

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АЗОТА НА СВОЙСТВА ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

М.Б. Иванов¹⁾, Н.В. Гаврилов²⁾, Д.Р. Емлин²⁾, С.Я. Бецофен³⁾, Е.А. Лигачева³⁾,
Ю.Ю. Гладких³⁾, А.Е. Лигачев⁴⁾, В.В. Сохорева⁵⁾

¹⁾ Центр наноструктурных материалов и покрытий
Белгородского государственного университета, г. Белгород

²⁾ Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург

³⁾ Московский авиационный технологический институт им. К.Э. Циолковского, г. Москва

⁴⁾ Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова
РАН, г. Москва, aeligachev@tochka.ru

⁵⁾ Научно-исследовательский Институт ядерной физики, г. Томск

Изучено влияние облучения ионами азота (30 кэВ , 10^{16} - 10^{18} см^{-2}) на элементный состав, топографию поверхности и структуру приповерхностного слоя пиролитического графита.

Введение

Для повышения адгезионной прочности покрытий различного типа к поверхности графита перспективным является её обработка заряженными частицами (электронами, ионами, потоками плазмы). Во многих случаях такой процесс обработки поверхности можно совместить с операцией нанесения покрытия в вакууме.

В настоящей работе исследовано влияние обработки поверхности графита (в качестве подложки был выбран пирографит) потоками ионов азота на элементный состав и структуру приповерхностного слоя, а также топографию поверхности графита до и после ионно-лучевой обработки.

Методика эксперимента

Облучение графита ионами азота осуществляли с помощью плазменного источника ионов с полым катодом, созданного в Институте электрофизики УрО РАН. Ионный источник работал как в импульсно-периодическом, так и в непрерывном режимах генерации пучка. Режим с длительностью импульса 1 мс и импульсной плотностью тока 3 мА/см^2 использовался при наборе малых доз облучения. Большие дозы были получены в непрерывном режиме при плотности тока пучка $0,3 \text{ мА/см}^2$. Ускоряющее напряжение источника составляло 30 кВ . Облучение проводили в вакуумной камере при давлении остаточных газов перед началом облучения не выше $3 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$. Давление остаточных газов в вакуумной камере при работе источника составляло $3\text{--}5 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт.ст.}$ Пучок ионов азота содержал в примерно равных количествах как атомарные, так и молекулярные однозарядные ионы. Доза ионов варьировалась от 10^{15} до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Топографию поверхности графита исследовали с помощью ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D.

Элементный состав приповерхностного слоя определялся с помощью метода резерфордского обратного рассеяния α -частиц ROP (энергия $E_0 = 1,7 \text{ МэВ}$), рассеянных на угол $\Theta = 170^\circ$. Профили концентрации элементов извлекались из энергетических спектров обратного рассеяния с помощью программы математического моделирования SIMRA со степенью подгонки $\chi^2 \geq 1$.

Размеры кристаллита L_a и межплоскостное расстояние d_{002} графита определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 на отфильтрованном медном излучении

Результаты экспериментов и их обсуждение

С помощью метода резерфордского обратного рассеяния получены зависимости концентрации имплантированных ионов азота от глубины их проникновения в приповерхностный слой графита (рис.1). С ростом дозы имплантированных ионов увеличивается концентрация азота в приповерхностном слое и при максимальной дозе облучения $5 \cdot 10^{18} \text{ ион/см}^2$ глубина проникновения ионов азота составляет 60 нм .

Методом рентгеновской дифракции были определены величины межплоскостного расстояния d_{002} , высоты кристаллитов L_c и внутренних микронапряжений, возникающих в приповерхностном слое пирографита в результате облучения. При малых дозах внедренных ионов (рис. 2) ионная имплантация практически не оказывает влияние на величину межплоскостного расстояния

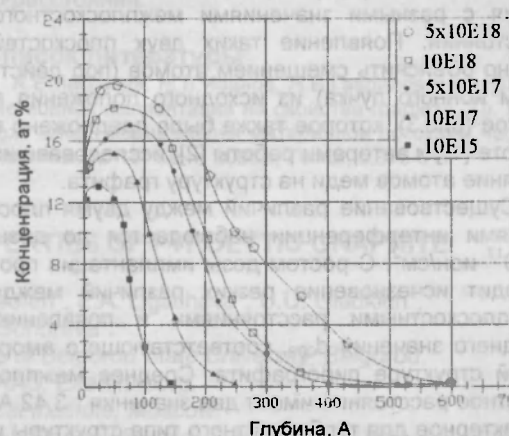


Рис.1. Влияние дозы имплантируемых ионов азота на их глубину проникновения в пирографит.

С ростом дозы до 10^{17} ион/см^2 наблюдается изменение межплоскостного расстояния, что соответствует раздвоению пика на рентгенограмме и возникновению двух линий. Эти изменения связаны со смещением атомов из равновесного по-

ложения и возникновением напряжений в решетке. Можно предположить, что в слоистой структуре пирографита перемещение атомов при ионной имплантации происходит в основном в пространстве между атомными плоскостями с образованием новых графитовых областей (рис.3).

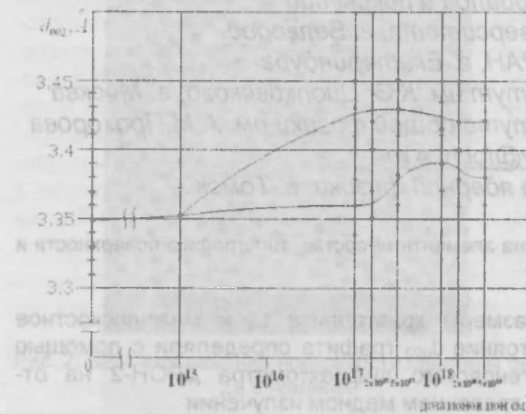


Рис.2. Зависимость межплоскостного расстояния в приповерхностном слое пирографита от дозы имплантации ионов азота.

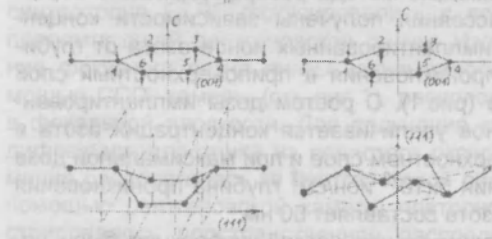


Рис.3. Смещение атомов при «гофрировке» плоскостей графита: два способа расщепления слоев в графите (а и б). Вверху показаны исходные слои с направлениями смещения при сдвиговой деформации, внизу – конфигурации после смещения.

В результате возможно образование двух плоскостей интерференции рентгеновского излучения с разными значениями межплоскостного расстояния. Появление таких двух плоскостей можно объяснить смещением атомов (под действием ионного пучка) из исходного положения в другое (рис.3), которое также было предложено в работе [1] и авторами работы [2], исследовавших влияние атомов меди на структуру графита.

Существование различий между двумя плоскостями интерференции наблюдается до дозы 5×10^{17} ион/см². С ростом дозы имплантации происходит исчезновение резких различий между межплоскостными расстояниями и появлению среднего значения d_{002} , соответствующего аморфной структуре пирографита. Среднее межплоскостное расстояние имеет два значения: 3,42 А, характерное для турбостратного типа структуры и 3,358 А, характерного для кристалла графита. Можно предположить, что с дальнейшим увеличением дозы имплантированных ионов свыше 5×10^{18} ион/см² приведет к переходу раздвоенного пика рентгенограммы к одинарному.

Как видно из рис.4 при малых дозах облучения размер упорядоченных областей практически не меняется. С увеличением дозы импланти-

руемых ионов до величины 10^{17} ион/см² происходит уменьшение размера кристаллитов до величины $\sim 74,4$ А вследствие разрушения химических связей гексагонов и смещения частей базисных плоскостей друг относительно друга. На это указывает раздвоение пика на рентгенограмме и изменение межплоскостного расстояния при той же самой дозе (рис.2). С ростом дозы до 5×10^{17} ион/см² наблюдается незначительное уменьшение размера кристаллита, что соответствует разориентации структуры пирографита в процессе его имплантации. Повышение дозы внедренных ионов до 10^{18} ион/см² приводит к увеличению размеров кристаллита до размеров, аналогичных размеру кристаллитов неимплантированного пирографита (102-103 А), исчезают резкие различия между величинами межплоскостных расстояний и наблюдается некоторое среднее значения d_{002} .

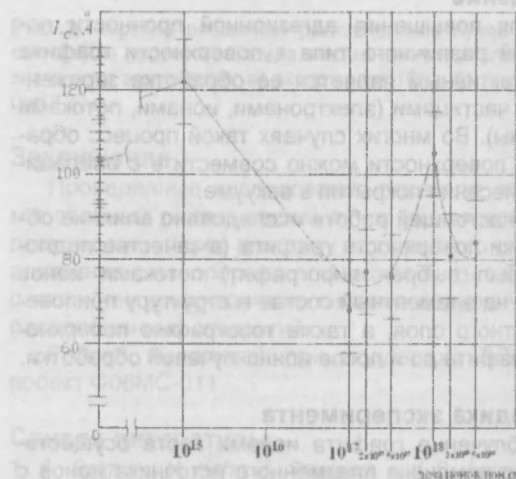


Рис.4. Зависимость высоты кристаллита в приповерхностном слое пирографита от дозы имплантации ионов азота.

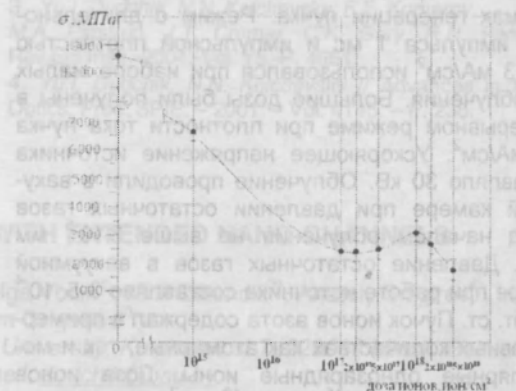


Рис.5. Зависимость напряжений в приповерхностном слое пирографита от дозы имплантации ионов азота

При максимальной дозе ионов азота, равной $2 \times 10^{18} - 5 \times 10^{18}$ ион/см², вновь происходит разориентация структуры пирографита и наблюдается переход её в аморфное состояние.

В результате рентгеноструктурного анализа были также определены внутренние напряжения, возникающие в пирографите в процессе ионной имплантации (рис.5). С увеличением дозы облучения уровень внутренних напряжений снижается, скорее всего за счет разрушения кристалли-

тов и изменения межплоскостного расстояния в пирографите. При дозе 10^{18} ион/см² происходит повторное накопление внутренних напряжений, связанное, возможно, с улучшением структуры пирографита (рис.2 и 3). При максимальных дозах $2 \times 10^{18} - 5 \times 10^{18}$ ион/см² вновь происходит релаксация напряжений, связанная с разориентацией и аморфизацией приповерхностного слоя.

В результате ионной имплантации наблюдается существенное изменение топографии поверхности пирографита. С ростом дозы имплантации происходящее накопление внутренних напряжений в приповерхностном слое пирографита приводит к отслаиванию (рис.6а,б) и даже наблюдается искривление части верхних слоев.

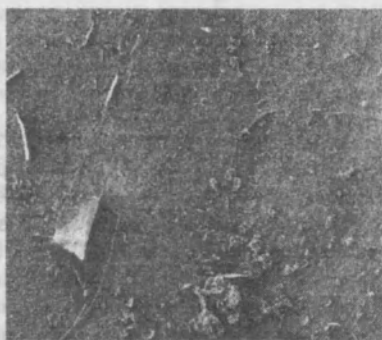


Рис. 6а, х800

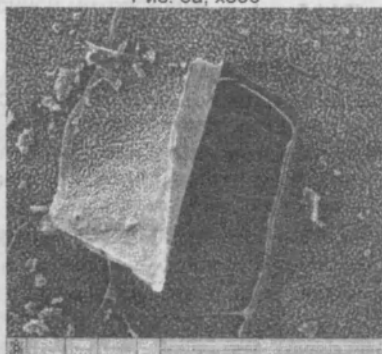


Рис. 6б, х3000

Рис.6. Поверхность пирографита после имплантации ионами азота, 10^{18} см⁻²

Толщина модифицированного, с измененной структурой, приповерхностного слоя достигает 2 - 2.1 мкм (Рис. 7), что связано с распылением, и

возможно, даже интенсивным травлением поверхности пирографита ионным пучком.

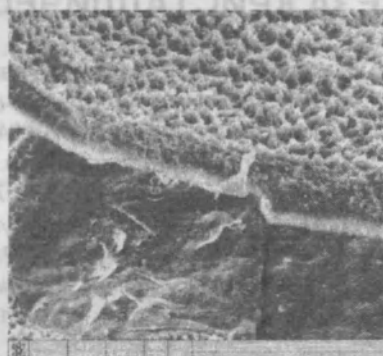


Рис. 7а, х16000

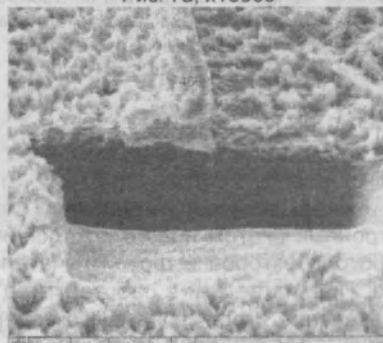


Рис. 7б, х8000

Рис. 7. Толщина модифицированного ионами азота (10^{18} см⁻²) приповерхностного слоя пирографита.

Заключение

Изучены топография поверхности, элементный состав и структура приповерхностного конструкционного графита, подвергнутого облучению низкоэнергетическими ионами азота. Максимальная глубина проникновения ионов азота в графит не превышает 80 нм (при $5 \cdot 10^{18}$ см⁻²). Предложен механизм возможного изменения межплоскостного расстояния.

Список литературы

1. А.Е.Лигачева, М.Б.Иванов, Н.В.Гаврилов и др. Влияние ионной имплантации на свойства графита. Тр. 8-ой меж. конф. Модификация материалов потоками частиц и плазмы, 10-15. Сент. 2006г., Томск, с.316-317

INFLUENCE OF IRRADIATION (N⁺) ON PROPERTIES OF PYROLYTIC GRAPHITE

M.B. Ivanov¹, N.V. Gavrilov², D.R. Emlin², S.Y. Betsofen³, E.A. Ligacheva³, U.U. Gladkich³,
A.E. Ligachev⁴, V.V. Sohoreva⁵.

¹ - Centre of Nanostructured Materials and Coatings of Belgorod State University, Belgorod.

² - Inst. of Electrophysics UB RAS, Ekaterinburg.

³ - Moscow Aviation Technological Institute, Moscow.

⁴ - The Centre of Naturally scientific researches of Institute to the General Physics A.M. Prohorov by name of RAS, Moscow, aeligachev@tochka.ru

⁵ - Institute of Nuclear Physics, Tomsk.

It is investigated influence of an irradiation by ions of nitrogen (30 keV, $10^{16} - 10^{18}$ cm⁻²) on element structure, topography of a surface and structure under surface layer of pyrolytic graphite.