

## СТРУКТУРНАЯ ПЕРЕСТРОЙКА УГЛЕРОДНОЙ МИШЕНИ В ТЕРМОУПРУГИХ ПИКАХ ИОНОВ $^{12}\text{C}^+$ И $^{40}\text{Ar}^+$ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ

*А.И. Калинин, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий*  
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина

В модели термоупругого пика (ТУП) низкоэнергетического иона, исследуются условия образования тетраэдрического углерода (ta-C) при имплантации в углеродную мишень ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  с энергией от 25 до 1000 эВ. Получены зависимости радиуса, температуры и давления в ТУП от энергии иона. На фазовой ( $P, T$ )-диаграмме углерода построены траектории точек, соответствующих состоянию вещества в ТУП ионов в ходе тепловой релаксации. На основе расположения траектории относительно фазовых границ качественно исследуется возможность образования ta-C в ТУП. Определяется эффективность перестроек « $sp^2 \rightarrow sp^3$ » в ТУП в зависимости от сорта и энергии иона.

### ВВЕДЕНИЕ

При осаждении углеродного покрытия из газовой фазы или методом распыления атомы С имеют энергию порядка нескольких электронвольт. Таких энергий, как правило, недостаточно для возникновения  $sp^3$ -связей и образования структуры аморфного алмаза [1]. Однако последующая бомбардировка ионами углерода или инертных газов с энергиями 100...1000 эВ может создавать в углеродном материале условия, способствующие преобразованию материала в состояние ta-C [2].

Ранее теоретически исследовались условия образования ta-C при имплантации ионов  $^{12}\text{C}^+$  [3] или углеводородов [4] в углеродную мишень, реализующиеся в ТУП – малых макроскопических областях вблизи траектории иона в веществе, где сосредоточена термализованная энергия иона. Принципиальным отличием нашего подхода от предложенных ранее моделей теплового пика [5,6,2] являются учет комбинированного воздействия температуры и всех составляющих давления на процесс перехода  $sp^2 \rightarrow sp^3$ . Развитая модель позволила провести качественный анализ возможности образования ta-C при ионной имплантации в углеродную матрицу, а также дать количественную оценку эффективности преобразования  $sp^2 \rightarrow sp^3$ , в зависимости от энергии иона.

В настоящей работе определяются характеристики ТУП ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  с энергией  $E = 25 \dots 1000$  эВ в углеродной мишени. Исследуется положение траекторий ТУП указанных ионов на фазовой  $P, T$ - диаграмме углерода, с целью определения возможности образования в них алмазоподобного углерода. Проводится сравнительный анализ эффективности образования ta-C для ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  различных энергий.

### ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОУПРУГИХ ПИКОВ

Согласно результатам компьютерного моделирования с помощью пакета TRIM [7] процессов передачи энергии от иона атомам мишени и учета релаксационных процессов, ТУП низкоэнергетических ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  в углероде можно аппроксимиро-

вать сферическими областями с радиусами  $R_1(t, E) = L(E) / 2 + 2 \sqrt{\kappa(\tau + t)}$ , содержащими энергию  $\eta(E)E$ . Здесь  $L(E)$  – проективный пробег иона;  $\tau \approx 2 \cdot 10^{-14}$  с – время термализации;  $\kappa \approx 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с – коэффициент температуропроводности;  $\eta(E)$  – доля энергии, преобразованная в фононные возбуждения.

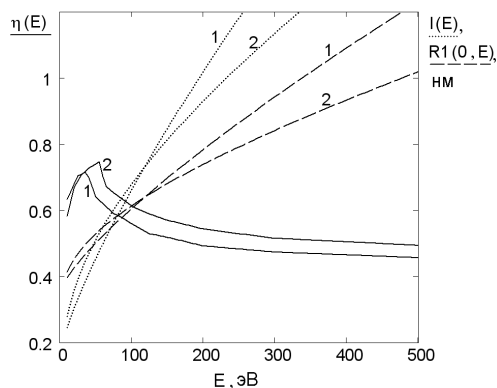


Рис. 1. Функции  $\eta(E)$  (сплошные),  $L(E)$  (точечные) и  $R_1(0, E)$  (штриховые линии) для ТУП ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  (кривые 1 и 2 соответственно) в углероде

Функции  $\eta(E)$ ,  $L(E)$  и  $R_1(0, E)$  для ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  показаны на рис. 1. Расчеты проводились при следующих значениях параметров углеродной мишени: плотность  $\rho = 2,4$  г/см<sup>3</sup>, энергия смещения атома  $E_d = 35$  эВ, энергия связи  $E_b = 3$  эВ, поверхностная энергия  $E_s = 10$  эВ.

Для выбранного диапазона энергий иона относительная флуктуация температуры в ТУП не превышает нескольких процентов [8], что оправдывает термодинамическое описание состояния вещества в ТУП. Вычисления температуры и давления в ТУП проводились в рамках математической модели ТУП [3,4]. Абсолютная температура в пике  $T(t, E)$  определялась с учетом начальной температуры  $T_0$  вещества мишени и температурной зависимости теплоемкости твердого тела. На рис. 2 показана зависимость начальной температуры в ТУП ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  от энергии иона, построенная при стационарной темпе-

ратуре мишени  $T_0 = 300$  К. «Клювообразные» пики при энергиях ионов 40 эВ ( $^{12}\text{C}^+$ ) и 56 эВ ( $^{40}\text{Ar}^+$ ) соответствуют максимумам функций фоновых потерь (см. рис. 1). Как видно из рисунка, ТУП иона  $^{40}\text{Ar}^+$  характеризуется более выровненным распределением температуры в области энергий 100...1000 эВ.

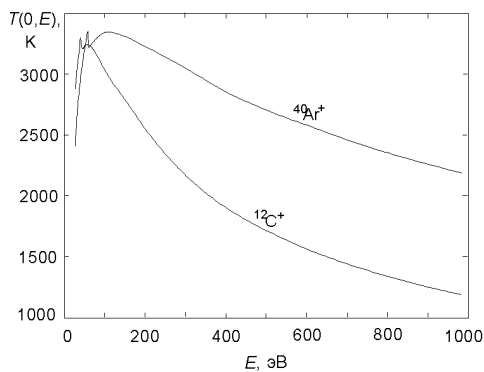


Рис. 2. Начальная температура в ТУП ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  в углеводе

Энергетические зависимости начальных давлений в ТУП ионов приведены на рис. 3. Показаны также термоупругая (штриховая), деформационная (штрих-пунктирная) и остаточная (точечная линия) компоненты полного давления в ТУП иона  $^{40}\text{Ar}^+$ .

При определении деформационной компоненты давления [2,3,4] объем, приносимый ионом  $^{40}\text{Ar}^+$ , определялся из величины его атомного радиуса 1,92 Å.

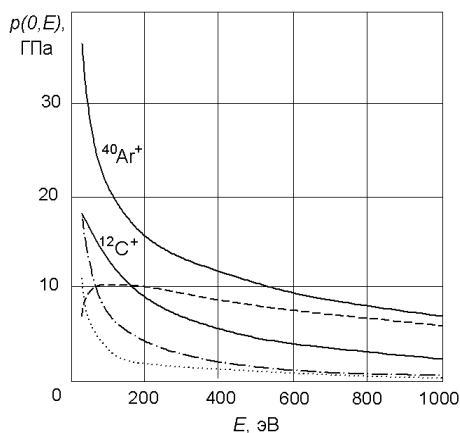


Рис. 3. Начальные упругие напряжения в ТУП ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  в углеводе

### ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ta-C В ПИКАХ ИОНОВ

Различие температур и давлений в пиках ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  приводит к разному положению их траекторий на фазовой  $P, T$ - диаграмме углерода.

На рис. 4 тонкими сплошными линиями показаны «места начального положения» ТУП ионов  $^{12}\text{C}^+$  (темные кружки) и  $^{40}\text{Ar}^+$  (светлые кружки) различных энергий. Приведены также «траектории остывания» некоторых ТУП (пунктирные линии). Резкий спад давления на начальном этапе эволюции пика соответствует уходу акустической волны, после

чего давление выходит на уровень квазистатического и уменьшается по мере уменьшения температуры пика [3,4]. Как видно из рисунка, для ионов  $^{40}\text{Ar}^+$  с энергиями 25 эВ  $< E < 1000$  эВ начальные участки траекторий пиков располагаются в области стабильности алмаза, и в ТУП происходит энергетически более выгодная перестройка к  $sp^3$ -связям. Для ионов  $^{12}\text{C}^+$  с энергиями 1000 эВ  $> E > 300$  эВ траектории пиков целиком лежат в области стабильности графита, поэтому в таких пиках образование ta-C подавлено.

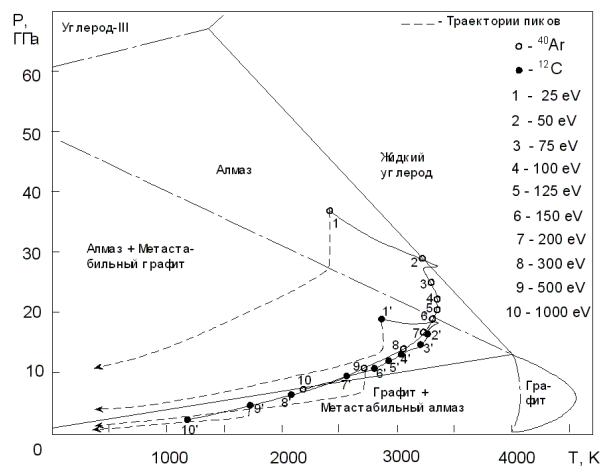


Рис. 4. Положение на фазовой  $P, T$ - диаграмме углерода точек, соответствующих состоянию вещества в ТУП ионов  $^{12}\text{C}^+$  (●) и  $^{40}\text{Ar}^+$  (○) с различными энергиями  $E$ . Пунктирными линиями показаны траектории остывания некоторых пиков

Исследовалась эффективность образования новой фазы, определяемая общим числом  $W(E)$  перестроек  $sp^2 \rightarrow sp^3$  в ТУП за время его жизни [5,6,2]. На рис. 5 проказаны результаты расчетов функции  $W(E)$ , нормированной на максимум, для ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$ .

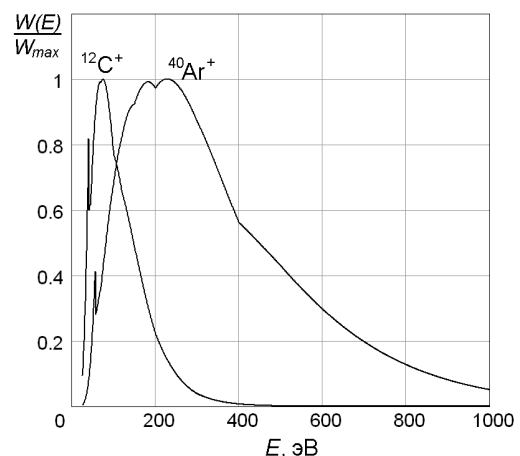


Рис. 5. Зависимость числа перестроек  $sp^2 \rightarrow sp^3$  в термоупругих пиках ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  в углеводе от энергии иона

Как видно из рисунка, максимумы приходятся на энергии ионов 70...80 и 170...230 эВ соответствен-

но, что не противоречит экспериментальным данным [9]. Кроме того, имеются узкие пики, соответствующие максимумам фонных потерь при энергиях ионов  $40$  ( $^{12}\text{C}^+$ ) и  $56$  эВ ( $^{40}\text{Ar}^+$ ). Отметим, что есть экспериментальные указания на присутствие пика эффективности в области малых ( $\sim 40$  эВ) энергий при обработке углеродного покрытия ионами  $^{40}\text{Ar}^+$  [10].

Из рис. 5 также видно, что образование та-С в ТУП  $^{40}\text{Ar}^+$  происходит с заметной скоростью при энергиях ионов  $\sim 1000$  эВ, тогда как для ионов  $^{12}\text{C}^+$  с такими энергиями перестройка не эффективна.

### КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

В рамках модели термоупругого пика низкоэнергетического иона [3,4] рассмотрены условия образования та-С при имплантации ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  различных энергий в углеродную мишень.

Предложен метод качественной оценки возможности образования тетраэдрического углерода при ионной имплантации, основанный на изучении траекторий ТУП ионов на фазовой  $P, T$ - диаграмме углерода. Показано, что температуры и давления, реализующиеся в ТУП, могут при определенных энергиях ионов соответствовать условиям стабильности та-С. В случае ТУП ионов  $^{12}\text{C}^+$  благоприятным для образования алмазоподобной фазы является диапазон энергий  $25 \text{ эВ} < E < 300 \text{ эВ}$ . Для ТУП ионов  $^{40}\text{Ar}^+$  переход в та-С состояние возможен в более широком энергетическом интервале  $25 \text{ эВ} < E < 1000 \text{ эВ}$ . Оценка общего числа перестроек  $sp^2 \rightarrow sp^3$  в ТУП за время его жизни, проведенная с учетом давления и температуры в ТУП, показала, что максимальная эффективность образования та-С наблюдается в ТУП ионов  $^{12}\text{C}^+$  и  $^{40}\text{Ar}^+$  при энергиях ионов  $70 \dots 80$  и  $170 \dots 230$  эВ соответственно. Кроме того, имеются узкие максимумы эффективности преобразования при энергиях ионов  $40$  ( $^{12}\text{C}^+$ ) и  $56$  эВ ( $^{40}\text{Ar}^+$ ), соответствующие максимумам фонных потерь ионов. Образование плотной фазы в ТУП ионов  $^{40}\text{Ar}^+$  в углероде происходит с заметной скоростью и при энергиях ионов  $\sim 1000$  эВ, тогда как для ионов  $^{12}\text{C}^+$  с такими энергиями скорость фазовой перестройки мала.

Работа выполнена в рамках Программы проведения фундаментальных исследований по атомной науке и технике ННЦ ХФТИ.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1.S.M. Rossmagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood (eds.). *Handbook of Plasma Processing Technology*. Noyes, Park Ridge. 1990, 567 p.
- 2.H. Hofsäss, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian and C. Ronning Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 1998, v. 81, p. 1351–1363.
- 3.А.И. Калиниченко, В.Е. Стрельницкий. Роль термоупругих напряжений в формировании алмазоподобного покрытия при облучении аморфного углерода низкоэнергетическими ионами  $\text{C}^+$  // *Физика и химия обработки материалов*. 2003, № 2, с. 5–10.
- 4.А.И. Калиниченко, В.Е. Стрельницкий. Образование та-С в термоупругих пиках ионов углерода и углеводородов // *Материалы XV Междунар. симп. «Тонкие пленки в оптике и электронике». Раздел «Алмазные пленки и пленки родственных материалов»* /Под общ. ред. А.Ф. Белянина, В.И. Лапшина, В.М. Шулаева. Харьков, 2003, с. 147–152.
- 5.F. Seitz, J.S. Koehler. Displacement of atoms during irradiation // *Solid State Physics*. 1956, v. 2, p. 305–448.
- 6.G.H. Vineyard. Thermal spikes and activated processes // *Radiation Effects*. 1976, v. 29, p. 245–248.
- 7.J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York: Pergamon Press. 1996, 297 p.
- 8.Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. М.: «Наука», 1976, 567 с.
- 9.J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon // *Materials Science and Engineering*. 2002, R 37, p. 129–281.
- 10.P. Patsalas, S. Logothtidis, S. Kennou, C. Gravalidis. Surface-activation processes and ion-solid interactions during the nucleation and growth of ultra-thin amorphous carbon films // *Thin Solid Films*. 2003, v. 428, p. 211–215.

### СТРУКТУРНА ПЕРЕБУДОВА ВУГЛЕЦЕВОЇ МІШЕНІ В ТЕРМОПРУЖНИХ ПІКАХ ІОНІВ $^{12}\text{C}^+$ І $^{40}\text{Ar}^+$ НИЗЬКИХ ЕНЕРГІЙ

*О.І. Калініченко, С.С. Перепелкін, В.Е. Стрельницький*

В моделі термопружного піка (ТПП) низкоэнергетичного іона досліджуються умови створення тетраедричного вуглецю (та-С) при імплантації у вуглецеву мішень іонів  $^{12}\text{C}^+$  та  $^{40}\text{Ar}^+$  з енергією від 25 до 1000 еВ. Були одержані залежності радіусу, температури та тиску в ТПП від енергії іона. На фазовій  $P, T$ -діаграмі вуглецю були побудовані траєкторії точок, відповідаючих стану речовини в ТПП іонів в ході теплової релаксації. На основі розташування траєкторії відносно ліній розподілу фаз якісно досліджується можливість створення та-С в ТПП. Визначається ефективність перебудов « $sp^2 \rightarrow sp^3$ » в ТПП в залежності від сорта та енергії іона.

### STRUCTURAL REARRANGEMENT OF CARBON TARGET IN THERMOELASTIC PEAKS OF $^{12}\text{C}^+$ AND $^{40}\text{Ar}^+$ LOW ENERGY IONS

*A.I. Kalinichenko, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij*

The conditions of tetrahedral carbon (ta-C) origination at implantation of  $^{12}\text{C}^+$  and  $^{40}\text{Ar}^+$  ions with energy 25 to 1000 eV in carbon target are investigated in the model of thermoelastic peak (TEP) of low energy ion. The dependences of radius, temperature and pressure in TEP on the ion

energy are obtained. On the phase  $P, T$ - diagram of carbon, the trajectories of the points corresponding to the matter state in ion TEPs in the course of thermal relaxation are set. On the basis of location of trajectory relative to phase boundaries, the possibility of ta-C formation in TEP is qualitatively investigated. The effectiveness of « $sp^2 \rightarrow sp^3$ » rearrangements in TEP is determined depending on sort and energy of the ion.