

УДК 533.9:621.039.6

Ионно-индуцированная морфология и автоэлектронная эмиссия поверхности высокоориентированного пирографита

В. С. Авилкина, Н. Н. Андрианова, А. М. Борисов, В. В. Борисов, Е. С. Машкова,
М. А. Тимофеев, Ю. С. Виргильев

Исследованы закономерности формирования наноразмерной ионно-индуцированной морфологии на поверхности высокоориентированного пирографита при высокодозном облучении ионами Ar^+ энергии 30 кэВ и эмиссионные свойства модифицированной поверхности.

PACS: 79.20 –m; 79.20.Rf

Ключевые слова: высокодозное ионное облучение, ионно-электронная эмиссия, структура и морфология поверхностного слоя, автоэлектронная эмиссия.

Введение

При взаимодействии ионов с твердым телом эволюция морфологии поверхности определяется в зависимости от условий облучения рядом процессов — удалением материала в результате собственно распыления, радиационно-стимулированными процессами диффузии и сегрегации, температурной зависимостью кинетики дефектов, микроструктурой, особенностями изготовления материала и исходной морфологии поверхности [1—3]. Теоретические рассуждения, как и компьютерное моделирование эволюции морфологии под действием ионного облучения, находятся в стадии развития и не описывают все многообразие изменения морфологии. Ионно-индуцированные структурные изменения еще более усложняют ситуацию.

Формирование морфологии на поверхности углеродных материалов, таких как стеклоуглерод, высокоориентированный пирографит, поликристал-

лические графиты под действием облучения ионами N_2^+ энергии 30 кэВ при нормальном падении изучалось ранее [4]. Мониторинг структурных изменений проводился с помощью измерения температурных зависимостей кинетической ионно-электронной эмиссии, которая при данных условиях проявляла ступенчатый характер при значениях, близких к температуре динамического отжига радиационных нарушений $T \approx T_a$. Величина $T_a = 100—200$ °С и для данного сорта иона зависит от типа углеродного материала. Скачок выхода электронов в температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии $\gamma(T)$ обусловлен зависимостью длины пробега λ вторичных электронов от изменений в структуре решетки графита при переходе от сильно разупорядоченного (практически аморфизированного) под действием ионного облучения поверхностного слоя при $T < T_a$ к поликристаллической фазе при $T > T_a$ [5]. В частности, при нормальном и близком к нормальному падению ионов на мишень результаты дифракции быстрых электронов на отражение показывают наличие диффузных гало при $T < T_a$. При повышенных температурах ($T > T_a$) дифракционные картины подобны соответствующим картинам для необлученных образцов.

Высокоориентированный пиролитический графит среди других углеродных материалов является наиболее близким по свойствам к монокристаллу графита и обладает наибольшей анизотропией физических свойств. В частности, анизотропия самодиффузии приводит к сильной зависимости развивающейся морфологии поверхности от температуры, при которой производится ионное облучение [3, 6]. Одной из разновидностей ионно-индуцированной морфологии на поверхности высокоориентированного пирографита является столбчато-игольчатая морфология [4, 6].

Авилкина Варвара Сергеевна, младш. науч. сотрудник.
Андрианова Наталья Николаевна, канд. физ.-мат. наук,
научный сотрудник.

Борисов Анатолий Михайлович, д-р физ.-мат. наук,
профессор, введущ. науч. сотрудник.

Борисов Владимир Викторович, ведущий программист.

Машкова Евгения Сергеевна, д-р физ.-мат. наук, профессор,
ведущ. науч. сотрудник.

Тимофеев Михаил Аркадьевич, канд. физ.-мат. наук, введущ. науч. сотрудник.

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобелевца. МГУ им. М. Ф. Ломоносова.
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2.
Тел.: 939-41-67, 939-39-04.
E-mail: avilkina-v25@yandex.ru, anatoly_borisov@mail.ru.

Виргильев Юрий Сергеевич, д-р техн. наук, профессор,
главный научный сотрудник.

ФГУ НИИГрафит.

Россия, 111141, Москва, ул. Электродная, д. 2.
Тел.: 672-16-82, 672-72-77.

Статья поступила в редакцию 18 ноября 2009 г.

Изучение автоэлектронной эмиссии для углеродных материалов показывает, что она для пиролиитических графитов также является анизотропной [7]. Максимальное значение автоэлектронной эмиссии можно получить с торцов пластинок пирографита, в то время как с базисной плоскости эмиссия практически не наблюдается. Для получения электрического поля, необходимого для наблюдения автоэлектронной эмиссии, часто используют усиление электрического поля на микроостриях. Одним из эффективных способов получения микроострий является ионное облучение [8].

Цель настоящей работы — экспериментально исследовать морфологию и эмиссионные свойства облученной ионами аргона исходно зеркальной базовой поверхности высокоориентированного пиролиитического графита.

Эксперимент и методы исследования

В качестве мишеней использовали пластинки высокоориентированного пиролиитического графита производства НИИГрафит марки УПВ-1Т. Квазикристалл УПВ-1Т является наиболее близким к монокристаллу графита. Его мозаичная структура характеризуется осевой текстурой в направлении [001], нормальном к поверхности пластинок, разориентировка базисных плоскостей в образцах не превышает 50'. Очистку поверхности образцов до зеркальной проводили с помощью съема верхнего слоя липкой лентой. Облучение ионами Ag^+ энергии 30 кэВ по нормали к базисной грани УПВ-1Т проводили на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [9]. Плотность ионного тока составляла 0,4 мА/см², площадь облучения ~0,3 см². Флюенс ионного облучения варьировали от 10¹⁷ до 10¹⁹ ион/см², температуру мишени от комнатной до ~400 °С. Анализ морфологии поверхности до и после облучения производили с помощью оптической, растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии.

Автоэмиссионные свойства исследовали с помощью широкоапертурного диодного тестера автоэлектронной эмиссии [10]. Анодом служило стекло с металлизированной пленкой, на которую нанесен люминофор (20×20 мм). Зазор катод (исследуемый образец) — анод составлял 0,3 мм, прикладываемое импульсное напряжение частотой 50 Гц и длительностью 50 мкс достигало 3 кВ. Выбор условий облучения для создания топографических поверхностных структур и последующего исследования автоэмиссионных свойств осуществляли с помощью измерений зависимостей коэффициента γ вторичной ионно-электронной эмиссии от температуры мишени и флюенса облу-

чения. Коэффициент γ определяли как отношение тока электронов к току падающих на мишень ионов.

Результаты и их обсуждение

Облучение высокоориентированного пирографита ионами Ag^+ энергии 30 кэВ по нормали к поверхности приводит не к ступенчатой зависимости $\gamma(T)$ (как в случаях, когда при температуре T_a происходит переход из аморфизированного в поликристаллическое состояние), а к появлению локального максимума при $T_i \approx 150$ °С (рис. 1). Проведенный в работе [11] анализ экспериментальных данных позволил установить топографическую причину появления данного пика и наличие текстурного перехода при температуре T_c , показывающего отсутствие полной аморфизации при $T < T_c$.

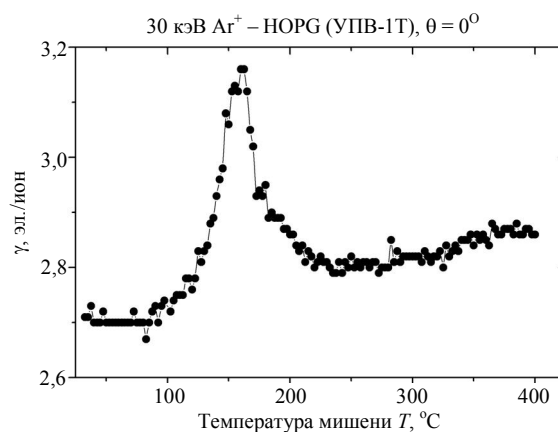


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента γ ионно-электронной эмиссии

Исследования топографии образцов с помощью РЭМ после облучения при нормальном падении ионов аргона на мишень с флюенсом ~10¹⁸ см⁻² и различных температурах показали, что наиболее развитый рельеф нанометрического масштаба обнаруживается при температуре мишени ~150 °С, т. е. при температуре, соответствующей максимуму ионно-электронной эмиссии в исследованном температурном интервале. Приведенные на рис. 2 РЭМ-изображения наглядно демонстрируют эту тенденцию. Так, данные, соответствующие облучению при комнатной температуре, показывают, что в этом случае поверхность является относительно ровной с ямками и холмиками с характерными размерами порядка сотен нанометров. При $T = 150$ °С микроструктура поверхностного слоя базисной плоскости УПВ-1Т представляет сетку тонкостенных хребтов, которые, срастаясь, образуют колонии выступающих конусов. При повышенных температурах ($T > T_i = 150$ °С) происходит уменьшение вертикальных размеров характерных

топографических элементов поверхности, и при температуре 400 °С наблюдаются мидиевидные углубления с острыми краемками.

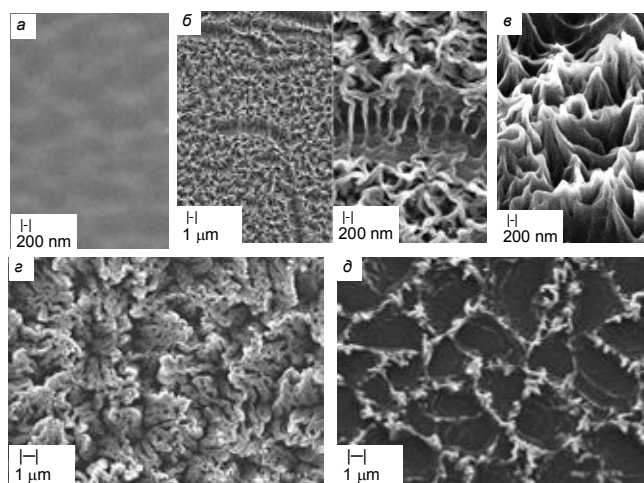


Рис. 2. РЭМ-изображения топографии базисной плоскости квазикристалла УПВ-1Т после облучения при нормальном падении ионов Ar^+ энергии 30 кэВ с флюенсом $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$:

a — при комнатной температуре; *б* — два РЭМ при $T = 150 \text{ °C}$; *в* — с наклоном образца в РЭМ 30°; *г* — $T = 260 \text{ °C}$; *д* — $T = 400 \text{ °C}$

Неоднородное распределение в пучке потока ионов позволяет проследить эволюцию ионно-индуцированного рельефа с изменением флюенса ионного облучения. При температуре мишени 150 °С облученную область поверхности образца можно условно разделить на несколько зон: центральную, подвергающуюся наибольшему воздействию (см. рис. 3, РЭМ-изображения), следующую от центра — ближнюю периферию и дальнюю периферию.

Анализ данных РЭМ дальней периферии показал, что рельеф поверхности состоит из плоских площадок и кратеров диаметром порядка сотен нанометров, при этом большинство кратеров группируются в линейные цепочки (рис. 3, *a*).

Морфология поверхности в зоне ближней периферии и центре облучения представляет собой совокупность впадин и сросшихся хребтов с большим числом выступающих над ними конусов (см. рис. 3, *б–г*). Впадины часто образуют дорожки, протяженные на несколько микрон. Поперечный размер конусов 100—300 нм, высота — 100—500 нм. Поверхностная плотность конусов составляет величину порядка 10^8 см^{-2} . В зоне ближней периферии расстояние между хребтами $\sim 0,5 \text{ мкм}$, причем в этой области рельеф содержит большее число конусов, чем в центральной зоне облучения.

Типичная картина рельефа ближней периферийной зоны, наблюдаемая с помощью АСМ, показана на рис. 4. Топография эпицентра облучения является более сглаженной, высоты хребтов здесь меньше. Меньше также число конусов и их высота по сравнению с высотой конусов в зоне периферии.

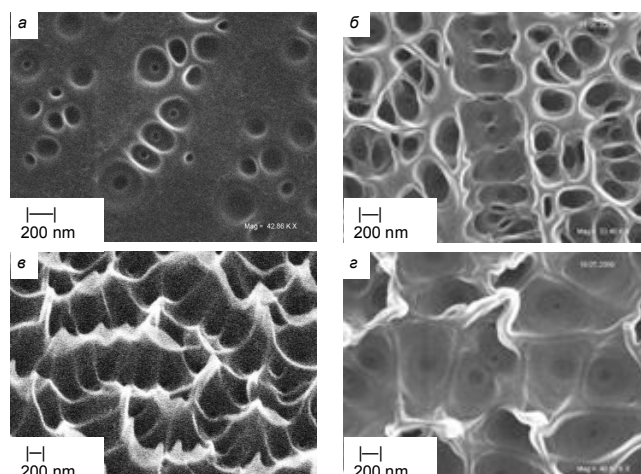


Рис. 3. РЭМ-изображения топографии базисной плоскости УПВ-1Т после облучения ионами Ar^+ при $T = 150 \text{ °C}$ с флюенсом $\sim 7,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$:

a — в дальней периферийной зоне облучения; *б* — в ближней периферийной зоне; *в* — с наклоном образца в РЭМ 30°; *г* — в эпицентре облучения

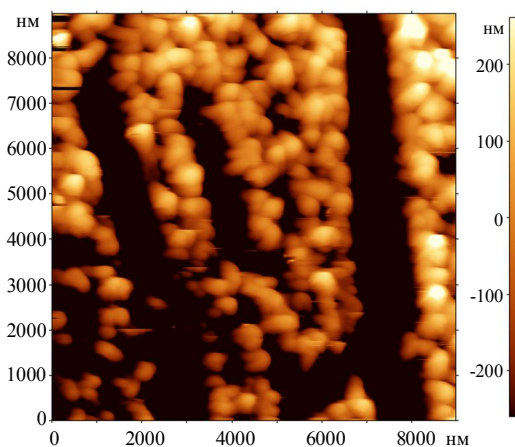


Рис. 4. АСМ-изображение топографии УПВ-1Т после облучения ионами аргона при $T = 150 \text{ °C}$ с флюенсом $\sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

Идентичные описанным выше условия ионного облучения (флюенс составлял $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) использовали для пластинки УПВ-1Т с размерами $10 \times 15 \text{ мм}$ для исследования эмиссионных свойств поверхности на диодном тестере автоэлектронной эмиссии [10]. Испытания на диодном тестере показали наличие на исходной поверхности эмиссионных центров, приводящих к электрическим пробоям между катодом и анодом. Образование эмиссионных центров на исходной поверхности вероятно связано с разрывами сплошности графитовых слоев при подготовке образцов. На автоэмиссионных картинах для облученной пластинки наблюдаются локальные свечения необлученной части поверхности пластинки, окружающие облученную область в центре картины (рис. 5). Видно, что характерным для облученной области является отсутствие эмиссионных центров.

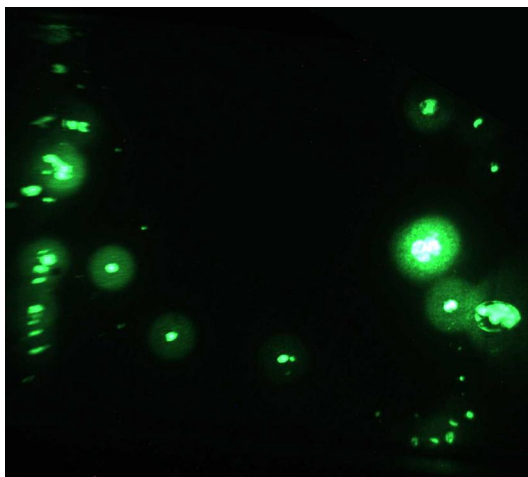


Рис. 5. Автоэмиссионная картина для образца УПВ-1Т после облучения ионами Ag^+ энергии 30 кэВ при $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ с флюенсом $\sim 1,5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$

Таким образом, ионное облучение ионами Ag^+ при температуре $T_i \approx 150\text{ }^\circ\text{C}$ не изменяет отмеченной выше низкой эмиссионной способности базисной плоскости пирографита несмотря на сильно развитый ионно-индуцированный рельеф на поверхности в виде конических микровыступов [11].

Отметим, что в аналогичных условиях испытаний в диодном тестере [10] высокую эмиссионную способность проявляют углеродные пленки, получаемые методом плазменного газофазного осаждения [12]. Эти пленки на микроскопическом уровне имеют ребристую структуру с плотностью несколько ребер на квадратный микрометр. Полученный материал характеризовали как микрографит с размером кристаллитов порядка 5—7 нм [12].

Заключение

Исследования топографии базисной грани высокоориентированного пиролитического графита УПВ-1Т после облучения ионами Ag^+ энергии 30 кэВ показали зависимость развивающегося рельефа поверхности от температуры мишени, при которой происходит облучение, и флюенса облучения.

Наиболее развитый рельеф образуется при облучении с флюенсом $\sim 10^{18}\text{ см}^{-2}$ при температуре текстурного перехода $T_i = 150\text{ }^\circ\text{C}$, соответствующей максимуму ионно-электронной эмиссии в исследованном температурном интервале.

Рельеф представляет собой сетку тонкостенных хребтов, которые, срастаясь, образуют колонии конусов нанометрического масштаба. Поверхностная плотность конусов $\sim 10^8\text{ см}^{-2}$. После облучения при температурах, меньших T_i , поверхность остается относительно ровной. При температурах,

больших T_i , формируются мидиевидные углубления с острыми кромками.

Исследования автоэмиссионных свойств модифицированной ионным облучением поверхности УПВ-1Т с параметрами, соответствующими условиям наблюдения максимума коэффициента ионно-электронной эмиссии, показали наличие локальных эмиссионных центров на необлученной части поверхности образца, окружающей облученную область.

Таким образом, сильно развитый ионно-индуцированный рельеф на поверхности в виде конических микровыступов после облучения ионами Ag^+ при температуре $T_i \approx 150\text{ }^\circ\text{C}$ практически не изменяет характерную низкую эмиссионную способность базисной плоскости пирографита, во всяком случае, в области низковольтной автоэлектронной эмиссии.

Работа выполнена в рамках госконтракта № 02.740.11.0389 и деятельности научно-образовательного центра НИИЯФ МГУ "Технологии и исследования наноматериалов аэрокосмической техники".

Литература

1. Carter G.// J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. R21.
2. Habenicht S.// Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125419.
3. Chan W. L., Chason E.// J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 121301-1.
4. Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С.// Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2008. № 1. С. 58—74.
5. Borisov A. V., Mashkova E. S.// Nucl. Instr. Meth. 2007. V. B 258. P. 109.
6. Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Бецофен С. Я., Виргильев Ю. С., Куликаускас В. С., Машкова Е. С., Немов А. С.// Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2008. Вып. 4. С. 37.
7. Шешин Е. П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. — М.: Изд-во МФТИ, 2001.
8. Stepanova A. N., Zhirnov V. V., Bormatova L. V., Givargisov E. I., Mashkova E. S., Molchanov V. A.// Journal de Physique IV, Colloque C5. Suppl. Au Journal de Physique III. 6. 1996. P. 5—103.
9. Машкова Е. С., Молчанов В. А. Рассеяние ионов средних энергий поверхностями твердых тел. — М.: Атомиздат, 1980.
10. Rakhimov A. T., Seleznev B. V., Suetin N. V., Timofeev M. A.// Proc. Applied Diamond Conf. 11. Suppl. (Gaithersburg: NIST5692, 1995).
11. Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Машкова Е. С., Парилис Э. С., Питиримова Е. А., Тимофеев М. А.// Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2009): Матер. 19-й Межд. конф. 21—25 августа 2009 г. — М.: МАТИ. 2009. Т. 1. С. 100—103.
12. Рахимов А. Т.// УФН. 2000. Т. 170. № 9. С. 996.

Ion-induced morphology and electron field emission for HOPG surface

V. S. Avilkina, N. N. Andrianova, A. M. Borisov, V. V. Borisov, E. S. Mashkova, M. A. Timofeev

Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, 1/2 Leninskyi gory, Moscow, 119991, Russia

E-mail: anatoly_borisov@mail.ru

Yu. S. Virgiliev

NIIGraphite, 111141, Moscow, Russia

The regularities of nanodimensional ion-induced morphology formation on HOPG basal surface under 30 keV Ar⁺ ion high-fluence irradiation and emission properties of the modified surface have been studied.

PACS: 79.20 –m; 79.20.Rf

Keywords: high-fluence ion irradiation, ion-induced electron emission, structure and morphology of HOPG surface, electron field emission.

Bibliography — 12 references.

Received 18 November 2009