

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ  
имени Д.В. СКОБЕЛЬЦЫНА  
и  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи

**Овчинников Михаил Александрович**

**Закономерности и механизмы формирования микро- и наноструктур на  
поверхности алмазов, стеклоуглеродов и углеродных волокон при  
высокодозном ионном облучении**

Специальность

01.04.15 - Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная  
физика

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор Борисов Анатолий Михайлович

Москва – 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений	4
Введение	5
1 Модифицирование структуры и свойств алмазов, углеродных волокон и стеклоуглеродов при ионном облучении	14
1.1. Ионно-лучевое модифицирование алмазов	14
1.2. Ионное и плазменное модифицирование поверхности углеродного волокна	22
1.3. Ионно-лучевое модифицирование стеклоуглеродов	30
1.4. Эффекты аморфизации и динамического отжига структуры углеродных материалов при ионном облучении	35
Выводы по главе 1	40
2 Методики ионно-лучевого модифицирования и исследования	42
2.1. Методика и характеристики ионного облучения на установке «Масс-монохроматор» НИИЯФ МГУ	42
2.2. Методы структурных исследований	45
2.3. Характеризация высокодозного ионного облучения	52
3 Высокодозное ионно-лучевое модифицирование монокристаллического и поликристаллического алмаза	55
3.1. Электрические характеристики модифицированных высокодозным облучением слоев	56
3.2. Структурные исследования модифицированных слоев	63
3.3. Толщина и свойства модифицированных слоев	67
Выводы по главе 3	71

4	Изменение морфологии и структуры углеродного волокна из полиакрилонитрила при высокодозном облучении	73
4.1.	Гофрирование ионами инертных газов	74
4.2.	Гофрирование ионами азота	82
4.3.	Эволюция гофрирования с увеличением флуенса облучения	88
	Выводы по главе 4	91
5	Ионно-индуцированная структура и морфология стеклоуглеродов	94
5.1.	Анализ данных ионно-электронной эмиссии	94
5.2.	Электронная микроскопия облученных стеклоуглеродов	96
5.3.	Спектроскопия комбинационного рассеяния света стеклоуглеродов	99
	Выводы по главе 5	103
	Заключение	105
	Публикации автора по теме диссертации	110
	Список литературы	114

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

УУКМ – углерод-углеродный композиционный материал

УККМ – углерод-керамический композиционный материал

УВ – углеродные волокна

УФ – ультрафиолет

СНА – смещения на атом

ПАН – полиакрилонитрил

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

CVD – chemical vapor deposition

ДОБЭ – дифракция отраженных быстрых электронов

ЛГФ – Лазерная гониофотометрия

КРС – комбинационное рассеяние света

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

УАС – плазменный ускоритель с анодным слоем

FIB – focused ion beam

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы и степень её разработанности

Создание на поверхности материалов структур пониженной размерности в нанометровом и субмикронном масштабе является предметом актуальных фундаментальных и прикладных исследований [1,2]. В результате направленного модифицирования структуры и морфологии поверхностного слоя материалов удается достигать значительных изменений электрофизических, физико-механических, физико-химических и магнитных свойств. Среди многочисленных методов синтеза и модифицирования микро- и наноструктур материалов значительное место занимают ионно-лучевые методы. Они позволяют создавать как на поверхности, так и в глубине материалов разнообразные функциональные микро- и наноструктуры. Все это, прежде всего, относится к широко используемым в различных областях науки и техники углеродным материалам, таким как алмазы, искусственные графиты, стеклоуглероды, углеродные волокнистые материалы и композиты на их основе.

Ионные пучки применяют для создания гетероструктур графит-алмаз, микроструктур оптоэлектроники [3-5]. Ионно-индуцированное изменение морфологии и структуры поверхности углеродных материалов перспективно для создания жаропрочных и жаростойких композиционных материалов, химических источников тока, автоэмиссионных катодов [6,7]. Разрабатываются способы улучшения физико-механических характеристик углерод-углеродных (УУКМ) и углерод-керамических (УККМ) композиционных материалов, армированных углеродными волокнами из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна с целью увеличения их стойкости к статическим и динамическим нагрузкам, увеличению срока эксплуатации в рабочих и агрессивных средах [8,9]. На физико-механические свойства углеродных композитов оказывают влияние как свойства входящих в него компонентов, так и межфазное взаимодействие между ними.

Модифицирование углеродных волокнистых материалов обеспечивает необходимое для прочности композита взаимодействие матрицы и волокна. Предполагается что, ионно-индуцированное гофрирование позволит достичь требуемых параметров [6,9].

Ионное облучение рассматривают и в качестве экспрессного метода исследования радиационной стойкости материалов при нейтронном облучении [10]. Применение ионного облучения для изучения повреждений при нейтронном облучении представляет интерес для легководных реакторов с целью решения таких проблем, как коррозионное растрескивание материалов активной зоны, изменение структуры облученных деталей корпуса реакторов и топливной оболочки. В отличие от нейтронного облучения, ионное облучение обладает значительными преимуществами по длительности испытаний и стоимости работ. Ионное облучение редко требует более нескольких часов для достижения необходимого уровня радиационных повреждений, не приводит к остаточной радиоактивности, что позволяет безопасно исследовать образцы.

### **Цель и задачи исследования**

Целью работы является выявление закономерностей изменений структуры и механизмов формирования функциональных микро- и наноструктур на поверхности алмазов, стеклоуглеродов и углеродных волокон высокодозным ( $10^{18}$  -  $10^{19}$  см<sup>-2</sup>) ионным облучением.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи.

1. На основе экспериментальных исследований изменения структуры и морфологии поверхности синтетических моно- и поликристаллических алмазов, низко- и высокотемпературных стеклоуглеродов, углеродных волокнистых материалов из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна при высоких флуенсах облучения ионами инертных газов, углерода и азота с энергией 10 – 30 кэВ и температуре образцов материалов до 700°C

установить закономерности изменений структуры и формирования поверхностных микро- и наноструктур, включающих:

- алмаз-графитовые наноструктуры;
- функциональные поверхностные наноструктуры на стеклоуглеродных материалах;
- гофрообразные субмикронные структуры на углеродных волокнах.

2. Изучить и сопоставить ионно-индуцированные изменения морфологии и структуры поверхности с экспериментальными и теоретическими данными по высокодозным радиационно-индуцированным процессам формоизменения и процессам динамического отжига дефектов при повышенных температурах облучаемых материалов.

3. Выявить основные факторы, сходство и особенности модифицирования высокодозным ионным облучением структуры и свойств поверхностей алмазов, стеклоуглеродов и углеродных волокон.

4. Сформулировать рекомендации по получению и применению функциональных наноструктур на алмазе, стеклоуглероде и углеродных волокнистых материалах.

### **Научная новизна**

1. Зависимости электрического сопротивления после высокодозного облучения ионами инертных газов, углерода и азота поли- и монокристаллического алмазов показывают существование трех режимов облучения, приводящих к существенно различным поверхностным наноструктурам. Облучение при температурах  $< 220$  °С приводит к проводящему модифицированному слою с полупроводниковыми свойствами. При более высоких температурах облучения модифицированный слой является графитоподобным с металлическим типом проводимости, за исключением динамического отжига при облучении ионами углерода при температуре выше 500°С, который приводит к рекристаллизации алмазной фазы.

2. Установлено значительное различие образования субмикронных гофрированных структур на углеродных волокнах из ПАН при высокодозном облучении ионами инертных газов и азота в условиях динамического отжига (температура облучения более 200°C). Температурные зависимости геометрических параметров рельефа поверхности при облучении ионами инертных газов проявляют, в отличие от облучения ионами азота, минимумы при температуре облучаемого волокна 350 - 400 °С.

3. Найдено, что экстремальные зависимости параметров микрогеометрии гофров от температуры облучаемого волокна коррелируют с радиационно-индуцированными размерными изменениями в углеродных материалах при нейтронном облучении. Получены экспериментальные доказательства образования гофров путем двойникования кристаллитов оболочки волокна при релаксации ионно-индуцированных механических напряжений.

4. Установлены три типа наноструктур, формирующихся на поверхности стеклоуглеродов при высокодозном облучении ионами аргона с энергией 30 кэВ. В интервале температур от комнатной до 140°C облучение приводит к аморфизации структуры с развитием пентагональных и гексагональных воронкообразных ямок. В интервале температур от 140 до 250°C формируется рельеф поверхности из наноразмерных стенок с размером ячеек от 0.15 до 0.3 мкм имеющий графитоподобную сильно разупорядоченную структуру. Дальнейшее повышение температуры до 600°C приводит к динамическому отжигу исходной структуры стеклоуглерода.

#### **Теоретическая и практическая значимость**

1. Результаты работы расширяют представления о процессах формирования микро- и наноструктур и рекристаллизации углеродных материалов при высокодозном ионно-лучевом воздействии при повышенных температурах и динамическом отжиге дефектов в облучаемых материалах.

2. Определены условия по флуенсу, сорту и энергии ионов для ионно-лучевого гофрирования углеродных волокнистых наполнителей для углерод-углеродных и углерод-керамических композитов.
3. Определены температурные режимы ионного облучения высокотемпературных и низкотемпературных стеклоуглеродов для получения наностеночных структур.
4. Установленные закономерности позволяют оценивать радиационную стойкость алмазов, стеклоуглеродов и углеродных волокнистых материалов в условиях высокодозного облучения и повышенных температур.

### **Объект и предмет исследования**

Объектом исследования в настоящей работе являлось воздействие высокодозного облучения ионами на углеродные материалы. В качестве предмета исследования рассматривались закономерности воздействия высокодозных ионных пучков на синтетические алмазы, стеклоуглероды, углеродные волокна в зависимости от температуры, энергии, флуенса и сорта ионов.

### **Методология и методы исследования**

Модифицирование углеродных материалов производили пучками сепарированных по массам однозарядных ионов. Анализ модифицированных слоев зависел от исследуемого материала. Для алмаза проводили исследования электропроводности четырехзондовым методом и методом Ван-Дер Пау при температурах от жидкого азота до комнатной температуры. Определение углов наклона граней ионно-индуцированного микрорельефа и доли гофрированной поверхности на углеродных волокнах проводили методом лазерной гониофотометрии, регистрируя с помощью фотодиода сигнал отраженного от поверхности волокна луча лазерного света при повороте образца. Проводили также объемный и поверхностный анализ структуры при помощи методов комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и растровой электронной

микроскопии. Оценки универсальной дозовой характеристики облучения – числа смещений на атом (СНА) для исследуемых материалов проводили при помощи моделирования методом Монте-Карло по программе SRIM-2013 с пересчетом, полученных при моделировании сечений дефектообразования, в значениях СНА с учетом распыления и имплантации ионов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Высокодозное ( $\geq 10^{18}$  см<sup>-2</sup>) облучение синтетических алмазов в режиме динамического отжига при температуре выше 500°C приводит к рекристаллизации алмазной фазы только при облучении ионами углерода. Облучение ионами инертных газов и азота приводит к графитизации ионно-модифицированного слоя алмаза. При облучении ионами инертных газов образуется модифицированный слой с нанографитовой структурой.
2. Высокодозное облучение углеродных волокон ионами аргона, неона и азота с энергией 10 – 30 кэВ, приводящее к появлению на углеродных волокнах из ПАН периодических гофрированных структур, характеризуется экстремальными зависимостями параметров микрогеометрии гофров от температуры облучаемого волокна, коррелирующими с радиационно-индуцированными размерными изменениями в углеродных материалах при нейтронном облучении. Найденные закономерности объясняются в рамках механизма двойникования кристаллитов оболочки волокна при релаксации ионно-индуцированных механических напряжений.
3. Высокодозное облучение ионами аргона высокотемпературных и низкотемпературных стеклоуглеродов приводит к трем типам наноструктур на поверхности в зависимости от температуры облучаемого волокна. В интервале температур от комнатной до 140°C облучение приводит к полигональным ямкам. В интервале температур от 140 до 250°C формируется сетчатый рельеф поверхности из графеновых наностенок. Дальнейшее повышение температуры до 600°C приводит к динамическому отжигу исходной структуры стеклоуглерода с сохранением наностеночной

структуры.

**Достоверность основных положений и научных выводов** обеспечивается систематическими экспериментальными исследованиями с широким выбором материалов, варьированием условий облучения по сорту и энергии ионов, температуры облучения, использованием сертифицированных методов и оборудования исследования микро- и наноструктур методами электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, дифракции быстрых отраженных электронов, зондовыми методами измерения проводимости, а также применением современных программ по взаимодействию пучков ионов с материалами, согласием полученных данных, полученными ранее при аналогичных условиях.

**Апробация результатов** Материалы работы представлялись на 27 международных и всероссийских научных конференциях, в том числе на: XLI — XLV Международных молодёжных научных конференциях Гагаринские чтения. (Россия, г. Москва, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019); XLVI — XLIX Международных конференциях по Физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Россия, г. Москва, 2016, 2017, 2018, 2019); 27<sup>th</sup>, 28<sup>th</sup> International Conference On Atomic Collisions In Solids (ICACS-27, Китай, г. Ланьчжоу, 2016; ICACS-28, Франция, г. Кан, 2018); VI — VII Всероссийских конференциях и школах молодых ученых и специалистов "Физические и физико-химические основы ионной имплантации" (Россия, г. Нижний Новгород, 2016, 2018); XIV — XVI Международных научно-технических конференциях «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Россия, г. Москва, 2016, 2018, 2019); III Международной конференции "Лазерные, плазменные исследования и технологии" (Россия, г. Москва, 2017); XXIV — XXVI Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов" (Россия, г. Москва, 2017, 2018, 2019); XXIV — XXV Всероссийских научно-

технических конференциях с международным участием "Вакуумная техника и технологии" (Россия, г. Санкт-Петербург, 2017, 2018); XXIII, XXIV Международных конференциях "Взаимодействие ионов с поверхностью" (Россия, г. Москва, 2017, 2019); XXI — XXIII конференциях "Взаимодействие плазмы с поверхностью" (Россия, Москва, 2018, 2019, 2020); 11-ой Международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология" (Россия, Троицк, 2018);

**Личный вклад автора.** Автор лично выполнял все экспериментальные работы по подготовке и облучению образцов углеродных материалов на масс-монохроматоре, проводил зондовые и оптические измерения, участвовал в анализе и обработки данных электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, дифракции быстрых отраженных электронов, участвовал в подготовке публикаций, в подготовке и представлении докладов на конференциях.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 20 статей, в том числе 19 в рецензируемых научных изданиях индексируемых в системах WoS или Scopus и РИНЦ, 1 статья индексируемая в RSCI и РИНЦ, а также зарегистрирован 1 патент РФ на изобретение.

### **Содержание работы**

**В первой главе** содержится обзор научно-технической литературы по исследованию и модифицированию углеродных материалов. Основное внимание уделено алмазам, стеклоуглеродам и углеродному волокну из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и закономерностям радиационного воздействия на них. Приведены и обсуждаются данные по воздействию высокодозного ионного облучения на морфологию и эрозию поверхности, по формированию микро- и наноструктур пониженной размерности.

**Во второй главе** приведены методики ионно-лучевого модифицирования, оборудование и методы исследования ионно-индуцированных структур, а

также методики моделирования и расчета параметров радиационного воздействия на углеродные материалы.

**В третьей главе** на основе экспериментальных исследований изменения структуры поверхности синтетических моно- и поликристаллических алмазов при высокодозном облучения ионами инертных газов, углерода и азота с энергией 10 – 30 кэВ и температуре образцов до 700°С установлены закономерности формирования поверхностных алмаз-графитовых наноструктур.

**В четвертой главе** на основе экспериментальных исследований изменения структуры и морфологии поверхности углеродных волокнистых материалов из ПАН волокна при высоких флуенсах облучения ионами инертных газов и азота с энергией 10 – 30 кэВ и температуре образцов материалов до 700°С установлены закономерности и механизмы формирования гофрообразной поверхностной структуры.

**В пятой главе** установлены закономерности формирования поверхностных функциональных наноструктур на стеклоуглеродных материалах на основе экспериментальных исследований изменения структуры и морфологии поверхности при высоких флуенсах облучения ионами аргона с энергией 30 кэВ и температуре образцов до 700°С. Выявлены сходство и различия динамического отжига высокотемпературных и низкотемпературных стеклоуглеродов при высокодозном ионном облучении и повышенных температурах.

# 1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛМАЗОВ, УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И СТЕКЛОУГЛЕРОДОВ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

## 1.1. Ионно-лучевое модифицирование алмазов

Алмаз имеет кубическую кристаллическую структуру с ковалентной связью атомов углерода [11]. Алмазы обладают рекордно высокой атомной плотностью –  $1.76 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$ , что и предопределяет многие особенности алмаза. Кристаллическая решетка алмаза является гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой Браве, с каждым узлом которой связан элементарный базис, состоящий из двух атомов с координатами  $(0, 0, 0)$  и  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Элементарная ячейка кристаллической решетки алмаза представляет собой гранецентрированный куб, в четырех секторах которого в шахматном порядке находятся атомы углерода (Рисунок 1.1.).

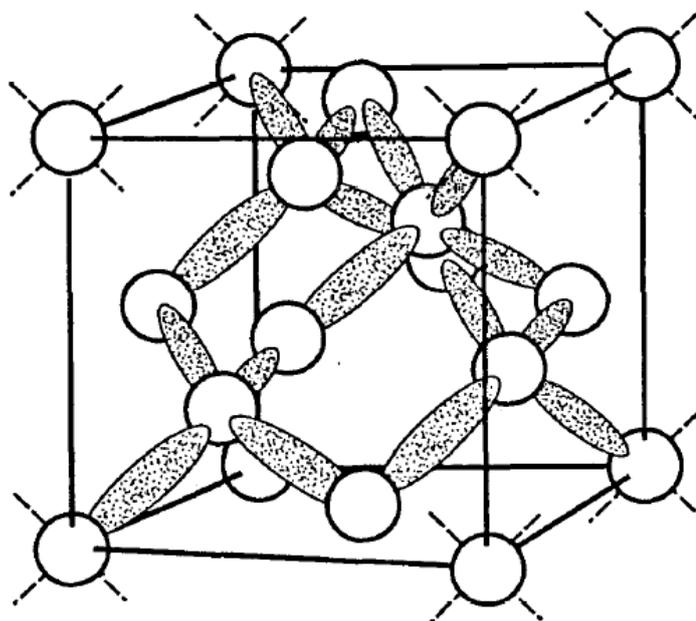


Рисунок 1.1. Схема кристаллической ячейки алмаза [11]

Алмазную структуру представляют как две ГЦК решетки, смещенные друг относительно друга вдоль главной диагонали куба на четверть ее длины. Атомы углерода в алмазе связаны друг с другом одинарными  $\sigma$  связями длиной 0.154 нм, ориентированными вдоль направления (111). Параметр кубической решетки алмаза при комнатной температуре равен 0.357 нм [12]. При температурах выше 1000°C в вакууме или инертной атмосфере алмаз начинает превращаться в графит. Алмаз отличается исключительной химической устойчивостью и инертностью к агрессивным средам, он нерастворим в плавиковой, соляной, серной и азотной кислотах. Алмаз имеет рекордную теплопроводность. Вместе с тем он является полупроводником с запрещенной зоной, шириной 5.6 эВ. В зависимости от наличия примеси в виде азота в алмазе их подразделяют на 2 группы. Алмазы содержащие низкие примеси азота могут содержать также примеси бора и относятся к типу II. Алмазы типа I показывают сильное поглощение для УФ- лучей с длиной волны  $< 300$  нм, люминесцируют, фосфоресцируют и являются оптически анизотропными. Алмазы типа II прозрачны для УФ- лучей до 225 нм. Различия обусловлены расположением и типом дефектов в кристаллической структуре алмаза [13].

Наряду с использованием уникальных механических свойств алмаза в абразивах и режущих инструментах важным является его использование в теплоотводах, в нанокompозитных материалах. На основе алмаза разрабатываются приборы высокотемпературной микроэлектроники [14,15], холодные нанопленочные катоды [5]. Ионной имплантацией алмаза получены транзисторы, диоды, кантилеверы и другие элементы приборов электронной техники [3,14,15].

Исследования ионно-лучевого модифицирования алмаза и алмазоподобных материалов продолжаются уже более 50 лет [3-5,16-22]. 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 в десятки кэВ, в отличие от других ковалентных кристаллов (в частности германия и кремния), связана с его метастабильностью. Например, в работе [20] была показана графитизация монокристаллического алмаза в результате отжига и описаны механизмы роста графитовых структур (Рисунок 1.2) на поверхности алмаза. Формирование графитового слоя при отжиге включает в себя несколько стадий (для грани (111)):

- при температурах выше  $900^\circ\text{C}$  образование на поверхности графитоподобных слоев в результате взаимодействия атомов углерода с кислородом и возможно другими активными газовыми элементами.
- нуклеация графита с размерами в 5-10 нм
- миграция зародышей графита на поверхности алмаза и образование кластера зародышей размером 10–100 нм
- развитие графитации из кластеров по алмазным плоскостям  $\{211\}$
- формирование фигур графитизации.

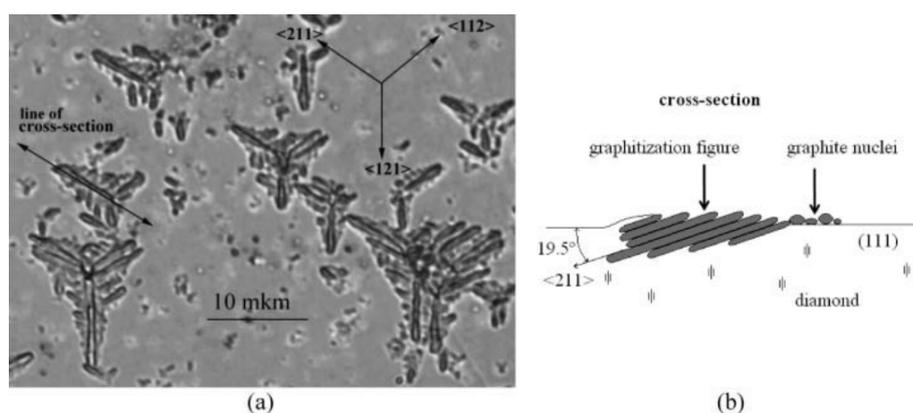


Рисунок 1.2 Графитизированные участки на поверхности монокристаллического алмаза грани (111) после отжига при температуре  $1680^\circ\text{C}$  (а) и схематичное изображение графитизированного участка (б) [20]

Графитовая плоскость (0001) имеет такую же поверхностную плотность, что и алмазная плоскость (211); это способствует образованию графитовых плоскостей (0001) вдоль алмазной плоскости (211). Фактором, который определяет и ограничивает развитие фигур графитации, является давление окружающего графитовые плоскости алмаза. На формирование графитового слоя при отжиге может влиять множество факторов, включая состав газовой смеси в рабочей камере, глубина вакуума и ориентация грани поверхности реагирующей с остаточным вакуумом в рабочей камере.

Радиационное повреждение алмаза при ионном облучении приводит к появлению электрической проводимости вызванного графитизацией. При флуенсах облучения выше флуенса графитизации  $\sim 10^{16}$  см<sup>-2</sup> отжиг приводит к формированию графитоподобных проводящих структур ионномодифицированного слоя [21]. При ионном облучении графитизация может происходить практически при любых температурах [17,22]. Радиационные нарушения в алмазе, облученном при комнатной и более низких температурах, отжигаются лишь при флуенсах, не превышающих критическое значение.

Вместе с тем известно, что имплантация ионов углерода при повышенных температурах облучаемого алмаза может приводить к рекристаллизации алмаза и росту его поверхности [23]. Таким образом, при облучении ионами углерода происходит синтез алмазной фазы вместо графитации поверхностного слоя. Для объяснения этого кардинального различия необходимыми представляются дополнительные экспериментальные исследования [24].

В зависимости от сорта иона при облучении алмаза свойства поверхности могут меняться. Так, при облучении алмазов легкими атомами водорода и дейтерия было найдено, что водородосодержащие дефекты оказывают сильное влияние на графитацию, вызывая дополнительное

увеличение размеров графитированных участков с толщиной до нескольких микрон [25-28]. В этом случае графитизируются не только слои на глубине пробега ионов, но и глуболежащие слои для которых не происходило непосредственного внесения ионно-индуцированных дефектов [26]. В работе [29] показано, что графитизация слоя зависит от уровня радиационных нарушений, который зависит от флуенса налетающих частиц и температуры имплантации. При этом процессы отжига радиационных дефектов и графитизация в алмазе продолжаются вплоть до температуры 1600°C. Также облучение при уровне радиационных нарушений ниже критического при последующем отжиге приводит не к графитизации, а к восстановлению исходной структуры алмаза, что объясняется подвижностью междоузлий начиная с температур облучения близких к комнатным [30].

Ионное облучение в зависимости от флуенса и температуры облучения оказывает сильное влияние на параметры проводимости слоев. Характерные данные по электропроводности алмазных материалов приведены на Рисунке 1.3 [5,21,31]. Видно, что во всех случаях происходит на семь порядков величины снижение слоевого сопротивления с ростом флуенса ионного облучения. При изменении температуры облучения от 100 до 200°C стационарная проводимость модифицированного слоя возрастает приблизительно на 5 порядков величины, что говорит о сильном влиянии температуры на микроструктуру имплантируемого слоя [31]. По данным работы [21] стационарная проводимость модифицированного слоя алмаза также увеличивается с увеличением температуры до температуры 240°C, а дальнейшее увеличение температуры до 420°C приводит к снижению проводимости.

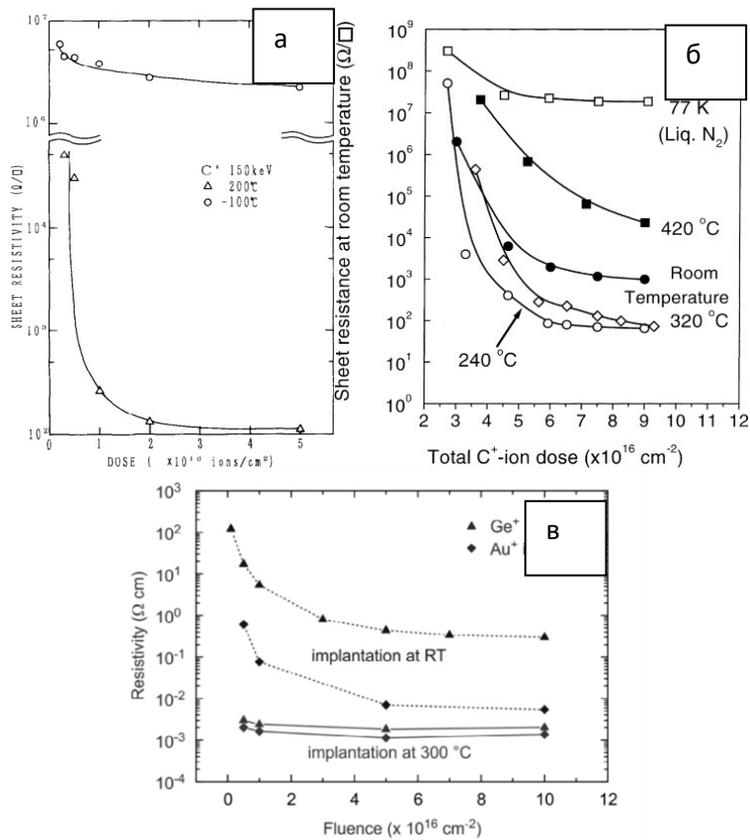


Рисунок 1.3. Влияние ионного облучения на слоевое сопротивление (а [39], б [29]) и удельное электрическое сопротивление (в [5]).

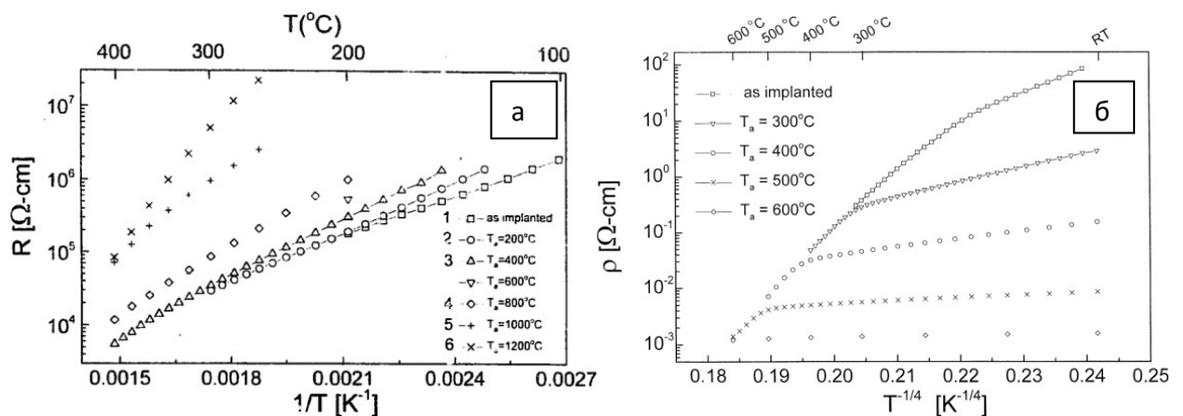


Рисунок 1.4. Электросопротивление алмаза при отжиге после облучения с низким (а) и высоким (б) флуенсом [17]

Тенденции возрастания проводимости связываются с увеличением подвижности не только междоузельных атомов, но и вакансий при повышении температуры [21,32]. При увеличении температуры отжига слоя алмаза облученного при флуенсах ниже критического, электросопротивление

слоя возрастает с увеличением температуры отжига, приближаясь к значениям для необлученного алмаза [17], Рисунок 1.4а. В случае облучения с флуенсом выше критического при отжиге проявляется металлическая проводимость модифицированного слоя [17].

В литературе встречается две модели проводимости радиационно-поврежденного алмаза. В работе [33] считают, что прыжки носителей заряда происходят между предельно малыми графитированными  $sp^2$ -связанными областями с высокой концентрацией носителей заряда. В другой работе [34] говорят о прыжковом механизме проводимости за счет генерации радиационных дефектов.

Для ионно-индуцированных слоев на алмазе важно фиксировать структурные переходы углерода из  $sp^3$  гибридного состояния в  $sp^2$  гибридное. Подходящими методами для этого являются рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [5], измерение электропроводности [35,36] и спектроскопия комбинационного рассеяния [37,38].

Отмеченное ранее существенное влияние температуры облучения алмаза на процесс графитизации алмаза, показывает необходимость дальнейших исследований радиационных повреждений в алмазе, в том числе при повышенных (выше  $420^{\circ}\text{C}$ ) температурах и флуенсах облучения выше критического с расширенным сортаментом ионов. К таким модификациям в частности можно отнести высокодозное облучение алмаза ионами инертных газов и азота при повышенных температурах облучения.

Графитизация аморфизированных областей на алмазах позволяет получать микро и наноструктуры «алмаз и графит» [39,40]. Ионным облучением синтезируют электроды и проводящие слои в алмазе [41] без использования литографии или эпитаксиального роста, получают микроразмерные оптические поверхности, Рисунок 1.5 [22]. Алмазы широко

применяются в качестве чувствительных элементов датчиков излучения. Также благодаря изобретению трехмерной импульсной лазерной техники создаются трехмерные алмазные датчики излучения [42].

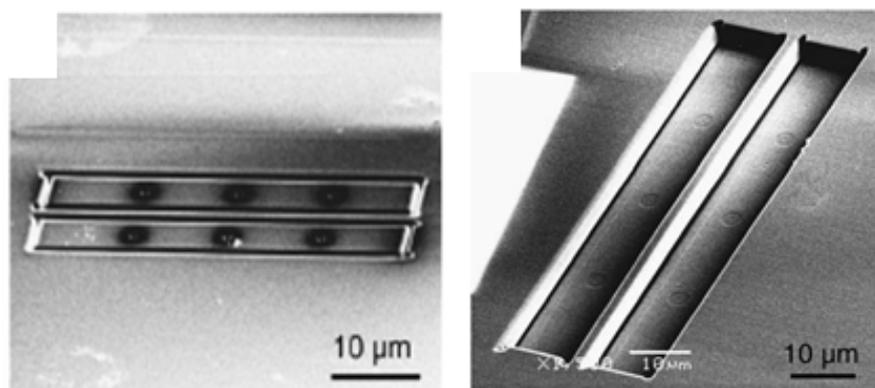


Рисунок 1.5. Получение микроразмерных алмазных оптических поверхностей при помощи сфокусированных ионных пучков (FIB) [22]

Нашло применение графитизированных слоев на алмазе в качестве проводящих областей в конструкции термодатчика [30]. Ионно-индуцированная графитизация алмазов может быть использована для создания датчика температуры приборов на алмазных материалах [43]. В [44] предложен фонный генератор. В диоде Шоттки на алмазе [45] графитизированный слой служит контактом к *p*-слою. Ионным облучением алмаза решается проблема создания низкоомных контактов (Рисунок 1.6) [46].

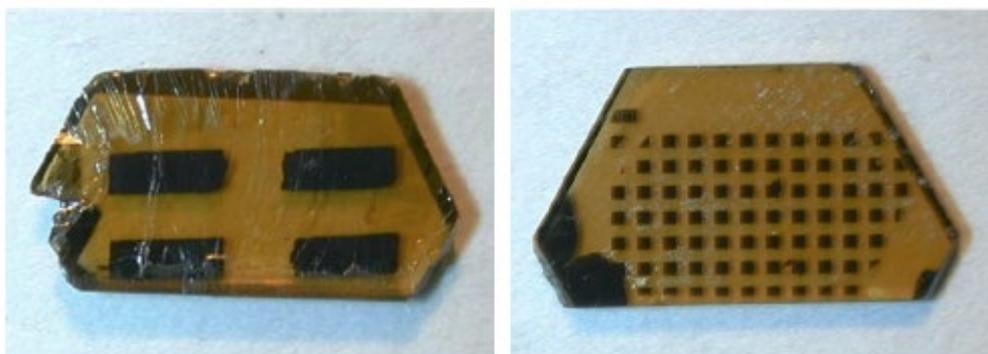


Рисунок 1.6. Пример получения заглубленных графитизированных слоев облучением в монокристаллических алмазах [46]

В [47] отмечаются широкие возможности ионного модифицирования алмазов для применения в области микромеханики и фотоники.

## 1.2. Ионное и плазменное модифицирование поверхности углеродного волокна

Принято считать, что в углеродном волокне существуют два типа структуры – графитовая оболочка и турбостратное ядро. Кристаллическая структура графита - гексагональная, в которой плоскости уложены в АВАВ последовательности (Рисунок 1.7). Принятые значения констант решетки [50] при комнатной температуре составляют  $a_0 = 0.2462$  нм и  $c_0 = 0.6707$  нм, так что длина связи в плоскости составляет 0.1421 нм, а межплоскостное расстояние  $d$  - 0,3354 нм.

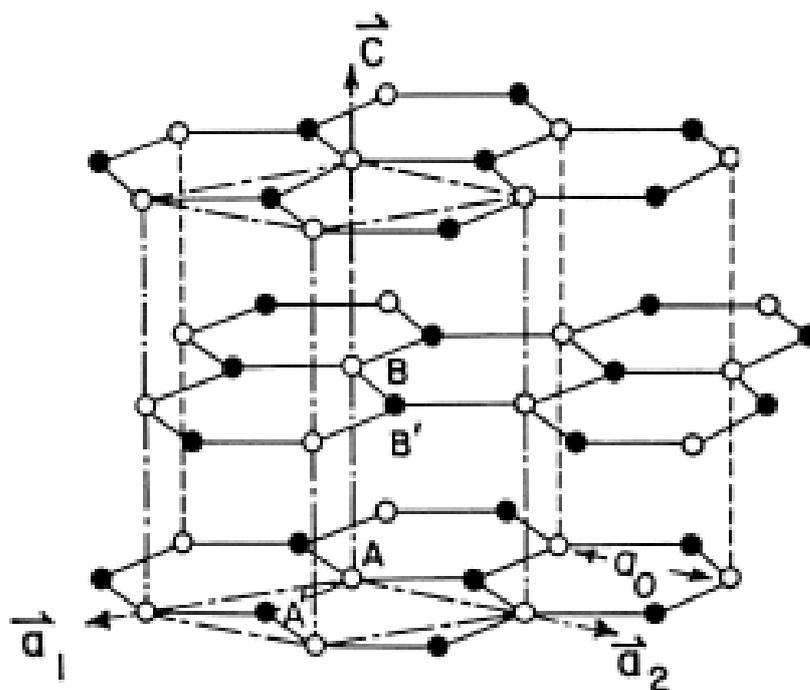


Рисунок 1.7. Кристаллическая структура гексагонального монокристаллического графита

Для углерода может возникнуть альтернативная последовательность чередования слоев (ABCABC ...), в результате чего получается

ромбоэдрическая кристаллическая ячейка. Эта форма графита всегда существует вместе с гексагональной и может быть вызвана переходом монокристаллического графита в поликристалл [11,21].

В совершенном графите межплоскостное расстояние  $d = 0.3354$  нм. На начальных этапах графитизации материалов с увеличением температуры термообработки до  $1000-1500^{\circ}\text{C}$  межплоскостное расстояние увеличивается до значений  $d = 0.344 - 0.345$  нм. Указанное различие величины  $d$  положено в основу определения степени графитации углеродных материалов [48]. При вероятности неориентированных углеродных слоев  $p$  и разности межслоевых расстояний  $0.344$  и  $0.3354$  нм -  $0.0086$  нм среднее значение

$$d = 0.344 - 0.0086(1 - p) - 0.0064p(1 - p), \quad (1.1)$$

Соответственно степень графитации:

$$\gamma = (0.344 - d) / (0.344 - 0.3354), \quad (1.2)$$

Турбостратная структура (Рисунок 1.8.) представляет собой случайно упорядоченные гексагональные слои углерода, так что в идеальном случае образуется двумерная структура с невзаимодействующими между собой слоями. В углеродных волокнах размеры, степень ориентации и совершенства графитовой оболочки и турбостратной структуры имеют сильную зависимость, как от конечной температуры термообработки, так и от исходного препрега. В ядре волокна сконцентрирована основная доля турбостратной структуры. Структура называется турбостратной, когда гексагональные плоскости не имеют азимутальной взаимной упорядоченной ориентации.

Исследования углеродных волокон позволяют предположить модель их структуры в виде комбинации прямых и изогнутых участков микрофибрилл [48].

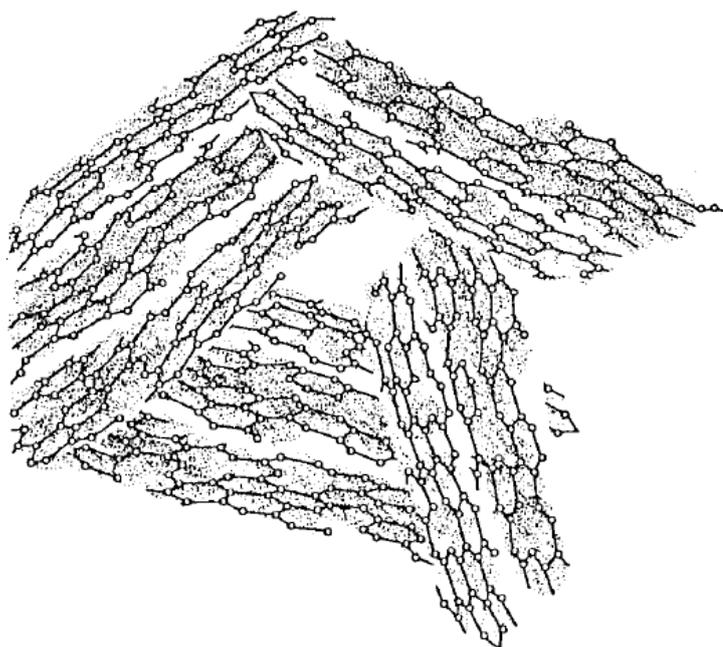


Рисунок 1.8. Схематичное изображение турбоэстратной структуры графита

На Рисунке 1.9. приведено изображение этой модели, разработанное с использованием методов малоуглового рассеивания и электронной микроскопии [48]. Высокая эластичность углеродных волокон не соответствует этой модели.



Рисунок 1.9. Схематичное изображение ленточной структуры углеродного волокна [48]

На Рисунке 1.10 представлена модель с предпочтительной вдоль оси волокна ориентацией слоев [14]. Границы имеют наклонены под углом и соединяются с микропустотами, отделяя соседние области кристаллизации.

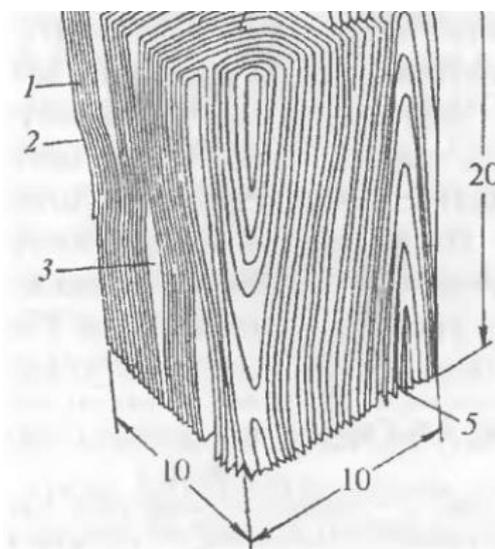


Рисунок 1.10. Пример 3D-модели структуры углеродного волокна: 1 - ламеллярная область, имеющая ближний порядок; 2 - граница; 3 - пора; 5 - изгибы вокруг двух осей структура анизотропного УВ [48]

На основе обобщения предложенных моделей основным элементом структуры анизотропного углеродного волокна является лента гексагонального углерода. Такая промежуточная ленточная (ламеллярная) структура с протяженным вдоль оси волокна расположением гексагональных плоскостей образуется при карбонизации полимерного материала. Ламеллярные плоскости ориентированы преимущественно вдоль оси волокна. В процессе получения УВ соседние базисные плоскости ориентируются преимущественно параллельно друг другу, образуя структуру углерода, которая отличается от структуры графита тем, что параллельные базисные плоскости вдоль оси волокна развернуты под разными углами друг к другу. Совокупность базисных плоскостей формирует кристаллит, из которого состоят микрофибриллы. Параметры кристаллитов углеродного волокна при увеличении температуры термообработки  $T = 900 - 2500^{\circ}\text{C}$

составляют  $L_a = 2-20$  нм,  $L_c = 1-12$  нм, расстояние между соседними плоскостями в кристаллите  $\sim 0,339$  нм. Совокупность микрофибрилл составляет надмолекулярные образования второго порядка – фибриллы. Между микрофибриллами расположены микропоры, ориентированные вдоль оси волокна. Их длина 20 - 30 нм, радиус 0,29 - 0,68 нм. Между фибриллами расположены более крупные поры. Надмолекулярная структура углеродных волокон проявляется в их морфологии, что во многом определяет их свойства, особенно при взаимодействии с матричным материалом в композите. Изучение структуры поперечного сечения углеродных волокон (Рисунок 1.11) позволяет выделить оболочку, в которой кристаллиты ориентированы вдоль оси с волокна, и ядро с турбостратной структурой углерода [11, 48, 49].

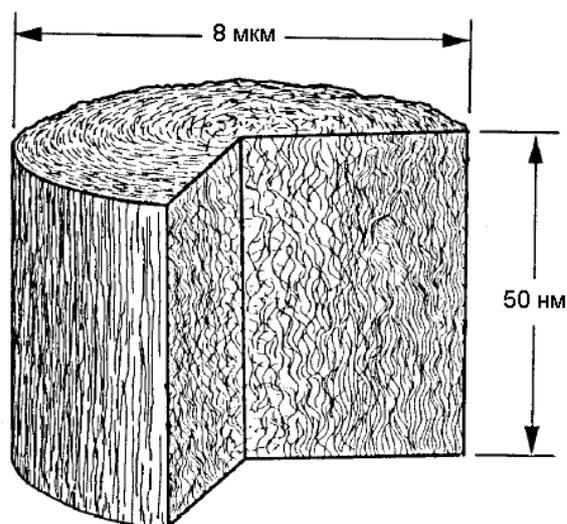


Рисунок 1.11 Схематичное изображение продольного и поперечного сечения углеродного волокна из ПАН [11]

Углеродные волокна являются основой для производства углепластиков и углерод-углеродных композиционных материалов. На сегодняшний день существует большой список материалов для изготовления препрегов углеродных волокон. В зависимости от них, а также стадий

технологического процесса производства волокон физические характеристики волокна (модуль упругости, прочность, удельная площадь поверхности, электропроводимость, и.т.д.) могут сильно меняться. Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН) широко применяются в качестве армирующих материалов в углерод-углеродных композитах благодаря их сверхвысокой прочности и жесткости, малому весу и стойкости к высокотемпературному воздействию [11,48,51,52]. Также существуют предпосылки создания автоэмиссионных источников света на основе углеродных волокон [53]. Как в случае производства композитов, так и в случае производства автоэмиссионных устройств необходима обработка волокна для достижения необходимых параметров. Помимо химических методов модификации поверхности для углеродных материалов активно применяются ионно-плазменные и ионно-лучевые методы.

Обработка углеродных волокон плазмой неорганических газов - аргона, гелия, водорода, азота и кислорода - приводит к имплантации атомов, активации волокна и реакциям травления, что приводит к изменению прочностных характеристик и улучшению адгезионных свойств с матрицей композита [54]. Получение на углеродных волокнах CVD-методом покрытий из вольфрама приводит к появлению стабильных автоэмиссионных свойств[53]. Обработка плазмой состоящей из органических газов, например углеводородов и алкилзиланов приводит к образованию на поверхности полимерных соединений [54].

В работе [55] описано образование на активированном углеродном волокне из ПАН покрытия из графитовых нановолокон. Обработка активированных углеродных волокон плазмой состава ( $Ar/O_2$ ) в атмосфере привела к росту наноразмерных волокон на их поверхностях. На Рисунке 1.12 представлены пример подобного покрытия полученного при условиях

получения плазмы (300 Вт, 13,56 МГц, 50 см<sup>3</sup>/мин<sup>1</sup> подачи Ar/O<sub>2</sub>). Диаметры наноразмерных волокон варьировались в диапазоне 50-100 нм.

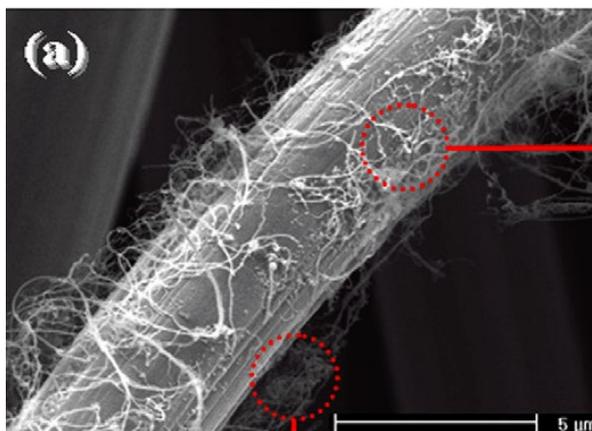


Рисунок 1.12. РЭМ изображение покрытия из наноразмерных волокон полученного ионно-плазменным методом

Радиационно-лучевые методы также оказывают сильное влияние на прочностные характеристики волокон, приводят к размерным изменениям в волокнах, а также может приводить к сильным изменениям топографии поверхности [6,51,52,56]. Подобное изменение рельефа поверхности высокомодульного углеродного волокна было показано в работах [57,58] при облучения ионами N<sup>+</sup> и C<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ и флуенсами 10<sup>15</sup>-10<sup>19</sup> см<sup>-2</sup>. Было установлено, что ионное облучение ионами углерода приводит к образованию на поверхности продольной и поперечной шероховатости на краю волокна (Рисунок 1.13.), тогда как облучение ионами азота приводило к образованию поперечного рельефа на волокне.

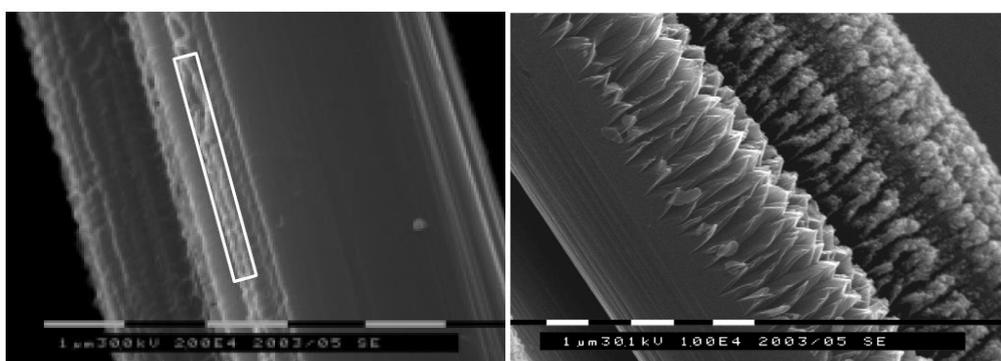


Рисунок 1.13. Поверхность УВ после облучения ионами C<sup>+</sup> и N<sup>+</sup> [57,58]

Одновременно с этим были проведены эксперименты в серии работ [59–66]. Выявлено сильное влияние на структуру поверхностного слоя температуры облучаемых образцов [59].

Влияния ионно-лучевой обработки на углеродные композиционные материалы начато в работах [60,61,62]. Композит КУП-ВМ облучали ионами  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  и  $\text{N}^+$  с энергией 30 кэВ по с флуенсом облучения  $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-2}$  по нормали к поверхности по методике [66-68]. При температурах облучения образцов близких к комнатным облучение приводило к образованию на краях волокна продольной шероховатости и образованию ямок обычно наблюдаемых при травлении (Рисунок 1.14). Увеличение температуры облучения волокна приводит к образованию призматических элементов поперечных оси волокна – гофров.

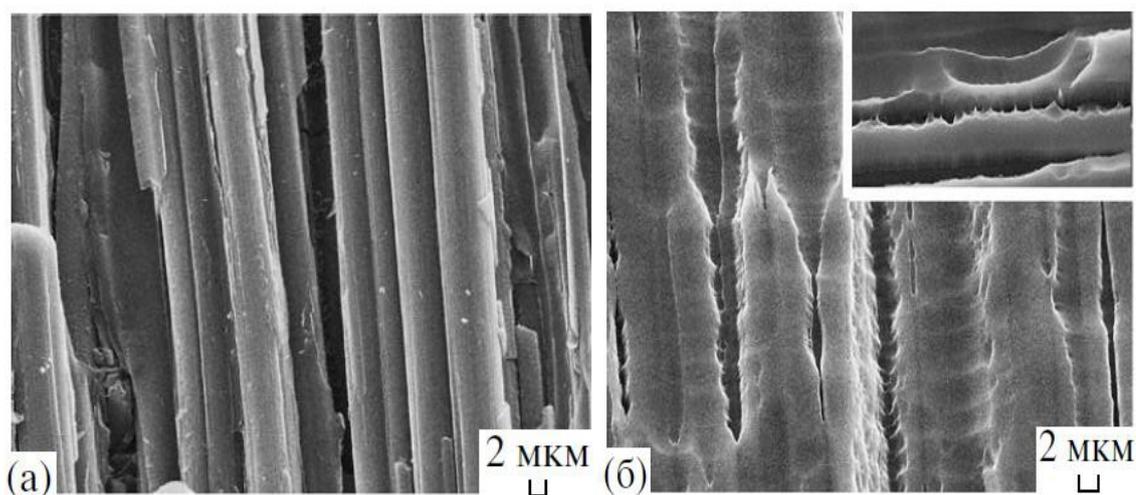


Рисунок 1.14. Поверхность композита КУП-ВМ до (а) и после (б) высокодозного облучения ионами азота. Угол наклона в РЭМ 30° [60]

Следует отметить, что образование субмикронных призматических элементов строго поперек волокна характерно исключительно для высокомодульных углеродных волокон из ПАН. Облучение углерод-керамического композита марки ФЭБУС армированного углеродными волокнами из вискозы при условиях облучения подобных условиям в работе [60] не приводило к образованию гофрированной поверхности [64] образуя

наноячеистую структуру. Если ионное облучение углеродного волокна из ПАН волокна при повышенных температурах приводит к гофрообразной поверхности, то при аналогичном облучении углеродного волокна из гидратоцеллюлозного волокна формируется наногубчатая морфология поверхности, Рисунок 1.15.

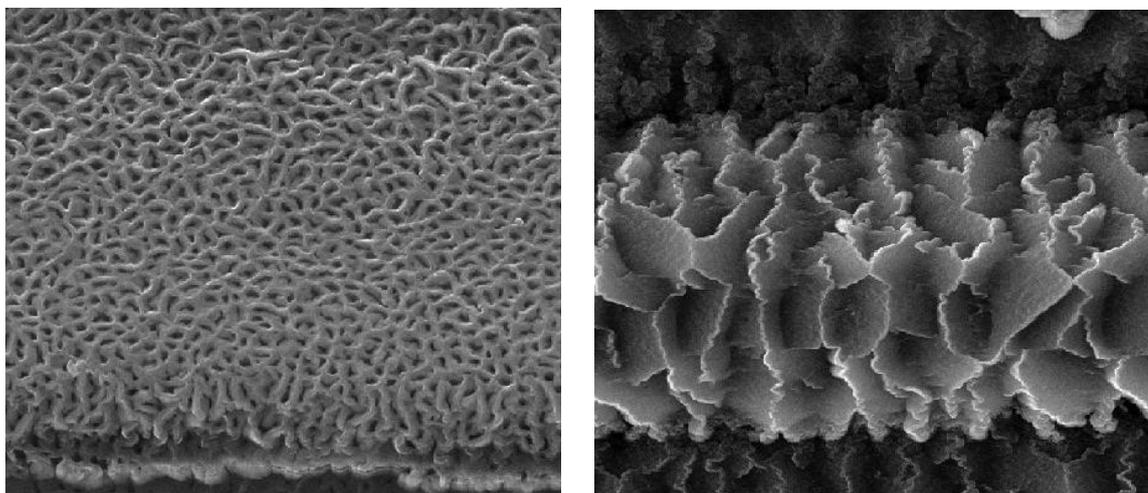


Рисунок 1.15. РЭМ-изображения облученных ионами аргона с энергией 30 кэВ при повышенной температуре углеродных волокон из вискозы в составе преформы композита «ФЭБУС» (слева) и волокон из ПАН в композиционном материале КУП-ВМ [65]

### 1.3. Ионно-лучевое модифицирование стеклоуглеродов

Стеклоуглерод получают путем карбонизации сетчатых полимеров в результате последовательных стадий – отверждения, пиролиза и температурной обработки. По структурной классификации стеклоуглерод принадлежит к так называемым неграфитирующимся углеродным материалам, прошедшим в процессе изготовления термообработку до температуры начала графитации ( $\sim 3000^{\circ}\text{C}$ ) и маркируются соответственно температуре термообработки [69,70]. Структура стеклоуглерода является сложной, и существует несколько моделей её описания [69,71-73]. Согласно модели Дженкинса и Кавамуры [73] структура стеклоуглерода является глобулярно-ячеистой. Наноструктурная модель стеклоуглерода предложена

в [72]. По данным электронной микроскопии высокого разрешения и компьютерного моделирования стеклоуглерод состоит из фуллереноподобных глобул, Рисунок 1.16: одно- и многослойных у стеклоуглеродов с низкой и высокой температурой обработки, соответственно. Для “высокотемпературных” стеклоуглеродов наблюдаются поры большего диаметра, ограниченные ограниченными или закругленными наностенками, содержащими от двух до четырех слоев графенов. Данное упорядочение графеноподобных слоев связывают с увеличением их размеров при увеличении исходной температуры обработки.

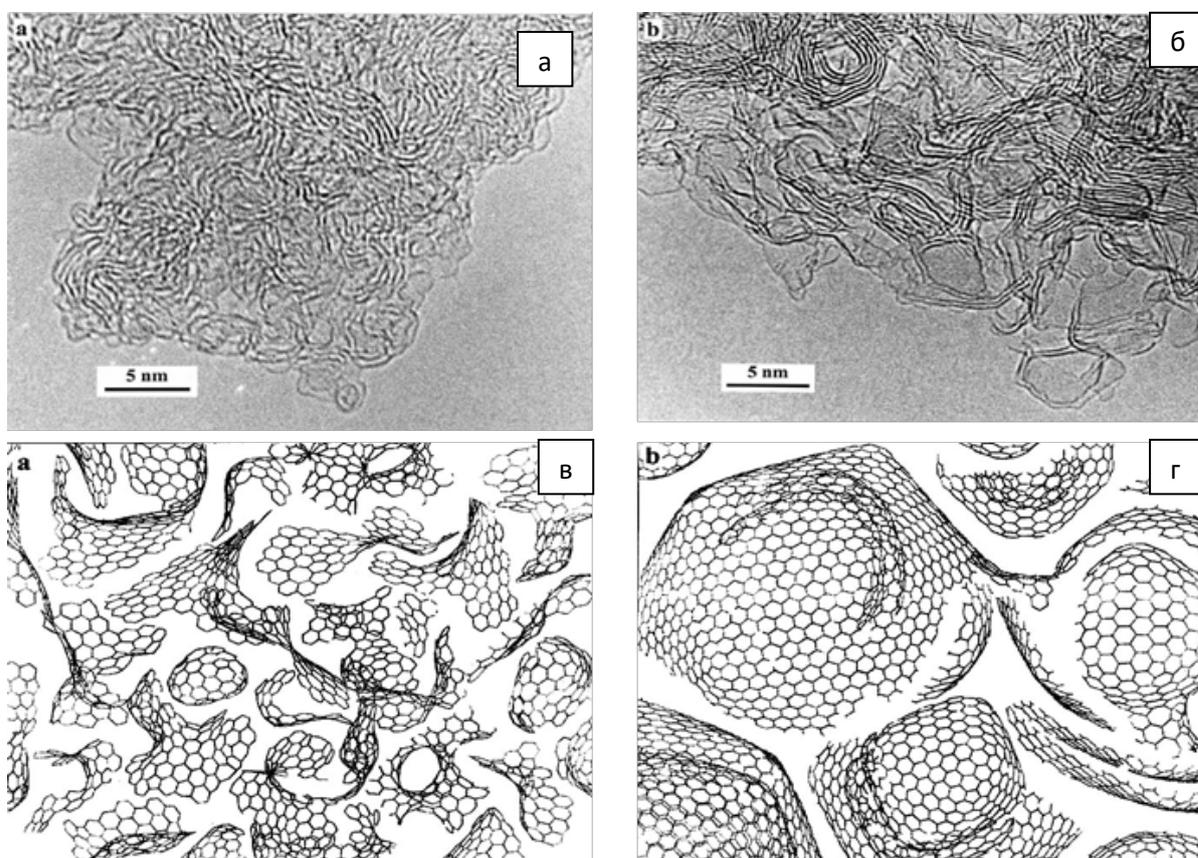


Рисунок 1.16. ПЭМ изображения и компьютерные модели структуры низкотемпературного (температура получения 1000°C) (а,в) и высокотемпературного(температура получения 2800°C) стеклоуглерода (б,г) [73]

Стеклоуглерод, обладая целым рядом уникальных свойств – высокой твердостью и прочностью, стойкостью к термическому воздействию, низкой газопроницаемостью и химической инертностью, считается перспективным материалом для использования в металлургии, полупроводниковой технике и химической промышленности.

Установлено, что ионная имплантация является полезным методом изменения поверхностных свойств стеклоуглерода. Бомбардировка стеклоуглерода ионами кислорода использовалась для повышения шероховатости поверхности и усиления адгезии клеток [74]. Имплантация ионов серебра в стеклоуглерод, напротив, приводит к уменьшению адгезии клеток [75]. Высокодозная имплантация ионов азота улучшает трибологические свойства стеклоуглерода, но также повышает шероховатость поверхности [76]. Также показано улучшение шероховатости поверхности имплантированного азотом стеклоуглерода путем легирования водородом [77]. Однако для стеклоуглеродов, легированных водородом, шероховатость поверхности наблюдалась не во всех рассмотренных в данном исследовании случаях, возможно, из-за меньших размеров графитовых слоев, которые могли приводить к релаксации, вводимых при этом шероховатостей, что сохраняет приповерхностную пластину гладкой. Бомбардировка ионами кремния, углерода, кислорода и золота может улучшить твердость поверхности стеклоуглерода и помочь избежать распространения микротрещин. Это особенно важно при использовании стеклоуглеродов в медицине в ортопедических клапанах сердца [78]. Высокодозная имплантация ионами калия придает поверхности стеклоуглерода гидрофильные свойства, заметно более выраженные при энергии облучения 50 кэВ, чем при 150 кэВ [79] и было показано, что явление уменьшения контактного угла смачивания связано с увеличением в атомной концентрации калия на поверхности стеклоуглерода. В работах [59,80] было показано образование наноячеестой структуры на

низкотемпературном стеклоуглероде СУ-850 и высокотемпературном стеклоуглероде СУ-2500 при высокодозном облучении ионами инертных газов и азота с энергией 30 кэВ при повышенных температурах, см. Рисунок 1.17.

Стеклоуглерод имеет перспективы для применения, в качестве материала для изоляции хранилищ ядерных отходов. Поскольку стеклоуглерод в значительной степени турбостратен и имеет лишь небольшие участки графитовых кристаллитов, ожидается, что он будет устойчив к излучению, т.е. его свойства не будут заметно изменяться под воздействием излучения. Его химическая инертность предотвратит образование соединений с элементами продукта реакций, которые могут нарушить структуру стеклоуглерода. Кроме того, это также высокотемпературный материал, который сохраняет свои свойства при

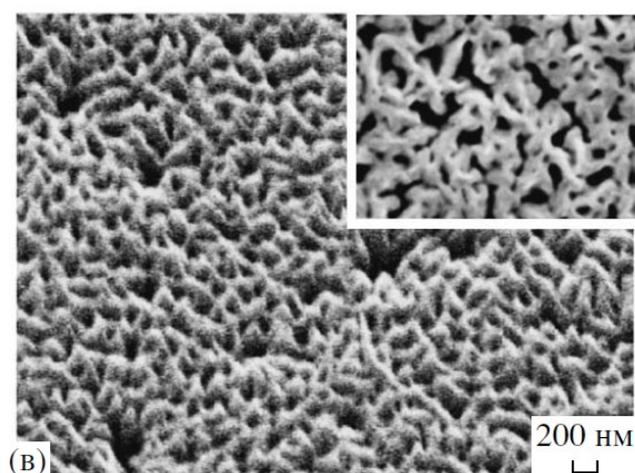


Рисунок 1.17. Ионно-индуцированный рельеф на поверхности низкотемпературного стеклоуглерода СУ-850 при модификации ионами  $Ar^+$  с энергией 30 кэВ с температурой 350°C [59]

высоких температурах, т.е. 3000 °С. К факторам, которые также должны учитываться, относятся: непроницаемость для продуктов уплотнения, химическая устойчивость к коррозии, вызванной процессами, происходящими внутри отходов и внешними условиями, защита от

радиационных повреждений и тепловых повреждений, особенно устойчивость к деградации материалов и устойчивость к ударам в результате эксплуатационных нагрузок или в результате инцидентов и аварий. Превосходные свойства стеклообразного углерода привлекли внимание многих исследователей к проведению исследований по повышению его эффективности путем ионной имплантации в сочетании с отжигом. Эксперименты по облучению стеклоуглеродов ионами Cd, In, Cs, Sr в сочетании с отжигом показали [81-83], что для стеклоуглеродов при определенном времени отжига не происходит диффузия вглубь материала, а имплантированные ионы распространяются по направлению к поверхности в модифицируемом ионным пучком слое (Рисунок 1.18).

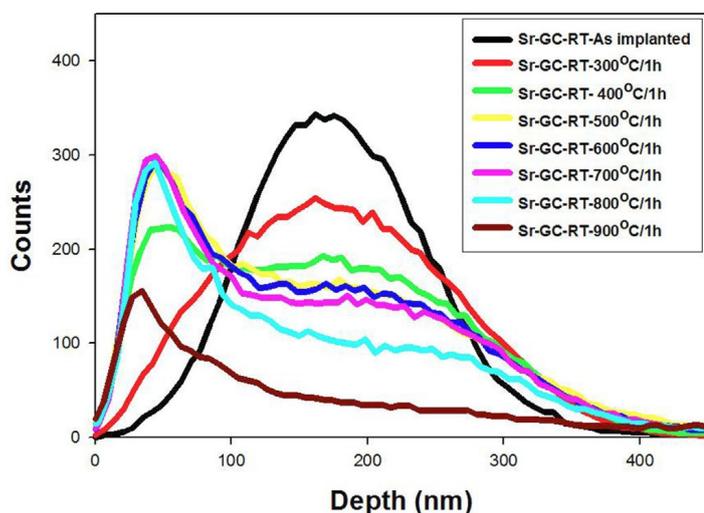


Рисунок 1.18 Изменение профиля стронция, имплантированного с энергией 360 кэВ в стеклоуглерод, при повышении температуры отжига от 300 до 900°C.

Стеклоуглерод является твердым и хрупким материалом. Поэтому его прямая обработка традиционными инструментами крайне затруднена. Для размерной обработки эффективно используют FIB-фрезерование [84]. Также стеклоуглерод используется как материал электродов для твердотельных источников тока. Электроды обеспечивают полное смачивание электролита, чему способствует активная поверхность. Электродная активация может

осуществляться механической полировкой, промывкой, плазменной обработкой, термической и лазерной активацией [85]. Этот чистый и активированный электрод подвергается либо непосредственному тестированию, либо дальнейшей химической функционализации или электрохимической предварительной обработке [86] перед его использованием.

Обработку поверхности можно также обеспечить, нарастив на поверхности различные материалы (например различные наночастицы [87,88] и нанотрубки [89]). Подобные методы модифицирования стеклоуглерода в наноразмерных устройствах, привели к разработке различных электрохимических нано/био сенсоров [90].

#### **1.4. Эффекты аморфизации и динамического отжига структуры углеродных материалов при ионном облучении**

Накопление и отжиг радиационных дефектов является одним из основных процессов при ионном облучении. Также при взаимодействии ускоренных ионов и атомов с твердым телом в зависимости от сорта, угла падения и энергии ионов, флуенса облучения, структуры и температуры мишени при облучении происходят изменения морфологии поверхности. Рельеф субмикронного масштаба с размерами неоднородностей (ямки травления, конические или пирамидальные выступы, а также волнообразные структуры) порядка 0.01-1 мкм развивается при флуенсах облучения тяжелыми ионами  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$  [91]. С увеличением флуенса до  $10^{18}$ - $10^{20} \text{ см}^{-2}$  размеры структуры увеличиваются. Подобные, как структурные, так и морфологические эффекты наблюдаются для широкого круга, как кристаллических, так и аморфных материалов.

Известным методом выявления структурных изменений на поверхности твердых тел при ионном облучении является измерение коэффициента ионно-электронной эмиссии, равного отношению тока электронов с

поверхности к току падающих на поверхность электронов, в зависимости от температуры облучения. Температура разделения двух состояний модификации облучаемого материала называется температурой ( $T_a$ ) динамического отжига дефектов [59]. Так в работах [59-63, 65, 66] при высокодозном облучении поликристаллических, монокристаллических углеродных материалов и стеклоглеродов наблюдается скачок в значении коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  при температуре динамического отжига радиационных нарушений  $T_a$ . Увеличение тока электронов объяснялось увеличением глубины выхода электронов при структурном переходе от аморфного состояния к упорядоченному при увеличении температуры облучения. Проведенное в работе [61] сравнение температурных зависимостей коэффициента ионно-электронной эмиссии показало, что положение высокотемпературного скачка для углеродного композита (КУП-ВМ) является близким к значению  $T_a$  для высокоориентированного пирографита (Рисунок. 1.19), тогда как для стеклоглерода значение  $T_a$  ближе к низким температурам [64].

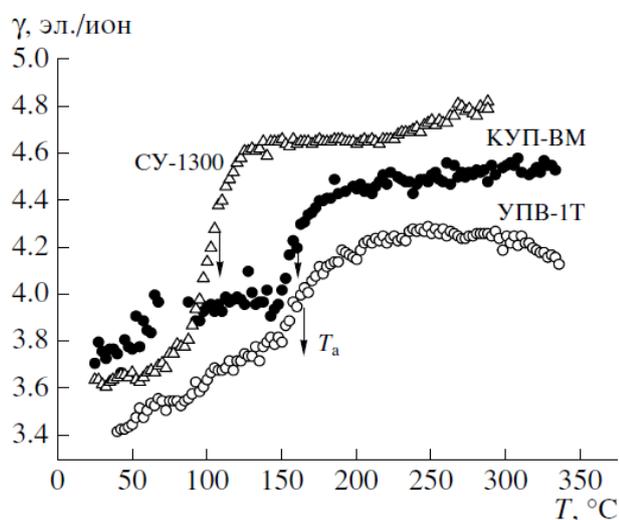


Рисунок 1.19. Экспериментальные данные по ионно-электронной эмиссии при высоких флуенсах облучения композита КУП-ВМ, ВОПГ УПВ-1Т и стеклоглерода СУ-1300 ионами  $N_2^+$  с энергией 30 кэВ [61]

Проведенные в работах [59,61] исследования кристаллической структуры модифицируемых поверхностей графитов, углеродных волокон и стеклоуглеродов показывают, что при комнатной температуре ионное облучение приводит к аморфизации исходной структуры с аморфным гало на электронограммах, Рисунок. 1.20а. При температуре облучения выше скачка на зависимости  $\gamma(T)$  структура становится близкой к графитам, Рисунок 1.20б. Таким образом, ионное облучение при высоких флуенсах приводит либо к аморфизации углеродных материалов при невысоких температурах, либо к изотропной рекристаллизации при температуре выше  $T_a$  (Рисунок 1.19).

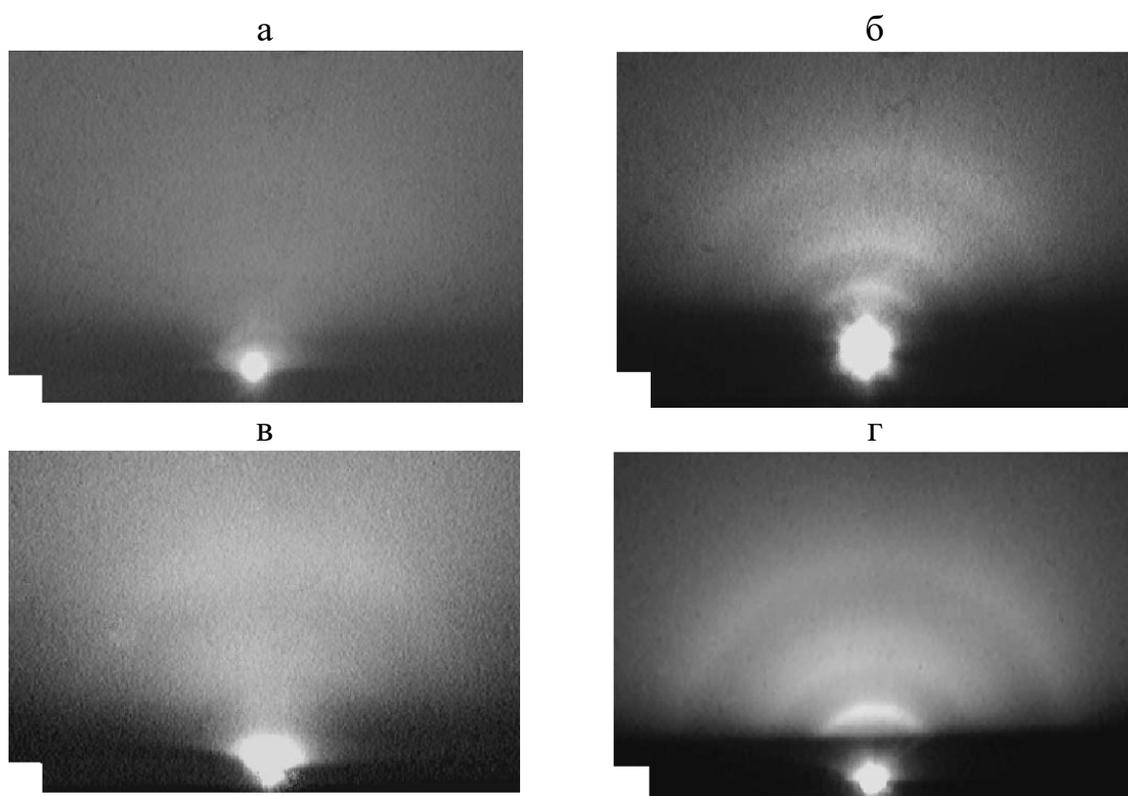


Рисунок 1.20. Электронограммы поликристаллического графита РОСО-AXF-5Q (а,б) и низкотемпературного стеклоуглерода СУ-850 (в,г), облученных ионами аргона с энергией 30 кэВ при температуре 30 °С (а,в) и 300°С (б,г) [59]

Как было показано в работах [60-62] ионное облучение при температурах  $T > T_a$  высокомодульных углеродных волокон из ПАН помимо рекристаллизации структуры модифицируемого слоя приводит к эффекту гофрирования поверхности. Исследование закономерностей гофрирования поверхности углеродного волокна из ПАН было продолжено в работе [6], где были найдены пороговые дозы облучения в числе СНА, вызывающие аморфизацию и гофрирование.

Для определения пороговой дозы использовали энергетические зависимости отношения  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT}$  ( HT = 400°C, RT –комнатная температура) [92, 93]. Экспериментальные зависимости  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT}$  сравнивали с расчетными. На Рисунке 1.21 приведен результат подбора при  $v_{ам} = 60$  СНА. Такой же порог  $v_{ам} \approx 60$  СНА показывают изотропные графиты [63,94].

В работе [6] показано, что процесс гофрирования волокна также является пороговым по дозе облучения в числе СНА ( $v_{гофр}$ ), пропорционального энергии ионов. Параметры гофрированной структуры могут сильно зависеть от температуры облучения [62]. При этом имеются корреляции с развитием рельефа на поверхности ВОПГ [95].

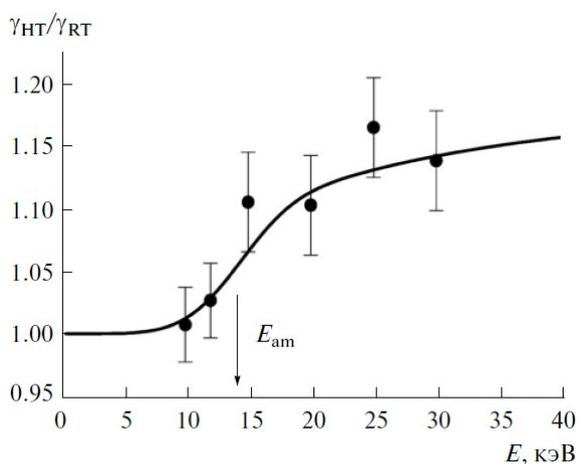


Рисунок 1.21. Энергетические зависимости отношения  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT}$  при облучении композита КУП-ВМ ионами аргона. Точки – эксперимент, сплошная линия - расчет [67]

По данным лазерной гониофотометрии (ЛГФ) за пороговый уровень гофрообразования взято значение  $v_{\text{гофр}} \approx 50$  СНА ( $E_{\text{гофр}} \approx 10$  кэВ). Этот порог существенно ниже порога  $v_{\text{гофр}} \approx 75$  СНА ( $E_{\text{гофр}} \approx 20$  кэВ [6]) гофрообразования при температуре 350 – 400°С [67].

При нормальном к оси волокна падении ионов наблюдаются симметричных гофры с ребрами, перпендикулярными оси волокна. При наклонном к оси волокна падении ионов картина меняется. Такие примеры приведены на Рисунке 1.22.

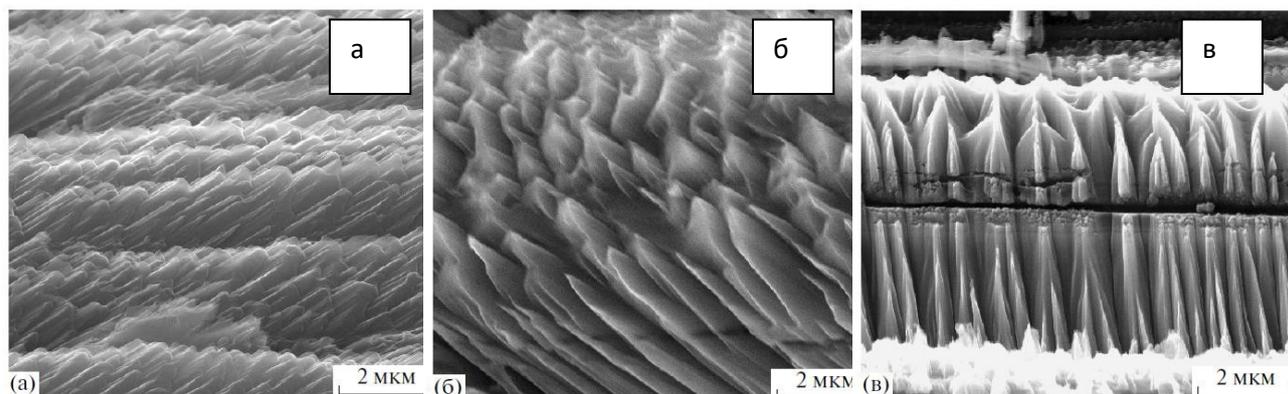


Рисунок 1.22. Микроструктура поверхности углеродных волокон после облучения ионами неона с энергией 30 кэВ при температуре 400°С: а—угол падения 60°, азимутальный угол 0°; б — угол падения 60°, азимутальный угол 45°, в — угол падения 60°, азимутальный угол 90° [67]

В [61, 62] предположено, что изменения микроструктуры поверхности связаны с процессами накопления радиационных дефектов и диффузии при нагреве волокна. В [61] образование гофрированной структуры связывали с различной эрозией компонентов углеродного волокна. В [62] предполагали, что гофрированная структура отражает мозаичную структуру оболочки волокна. В [63, 67] формирование гофров рассмотрено в рамках механизмов неустойчивости поверхности при ионном облучении, которые объясняют волнообразные структуры [96,97]. Для углеродных материалов такие данные имеются для ВОПГ [98, 99], Рисунок 1.23.

Помимо распыления поверхности на структуру и морфологию облучаемого материала могут влиять процессы пластической деформации. Известно, что нейтронное облучение углеродных материалов приводит к значительным изменениям физико-механических свойств [51, 100, 101].

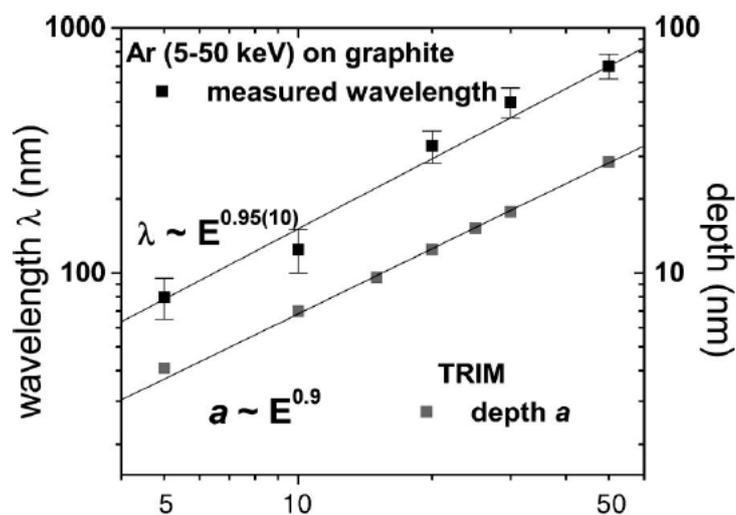


Рисунок 1.23. Зависимость длины волны  $\lambda$  (эксперимент) и средней глубины  $a$  выделившейся энергии (SRIM) от энергии ионов  $\text{Ar}^+$  для грани (001) высокоориентированного пиролитического графита [99]

Так, нейтронное облучение углеродных композитов приводит к усадке по оси волокна и распуханию поперек оси. С ростом температуры размерные изменения уменьшаются [51]. Радиационно-стимулированная ползучесть препятствуют потере целостности облучаемого волокна.

### Выводы по главе 1

Проведенный литературный обзор показывает, что создание на поверхности углеродных материалов микро и наноструктур методами ионного облучения является предметом актуальных фундаментальных и прикладных исследований. В значительной мере это относится к широко используемым в различных областях науки и техники алмазам,

стеклоуглеродам и углеродным волокнам. Для выявления закономерностей изменений структуры и механизмов формирования функциональных микро- и наноструктур на поверхности алмазов, стеклоуглеродов и углеродных волокон при высокодозном ионном облучении необходимыми представляются систематические экспериментальные исследования модифицирования структуры поверхности алмазов, стеклоуглеродов и углеродных волокон облучением различного сорта ионами при широком варьирования температуры облучаемых образцов, их анализ и обобщение в рамках существующих представлений и моделей ионно-лучевых и радиационно-индуцированных процессов в углеродных материалах.

## 2. МЕТОДИКИ ИОННО-ЛУЧЕВОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Во второй главе приведены методики ионно-лучевого модифицирования, оборудование и методы исследования ионно-индуцированных структур, а также методики моделирования и расчета параметров радиационного воздействия на углеродные материалы.

### 2.1. Методика и характеристики ионного облучения на установке «Масс-монохроматор» НИИЯФ МГУ

В фундаментальных работах по взаимодействию ускоренных ионов с твердым телом используют, как правило, ионные масс-монохроматоры, генерирующие ионный пучок, сепарированный по массам. Эксперименты в настоящей работе выполняли на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [102].

Схема масс-монохроматора приведена на Рисунке 2.1. Пучок газовых ионов создается в источнике ионов (1). Энергия ионов может варьироваться в диапазоне от 5 до 35 кэВ, с разбросом по энергии не более десятка эВ. Для разделения пучка ускоренных ионов по массам используется электромагнит (6), создающий секторное неоднородное магнитное поле, обеспечивающее фокусировку ионов в вертикальной и горизонтальной плоскости. Угловой разброс ионов пучка  $\pm 1^\circ$ , плотность тока пучка ионов достигает  $2 \text{ мА/см}^2$  (для ионов аргона энергии 30 кэВ). При помощи шлюзовых механизмов (4) можно без разгерметизации всего объема масс-монохроматора проводить профилактические работы как в ионном источнике (1), так и в камере облучения.

Ионный пучок получается в дуговом ионном источнике с продольным магнитным полем (Рисунок 2.2). Поступаемый в камеру газ ионизируется при электронном ударе в газоразрядном цилиндре (3). Прямокальный катод изготовлен из вольфрамовой проволоки (2). Ионный источник изолирован от основного фланца источника керамическим изолятором (1).

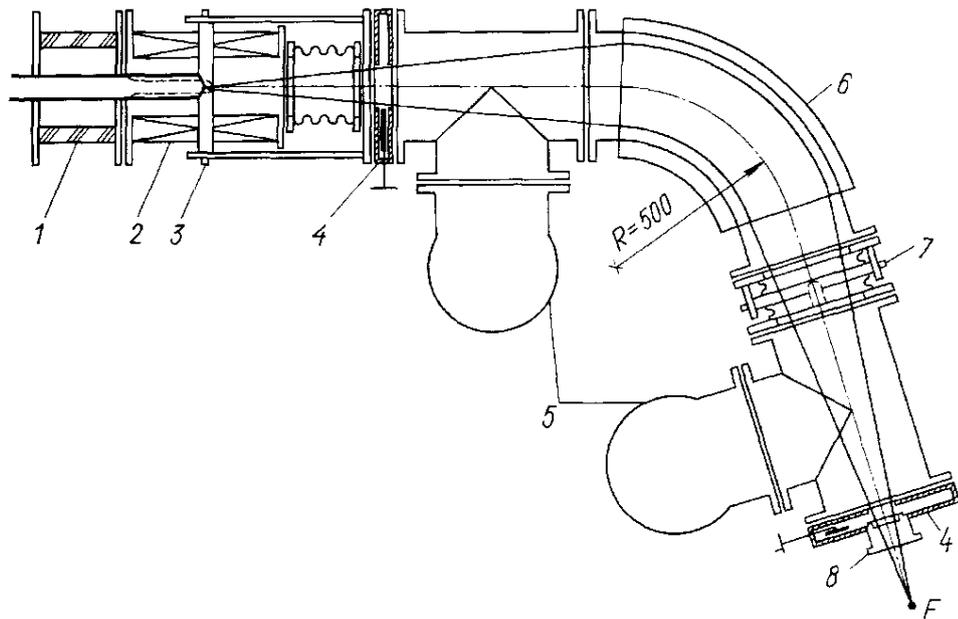


Рисунок 2.1. 1 - изолятор ионного источника, 2 – соленоид, 3,7 – карданные устройства, 4 –вакуумные шлюзы, 5 – насосы, 6 – магнит, 8 – выходной фланец, F – точка фокуса

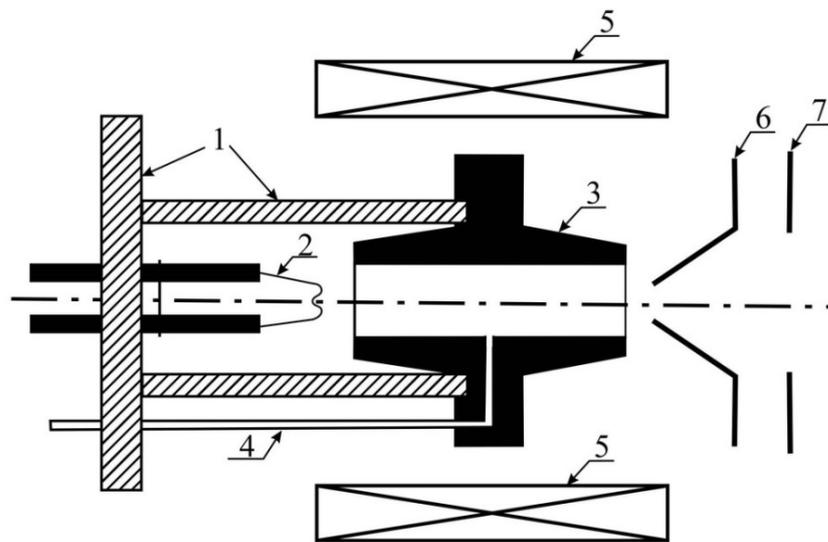


Рисунок 2.2. Устройство источника ионов. 1 - изолятор. 2 - катод. 3 - разрядная камера. 4 - ввод рабочего газа. 5 - обмотка соленоида. 6,7 - электроды ионной оптики.

Вакуумная откачка ионопровода масс-ионохроматора производится высоковакуумными диффузионными агрегатами, обеспечивающими предельное давление  $\sim 10^{-6}$  мм.рт.ст.

### **Камера ионного облучения**

Устройство камеры ионного облучения, предназначенной для экспериментальных работ по распылению и фиксированию ионно-электронной эмиссии, приведено на рисунке 2.3. Диафрагма на входе в камеру определяет форму пучка ионов на мишень. Установленный за входной диафрагмой электрод - «электростатическая линза» блокирует уход вторичных электронов в ионно-лучевой тракт монохроматора.

Ионный пучок проходит в электродную систему электрически изолированную от корпуса камеры и образующую цилиндр Фарадея при измерении тока ионов на мишень  $I_i$ . Держатель мишеней позволяет изменять угол падения ионов от 0 до  $90^\circ$ , регулировать температуру мишени путем ее нагрева или охлаждения. Температуру мишени контролировали хромель-

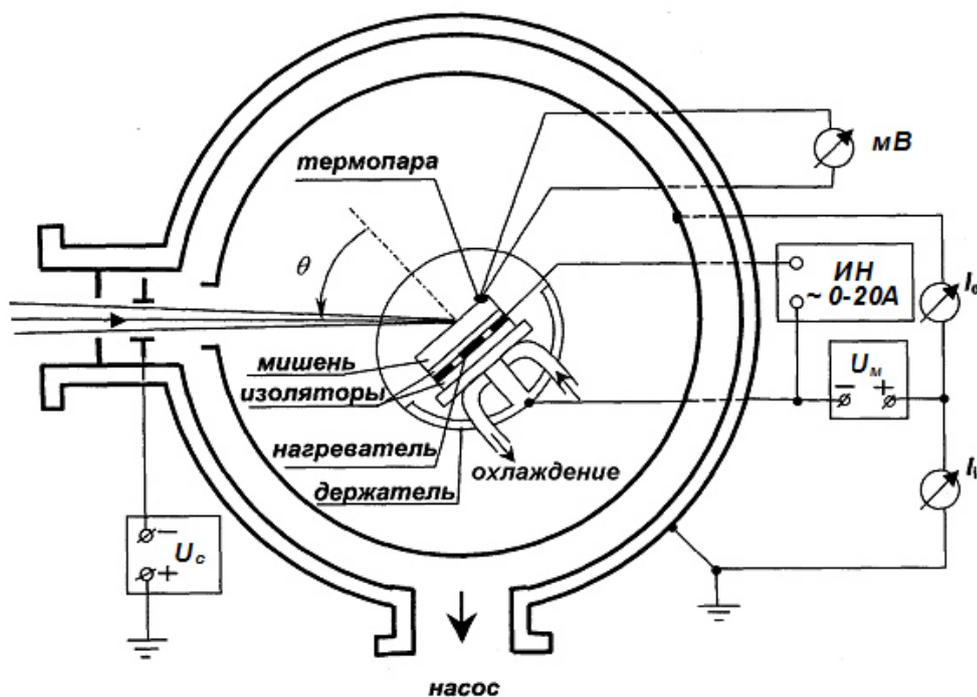


Рисунок 2.3. Устройство камеры ионного облучения.

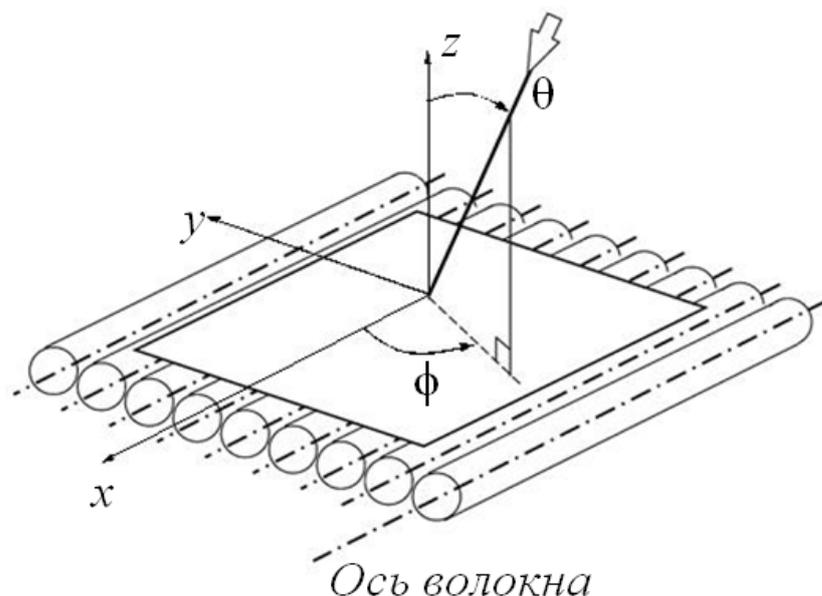


Рисунок 2.4. Пример геометрии облучения мишени (однонаправленного УУКМ) под углом падения  $\theta$  и азимутальным углом поворота мишени  $\phi$ . За выделенное направление оси  $x$  принято направление оси углеродных волокон.

алюмелевой термопарой. Вакуумную откачку камеры производили высоковакуумной системой на основе турбомолекулярного насосом TW 300H фирмы Leybold Vacuum. Предельное остаточное давление составляло  $10^{-6}$  Па. Схема облучения мишени представлена на Рисунке 2.4.

Мониторирование структурных изменений поверхностного слоя облучаемых материалов проводили, используя температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$ . Коэффициент ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  определяли как отношение тока электронов к току первичных ионов, с погрешностью измерений  $\sim 2.5\%$ .

## 2.2 Методы структурных исследований

### *Спектроскопия комбинационного рассеяния света*

Исследование структурного состава поверхности образцов производилось на спектрометре комбинационного рассеяния света (КРС)

Horiba Jobin Yvon T64000 ФГУП «Центра Келдыша». Общий вид спектрометра приведён на Рисунке 2.5.



Рисунок 2.5. Общий вид спектрометра комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000.

Комбинационным рассеянием является неупругое рассеяние, результатом которого является модуляция частоты первично падающего света при его взаимодействии со средой. При комбинационном рассеянии происходит поглощение или испускание некоторой энергии при переходе между колебательно-вращательными уровнями молекулы или кристалла, в результате чего в рассеянном свете появляются спектральные линии, не наблюдавшиеся до взаимодействия со средой. Спектроскопия КРС является широко распространённым и чувствительным методом для исследования структуры как разупорядоченных, так и высокосовершенных углеродных материалов [103, 104]. Для алмазов в спектрах КРС наибольшей интенсивностью обладает пик в области смещения  $\Delta k \approx 1333 \text{ см}^{-1}$ . Спектры КРС углеродных графитоподобных материалов фиксируют разупорядочение кристаллической структуры в виде наблюдаемых в спектрах пиков графита G при смещениях частоты  $\Delta k$  в области  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$  и пика D при  $\Delta k \approx 1350 \text{ см}^{-1}$

обусловленного дефектностью кристаллической структуры. В зависимости от структуры углеродного материала, видов и количества дефектов в спектрах могут появляться дополнительные пики, и может меняться форма пиков (Рисунок 2.6.). В работе для исследования образцов использовались лазеры с длиной волны  $\lambda = 515,5$  и  $488$  нм и мощностью лазерного луча 1 и 0.5 мВт.

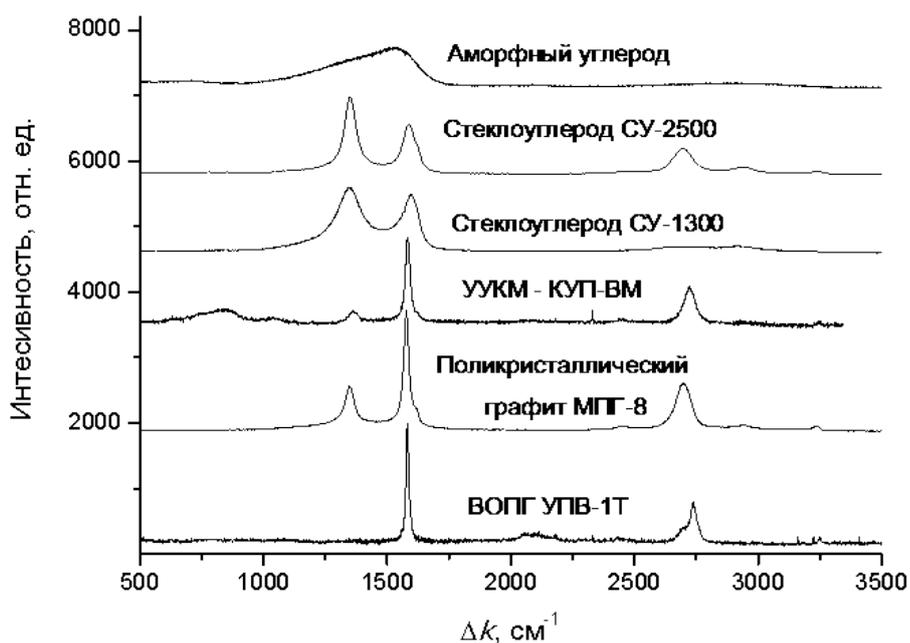


Рисунок 2.6. Спектры КР углеродных материалов.

### ***Растровая электронная микроскопия***

Микроснимки образцов получали на растровом электронном микроскопе LYRA3 TESCAN. В растровой электронной микроскопии на образец падает пучок электронов с энергией от единиц до десятков кэВ. Сканирование образца электронными пучками приводит к возникновению эмиссии с его поверхности в виде вторичных и рассеянных электронов, рентгеновского излучения. Вторичная эмиссия с образцов попадает на детекторы и анализируется, представляя информацию, как о топографии

поверхности, так и о ее составе. Характеристики электронного пучка установки представлены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Источник электронов:	Катод Шоттки высокой яркости
Разрешение (SE)	1.2 нм при 30 кВ
Ускоряющее напряжение	от 200 В до 30 кВ
Ток пучка электронов	от 2 пА до 100 нА
Увеличение	2х — 1,000,000х

### **Лазерная гониофотометрия**

Для определения параметров микрогеометрии поверхности использовали метод лазерной гониофотометрии отраженного света (ЛГФ) [62]. Схема стенда лазерной гониофотометрии показана на Рисунке 2.7. Источником света служил полупроводниковый лазерный модуль S10 ( $\lambda = 0,532$  мкм). Его луч направляли на исследуемый образец на гониометре. Отраженный свет регистрировали фотодетектором ФД 24К. Измеренные рефлектограммы  $I(\beta_L)$  преобразовывали в распределения локальных углов наклона микрорельефа  $f(\beta) = I(\beta_L) \cdot \cos\theta_L$ . Примеры рефлектограмм исходной и гофрированной поверхности вместе с моделью гофрированной поверхности показаны на Рисунке 2.8.

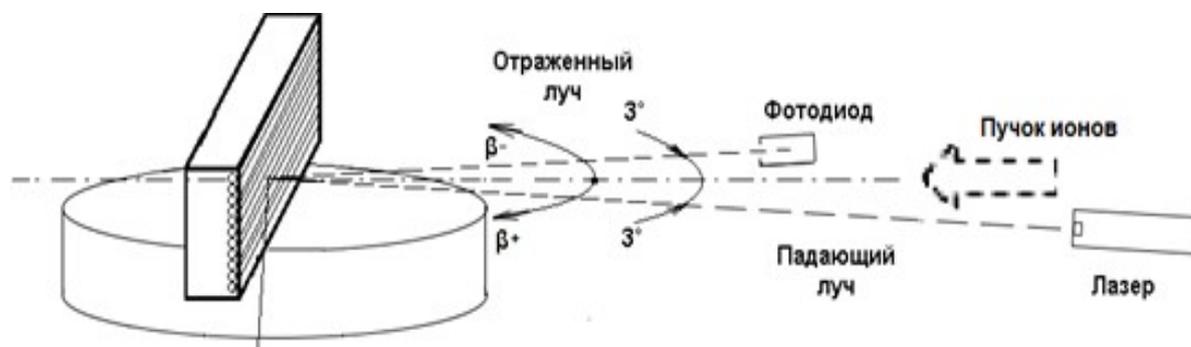


Рисунок 2.7. Схема стенда лазерной гониофотометрии

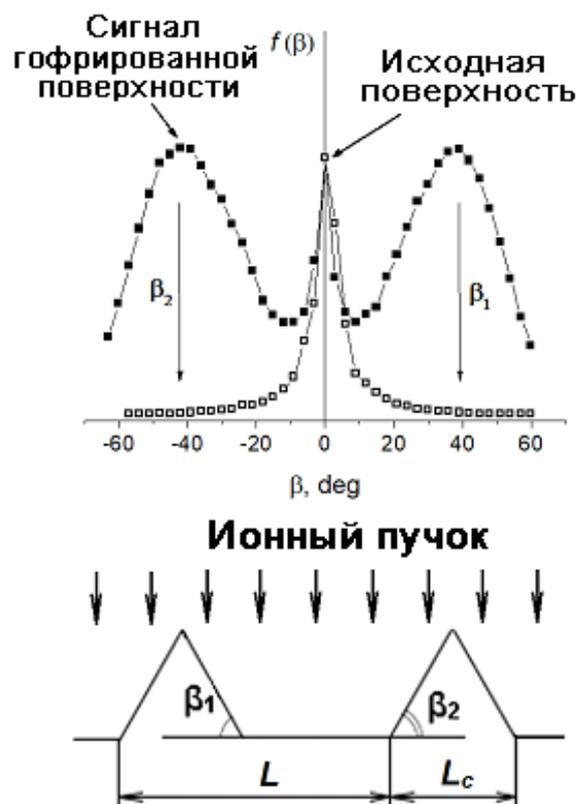


Рисунок 2.8. Примеры рефлектограмм исходной и гофрированной поверхности и модель гофрированной поверхности (снизу)

### ***Рентгеновские методы анализа***

Анализ приповерхностных (1-3нм) модифицированных областей углеродных материалов проводили методом РФЭС на спектрометре Quanterra SXI. Монохроматическим рентгеновским излучением в условиях высокого вакуума производилось облучение участка образца, в результате чего происходил выход фотоэлектронов с поверхности образца. Участки спектров фотоэлектронов позволяют получать информацию о структуре и химических связях в образце. В методе РФЭС использовали монохроматическое  $AlK_{\alpha}$ -излучение мощностью 25 Вт. Область анализа составляла  $100 \text{ мкм}^2$ . Остаточное давление в камере спектрометра не превышало  $10^7 \text{ Па}$ . Спектры измеряли при энергии пропускания 69 эВ и шаге сканирования 0.125 эВ.

### *Дифракция быстрых электронов на отражения*

Дифракционные картины получали на электронографе ЭМР-102 при ускоряющем напряжении электронов 50 кВ и токе 50 мкА. Общий вид установки представлен на Рисунке 2.9.



Рисунок 2.9. Электронограф ЭМР-102

При скользящих углах падения электронного пучка на образец электроны упруго рассеиваются на кристаллической решетке материала, показывая характерные дифракционные картины. Получаемые электронограммы являются по сути плоским сечением обратной решетки, проведенным через начальный узел (000) перпендикулярно падающему пучку в определенном масштабе.

### *Методика зондовых измерений электросопротивления*

Измерения четырехзондовым методом проводили на аппарате ИУС-3. Схематично четырехзондовый метод реализуют следующим образом. На плоской поверхности образца вдоль прямой линии размещают четыре металлических иглообразных электрода (Рисунок 2.10), расстояния между которыми  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $s_3$  много меньше толщины проводящего слоя  $t$ . Через два внешних зонда 1 и 4 пропускают электрический ток  $I_{14}$ , на двух внутренних зондах 2 и 3 измеряют разность потенциалов  $U_{23}$ . По измеренным значениям

разности потенциалов между зондами 2 и 3 и тока, протекающего через зонды 1 и 4, определяют удельное сопротивление  $\rho$  образца.

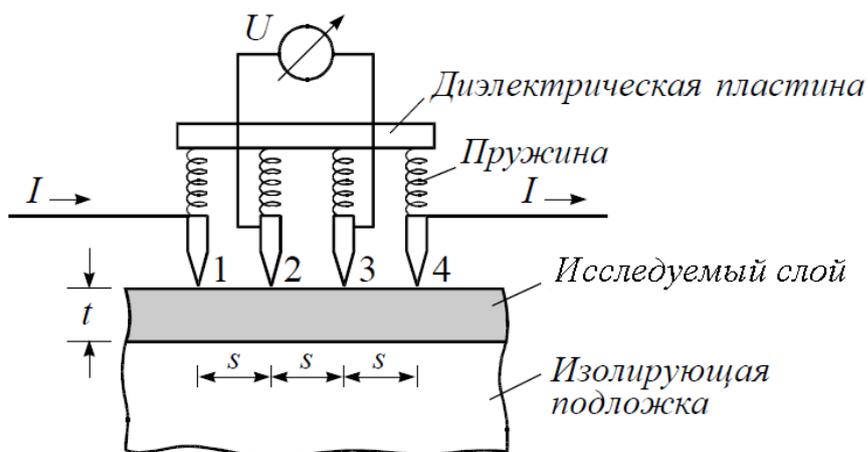


Рисунок 2.10 – Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления

Для плоских образцов существенным фактором, влияющим на измерение электросопротивления, является толщина исследуемого слоя. В случае, когда толщина слоя много больше расстояния между зондами удельное сопротивление вычисляется по формуле:

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot U/I \quad (2.1)$$

В случае, когда толщина слоя много меньше расстояния между зондами:

$$\rho = 2\pi \cdot t \cdot U/(\ln(2) \cdot I) \quad (2.2)$$

Также проводились измерения удельного сопротивления от температуры жидкого азота до 30°C образцов по методу Ван Дер Пау (Рисунок 2.11) на аппарате Nanometrics HL5500. Измерение электросопротивления для плоских образцов реализуется следующим образом: на образце толщиной  $t$  формируются контакты А-В-С-Д и попеременно при пропускании токов  $I_{AB}$  и  $I_{AD}$  фиксируются напряжения  $U_{DC}$  и  $U_{BC}$  и соответствующие им сопротивления. Удельное электрическое сопротивление  $\rho$  плоской пленки толщиной  $t$  определяется из уравнения:

$$\exp(-\pi \cdot t \cdot R_{DC}/\rho) + \exp(-\pi \cdot t \cdot R_{BC}/\rho) = 1 \quad (2.3)$$

Для однородного и изотропного слоя отношение  $R_{DC}/R_{BC}$  должно быть приблизительно равно единице.

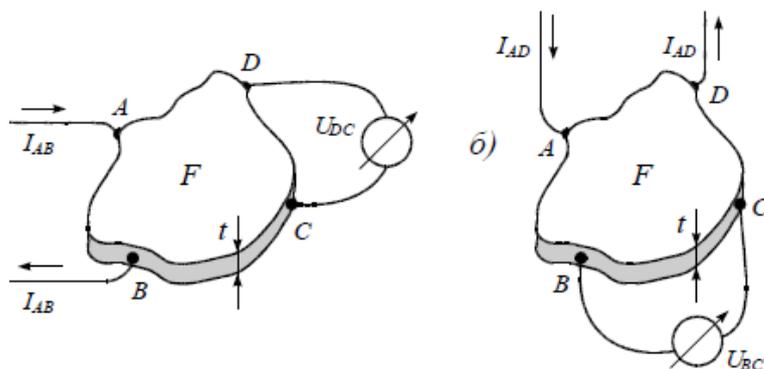


Рисунок 2.11 – Схема измерения электрического сопротивления методом Ван Дер Пау.

### 2.3 Характеризация высокодозного ионного облучения

В работе использовали дозу облучения в числе смещений в расчете на атом мишени (СНА) в соответствии с ее определением в [105]. При ионном облучении число СНА  $\nu = \Phi \cdot \sigma_{\text{dam}}$ , где  $\sigma_{\text{dam}}$  – сечение дефектообразования, а флуенс  $\Phi = \varphi \cdot t$  равен произведению плотности потока ионов  $\varphi$  на время облучения  $t$  – флуенс облучения. Величину  $\sigma_{\text{dam}}$  определяют обычно с помощью компьютерного моделирования взаимодействия ионов с веществом с использованием программы SRIM [106]. В результате моделирования получают профили интенсивности радиационного воздействия  $\sigma_{\text{dam}} n_0(x)$  (среднее число вакансий, образованное одним ионом на единице глубины пробега  $x$ ), где  $n_0$  - концентрация атомов мишени.

Пропорциональность уровня радиационных нарушений  $\nu$  флуенсу  $\Phi$  облучения имеет место только при не слишком больших  $\Phi$ . При высоких флуенсах, из-за движения границы облучаемой поверхности, за счет распыления или имплантации, профиль СНА может устанавливаться стационарным [102,107-113]. В динамически равновесных условиях

облучения профиль радиационных нарушений  $v_{st}(x)$  достигается при  $\Phi > R_d n_0 / Y$  [114],  $Y$  – коэффициент распыления,  $R_d$  – глубина дефектообразования

$$v_{st}(x) = \frac{n_0}{Y} \int_x^{R_d} \sigma_{dam}(x') \cdot dx' . \quad (2.4)$$

Компьютерные расчеты профилей  $v_{st}(x)$  проводили по методике, описанной в [110] с использованием моделирования распыления в SRIM 2013 [A7,A13]. Для каждого случая рассчитывали коэффициент распыления и профиль интенсивности смещений  $\sigma_{dam} n_0(x)$ . Учет распыления в расчетах профилей  $v_{st}(x)$  проводили численным интегрированием путем смещений профилей  $\sigma_{dam} n_0(x)$  на расстояние  $\delta$ . Флуенс  $\Phi_\delta$  определяли из соотношения

$$\delta = Y \Phi_\delta / n_0 . \quad (2.5)$$

На Рисунке 2.12а приведены расчетные профили  $\sigma_{dam} \cdot n_0(x)$ . Параметры облучаемой мишени при моделировании соответствовали графиту. Согласно рекомендациям [109] моделирование для графита проводили при энергии смещения 60 эВ, энергии связи атомов углерода на поверхности 7.41 эВ. Моделирование облучения молекулярными ионами  $N_2^+$  с энергией 30 кэВ проводили в приближении независимого взаимодействия с мишенью ионов  $N^+$  с энергией 15 кэВ, ср. [82].

Моделирование показывает, что с увеличением массы иона максимум профиля  $\sigma_{dam} \cdot n_0(x)$  растет, а глубина дефектного слоя уменьшается, Рисунок 2.12а. Соответствующие стационарные профили  $v_{st}(x)$  приведены на Рисунке 2.12б. Видно, что кривые  $\sigma_{dam} \cdot n_0(x)$  трансформируются в кривые  $v_{st}(x)$  с максимумом  $v_0$  на поверхности. При этом зависимость  $v_0$  от массы иона становится противоположной зависимости  $\sigma_{dam,max} \cdot n_0$ . Это связано с близкой к линейной зависимости  $v_0$  от пробега ионов [112]. Зависимость  $v_0$  от энергии ионов также близка к линейной [113].

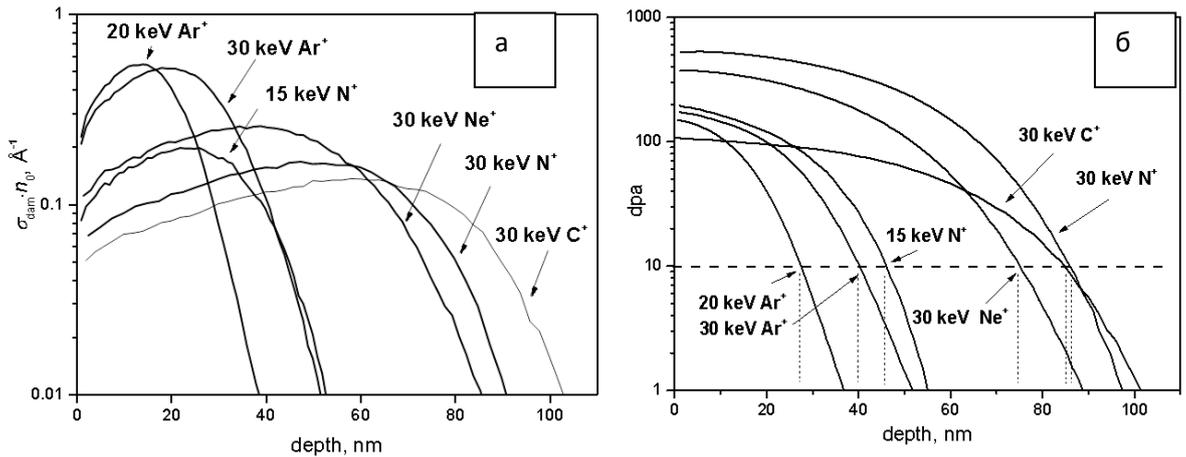


Рисунок 2.12 Расчётные значения глубины дефектообразования и соответствующие им распределения  $\nu$  [A7]

Толщину  $t$  модифицированного поверхностного слоя оценивали по профилям  $\nu_{\text{st}}(x)$  по уровню 10 СНА, который достигается при флуенсах порядка  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Например, в расчетах удельного сопротивления  $\rho = R_s t$  по измеренному слоевому сопротивлению  $R_s$  толщина  $t$  составляла 26, 36, 42, 68 и 73 нм при облучении алмаза 20 кэВ Ar<sup>+</sup>, 30 кэВ Ar<sup>+</sup>, 30 кэВ N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 30 кэВ Ne<sup>+</sup>, 30 кэВ N<sup>+</sup>, соответственно.

При облучении 30 кэВ C<sup>+</sup>, за счет имплантации углерода, происходит рост поверхности, поскольку коэффициент распыления  $Y$  алмаза ионами углерода с энергией 30 кэВ меньше единицы [18]. Для учета роста поверхности при облучении ионами углерода к толщине слоя  $t$ , полученного из профилей  $\nu_{\text{st}}(x)$ , добавлена толщина слоя имплантированного углерода. При флуенсе облучения  $1.3 \times 10^{18}$  см<sup>-2</sup> рост поверхности алмаза составляет 60 нм. С учетом глубины радиационных нарушений  $R_d$  84 нм общая толщина модифицированного слоя алмаза  $t$  увеличивается до 144 нм.

### **3. ВЫСОКОДОЗНОЕ ИОННО-ЛУЧЕВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА**

Для алмазов выделяют три температурных режима облучения, связанных с различием в подвижности точечных дефектов, создаваемых в каскаде повреждений при торможении бомбардирующих ионов [16, 17]. 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 [5, 16, 114].

Большинство экспериментов по ионному облучению выполнено при низких температурах с последующими процедурами отжига с целью разработки методики ионного легирования алмазов [16, 17]. 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 [17, 21, 115, 116]. В последнее время проявляется интерес к облучению в условиях динамического отжига радиационных нарушений при промежуточных и повышенных температурах [5, 117]. 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 [26,118] и поликристаллической при энергии около 100 кэВ [118]. Материалы по высокодозному облучению монокристаллического (Ib) и поликристаллического искусственного алмаза, изложенные в данном разделе, были опубликованы в работах [A1,A2,A3,A6,A7,A13].

### 3.1 Электрические характеристики модифицированных высокодозным облучением слоев

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, показало, что стационарная проводимость модифицированного слоя алмаза проявляет сложную зависимость от температуры облучения [А1,А2,А3,А6,А7,А13]. Так, удельное сопротивление слоя, соответствующее трехмерно упорядоченным гексагональным графитам, наблюдается при промежуточных температурах облучаемого алмаза  $T_{\text{обл}}$  от  $\sim 200$  до  $500^\circ\text{C}$ . С уменьшением температуры при  $T_{\text{обл}} < 200^\circ\text{C}$  происходит разупорядочение исходной структуры алмаза и наблюдается экспоненциальный рост электросопротивления модифицированного слоя. При температурах выше  $500^\circ\text{C}$  после облучения ионами инертных газов и углерода наблюдался рост сопротивления модифицированного слоя [А1,А2,А3,А7].

Экспериментальные значения удельного сопротивления  $\rho$  поверхностного слоя алмаза модифицированного высокодозным ионным облучением в зависимости от температуры облучения  $T_{\text{обл}}$  приведены на Рисунке 3.1. Пунктиром на Рисунке 3.1 отображены также справочные значения удельных сопротивлений графитов и стеклоуглеродов, измеренных при нормальных условиях. Результаты измерений показывают, что во всех случаях облучения в интервале температур облучения от  $\sim 30$  до  $\sim 200^\circ\text{C}$  происходит резкое падение удельного сопротивления с выходом на стационарные значения сопротивлений характерные для графита. Ионно-индуцированная графитизация алмаза проявляется для ионов аргона и неона также как и для атомарных и молекулярных ионов азота и для углерода.

Вместе с тем, облучение алмаза ионами азота имеет свои особенности. Так участок экспоненциального падения зависимости  $\rho(T_{\text{обл}})$  смещен в сторону больших температур облучения по сравнению с аналогичным

участком для ионов инертных газов [А3,А7]. В результате температура излома зависимости  $\lg \rho(T_{\text{обл}})$  для азота увеличивается приблизительно на 40 °С. Зависимости  $\rho(T_{\text{обл}})$ , при  $T_{\text{обл}} < 200^\circ\text{C}$  при облучении ионами аргона и неона с энергией 20 и 30 являются близкими.

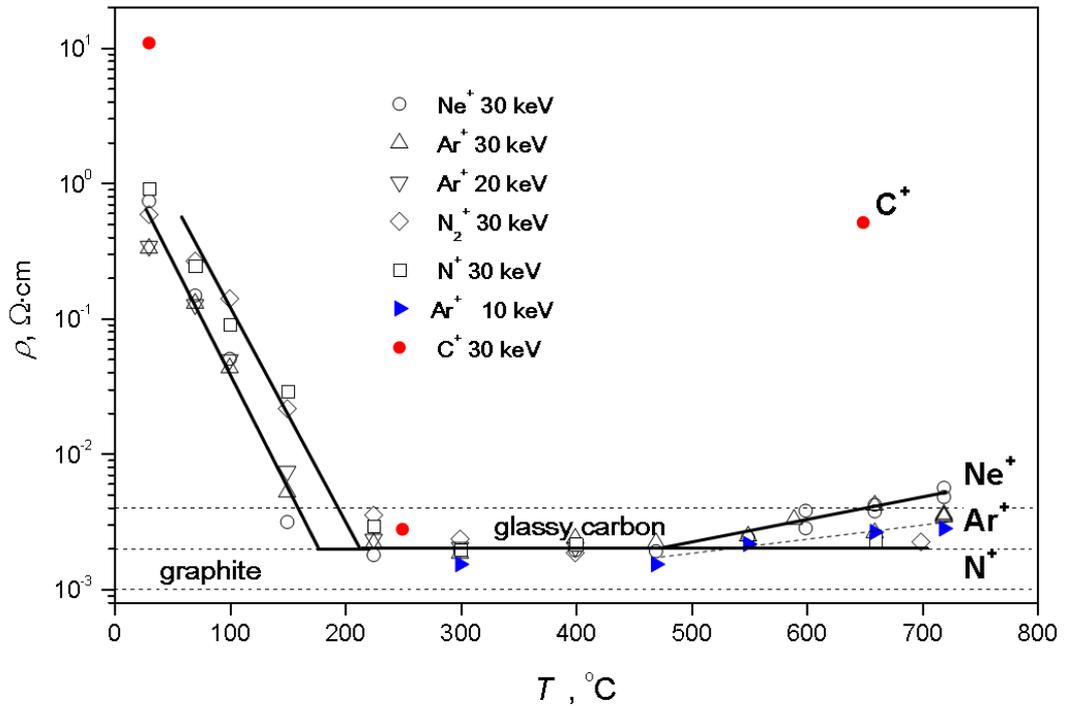


Рисунок 3.1. Значения удельного электросопротивления  $\rho$  модифицированного высокодозным облучением ионами инертных газов аргона и азота с энергией 30 кэВ слоя алмаза в зависимости от температуры облучаемых мишеней  $T_{\text{обл}}$  [А7]

Аналогичное совпадение зависимостей  $\rho(T_{\text{обл}})$  наблюдается и при существенно разных условиях облучения атомарными ионами азота, в одном случае, и молекулярными ионами азота, в другом случае. Измерения  $\rho(T_{\text{обл}})$  до  $720^\circ\text{C}$  выявили для случая облучения алмаза ионами аргона и неона рост зависимости  $\rho(T_{\text{обл}})$  при  $T_{\text{обл}} > 500^\circ\text{C}$ , приходящийся на удельные сопротивления стеклоуглеродов. Для ионов  $\text{C}^+$  этот эффект возрастания  $\rho$  в десятки раз больше, чем для ионов  $\text{Ne}^+$  и  $\text{Ar}^+$ . Удельное сопротивление алмаза после облучения ионами  $\text{C}^+$  при  $T_{\text{обл}} = 650^\circ\text{C}$  более чем в сто раз

больше, чем  $\rho$  после облучения при  $250^\circ\text{C}$ . При облучении ионами азота этот эффект не наблюдается. Во всем интервале  $T_{\text{обл}}$  от  $220$  до  $700^\circ\text{C}$  удельное сопротивление слоя облученного ионами азота приходится на графиты.

Для выявления механизмов проводимости модифицированных слоев в интервале температур облучения с экспоненциальным падением удельного сопротивления, а также в случае облучения при комнатной температуре и последующем отжиге до  $T_{\text{то}}=320^\circ\text{C}$  (когда удельное сопротивление модифицированного слоя больше справочных значений удельного сопротивления для графитов) проведены температурные измерения слоевого сопротивления  $R_s$  от температуры жидкого азота до комнатной ( $-180 < T_{\text{изм}} < 20^\circ\text{C}$ ) [А6]. Результаты измерений для случаев облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией  $30$  кэВ приведены на Рисунке 3.2.

Слоевое сопротивление модифицированного слоя алмаза облученного при температуре  $T_{\text{обл}}=220^\circ\text{C}$  (при которой удельное сопротивление соответствует справочным данным графитов) не изменяется с температурой измерения. Проводимость модифицированного слоя в этом случае можно рассматривать как проводимость близкую к гексагональным графитам, т.е. металлическую. Значения слоевого сопротивления для остальных случаев облучения и термообработки облученного при комнатной температуре алмаза понижаются в интервале температур измерения. Похожая ситуация наблюдается при измерении температурных значений сопротивления для углеродных материалов с термообработкой ниже температур графитации [119], где показано, что при увеличении температуры термообработки углеродного материала происходит трансформация его механизмов проводимости от полупроводникового, с уменьшением значений сопротивления с ростом температуры измерения, к металлическому с увеличением значений сопротивления с ростом температуры при достижении температур графитации углеродных материалов.

Последующий анализ температурных зависимостей слоевого сопротивления проводился, основываясь на примерах исследования проводящих свойств модифицированных ионными пучками алмазоподобных и аморфных материалов [5,21,40,120,121], в рамках теории Мотта [122] описывающей механизмы проводимости аморфных полупроводников. По аналогии с работами [120,121] был произведен перерасчет значений полученных температурных зависимостей слоевого сопротивления  $R_s$  в

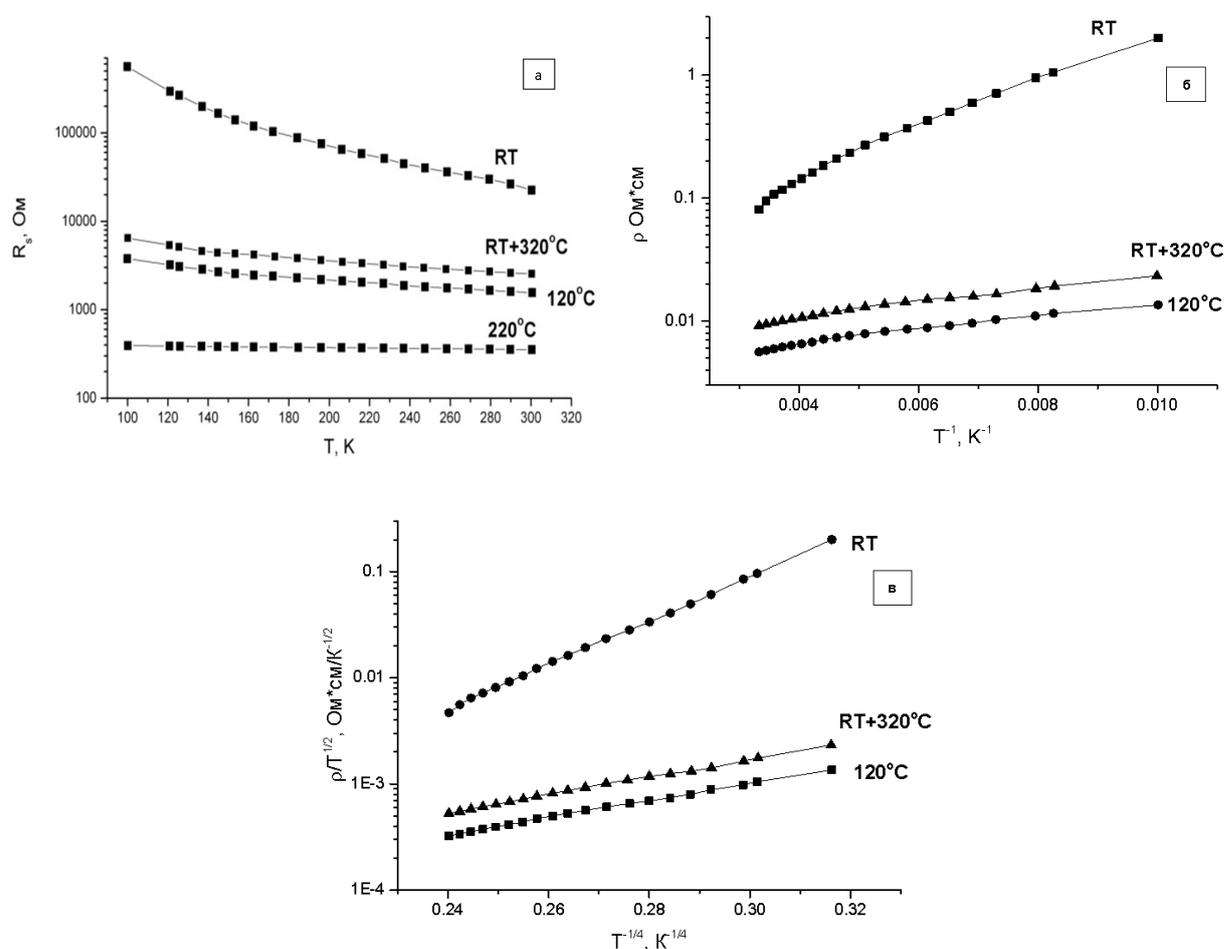


Рисунок 3.2. Слойные сопротивления модифицированных слоев алмаза при изменении температуры измерения (а) и удельные сопротивления алмаза  $\rho$ , пересчитанные для шкал линеаризации, соответствующих температурной активации полупроводниковой (б) и прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (в) [А6]

удельные сопротивления  $\rho$  и проведена их перестройка в шкалах линеаризации, которые соответствуют температурной зависимости проводимости в полупроводниках, Рисунок 3.2б, и прыжковой проводимости, Рисунок 3.2в [А6]. Для всех модификаций алмаза зависимости близки к линейным в области низких температур (Рисунок 3.2б и 3.2в), при этом для всего интервала измеренных температур линейность зависимостей в большей мере реализуется в шкалах линеаризации для температурной активации прыжковой проводимости.

Полупроводниковый тип проводимости характерен также для случаев облучения в интервале  $30 < T_{\text{обл}} < 200^\circ\text{C}$ , но с более быстрым экспоненциальным падением сопротивления, чем при термообработке облученного слоя. Изменение проводящих свойств при термообработке облученного при  $T_{\text{обл}}=30^\circ\text{C}$  алмаза можно рассматривать как термическую активацию перехода разупорядоченного  $sp^2$  гибридного углерода в термодинамически равновесную фазу, характерную для гексагональных графитов [123]. Для металлов такого рода зависимости используют, в частности, для определения энергии образования дефектов. В нашем случае представляется возможным оценить высоту потенциального барьера  $E_a$ , который необходимо преодолеть при термообработке, чтобы разупорядоченный  $sp^2$  гибридный углерод перешел в трехмерный гексагональный графит. Высота потенциального барьера будет определяться тангенсом угла наклона зависимости  $\ln \rho(1/T_{\text{обр}})$ . График зависимости приведен на Рисунке 3.3. Видно, что экспериментальные точки зависимости  $\ln \rho(1/T_{\text{обр}})$  хорошо аппроксимируются прямой. Линейная аппроксимация зависимости дает значение  $E_a = 0.24$  эВ.

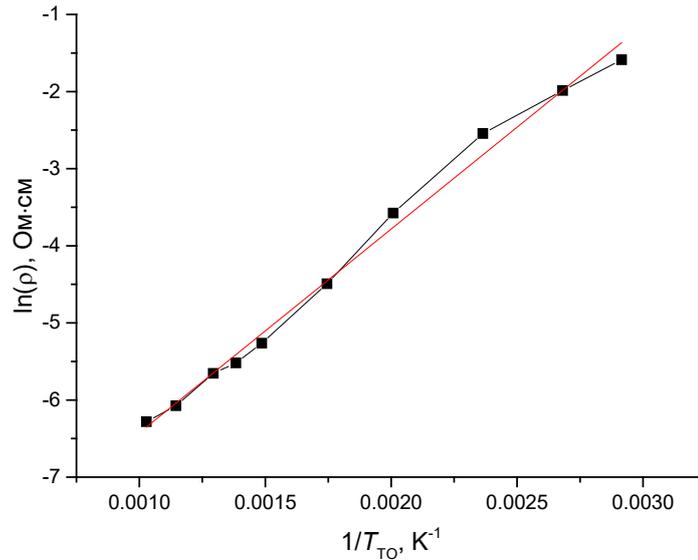


Рисунок 3.3. Зависимость  $\ln \rho$  ( $1/T_{обл}$ ) после облучения алмаза при  $T_{обл} = 30^\circ\text{C}$  [A6]

Основанием для такой интерпретации процесса термообработки модифицированного слоя и определения  $E_a$  является не только линейный характер зависимости  $\ln \rho(1/T_{обл})$ , но и следующие оценки параметров проводимости, свидетельствующие о доминирующем металлическом характере проводимости при комнатной температуре. Так, в соответствии с теорией прыжковой проводимости Мотта удельное сопротивление облученного слоя при температуре измерения  $T$  определяется по формуле (3.1), [120,121]:

$$\rho = \rho_0 \exp(T_0 / T)^{1/4}, \text{ где}$$

$$T_0 = 16/a^3 kN(E_f), \quad \rho_0 = \frac{2(8\pi)^{1/2}}{e^2\nu} \left[ \frac{kT}{N(E_f)a} \right]^{1/2}, \quad (3.1)$$

$N(E_f)$  - плотность локализованных состояний на уровне Ферми с радиусом  $a$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\nu$  – частота оптических колебаний решетки,  $e$  – элементарный заряд.

В таблице 3.1. приведены значения  $T_0$ , полученные с помощью линеаризации температурных зависимостей  $\rho(T)$  на Рисунке 3.2.в и рассчитанные значения  $N(E_f)$  для каждого случая облучения и термообработки Радиус  $a=1.2$  нм [120]. Видно, все значения  $N(E_f)$ , кроме случая облучения при комнатной температуре, превышают значение  $6 \times 10^{20}$  состояния/эВ·см<sup>3</sup>, которое согласно оценкам в [120,121] является максимальным для применимости механизма прыжковой проводимости.

Таблица 3.1. Температуры  $T_0$  и плотности локализованных состояний  $N(E_f)$  при различных температурах облучения и отжига алмаза [А6].

$T_{\text{обл}} (^{\circ}\text{C})$	$T_0$ (К)	$N(E_f)$ (состояния/эВ*см <sup>3</sup> )
30	$5.8 \times 10^6$	$1.9 \times 10^{19}$
120	$1.2 \times 10^5$	$9.4 \times 10^{20}$
220	$5.2 \times 10^3$	$2.1 \times 10^{22}$
30 (с последующей термообработкой до $T_{\text{то}} 320 ^{\circ}\text{C}$ )	$1.3 \times 10^5$	$8.1 \times 10^{20}$

Перекрытия локализованных состояний при столь высоких плотностях ведет к делокализации и соответственно к металлическому характеру проводимости. Оценка ширины запрещенной зоны по тангенсу наклона кривых  $\ln \rho(1/T)$  на Рисунке 3.2б дает значения меньше 0.1 эВ. Таким образом, при комнатной температуре измерения проводимость, как и в металлах, пропорциональна длине пробега носителей заряда [123], которая, в свою очередь, обратно пропорциональна концентрации радиационных дефектов в разупорядоченном ионным облучением углеродном слое.

### 3.2. Структурные исследования модифицированных слоев

Основываясь на зависимостях удельного сопротивления, были проведены исследования структуры модифицированных с помощью дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ), которые показали наличие двух типов дифракционных картин: аморфное гало с точечными рефлексами и характерные для поликристаллических графитов кольца. Рисунок 3.4. Для выбранных температур на границах интервала  $200 < T_{\text{обл}} < 500^\circ\text{C}$ , когда удельные сопротивления соответствуют графитам, на дифракционных картинах наблюдались кольца [А6,А7,А13]. Для картин ДОБЭ образцов облученных при температурах  $T_{\text{обл}} < 200^\circ\text{C}$  не наблюдалось кристаллической структуры слоя, показывая только аморфное гало. Наблюдаемые точечные рефлексы на картинах дифракции при температурах  $T_{\text{обл}} < 200^\circ\text{C}$  можно связать с шероховатостью исследованных образцов поликристаллического алмаза, когда некоторые удаленные от поверхности алмазные кристаллиты могли простреливаться электронным пучком с несколько иным углом, показывая точечные рефлексы. На Рисунке 3.5 приведено сравнение картин дифракции быстрых электронов на поверхности грани (111) синтетического алмаза после облучения ионами углерода и неона с энергией 30 кэВ при температуре  $650^\circ\text{C}$ . Видно, что картины дифракции для выбранных случаев облучения кардинально различаются.

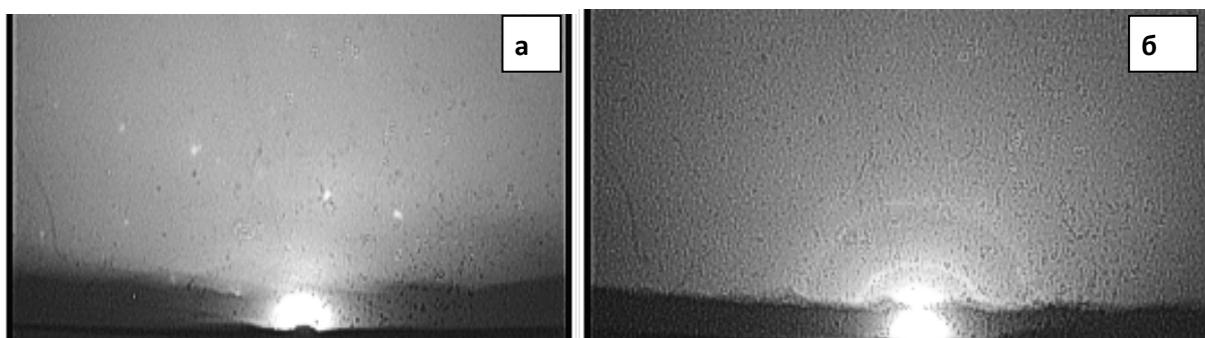


Рисунок 3.4. Снимки ДОБЭ для случаев облучения 30 кэВ  $\text{Ar}^+$  при  $T_{\text{обл}}=30$  и  $220^\circ\text{C}$  [А6, А7]

Картина на Рисунке 3.5.а 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 [120]. Картина дифракции на поверхности алмаза после облучения ионами неона совсем другая (Рисунок 3.5.б). Она представляет три размытых кольца, соответствующих кольцам на картине дифракции в поликристаллическом графите (Рисунок 3.5в). Размытость колец обычно связывают с недостаточно большими для образования контрастных колец размерами кристаллитов графита. Об этом же, а именно об образовании нанографита свидетельствуют данные спектроскопии КРС, которые отражают и дополняют описанные ионно-индуцированные структуры. В спектре КРС алмаза, облученного ионами углерода, доминирует острый пик при смещении  $\Delta k = 1333 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 3.5г). О наличии графитоподобного поверхностного слоя после облучения алмаза ионами неона говорят характерные *D*- и *G*-полосы (Рисунок 3.5д). Из Рисунка 3.5е 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 [103].

Для сравнения структур поверхности проводящего слоя после облучения алмаза ионами углерода и неона использовали метод РФЭС [A13]. спектры (кроме углерода) показали на поверхности до 2 ат. % примеси адсорбированного кислорода. Сравнительный анализ спектров РФЭС проводили в области значений энергии Оже-перехода *KVV* углерода (Рисунок 3.6а) и фотоэлектронной линии *C1s* (Рисунок 3.6б).

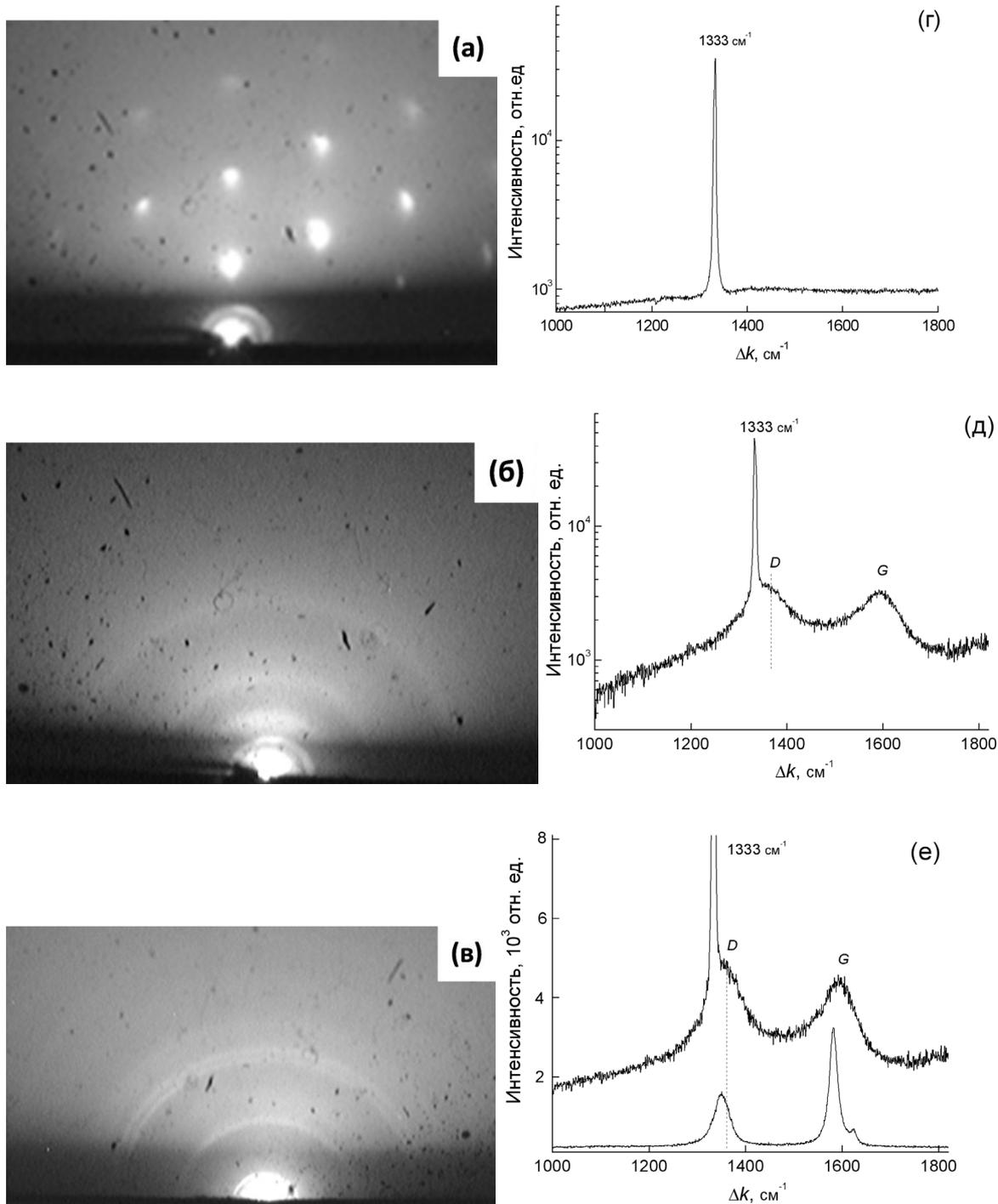


Рисунок 3.5 Картины дифракции быстрых электронов (а–в) и спектры КРС (г–е): после облучения ионами углерода (а, г) и неона (б, д) с энергией 30 кэВ грани (111) синтетического алмаза при температуре  $650^\circ\text{C}$ ; поликристаллического графита МПГ-8 (в, е) для сравнения. Длина волны возбуждения КРС 488 нм. Для визуального сопоставления спектры смещены по шкале ординат [A13].

На Рисунке 3.6 представлены результаты исследования поверхности облученных и необлученных образцов алмаза в виде зависимостей интенсивности вторичных электронов от энергии связи  $h\nu - E_{\text{кин}}$ , где энергия фотонов  $\text{AlK}_\alpha$ -излучения  $h\nu = 1487$  эВ,  $E_{\text{кин}}$  – кинетическая энергия прошедших энергоанализатор электронов. Для сравнения использовали также высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ).

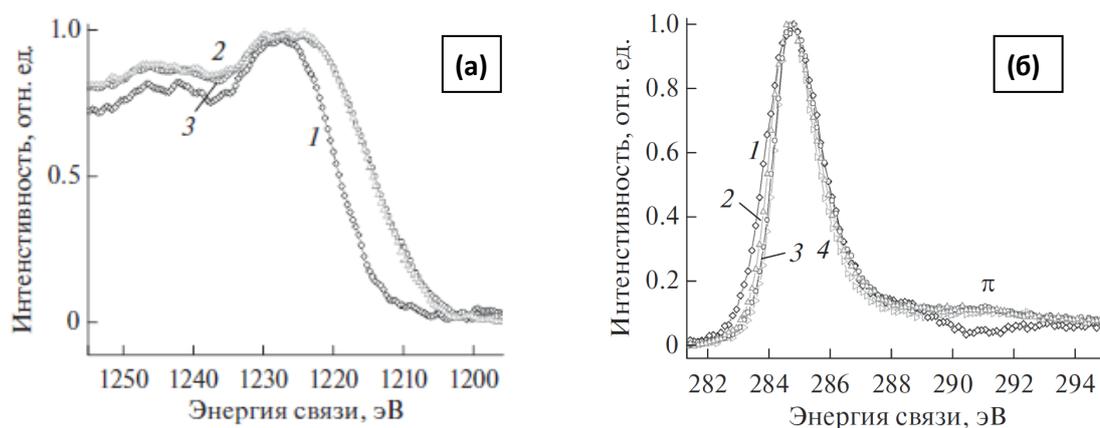


Рисунок 3.6. Полученные при помощи метода РФЭС спектры линий оже-перехода C KVV (а) и C1s (б) для необлучённого алмаза (1), алмазов облученных ионами C<sup>+</sup>(2) и Ne<sup>+</sup>(3) с энергией 30 кэВ при температуре 650 и 720°C, соответственно и ВОПГ(4)[А13]

Обзорные 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 алмазе –  $sp^3$ -связями [124]. 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  $\pi$ -пик, отсутствующий в спектре алмаза [125]. 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.

### 3.3. 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  $2 \times 10^{-3}$  Ом·см, соответствующее всем рассматриваемым случаям облучения алмаза в интервале температур ионно-стимулированной графитизации от 200 до 500°C [A13]. Тогда оценка толщины графитоподобного слоя  $t_g$ , образующегося при облучении ионами  $C^+$  при  $T_{обл} = 650^\circ C$  по величине слоевого сопротивления 30–40 кОм (Таблица 3.2.) дает значения 0.5–0.7 нм при толщине модифицированного слоя  $t = 84$  нм. Если предположить, 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  $T_{обл} = 650^\circ C$  по величине экспериментально измеренного слоевого сопротивления 930 Ом (Таблица 3.2.) дает значения  $t_g \approx 20$  нм при  $t = 75$  нм. Аналогичная оценка в случае облучения ионами  $Ar^+$  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 промежуточных температур 200–500°C с образованием, в частности, слоя с тем же удельным сопротивлением  $2 \times 10^{-3}$  Ом·см, противоречит данным КРС в интервале температур облучения 500–700°C. Это следует из сравнения спектров КРС алмазов, облученных ионами аргона и неона (Рисунок 3.7). 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

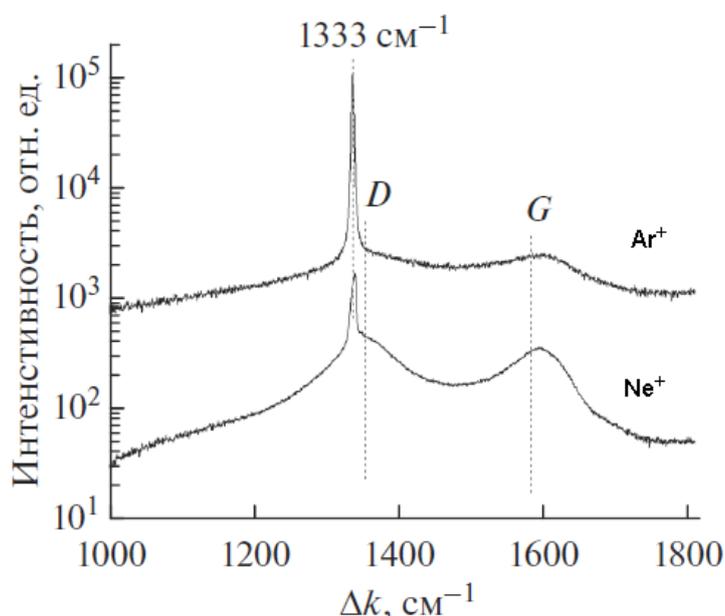


Рисунок 3.7. Спектры КРС образцов поликристаллического алмаза после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  (1) и  $\text{Ne}^+$  (2) с энергией 30 кэВ при температуре 720°C

неона, так и 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 таблицы 3.2., 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  $200\text{--}500^\circ\text{C}$ .

Формирование нанографитовой фазы при облучении ионами неона и аргона начинается с температур около  $500^\circ\text{C}$ . Ее удельное сопротивление в интервале температур от  $500$  до  $700^\circ\text{C}$  растет с температурой облучения, причем для ионов неона в большей степени, чем для ионов аргона. Можно предположить, что это связано с большим для неона уровнем радиационных нарушений  $300 \text{ СНА}$ , чем для аргона  $200 \text{ СНА}$  (таблица 3.2). Что касается удельного сопротивления графитоподобного слоя на алмазе после облучения ионами углерода при температуре  $650^\circ\text{C}$ , то оно, по-видимому, не превышает значений, типичных для графитов и стеклоуглеродов  $(1\text{--}4) \times 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Таблица 3.2. 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 $\Phi$ , $10^{18} \text{ см}^{-2}$	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 $v_{st}(0)$ , 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 $\rho^{**}$ , $10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	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 – стеклоуглерод.

\*\*Удельное сопротивление  $\rho$  при комнатной температуре графитов в зависимости от марки составляет  $(1-2) \times 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , стеклоуглеродов  $(2-4) \times 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  [119].

Полученные данные о толщине, структуре и проводимости ионно-модифицированных слоев алмазов при динамическом отжиге в процессе облучения при температуре 650°C обобщены в вышеприведенной таблице 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,  $\sim 1$  нм, графитоподобным слоем на поверхности (1 нм Gr-GC + 144 нм D<sub>моно</sub>).

### Выводы по главе 3

Экспериментально исследованы структура и свойства поверхностного слоя алмаза после высокодозного облучения ионами Ar<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> и C<sup>+</sup> с энергией 20-30 кэВ при повышенных температурах облучения.

Картины ДОБЭ и измеренные значения удельных сопротивлений показывают образование фазы поликристаллического гексагонального графита в облученном при температурах  $200 < T_{\text{обл}} < 500^\circ\text{C}$  алмазе. Значения слоевых сопротивлений при увеличении температуры измерения показали наличие полупроводникового механизма проводимости в модифицированных при температурах  $T_{\text{обл}} < 200^\circ\text{C}$  алмазах. Термическую обработку облученного при  $T_{\text{обл}} = 30^\circ\text{C}$  алмаза можно рассматривать как процесс перехода от разупорядоченного  $sp^2$ -гибридизированного углерода в гексагональную фазу графита с характерной для облучения ионами аргона энергией активации 0.23 эВ.

В случае ионов инертных газов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния и дифракции отраженных быстрых электронов при  $T_{\text{обл}}$  выше  $500^\circ\text{C}$  образуется модифицированный слой с нанографитовой структурой, в случае ионов углерода происходит рост и рекристаллизация фазы алмаза с тонким,  $\sim 1$  нм, графитоподобным слоем на поверхности, в случае ионов азота графитовый слой наблюдается вплоть до  $720^\circ\text{C}$ . 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.

Полученные результаты показывают, что для создания графитизированных слоев в алмазе ионное облучение следует проводить при температурах образцов в интервале от 200 до 500°C. Высокодозное облучение ионами углерода при температуре ~650°C может использоваться для роста алмаза.

#### 4. ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ВЫСОКОДОЗНОМ ОБЛУЧЕНИИ

Известно, что радиационное воздействие на физические свойства углеграфитовых материалов сильно зависит от температуры облучения [51,52,101]. Воздействие облучения нейтронами приводит к существенным размерным изменениям в ядерных графитах и УУКМ [51]. Высокодозное ( $>10^{18}$  см<sup>-2</sup>) облучение углеродных волокон на основе ПАН ионами с энергиями порядка десятков кэВ приводят к развитию нано- и микрогеометрии волокна и изменению структуры [6,9,66]. На поверхности углеродных волокон при достаточно больших дозах облучения наблюдается процесс аморфизации. Увеличение температуры  $T$  облучения может приводить к эффектам рекристаллизации модифицируемого слоя и образованию разных типов рельефа поверхности, например, гофрированию волокна [6]. Аморфизация поверхности волокна, также как и других углеграфитовых материалов, наблюдается при температурах облучения, меньших температуры  $T_a$  (150–200°C, в зависимости от сорта и энергии иона) динамического отжига радиационных нарушений [59]. При температурах облучения  $T > T_a$  происходит рекристаллизация облучаемой поверхности, сопровождающаяся, в случае облучения углеродных волокон на основе ПАН, образованием системы регулярных гофров. Энергетическая зависимость коэффициента  $Y$  физического распыления при данных условиях имеет широкий максимум [91], тогда как доза облучения в числе СНА при высоких флуенсах пропорциональна энергии ионов [113].

В работе ионно-индуцированную топографию поверхности в виде гофрирования волокна получали, как на жгутах углеродного волокна марок ВМН-4 и «Кулон», так и на однонаправленном (1D) углеродном композите КУП-ВМ, армированном волокнами ВМН-4. Визуально поверхность

композита КУП-ВМ представляет собой совокупность параллельно уложенных волокон, прослоенных матричным материалом. Такая геометрия давала расширенные возможности, как при ионном облучении, так и при последующем анализе образцов. Изложенные в главе материалы были опубликованы в работах [А4,А5,А8,А9,А10,А11,А12,А15,А16,А17,А19].

#### **4.1 Гофрирование ионами инертных газов**

Проведенный анализ поверхности углеродных волокон при помощи растровой электронной микроскопии показывает, что начиная с температуры облучения  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  (т.е. с температуры  $T_a$  динамического отжига дефектов [59]) наблюдается морфология волокна в виде перпендикулярных оси волокна, квазипериодических двугранных призматических структур - гофров [А4,А5,А8,А9,А11,А19]. Пример типичной морфологии гофрированного углеродного волокна приведен на Рисунке 4.1. при модификации ионами аргона с энергией 20 кэВ углеродного волокна ВМН-4 в составе композита УУКМ КУП-ВМ [А9]. Изменение энергии ионов и температуры облучения волокна оказывает влияние на геометрию субмикронной гофрированной структуры (вплоть до её полного исчезновения), наблюдаемое, как при помощи микроскопических исследований на РЭМ, так и на температурных зависимостях геометрических параметров гофрированной структуры, полученных методом ЛГФ. Из полученных с помощью РЭМ изображений также была проведена оценка периодичности структуры  $L$ . При обсуждении результатов учитывали, что угол падения ионов изменяется от  $0$  для вершинной образующей цилиндрической поверхности волокна до  $90^{\circ}$  для периферийной части волокна. На Рисунке 4.2 приведена схема облучения цилиндрической поверхности волокна.

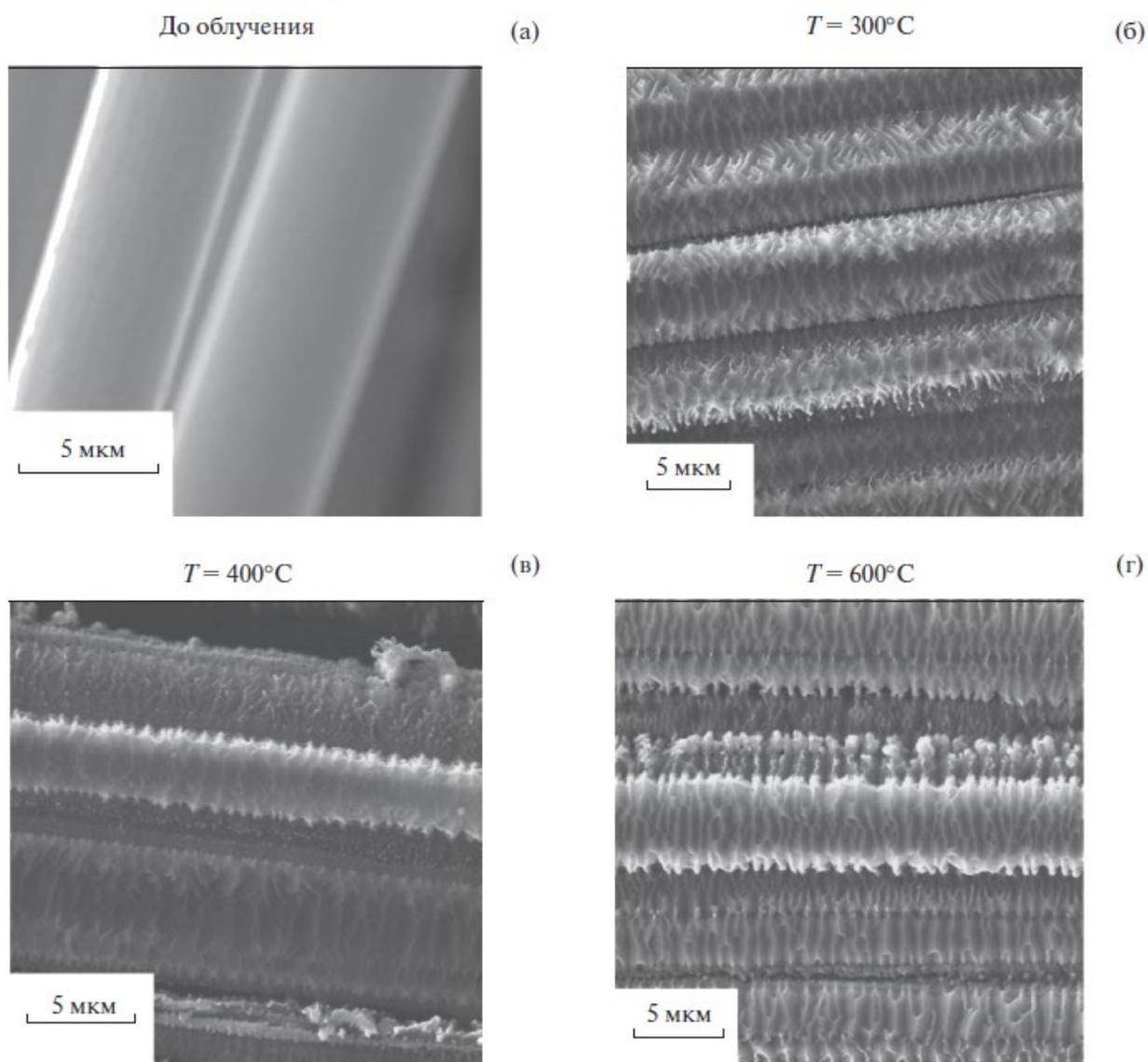


Рисунок 4.1 Изменение рельефа углеродного волокна с составе композита КУП-ВМ до (а) и после высокодозной модификации ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 20 кэВ при температурах облучения 300 (б), 400 (в) и 600°C (г) [A9].

Сплошная линия – профиль сечения волокна, она же показывает уменьшение глубины радиационных нарушений  $R_d = R_{d0} \cos\theta$  от вершинной части волокна, облучаемой при  $\theta = 0$  на глубину  $R_{d0}$ , к периферийной части волокна, облучаемой под углом  $\theta \leq 90^\circ$ . Пунктир – стационарный профиль первичных радиационных нарушений в числе СНА.

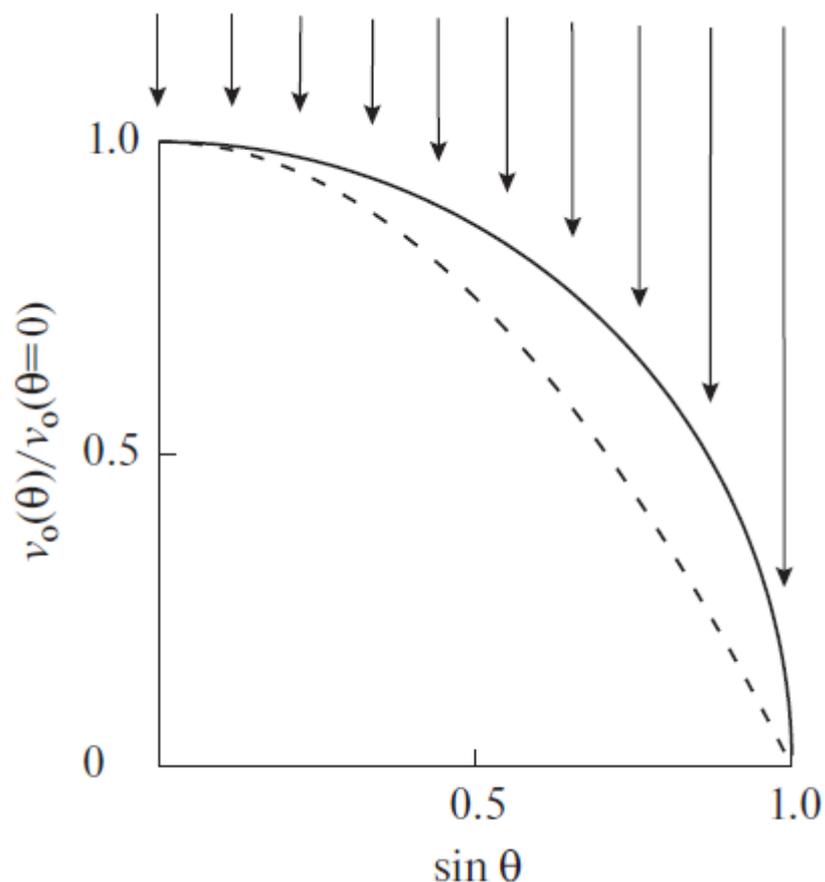


Рисунок 4.2 Схема облучения цилиндрической поверхности волокна. Пунктир – стационарный профиль первичных радиационных нарушений в числе СНА, рассчитанный для аппроксимации угловой зависимости коэффициента распыления функцией  $Y \sim \cos^{-2}\theta$  согласно [6].

Учет цилиндрической поверхности волокна позволяет рассматривать три участка поверхности волокна, где будут сильно различаться как коэффициент распыления  $Y$  так и глубина радиационных нарушений  $R_d$ . Для этих участков было произведено исследование периодичности  $L$  гофрированной структуры. Первый участок определения периода структуры  $L_0$  поверхности волокна исследовался по образующей цилиндрической поверхности волокна при угле падения ионов  $\theta \approx 0$ . Два других участка измерения периодичности структуры  $L_{30}$  и  $L_{90}$  были определены при углах падения ионов  $\theta \approx 30^\circ$  и  $90^\circ$ , соответственно. Вследствие квазипериодичности гофрированной структуры наблюдался сильный разброс

значений для  $L_0$ ,  $L_{30}$  и  $L_{90}$  [A9]. Тем не менее, для всех исследованных случаев были отмечены тенденции к уменьшению периода структуры от температуры облучения. На Рисунке 4.3. приведены измерения периодичности структуры  $L_0$  для случаев облучения ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  с энергиями 20 и 30 кэВ при температурах облучения от  $\sim 200$  до  $600^\circ\text{C}$ . При одинаковых условиях облучения ионами инертных газов периоды структуры  $L_0 > L_{30} > L_{90}$ . Данные тенденции изменения периодичности структуры имеют корреляцию с изменением  $R_d$  и пропорциональной ей дозой облучения в числе СНА (уменьшение глубины дефектообразования  $R_d$  и СНА приводит к снижению значений  $L$  гофров). Эта же тенденция происходит при уменьшении энергии налетающих частиц, сильнее проявляющуюся для периодов  $L_{90}$  при скользящих углах падения ионов. При увеличении  $\theta$  глубина  $R_d$  становится пропорциональна  $\cos\theta$ , а число СНА пропорционально  $\cos^m\theta$ , где  $m \approx 2$  [6].

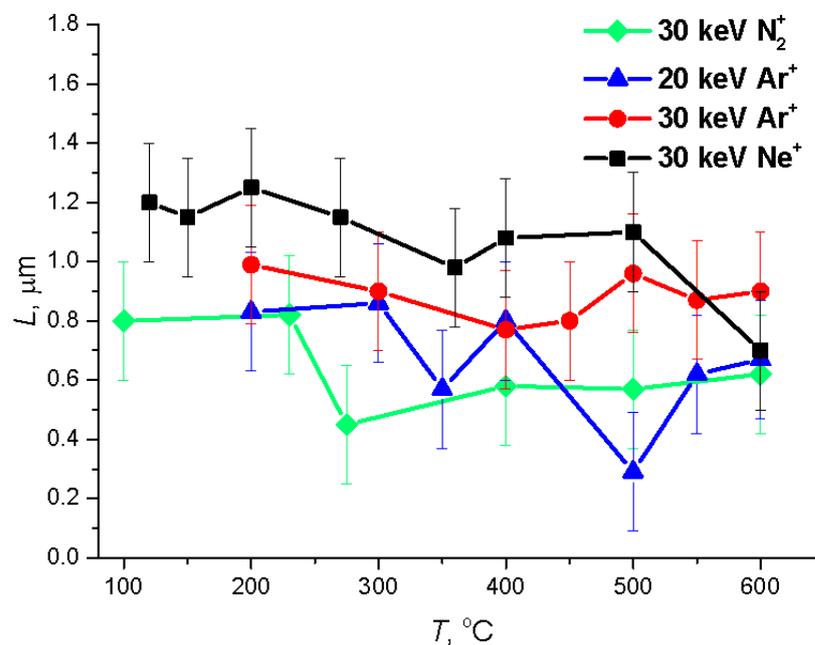


Рисунок 4.3 Периоды гофрированной структуры в вершинной части волокна  $L_0$  от температуры облучения [A16].

Увеличение температуры облучения приводит к изменению угла наклона граней гофров. Для сравнения температурных зависимостей угла наклона гофрированной структуры были выбраны критические углы падения ионов на поверхность волокна при  $\theta \approx 0$  и  $90^\circ$ . Для области, где угол падения ионов на поверхность волокна составлял  $\theta \approx 90^\circ$ , углы наклона граней гофрированной поверхности находили из картин РЭМ. Определение углов наклона гофрированной поверхности для  $\theta \approx 0$  проводилось при помощи ЛГФ. Гофрированная структура в рефлектограммах ЛГФ проявляется в виде симметричных относительно угла падения лазерного луча по нормали к поверхности  $\beta = 0$  максимумах распределений отраженного света  $f(\beta_1)$ ,  $f(\beta_2)$  при  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , соответственно. Сигнал от исходной (ровной) поверхности при этом также фиксируется при  $\beta = 0$ . Тем самым, полученные значения интенсивности отраженного света можно представить в виде доли гофрированной структуры  $L_{\text{гоф}}/L$ , отношением максимумов распределений  $f(\beta_1)$  и  $f(\beta_2)$  при  $\beta_1$  и  $\beta_2$  к максимуму при  $\beta = 0$ :

$$L_{\text{гоф}}/L = f_{\text{гоф}}/[f_0 + f_{\text{гоф}}], \quad (3.2)$$

$$\text{где } f_{\text{гоф}} = [f(\beta_1) + f(\beta_2)]/2$$

Зависимости геометрических параметров гофрированной структуры (углов наклона и доли гофров) от температуры облучения приведены на Рисунке 4.4, 4.5 [А8,А9]. Данные при  $\theta \approx 0$  показывают минимум гофрообразования при увеличении температуры облучения в интервале  $350 < T_{\text{обл}} < 500^\circ\text{C}$  для облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 30 кэВ. Уменьшение энергии ионов  $\text{Ar}^+$  приводит к ещё большему уменьшению параметров, так что в интервале температур облучения  $350 < T_{\text{обл}} < 500^\circ\text{C}$  субмикронного гофрирования не наблюдается. Измеренные углы наклона структуры при  $\theta \approx 90^\circ$  показывают отсутствие температурных зависимостей, при этом максимальные углы наклона граней гофрированной структуры близки к значениям измеренным для угла падения ионов  $\theta \approx 0$  и равны  $\sim 50^\circ$  (Рисунок 4.4).

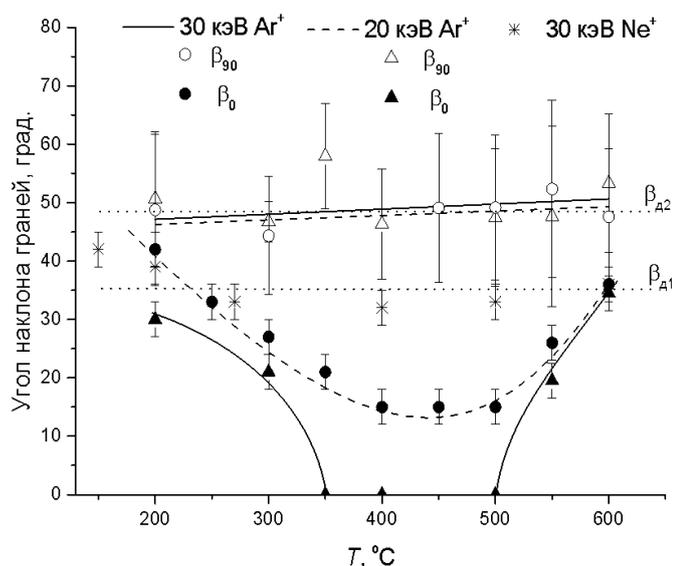


Рисунок 4.4. Температурные зависимости угла наклона граней  $\beta$  гофров для  $\beta_0$  и  $\beta_{90}$  при  $\theta \approx 0$  и  $\theta \approx 90^\circ$ , соответственно [А8,А9]

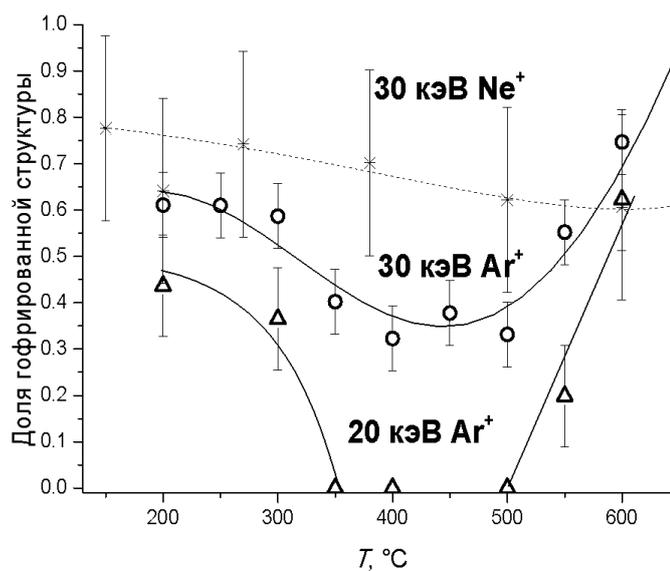


Рисунок 4.5. Температурные зависимости относительной доли гофрированной структуры при облучении ионами инертных газов из данных ЛГФ [А8,А9]

В работах [51,52,101] показано, что температура оказывает сильное влияние на формоизменение в ядерных графитах и УУКМ при нейтронном облучении, в том числе на пластические процессы в них. Можно предположить, что для облучения углеродных волокон ионно-

индуцированные процессы при гофрировании связаны с ними. Радиационная генерация пар Френкеля в графитовых кристаллитах приводит к усадке в базисной плоскости и распуханию в направлении оси  $c$  [52]. Ионное облучение модифицирует тонкий нанометровый поверхностный слой. В результате в поверхностном слое возникают механические напряжения, которые могли бы привести к отслоению, если бы не аккомодирующие механические напряжения пластические процессы. Для графита важным видом пластической деформации является двойникование. Характерные углы двойникования в графите отмечены на Рисунке 4.4 как  $\beta_{д1}$  и  $\beta_{д2}$ . Эти углы близки к максимальным углам наклона гофрированной структуры как при  $\theta \approx 0$ , так и при  $\theta \approx 90^\circ$ . В работе [126] показано, что скорость формоизменения графита (отношение размера углеродного материала к флуенсу нейтронного облучения) имеет экстремальную зависимость с минимумом при  $450^\circ\text{C}$ , что проявляет схожесть с минимумом геометрических параметров гофрированной структуры волокна ионами инертных газов при  $\theta \approx 0$ . Уменьшение значений геометрических параметров гофрированной структуры при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  для энергией 30 и 20 кэВ может быть связано с конкуренцией процессов ионно-индуцированного гофрообразования и процессами эрозии при облучении. Уменьшение дозы облучения в числе США, и соответственно, числа вносимых нарушений при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 20 кэВ при близких со случаем облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 30 кэВ значениях коэффициента распыления при  $\theta \approx 0$ , приводит к более интенсивному сглаживанию поверхности. Участки поверхности волокна, облученные при падении ионов на углы  $\theta \approx 30^\circ$  и  $\theta \approx 90^\circ$  (несмотря на возрастание коэффициента распыления с углом падения ионов) не проявляют сильных зависимостей от температуры облучения, что можно наблюдать на изображениях РЭМ (Рисунок 4.1.). Объяснением этому может служить, что сглаживание поверхности согласно теории эрозии в полной мере

справедливо только для падения ионов на шероховатую поверхность по нормали к поверхности [90, 127]. При падении ионов на поверхность с углом выше некоего критического значения  $\theta_c$  при эрозии поверхности наблюдается нестабильность рельефа с образованием структур в виде рипплов [99, 127], в том числе параллельных плоскости падения ионов [128,129].

Структурные исследования модифицированных ионами инертных газов поверхностей углеродного волокна проводили методом КРС (Рисунок 4.6.) [А4,А8]. Для температур облучения ниже  $T_a$  КРС показывает

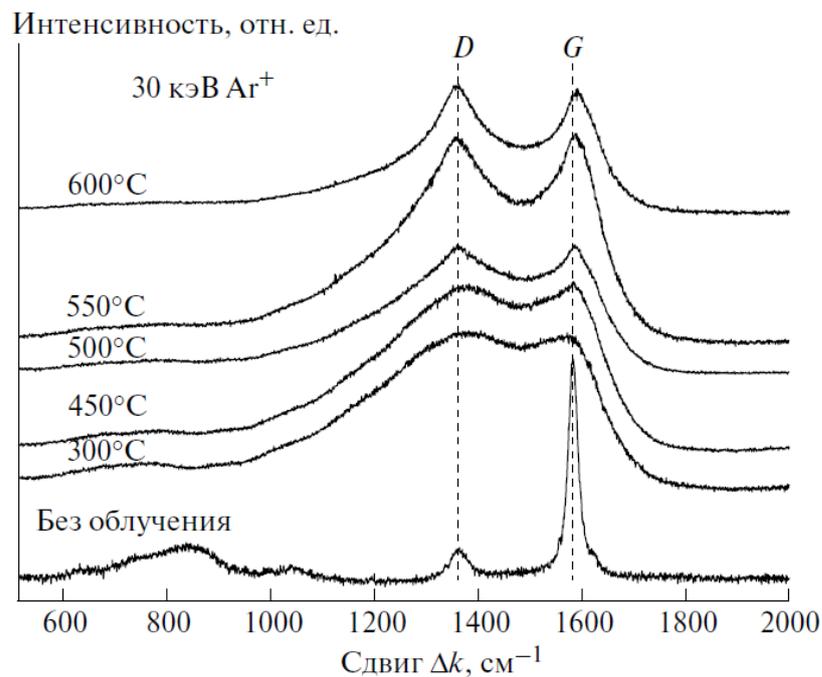


Рисунок 4.6. КР-спектры композита КУП-ВМ после облучения ионами  $Ar^+$  с энергией 30 кэВ [А8]

образование аморфного пика без разделения на D и G пики характерных для графитоподобных материалов [103]. Увеличение температуры (температура облучения выше  $T_a$ ) облучения приводит к появлению в спектрах D и G пиков с уменьшением доли аморфной составляющей при  $\Delta k \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  [130] при аппроксимации спектров. С ростом температуры аморфная фаза уменьшается и наблюдается смещение пика G до значений  $\Delta k \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ , что

говорит об образовании нанокристаллического графита в модифицированном слое.

Установленные закономерности при облучении углеродного волокна из ПАН ионами инертных газов позволяют сформулировать технологические рекомендации для модификации поверхности высокомодульного углеродного волокна. Была рассмотрена возможность получения гофрированной поверхности на высокопроизводительных плазменных ускорителях с анодным слоем (УАС) и проведен эксперимент по облучению ленты углеродного волокна «Кулон» на основе ПАН-волокна ионами  $\text{He}^+$  со средней энергией  $\langle E \rangle \sim 3$  кэВ. РЭМ показала формирование на поверхности волокна гофрированной микроструктуры [А12, П1].

#### **4.2. Гофрирование ионами азота**

При нормальном падении ионов азота, относительно оси волокон, гофрированная поверхность углеродных волокон марки ВМН-4, как и для ионов инертных газов, представляется в виде квазипериодических двугранных призматических структур - гофров. В качестве примера на Рисунке 4.7. приведены РЭМ-изображения волокон композита КУП-ВМ (армированного волокнами КУП-ВМ) после облучения ионами азота с энергией 30 кэВ при различных температурах [А10, А16, А17]. Сравнение с данными, полученными при облучении ионами инертных газов показывает, что тип иона кардинально влияет на морфологию волокна. Это следует из сравнения как РЭМ-изображений, так и температурных зависимостей параметров гофрированной структуры. Температурные зависимости углов наклона и доли гофрированной структуры приведены на Рисунке 4.8 и 4.9. В отличие от данных, полученных при облучении ионами инертных газов, при облучении ионами азота углы наклона субмикронной гофрированной структуры, как и ее доля, начиная с  $T \sim 275^\circ\text{C}$  от температуры облучаемого композита практически не зависят.

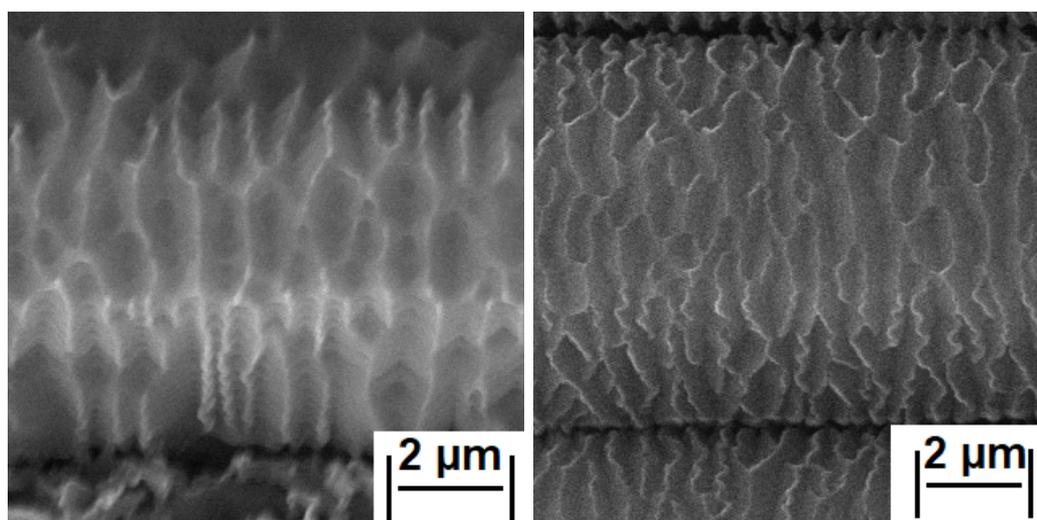


Рисунок 4.7. РЭМ изображения волокон ВМН-4 композита КУП-ВМ облучения ионами азота энергией 30 кэВ при температуре  $T = 230$  (слева) и  $600$  °С (справа) [A17]

Величина углов наклона составляет  $30^{\circ}$ – $35^{\circ}$  и  $40^{\circ}$ – $45^{\circ}$  при энергии ионов азота 15 и 30 кэВ соответственно (Рисунок 4.8). Найденные углы наклона близки к максимальным углам наклона гофров, образующихся при ионном облучении ионами аргона. Однако, в отличие от облучения ионами азота, на зависимости  $\beta(T)$  для ионов аргона, как и ионов неона [A8], наблюдается минимум при  $400$ – $450^{\circ}\text{C}$ , более глубокий для ионов аргона с энергией 20 кэВ. При облучении ионами азота температурные зависимости углов наклона гофрированной структуры, как в вершинной части волокна, так и на периферии, близки. Доля гофрированной структуры при облучении ионами азота в интервале температур  $270$ – $600^{\circ}\text{C}$  (Рисунок 4.9) от температуры облучаемого композита практически не зависит, в отличие от случая облучения ионами инертных газов, когда доля гофрированной поверхности минимальна при  $400$ – $450^{\circ}\text{C}$ , тем не менее как и в для углов значения доли гофрированной поверхности при облучении с энергией 15 кэВ уменьшается. Пространственный период чередования гофров слабо уменьшается с температурой, составляя сотни нанометров, как для ионов азота, так и ионов инертных газов [A10,A16].

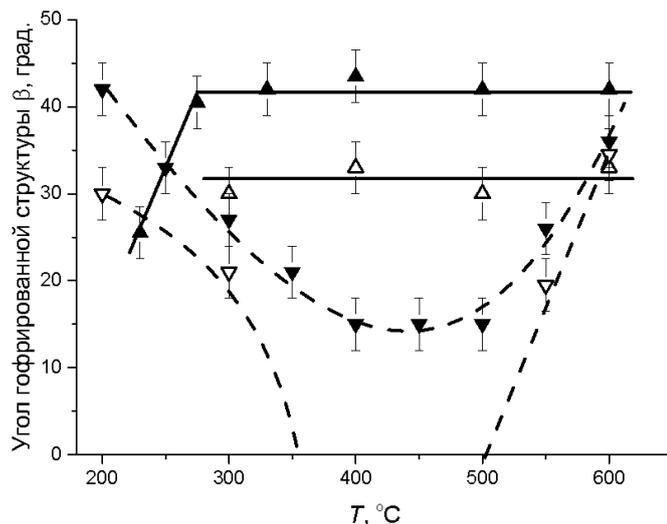


Рисунок 4.8. Температурные зависимости углов наклона  $\beta$  гофрированной структуры при облучении ионами  $N_2^+$  с энергией 30 (▲) и 15 (△) кэВ углеродного волокна композита КУП-ВМ. Данные для облучения ионами  $Ar^+$  с энергией 30 (▼) и 20 (▽) кэВ приведены для сравнения [A17]

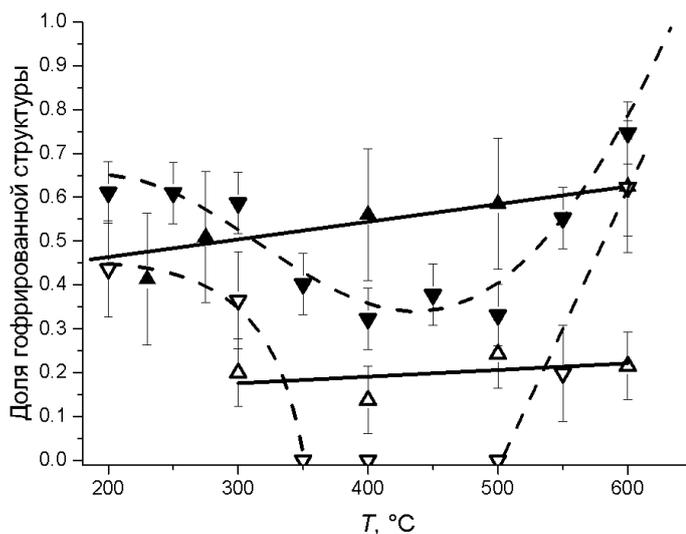


Рисунок 4.9. Температурные зависимости доли гофрированной структуры при облучении ионами  $N_2^+$  с энергией 30 (▲) и 15 (△) кэВ углеродного волокна композита КУП-ВМ. Данные для облучения ионами  $Ar^+$  с энергией 30 (▼) и 20 (▽) кэВ приведены для сравнения [A17]

На Рисунке 4.10 приведен пик  $N1s$  в РФЭ-спектре для композита КУП-ВМ после облучения при температуре  $230^\circ C$ , приходящейся на переходный

интервал температур 150–275°C, в котором наблюдается появление и рост доли гофрированной структуры. РФЭ-спектр показывает трехпиковую структуру, характерную для многих процессов синтеза нитрида углерода [131]. Пики выше 400 эВ объясняют в таких спектрах связью атомов азота с  $sp^2$ -гибридизированным углеродом, а ниже 399 эВ – с  $sp^3$ -углеродом. Исследования в [132] парамагнитных дефектов в поликристаллическом графите, облученном ионами азота с такой же энергией при переходной температуре (130°C), показали аналогичную картину связей. При повышенных температурах наблюдались только графитоподобные парамагнитные дефекты.

Структурные исследования проводили также с помощью КРС. На Рисунке 4.11. приведены спектры КРС композита КУП-ВМ после облучения при температурах 400 и 600°C. Сравнение КР-спектров гофрированных волокон показывает разницу в степени упорядочения структуры в результате облучения ионами азота и инертных газов в исследованном диапазоне температур облучения. В случае ионов инертных газов с ростом температуры облучения в КР-спектрах прослеживается уменьшение доли аморфной составляющей со все более четким разделением *G*- и *D*-полос. При облучении ионами азота интервале температур  $230 < T < 600^\circ\text{C}$ , КР-спектры практически не изменяются с увеличением температуры облучения [A17, A19], разделение *G*- и *D*-полос менее выраженное из-за значительного уширения полос, а доля аморфной составляющей значительно больше, чем в случае облучения ионами инертных газов (Рисунок 4.6.). Полученные закономерности связаны, как с процессами анизотропного формоизменения в графитах при радиационном воздействии, так и с особенностями динамического отжига дефектов, обусловленными образованием в модифицированном слое связей С–N различных фаз нитрида углерода [131-135] о чем свидетельствуют данные РФЭС, а также увеличение доли аморфной составляющей в модифицированном слое согласно данным КРС.

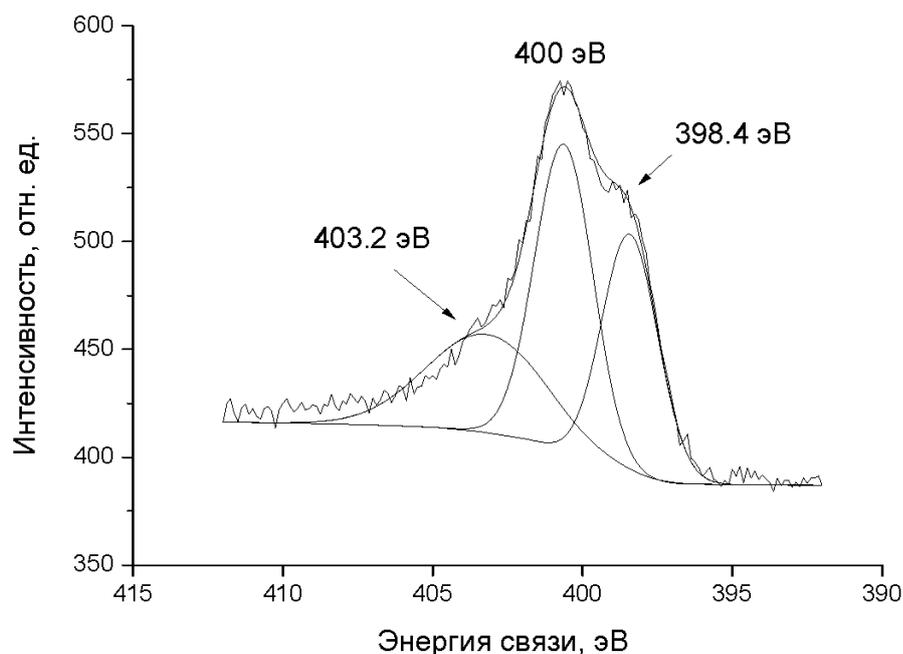


Рисунок 4.10. Спектр фотоэлектронов линии N1s после облучения углеродного волокна композита КУП-ВМ ионами  $N_2^+$  с энергией 30 кэВ при  $T = 230^\circ\text{C}$  [A17]

Основным фактором, вызывающим ионно-индуцированную пластическую деформацию поверхности в виде гофрированной структуры, является, наряду с температурой облучаемой мишени, уровень первичных радиационных нарушений, который для ионов  $Ar^+$  и  $N_2^+$  при энергии 30 кэВ составляет около 200 СНА. Сравнивая температурные зависимости углов и доли гофрирования ионами аргона и азота можно видеть, как сходство, так и их различие в исследованном интервале температур  $T_a < T < 600^\circ\text{C}$ . На границах интервала углы и доли гофрирования близки. При уменьшении уровня первичных радиационных нарушений при соответствующем уменьшении энергии ионов (как аргона, так и азота) доля гофрирования на границах этого интервала значительно уменьшается. Аналогичная тенденция наблюдается также для углов наклона гофрированной структуры.

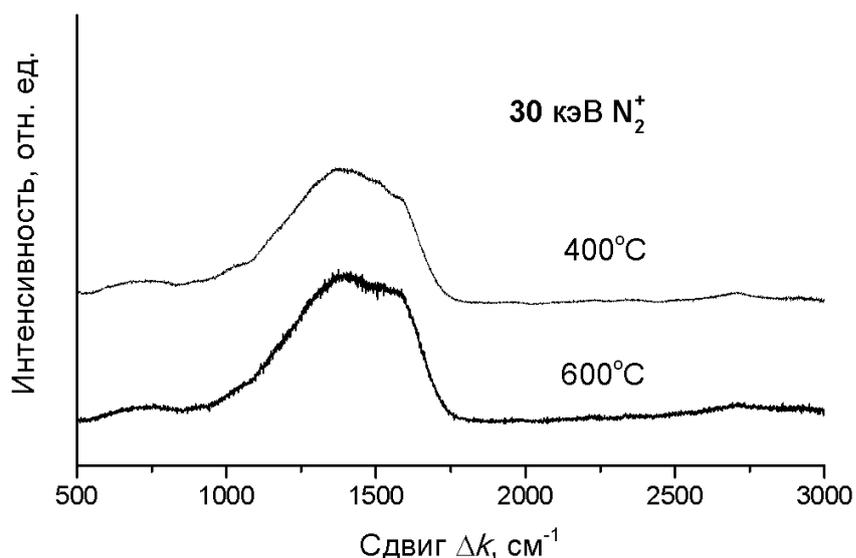


Рисунок 4.11 Спектры комбинационного рассеяния до (1) и после облучения композита КУП-ВМ ионами N<sub>2</sub><sup>+</sup> с энергией 30 кэВ при T=400 (2) и 600°C (3) [A17, A19].

Происходящий при повышенных температурах динамический отжиг радиационных нарушений может (как это следует из данных для ионов неона и аргона при температуре облучения 400–450°C) существенно уменьшить эффект ионно-индуцированной деформации, а при достаточно низком уровне первичных радиационных нарушений (как это происходит при облучении ионами аргона с энергией 20 кэВ) практически его устранить. Именно на этот интервал температур приходится минимум всех радиационных дефектов при нейтронном облучении графита [136]. Это приводит к экспериментально наблюдаемому минимуму размерных изменений при нейтронном облучении и температуре 400–500°C [126]. Динамический отжиг при высокодозном ионном облучении происходит в измененном поверхностном слое с динамически устанавливающимися элементным составом и структурой. Тот факт, что минимум параметров гофрированной структуры при облучении ионами инертных газов приходится на тот же интервал температур облучения 400–450°C, что и при нейтронном облучении, говорит о том, что динамический отжиг при облучении ионами инертных газов не сильно

отличается от динамического отжига при нейтронном облучении. Отсутствие характерной для графитов особенности при 400–500°C в случае облучения ионами азота может быть связано с формированием графитоподобной фазы нитрида углерода с иной, чем в графите, кинетикой динамического отжига радиационных дефектов.

#### **4.3. Эволюция гофрирования с увеличением флуенса облучения**

Анализ РЭМ-изображений показывает, что при уменьшении флуенса облучения изменяются не только геометрические параметры гофрированной структуры, такие как доля, углы наклона и период гофрированной структуры, но также и сам характер гофрирования [A15]. Облучение с меньшими флуенсами, как за счет уменьшения времени облучения, Рисунок 4.12а, так и за счет уменьшения плотности ионного тока на периферии зоны облучения, Рисунок 4.12б, ведет к сегментированию гофрированной структуры, гофры перестают располагаться перпендикулярно оси волокна, призматические элементы уменьшаются до нанометровых размеров. Сравнение РЭМ-изображений, приведенных на Рисунке 4.12, показывает сходство морфологии и размеров ионно-индуцированной структуры поверхности волокна, что позволяет проследить эволюцию гофрирования с изменением флуенса облучения путем исследования морфологии в ближней и дальней периферийной зоне облучения с экспоненциальным падением плотности ионного тока.

Изменение морфологии поверхности волокна ВМН-4 от эпицентра к периферии зоны облучения приведено на Рисунке 4.13. Видно, что центры зарождения гофрированной структуры в виде конических образований находятся на параллельных оси волокна наноразмерных ребрах, образующихся при получении волокна. С увеличением флуенса облучения конические центры роста соединяются, образуя ребра перпендикулярные

следам механической обработки. В свою очередь ребра между коническими центрами роста уменьшаются в размерах.

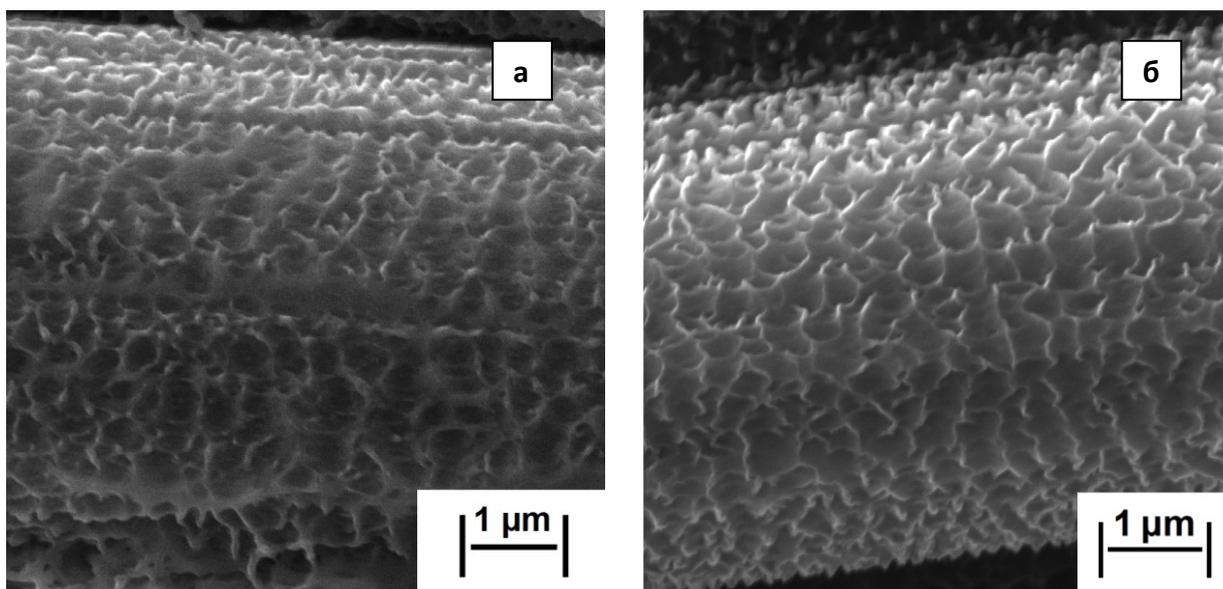


Рисунок 4.12. РЭМ-изображение волокна ВМН-4 композита КУП-ВМ в эпицентре облучения ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ с флуенсом  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (а) и на периферии зоны облучения волокна ВМН-4 ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ с флуенсом  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (б) [A15]

При флуенсе облучения  $> 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  конические элементы мигрируют и соединяются, преобразуясь в гофры посредством роста перпендикулярных оси волокна ребер, достигающих субмикронных размеров. Дальнейшее увеличение флуенса приводит к замещению продольных следов механического воздействия и конических элементов гофрами с наклонными гранями, а также меньшему сегментированию и увеличению размера гофров с их преобразованием в последовательность единичных, поперечных волокну периодических элементов. Этот процесс приводит к механическим деформациям вместе с релаксацией в виде пластической деформации высокотекстурированной оболочки углеродного волокна. При высоких радиационных флуенсах пороговый уровень радиационного повреждения характерен для ионно-индуцированного гофрирования, обусловленного

пластической деформацией двойникования. Это подтверждается и описанной выше эволюцией морфологии углеродных волокон. Предшествующая

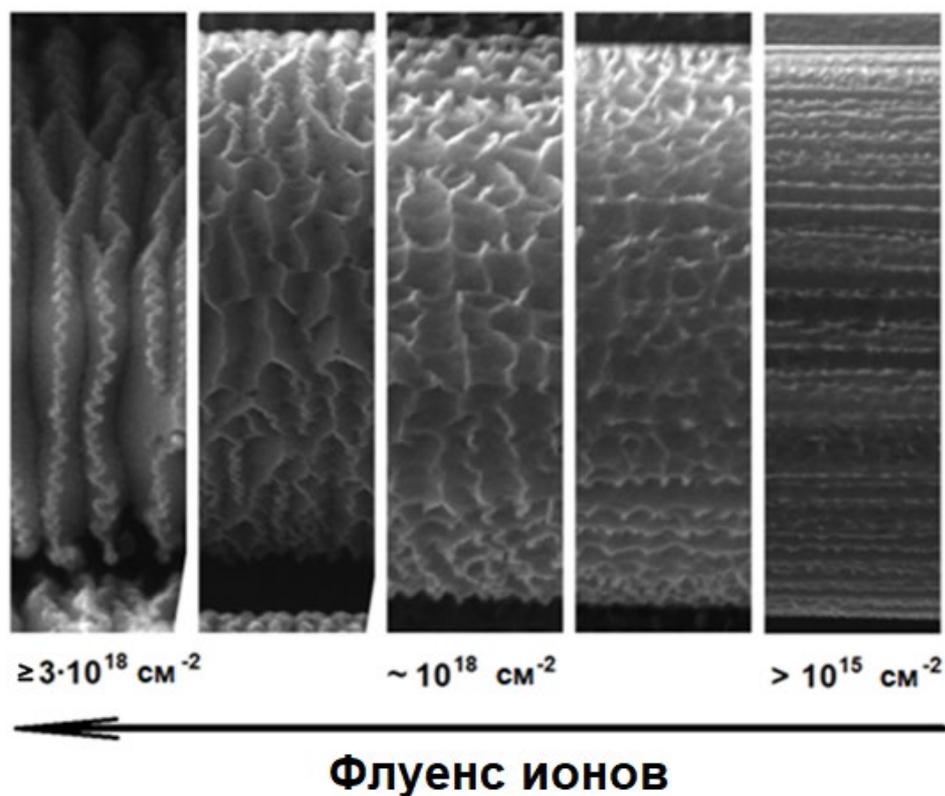


Рисунок 4.13. Эволюция гофрирования поверхности углеродного волокна от флуенса облучения [A15].

гофрированию гребнеобразная структура с гребнями, перпендикулярными оси волокна, возникает только при относительно высоких флуенсах  $> 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

Деформация в виде образования наноразмерных следов параллельно осям волокон и конических структур в отличие от перпендикулярного оси волокна гофрирования наблюдается при низких радиационных флуенсах. Можно предположить, что это связано с доминированием наноструктурной фракции в этой части поверхности углеродных волокон при относительно низком содержании микрокристаллитов, облучение которых вызвало гофрирование. Аналогичный эффект наблюдался при облучении мозаичного

высокоориентированного пиролитического графита [137], где при более низких уровнях радиационных нарушений на границе микрокристаллитов в виде замкнутых многогранников формировался наноразмерный рельеф.

Ещё одним фактором подтверждающим факт связи появления продольных наноразмерных следов и гофрирования был найден в случае облучения волокна при температурах  $T < T_a$ . При таких температурах образования гофрированной структуры не происходит, тем не менее на периферии волокна при высоких флуенсах облучения ( $\sim 10^{19}$  см<sup>-2</sup>) в результате наклонного падения наблюдается развитие волнообразных структур - рипплов [96, 97, 99, 127] без образования наноразмерных гребней по оси волокна. Из этого следует, что как образование наноразмерных гребней, так и гофрирование развиваются исключительно при рекристаллизации облучаемого слоя, тогда как для риппл-структур характерно образование на аморфных поверхностях.

#### **Выводы по главе 4**

Экспериментально исследованы закономерности ионно-индуцированного гофрирования поверхности углеродных волокон ВМН-4, Кулон при высоких флуенсах ( $\varphi t \sim 6 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>) облучения ионами аргона, неона гелия и азота с энергией 15 и 30 кэВ в интервале температур от 30 до 600°С. Гофрированная структура проявляется на поверхности углеродных волокон при температуре 200°С, соответствующей температуре  $T_a$  динамического отжига радиационных дефектов в графитоподобных углеродных материалах.

Период следования гофров составляет сотни нанометров, слабо зависит от температуры облучаемого волокна и уменьшается при уменьшении уровня радиационных нарушений в числе СНА с уменьшением энергии ионов или при увеличении их угла падения. Температура облучаемого волокна оказывает сильное влияние на геометрию и долю гофров в вершинной части

цилиндрической поверхности волокна, облучаемой при нормальном падении ионов. В частности, при энергии ионов 20 кэВ в интервале температур 350–500°С вершинная часть волокна близка к исходной необлученной поверхности.

Подавление формирования гофрированной структуры волокна при облучении ионами аргона с энергией 20 кэВ по сравнению с облучением ионами с энергией 30 кэВ согласуется с механизмом ионно-индуцированного гофрообразования, учитывающим пластические процессы релаксации механических напряжений и физического распыления.

Гофрирование при облучении ионами азота существенно отличается от облучения ионами инертных газов. При облучении ионами азота углы наклона и доля гофрированной структуры от температуры облучаемого волокна практически не зависят. Уменьшение энергии ионов от 30 до 15 кэВ приводит к уменьшению угла наклона гофрированной структуры и доли гофрированной поверхности.

Отличие температурных зависимостей углов наклона гофров и их доли на поверхности волокна от аналогичных зависимостей, полученных при облучении ионами инертных газов, связано с особенностями динамического отжига радиационных нарушений в оболочке волокна из-за химической активности азота, с образованием связей С–N и большей долей аморфной составляющей.

Ионное облучение при флуенсах  $\leq 1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> приводит к образованию наноразмерных гребневидных структур с коническими элементами параллельно осям волокон. Увеличение флуенса приводит к переходу от продольной наноструктуры к субмикронной структуре с поперечными осями волокна гофрами.

Выявленное отсутствие температурных зависимостей гофрирования волокна для ионов азота в сравнении с облучением ионами инертных газов, позволяет рассматривать облучение ионами азота как приоритетный метод субмикронного гофрирования высокомодульных углеродных волокон из ПАН.

## 5. ИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ СТЕКЛОУГЛЕРОДОВ

В главе 5 описаны результаты воздействия высокодозного ионного облучения на структуру низкотемпературного и высокотемпературного стеклоуглерода, СУ-1300 и СУ-2500, соответственно. Облучение стеклоуглеродов ионами с энергией порядка десятка кэВ в зависимости от температуры облучения приводит к развитию поверхности. Важным отличием от морфологии описанной в главе 4 для углеродных волокон является то, что получаемая ионно-индуцированная морфология по размерам составляет приблизительно сотни нанометров. Другим немаловажным фактором при облучении является то, что при температурном облучении структура стеклоуглерода, как и в случае с алмазом отжигается при повышенных температурах. Материалы, изложенные в главе, были опубликованы в работах [А14,А18]

### 5.1 Анализ данных ионно-электронной эмиссии

Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$ , измеренные для СУ-1300 и СУ-2500 в интервале температур 60–600°C, приведены на Рисунке 5.1 [А18]. Видно, что они имеют сложный характер и содержат как участки монотонного изменения  $\gamma$ , так и участки скачкообразного увеличения и уменьшения  $\gamma$ . В работах [80, 114] установлено, что на зависимости вторичной ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  можно выделить три интервала температуры облучения. Как для низкотемпературного, так и для высокотемпературного, температура динамического отжига дефектов  $T_a \approx 140$  °С.

Тенденции изменения  $\gamma$  от температуры облучения для высокотемпературного и низкотемпературного стеклоуглерода схожи, однако абсолютные значения коэффициента выше для низкотемпературного стеклоуглерода. На кривой  $\gamma(T)$  при  $T_a < T_{обл} < 250$ °С наблюдается

промежуточный максимум, после его прохождения с ростом температуры происходит монотонный рост коэффициента вторичной ионно-электронной эмиссии (Рисунок 5.1.). Основываясь на результатах измерения  $\gamma(T)$ , были выбраны интервалы температур с немонотонными изменениями коэффициента вторичной ионно-электронной эмиссии для последующего исследования структуры и морфологии модифицированного стеклоуглерода:  $T < T_a$ ,  $T_a \leq T \leq 250^\circ\text{C}$  и  $250 < T \leq 600^\circ\text{C}$ .

Следует отметить, что в работе [138] при облучении высокотемпературного стеклоуглерода ионами углерода с энергией 50 кэВ и последующем анализе облученных образцов с помощью спектроскопии КРС также были выделены температурные интервалы со значениями температур облучения близкими к найденным по зависимости  $\gamma(T)$ , отражавшие значительное изменение структуры модифицированных слоев. Результаты работы [138] связывались процессами динамического отжига дефектов и ионно-стимулированной диффузии. При температуре облучения  $T=30^\circ\text{C}$  в результате внесения дефектов происходила аморфизация стеклоуглерода. При температурах облучения  $30 < T_{\text{обл}} < 300^\circ\text{C}$  миграция междоузлий подавляет аморфизацию в модифицированном слое и приводит к рекристаллизации в графитоподобную фазу. С ростом температуры в модифицируемом слое растет подвижность вакансий, так что при температурах облучения выше  $500^\circ\text{C}$  исходная наноструктура стеклоуглерода сохраняется. Облучение стеклоуглеродов ионами инертных газов и азота также приводит к аморфизации модифицированного слоя [59, 80, 114]. Результаты работы [138] позволяют интерпретировать динамический отжиг искусственных графитов и стеклоуглерода, в том числе и для облучения стеклоуглеродов ионами инертных газов при температурах выше температуры динамического отжига дефектов.

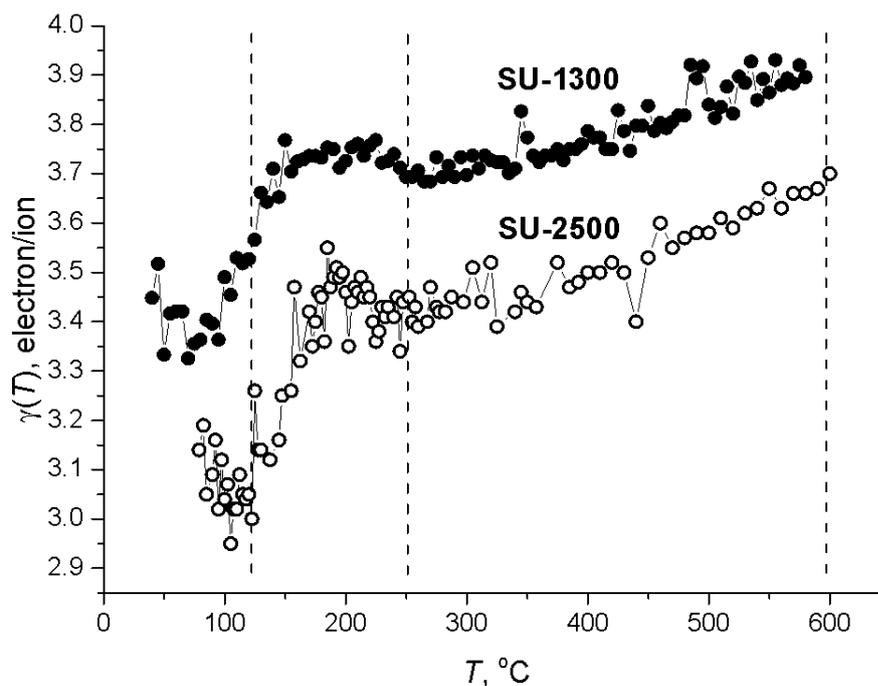


Рисунок 5.1. Зависимость коэффициента вторичной ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  от температуры стеклоглеродов СУ-1300 и СУ-2500 при облучении ионами  $Ar^+$  с энергией 30 кэВ [A14]

## 5.2 Электронная микроскопия облученных стеклоглеродов

Облучение ионами аргона с энергией 30 кэВ и флуенсами порядка  $\sim 10^{18}$   $cm^{-2}$ , значительно влияет на рельеф поверхности как высокотемпературных, так и низкотемпературных стеклоглеродов [A18]. На Рисунке 5.2. приведены картины РЭМ необлученных и облученных стеклоглеродов СУ-1300 и СУ-2500 [A14, A18]. Для необлученных стеклоглеродов наблюдается шероховатая поверхность с морфологическими элементами линзовидной формы диаметром 0.05-0.1 мкм (Рисунок 5.2.а), что отвечает наноглобулярной структуре стеклоглеродов [72, 139]. Модифицирование поверхности низкотемпературного и высокотемпературного стеклоглерода при температуре облучения ниже температуры динамического отжига дефектов приводит к формированию на поверхности субмикронных усадочных ямок с гладкими пологими стенками (Рисунок 5.2.б).

Характерный поперечный размер ямок около 0.5 мкм. При температуре облучения 140°C для двух типов стеклоуглеродов наблюдается разница в различию в морфологии модифицированной поверхности. Для низкотемпературного стеклоуглерода при температуре облучения  $T = 140$  °C, см. Рисунок 5.2.в, количество ямок травления приблизительно удваивается. На дне ямок наблюдается до 5-6 пор. Облучение в условиях динамического отжига радиационных повреждений при  $T=140$  °C для СУ-2500 и при  $T=250$  °C для СУ-1300 приводит к нескольким типам поверхностных морфологических элементов. Во всех случаях их можно охарактеризовать как сетчатую топографию из наноразмерных стенок, см. Рисунок 5.3 [A18].

Толщина наностенок колеблется от 0.05 до 0.1 мкм. На пересечении наностенок происходит формирование узловых структур. Сканирование пятна к периферии зоны облучения показывает, что размеры узлов увеличиваются, а общее количество наностенок уменьшается. Размеры ячеек, объединенных узлами, составляют от 0.1 до 0.3 мкм, как для низкотемпературных, так и для высокотемпературных стеклообразных углеводородов.

Факторами, влияющими на значительную эрозию поверхности стеклоуглеродов при увеличении температуры облучения, могут являться процессы физического распыления и радиационное-стимулированные размерные изменения происходящие в углеродных материалах [70]. При температуре облучения ниже температуры динамического отжига дефектов, образование ямок может объясняться физическим распылением [91]. С другой стороны физическое распыление в интервале  $140 < T \leq 250$ °C (т.е. в интервале появления наноразмерных стенок) фактически не изменяется, что

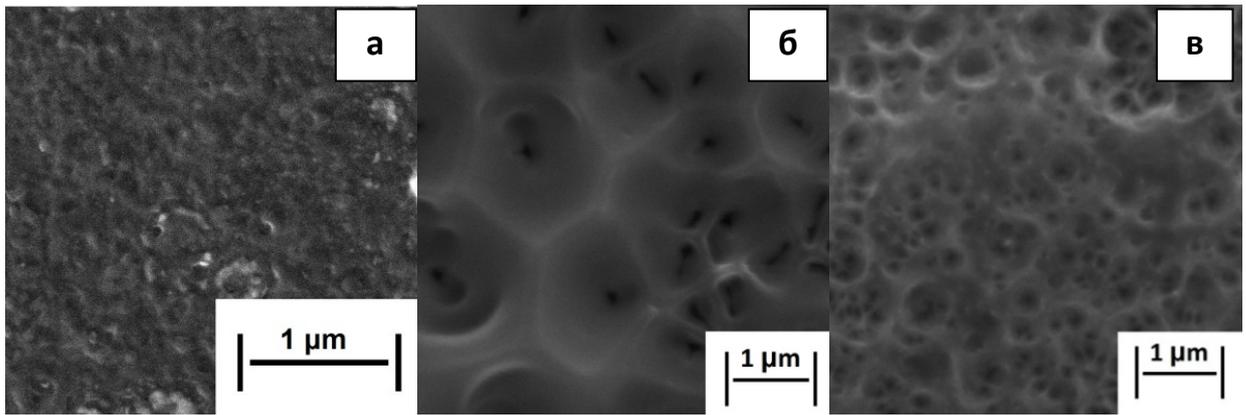


Рисунок 5.2. РЭМ изображение необлученного высокотемпературного стеклоуглерода СУ-2500 (а) и низкотемпературного стеклоуглерода СУ-1300 при модифицировании ионами аргона с энергией 30 кэВ с температурами  $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (б),  $T = 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (в)

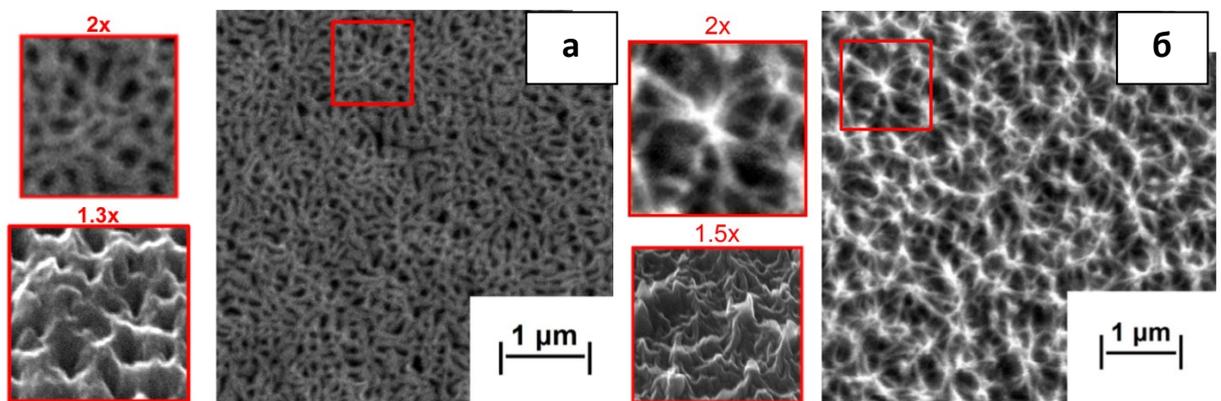


Рисунок 5.3. РЭМ-изображения морфологии поверхности низкотемпературного стеклоуглерода СУ-1300 при  $T > T_a$

для стеклоуглеродов доказывается измерениями коэффициента распыления при облучении ионами аргона с энергией 30 кэВ [140]. Типичным проявлением радиационно-стимулированных процессов формоизменения в стеклоуглеродах является усадка с увеличением плотности материала в приповерхностном слое при облучении [70,138]. Именно усадка может способствовать образованию пор на дне ионно-индуцированных ямок (Рисунок 5.2.б) при температуре облучения ниже температуры динамического отжига дефектов.

### 5.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света стеклоуглеродов

Для определения структурных особенностей ионно-индуцированного рельефа поверхности и необлученных стеклоуглеродов использовали спектроскопию КРС. КР-спектры необлученных стеклоуглеродов с различной температурой термообработки приведены на Рисунке 5.4 [A14]. Помимо характерных для углеродных материалов G и D пиков, для стеклоуглеродов с возрастанием температуры термообработки наблюдаются также интенсивные обертоны D пика в области смещений  $2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ . Проведенный в работах [141, 142] анализ КР-спектров вместе с исследованиями на просвечивающем электронном микроскопе, показал наличие корреляции между изменениями структуры стеклоуглеродов и КР-спектрами при увеличении температуры термообработки. В частности было показано, что увеличение температуры термообработки стеклоуглеродов ведет к увеличению отношения интенсивностей пиков D/G, приводящее, в свою очередь, к росту количества графеноподобных слоев в наноглобулярной структуре стеклоуглерода. Подобная картина наблюдается и на приведенных, на Рисунке 5.4 спектрах. Слабо выраженные обертоны малой интенсивности характерны для стеклоуглерода СУ-1300, тогда как для высокотемпературного стеклоуглерода СУ-2500 обертоны выше в несколько раз. Высокая интенсивность обертонов, согласно [141], связана с увеличением числа графеноподобных слоев в наноглобулярной структуре стеклоуглерода. Следует также отметить сходство КР-спектров высокотемпературных стеклоуглеродов с получаемыми плазмохимическими методами осаждения углеродными наностенками [143], обладающими многослойной графеновой структурой [7].

Изменения спектров КРС стеклоуглеродов СУ-2500 и СУ-1300 (Рисунок 5.5) с увеличением температуры облучения отражают тенденции, отмеченные на температурной зависимости коэффициента вторичной ионно-электронной эмиссии (Рисунок 5.1) [A14,A18]. Как для высокотемпературного, так и для низкотемпературного стеклоуглерода при

температуре облучения ниже температуры динамического отжига дефектов наблюдается образование термически нестабильной аморфной фазы, проявляющейся на спектрах КРС в виде ассиметричной полосы при  $\Delta k \approx 1000-1800 \text{ см}^{-1}$ . Термообработка до температуры  $600^\circ\text{C}$  делает слой графитоподобным с доминированием в спектре пика G (Рисунок 5.6).

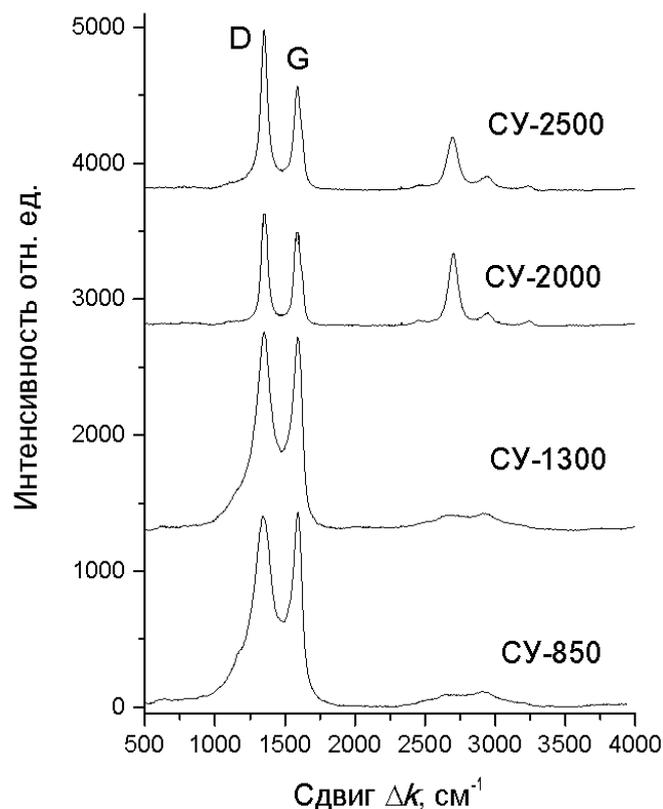


Рисунок 5.4. Спектры КРС образцов стеклоуглерода с разной температурой термообработки

Облучение низкотемпературного СУ-1300 при  $140 \leq T \leq 350^\circ\text{C}$  и высокотемпературного СУ-2500 при  $140 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$  приводит к графитизации модифицированного слоя. Подобные спектры наблюдались для графитов при внесении значительного количества радиационных нарушений [130]. Структура получаемых при этом графитоподобных слоев предельно дефектна, а их термообработка будет приводить к постепенной графитизации с увеличением температуры.

При облучении низкотемпературного СУ-1300 при  $350 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$  и высокотемпературного СУ-2500 при  $350 < T \leq 600^\circ\text{C}$  температура облучения становится достаточной для динамического отжига дефектов возникающих при ионном облучении [138]. Спектры КРС при таких температурах приближаются по форме и положению пиков к спектрам КРС необлученного стеклоглерида (Рисунок 5.5а,б), с характерным увеличением интенсивности пика D по сравнению с пиком G и увеличением интенсивности обертонов. На Рисунке 5.6. можно также отметить различие термообработки и динамического отжига при одинаковой конечной температуре обработки  $600^\circ\text{C}$ , показывающее графитизацию при термообработке и динамический отжиг стеклоглерида при ассистировании процесса отжига ионным облучением.

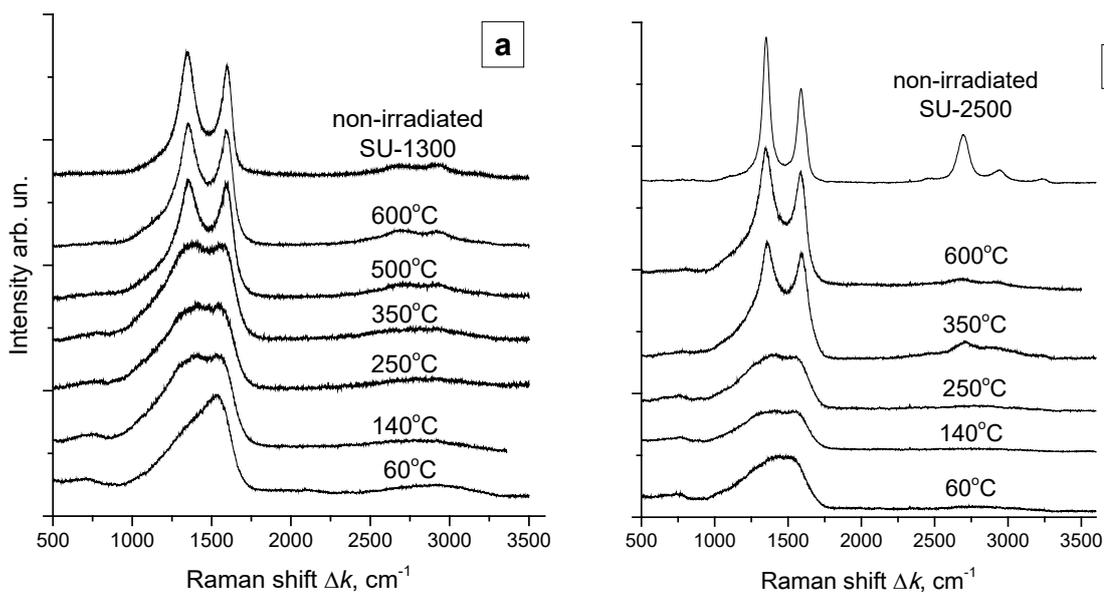


Рисунок 5.5. Спектры КРС низкотемпературного СУ-1300 (а) и высокотемпературного СУ-2500 (б) стеклоглерида после облучения ионами аргона энергии с энергией 30 при температурах от 60 до  $600^\circ\text{C}$

Анализ полученных данных показывает практически одну и ту же эволюцию спектров КРС с температурой стеклоглерида при облучении

ионами аргона в настоящей работе и ионами углерода в [138]. В работе [144] на примере кремния и германия была теоретически показана возможность динамического отжига исходного материала при облучении «несобственными» ионами. Однако подобные процессы происходят не для всех материалов. Так, например, исследования возможности динамического отжига алмаза при облучении ионами инертных газов, азота и углерода с энергией в десятки кэВ в работе [A13] показали, что динамический отжиг алмаза возможен только в случае облучения ионами углерода. В этой связи принятие для случая облучения стеклоуглерода модели аморфизации кремния [144] как и в случае облучения ионами углерода [138] является обоснованным.

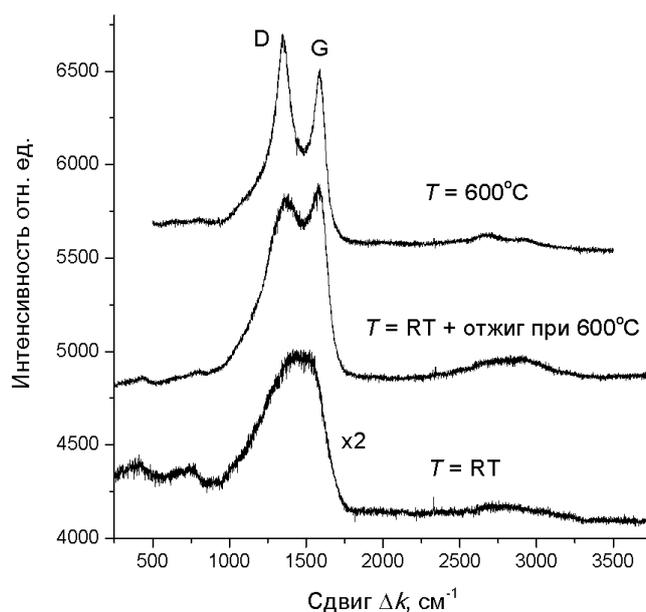


Рисунок 5.6. Спектры КРС стеклоуглерода СУ-2500 при модифицировании ионами аргона с энергией 30 кэВ с температурой 60°C и 600°C и после термообработки образца облученного при температуре 60°C.

Из Рисунка 5.5а,б видно, что спектры КРС стеклоуглерода, облученного в режиме динамического отжига в интервале  $250 < T \leq 600^\circ\text{C}$  для СУ-2500 и  $350 < T \leq 600^\circ\text{C}$  для СУ-1300, отличаются соотношением высот пиков *D* и *G*, а также формой пиков обертонов в высокочастотной области  $2600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ .

Сравнивая спектры облученных стеклоуглеродов СУ-1300 и СУ-2500 (Рисунок 5.5.) и стеклоуглеродов, полученных при различных температурах обработки (Рисунок 5.4), можно наблюдать аналогичные изменения спектров после облучения при  $T \geq 350^\circ\text{C}$  и спектров стеклоуглеродов, полученных при различной температуре отжига. С увеличением температуры облучения и термообработки происходит увеличение интенсивности пика D в сравнении с пиком G. Обертоны пика D достигают максимума при температуре термообработки  $2000^\circ\text{C}$  и понижаются при  $2500^\circ\text{C}$ . Похожее возрастание и уменьшение интенсивности обертонов происходит при облучении высокотемпературных стеклоуглеродов при температурах  $350$  и  $600^\circ\text{C}$ . Можно предположить, что возрастание температуры динамического отжига дефектов приводит к тем же эффектам как и в случае термообработки. Саму микроструктуру модифицированного слоя при температурах динамического отжига можно принять как близкую к низкотемпературному стеклоуглероду. Учитывая высокую термостойкость стеклоуглеродов, следует ожидать, что получаемая в процессе высокодозного ионного облучения наностеночная структура и ее морфология будут характеризоваться такой же высокой термостойкостью.

## **Выводы по главе 5**

Экспериментально изучено высокодозное модифицирование морфологии поверхности и структуры высокотемпературного СУ-2500 и низкотемпературного СУ-1300 стеклоуглерода пуском ионов аргона с энергией  $30$  кэВ в интервале температур  $60 < T \leq 600^\circ\text{C}$  и стеклоуглеродов, полученных при температурах термообработки  $850$ ,  $1300$ ,  $2000$  и  $2500^\circ\text{C}$ .

Установлены температурные режимы высокодозного облучения имеющие корреляцию с температурной зависимостью вторичной ионно-электронной эмиссии и проявляющиеся как в изменении морфологии, так и изменении структуры поверхности.

Ионное облучение низкотемпературных и высокотемпературных стеклоуглеродов при повышенных температурах и динамическом отжиге дефектов (140°C и выше) приводит к сетчатой топографии из наностенок. Характерные размеры структуры составляют 0.15 и 0.3 мкм после облучения при температуре 250 и 600°C.

Спектры КРС при увеличении температуры облучения стеклоуглерода показывают аморфизированное состояние модифицированного слоя при температуре облучения ниже температуры динамического отжига дефектов в стеклоуглеродах 140°C, графитоподобное состояние для температур облучения от 140 до 350°C для низкотемпературного стеклоуглерода СУ-1300 и от 140 до 250°C для высокотемпературного стеклоуглерода СУ-2500, а также динамически отоженную структуру низкотемпературного стеклоуглерода для температур облучения от 250 до 600°C для низкотемпературного стеклоуглерода СУ-1300 и от 350 до 600°C для высокотемпературного стеклоуглерода СУ-2500.

Предполагается, что получаемая при высокодозном ионным облучением наностеночная структура и ее морфология будет такой же термостойкой, как в случае высокотемпературных стеклоуглеродов.

Формирование наностеночной морфологии поверхности может быть использовано для создания автоэмиссионных источников и функционализации поверхности стеклоуглеродов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Общие выводы

1. Проведены эксперименты по модифицированию поверхности поликристаллических и монокристаллических алмазов ионами аргона, неона, углерода и азота с энергией 10-30 кэВ при температурах облучения  $T$  от 50 до 750°C. Установлено три температурных интервала с сильно отличающимися проводящими свойствами модифицированного слоя:  $50 < T < 200^\circ\text{C}$ ,  $200 < T < 500^\circ\text{C}$  и  $T > 500^\circ\text{C}$ . В интервале температур облучения  $200 < T < 500^\circ\text{C}$  проводимость модифицированного слоя соответствует гексагональным графитам, а в интервалах температур  $50 < T < 200^\circ\text{C}$  и  $T > 500^\circ\text{C}$  проводимость многократно уменьшается, приобретая полупроводниковый характер. В случае облучения ионами азота полупроводниковый и металлический характер проводимости сохраняется для интервалов температур  $RT < T < 200^\circ\text{C}$  и  $200 < T < 500^\circ\text{C}$ , соответственно, а в интервале температур  $T > 500^\circ\text{C}$  модифицированный ионами азота слой сохраняет металлическую проводимость.

2. Установлено, что динамический отжиг в процессе облучения при температурах выше 500°C приводит к рекристаллизации алмазной фазы только при облучении ионами углерода, т.е. при облучении собственными ионами, а облучение примесными ионами приводит к графитизации ионно-модифицированного слоя алмаза. В случае облучения ионами инертных газов образуется модифицированный слой с нанографитовой структурой. При облучении ионами углерода происходит рост и рекристаллизация фазы алмаза с тонким, ~1 нм, графитоподобным слоем на поверхности. Для случая облучения ионами азота графитовый слой наблюдается вплоть до 720°C. Графитоподобные слои на поверхности алмазов, полученные при динамическом отжиге, являются термостабильными.

3. Проведено моделирование дефектообразования и определены дозы облучения в числе смещений в расчете на атом (СНА) мишени при высоких флуенсах облучения и движении границы поверхности. Если для ионов инертных газов и азота фактором ограничивающим концентрацию имплантируемых примесей и дефектов является распыление поверхности, то в случае облучения ионами углерода из-за меньшей единицы коэффициента распыления таким фактором является рост поверхности при имплантации ионов. Установлено, что образование микро- и наноструктур на поверхности углеродных материалов имеют пороговые значения по дозе облучения в числе СНА.

4. Экспериментальное исследование закономерностей ионно-индуцированного гофрирования поверхности углеродных волокон ВМН-4 и Кулон показало, что гофрирование начинается с температуры  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  при рекристаллизации структуры оболочки волокна. Найдено, что для ионов инертных газов в интервале температур от 250 до  $550^{\circ}\text{C}$  происходит уменьшение угла наклона граней и доли гофрированной поверхности, причем глубина минимума зависит от дозы облучения в числе СНА. При облучении ионами  $\text{N}_2^+$  с энергией 20-30 кэВ развитая субмикронная гофрированная структура поверхности волокна образуется, начиная с температуры  $\sim 300^{\circ}\text{C}$ . Гофрирование при облучении ионами азота существенно отличается от облучения ионами инертных газов. При облучении ионами азота углы наклона и доля гофрированной структуры от температуры облучаемого волокна практически не зависят. Уменьшение энергии ионов от 30 до 15 кэВ приводит к уменьшению угла наклона гофрированной структуры и доли гофрированной поверхности. Можно предположить, что особенности гофрирования ионами азота обусловлены имплантацией азота с образованием нитрид-углеродных соединений. Установленные закономерности позволяют сформулировать рекомендации

по гофрированию высокомодульного углеродного волокна пучком низкоэнергетических ионов гелия технологических ионных источников.

5. Установлено, что высокодозное ионное облучение приводит к пластическим процессам в модифицированном на глубину пробега ионов слое за счет радиационного формоизменения кристаллитов графита оси *c*. Экспериментально показано, что в случае высокодозного облучения углеродных волокон из ПАН ионами инертных газов и азота релаксация, возникающих в модифицированном слое напряжений, происходит через механизм двойникования. Максимумы углов наклона граней гофрированной структуры близки к углам поворота двойников в кристалле гексагонального графита.

6. Ионное облучение углеродных волокон ионами аргона при флуенсах  $\leq 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  приводит к образованию наноразмерных гребневидных структур с коническими элементами параллельно осям волокон. Увеличение флуенса облучения приводит к переходу от продольной наноструктуры к субмикронной структуре гофрирования с поперечными оси волокна гофрами.

7. Ионное облучение низкотемпературных и высокотемпературных стеклоуглеродов при повышенных температурах и динамическом отжиге дефектов (140°C и выше) приводит к сетчатой топографии из наностенок. Характерные размеры структуры составляют 0.15 и 0.3 мкм после облучения при температуре 250 и 600°C.

8. Имеются сходство и различия динамического отжига при высокодозном ионном облучении при повышенных температурах углеродных материалов. Динамический отжиг алмаза возможен только при облучении ионами углерода при температурах  $T > 500^\circ\text{C}$ ; динамический отжиг стеклоуглерода, помимо облучения ионами углерода, возможен при облучении ионами инертных газов с рекристаллизацией при  $T \geq 350^\circ\text{C}$  для высокотемпературных стеклоуглеродов при  $T > 500^\circ\text{C}$  для низкотемпературных стеклоуглеродов. Динамический отжиг при облучении

углеродных волокон из ПАН начинается, как и у искусственных графитов с температуры начала динамического отжига ионно-индуцированной аморфной фазы 150-250°C. Можно предположить, что для возврата к исходной структуре углерода в облучаемом материале при динамическом отжиге дефектов определяющей является термодинамическая устойчивость соответствующих аллотропных форм углерода.

9. Изложенные в работе результаты высокодозного ионно-лучевого модифицирования позволяют составить рекомендации по получению нано- и микроструктур на поверхности алмазов, стеклоуглеродов и углеродных волокон. Для создания графитизированных слоев в алмазе со стационарной проводимостью ионное облучение следует проводить при температурах облучения от 200 до 500°C. Высокодозное облучение алмаза ионами углерода при температуре ~650°C может использоваться для роста алмаза. Выявленное отсутствие температурных зависимостей гофрирования волокна для ионов азота в сравнении с облучением ионами инертных газов, позволяет рассматривать облучение ионами азота как приоритетный метод субмикронного гофрирования высокомодульных углеродных волокон из ПАН. Формирование наноразмерных стеночных и узловых структур на поверхности стеклоуглеродов может быть использовано для создания автоэмиссионных источников и функционализации поверхности.

### **Благодарности**

Автор выражает самую искреннюю благодарность научному руководителю - Борису Анатолию Михайловичу за неоценимую помощь и постоянную поддержку при выполнении работы и Машковой Евгении Сергеевне за постоянное внимание, помощь и конструктивную критику. Спасибо Андриановой Наталье Николаевне, Казакову Валерию Алексеевичу, Питиримовой Елене Алексеевне, Макунину Алексею Владимировичу,

Морковкину Андрею Игоревичу, Аникину Василию Алексеевичу,  
коллективу ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» и кафедры «ТППИСУЛА» МАИ  
за помощь в исследованиях образцов и обсуждении результатов работы.

## Публикации автора по теме диссертации

*В рецензируемых журналах, индексируемых Scopus, WoS, RSCI:*

A1. Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., **Овчинников М.А.**, Пальянов Ю.Н., Попов В.П., Шмыткова Е.А. Оптические и электрические свойства синтетического монокристалла алмаза при высокодозном ионном облучении. // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2017. № 6 С. 49–55. **RSCI 0,616** (Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.**, Palyanov Yu.N., Popov V.P., Shmytkova E.A. Optical and electrical properties of synthetic single-crystal diamond under high-fluence ion irradiation // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchr. Neutr. Techn. 2017. V. 11, No. 3. P. 619–624. **Impact Factor 0,359**)

A2. Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.**, Shemukhin A.A., Sigalaeв S.K. The conductivity of high-fluence noble gas ion irradiated CVD polycrystalline diamond // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 676–679. **Impact Factor 1,210**

A3. Аникин В.А., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Морковкин А.И., **Овчинников М.А.** Графитизация поликристаллического алмаза при высокодозовом облучении ионами инертных газов и азота // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2017. № 12. С. 18–25. **RSCI 0,616** (Graphitization of a polycrystalline diamond under high-fluence ion irradiation with noble-gas and nitrogen ions / Anikin V.A., Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Morkovkin A.I., **Ovchinnikov M.A.** // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchr. Neutr. Techn. 2017. V. 11, No. 6. P. 1185–1191. **Impact Factor 0,359**)

A4. Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.**, Savushkina S.V., Chernenko N.M. Modification of polyacrylonitrile carbon fibers by high-fluence ion irradiation // J. of Phys: Conf. Ser. 2017. V. 941. P. 012028. **SJR 0,221**

A5. Anikin V.A., Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.**, Savushkina S.V., Chernenko D.N., Chernenko N.M. Physical and mechanical properties of high-modulus carbon fiber crimped by ion irradiation // J. of Phys: Conf. Ser. 2017. V. 941. P. 012029. **SJR 0,221**

A6. Аникин В.А., Борисов А.М., Казаков В.А., Кудрин А.В., Машкова Е.С., Морковкин А.И., **Овчинников М.А.**, Питиримова Е.А. Воздействие высокодозного ионного облучения на структуру и электрические свойства поликристаллического алмаза // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2018. № 8. С. 74-80. **RSCI 0,616** (Anikin V.A., Borisov A.M., Kazakov V.A., Kudrin A.V., Mashkova E.S., Morkovkin A.I., **Ovchinnikov M.A.**, Pitirimova E.A. Effect of high-fluence ion irradiation on the structure and electrical properties of polycrystalline diamond // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchr. Neutr. Techn. 2018. V. 12. No. 4. P. 801–806. **Impact Factor 0,359**)

A7. Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.** The regularities of high-fluence ion-induced graphitization of diamond // Vacuum. 2018. V. 148. P. 195–200. **Impact Factor 2,515**

A8. . Андрианова Н.Н., Аникин В.А., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., **Овчинников М.А.**, Савушкина С.В. Изменение структуры и морфологии поверхности углеродного волокна при распылении ионами инертных газов // Известия РАН. Сер. Физ. 2018. Т. 82. № 2. С.140–145. **RSCI 0,621** (Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.**, Savushkina S.V. Structural and morphological changes of carbon fiber surfaces, produced via sputtering by noble gas ions // Bull. RAS: Physics. 2018. V. 82, No. 2. P. 122–126. **SJR 0,208**)

A9. Аникин В.А., Борисов А.М., Макунин А.В., Машкова Е.С., **Овчинников М.А.** Ионно-индуцированное гофрирование и эрозия поверхности углеродного волокна на основе ПАН-волокна // Ядерная физика и инжиниринг. 2018. Т. 9, № 2. С. 122–129. **RSCI 0.143** (Ion-induced corrugation and surface erosion of PAN-based carbon fiber / Anikin V.A., Borisov

A.M., Makunin A.V., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.** // Phys. At. Nucl. 2018. V. 81. No. 11. P. 1547–1553. **Impact Factor 0.328**)

A10. Andrianova N.N., Borisov A.M., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Umarov F.F. Surface corrugation of carbon fiber via high-fluence nitrogen ion irradiation // J. of Phys: Conf. Ser. 2018. V. 1121. P. 012002. **SJR 0,221**

A11. Borisov A.M., Gorina V.A., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.**, Cheblakova E.G., Chernenko D.N., Chernenko N.M. Sorption properties of pan-based carbon fiber corrugated by ion irradiation // Mat. Today. Proc. 2018. V. 5. P. 26058–26061. **SJR 0,299**

A12. Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M., Gorina V.A., Makunin A.V., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.**, Cheblakova E.G., Sleptsov V.V. Modifying the carbon fiber surface by helium ions bombardment // J. of Phys: Conf. Ser. 2019. V. 1313. P. 012001. **SJR 0,221**

A13. Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., **Овчинников М.А.**, Питиримова, Е.А. Динамический отжиг ионно-индуцированных радиационных нарушений при повышенной температуре облучаемого алмаза // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2019. № 4. С. 44–52. **RSCI 0,616** (Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.**, Pitirimova E.A. On the dynamic annealing of ion-induced radiation damage in diamond under irradiation at elevated temperatures // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchr. Neutr. Techn. 2019. V. 13, No. 2. P. 306–313. **Impact Factor 0,359**);

A14. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А. Модифицирование наноглобулярной структуры стеклоуглерода при термообработке и ионном облучении // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2019. № 9. С. 20–27 **RSCI 0,616** (Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A., Makunin A.V., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.** Modification of the nanoglobular structure of

glassy carbon by heat treatment and ion irradiation // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchr. Neutr. Techn. 2019. V. 13. No. 5. P. 802–808. **Impact Factor 0,359**);

A15. Andrianova N.N., Borisov A.M., Makunin A.V., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.** Surface nanostructure evolution in carbon fiber under ion-induced corrugation // J. of Phys: Conf. Ser. 2019. V. 1396. No. 1. P. 012003. **SJR 0,221**

A16. Borisov A.M., Chechenin N.G., Kazakov V.A., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.** The regularities of surface corrugation of polyacrylonitrile based carbon fibers under high-fluence ion irradiation // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. 2019. V. 460. P. 132–136. **Impact Factor 1,210**

A17. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Макунин А.В., Машкова Е.С., **Овчинников М.А.** Формирование гофрированной поверхности на углеродном волокне при высокодозном облучении ионами азота // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2020. № 3 С. 20–26. **RSCI 0,616** (Andrianova N. N., Borisov A. M., Kazakov V. A., Makunin A.V., Mashkova E. S., **Ovchinnikov M. A.** Formation of a corrugated surface on a carbon fiber under high-fluence irradiation with nitrogen ions // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchr. Neutr. Techn. 2020. V. 14, No. 2. P. 231–236. **Impact Factor 0,359**)

A18. N. N. Andrianova, A. M. Borisov, V. A. Kazakov V. A. Makunin, E. S. Mashkova, **M. A. Ovchinnikov** Dynamic annealing effects under high-fluence ion irradiation of glassy carbon // Vacuum. 2020. V. 179. P. 109469. **Impact Factor 2,515**

A19. Андрианова Н. Н., Борисов А.М., Казаков В. А., Макунин, А. В., Машкова, Е. С., Овчинников М. А. Гофрирование углеродных волокон при высоких флюенсах ионного облучения: перспективы и применения // Известия РАН. Сер. Физ. 2020. Т. 84 № 6. С. 857–862. **RSCI 0,621** (Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A., Makunin A.V., Mashkova E.S., **Ovchinnikov M.A.** Corrugation of carbon fibers upon high-fluence ion irradiation:

Prospects and applications // Bull. RAS: Physics.. 2020. V. 84, No. 6. P. 707–712.  
**SJR 0,208)**

*В рецензируемых журналах, индексируемых в RSCI и входящих в перечень ВАК:*

A20. Аникин В.А., Борисов А.М., Макунин А.В., Машкова Е.С., **Овчинников М.А.** Морфологические изменения поверхности полиакрилонитрильного углеродного волокна при наноглубинном ионно-лучевом модифицировании // Приборы. 2017. № 12. С. 46–49. **RSCI 0,152**

*Патент:*

П1. Способ модифицирования поверхности высокомолекулярного углеродного волокнистого материала: пат. 2689584 Рос. Федерация: МПК D 01 F 9/12, D 01 F 11/16 / Борисов А. М., Андрианова Н. Н., Аникин В. А., Машкова Е. С., **Овчинников М. А.**, Черненко Д. Н., Черненко Н. М., Шульгина Ю. М.; – № 2018135270/05; заявл. 08.10.18; опубл. 28.05.19, Бюл. № 16. – 9 с.

### Список литературы

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
2. Keller A., Facsko S. Ion-induced nanoscale ripple patterns on Si surfaces: theory and experiment // Materials. 2010. V. 3. P. 4811-4841.
3. Kiselev N.A., Hutchison J.L., Roddatis V.V., et. al. TEM and HREM of diamond crystals grown on Si tips: structure and results of ion-beam treatment // Micron. 2005. V. 36. P. 81-88.
4. Fairchild B. A., Olivero P., Rubanov S. et al. Fabrication of Ultrathin Single-Crystal Diamond Membranes // Adv. Mater. 2008.V.20. P.4793-4798.

5. Philipp P., Bischoff L., Treske U. et al. The origin of conductivity in ion-irradiated diamond-like carbon – Phase transformation and atomic ordering // Carbon. 2014. V. 80. P.677-690.
6. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., et. al. Ion-induced modification and crimping of carbon composite fibers. Horizons in World Physics. 2013. V. 280 P. 171-190.
7. Hiramatsu M., Hori M. Carbon nanowalls: synthesis and emerging applications. - Springer Science & Business Media, 2010. 161 p.
8. Варшавский В.Я. Углеродные волокна . - М.: Варшавский В. Я., 2005. – 496 с.
9. Патент РФ № 2560362 Н.М. Черненко, Д.Н. Черненко, Н.Ю. Бейлина, П.Г. Елизаров, А.М. Борисов, Е.С. Машкова, Н.Н. Андрианова. Углеродное высококомодульное волокно с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способ ее модификации. 20.08.2015. Бюл. № 23.
10. Вас Г. Основы радиационного материаловедения. – М.: Техносфера, 2014. - 991 с.
11. Pierson H.O., Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes Publ., Park Ridge NJ, 1993. 400 p.
12. Nebel C., Ristein J. Thin-film diamond I. Elsevier Academic Press. 2003. V. 76. 480 p.
13. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. В 5-ти томах. М.: ршав
14. Вихарев А.Л., Лучинин В.В. CVD алмаз - материал для нового поколения электронных приборов. Выращивание, характеристики и некоторые применения // Электроника и микроэлектроника СВЧ. 2015. Т. 1, № 1. С. 29–33.
15. Ральченко В., Конов В. CVD-алмазы: применение в электронике // Электроника: наука, технология, бизнес. 2007. № 4. С. 58–68.

16. Prins J.F. Ion-implanted structures and doped layers in diamond // *Materials Science Reports*. 1992. V.7. P. 271-364.
17. Kalish R. Doping diamond by ion-implantation // *Semicond. Semimetals*. 2003. V. 76. P. 145.-181.
18. Nelson R.S., Hudson J.A., Mazey D. J., Piller R.C. Diamond synthesis: internal growth during C<sup>+</sup> ion implantation // *Proceed. Roy. Soc. Lond. A*. 1983. V. 386. P. 211-222.
19. Vavilov V.S., Krasnopevtsev V.V., Milyutin Y.V. et. al. On Structural Transitions in Ion-Implanted Diamond // *Radiat. Eff*. 1974. V. 22. P. 141.
20. Khmelnskiy R.A., Gippius A.A. Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure // *Phase Transitions*. 2014. V.87. No.2. P.175-192.
21. Prins J.F., Derry T.E. Radiation defects and their annealing behaviour in ion-implanted diamonds // *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B*. 2000. V. 166. P. 364–373.
22. Olivero P., Rubanov S., Reichart P., et al. Characterization of three-dimensional microstructures in single-crystal diamond // *Diam. Relat. Mater*. 2006. V. 15, № 10. P. 1614–1621.
23. Braunstein G., Kalish R. Channelling analysis of high temperature ion-implanted diamond // *Nucl. Instrum. Meth*. 1981. V. 182. P. 691– 697.
24. Newton M.E., Campbell B.A., Twitchen D.J., et. al. Recombination-enhanced diffusion of self-interstitial atoms and vacancy- interstitial recombination in diamond // *Diam. Relat. Mater*. 2002. V. 11. No. 3–6. P. 618–622.
25. Gippius A.A., Khmelnskiy R.A., Dravin V.A., Khomich A.V. Defect-induced graphitisation in diamond implanted with light ions // *Phys. B Condens. Matter*. 2001. V. 308. P. 573–576.
26. Gippius A.A., Khmelnskiy R.A., Dravin V.A., Tkachenko S.D. Formation and characterization of graphitized layers in ion-implanted diamond // *Diam. Relat. Mater*. 1999. V. 8. № 8–9. P. 1631–1634.

27. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А. и др. Радиационное повреждение в алмазах при имплантации гелия // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 9. С. 1585–1589.
28. Khomich A.V., Kovalev V.I., Zavedeev E.V., et. al. Spectroscopic ellipsometry study of buried graphitized layers in the ion-implanted diamond // Vacuum. 2005. V. 78. № 2–4. P. 583–587.
29. Спицын Б.В., Алексенко А.Е. Возникновение, современные возможности и некоторые перспективы развития синтеза алмаза из газовой фазы // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. – Сборник докладов 5-го Международного симпозиума «Алмазные пленки и пленки родственных материалов». Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПЦ «Контраст», 2002. С. 122–147.
30. Хмельницкий Р.А., Чучева Г.В., Талипов Н.Х. Синтетический алмаз для электроники и оптики. М.: Икар, 2017. 300 с.
31. Susumu S., Hiroshi W., Katsuo T., et. al. Electrical conductivity and Raman spectra of C<sup>+</sup>-ion implanted diamond depending on the target temperature // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1991. V. 59–60. P. 1391–1394.
32. Baskin E., Reznik A., Saada D., et. al. Model for the defect- related electrical conductivity in ion-damaged diamond // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 22. P. 224110.
33. Praver S., Kalish R. Ion-beam-induced transformation of diamond // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1995. V. 51. № 22. P. 15711–15722.
34. Prins J.F. Graphitization and related variable-range-hopping conduction in ion-implanted diamond // J. Phys. D Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 2089–2096.
35. Kalish R., Reznik A., Nugent K.W., Praver S. The nature of damage in ion- implanted and annealed diamond // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. 1999. V. 148. № 1. P. 626–633.
36. Prins J.F. C<sup>+</sup>-damaged diamond: electrical measurements after rapid

thermal annealing to 500°C // *Diam. Relat. Mater.* 2001. V. 10. P. 463–468.

37. Withrow S.P., Hunn J.D., White C.W. Raman scattering from MeV-ion implanted diamond // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 1995. V. 52. № 11. P. 8106–8111.

38. Orwa J.O., Nugent K.W., Jamieson D.N., Prawer S. Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2000. V. 62. № 9. P. 5461–5472.

39. Popov V.P., Gutakovskii A.K., Antonov V.A. et al. High-quality single-crystal diamond-graphite-diamond membranes and devices // *Int. J. Nanotechnol.* 2015. V. 12. № 3/4. P. 226.

40. Popov V.P., Safronov L.N., Naumova O.V., et. al. Diamond Graphite Heterostructures Formed by Nitrogen and Hydrogen Implantation and Annealing // *Adv. Mater. Res. Trans Tech Publications*, 2011. V. 276. P. 27–33.

41. Olivero P., Amato G., Bellotti F. et al. Direct fabrication and IV characterization of sub-surface conductive channels in diamond with MeV ion implantation // *Eur. Phys. J. B.* 2010. V. 75. № 2. P. 127–132.

42. Lagomarsino S., Bellini M., Corsi C. et al. Three-dimensional diamond detectors: Charge collection efficiency of graphitic electrodes // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 233507.

43. Клоков А.Ю., Шарков А.И., Галкина Т.И., и др. Болومترический приемник, встроенный в объем алмаза // *Письма в ЖТФ.* 2001. Т. 27, № 14. С. 21–24.

44. Галкина Т.И., Шарков А.И., Клоков А.Ю. и др. Заглубленный имплантированный слой в алмазе как источник баллистических фононов // *Письма в ЖЭТФ.* 1996. Т. 64, № 4. С. 270–272.

45. Галкина Т.И., Клоков А.Ю., Шарков А.И., и др. Патент РФ 2341782 «Алмазный детектор». 2003. Р. РФ 2341782.

46. Popov V.P., Safronov L.N., Naumova O.V., et. al. Conductive layers in diamond formed by hydrogen ion implantation and annealing // *Nucl. Instrum.*

Meth. in Phys. Res. B. 2012. V. 282. P. 100–107.

47. Попов В.П., Сафронов Л.Н., Наумова О.В., и др. Формирование проводящих слоев в алмазе путем имплантации ионов водорода и последующей термообработки при низком или высоком давлении // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 5. С. 647–652.

48. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K. et. al. Graphite Fibers and Filaments. Springer-Verlag. 1988. 382 p.

49. Варшавский В.Я., Маянов Е.П., Свиридов А.А., Габерлинг А.В. Полиакрилонитрильные волокна и углеродные волокна на их основе как наноструктурированные материалы // Композиты и наноструктуры. 2009. №4. С. 19-27

50. Kelly B. T. Physics of Graphite. Applied Science Publishers. 1981. 477 p.

51. Virgil'ev Yu. S., Kalyagina I.P. Carbon–Carbon Composite Materials// Inorg. Mater. 2004. V.40. P.S33–S49.

52. Burchell T.D. Radiation effects in graphite and carbon-based materials // MRS Bull. 1997. V. 22. No.4. P. 29-35.

53. Левин З.Я., Шешин Е.П., Чжо Н.Ч., и др. Углеродные материалы для автоэмиссионных приборов на их основе // ТРУДЫ МФТИ. 2018. Т. 10. № 2. С. 30-46.

54. Dilsiz N. Plasma surface modification of carbon fibers: a review // J. Adhes. Sci. Technol. 2000. V.14. No.7. P.975 – 987.

55. Kim B.J., Park S.J. A simple method for the preparation of activated carbon fibers coated with graphite nanofibers // J. Colloid Interface Sci. 2007. V.315. P.791-794.

56. Wan Y.Z., Wang Y.L., Huang Y., Luo H.L. Effect of surface treatment of carbon fibers with gamma-ray radiation on mechanical performance of their composites // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 3355 – 3359.

57. Лигачева Е.А., Галяева Л.В., Гаврилов Н.В. Влияние ионного

облучения на структуру и топографию углеродного волокна // Физ. и хим. обр. матер. 2006. № 1. С. 46 – 49.

58. Ivanov M. V., Gavrilov N. V., Belyh T. A., et. al. Irradiation effects in carbon fibers after  $N^+$ -ion irradiation // Surf. Coat. Technol. 2007. V.201. С. 8326 – 8328.

59. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. Модификация структуры и эмиссионные свойства углеродных материалов при высокодозном ионном облучении // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2008. № 1. С. 58 – 74.

60. Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Виргильев Ю. С., и др. Закономерности ионно-электронной эмиссии одномерного углерод-углеродного композиционного материала // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2008г. № 5. С. 59 – 63.

61. Авилкина В. С., Андрианова Н. Н., Борисов А. М., и др. Высокодозовое распыление и ионно-электронная эмиссия однонаправленного углерод-углеродного композита при облучении ионами аргона // Физ. и хим. обр. матер. 2009. № 5. С. 21 – 25.

62. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., и др. Исследование ионно-индуцированного гофрирования волокон углерод-углеродных композитов // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2012 г. № 5. С. 3 – 7.

63. Андрианова Н. Н., Бейлина Н. Ю., Борисов А. М. и др. Исследование структуры углерод-керамического композита методами электронной микроскопии и спектрометрии ядерного обратного рассеяния // Физ. и хим. обр. матер. 2014 г. № 1. С. 62 – 66.

64. Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Борисов А.М. и др. Исследование радиационной стойкости углеродного волокна на основе вискозы в углерод-углеродных и углерод-керамических композитах // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2014. № 3 С. 15 – 19.

65. Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Борисов А.М. и др. Ионно-лучевое модифицирование поверхности полиакрилонитрильных и гидратцеллюлозных углеродных волокон // Вакуум. тех. и технол. 2014. Т. 23. № 1. С. 85 – 86.
66. Андрианова Н. Н., Борисов А.М., Виргильев Ю. С. И др. Ионно-лучевая эрозия углеродных волокон композитов // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2014 г. № 6. С. 6 – 11.
67. Borisov A.M., Eckstein W., Mashkova E.S. Sputtering and ion-induced electron emission of graphite under high-dose nitrogen bombardment // J. Nucl. Mater. 2002. V. 304. No.1. P. 15 – 20.
68. Борисов А.М., Машкова Е.С., Немов А.С., Питиримова Е.А. Особенности ионно-электронной эмиссии графита // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2005. № 3. С. 72 – 78.
69. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
70. Виргильев Ю.С., Лебедев И.Г. Поведение стеклоуглерода при нейтронном облучении // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 7. С. 810 – 816.
71. Pesin L.A., Baitinger E.M. A new structural model of glass-like carbon // Carbon. 2002. V. 40. P. 295 – 306.
72. Harris P.J.F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons // Phil. Mag. 2004. V. 84, № 29. P. 3159 – 3167.
73. Jenkins G.M., Kawamura K. Structure of Glassy Carbon // Nature. 1971. V. 231. P. 175-176.
74. Zimmerman R., Ila D., Muntele C. et. al. Enhanced tissue adhesion by increased porosity and surface roughness of carbon based biomaterials // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. 2002. V. 191. No.1–4. P.825–829.
75. Zimmerman R., Gurhan I., Muntele C. et. al. Enhanced biocompatibility of GPC by ion implantation and deposition // Surf. Coat. Technol. 2007. V.201. No.19–20. P.8020–8023.

76. Withrow S.P., Williams J.M., Prawer S., Barbara D. New carbon nitride phase by high-dose N ion implantation in glassy carbon // *J. Appl. Phys.* 1995. V.78. No.5. P.3060–3066.
77. Takahiro K., Ookawa R., Kawatsura K. et. al. Improvement in surface roughness of nitrogen-implanted glassy carbon by hydrogen doping // *Diam. Relat. Mater.* 2003. V.12. No.8 P. 1362–1367.
78. Rodrigues M.G., da Cruz N.C., Rangel E.C. et. al. Effects of ion beam on nanoindentation characteristics of glassy polymeric carbon surface. // *Surf. Coat. Technol.* 2005. V.196. No.1–3. P. 251–256.
79. Nakao A., Iwaki M., Yokoyama Y. Potassium ion implantation into glassy carbon // *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B.* 2003. V.206. P. 211–214.
80. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др. Влияние высокодозного ионного облучения на комбинационное рассеяние света стеклоуглеродом // *Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования.* 2015. № 3. С. 28 – 33.
81. Njoroge E.G., Sebitla L.D., Theron C.C., et. al. Structural modification of indium implanted glassy carbon by thermal annealing and SHI irradiation // *Vacuum.* 2017. V.144. P. 63 – 71,
82. Langa D.F., Van Der Berg N.G., Friedland E., // Heat treatment of glassy carbon implanted with cesium at room and high temperatures // *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B.* 2012 V.273. P. 68-71
83. Odutemowo O.S., Malherbe J.B., Theron C.C. et. al. In-situ RBS studies of strontium implanted glassy carbon // *Vacuum.* 2016. V.126. P.101–105
84. Pesin L.A. Review Structure and properties of glass-like carbon // *J. of Mat. Sci.* 2002. V.37. P.1–28
85. Evans J.F., Kuwana T. Introduction of functional groups onto carbon electrodes via treatment with radio-frequency plasmas // *Analytical Chemistry* 1979. V.51. No.3 P. 358- 365

86. Jouikov V., Simonet J. Electrochemical conversion of glassy carbon into a poly-nucleophilic reactive material. Applications for carbon chemical functionalization. A mini-review. // *Electrochem. Commun.* 2014. V.45. P. 32–36.
87. Dogan-Topal B., Bozal-Palabıyık B., Uslu, B., Ozkan S.A. Multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode as a voltammetric nanosensor for the sensitive determination of anti-viral drug valganciclovir in pharmaceuticals // *Sens. Actuators B Chem.* 201., V.177. P. 841–847.
88. March G., Nguyen T., Piro B. Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis // *Biosensors.* 2015. V. 5. P. 241–275.
89. DeClements R., Swain G.M., Dallas T. et. al. Electrochemical and surface structural characterization of hydrogen plasma treated glassy carbon electrodes // *Langmuir.* 1996. V.12. P. 6578–6586.
90. McCreery R.L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. P. 2646–2687.
91. Behrisch R. (ed.), *Sputtering by Particle Bombardment I*, Springer-Verlag, 1981.281 p.
92. Avilkina V.S., Andrianova N.N., Borisov A.M., et. al. Energy and temperature dependences of ion-induced electron emission from polycrystalline graphite // *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B.* 2011. V. 269. P. 995 – 998
93. Andrianova N.N., Avilkina V.S., Borisov A.M. et. al. The study of graphite disordering using the temperature dependence of ion induced electron emission // *Vacuum.* 2012. V. 86. P. 1630– 1633
94. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. Исследование радиационного разупорядочения графита при высоких флюенсах ионного облучения // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Тех. Физ. и автоматиз.* 2013. Вып. 67. Ч. 1. С. 120 – 125
95. Andrianova N.N., Avilkina V.S., Borisov A.M., Mashkova E. S. Temperature effects in high fluence ion modification of HOPG // *Nucl. Instrum.*

Meth. in Phys. Res. B. 2012. V. 273. P. 58 – 60

96. Bradley M. R., Harper J. M. E. Theory of ripple topography induced by ion bombardment // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. № 4. P. 2390 – 2395

97. Chan W. L., Chason E. Making waves: Kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 121301.

98. Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Машкова Е. С. Распыление высокоориентированного пирографита ионами аргона энергии 30 кэВ // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2009 г. № 4. С. 77 – 81

99. Habenicht S., Lieb K. P., Bolse W. et. al. Ion beam erosion of graphite surfaces studied by STM: Ripples, self-affine roughening and near-surface damage accumulation// Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. 2000. V. 161—163. P. 958 – 962

100. Burchell T. D., Eatherly W. P. The effects of radiation damage on the properties of Nuclear Graphite //J. of Nucl. Mat. 1991. V. 179 – 181. P. 205 – 208

101. Blackstone, R. Radiation creep of graphite. An Introduction.// J. of Nucl. Mat. 1977. V.65. P. 72 – 78

102. Mashkova E.S., Molchanov V.A. Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam. North-Holland,1985. 444 p.

103. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095.

104. Merlen A., Buijnsters J.G., Pardanaud C. A. Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons // Coatings 2017. V.7. No. 10. P.153.

105. Ehrhart P., Schilling W., Ullmaier H. Radiation damage in crystals // Encycl. Appl. Phys. 1996. V.15. P.429-457.

106. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM, 2013. <http://www.srim.org>.

107. Carter G., Webb R.P. The accumulation of disorder, subject to saturation and sputter limitation, in ion irradiated solids // *Radiat. Eff.* 1978. V. 37. P.21-32.
108. Takahiro K., Zhang K., Rotter F. Morphological change of carbon surface by sputter erosion // *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B.* 2007 V.256. P. 378-382.
109. Андрианова Н.Н., Борисов А.М. Моделирование дефектообразования в материалах при высоких флуенсах ионного облучения // *Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования.* 2008. № 3 P.23-26.
110. Takahiro K., Ozaki K., Kawatsura K. et. al. Ion-induced self-organized ripple patterns on graphite and diamond surfaces // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 256. P. 972-975.
111. Andrianova N.N., Avilkina V.S., Borisov A.M. et. al. The study of graphite disordering using the temperature dependence of ion induced electron emission // *Vacuum.* 2012. V. 86 P. 1630-1630.
112. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С. Методы и результаты расчетов уровня первичных радиационных нарушений (числа смещений на атом) с учетом распыления поверхности // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2012. Т.76. № 5. С. 520-522.
113. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S., Ion-induced modification of glassy carbon structure and morphology // *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B.* 2013. V. 315. P. 240-243.
114. Sato S., Iwaki M. Target temperature dependence of sheet resistivity and structure of Ar-implanted diamonds// *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B.* 1988. V. 32. P. 145-149.
115. Челябинский А.Р., Комаров Ф.Ф. Дефектно-примесная инженерия в имплантированном кремнии // *УФН.* 2003. Т. 173. № 8. С. 813-846.
116. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971. 367 с.

117. Willems van Beveren L.H., Liu R., Bowers H. et al. Optical and electronic properties of sub-surface conducting layers in diamond created by MeV B-implantation at elevated temperatures // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 119. P. 223902.
118. Derry T.E., Sellschop J.P.F. Ion implantation of carbon in diamond // *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B.* 1981. V. 191. P. 23.
119. Нагорный В.Г., Котосонов А.С., Островский Б.С. и др. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. / Ред. Соседов В.П. М.:Металлургия, 1975. 336 с.
120. Hauser J.J., Patel J.R., Rodgers J.W. Hard conducting implanted diamond layers // *Appl. Phys. Lett.* 1977. V.30. P.129-130.
121. Reznik A., Richter V., Kalish R. Kinetics of the conversion of broken diamond ( $sp^3$ ) bonds to graphitic ( $sp^2$ ) bonds // *Phys. Rev. B.* 1997. V.56. P.7930.
122. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.* Oxford Univ. Press. 1979. V. 1. 450 p.
123. Котосонов А.С. Электропроводность углеродных материалов со структурой квазидвумерного графита // *Физика твердого тела.* 1989. Т.31. № 8.С.146-152.
124. Speranza G., Laidani N. Measurement of the relative abundance of  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridised atoms in carbon based materials by XPS: a critical approach. Part I // *Diam. Relat. Mater.* 2004. V. 13. P. 445-450.
125. Speranza G., Laidani N. Measurement of the relative abundance of  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridised atoms in carbon based materials by XPS: a critical approach. Part II // *Diam. Relat. Mater.* 2004. V. 13. P. 451-458.
126. Виргильев Ю.С., Чугунова Т.К., Макаренченко В.Г. и др. Воздействие радиации на структуру и свойства пиролитического графита // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1984. Т. 20. № 8. С. 1378.
127. Carter G. The physics and applications of ion beam erosion // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V. 34. P. R1.

128. Жукова Ю.Н., Машкова Е.С., Молчанов В.А., Сотников В.М., Экштайн В. Угловые зависимости коэффициента распыления рельефной поверхности поликристаллов // Изв. РАН Сер. Физ. 1994. Т. 58. №. 3. С. 92 - 101
129. Borisov A.M., Eckstein W., Mashkova E.S. Sputtering and ion induced electron emission of graphite under high dose nitrogen bombardment // J. Nucl. Mater. 2002. V. 304. No. 1. P. 15–20.
130. Niwase K. Raman spectroscopy for quantitative analysis of point defects and defect clusters in irradiated graphite // Intern. J. Spectr. 2012. V. 2012. P. 197609.
131. Muhl S., Mendes J.M. A review of the preparation of carbon nitride films // Diam. Relat. Mater. 1999. V. 8. P. 1809.
132. Богомолова Л.Д., Борисов А.М., Куликаускас В.С. и др. Исследование ионно-индуцированных структурных состояний в поликристаллическом графите // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исследования. 2005. № 3. С. 64-69.
133. Gouzman I., Brener R., Hoffman A. Electron spectroscopic study of C–N bond formation by low-energy nitrogen ion implantation of graphite and diamond surfaces // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. P. 411.
134. Dos Santos M.C., Alvarez F. Nitrogen substitution of carbon in graphite: Structure evolution toward molecular forms // Phys. Rev. B. 1998.V. 58. P. 13918.
135. Gouzman I., Brener R., Cytermann C., Hoffman A. Irradiation effects induced by reactive and non-reactive low energy ion irradiation of graphite: An electron spectroscopy study // Surf. Interface Anal. 1994. V. 22. P. 524-527.
136. Платонов П.А., Штромбах Я.И., Карпухин В.И., Виргильев Ю.С., Чугунов О.К., Трофимчук Е.И. Действие излучения на графит высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов. // Атомноводородная энергетика и технология: Сб статей. Вып. 6. М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 77.

137. Andrianova N N, Borisov A M, Mashkova E S, et. al. Monitoring the structure-phase changes in graphites using temperature regularities of ion-induced electron emission // *Vacuum*. 2010. V.84. P.1033-1037.
138. McCulloch D.G., Prawer S. The effect of annealing and implantation temperature on the structure of C ion beamirradiated glassy carbon // *Journal of Applied Physics*. 1995. V. 78. P. 3040-3047.
139. Бехтерев А. Н., Шабиев Ф. К., Мавринский В. В., Рыжов А. М. Спектроскопические и структурные исследования нанокристаллического стеклоглерода // *Вест. Челяб.госуд. универ. Физ.* 2012. Т. 268. № 14. С. 70-77.
140. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С. и др. Высокодозное распыление стеклоглерода ионами аргона // *Физ. и хим. обр. матер.* 2008. № 1. С. 24-27.
141. Jurkiewicz K., Pawlyta M., Zygadło D.D. et. al. Evolution of glassy carbon under heat treatment: correlation structure–mechanical properties // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 3509 –3523.
142. Bukalov S.S., Zubavichus Ya.V., Leites L.A. et. al. Structural changes in industrial glassy carbon as a function of heat treatment temperature according to raman spectroscopy and x-ray diffraction data // *Nanosystems: Phys. Chem. Mat.* 2014. V. 5. No.1. P.186-191.
143. Ni Z.H., Fan H.M., Feng Y.P., et al., Raman spectroscopic investigation of carbon nanowalls // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 204703.
144. Morehead F.F., Crowder B.L. A model for the formation of amorphous Si by ion bombardment // *Radiat. Eff.* 1970. V. 6. P. 27-32.