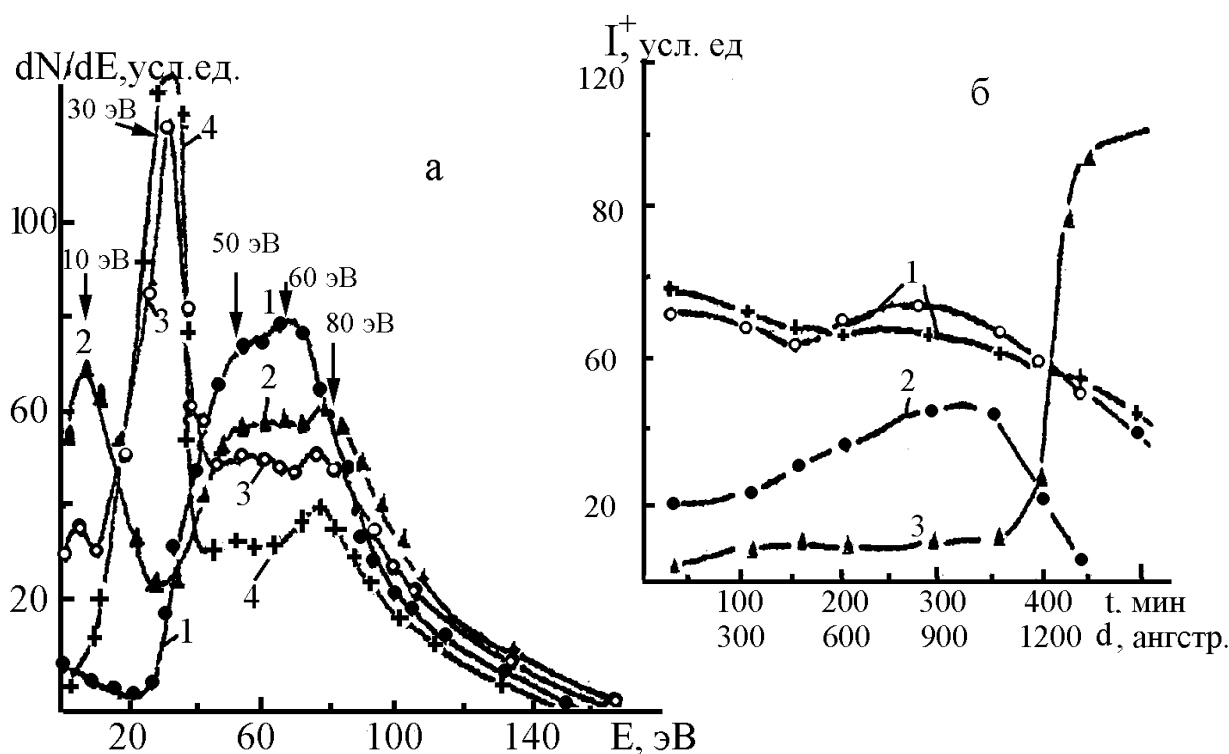


Рис.8. Зависимости ЭСВИ In^+ (а) и интенсивностей отдельных пиков в ЭСВИ In^+ (б) от времени распыления при послойном распылении оксидной пленки на InAs толщиной 1200 Å.

а: 1 – верхний слой пленки, 2 – объем пленки, 3 – зондирующий пучок вышел на подложку, 4 – оксид в виде островков.

б: 1 – пики ионов из оксидов с сильной связью (~ 50 – 60 и ~ 80 – 85) эВ), 2 – пик из оксидов со слабой связью (~ 10 эВ); 3 – пик ионов из InAs (~ 30 эВ).

10 эВ обусловлен ионами из окислов со слабой связью, пик при энергии ~30 эВ – ионами из InAs, "зубчатый купол" в районе 50–80 эВ – ионами из окислов с сильной связью.

На рис.8 б показаны кинетики указанных пиков в процессе распыления, которые характеризуют распределение соответствующих химических соединений по глубине от поверхности образца. Аналогично зависимостям, представленным на рис.8б, ведут себя интенсивности некоторых массовых линий, не показанных на рисунке: аналогично кривой 1 изменяются интенсивности линий ионов In_3O^+ , In_2AsO^+ , $\text{In}_2\text{AsO}_2^+$; подобно кривой 2 изменяются интенсивности линий InO^+ , InOH^+ , после выхода зондирующего пучка на подложку (а кривой 3 рис.8б на плато при $d > 1300 \text{ \AA}$); в спектре масс появляются или значительно возрастают интенсивности линий, соответствующих ионам In_2 , In_3^+ , InAs^+ , In_2As^+ . По совокупности представленных данных установлено: преимущественно пленка содержит окислы с сильной связью, лишь в глубине пленки на расстояниях ~200 Å от поверхности и от подложки содержатся окислы со слабой связью. Этот вывод подтверждается результатами работ других авторов, в которых показано, что формирование оксидной пленки на InAs начинается с образования окислов с сильной связью. Подобные результаты получены нами для других гетерогенных систем.

Таким образом, по особенностям в ЭСВИ при указанных в главе 3 экспериментальных условиях возможны исследования распределений химического и фазового состава в приповерхностных слоях гетерогенных систем.

Изотопные эффекты во вторичной ионной эмиссии и физико-химических воздействиях на поверхность

Обнаружение изотопного эффекта (ИЭ) в распылении и вторичной ионной эмиссии относят к 1977 году, когда было замечено обогащение облака распыленных ионизованных частиц легкими изотопами. Вскоре было установлено, что степень этого обогащения зависит от атомного номера элемента; от матрицы, в которой элемент находится; от скорости ионов. Результаты экспериментальных исследований ИЭ в ЭСВИ представляются, как правило, в виде зависимостей $f_{LH}(E) = N^+_L(E) / N^+_H(E)$, где $N^+_L(E)$ и $N^+_H(E)$ – энергетические спектры вторичных ионов легкого и тяжелого изотопов. Исследования показали, что функция $f_{LH}(E)$ в диапазоне E от 0 до 80 эВ имеет пик или плато при разных энергиях для разных металлов (пример на рис.9). Целью наших исследований ИЭ во вторичной ионной эмиссии и других процессах, протекающих при воздействиях на поверхность, являлось углубление представлений о механизмах ИЭ при различных воздействиях на поверхность.

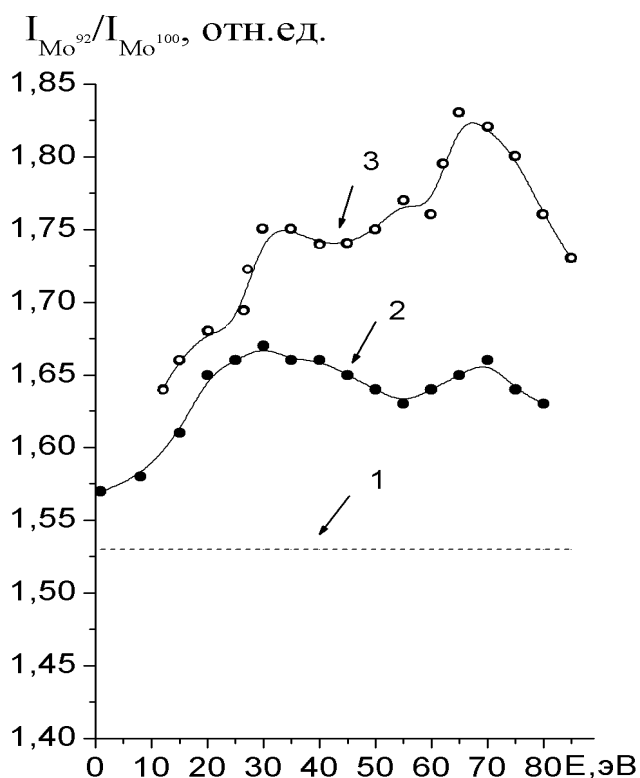


Рис.9. Зависимость отношения интенсивностей массовых линий ионов изотопов молибдена Mo^{92} и Mo^{100} от их энергии:
 1 – стандартное изотопное отношение,
 2 – из работы [3], 3 – наши измерения.

В настоящее время наиболее надежно исследованными экспериментальными закономерностями ИЭ во вторичной ионной эмиссии являются следующие: большая вероятность ионизации атома легкого изотопа по сравнению с тяжелым и обратная зависимость величины эффекта от массы в ряду элементов. Указанные закономерности сопоставлены с закономерностями ИЭ при: отражении ионных пучков от поверхности; взаимодействии поверхности с химически активными растворами; при ионной имплантации; при водородном насыщении металлов; при термодиффузии из внешнего источника; при термическом и радиационном отжиге.

Все эти эффекты в настоящее время до конца не

изучены, но в них есть общие черты, которые позволяют говорить об их общности с точки зрения физического механизма. Установлено, что в процессах, когда происходит обмен атомами между поверхностью твердого тела и внешней средой (во вторичной ионной эмиссии, при рассеянии ионов от поверхности, при взаимодействии с химически активными жидкостями) изотопный эффект обусловлен изотопным смещением валентных уровней атомов-изотопов. Величины перечисленных эффектов в ряде случаев настолько велики, что при ясном понимании их механизма они могут стать основой технологий получения моноизотопных или обогащенных определенным изотопом поверхностей.

Глава 5. Теоретическое описание ЭСВИ

Анализ работ, посвященных теоретическому описанию ЭСВИ и собственных попыток описать ЭСВИ путем комбинирования выводов теорий распыления и моделей ионизации, приводит к выводу о бесперспективности попыток найти универсальную функциональную

зависимость параметров ЭСВИ от параметров θ , Φ , A , I путем прямого сочетания известных теорий распыления с определёнными моделями образования вторичных ионов (θ – полярный угол вылета, Φ – работа выхода электрона, A – энергия связи распыляемого атома на поверхности, I – потенциал ионизации атома). Для нахождения такой зависимости нами разработан следующий подход.

1. Большинство существующих моделей возбуждения и ионизации вторичных атомов дают зависимость вероятности возбуждения от кинетической энергии атома в виде $P^{возб.} \sim E^n$; значения n в конкретных моделях и экспериментах получены следующие: -0,5; 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5. Все они подтверждаются экспериментом.

2. Вероятности выживания возбужденного состояния в разных моделях описывается соотношением $P^{выж.} \sim \exp(-b_i \cdot E^{1/2} \cdot \cos^{-1} \theta)$, b_i – вычисляются в конкретных моделях, i – индекс модели. Данная зависимость подтверждается экспериментом.

Результаты экспериментальных работ показывают, что невозможно создать условия для протекания только одного микропроцесса ионообразования – всегда есть сопутствующие. Поэтому к интерпретации экспериментов, выполненных на типичных современных установках по исследованию ЭСВИ, необходимо подходить с позиций обобщения всех известных механизмов. Такое обобщение на основе теории вероятностей дает для описания вероятности вылета одного вторичного иона в направлении θ с энергией E в расчёте на один падающий ион выражение $\alpha^+(E, \theta) = P(E, \theta) \cdot P^{возб.} \cdot P^{выж.}$, здесь $P(E, \theta)$ – энергетический спектр вторичных атомов в направлении θ . На основе этого соотношения и использования известных экспериментальных зависимостей и выводов моделей для описания спектра вторичных ионов при распылении гомогенных материалов автором получено соотношение:

$$\frac{dN^+}{dEd\theta} = K \cdot \frac{A \cdot E^m \cdot \cos \theta}{(A + E)^3} \cdot \exp\left(-\frac{(I - \Phi)}{E^{1/2} \cdot \cos \theta}\right), \quad (5)$$

где K – нормировочная константа. Параметр $m=n+1$ в (5), в силу разнообразия значений, которые может принимать n (см. выше) необходимо рассматривать как подгоночный параметр с ограниченной областью допустимых значений. Проверка показывает, что выражение (5) с надлежащим образом подобранной величиной n , и справочных значениях I , A , Φ описывает с точностью не хуже 10% по спектру практически все имеющиеся в литературе экспериментальные результаты по металлическим мишеням. Кроме того (5) качественно, а часто и количественно верно описывает закономерности изменения параметров ЭСВИ от I , A , Φ , θ .

В случае распыления гомогенных диэлектриков аналог формулы (5) записывается в одном из вариантов:

$$\frac{dN^+}{dE} = K_1 \cdot E^m \cdot \exp\left[-\frac{E + \Phi - I}{E_{cв}}\right] = K_1 \cdot E^m \cdot \exp\left[-\frac{E + 2(\Phi - X)}{E_{cв}}\right], \quad (6)$$

здесь $E_{cв}$ – энергия связи атома в кристаллической решетке, K_1 – нормировочная константа, m – подгоночный параметр, X – электроотрицательность, $I=2X-\Phi$ – потенциал ионизации.

В случае распыления гетерогенных мишеней соотношения (5), (6) обобщаются на основе соотношения (принцип суперпозиции):

$$\left(\frac{dN}{dE}\right)_{\Sigma} = \sum_{i=1}^q B_i \cdot \left(\frac{dN}{dE}\right)_i \quad (7)$$

здесь q – число одновременно распыляемых компонент мишени, B_i – численные коэффициенты, зависящие от концентрации μ_i элемента (ион которого анализируется) в i -ой компоненте. Величины B_i зависят, кроме того, от величин распыляемых площадей поверхностей σ_i гомогенных компонент в момент получения суммарного ЭСВИ $(dN/dE)_{\Sigma}$. В случае гетерогенной мишени с металлическими свойствами на основе (5) и (7):

$$\left(\frac{dN(E, \theta)}{dEd\theta}\right)_{\Sigma} = \sum_{i=1}^q B_i \cdot \frac{A_i \cdot E^{n_i+1} \cdot \cos \theta}{(A_i + E)^3} \cdot \exp\left(-\frac{I - \Phi_i}{E^{1/2} \cdot \cos \theta}\right) \quad (8)$$

Если мишень содержит только две компоненты, то B_1 и B_2 связаны следующим очевидным соотношением: $\frac{B_1}{B_2} = \frac{\sigma_1 \cdot \mu_1}{\sigma_2 \cdot \mu_2}$. Расчеты по (5)–(8) в

сопоставлении с экспериментом подтверждают хорошую работоспособность этих соотношений. Поэтому на их основе решалась обратная задача спектроскопии ЭСВИ в ее следующей постановке: *определить из ЭСВИ значения величин энергии связи (A_i) и работы выхода электрона (Φ_i) для гомогенных неоднородностей в составе гетерогенной мишени.* Для решения указанной задачи проведены следующие компьютерные расчеты.

Будем считать все параметры A_i , Φ_i , K_i , n_i в (8) или часть из них неизвестными для исследованных нами мишеней. Далее, будем приближать теоретическую кривую (18) к экспериментальной путём численных методов, известных как методы минимизаций квадратичного функционала путём оптимизации параметров функции. Полученные таким образом оптимизированные значения A_i , Φ_i будем сравнивать со справочными. Близость сравниваемых величин будет, очевидно, свидетельствовать о возможности решения указанной обратной задачи с использованием полученных соотношений.

Минимизировался функционал вида:

$$2S = \sum_i^L \frac{[Y_i^{\text{эксп.}} - Y^{\text{теор.}}(x_i(1), \dots, x_i(k), \Pi_1, \dots, \Pi_m)]^2}{2\Delta Y_i^2} \quad (9)$$

где x_i – координаты экспериментальной точки, i – общее число координат, описывающих одну экспериментальную точку, L – число экспериментальных точек, P_i – подгоночные параметры, M – общее число подгоночных параметров, $Y_i^{эксп.}$ – значения ординат экспериментальных точек, $Y^{теор.}$ – задаваемая функция для которой необходимо найти такой набор значений $\{P_i\}$, чтобы значение $2S$ было минимальным из всех возможных. Для наших расчетов $Y^{теор.}$ задавалась формулой (8).

В результате расчетов для ряда гетерогенных мишеней с металлическими свойствами получено хорошее соответствие между экспериментальными и оптимизированными теоретическими кривыми (отклонения от эксперимента не выходят за пределы "коридора ошибок"). Полученные в результате расчетов значения Φ лежат, как правило, в диапазоне справочных значений. Наблюдаемые в ряде случаев отличия составляют несколько процентов. Значения A могут различаться в 2–3 раза, что свидетельствует о недостаточной определенности этого параметра в теории.

Таким образом, представленный в настоящей главе подход и соотношения (5)–(8) позволяют с хорошей точностью описывать экспериментальные ЭСВИ при распылении как однородных, так и гетерогенных мишеней. Кроме того, на основе полученных соотношений для каждого конкретного случая может быть решена сформулированная выше обратная задача спектроскопии энергетических распределений вторичных ионов.

Глава 6. Практические приложения ЭМСВИ

В настоящей главе приведены практические результаты, полученные методом ЭМСВИ в рамках договорных работ при решении следующих научных и технологических задач.

1. Оработка технологии жидкостной химической очистки поверхностей пластин кремния, применяемых для изготовления сверхбольших интегральных схем (совместно с НИИ молекулярной электроники, г. Зеленоград). Показано, что для определенных составов растворов происходит не только очистка, но и модификация поверхности пластин. При этом происходит изменение плотности поверхностных электронных состояний и величины энергии Ферми.
2. Разработка технологий получения анион-дефицитных оксидов (совместно с кафедрой технологии силикатов ТомПУ, г. Томск) и боросиликатных стекол на кремнии (совместно с НИИ "Дельта", г. Москва). В последнем случае метод ЭМСВИ использовался в составе комплекса методов совместно с электронной Оже-спектроскопией, Резерфордским обратным рассеянием и спектроскопией ядер отдачи. Контролировался элементный и химический состав указанных структур

при разных технологических режимах.

3. Методом ЭМСВИ исследовались гетерогенные системы $\text{In}_x\text{As}_y\text{O}_z/\text{InAs}$ (совместно с Томским университетом систем управления и радиоэлектроники). ЭМСВИ совместно с электронной Оже-спектроскопией, электронографией на отражение и рентгенофазовым анализом исследовались гетерогенные системы Au/V/GaAs , (совместно с Сибирским физико-техническим институтом, г. Томск). Получены распределения гомогенных составляющих по глубине структур, идентифицирован их химический состав.
4. ЭМСВИ в комплексе с электронной Оже-спектроскопией исследовалась структура и строение ультрадисперсных частиц композиционных материалов Fe-TiC и Mo-TiC , полученных в плазме импульсного конденсаторного разряда (совместно с Институтом стали и сплавов, г. Москва). Основной задачей, которую необходимо решить в данных работах, являлся ответ на вопрос: присутствуют ли компоненты композиций в полученном ультрадисперсном порошке в виде независимых частиц, либо в продукте реализуется случай, когда одна фаза хотя бы частично покрывает другую, или образуется дисперсный материал более сложного строения. В результате исследований выявлен режим получения ультрадисперсного порошка, при котором одна фаза частично покрывает другую.
5. При исследованиях систем металл–водород, только благодаря ЭМСВИ (в этом уникальность данного метода), в масс-спектрах вторичных ионов удается разделить ионы дейтерия D^+ и молекулу H_2^+ . Это позволяет увеличить точность послойного анализа распределений легких изотопов при насыщении материалов водородом.
6. При перемешивании тонкопленочных систем Au/Cu мощными ионными пучками с помощью ЭМСВИ наблюдалось образование новой фазы в составе исходного материала после воздействия мощного ионного пучка. В совокупности с данными растровой электронной микроскопии и электронной Оже-спектроскопии фаза была идентифицирована как интерметаллическое соединение Cu_3Au .

Таким образом, разработка способов извлечения информации из ЭСВИ проводилась параллельно с исследованиями свойств данных материалов комплексом методов. Это позволяло, с одной стороны, надежно исследовать закономерности ЭСВИ при распылении таких материалов, с другой, решать технологические задачи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными результатами, полученными при выполнении диссертационной работы, являются следующие.

1. В работе выполнен системный анализ теоретических и экспериментальных работ по исследованию физических процессов при

ионном распылении поверхности твердых тел. Классифицированы процессы распыления и ионообразования

2. Разработаны новые представления и модели процессов возбуждения атомов в каскадах атомных столкновений в приповерхностных слоях твердого тела и в системе атом–поверхность. При этом впервые в теории возбуждения вторичных атомов при распылении использованы представления о квазичастицах, в качестве которых рассмотрены возбуждения в каскадах атомных столкновений и поверхностные плазмоны, взаимодействующие с вторичными атомами. Расчеты вероятностей возбуждения атомов на основе предложенных моделей и закономерности, предсказываемые этими моделями, соответствуют экспериментальным закономерностям и по-новому объясняют ряд экспериментальных фактов.
3. Разработаны модели формирования энергетического спектра вторичных ионов при ионном распылении гомо- и гетерогенных материалов, позволяющие с точностью не ниже 10% описать закономерности энергетических спектров вторичных ионов и подойти к решению обратной задачи спектроскопии энергетических распределений вторичных ионов.
4. Путем численных расчетов методом минимизации квадратичного функционала показано, что из энергетических спектров вторичных ионов при распылении гетерогенных мишеней могут быть получены величины работы выхода электрона и энергии связей атомов в гомогенных неоднородностях гетерогенных мишеней. Тем самым показано, что во многих случаях может быть решена обратная задача спектроскопии энергетических распределений вторичных ионов, направленная на получение физических характеристик (энергии связи атомов и работы выхода электрона) отдельных гомогенных компонент в составе гетерогенных мишеней.
5. Исследованы энергетические спектры вторичных ионов при распылении широкого круга гомо- и гетерогенных материалов. На основе результатов этих исследований созданы новые способы и конструкции, позволяющие существенно поднять эффективность использования энерго-масс-спектрометрии вторичных ионов для исследования гетерогенных материалов.
6. Исследованы изотопные эффекты в энергетических спектрах вторичных ионов. Обнаружены изотопные эффекты при: взаимодействии поверхности с химически активными растворами; при ионной имплантации; водородном насыщении материалов; термодиффузии из внешнего источника; термическом и радиационном отжиге. Установлено, что если воздействия приводят к обмену атомами между поверхностью и внешней средой (во вторичной ионной эмиссии, при рассеянии ионов от поверхности, при жидкостных обработках

химически активными растворами), то изменение изотопного состава обусловлено изотопным смещением валентных уровней атомов. Изотопные эффекты при взаимодействии поверхности с химически активными растворами, ионной имплантации, водородном насыщении материалов, термодиффузии, термическом и радиационном отжиге могут составить основу для получения моноизотопных или обогащенных определенным изотопом поверхностей.

7. Разработанные модели и способы успешно использованы для решения следующих научных и технологических задач в области материаловедения: отработка технологии жидкостной химической очистки поверхностей пластин кремния, применяемых для изготовления сверхбольших интегральных схем; разработка технологий получения анион-дефицитных оксидов и боросиликатных стекол на кремнии; технологии изготовления ультрадисперсных порошков; отработки технологий получения тонкопленочных систем на цинке, арсениде галлия, арсениде индия и других.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Nikitenkov N.N., Kolokolov D.Yu., Chernov I.P. and Tyurin Yu.I. SIMS investigations of isotope effects at a processed solid surface // Vacuum. – 2006. – V.81. – I.2. – P. 202–210.
2. Н.Н. Никитенков, Д.Ю. Колоколов, Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Изотопные эффекты при техногенных воздействиях на поверхность твердых тел // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2006. – № 7. – С. 58–64.
3. Kolokolov D. Yu., Nikitenkov N.N., Skirnevsky A.V., Tyurin Ju.I. Research of surface isotopic effect at annealing of silicon // Изв. ВУЗов. Физика, 2006. – Т.49. – №.8 – С. 244–246.
4. Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И., Колоколов Д.Ю. Шигалугов С.Х. Модель возбуждения вторичных атомов поверхностными плазмонами // Известия ТПУ. – 2005. – Т. 307. – №2.– С. 9–14.
5. Никитенков Н.Н., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Изотопные эффекты при техногенных воздействиях на поверхность твердого тела. Часть 1 // Известия ТПУ. – 2004. – Т.307. – №2.– С. 9–14.
6. Никитенков Н.Н., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Изотопные эффекты при техногенных воздействиях на поверхность твердого тела. Часть 2 // Известия ТПУ, 2004. – Т.307. – №3. – С. 26–29.
7. Чернов И.П., Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И., Семенов А.М., Крёнинг М., Баумбах Х. Медленная релаксация систем металл–водород // Известия РАН, серия Физическая. – 2004. – Т.66. – № 8 – С.1219–1222.
8. Пучкарева Л.Н., Чернов И.П., Никитенков Н.Н. Изменения изотопного состава меди при ионной имплантации в никель // Известия РАН, серия

- «Физическая». – 2002. – Т.66. – № 8 – С. 1219–1222.
9. Никитенков Н.Н. Неравновесная модель возбуждения атомов в каскадах атомных столкновений // *Материалы XV Международной конференции "Ion-Surface Interaction"* (Звенигород, 27–31 авг. 2001 г.), М. – 2001. – Т.1. – С. 488–493.
 10. Чернов И.П., Никитенков Н.Н., Крёнинг М., Баумбах Х. Исследования механизма изменения изотопного состава металлов при насыщении водородом // *Известия ТПУ*. – Т.303(3). – 2000. – С. 62–71.
 11. Чернов И.П., Никитенков Н.Н., Крёнинг М., Баумбах Х. Изменения изотопного состава лития в тонкопленочных структурах при насыщении водородом // *Известия РАН, серия «Физическая»*. – 2000. – Т.64. – № 11. – С. 2181–2185.
 12. Chernov I. P., Nikitenkov N. N., Puchkareva L. N. et al. Change in isotopic composition of metals enriched in hydrogen // *Russian Phys. Journ.* – 1999. – V. 42. – № 4. – P. 427–430.
 13. Чернов И. П., Никитенков Н. Н., Пучкарева Л. Н. и др. Изменение изотопного состава металлов при насыщении водородом // *Изв. вузов. Физика*. – 1999. – № 4. – С. 61–65.
 14. Чернов И. П., Никитенков Н. Н., Крёнинг М., Баумбах Н. Изменение изотопного состава лития при насыщении водородом систем титан–алюминий // *Изв. ВУЗов. Физика*. – 1999. – № 11. – С. 29–33.
 15. Chernov I. P., Nikitenkov N. N., Kröning M., Baumbach H. Changes in lithium isotopic composition in hydrogen-enriched Ti/Al systems // *Russian Phys. Journ.* – 1999. – Vol.42. – № 11. – P. 947–951.
 16. Chernov I.P., Nikitenkov N.N., Puchkareva L.N., Kolobov Yu. R. Change Isotopic Composition of Metals at Deuterium Charge // *Proc. of the 7-th Intern. Conf. on Cold Fusion (ICCF-7)*. – Vancouver. – 1998. – Copyright 1998 ENECO. – Inc. Salt Lake City, Utah. – USA. – P. 441–446.
 17. Никитенков Н.Н. Чернова Е.Е. Карбаинов Ю.А. Хаханина Т.И. Некоторые закономерности модификации реальной поверхности кремния электрохимически активированными растворами серной кислоты // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 1996. – № 11. – С. 45–50.
 18. Никитенков Н.Н., Чернова Е.Е., Маркова Н.М. и др. Оценка степени неоднородности распределения примесей по поверхности пластин кремния // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1993. – № 10. – С.74–78.
 19. Сергеев А.Н., Бамбуров В.Г., Никитенков Н.Н., Швейкин Г.П. Приповерхностное протонно-ионное легирование оксидов // *Препринт института химии УрО АН СССР*. / Под ред. Р.Н. Плетнева. – Свердловск, 1991. – 89 с.
 20. Максимова Н.К., Поздняков А.Г., Кравцов В.И., Красильникова Л.М., Никитенков Н.Н. и др. Межфазные взаимодействия в контактах

- Au/V/GaAs // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1991. – № 10. – С. 96–101.
21. Шулепов И.А. Филимонова И.Ю. Мелев В.Г. Никитенков Н.Н. Исследование гетероструктур InP/GaAs, полученных методом газофазной эпитаксии // Электронная техника, серия "Материалы". – 1990. – № 6(251). – С. 46–50.
 22. Койшибаев Р.Г., Крючков Ю.Ю., Малютин В.М., Пирогов В.А., Никитенков Н.Н. и др. Перемешивание тонких металлических структур Au/Si и Si/Mo под действием мощных ионных пучков // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1990. – № 11. – С. 135–142.
 23. Блинков И.В., Иванов А.В., Никитенков Н.Н., Шулепов И.А. Спектральные исследования дисперсных композиционных порошков – продуктов плазмохимического синтеза // Физика и химия обработки материалов. – 1989. – № 6. – С. 64–68.
 24. Саломатин А.А., Маштакова В.А., Шишкин Б.Б., Чернов И.П., Мамонтов А.П., Никитенков Н.Н. Влияние облучения γ -квантами на эмиссионные свойства вольфрама и молибдена // Атомная энергия. – 1989. – Т. 66. – Вып. 1. – С. 53–55.
 25. Максимова Н.К., Кравцов В.И., Поздняков А.Г., Никитенков Н.Н., Яновский В.П. Электронная и ионная спектроскопия тонкопленочных контактов металл–полупроводник // Электроника, серия 3 "Микроэлектроника". – 1989. – вып.1(297). – С. 225–226.
 26. Маштакова В.Л., Саломатин А.А., Шишкин Б.Б., Чернов И.П., Мамонтов А.П. Никитенков Н.Н. Электронная микроскопия кристаллов вольфрама и молибдена, облученных γ -квантами // Вестник МГУ, серия 3 "Физика, астрономия". – 1988. – Т. 29. – № 5. – С. 86–87.
 27. Zavodchikov V.N., Nikitenkov N.N., Puchkareva L.N., Yatis A.A. SIMS and RBS investigation of implanted layers // Nucl. Instrum. and Meth., B. – 1986. – V.17. – № 1. – P.62–65.
 28. Никитенков Н.Н. Современное состояние исследований механизмов вторичной ионной эмиссии и энергетических распределений вторичных ионов при распылении твёрдых тел ионами кэВ-х энергий // Томский политехн. институт / Томский политехн. институт. Деп. в ВИНТИИ 05.06.86. – № 1497 – В86. – 46 с.
 29. Никитенков Н.Н. О проявлении взаимодействия атомных частиц, движущихся вблизи поверхности металлов, с плазмонами в экспериментах по ионно-фотонной эмиссии // Томский политехн. институт / Деп. в ВИНТИИ. – № 1378-85. – 1985. – 21 с.
 30. Косицын Л.Г., Никитенков Н.Н., Пучкарёва Л.Н., Яновский В.П. Применение ионной бомбардировки для исследования состава поверхностных слоев твёрдого тела и решения некоторых технологических задач // Труды НИИ ядерной физики при Томском политехническом институте. – М.: Атомиздат, 1983. – С. 67–73.

31. Никитенков Н.Н. Некоторые вопросы формирования спектра ионно-фотонной эмиссии при распылении переходных и редкоземельных металлов // Томский политехн. институт /Деп. в ВИНТИ. – 1983 – № 442 – 84. – 1984. – 27 с.
32. Патент № 2020645, МКИ 5 Н 01 J 49/32 Энерго-масс-спектрометр вторичных ионов / Никитенков Н.Н., Косицын Л.Г., Шулепов И.А. Приоритет от 17.12.90. Заявка № 4891761. Приоритет от 17.12.1990
33. А.С. № 1651724. Н 01 J 49/00, G 01 N 23/225 Способ определения химического состава металлов и полупроводников / Никитенков Н.Н., Маркова Н.М., Косицын Л.Г., Шулепов И.А., Усов Ю.Н. Заявка № 4400900. Приоритет от 31.03.1988.
34. А.С. № 315899 МКИ В22F 9/28 Способ получения ультрадисперсных магнитных порошков / Блинков И.В., Иванов А.В., Никитенков Н.Н. Заявка № 4513727. Приоритет от 29.04.1989.

Цитированная литература

1. Файнберг В.С., Рамендик Г.И. О возможности описания с помощью квазиравновесной модели относительного выхода вторичных ионов в масс-спектрометрии // Журн. анал. хим. – 1991. – Т. 46. – Вып. 2. – С. 241–252.
2. Гигантское комбинационное рассеяние. Сборник статей / Под ред. Р. Ченга и Т. Фуртака. / Перевод с англ. под ред. В.М. Аграновича. – М.: Мир, 1984. – 408 с.
3. Shapiro M.H., Haff P.K., Tombrello T.A., Harrison D.E. Simulation of isotopic mass effects in sputtering // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1985. – V. B12. – P. 137–145.