

УДК 537.534

ДИНАМИЧЕСКИЙ ОТЖИГ ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ РАДИАЦИОННЫХ НАРУШЕНИЙ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ОБЛУЧАЕМОГО АЛМАЗА

© 2019 г. А. М. Борисов^{1, *}, В. А. Казаков², Е. С. Машкова³,
М. А. Овчинников^{1, 3}, Е. А. Питиримова⁴

¹Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), 125993 Москва, Россия

²Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, 125438 Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 119991 Москва, Россия

⁴Физический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

*E-mail: anatology_borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2018 г.

После доработки 20.08.2018 г.

Принята к публикации 20.08.2018 г.

Экспериментально исследованы структура и свойства поверхностного слоя алмаза после высокодозного облучения при повышенных температурах ионами Ag^+ , Ne^+ , N^+ , N_2^+ и C^+ с энергией 30 кэВ. Динамический отжиг при температурах более 500°C приводит к рекристаллизации алмазной фазы только в случае облучения ионами углерода, а облучение примесными ионами вызывает графитизацию ионно-модифицированного слоя алмаза. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света и дифракции быстрых электронов на отражение при облучении ионами инертных газов в модифицированном слое образуется нанографитовая структура. При облучении ионами углерода происходит рост и рекристаллизация алмаза с тонким (~1 нм) графитоподобным слоем на поверхности. В случае ионов азота графитовый слой наблюдается вплоть до 720°C. Графитоподобные слои на поверхности алмазов при динамическом отжиге термостабильны и по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии представляют собой слои sp^2 -углерода. Спектроскопия комбинационного рассеяния видимого света показывает коррелирующую с удельными сопротивлениями различную оптическую прозрачность ионно-индуцированных структур на поверхности алмаза. Разупорядоченная в процессе ионного облучения при комнатной температуре структура алмаза и нанографитовая структура более прозрачные, чем графитизированная структура.

Ключевые слова: алмаз, высокодозное облучение, ионно-индуцированная графитизация, динамический отжиг радиационных нарушений, дифракция быстрых отраженных электронов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.1134/S020735281904005X

ВВЕДЕНИЕ

Исследования ионно-лучевого модифицирования алмаза и алмазоподобных материалов продолжают уже более 50 лет [1–14]. Они актуальны для различных технологических применений, включая создание высокотемпературных сверхпроводников и разработку квантовых информационных устройств. Особенность облучения алмаза, в котором атомы углерода связаны между собой ковалентными sp^3 -связями, ионами с энергией десятки кэВ, в отличие от других ковалентных кристаллов (в частности германия и кремния), связана с его метастабильностью. В вакууме при температурах выше 1000°C происходит графитизация алмаза и изменяется тип гибридиза-

ции орбиталей атомов углерода: $sp^3 \rightarrow sp^2$ [15]. При ионном облучении графитизация может происходить практически при любых температурах [2, 3]. Радиационные нарушения в алмазе, облученном при комнатной и более низких температурах, отжигаются лишь при флуенсах, не превышающих критическое значение. При флуенсах облучения выше флуенса графитизации $\sim 10^{16}$ см⁻² отжиг приводит к формированию графитоподобных проводящих структур ионно-модифицированного слоя.

Для алмазов выделяют три температурных режима облучения, связанных с различием в подвижности точечных дефектов, создаваемых в каскаде повреждений при торможении бомбарди-

рующих ионов [2, 3]. Считается, что при температурах выше 500°C как вакансии, так и смещенные межузельные атомы подвижны. В промежуточной области температур подвижными являются только межузельные атомы, и, наконец, при температуре ниже комнатной и те, и другие дефекты практически не мигрируют в кристалле. Эти режимы отчетливо проявляются на зависимостях слоевого сопротивления облученного алмаза [2, 7, 11–14, 16, 17]. В частности, высокодозное облучение ($\Phi > 10^{18} \text{ см}^{-2}$) моно- и поликристаллических алмазов ионами азота, неона, аргона и углерода с энергией от 10 до 30 кэВ, проведенное ранее [11–14], показало, что стационарная проводимость модифицированного слоя алмаза проявляет сложную зависимость от температуры облучения. Так, удельное сопротивление слоя, соответствующее трехмерно упорядоченным гексагональным графитам, наблюдается при промежуточных температурах облучаемого алмаза T_{ir} от ~ 200 до 500°C . С уменьшением температуры при $T_{\text{ir}} < 200^{\circ}\text{C}$ происходит разупорядочение исходной структуры алмаза и наблюдается экспоненциальный рост электропроводности модифицированного слоя. При температурах выше 500°C после облучения ионами инертных газов и углерода наблюдался рост сопротивления модифицированного слоя.

Большинство экспериментов по ионному облучению выполнено при низких температурах с последующими процедурами отжига с целью разработки методики ионного легирования алмазов [2, 3]. Известно, что термический и динамический отжиг, т.е. отжиг в процессе облучения при повышенных температурах, приводят к сильно различающимся структурам облученного слоя как в полупроводниках, так и в металлах [3, 18–20]. В последнее время проявляется интерес к облучению в условиях динамического отжига радиационных нарушений при промежуточных и повышенных температурах [7, 11–14, 21]. Он обусловлен в частности тем, что при облучении кристаллов алмаза ионами углерода со средними и высокими флуенсами динамический отжиг при повышенных температурах, когда вакансии и смещенные межузельные атомы подвижны, приводит к рекристаллизации алмазной фазы – монокристаллической при энергии ионов 10–30 кэВ [1, 22] и поликристаллической при энергии около 100 кэВ [22]. Такой эффект динамического отжига предсказывали и для других ионов, исходя из описываемых моделей и механизмов, экспериментально наблюдаемых закономерностей ионно-лучевого модифицирования алмаза при низких и промежуточных температурах [3]. Однако результаты работ [11–14], посвященных закономерностям графитизации алмаза при облучении ионами углерода и ионами инертных газов неона и аргона и азота с энергией 10–30 кэВ, дают основания предполагать, что динамический отжиг при температурах выше 500°C приводит к ре-

кристаллизации алмазной фазы только в случае облучения ионами углерода, т.е. при облучении собственными ионами, а облучение примесными ионами приводит к графитизации ионно-модифицированного слоя алмаза. В этой связи в настоящей работе проведены сравнительные исследования структуры и свойств ионно-модифицированных слоев алмазов с использованием методов дифракции быстрых электронов на отражение, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Основное внимание уделено исследованию модифицированного слоя алмаза после ионного облучения при температурах выше 500°C .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследований использовали образцы синтетических алмазов (поликристаллического и монокристалла типа Ib с поверхностью, соответствующей грани (111)), облученные ионами C^+ , Ar^+ , Ne^+ , молекулярного N_2^+ и атомарного N^+ азота с энергией 30 кэВ при температурах от комнатной до 720°C [14]. Ионное облучение проводилось по нормали к поверхности образцов на масс-монокроматоре НИИЯФ МГУ [23]. Плотность ионного тока составляла около $0.2\text{--}0.3 \text{ мА/см}^2$ при площади поперечного сечения пучка 0.3 см^2 . Для сравнительных структурных исследований динамического отжига при повышенных температурах были выбраны образцы, облученные при температуре 650°C . Согласно [1] эта температура приходится на середину интервала, в котором происходит рекристаллизация алмаза и рост его толщины. Условия облучения образцов при температуре 650°C , использованных в сравнительных структурных исследованиях, сведены в табл. 1 Сравнение проводили также и для других температур облучения алмазов. Использовали образцы как поликристаллического, так и монокристаллического алмазов. Монокристаллы были необходимыми для исследования структуры.

Структурные исследования проводили с помощью методов дифракции быстрых электронов на отражение (электронограф ЭМР-102), РФЭС (спектрометр Quanter SXI) и КРС (спектрометр Horiba Yvon T64000). Электрические измерения выполняли четырехзондовым методом при комнатной температуре, определяя слоевое сопротивление R_s аналогично [11–14]. В методе РФЭС использовали монохроматическое AlK_{α} -излучение мощностью 25 Вт. Область анализа составляла 100 мкм^2 . Остаточное давление в камере спектрометра не превышало 10^{-7} Па . Спектры измеряли при энергии пропускания 69 эВ и шаге сканирования 0.125 эВ. Для возбуждения комби-

Таблица 1. Условия и параметры облучения ионами C^+ , Ne^+ , Ar^+ , N_2^+ и N^+ с энергией 30 кэВ грани (111) синтетического $D_{\text{моно}}$ и поликристаллического $D_{\text{поли}}$ алмазов при температуре 650°C

Параметр	C^+ , $D_{\text{моно}}$	Ne^+ , $D_{\text{моно}}$	Ar^+ , $D_{\text{моно}}$	N_2^+ , $D_{\text{поли}}$	N^+ , $D_{\text{поли}}$
Флуенс Φ , 10^{18} см^{-2}	1.3	Более 1	Более 1	Более 1	Более 1
Слоевое сопротивление R_s , кОм	30–40	0.93	1.0	0.48	0.27
Уровень радиационных нарушений $v_{\text{st}}(0)$, сна	107	372	195	194	530
Толщина слоя t , нм	84	75	40	46	85
Структура слоя*	1 нм Gr–GC + + 144 нм $D_{\text{моно}}$	nc-Gr	nc-Gr	Gr	Gr
Удельное сопротивление ρ^{**} , $10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	2–4	6.9	4.0	2.2	2.3

* Обозначения структур углерода в модифицированном слое: $D_{\text{моно}}$ – монокристаллический алмаз, Gr – поликристаллический графит, nc-Gr – нанокристаллический графит, GC – стеклоглерод.

** Удельное сопротивление ρ при комнатной температуре графитов в зависимости от марки составляет $(1–2) \times 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, стеклоглеродов – $(2–4) \times 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [24].

национного рассеяния использовали лазерное излучение на длинах волн 488 и 514 нм.

В табл. 1 приведены также рассчитанные в [14] уровни первичных радиационных нарушений v в единицах смещений на атом (сна) для выбранных облученных образцов и толщины t модифицированного слоя. Они необходимы для сопоставления результатов исследований модифицированного слоя алмаза после облучения различными ионами с различной энергией [19]. При ионном облучении $v = \Phi \sigma_{\text{dam}}$, где σ_{dam} – сечение дефектообразования, а флуенс $\Phi = \phi t$ равен произведению плотности потока ионов ϕ на время облучения t . Величина σ_{dam} определена с помощью компьютерного моделирования взаимодействия ионов с веществом с использованием программы SRIM [25]. Пропорциональность уровня радиационных нарушений v флуенсу Φ облучения имеет место только при не слишком больших Φ . При высоких флуенсах ионного облучения факторами, ограничивающими концентрацию имплантируемых примесей и дефектов, является эрозия или рост поверхности. Их учет приводит к не зависящему от флуенса облучения стационарному профилю радиационных нарушений $v_{\text{st}}(x)$:

$$v_{\text{st}}(x) = \frac{n_0}{Y} \int_x^{R_d} \sigma_{\text{dam}}(x') dx',$$

где Y – коэффициент распыления, R_d – глубина дефектообразования.

Оценка толщины t модифицированного поверхностного слоя, используемая для оценки его удельного сопротивления $\rho = R_s t$, проведена по расчетным профилям $v_{\text{st}}(x)$. Величину t определяли по уровню 10 сна, учитывая, что стационарный

уровень проводимости в облученных алмазах достигается при флуенсах, не превышающих 10^{17} см^{-2} , когда соответствующий уровень v не превышает величину порядка десятков сна.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проводимость ионно-модифицированных слоев. Измерения проводимости или электросопротивления в зависимости от температуры облучения или отжига часто используют для определения характеристик и свойств ионно-модифицированных слоев на поверхности алмазов. Так, например, определение интервала температур ионно-стимулированной графитизации алмаза основано в [14] на анализе зависимостей электросопротивления поверхностного слоя от температуры облучаемого алмаза. Показано, что в интервале 200–500°C сопротивление модифицированного слоя минимально и по удельному сопротивлению соответствует графитам. За пределами этого интервала сопротивление возрастает. Повышенные сопротивления могут быть связаны с различной структурой sp^2 -углерода с различной термической стабильностью. В частности, разупорядоченное в процессе ионного облучения при комнатной температуре состояние алмаза является термически нестойким, его сопротивление экспоненциально уменьшается с температурой отжига до уровня графитов при температуре 500–700°C [7, 12, 13, 16, 26]. В настоящей работе сравнительный анализ термической стойкости модифицированных слоев с повышенными сопротивлениями провели после облучения алмаза ионами углерода при комнатной и повышенной (650°C) температурах.

На рис. 1 приведены измеренные при комнатной температуре (20°C) слоевые сопротивления

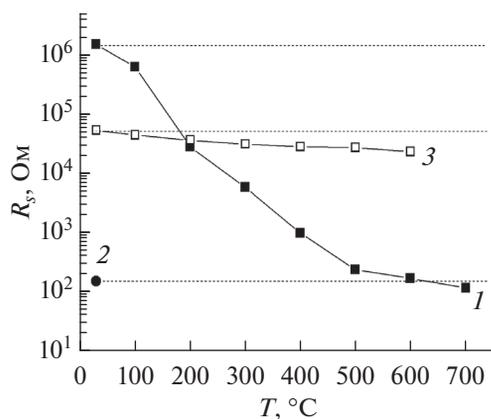


Рис. 1. Зависимости слоевого сопротивления R_s от температуры изохронного отжига T образцов поликристаллического алмаза после облучения ионами C^+ при различных температурах облучения (отмечено пунктиром) T_{ir} : 50 (1); 250 (2); 650°C (3).

алмаза R_s после облучения ионами углерода при температурах $T_{ir} = 50, 250$ и 650°C с флуенсами $0.8 \times 10^{18}, 10^{18}$ и $1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Минимальное значение R_s имеет слой после облучения при температуре 250°C , соответствующей интервалу ионно-индуцированной графитизации алмаза. Как после облучения при комнатной температуре, приводящего к формированию разупорядоченного слоя, так и после облучения при температуре 650°C слоевое сопротивление алмаза на два–три порядка величины выше значений R_s графитизированного слоя. Образцы, облученные при $T_{ir} = 50$ и 650°C , подвергали изохронному отжигу с термоциклированием в вакууме и часовым выдерживанием при максимальной температуре цикла T_{ht} , последовательно увеличиваемой от 100 до 600–700°C. Из зависимости R_s от температуры T_{ht} видно, что отжиг слабо влияет на сопротивление слоя, облученного при 650°C , по сравнению с воздействием отжига на слой, образующийся при облучении при комнатной температуре. Его сопротивление R_s экспоненциально, на четыре порядка величины падает до значений R_s графитизированного слоя, формирующегося при $T_{ir} = 250^\circ\text{C}$. Слоеое сопротивление образца, облученного при температуре 650°C , уменьшается при отжиге не более чем в 2 раза и более чем в 100 раз превышает R_s при $T_{ir} = 250^\circ\text{C}$. Таким образом, динамически переупорядоченная проводящая структура на поверхности алмаза при 650°C проявляет относительно высокую термическую стойкость. Термостабильность показали также образцы, облученные ионами неона и аргона, при температурах выше температуры ионно-стимулированной графитизации (200°C и более). Отметим, что описанное различие температурных зависимостей на рис. 1 наглядно отражает отмечен-

ное выше различие результатов термического и динамического отжигов в процессе облучения при повышенных температурах.

Структура модифицированных слоев. Для исследования структуры термически стойких модифицированных слоев, образующихся при динамическом отжиге в процессе облучения при температурах $500\text{--}700^\circ\text{C}$, использовали методы дифракции быстрых электронов, РФЭС и КРС.

На рис. 2 приведены для сравнения картины дифракции быстрых электронов на поверхности грани (111) синтетического алмаза после облучения ионами C^+ и Ne^+ с энергией 30 кэВ при температуре 650°C . На рисунке приведены также соответствующие спектры КРС при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 488 нм. Видно, что картины дифракции для выбранных случаев облучения кардинально различаются. Картина на рис. 2а соответствует дифракции электронов на кристаллической грани (111) кубического кристалла. Она свидетельствует о том, что динамический отжиг радиационных нарушений в растущем слое при облучении ионами углерода не нарушает исходную кристалличность алмаза. Заметно размытые точечные рефлексы говорят о мозаичности синтезированных кристаллитов алмаза [1]. Картина дифракции на поверхности алмаза после облучения ионами неона совсем другая (рис. 2б). Она представляет три размытых кольца, соответствующих кольцам на картине дифракции в поликристаллическом графите (рис. 2в). Размытость колец обычно связывают с недостаточностью большими для образования контрастных колец размерами кристаллитов графита. Об этом же, а именно об образовании нанографита, свидетельствуют данные КРС, которые отражают и дополняют описанные ионно-индуцированные структуры. В спектре алмаза, облученного ионами углерода, доминирует острый пик при смещении $\Delta k = 1333 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2г). О наличии графитоподобного поверхностного слоя после облучения алмаза ионами неона говорят характерные D - и G -полосы в спектре КРС (рис. 2д). Из рис. 2е видно, что максимум G -полосы в спектре облученного алмаза смещен в сторону высоких частот по сравнению с положением G -пика в спектре поликристаллического графита. Такое смещение связывают с образованием нанографитовой фазы [27].

Для сравнения структур поверхности проводящего слоя после облучения алмаза ионами углерода и неона использовали метод РФЭС. На рис. 3, 4 представлены результаты исследования поверхности облученных и необлученных образцов алмаза в виде зависимостей интенсивности вторичных электронов от энергии связи $h\nu - E_{кин}$, где энергия фотонов AlK_{α} -излучения $h\nu = 1487 \text{ эВ}$, $E_{кин}$ — кинетическая энергия прошедших энергоанализатор электронов. Для сравнения использовали также

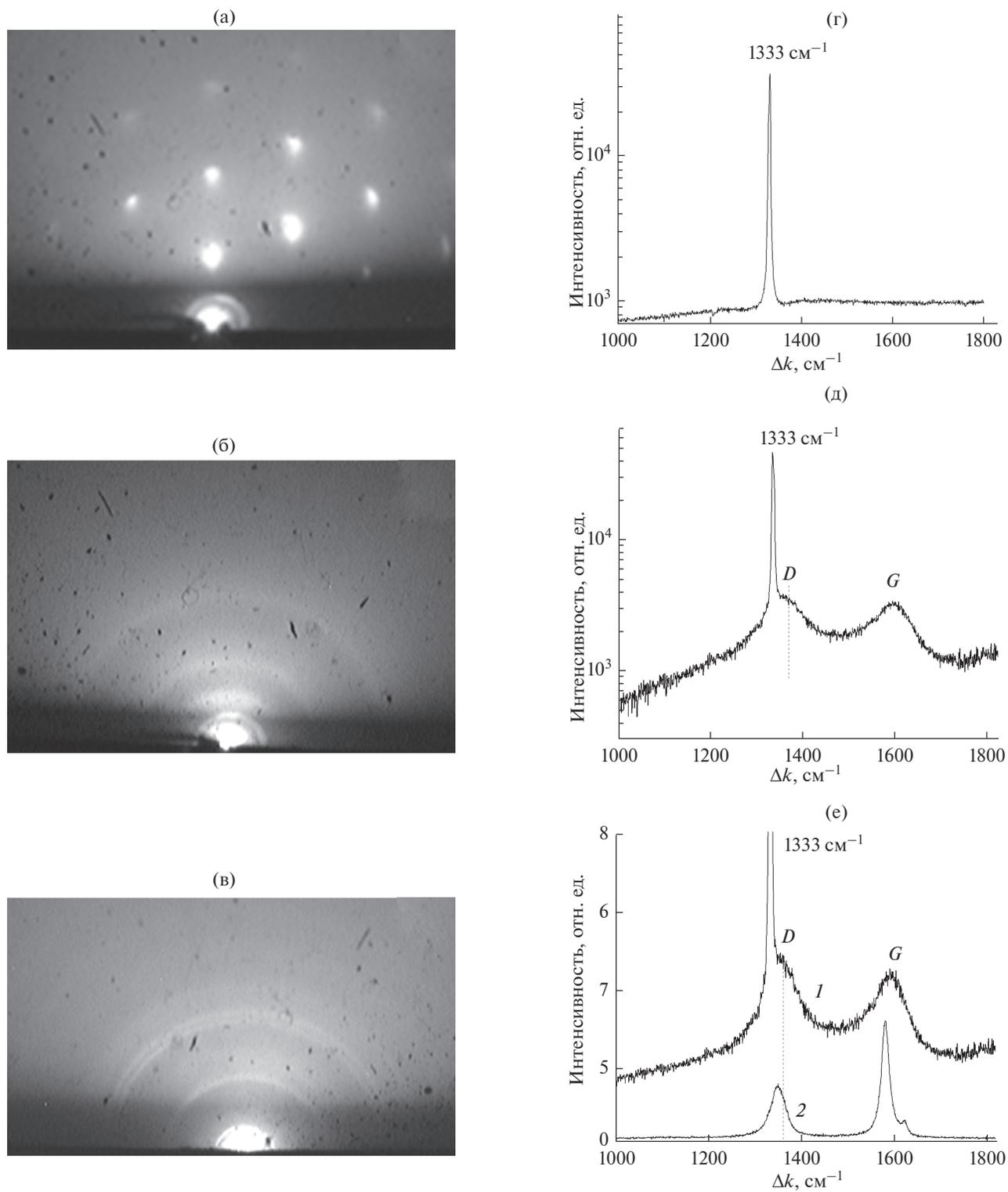


Рис. 2. Картины дифракции быстрых электронов (а–в) и спектры КРС (г–е): после облучения ионами углерода (а, г) и неона (б, д) с энергией 30 кэВ грани (111) синтетического алмаза при температуре 650°C; поликристаллического графита МПГ-8 (в, е) для сравнения: алмаз (1), МПГ-8 (2). Длина волны возбуждения КРС 488 нм. Для визуального сопоставления спектры смещены по шкале ординат.

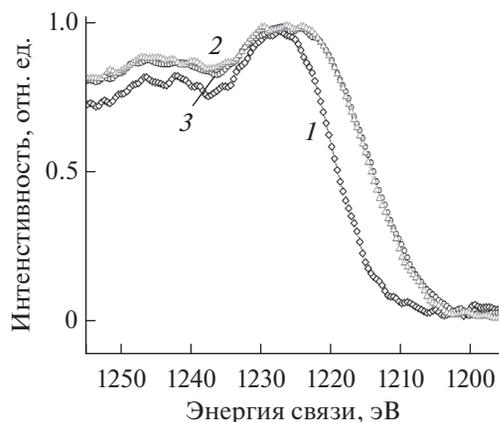


Рис. 3. Сравнение оже-спектров СКVV необлученного поликристаллического алмаза (1) и облученного ионами C^+ (2) и Ne^+ (3) с энергией 30 кэВ при 650 (2) и 720°C (3).

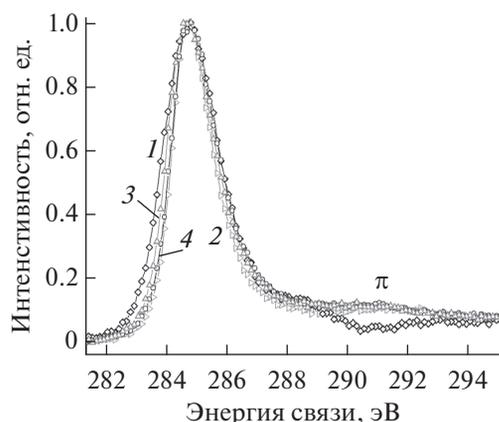


Рис. 4. Спектры $C1s$ поликристаллического алмаза (1), ВОПГ (2) и поликристаллического алмаза, облученного ионами C^+ (3) и Ne^+ (4) с энергией 30 кэВ при 650 (3) и 720°C (4).

высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Обзорные спектры (кроме углерода) показали на поверхности до 2 ат. % примеси адсорбированного кислорода. Сравнительный анализ спектров РФЭС проводили в области значительной энергии оже-перехода KVV углерода (рис. 3) и фотоэлектронной линии $C1s$ (рис. 4). Толщина анализируемого слоя при РФЭС определяется глубиной выхода вторичных электронов и составляет около 2 нм [28].

Оже-спектры перехода KVV углерода для алмаза, облученного ионами углерода и неона, практически не отличаются друг от друга и смещены в область более высоких значений энергии связи по сравнению со спектром необлученного алмаза. Это обусловлено тем, что атомы углерода в облученном алмазе (как ионами углерода, так и ионами неона) характеризуются sp^2 -связями, а в алма-

зе — sp^3 -связями [29]. Нормированные по высоте пика спектры фотоэлектронов $C1s$ для всех используемых материалов, включая ВОПГ, различаются мало. Однако в области больших значений энергии связи в спектрах облученных алмазов проявляется характерный для графитов плазмонный π -пик, отсутствующий в спектре алмаза [30]. Схожесть спектров алмаза, облученного ионами углерода и неона, со спектром ВОПГ говорит о 100%-ной sp^2 -гибридизации орбиталей атомов углерода в графитоподобном слое на поверхности облученных алмазов.

Толщина и свойства графитоподобного слоя. Оценить толщину графитоподобного слоя t_g на поверхности облученных алмазов можно по величине слоевого сопротивления R_s , если известно удельное сопротивление $\rho = R_s t_g$. Для оценки взято значение 2×10^{-3} Ом · см, соответствующее всем рассматриваемым случаям облучения алмаза в интервале температур ионно-стимулированной графитизации от 200 до 500°C [12–14, 26]. Тогда оценка толщины графитоподобного слоя t_g , образующегося при облучении ионами C^+ при $T_{ir} = 650^\circ C$ по величине слоевого сопротивления 30–40 кОм (табл. 1), дает значения 0.5–0.7 нм при толщине модифицированного слоя $t = 84$ нм.

Предположим, что к повышенным сопротивлениям при облучении ионами аргона и неона при температурах алмаза 500–700°C приводит рекристаллизация алмаза с образованием поверхностного графитоподобного слоя толщиной $t_g < t$, как в случае облучения ионами углерода. Тогда оценка его толщины при облучении ионами Ne^+ при $T_{ir} = 650^\circ C$ по величине экспериментально измеренного слоевого сопротивления 930 Ом (табл. 1) дает значения $t_g \approx 20$ нм при $t = 75$ нм. Аналогичная оценка в случае облучения ионами Ag^+ при 650°C дает такое же значение $t_g \approx 20$ нм при $t = 40$ нм.

Оцененные таким образом толщины t_g согласуются с наблюдаемыми картинами дифракции быстрых электронов и данными РФЭС. После облучения ионами C^+ графитоподобный слой достаточно тонкий (толщина 0.5–0.7 нм), чтобы влиять на картину дифракции в кристалле алмаза, с одной стороны, и соответствует информационной глубине метода РФЭС (не больше 2 нм), с другой стороны. При облучении алмаза ионами инертных газов графитоподобный слой на порядок величины толще и сопоставим с полной толщиной t модифицированного слоя. Это не сказывается на данных РФЭС, а картины дифракции быстрых электронов соответствуют уже дифракции электронов в графите. Однако предположение о том, что ионно-стимулированная графитизация при повышенных температурах облучения 500–700°C происходит так же, как и в интервале

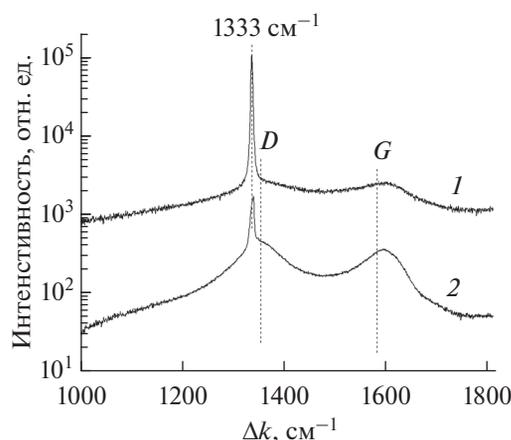


Рис. 5. Спектры КРС образцов поликристаллического алмаза после облучения ионами Ar^+ (1) и Ne^+ (2) с энергией 30 кэВ при температуре 720°C . Для визуального сопоставления спектры смещены по шкале ординат.

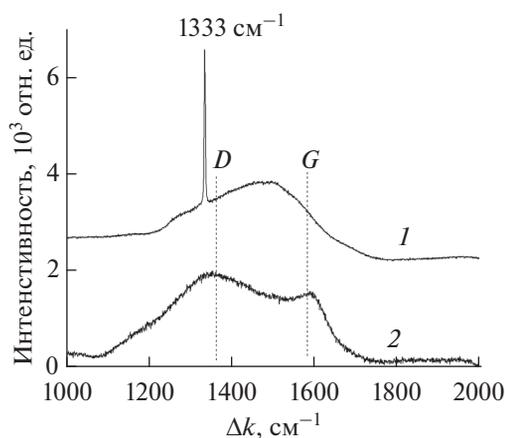


Рис. 6. Спектры КРС образцов поликристаллического алмаза после облучения ионами C^+ с энергией 30 кэВ при температуре 50°C (1) и после термообработки при 700°C (2). Для визуального сопоставления спектры смещены по шкале ординат.

промежуточных температур $200\text{--}500^\circ\text{C}$, с образованием, в частности, слоя с тем же удельным сопротивлением $2 \times 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, противоречит данным КРС в интервале температур облучения $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Это следует из сравнения спектров КРС алмазов, облученных ионами аргона и неона (рис. 5). Из-за частичной прозрачности графитоподобного слоя в обоих спектрах наблюдается пик алмаза при смещении $\Delta k = 1333 \text{ см}^{-1}$. В рамках сделанных выше оценок толщины поглощающего свет графитоподобного слоя (около 20 нм как для неона, так для аргона) интенсивность КРС на алмазной фазе при $\Delta k = 1333 \text{ см}^{-1}$ должна быть в случае неона и аргона одинаковой. Однако сравнение спектров КРС показывает, что относительная интенсивность пика алмаза (по отношению к интенсивности D - и G -пиков) в случае облучения ионами аргона на порядок больше, чем при облучении ионами неона. Такое большое различие может быть обусловлено только различающейся в разы толщиной поверхностного поглощающего свет слоя, каким является ионно-индуцированный слой алмаза. Именно в 2 раза отличаются, согласно данным табл. 1, толщины модифицированных слоев в рассматриваемых условиях облучения: $t = 75$ и 40 нм при облучении ионами неона и аргона соответственно. Таким образом, сравнение спектров КРС говорит о том, что модифицированные ионами инертных газов слои являются графитоподобными по всей глубине. А их повышенное слоевое сопротивление обусловлено повышенным удельным сопротивлением ионно-индуцированной нанографитовой фазы, о присутствии которой свидетельствуют смещение G -пика в спектрах КРС и размытость колец на картинах дифракции быстрых электронов по сравнению с контрастными кольцами, наблюдаемыми при

ионно-стимулированной графитизации при температурах $200\text{--}500^\circ\text{C}$ [14].

Относительная интенсивность пика алмаза в спектрах КРС при смещении $\Delta k = 1333 \text{ см}^{-1}$ отражает не только различия в толщине графитоподобных слоев, но и различия в их прозрачности при термическом и динамическом отжигах. Так, приведенные на рис. 6 спектры КРС отражают изменение прозрачности при термическом отжиге в вакууме слоя, разупорядоченного в процессе ионного облучения при температуре 50°C . После облучения модифицированный слой достаточно прозрачный, и КРС происходит не только на нем, но и на поверхности исходного алмаза. После изохронного отжига при температуре 700°C графитоподобный слой становится менее прозрачным, пик алмаза в спектре КРС не проявляется.

При одной и той же (согласно табл. 1) толщине модифицированного слоя относительная интенсивность пика алмаза (по отношению к интенсивности G -пика) при облучении ионами N_2^+ в 4 раза меньше, чем в случае ионов Ar^+ (рис. 7). Это может быть обусловлено увеличением коэффициента поглощения света графитовым слоем при динамическом отжиге в процессе облучения при температуре 720°C ионами азота по сравнению с поглощением нанографитовым слоем после облучения алмаза ионами аргона. Из рис. 7 видно также, что относительная интенсивность пика алмаза (по отношению к интенсивности G -пика) после облучения ионами N^+ на порядок величины (в 13 раз) меньше, чем после облучения ионами N_2^+ . Такое уменьшение соответствует экспоненциальному поглощению света при почти двукратном увеличении толщины поглощающего свет

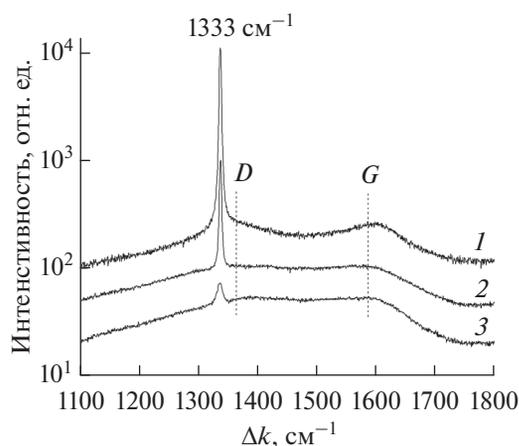


Рис. 7. Спектры КРС образцов поликристаллического алмаза после облучения ионами Ag^+ (1), N_2^+ (2) и N^+ (3) с энергией 30 кэВ при температурах 720, 700 и 660°C соответственно. Для визуального сопоставления спектры смещены по шкале ординат.

слоя: 85 нм после облучения ионами N^+ и 46 нм после облучения ионами N_2^+ .

Формирование нанографитовой фазы при облучении ионами неона и аргона начинается с температур около 500°C. Ее удельное сопротивление в интервале температур от 500 до 700°C растет с температурой облучения (рис. 2 в [14]), причем для ионов неона в большей степени, чем для ионов аргона. Можно предположить, что это связано с большим для неона уровнем радиационных нарушений 372 сна, чем для аргона 195 сна (табл. 1). Что касается удельного сопротивления графитоподобного слоя на алмазе после облучения ионами углерода при температуре 650°C, то оно, по-видимому, не превышает значений, типичных для графитов и стеклоуглеродов $(1-4) \times 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Полученные данные о толщине, структуре и проводимости ионно-модифицированных слоев алмазов при динамическом отжиге в процессе облучения при температуре 650°C обобщены в вышеприведенной табл. 1 вместе с остальными характеристиками ионного облучения. Во всех случаях, кроме облучения ионами углерода, модифицированный слой близок к однородному и представляет собой либо поликристаллический графит (Gr), либо нанокристаллический графит (nc-Gr). Только облучение ионами углерода приводит к росту и рекристаллизации алмаза с тонким, ~1 нм, графитоподобным слоем на поверхности (1 нм Gr-GC + 144 нм $\text{D}_{\text{моно}}$). Рост поверхности происходит за счет имплантированного углерода, поскольку коэффициент распыления Υ алмаза ионами углерода с энергией 30 кэВ меньше единицы [1]. Для учета роста поверхности при облучении ионами углерода к толщине слоя t , полученного из профи-

лей $v_{\text{st}}(x)$, добавлена толщина слоя имплантированного углерода. При флуенсе облучения $1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ рост поверхности алмаза составляет 60 нм. С учетом глубины радиационных нарушений 84 нм общая толщина модифицированного слоя алмаза t увеличивается до 144 нм.

Следует отметить, что динамический отжиг может приводить к рекристаллизации алмазной фазы не только при облучении ионами углерода, как это происходит при энергии ионов несколько кэВ, но и при облучении примесными ионами с энергией несколько МэВ, приводящем к формированию более глубокого модифицированного слоя. Это продемонстрировано недавно в [21] при имплантации бора с энергией 5 МэВ при температуре облучаемого алмаза 600°C. Предполагается, что рекристаллизация алмаза в более глубоком слое происходит вследствие высокого ионно-индуцированного давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы структура и свойства поверхностного слоя алмаза после высокодозного облучения ионами Ag^+ , Ne^+ , N^+ , N_2^+ и C^+ с энергией 30 кэВ при повышенных температурах.

Сравнительные исследования показали, что динамический отжиг в процессе облучения при температурах выше 500°C приводит к рекристаллизации алмазной фазы только в случае ионов углерода, т.е. при облучении собственными ионами, а облучение примесными ионами приводит к графитизации ионно-модифицированного слоя алмаза.

В случае ионов инертных газов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния и дифракции отраженных быстрых электронов образуется модифицированный слой с нанографитовой структурой, в случае ионов углерода происходит рост и рекристаллизация фазы алмаза с тонким, ~1 нм, графитоподобным слоем на поверхности, в случае ионов азота графитовый слой наблюдается вплоть до 720°C. Графитоподобные слои на поверхности алмазов при динамическом отжиге термостабильны и по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии состоят из sp^2 -углерода.

Спектроскопия комбинационного рассеяния видимого света показывает коррелирующую с удельными сопротивлениями различную оптическую прозрачность ионно-индуцированных структур на поверхности алмаза. Разупорядоченная в процессе ионного облучения структура алмаза при комнатной температуре и нанографитовая структура являются более прозрачными, чем графитизированная структура.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nelson R.S., Hudson J.A., Mazey D.J. et al. // *Proceed. Roy. Soc. Lond. A*. 1983. V. 386. P. 211.
2. Prins J.F. // *Mater. Sci. Rep.* 1992. V. 7. P. 271.
3. Kalish R. // *Semicond. Semimetals*. 2003. V. 76. P. 145.
4. Kiselev N.A., Hutchison J.L., Raddatis V.V. et al. // *Microscop.* 2005. V. 36. P. 81.
5. Olivero P., Rubanov S., Reichart P. et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2006. V. 15. P. 1614.
6. Popov V.P., Safronov L.N., Naumova O.V. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2012. V. 282. P. 100.
7. Philipp P., Bischoff L., Treske U. et al. // *Carbon*. 2014. V. 80. P. 677.
8. Rubanov S., Suvorova A., Popov V.P. et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2016. V. 63. P. 143.
9. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2015. № 4. С. 34. (Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al. // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2015. V. 9. P. 346. doi 10.1134/S1027451015020251)
10. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 2. С. 175. (Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2016. V. 80. P. 156. doi 10.3103/S1062873816020040)
11. Anikin V.A., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 747. P. 012025.
12. Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2017. V. 406. P. 676.
13. Аникин В.А., Борисов А.М., Казаков В.А. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2017. № 12. С. 18. (Anikin V.A., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al. // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2017. V. 11. P. 1185. doi 10.1134/S102745101706026X)
14. Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S. et al. // *Vacuum*. 2018. V. 148. P. 195.
15. Khmel'nitsky R.A., Gippius A.A. // *Phase Transitions*. 2014. V. 87. № 2. P. 175.
16. Sato S., Iwaki M. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 1988. V. 32. P. 145.
17. Prins J.F., Derry T.E. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2000. V. 166–167. P. 364.
18. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971. 367 с.
19. Ehrhart P., Schilling W., Ullmaier H. // *Encycl. Appl. Phys.* 1996. V. 15. P. 429.
20. Челябинский А.П., Комаров Ф.Ф. // *УФН*. 2003. Т. 173. № 8. С. 813.
21. Willems van Beveren L.H., Liu R., Bowers H. et al. // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 119. P. 223902. doi 10.1063/1.4953583
22. Derry T.E., Sellschop J.P.F. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 1981. V. 191. P. 23.
23. Mashkova E.S., Molchanov V.A. *Medium-Energy Ion Reflection from Solids*. North-Holland, Amsterdam, 1985. 444 p.
24. Нагорный В.Г., Котосонов А.С., Островский Б.С. и др. Свойства конструкционных материалов на осеве углерода. / Ред. Соседов В.П. М.: Металлургия, 1975. 336 с.
25. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM, 2013. www.srim.org.
26. Аникин В.А., Борисов А.М., Казаков В.А. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 8. С. 74. (Anikin V.A., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al. // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2018. V. 12. P. 805. doi 10.1134/S1027451018040237)
27. Ferrari A.C., Robertson J. // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. P. 14095.
28. Фелдман Л., Майер Д. *Основы анализа поверхности и тонких пленок*. М.: Мир, 1989. 344 с.
29. Speranza G., Laidani N. // *Diam. Relat. Mater.* 2004. V. 13. P. 445.
30. Speranza G., Laidani N. // *Diam. Relat. Mater.* 2004. V. 13. P. 451.

Dynamic Annealing of Ion-Induced Radiation Damage in Diamond under Irradiation at Elevated Temperature

A. M. Borisov, V. A. Kazakov, E. S. Mashkova, M. A. Ovchinnikov, E. A. Pitirimova

Structure and properties of near surface layer of diamond after high-fluence irradiation at elevated temperatures with 30 keV Ar⁺, Ne⁺, N⁺, N₂⁺ and C⁺ have been studied. Dynamic annealing at temperatures above 500°C has been resulted in recrystallization of diamond phase only in the case of irradiation with carbon ions, and the irradiation with impurity ions causes the graphitization of the ion-modified layer of diamond. According to Raman spectroscopy and reflection high energy electron diffraction data, a nanographite structure is formed in a modified layer when irradiated with inert gas ions. When irradiated with carbon ions, diamond grows and recrystallizes with a thin (~1 nm) graphite-like layer on the surface. In the case of nitrogen ions the graphite layer is observed up to 720°C. Graphite-like layers on the diamond surface are thermostable and, according to X-ray photoelectron spectroscopy, are layers of sp²-carbon. Raman spectroscopy of visible light shows the different optical transparency of ion-induced structures on the diamond surface that correlates with specific resistances. The diamond structure disordered during the ion irradiation at room temperature and the nanographite structure are more transparent than graphite structure.

Keywords: diamond, high-fluence ion irradiation, ion-induced graphitization, dynamic annealing of radiation damage, reflection high energy electron diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy.