

На правах рукописи

Вакар Зафар

**СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА
И УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ**

Специальность:

01.04.04. – физическая электроника

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург- 2001

Работа выполнена в Физико-техническом институте им.А.Ф.Иоффе РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
главный научный сотрудник
Титков А.Н.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор

Кораблев В.В.

доктор физико-математических наук,
профессор

Курдюмов А.А.

Ведущая организация: Центр естественнонаучных исследований
Института общей физики РАН

Защита состоится 21 июня 2001 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д-212.229.01 при Санкт-Петербургском Государственном Техническом Университете по адресу:
195251 С.-Петербург Политехническая улица, д.29 корпус 2, ауд.257.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского Государственного Технического Университета.

Автореферат разослан 18 мая 2001 года.

И. О. Ученого секретаря
Диссертационного совета Д-212.229.01

ПРОФЕССОР

ТИТОВ А. И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Сочетание уникальных механических, химических и физических свойств графита сохраняет постоянный интерес к его исследованию и поиску новых практических применений. Дальнейший прогресс в изучении ранее уже интенсивно исследовавшихся объектов, к которым относятся и графитовые системы, в значительной мере зависит от появления новых подходов и применения новых экспериментальных методов. В последние годы в научных лабораториях стали применяться методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ): сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяющие с нанометровым и даже еще более высоким пространственным разрешением изучать практически весь набор свойств твердых тел. Применительно к графиту методы СЗМ позволяют реально получить атомное разрешение, поэтому изучение такими методами актуальных графитовых и углеродосодержащих систем представляется весьма интересным.

В связи с работами по созданию аккумуляторов водорода на основе графитовых нановолокон и нанотрубок [2,3] большой интерес вызывает изучение механизмов проникновения водорода в графит и его аккумуляции в межслойных промежутках или на внутренних поверхностях графитовых слоев. Взаимодействие водорода с графитом ранее уже интенсивно исследовалось, однако наибольшее внимание было уделено воздействию на поверхность графита ионов водорода, основного состояния водорода в атмосфере плазменных реакторов [4,5]. При таком типе воздействия имеет место сильная эрозия поверхности графита, что создает неблагоприятные условия для изучения механизмов проникновения и накопления водорода в графит. Молекулы водорода, обладая характерным диаметром 0.28 нм, очевидно, не должны проникать сквозь ненарушенные графитовые слои, в которых атомы графита располагаются друг от друга на меньших расстояниях в 0.14, 0.24 и 0.27 нм. Такую возможность можно предположить только для атомов водорода с радиусом 0.05 нм. Однако данная возможность ранее экспериментально не рассматривалась.

Другой важной задачей является непосредственное наблюдение монослойных графитовых покрытий на металлах. Такие покрытия меняют физическую и химическую адсорбцию на металлах, их каталитическую активность [6,7]. Известны многочисленные исследования этих эффектов, основанные на применении традиционных методов анализа поверхности [8], которые, однако, усредняют получаемые данные по площади изучаемой поверхности. Существенным дополнением к этим исследованиям было бы непосредственное получение изображений графитовых покрытий, причем с атомным разрешением. Существует интерес и к

сопоставительным исследованиям морфологии углеродсодержащих покрытий и их эмиссионной способности [9], что важно для работ по созданию высокоэффективных холодных катодов для эмиссионной техники [10]. Перечисленные современные задачи и определили основные направления исследований в диссертационной работе.

Целями диссертационной работы, таким образом, явилось проведение АСМ и СТМ методами:

- изучения взаимодействия атомного водорода с поверхностью пиролитического графита;
- исследований реальной структуры монослоев графита (графенов) на поверхности поликристаллических лент металлов Ir и Re;
- поиска корреляции между морфологией углеродсодержащих покрытий на различных подложках и их эмиссионными свойствами.

Научная новизна работы

1. Обнаружен эффект проникновения атомов водорода сквозь ненарушенную поверхность пиролитического графита с последующей аккумуляцией водорода в промежутках между приповерхностными слоями графита.
2. Показано, что высокотемпературная десорбция водорода приводит к появлению на изначально атомно-гладкой поверхности пиролитического графита плотной сети ямок травления глубиной в 1 – 2 монослоя.
3. Найдено существование локальных поверхностных состояний на краях ямок травления на поверхности графита, возникающих при термодесорбции водорода.
4. Визуализированы монослойные графитовые покрытия и охарактеризована их структура на поверхности поликристаллических лент металлов иридия и рения.
5. Прослежена наноморфология поверхностей углеродсодержащих покрытий кремниевых и ситаловых подложек, получаемых методом высокочастотного химического осаждения в вакууме (VHF CVD), рассмотрено влияние технологических условий осаждения, а также металлических буферных слоев на морфологию поверхностей покрытий и их эмиссионные характеристики.

Научная и практическая ценность работы: в работе выявлены новые особенности взаимодействия водорода с поверхностью графита. Проникновение атомарного водорода сквозь ненарушенные слои графита и его накопление в приповерхностных межслойных промежутках может иметь важное значение для объяснения механизмов проникновения и накопления водорода в графитовых материалах. Выяснение реальной структуры монослойных графитовых покрытий на поверхности металлов имеет значение для построения атомистической модели адсорбции и интеркаляции химических элементов и соединений на покрытых двумерной графитовой пленкой поверхностях металлов. Выяснение связи морфологии углеродсодержащих покрытий и их

эмиссионных свойств с технологией получения является важным для оптимизации свойств катодов в современной эмиссионной технике.

Положения, выносимые на защиту:

1. Водород в атомном состоянии может проникать сквозь междоузлия совершенных слоев графита и затем накапливаться в приповерхностных межслойных промежутках графита, преобразуя их в плотную сеть куполообразных полостей.
2. Термодесорбция водорода из графита приводит к появлению на поверхности графита овальных ямок травления глубиной в один–два монослоя. Повторение циклов сорбция – десорбция водорода вызывает эрозию поверхности графита и послойное его удаление.
3. На краях ямок травления на поверхности графита обнаружены локальные поверхностные состояния, расположенные по энергии на 90 – 250 мэВ выше уровня Ферми.
4. Монослойные графитовые покрытия на планарных участках поверхности Ir(111), имеющих шероховатость на уровне нескольких нанометров, являются сплошными. При этом имеет место привязка ориентации бензольных колец структуры графитового слоя к направлению кристаллографических осей [111] в металле: ребра бензольных колец перпендикулярны этим направлениям. Графитовый слой плотно прилегает к планарным участкам поверхности, отслеживая нанометровые изменения в ее рельефе.
5. Степень шероховатости поверхности углеродосодержащих покрытий не является фактором, однозначно определяющим эмиссионную эффективность таких покрытий. Эмиссионная эффективность резко ослабевает при применении изолирующих сапфировых подложек, однако, может быть восстановлена при использовании металлических буферных слоев между подложкой и наращиваемым углеродсодержащим слоем.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 12 Всероссийских и Международных конференциях: Всероссийское совещание по зондовой микроскопии – 98, Н.Новгород, Россия, 2-5 Марта (1998); Materials Research Society (MRS) Spring Meeting, (1998), San Francisco, USA; The 14th International Vacuum Congress (IVC-14) and 10th International Conference of Solid Surfaces (ICSS-10), 31 Aug.-4 Sept. (1998), Birmingham, UK; 10th International Conference on Radiation Effects in Insulators, 18-23 July, (1999), Jena, Germany; Всероссийское совещание по зондовой микроскопии – 99, Н.Новгород, Россия, 10–13 Марта (1999); International Conference on Vacuum Microelectronics (IVMC-99) 6-9 July (1999), Darmstadt, Germany; 10th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Nitrides and Silicon Carbide, 12-17 September (1999), Prague, Czech Republic; 18th European Conference on Surface Science (ECOSS-18), 21-24 September (1999), Vienna, Austria; 4th International Symposium on Diamond Films and Related Materials (ISDF-4), 20-22.

Sep. (1999), Krakow, Poland; The Electrochemical Society 197th Annual Meeting, 14-18 May, (2000), Toronto, Canada; 5th International Workshop on Hydrogen Isotopes in Solids, May 17-19, (2000), Stockholm, Sweden; 2nd International Conference on Scanning Probe Spectroscopy (SPS-2000) 19-22 July, (2000), Hamburg, Germany.

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 14 печатных работах.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы.

Объем диссертации. Число машинописных страниц диссертации - 109, включает общее число рисунков – 42 и список литературы числом наименований – 115.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цели, научная новизна и практическая ценность работы, представлены основные результаты и положения, выносимые на защиту, а также кратко изложено содержание разделов диссертации.

Первая глава посвящена мотивации выбора и описанию использовавшихся в работе СТМ и АСМ методов. Предварительная характеристика исследованных систем и описание процедур приготовления изучавшихся образцов приводятся во вводных частях последующих глав диссертации, где излагаются результаты исследований по выбранным направлениям.

Методы сканирующей зондовой микроскопии были разработаны относительно недавно, в начале 80-х годов, Г. Биннигом и Г. Рорером [1]. В настоящее время СТМ и АСМ методы активно применяются во всех известных научных центрах. Огромным достоинством этих методов является предоставляемая ими возможность проведения исследований практически всех свойств твердых тел: механических, химических, электрических и магнитных, с реально достижимым атомным пространственным разрешением. Применяя различные модификации методов и варьируя условия проведения эксперимента, можно получать детальную информацию о широком круге свойств изучаемых систем.

Принципиальная схема сканирующих зондовых микроскопов показана на Рис.1. Изучаемый образец закрепляется на высокоточном пьезокерамическом сканере трубчатой формы, который обеспечивает пространственное перемещение образца с необходимой субнанометровой точностью. Сканер приближает образец к кончику острозаточенной зондирующей иглы. В настоящее время уже получают иглы с радиусом кончика менее 10 нм. Для получения информации о свойствах образца при его сканировании между иглой и поверхностью образца

прикладывают электрическое напряжение и следят за током, протекающим через сохраняемый между иглой и поверхностью туннельный зазор (СТМ метод).

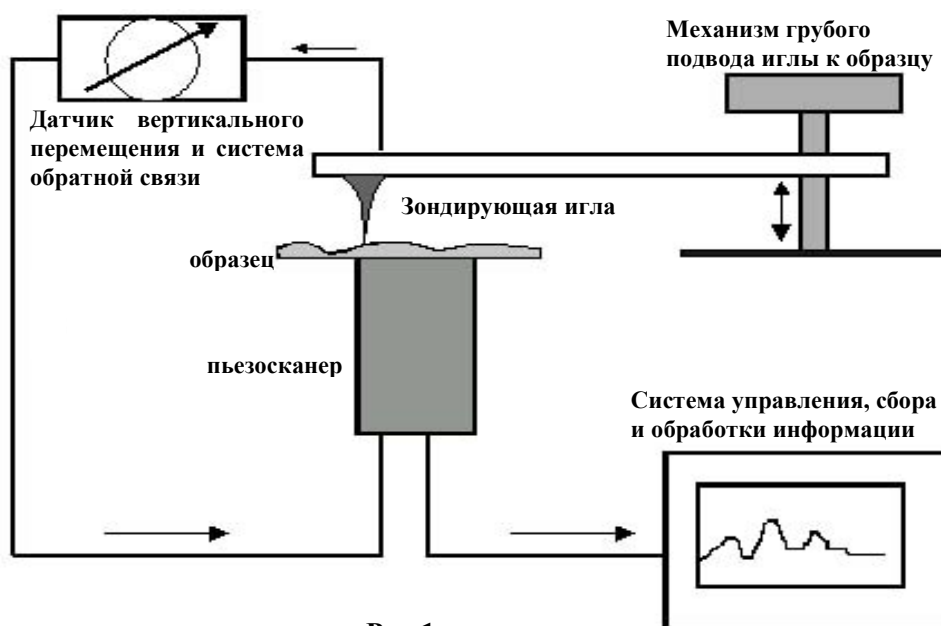


Рис.1.

Или же, приближая поверхность образца к игле, измеряют силу взаимодействия между концом иглы и поверхностью (АСМ метод), например, по изгибу держателя иглы. Поддерживая постоянство туннельного тока или силы взаимодействия иглы с поверхностью (что обеспечивается электронной системой обратной связи, приближающей или отодвигающей образец), можно получать топографию поверхностей и изучать их морфологию. В СТМ методе, анализируя зависимость туннельного тока от приложенного напряжения (I/V) при отключенной обратной связи, можно изучать спектр электронных состояний образца (STS метод). В АСМ методе возможно независимо определять механические, электрические и магнитные силы взаимодействия между поверхностью и иглой. Эти кратко перечисленные возможности СТМ и АСМ методов и обеспечивают выполнение исследований упоминавшегося выше широкого диапазона свойств твердых тел.

Далее, в главе СТМ и АСМ методы представляются подробнее, рассматриваются основные принципы работы методов, анализируются возможности методов для объектов разной природы, требования к приготовлению изучаемых поверхностей, к отбору зондирующих игл, вопросы достижения максимальных разрешений, и другие вопросы.

Применение в диссертационной работе обоих СТМ и АСМ методов определялось следующими обстоятельствами. При исследовании в атмосферных условиях, наиболее часто использовавшихся в работе, атомное разрешение на графите может быть получено только СТМ методом. Поэтому в экспериментах, где требовалось атомное разрешение, применялся СТМ

метод. В то же время, рассмотрение микронных участков поверхности, когда атомное разрешение не требовалось, было гораздо проще и быстрее выполнять АСМ методом, обеспечивающим разрешение в плоскости до 20 нм и 0.1 нм по вертикали к ней.

Вторая глава представляет обнаруженный в работе эффект проникновения атомного водорода сквозь ненарушенную планарную поверхность пиролитического графита и накопление водорода в приповерхностных межслойных промежутках графита, трансформирующихся в разделенные куполообразные полости [1а-6а].

Кристалл графита состоит из слоев графена, сложенных в направлении С-оси. Атомы в слое графена располагаются в вершинах шестиугольников и имеют трех ближайших соседей на расстоянии 0.142 нм. Размер шестиугольников по большой диагонали составляет 0.27 нм, что менее диаметра молекулы водорода и больше радиуса атома водорода. Энергия связи атомов углерода в слое велика (9эВ), что приводит к высокой термической стабильности и механической прочности графеновых слоев. Термическое разрушение графита происходит лишь при температурах выше 1900°С. Между собой графеновые слои связаны слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами и располагаются друг от друга на довольно значительном расстоянии 0.335 нм. На Рис.1 приведено расположение графеновых слоев в графите (а), а также СТМ изображения поверхности пиролитического графита, характерные для исследовавшихся нами образцов, для участков большей (б) и меньшей площади (в) [1а]. В последнем случае видна гексагональная сетка атомов углерода верхнего графенового слоя.

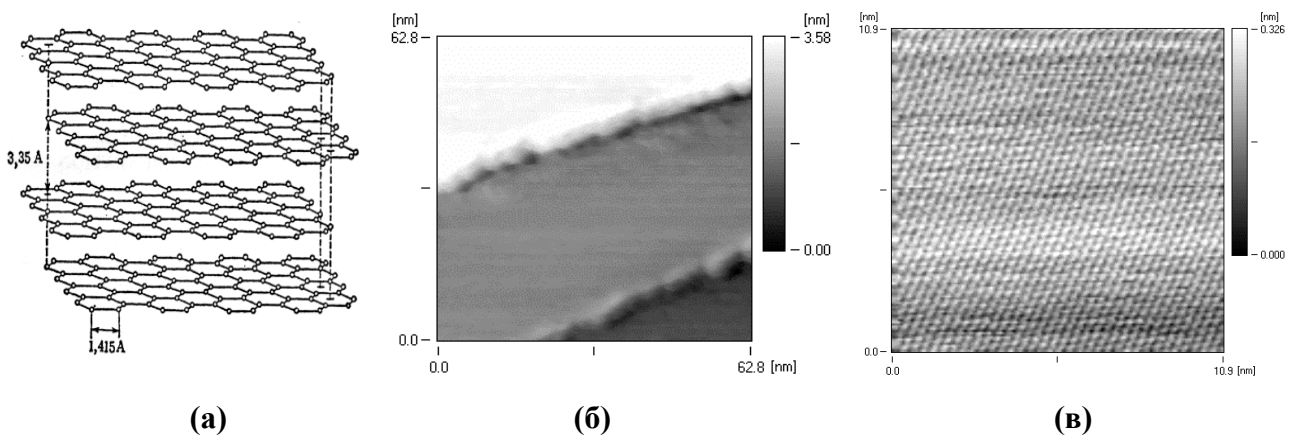


Рис.1.

В работе использовались образцы пиролитического графита с большими атомно-плоскими участками, содержащими только отдельные структурные дефекты (не более 10 – 15 на $\mu\text{м}^2$). АСМ изображение такого участка поверхности можно видеть на Рис.2а [1а].

Для наводороживания графитовые образцы помещались в высоковакуумную камеру и первоначально обезгаживались путем длительного прогрева в диапазоне температур 1200°C – 1400°C. Затем образцы охлаждались до комнатной температуры, и в камеру напускался очищенный водород до давлений порядка 10^{-2} Торр.

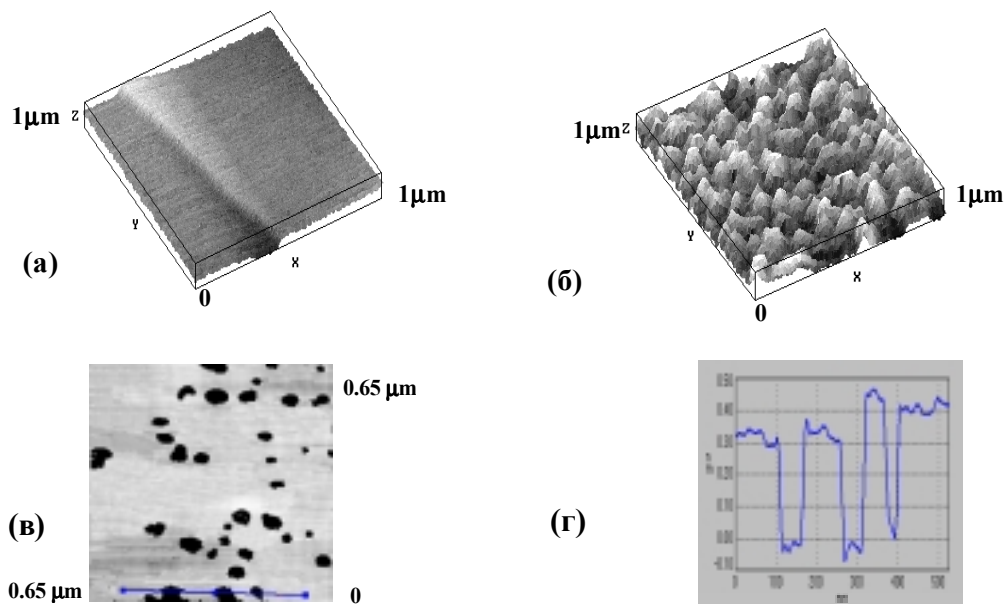


Рис.2.

Диссоциация молекул на атомы проводилась на атомизаторе - раскаленной вольфрамовой проволоке, натянутой вдоль поверхности образца на расстоянии 5 мм. После наводороживания образцы могли выниматься из камеры для проведения СТМ и АСМ исследований или сохраняться в камере для экспериментов по термодесорбции водорода и масс-спектрометрическому контролю количества адсорбированного водорода.

На Рис.2б показана АСМ морфология наводороженной поверхности графита (доза 9.0×10^{16} Н⁰/см²), которая изначально была атомно-гладкой. Отметим, что при выключенном атомизаторе, когда водород в камере оставался в молекулярной форме, планарность поверхности не нарушалась. Таким образом, воздействие на атомно-гладкую поверхность графита атомов водорода приводит к появлению на ней плотной сети куполов со средними высотами около 5 нм и диаметрами, близкими 80 нм. Последующая термодесорбция водорода (см. Рис.2в,г) опять делает поверхность атомно-гладкой, с одновременным появлением на ней овальных ямок травления глубиной в 1 – 2 графеновых слоя [1а-4а,6а].

Интересные наблюдения были получены при исследовании наводороженных поверхностей графита СТМ методом. На Рис.3а СТМ изображения, обладающие улучшенным контрастом, также выявляют развитие куполов на изучаемой поверхности. Наблюдение малых полей в области куполов (Рис.3б) демонстрирует характерную сетку атомов графита, что свидетельствует о

формировании поверхностей куполов графеновыми слоями. Данное важное наблюдение исключает возможность предположения об аморфизации поверхности при наводораживании.

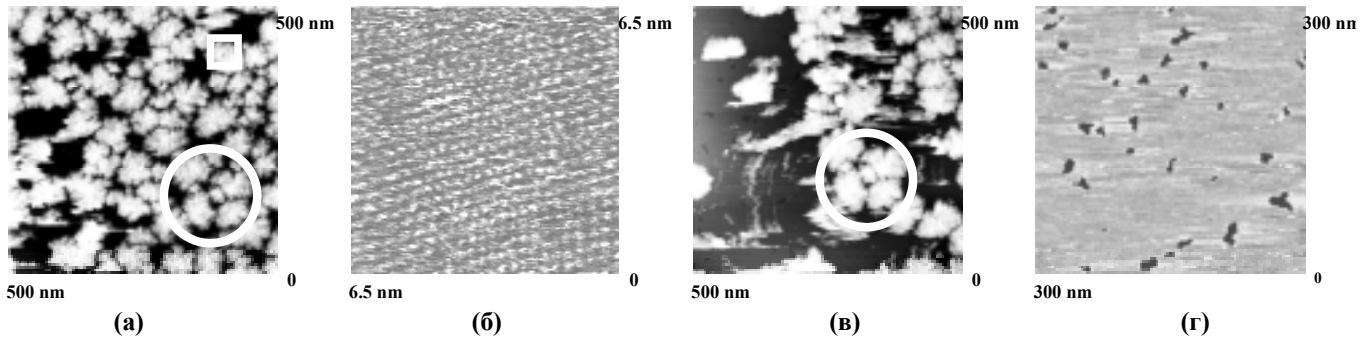


Рис.3.

На Рис.3в представлен результат токового воздействия на систему куполов при повторном сканировании участка поверхности на Рис.3а. Видно, что некоторые из куполов опали, и в местах их первоначального расположения поверхность опять стала гладкой. Рассмотрение этих участков показывает, однако, что они теперь содержат точечные разрушения верхнего слоя графена (Рис.3г). Последнее наблюдение позволяет говорить о наличии под куполами нанополостей, которые, при создании в куполе дефектов, схлопываются.

Совокупность полученных результатов мы объясняем проникновением атомов водорода сквозь междоузлия графеновых слоев в приповерхностные межслойные промежутки графита и накоплением водорода в этих промежутках, принимающих вид разделенных в плоскости слоев куполообразных полостей. Причиной накопления мы считаем объединение проникших в графит атомов водорода снова в молекулы, которые уже не могут выйти в вакуум сквозь ненарушенный графеновый слой. По характерным глубинам термодесорбционных ямок можно предположить эффективное накопление водорода в двух первых от поверхности межслойных промежутках. Термодесорбционные эксперименты показывают, что в выбранных нами экспериментальных условиях количество сорбированных молекул водорода достигает величины $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. При таких

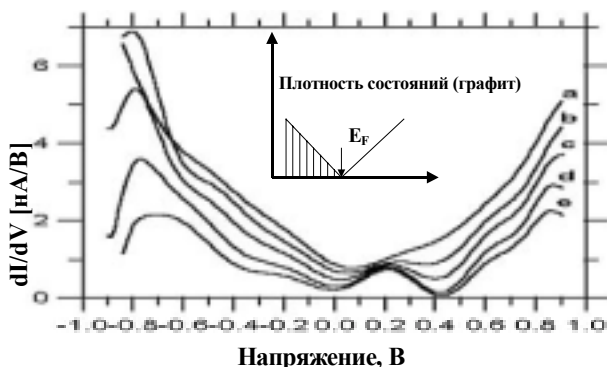


Рис.4.

плотностях оценка давления газа водорода в куполах при комнатной температуре составляет 2.7×10^6 Па, что в 2 – 3 раза ниже известных оценок пределов прочности графита. При нагреве образца до 1400°C при термодесорбции внутреннее давление водорода уже должно превышать предел прочности графита.

Формирование ямок травления в графите при термодесорбции водорода имеет дополнительный интерес. Повторение циклов сорбции и десорбции вызывает разрастание ямок и связанное с этим послойное стравливание поверхности графита. Таким образом, длительное воздействие на поверхность графита атомарного водорода при повышенных температурах оказывается эффективным механизмом разрушения графитовых покрытий [6a].

Еще одно важное наблюдение было сделано при анализе локальных вольт-амперных характеристик, полученных в различных точках поверхности графита [5a]. Было обнаружено возникновение локальных поверхностных состояний на резких краях термодесорбционных ямок травления. На приведенных на Рис.4 $dI/dV / I/V$ зависимостях видно появление на краю ямки локальных состояний на 200 мэВ выше уровня Ферми в графите (ϵ) и их быстрое исчезновение при удалении от края ямки уже на 2 нм (d-a). При движении вдоль края ямки можно наблюдать изменение энергии локального состояния в интервале 90 –250 мэВ, что свидетельствует о его чувствительности к локальному структурному совершенству края ямки. Сделанное наблюдение открывает в дальнейшем возможность детального исследования локальных состояний на краях графитовых ступенек, ранее теоретически предсказанных, но не наблюдавшихся.

В третьей главе выполнены СТМ наблюдения монослойных углеродных покрытий поверхностей металлов (111)Ir и (10 $\bar{1}$ 0)Re. Осаждение углерода проводилось в вакуумной камере путем диссоциации молекул бензола C₆H₆ на поверхности металлов, нагретой до 1300К. При этом водород десорбировался, а атомы С закреплялись на поверхности. Надо отметить известное отличие во взаимодействии атомов С с поверхностями двух рассматриваемых материалов. На поверхности Ir атомы С адсорбируются без растворения в самом Ir, а на Re имеет место также и растворение в Re [7,8]. Мы наблюдали объединение атомов С в графитовые монослойные покрытия на поверхностях обоих исследовавшихся металлов [7a-9a]. Однако, детальные исследования структурных свойств монослойного графитового покрытия удалось выполнить только на Ir из-за недостаточного контраста СТМ изображений графитового слоя на Re.

В нашей работе, как и ранее в работах [7,8], применялись поликристаллические ленты Ir, с преимущественной ориентацией зерен [111]. На Рис.1a приведено СТМ изображение участка поверхности Ir до осаждения углерода, содержащего два граничащих зерна Ir. Отчетливо наблюдается текстурирование поверхностей зерен выходом пересекающихся плоскостей (111). шероховатостью на уровне нескольких нанометров, как это можно видеть на СТМ изображении меньшего участка на Рис.1б, где показана поверхность Ir с уже нанесенным монослоем графита, и на изображении можно заметить структуру графитовой сетки, покрывающей всю наблюдаемую поверхность. Более крупно фрагмент этой сетки показан на Рис.1в. Здесь отчетливо видно, что

графитовая сетка на террасах Ir является практически бездефектной и детально отслеживает нанометровый рельеф поверхности.

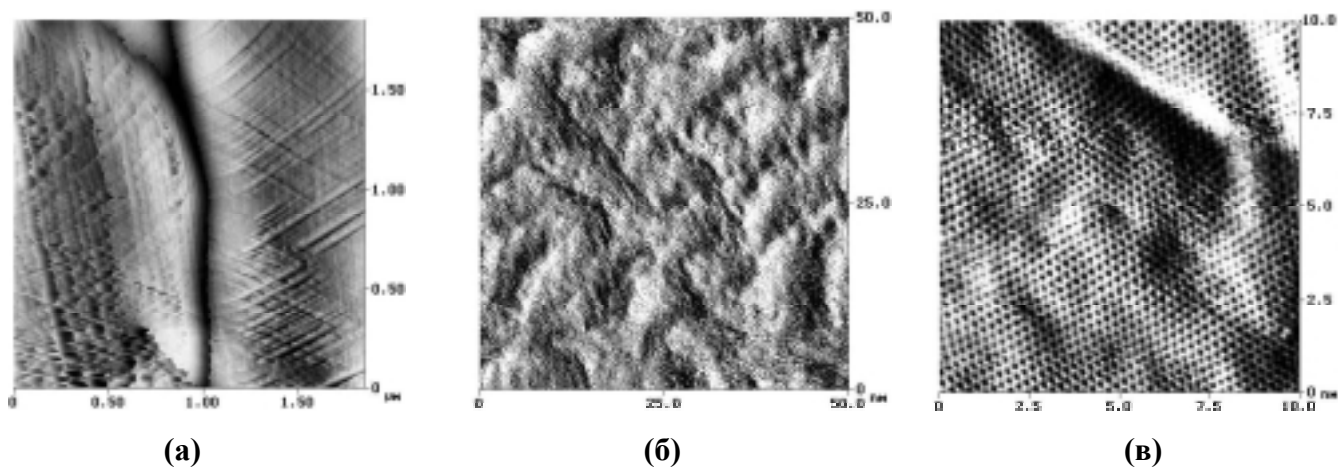


Рис.1.

При этом ориентация бензольных колец графитовой сетки привязана к кристаллической ориентации поверхности Ir: ряды бензольных колец ориентируются вдоль направлений выхода на поверхность плоскостей (111).

Строгости ради надо отметить, что в целях экономии места на Рис.1.б,в показаны STM изображения поверхностей, на которых, кроме монослоя графита, была также осуществлена по известной методике [8] интеркаляция примерно монослоя атомов Cs между слоем графита и поверхностью металла при 300К. Структура и морфология изначально нанесенного графитового слоя не изменялись относительно того, что наблюдается до интеркаляции Cs. Это позволяет сделать определенное заключение также относительно механизма интеркаляции Cs под графитовое покрытие на изучаемой поверхности Ir. В работе [8] отмечались две фазы

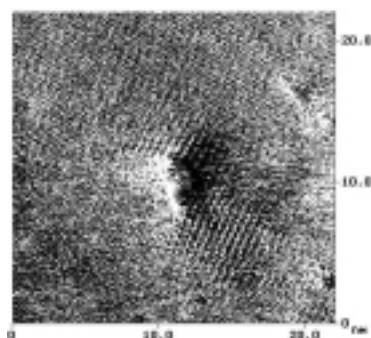


Рис.2.

существования интеркалированного Cs: под графитовым слоем и где-то на свободных краях графитового слоя. Высказывалось предположение об островковой структуре графитового слоя. Нами островковая структура графита не наблюдалась. Более того, при всех экспериментах наблюдался сплошной графитовый слой на гладких участках между ступеньками выхода плоскостей (111) на поверхность. Для согласования наших наблюдений с моделью существования двух фаз интеркалированного Cs, очевидно,

следует предположить разрывность графитового покрытия на ребрах ступенек выхода на поверхность плоскостей (111), что, к сожалению, не может быть замечено применявшимся STM методом. В нескольких случаях мы наблюдали точечные дефекты нанесенного графитового слоя, образованные обрывом одного ряда бензольных колец и смыканием в этом месте соседних рядов.

Концентрация таких дефектов была столь незначительна, что трудно предположить их заметный вклад в процесс интеркаляции атомов Cs.

Иногда в местах графитовых покрытий, огибающих малые выступы Ir, нами наблюдались муаровые картинки с периодом, отличающимся от периода рядов бензольных колец графитового слоя (см. Рис.2). Муаровая природа контраста подтверждается также поворотом оси муара на 30° относительно ориентации рядов бензольных колец, также наблюдаемых на рисунке. Возникновение муара обуславливается периодической модуляцией плотности поверхностного заряда вблизи одиночного выступа Ir. Ранее такие эффекты наблюдались при нанесении наночастиц металла на поверхность графита [11]. Наши наблюдения показывают существенность данных эффектов для монослоев графита на металлах, и вытекающую отсюда неоднородность их электронных свойств на разных участках поверхности.

В четвертой главе рассматриваются результаты исследований влияния технологических условий наращивания углеродсодержащих покрытий на кремниевые и ситаловые подложки без и с буферными слоями металлов на морфологию и эмиссионные характеристики получаемых покрытий [10а-14а]. В последние годы применение углеродсодержащих слоев при изготовлении холодных катодов для современной эмиссионной техники считается перспективным. В настоящей работе рассматривались углеродсодержащие слои, приготавливаемые VHF CVD методом при относительно низких температурах наращивания, менее 300°C . Низкотемпературные методы наращивания обладают той привлекательностью, что могут быть легче адаптированы для включения в приборные технологии.

В настоящей работе исследовались углеродсодержащие покрытия толщиной порядка 1 мкм, полученные наращиванием из смесей $10\%\text{CH}_4+90\%\text{Ar}$, C_6H_{14} или $7\%\text{C}_6\text{H}_{14}+93\%\text{H}_2$ на кремниевые и ситаловые подложки. Частота плазменного разряда была выбрана 56 МГц, а мощность разряда, поток смесей, давление в реакторе и скорость роста заметно варьировались. Рассматривалась также роль буферных слоев из Ti, Pt, Cu и Ni толщиной до 0.2 мкм. Были получены и просмотрены десятки образцов. На Рис.1 показаны морфологии покрытий, полученных наращиванием из $10\%\text{CH}_4+90\%\text{Ar}$ смеси (а) и $7\%\text{C}_6\text{H}_{14}+93\%\text{H}_2$ смеси (б) на кремниевые подложки [10а]. Эти изображения дают общее представление о характере морфологии углеродсодержащих покрытий. Количественный анализ подобных изображений позволяет установить для каждого изучавшегося образца среднюю шероховатость поверхности S_q , максимальный перепад высот в кадре S_y и средний диаметр зерен D в плоскости образца. Для изученных образцов эти параметры менялись в диапазоне: $S_q=0.5-4.0\text{нм}$, $S_y=3-300\text{нм}$ и $D=40-300\text{нм}$. На Рис.2 приведены эмиссионные зависимости тока от напряжения для покрытий на

кремниевых и ситаловых подложках с использованием металлических буферных слоев: 1) - ситал/Cu/Ti/C, $S_y=270\text{нм}$, $E_{th}=3\text{В/мкм}$, 2) - Si/Cu/Ti/C, $S_y=180\text{нм}$, $E_{th}=7.3\text{В/мкм}$, 3) - ситал/Ti/C, $S_y=11\text{нм}$, $E_{th}=8\text{В/мкм}$ и 4) - Si/Ti/C, $S_y=2.5\text{нм}$, $E_{th}=13\text{В/мкм}$ [14a].

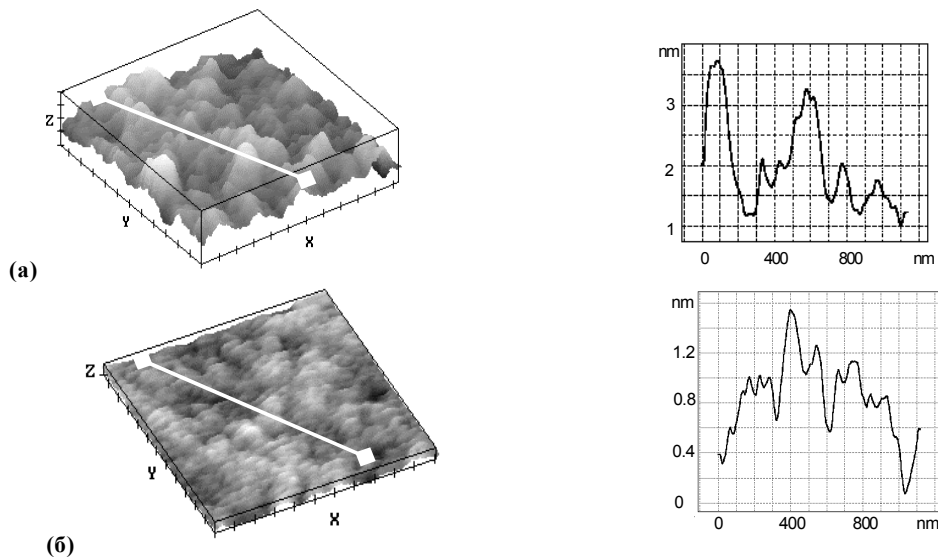


Рис.1.

Приведенные кривые показывают характерный ход регистрировавшихся зависимостей и позволяют сориентироваться в величинах достигавшихся порогов эмиссии E_{th} и токов I . При исследовании эмиссионных характеристик, как и при изучении морфологии поверхностей, наблюдается большое разнообразие результатов.

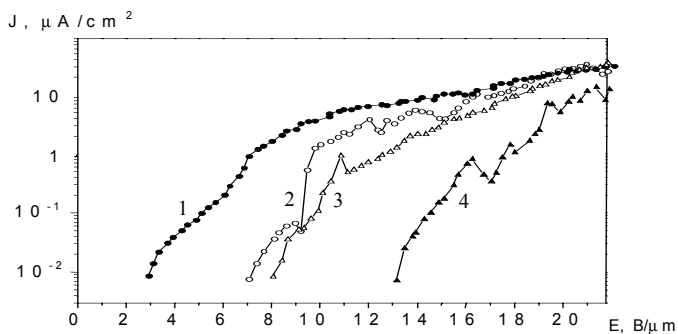


Рис.2.

Проведенное сопоставление морфологии и эмиссионных характеристик изучавшихся покрытий не показали устойчивой корреляции в поведении рассматривавшихся параметров. Этот результат позволяет думать, что вариация напряженности электрического поля в разных точках поверхности из-за локальных изменений в кривизне поверхности не является фактором, оказывающим существенное влияние на поверхностную эмиссию. Очевидно, большее влияние имеет внутренняя структура углеродсодержащих покрытий, наличие буферных слоев и тип подложки. Так, покрытия на основе всех трех использованных смесей, полученные на ситаловой подложке без буферных слоев, практически, не показывали никакой эмиссии. В случае же кремниевых подложек даже без буферных слоев могла наблюдаться сильная эмиссия. На кремниевых подложках n-типа пороговые напряжения E_{th} были заметно ниже, чем на подложках p-типа, а нанесение Ti буферных слоев способствовало еще большему их снижению.

Металлические буферные слои оказывают особенно радикальное влияние в случае ситаловых подложек, восстанавливая эмиссионные свойства углеродсодержащих покрытий. При нанесении одиночных буферных слоев наименьшее значение $E_{th}=3\text{В/см}$ и заметные токи 1мкА при 20В/см достигаются при использовании металлов Ni или Pt, зато при использовании Ti достигаются большие величины тока (7мкА при 20В/см), правда, при большем значении $E_{th}=7\text{В/см}$. Применение Cu в однослойных буферах оказалось низкоэффективным. Самым удачным, однако, явилось последовательное нанесение двух буферных покрытий (см. Рис.2). При этом лучшей парой оказались первоначальные слои Cu с последующим слоем Ti (см. кривую 1 на Рис.2).

В завершении этой главы нужно отметить, что и у автора, и в литературе отсутствует объяснение механизмов протекания эмиссии из углеродсодержащих неоднородных покрытий. Очевидно, это многостадийный процесс, включающий преодоление электронами барьеров на внутренних гранях между подложкой и буферным слоем, буферным слоем и углеродсодержащим покрытием, захват и освобождение электронов из ловушек, поверхностную диффузию электронов к участкам поверхности с пониженной работой выхода и другое. Комплексное рассмотрение всех этих эффектов очень сложно, и автору пока не известно. Результатом исследований в этой главе свойств углеродсодержащих покрытий следует считать установление нескольких надежных экспериментальных фактов, которые теперь могут учитываться при дальнейшей практической работе, а также при построении моделей токовой эмиссии с поверхности холодных катодов.

В заключении приводятся основные результаты и выводы диссертации, состоящие в следующем:

1. Обнаружено, что водород в атомарном состоянии может проникать сквозь ненарушенную поверхность графита и затем накапливаться в приповерхностных межслойных промежутках графита, преобразуя их в плотную систему куполообразных полостей. Сохранение водорода в таких полостях в атмосферных условиях является устойчивым и наблюдалось более шести месяцев. В работе наводораживание графита проводилось при 300К и давлении водорода в вакуумной камере 10^{-2} Торр. В результате, в куполообразных полостях была достигнута поверхностная плотность водорода на уровне $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Можно ожидать достижения и больших значений за счет повышения давления и температуры в камере наводораживания.
2. Показано, что термодесорбция водорода из куполообразных полостей графита приводит к появлению на его поверхности овальных ямок травления глубиной в один – два монослоя. Повторение циклов сорбции – десорбции водорода приводит к увеличению линейных размеров ямок травления и появлению на их дне новых ямок. В результате происходит глубокое растравливание графита и его послойное удаление.
3. На краях моноатомных термодесорбционных ямок травления на графите обнаружено существование ранее теоретически предсказанных локальных состояний, полностью

затухающих при удалении от края ямки уже на 2 нм. Энергетически состояния располагаются выше уровня Ферми в графите на 90 – 250 мэВ, и разброс их энергий связывается с локальными нарушениями структуры графитового слоя на краях ямок.

4. Выявлена зернистая структура поликристаллических лент Ir(111) и Re(10 $\bar{1}$ 0). Установлено текстурирование поверхностей отдельных зерен пересекающимися ступеньками, обусловленными выходом на поверхность зерен основных кристаллографических плоскостей. Адсорбция атомов углерода на гладких участках поверхности зерен Ir и Re приводит к формированию на этих участках сплошных моноатомных графитовых покрытий. Ориентация моноатомного графитового слоя на Ir привязана к кристаллической структуре Ir: ряды бензольных колец слоя графита ориентируются вдоль направлений выхода на поверхность плоскостей (111).
5. Графитовый слой плотно прилегает к планарным участкам поверхности зерен Ir и Re, отслеживая нанометровые изменения в их рельефе. При огибании графитовым слоем одиночных нановыступов металла в СТМ изображении поверхности вблизи нановыступа появляется муар, указывающий на модуляцию в этих местах плотности поверхностного заряда графитового слоя.
6. Сопоставление морфологии и эмиссионных характеристик изучавшихся углеродсодержащих покрытий на кремнии и ситале не показали устойчивой корреляции в поведении рассматриваемых характеристик. Такой результат позволяет считать, что вариация напряженности электрического поля в разных точках поверхности из-за локальных изменений ее кривизны не оказывает определяющего влияния на интегральную эмиссионную эффективность покрытия.
7. Эмиссионные характеристики углеродсодержащих покрытий в большей степени зависят от структуры и состава покрытий, наличия буферных металлических слоев на границе с подложкой, а также от типа подложки. Полное теоретическое описание совокупного влияния этих факторов, насколько известно автору, в настоящее время отсутствует. В работе экспериментально получено несколько практических рекомендаций, ведущих к снижению порогов по напряжению и увеличению эмиссионных токов углеродсодержащих покрытий для холодных катодов.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

- 1а. Абсорбция водорода и эрозия поверхностных слоев пиролитического графита, З. Вакар, Е.А. Денисов, Т.Н. Компаниец, И.В. Макаренко, А.Н. Титков. Всероссийское совещание по зондовой микроскопии – 99, Н.Новгород, Россия, 10 –13 Марта (1999), Труды совещания стр. 202.

- 2a. Hydrogen-graphite interaction: hydrogen adsorption, desorption and etch-pits formation on graphite surface. M. Z. Waqar, E. A. Denisov, T. N. Kompaniets, I. V. Makarenko and A. N. Titkov. 18th European Conference on Surface Science (ECOSS-18), Vienna, Austria, 21-24 September (1999), Europhysics Conference Abstracts, Vol. 23G, Th-P-022.
- 3a. Effect of atomic hydrogen sorption and desorption on topography and electronic properties of pyrolytical graphite. Z. Waqar, Z. Klusek, E. Denisov, T. Kompaniets, I. Makarenko, A. Titkov and A. Saleem. The Electrochemical Society 197th Annual Meeting, Toronto, Canada, 14-18 May, (2000), Conference Abstracts, Abstract No. 1118 and Published In Proceedings Volume "Hydrogen at Surfaces and Interfaces", Editors, G. Jerkiewicz, J. M. Feliu, and B.N. Popov, .ECS, Pennington, NJ, (2000) p. 254-264.
- 4a. Modification of graphite surface in the course of atomic hydrogen sorption: STM and AFM study. Z. Waqar, E. A. Denisov, T. N. Kompaniets, I. V. Makarenko and A. N. Titkov. 5th International Workshop on Hydrogen Isotopes in Solids, May 17-19, (2000), Stockholm, Sweden, Conference Abstracts p. 45.
- 5a. Observations of local electron states on the edges of the circular pits on hydrogen-etched graphite surface by scanning tunneling spectroscopy. Z. Klusek, Z. Waqar, E. A. Denisov, T. N. Kompaniets, I. V. Makarenko, A. N. Titkov and A. S. Bhatti. Applied Surface Science, **161**, pp. 508-514 (2000).
- 6a. Морфология поверхности пиролитического графита, облученного атомами водорода. З. Вакар, Е.А. Денисов, Т.Н. Компаниец, И.В. Макаренко, В.А. Марущак, А.Н. Титков. Журнал технической физики, том **71**(6), стр. 133-138 (2001).
- 7a. АСМ и СТМ исследования структуры монослоев графита на (111) Ir и (1010) Re. З. Вакар, Н.Р. Галль, И.В. Макаренко, Е.В.Рутков, А.Н. Титков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Юсуфов. Всероссийское совещание по зондовой микроскопии – 98, Н.Новгород, Россия, 2 - 5 Марта (1998), Труды совещания стр. 164. Доклад опубликован в журнале «Поверхность»: Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **7**, (1999) стр. 39-42.
- 8a. Изучение топографии двумерной графитовой пленки на (1010)-рении методом СТМ Л.Н.Болотов, З.Вакар, Н.Р.Галль, И.В.Макаренко, Е.В.Рутков, А.Н.Титков, А.Я.Тонтегоде, М.М.Усуфов. ФТТ, **40** №8 с.1570-1573 (1998)
- 9a. Topography of two dimensional graphite film on (111) Ir and (10-10) Re. Z. Waqar, N. R. Gall, I. V. Makarenko, A. N. Titkov, A. Ya. Tantegode, M. M. Usufov and E. V. Rutkov. The 14th International Vacuum Congress (IVC-14) and 10th International Conference of Solid Surfaces (ICSS-10), Birmingham, UK, 31 Aug. - 4 Sep. (1998), Conference Proceedings p.76.

- 10a. AFM study of morphology of low temperature carbon films prepared by VHF CVD: correlation with field emission. A. N. Titkov, A. I. Kosarev, A. J. Vinogradov, Z. Waqar, I. V. Makarenko and T. Felter. MRS Spring Meeting San Francisco, USA, Symposium Proceedings, Vol. 509, p. 149 (1998).
- 11a. Substrate pregrowth treatments effects on characteristics of low temperature carbon films prepared by VHF CVD. M. Z. Waqar, A. N. Titkov, A. N. Andronov and A. I. Kosarev. 18th European Conference on Surface Science (ECOSS-18), Vienna, Austria, 21-24 September (1999), Europhysics Conference Abstracts, Vol. 23G, Wed-P-048.
- 12a. Emission properties of carbon films deposited in discharge with flat inductive coil. M. V. Shutov, A. J. Vinogradov, A. I. Kosarev, A. S. Smirnov, A. N. Titkov, I. V. Makarenko and Z. Waqar. International Conference on Vacuum Microelectronics (IVMC-99), Darmstadt, Germany, 6-9 July (1999), Technical Digest, pp.264-265.
- 13a. Carbon and related films, prepared by VHF CVD: characterization and field emission. A. I. Kosarev, A. S. Abramov, A. N. Andronov, A. J. Vinogradov, M. V. Shutov, M. Z. Waqar, A. N. Titkov and I.V. Makarenko. Proceedings of 4th International Symposium on Diamond Films and Related Materials (ISDF-4), Krakow, 20.- 22. Sept. (1999) p. 209-213.
- 14a. Effect of back contact on field emission from carbon films deposited by VHF CVD. A. I. Kosarev, A. N. Andronov, A. J. Vinogradov, T. E. Felter, A. N. Titkov, I. V. Makarenko Z. Waqar, S. V. Robozarov and M. V. Shutov. JVST B January 2001, Vol.19(1), pp. 39-41 (2001).

Цитируемая литература:

1. G.Binning, M.Rohrer, Rev. Modern. Phys. 59, 615-625 (1987)
2. M. S. Dresselhaus, K. A. Williams and P. C. Eklund, MRS Bulletin, 24, 11, (1999) 45.
3. G. Stan and M. W. Cole, J. Low temp. Phys. 110 (1998) P. 539.
4. V.Phillips, E.Vietzke, M.Erdweg et al., J.Nucl. Mater. 145-147, p.292 (1987)
5. R.A.Causey, J.Nucl.Mater. 162-164, p.151 (1989)
6. M.Dresselhaus, G.Dresselhaus, Advan. Phys. 30, 139 (1981)
7. A.Ya.Tontegode, Prog. Surf. Sci. 38, 201 (1991)
8. N.R.Gall, E.V.Rutkov, A.Ya.Tontegode, Int. J. of Modern Physics B, 11(16), 1865 (1997)
9. A.A.Talin, L.S.Pan, K.F.McCarty et al., Appl. Phys. Lett. 69, 3842, (1996)
10. B.B.Paate, Surf. Sci. 165, 83 (1986).
11. J.Xhie, K.Sattler, U.Muller, G.Raina, Phys. Rev. B 43(11), 8917 (1991).