ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА, ОБЛУЧЕННОГО МОЩНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ПУЧКАМИ ИОНОВ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДА

О. Н. Поклонская¹, С. А. Вырко¹, Н. М. Лапчук¹, Т. М. Лапчук¹, А. Н. Олешкевич¹, С. О. Курбако¹, А. Е. Лигачев², Г. В. Потемкин³, Г. Е. Ремнев³

> ¹Белорусский государственный университет, Минск, poklonski@bsu.by ²Центр естественно-научных исследований ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва carbin@yandex.ru ³Институт физики высоких технологий Томского политехнического института, г. Томск

Методом электронного спинового резонанса исследованы образцы пиролитического графита, облученные мощными импульсными пучками ионов H^+ и C^+ с энергией 250–300 кэВ при различных значениях плотности ионного тока (от 40 до 120 А/см²; длительность импульса 100 нс). Обнаружено влияние режимов облучения образцов пиролитического графита на их парамагнитные и электропроводящие свойства.

введение

Изучению воздействия на графитовые материалы радиационного излучения уделяется большое внимание [1–3] в связи с их использованием в ракетнокосмической технике и ядерных реакторах [4]. Актуальными являются исследования взаимодействия ионов водорода с углеродными материалами [5]. Эти исследования представляют практический интерес в связи с радиационной модификацией материалов электроники [6], использованием графитовых конструкций в плазменных ионных источниках [3].

Цель работы – исследование электронного спинового резонанса (ЭСР) пиролитического графита, обработанного мощным импульсным углерод-водородным пучком при различных значениях плотности ионного тока.

ОБРАЗЦЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Образцы пиролитического графита облучались импульсными пучками, содержащими ионы H^+ и C^+ на ускорителе ТЕМП в лаборатории электроразрядных и пучково-плазменных технологий Института физики высоких технологий Томского политехнического университета. Параметры ионного пучка: 70% одно- и двухзарядные ионы C^+ , 30% ионы H^+ ; энергия ионов 250–300 кэВ, плотность ионного тока от 40 до 120 А/см²; длительность импульса 100 нс. На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности облученных образцов, выполненные сканирующим электронным микроскопом.

Необходимые для эксперимента пластинки графита вырезались из одного образца пиролитического графита и имели форму прямоугольных параллелепипедов с геометрическими размерами 4×8×2 мм³, площадь базовой грани 4×8 мм². Пластинки крепились базовой гранью на площадку кварцевого штока гониомет-

5-ая Международная научная конференция «Материалы и структуры современной электроники», 10–11 октября 2012 г., Минск, Беларусь



Рис. 1. Фотографии поверхности образцов пиролитического графита, обработанных потоком ионов H⁺ и C⁺ при плотности ионного тока 40–60 A/cм² (*a*) и 100–120 A/cм² (*b*)

ра и располагались в пучности магнитной компоненты сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного поля.

Регистрация сигналов ЭСР осуществлялась на спектрометре «RadioPAN» SE/X-2543 при включенной автоподстройке частоты клистрона (генератора CBЧ излучения) по рабочей частоте 9,32 ГГц прямоугольного H_{102} -резонатора. Поляризующее постоянное магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц и амплитудой 0,02 мТл. Мощность CBЧ-излучения составляла 55 мВт. Регистрировался синфазный сигнал ЭСР, т.е. в фазе с модуляцией на частоте 100 кГц.

В исследуемых образцах, для всех режимов плотности ионного тока, наблюдались характерные спектры ЭСР, имеющие форму Дайсона [7]. Такая форма линии может свидетельствовать об электрической проводимости образцов в СВЧ диапазоне [8,9]. В графите носителями тока являются электроны и дырки, присутствующие в примерно равных концентрациях, с близкими подвижностями [10]. Из-за полного динамического усреднения состояний электронов и дырок в электронном спиновом резонансе дырки становятся неотличимыми от электронов. Это позволяет рассматривать графит в ЭСР эксперименте как проводник с одним типом носителей тока [9].

Основные параметры спектров ЭСР исходного образца пиролитического графита, измеренные для двух взаимно перпендикулярных направлений в магнитном поле, слабо зависят от ориентации. Так, например, асимметрия сигнала в необработанном плазмой образце при изменении ориентации менялась на 0,01, в то время как в обработанных – на $\approx 1,4$.

Параметры спектра ЭСР исходного образца, когда базовая плоскость образца перпендикулярна направлению поляризующего постоянного магнитного поля, имеют следующие значения: g = 2,00994; ширина линии (от пика до пика) $\Delta B_{pp} =$ 1,72 мТл; асимметрия сигнала $A_l/A_h = 1,55$ (где A_l и A_h – амплитуды низкополевого и высокополевого пиков на линии ЭСР). После ионной обработки образцов пиролитического графита основные параметры спектров ЭСР значительно изменяются. Так, для облученных образцов в режиме с плотностью тока ионного пучка 40–60 A/см² в той же геометрии эксперимента, как для исходного образца,

значения параметров спектра следующие: $g = 2,0510\pm0,0004$; ширина линии 0,36 $\pm0,02$ мТл; асимметрия сигнала $A_l/A_h = 3,58\pm0,03$.

Спектры ЭСР образцов исходного и обработанного ионами углерода и протонов пиролитического графита приведены на рис. 2.



Рис. 2. Спектры ЭСР образцов исходного (*a*) и обработанного потоком ионов H⁺ и C⁺ при плотности ионного тока 40–60 А/см² (б) пиролитического графита. (Базовая плоскость образца перпендикулярна направлению поляризующего постоянного магнитного поля с индукцией *B*.)

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характер взаимодействия водорода с графитом зависит от того, в каком состоянии (ионном, атомарном или молекулярном) водород попадает на поверхность графита. Например, в [11] установлено, что облучение графита ионами водорода приводит к образованию углеводородов и накоплению водорода как на поверхности, так и в объеме.

Нами исследовались зависимости основных параметров спектров ЭСР образцов пиролитического графита, облученных ионами ($H^+ + C^+$) с энергией 250–300 кэВ и плотностью ионного тока от 40 до 120 А/см² при двух взаимно перпендикулярных ориентациях образца в постоянном поляризующем спины магнитном поле.

На рис. З показаны интенсивность $(A/A_{ry}) \cdot (\Delta B_{pp})^2$, где $A = A_l + A_h$ амплитуда (от пика до пика), и *g*-фактор сигнала ЭСР образцов пирографита, обработанных углеродо-водородным ионным пучком, в зависимости от плотности ионного тока при положении образца в резонаторе, когда его базовая плоскость перпендикулярна (символы кружки) и параллельна (символы квадраты) направлению силовых линий магнитного поля; A_{ry} – амплитуда сигнала (от пика до пика) рубина. Как видно из рис. За с ростом плотности ионного тока интенсивность сигнала

ЭСР незначительно уменьшается, а затем возрастает, при этом возрастает и анизотропия интенсивности сигнала ЭСР исследованных образцов. В конфигурации эксперимента, когда базовая плоскость образца перпендикулярна направлению силовых линий магнитного поля, с увеличением плотности ионного тока до 100– 120 А/см2 интенсивность сигнала ЭСР в 1,3 раза больше, чем в параллельной



Рис. 3. Зависимости интенсивности (*a*) и *g*-фактора (б) сигнала ЭСР образцов пирографита, обработанных ионами H⁺ и C⁺, от плотности ионного тока J_{ion}: плоскость образца перпендикулярна (кружки) и параллельна (квадраты) направлению поляризующего постоянного магнитного поля

конфигурации, в то время как для плотности ионного тока 40–60 А/см2 значения интенсивностей сигнала в двух взаимно перпендикулярных направлениях магнитного поля одинаковы.

Увеличение фактора спектроскопического расщепления (g-фактора), как видно из рис. 36, для облученных образцов, может быть объяснено присутствием примеси водорода в объеме и на поверхности графита. Так g-фактор в углях, обогащенных примесью водорода и углеводородов (бурые угли), всегда больше, чем в каменных углях, например, в антрацитах (2,0043 и 2,0027 соответственно) [12]. В алмазах, облученных ионами водорода, g-фактор больше, чем при облучении его ионами любой другой примеси (2,0031 и 2,0025 соответственно) [13]. В отличие от исходных образцов g-фактор облученных кристаллов пиролитического графита является сильной анизотропной величиной по отношению к направлению магнитного поля. Анизотропия физических свойств графита в направлениях параллельном и перпендикулярном слоям обусловлена тем, что в связях участвуют три валентных электрона из четырех, оставшиеся электроны образуют общее электронное облако, аналогичное имеющемуся у металлов. Увеличение анизотропных свойств образцов, обработанных потоком ионов углерода и водорода, может свидетельствовать о преимущественно слоевой модификации кристаллической структуры пиролитического графита, обработанного пучками ионов.

Асимметрия A_l/A_h сигнала ЭСР слабо изменяется с увеличением плотности тока плазмы (рис. 4*a*), но зависит от положения образца в резонаторе. Минимальное значение асимметрии, как видно из рис. 4a, наблюдается при плазменной обработке образцов пиролитического графита с плотностью ионного тока 90-100 А/см². Отметим, что добротность нагруженного резонатора зависит от физических свойств измеряемых методом ЭСР образцов. Для контроля добротности измерительного резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ-излучения использовался кристалл рубина, закрепленный на стенке резонатора. Чем выше электропроводность измеряемых образцов, тем меньше амплитуда сигнала ЭСР, регистрируемая от эталонного кристалла рубина. Эксперимент показал, что амплитуда сигнала рубина является слабой анизотропной величиной по отношению к положению образца графита в магнитном поле, но изменяется приблизительно в 1,3-1,6 раза в зависимости от условий обработки исследуемых образцов. Этот факт, как и предыдущий (асимметрия сигнала ЭСР), свидетельствует о том, что проводимость образцов пиролитического графита уменьшается при режиме облучения их ионами углерода и водорода с плотностью тока 90-100 A/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В образцах пиролитического графита, облученных импульсным пучком ионов H^+ и C^+ , методом ЭСР обнаружено влияние режимов ионно-лучевой обработки на парамагнитные и электропроводящие свойства пирографита. Минимальная проводимость в СВЧ-диапазоне для образцов пиролитического графита наблюдается при обработке их в плазме с плотностью тока 90–100 А/см² (при данном режиме обработки наблюдается максимальная амплитуда эталона рубина и минимальная асимметрия A_l/A_h сигнала ЭСР). Так как после ионно-лучевой обработки увеличилась (по сравнению с исходными образцами) анизотропия параметров спектров ЭСР пирографита, то можно предположить о возникновении преимущественно слоевой модификации кристаллической структуры пиролити-



Рис. 4. а — Зависимость асимметрии сигнала ЭСР образцов пирографита, обработанных ионами (H⁺ + C⁺) от плотности ионного тока J_{ion}. δ — Влияние условий обработки образцов на амплитуду сигнала ЭСР эталонного образца рубина. Плоскость образца перпендикулярна (кружки) и параллельна (квадраты) направлению поляризующего постоянного магнитного поля

ческого графита после его облучения.

Работа выполнена в рамках гранта БРФФИ № Ф11МН-003 и подпрограммы «Кристаллические и молекулярные структуры» Республики Беларусь, а также гранта РФФИ №11-08-01165-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Готт. Ю.* Взаимодействие частиц с веществом в плазменных исследованиях / Ю. Готт. М.: Атомиздат, 1978.

2. *Виргильев, Ю.С.* Конструкционные углеродные материалы для установок термоядерного синтеза / Ю.С. Виргильев // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. С. 903.

3. Беграмбеков, Л.Б. Модификация поверхности твёрдых тел при ионном и плазменном облучении / Л.Б. Беграмбеков // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 3 / под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000. С. 126–128.

4. *Калин, Б.Н.* Проблемы выбора материалов для термоядерных реакторов / Б.Н. Калин, Д.М. Скоров, В.Л. Якушин // Радиационная эрозия. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 32–36.

5. *Вакар, 3.* Морфология поверхности пиролитического графита, облученного атомами водорода / 3. Вакар [и др.] // Журнал технической физики. 2001. Т. 71, № 8. С. 133.

6. Барченко, В.Т. Ионно-плазменные технологии в электронном производстве /

В.Т. Барченко, Е.А. Колгин / под ред. Ю.А. Быстрова. СПб.: Энергоатомиздат, 2001. 296 с.

7. Замалеев, И.Г. Форма линии парамагнитного резонанса электронов проводимости в металлических слоях / И. Г. Замалеев, А.Р. Кессель, Г.Б. Тейтельбаум, Э.Г. Харахашьян // Физика металлов и металловедение. 1972. Т. 34, № 1. С. 16.

8. *Котосонов, А.С.* Электропроводность углеродных материалов со структурой квазидвумерного графита / А.С. Котосонов // Физика твердого тела. Т. 31, № 8. С. 146.

9. *Tsuzuku, T.* Anisotropic electrical conduction in relation to the stacking disorder in graphite / T. Tsuzuku // Carbon. 1979. V. 17, № 3. P. 293.

10. *Matsubara, K.* Electron spin resonance in graphite / K. Matsubara, T. Tsuzuku, K. Sugihara // Phys. Rev. B. 1991. V. 44, № 21. P. 11845.

11. *Begrambekov, L.* TDS investigation of hydrogen retention in graphites and carbon based materials / L. Begrambekov [et al.] // Physica Scripta. 2004. V. T108. P. 72.

12. Хомич, А.В. Оптические и парамагнитные свойства имплантированных водородом природных алмазов / А.В. Хомич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74, № 4. С. 485.

13. *Хомич, А.В.* Оптические и парамагнитные свойства поликристаллических CVD алмазов, имплантированных ионами дейтерия / А.В. Хомич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2012. Т. 79, № 4. С. 615.