



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

КАЗАКОВ ВАЛЕРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**ВЫСОКОДОЗОВОЕ ИОННО-ЛУЧЕВОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ
МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И КОМПОЗИТОВ**

Специальность: 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные
материалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук,
профессор Борисов А.М.

Москва – 2018

Содержание

Введение.....	5
1. Модифицирование и характеристика углеродных материалов	14
1.1. Структура и свойства углеродных материалов и композитов	14
1.2. Ионно-лучевое модифицирование углеродных материалов	25
1.2.1. Физические явления при ионной бомбардировке твердых тел.....	25
1.2.2. Ионно-индуцированные изменения структуры и свойств алмазов.....	25
1.2.3. Модифицирование графитоподобных материалов при высоких дозах ионного облучения.....	37
1.3. Химическое модифицирование и характеристика углеродных материалов	40
1.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) углеродными материалами.....	45
Выводы по главе 1.....	63
2. Оборудование и методы исследования.....	65
2.1. Оборудование и методика высокодозового ионного облучения материалов	65
2.1.1. Масс-монохроматор и экспериментальная камера ионного облучения мишеней	65
2.1.2. Мониторинг ионного облучения.....	69
2.1.3. Методы моделирования взаимодействия ионов с поверхностью.....	70
2.1.4. Уровень первичных радиационных повреждений при высокодозовом облучении.....	70
2.2. Химическое осаждение из газовой фазы	71
2.3. Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния.....	74
2.3. Спектроскопия КРС	75

2.4. Спектрофотометрические исследования	76
2.5. Методы исследования морфологии.....	76
2.6. Измерения слоевого и удельного электрического сопротивления	76
2.7. Дифракционные методы исследования	77
2.8. Термоанализ.....	77
Выводы по главе 2.....	79
3. Ионно-индуцированные изменения структуры и свойств алмазов при высокодозовом облучении	80
3.1. Оптические и электрические свойства синтетического монокристалла алмаза при высокодозовом ионном облучении	80
3.1.1. Постановка эксперимента	80
3.2.2. Полученные результаты и обсуждение.....	81
3.2. Закономерности графитизации поликристаллического алмаза при высокодозовом облучении ионами инертных газов.....	95
3.2.1. Постановка эксперимента	96
3.2.2. Моделирование профиля первичных радиационных нарушений	98
3.2.3. Полученные результаты и обсуждение.....	100
3.3. Структура и механизмы проводимости ионно-индуцированного слоя	105
3.3.1. Постановка эксперимента	105
3.3.2. Полученные результаты и обсуждение.....	106
Выводы к главе 3.....	113
4. Модифицирование и исследование углеродных и композиционных материалов на основе углерода с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света.....	118
4.1. Высокодозовое ионно-лучевое модифицирование поверхности стеклоуглерода	118

4.2. Исследования процессов модифицирования структуры углеродного волокна	127
4.2.1. Графитизация углеродного волокна на основе ПАН-волокна	127
4.2.2. Ионно-лучевое модифицирование углеродного волокна на основе ПАН-волокна	130
4.3. Диагностика углеродных материалов методом синхронного термического анализа и КРС.....	134
4.4. Характеризация и применение графеновых материалов и композиционных гибридных материалов на их основе.....	144
4.4.1. Химическое модифицирование углеродных материалов	144
4.4.2. Характеризация материалов на основе графена	148
4.4.3. Характеризация композиционных гибридных материалов.....	150
4.4.4. Применение полимерного композиционного материала графен- КМЦ в качестве пленочного насыщающего поглотителя	153
4.5. Графеновые аэрогели.....	159
4.6.1. Постановка эксперимента	159
4.6.2. Полученные результаты и обсуждение.....	160
Выводы по главе 4.....	163
Заключение	166
Список литературы	169
Приложение 1	192
Приложение 2	193

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Повышенный интерес к углеродным материалам, таким как алмаз, углеродное волокно, нанотрубки и графен, связан с прогрессом их использования в конструкционных материалах различного функционального назначения: нанокерамике, композиционных материалах, полимерных нанокомпозитах, катализаторах. С развитием авиакосмической техники и приборостроения возникает необходимость получения углеродных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, что требует совершенствования методов их синтеза и модификации. Так, основные тенденции химического модифицирования углеродных материалов связаны со стремлением разработать практические (желательно промышленные) методы химической обработки, приводящие к созданию углеродных материалов и композитов с улучшенным комплексом физико-механических характеристик и новыми уникальными свойствами. В частности, актуальными являются исследования в области создания новых углеродных структур, гибридных и композиционных материалов на основе графена, таких как полимерные композиты и графеновые аэрогели.

Значительное место среди методов модифицирования углеродных материалов занимает ионное облучение. Результатам ионной имплантации алмаза посвящен ряд обзоров [1,2]. При этом часто ионное облучение алмаза сопровождается ионно-индуцированной графитизацией алмаза [1], приводящей к образованию проводящего поверхностного слоя, электрическое сопротивление которого изменяется на несколько порядков величины в зависимости от флуенса облучения. Актуальными являются исследования с высокодозовым (более 10^{17} ион/см²) ионным облучением, позволяющим получать ультратонкие слои алмаза, создавать микроструктуры для оптоэлектронных приборов [3,4], формировать в алмазе заглубленные аморфные слои толщиной в несколько нанометров

[5], создавать структуры алмаз-графит и автоэмиссионные приборы [6]. Интерес к таким исследованиям стимулируется появлением и распространением высокодозовой технологии фокусированных ионных пучков с энергией ионов порядка величины десятков кэВ, а также технологии синтеза алмазов и алмазоподобных пленок. Вместе с тем, попытки объяснить закономерности ионно-индуцированной проводимости алмаза не дали однозначного результата. Две существующие и противоречащие друг другу модели требуют дополнительных экспериментов [7]. Наряду с алмазом актуальными являются высокодозовое ионно-лучевое модифицирование стеклоуглеродов и армирующих углеродные композиты углеродных волокон.

Разработка новых материалов неразрывно связана с развитием методов их диагностики. Ионно-лучевое и химическое модифицирование приводит к сложным структурно-фазовым состоянием углеродных материалов, стабильность и воспроизводимость свойств которых могут быть обеспечены исследованиями закономерностей модифицирования электронной структуры, микроструктуры и фазового состава. Одним из универсальных методов определения строения на уровне фазового состава и кристаллической структуры углеродных материалов является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Сильная чувствительность КРС к нано- и микроструктуре углеродных материалов позволяет получать информацию о качественном и количественном фазовом составе, о кристаллической решетке и атомной структуре фаз-компонентов, о структурных дефектах, дает возможность в комплексе с другими аналитическими методами проводить оценку технологических параметров их модификации и свойств получаемых структур, обеспечивать их стабильность и воспроизводимость.

Открытия в области синтеза, модификации углеродных материалов и композитов сопровождаются интенсивным накоплением знаний об их

структуре и их свойствах. Ввиду существования большого многообразия структурных форм углерода, имеется проблема диагностики отдельных аллотропных состояний новых углеродных материалов и их композитов и определение аморфного и нанокристаллического состояния углерода, и, соответственно, затруднено сравнения свойств углеродных структур и композитов, если они получены различными способами или методами. Для диагностики в этом случае широко применяется спектроскопия комбинационного рассеяния света, зарекомендовавшая себя как доступный метод, который является чувствительным методом для идентификации и характеристики углеродных материалов и изучения разупорядоченности в наноструктурированных sp^2 углеродных системах с наличием пиков, индуцируемых различного типа дефектами. Спектроскопия КРС широко применяется в самых различных областях науки, техники и технологического контроля, в основном как быстрый и информативный метод для идентификации материалов, изучения фазового состава и морфологии образцов, наличия в образцах напряжений и различных неоднородностей. Широко используются методики исследования реальной структуры углеродных и композиционных материалов, основанные на анализе смещения, уширения и формы отдельных пиков спектров комбинационного рассеяния. Имеющаяся корреляция данных методов КРС с рентгенодифракционными методами позволяет использовать его для определения структурных характеристик углеродных микро- и нанокристаллов. Алмазные и графитоподобные материалы, фуллерен, карбин, одностенные и многостенные нанотрубки имеют характерные частоты фононных колебаний и потому могут идентифицироваться с помощью КРС. Кроме того, благодаря эффекту пространственной локализации фононов в наноструктурированных углеродных материалах из спектров КРС могут быть оценены характерные размеры фрагментов углеродных частиц [8,9]. Однако данный метод имеет некоторые

ограничения, которые не позволяют ему стать универсальным, например, спектр многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), стеклоуглерода не обладает характерными особенностями, позволяющими их однозначно идентифицировать. Такой же спектр могут демонстрировать материалы, содержащие неупорядоченную фазу графита. Также метод КРС не позволяет однозначно судить об однородности исследуемых углеродных материалов из-за многообразия причин, влияющих на вид спектров КРС [8–10], что приводит к необходимости комплексного анализа углеродных материалов [11]. В спектре КРС помимо основных полос, характерных для углеродных структур с идеальной кристаллической решеткой (алмаз, графит), содержатся дополнительные полосы, содержащие богатую информацию о структуре материала. Поэтому необходимо развитие методов, способных использовать эту информацию для определения структурных характеристик углеродных материалов. Для дополнительного анализа структуры углеродных материалов комбинационное рассеяние может и часто используется совместно с другими методами, такими как рентгеновская дифракция, дифракция быстрых электронов, термогравиметрический анализ, оптическая спектрофотометрия, измерения адсорбции газа и жидкости, фотоэлектронная спектроскопия, электронная и атомно-силовая микроскопия.

Данная диссертационная работа посвящена исследованию процессов модифицирования высокодозовыми потоками ионов аргона и неона поверхности алмаза, стеклоуглерода, углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ), изучению структуры и свойств материалов на основе графена: полимерных композитов графен-карбоксиметилцеллюлоза (графен-КМЦ) и графеновых аэрогелей, полученных различными химическими методами.

Актуальность темы диссертационной работы определяется потребностью многих отраслей науки и техники в совершенствовании и развитии методов

получения, анализа и модифицирования углеродных материалов для создания новых материалов, а также расширением спектра их применения. Результаты работы, могут найти применение при использовании ионных пучков для модификации свойств алмаза, создания приборов с графитизированными слоями. Ионное облучение позволяет не только модифицировать электрические свойства, но и изменять механические характеристики материалов, такие как внутренние механические напряжения, коэффициент адгезии к другим материалам. Этот эффект может быть интересен для контроля остаточных напряжений в пленках при создании алмазных датчиков, поскольку внутренние механические напряжения влияют на вольтамперные характеристики алмаза и адгезию наносимых дополнительных слоев. Углеродные композиционные материалы могут найти применение в лазерной технике, фотовольтаике, и при создании химических источников тока. Данные по исследованию углеродных материалов возможно применять на производстве для выявления брака, улучшения существующих методик синтеза и модифицирования углеродных структур.

Целью работы являлось исследование физических свойств и структурных изменений различных углеродных материалов и композитов на их основе при высокодозовом ($\geq 10^{18}$ ион/см²) ионно-лучевом и химическом модифицировании их поверхности для создания перспективных композиционных материалов для авиационно-космической техники, радиационно-стойкой электроники и лазерной техники.

. Для достижения этой цели потребовалось решить следующие задачи:

1. Провести исследование физических свойств и структурных изменений поверхности моно- и поликристаллического алмаза после высокодозового ионно-лучевого модифицирования.
2. Исследовать ионно-индуцированные изменения структуры стеклоуглерода методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

3. Изучить влияние термообработки и ионно-индуцированных процессов аморфизации, рекристаллизации и гофрирования на микроструктуру УУКМ.

4. Провести исследование термической стабильности композиций углеродных материалов из нанотрубок, фуллерена, наноалмазов.

5. Получить гибридные углеродные наноматериалы и исследовать возможность применения полимерного композиционного материала графен-карбоксиметилцеллюлоза в волоконных лазерах.

6. Синтезировать и исследовать новый класс трехмерных (3D) углеродных пористых материалов – графеновых аэрогелей, полученных золь-гель методом путем восстановления суспензии оксида графена.

Научная новизна диссертационной работы

1. Определен характер ионно-индуцированной проводимости поли- и монокристаллического алмаза при высокодозовом ($\geq 10^{18}$ ион/см²) облучении ионами аргона и неона при температурах от 50 до 700 °С. Показано, что облучение при температурах ≤ 220 °С обеспечивает полупроводниковый характер проводимости, а при более высоких температурах – металлический.

2. Показано, что при повышении температуры облучения стеклоуглерода до 350 °С на поверхности происходит формирование нанокристаллического графита.

3. Установлены изменения микроструктуры оболочки углеродного волокна при термо- и ионно-лучевой обработке. Обнаружено, что доля аморфной фазы при ионно-индуцированной рекристаллизации является минимальной, а уменьшение энергии ионов или увеличение угла падения ионов подавляет аморфизацию.

4. Проведенный сравнительный анализ структуры и свойств нового класса трехмерных (3D) углеродных пористых материалов – графеновых аэрогелей, показал, что размеры кристаллитов графеновых аэрогелей в

базисной плоскости зависят от типа восстановителя и составляют величину $10\div 15$ нм.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Доказано изменение механизма проводимости поли- и монокристаллического алмазов в зависимости от температуры высокодозового ионного облучения.

2. Доказана целесообразность и эффективность применения пленочных насыщающихся поглотителей для оптоволоконных лазеров на основе полимерного композитного материала графен-карбоксиметилцеллюлоза.

3. Разработан режим ионно-лучевой обработки углеродного полиакрилонитрильного волокна, обеспечивающий гофрирование структуры оболочки углеродного волокна для увеличения площади ее поверхности.

4. Результаты работы в части разработки методов анализа углеродных наноматериалов использованы в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», а в части разработки методов анализа углеродного волокна в АО «НИИ Графит», что подтверждено Актами использования, приведенными в Приложении к диссертации.

Положения, выносимые на защиту:

– Закономерности изменения структуры поверхности синтетических алмазов в зависимости от температуры высокодозового ($\geq 10^{18}$ ион/см²) облучения.

– Закономерности формирования структурного состояния поверхности стеклоглерода в зависимости от температуры облучения ионами Ag⁺ с флуенсом $\sim 10^{18}$ ион/см².

– Определение взаимосвязи основных параметров спектров комбинационного рассеяния света со структурой и свойствами углеродных материалов после химической модификации и термообработки.

– Влияние типа восстановителя на структуру трехмерных углеродных пористых материалов – графеновых аэрогелей.

Апробация работы. Материалы работы докладывались и обсуждались на 7 всероссийских и 15 международных конференциях: XII International Conference on Nanostructured Materials (Москва, 2014), конференции «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2015), XLI и XLII Международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения» (Москва, 2015, 2016), 2-й Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для космической техники» (Москва, 2011), XLIV, XLV, XLVI и XLVII Международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с металлами (Москва, 2014, 2015, 2016, 2017), «XXII и XXIII Международной конференции по взаимодействию ионов с поверхностью» (Москва, 2015, 2017), II Международной конференции «Плазменные, лазерные исследования и технологии» (Москва, 2016), XLIII Международной Звенигородской конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Москва, 2016), Международной научно-технической конференции Электроника-2015 (Москва, 2015), 14 и 15 Межвузовской научной школе молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине» (Москва, 2014, 2015), XXVIII Симпозиуме «Современная химическая физика» (Москва, 2016), 12-ой Международной конференции «Пленки и Покрытия» (Санкт-Петербург, 2015), конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, 2016), XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии (Санкт-Петербург, 2016), 27th International Conference on Atomic Collisions in Solids (Ланьчжоу, 2016), V и VI Всероссийской конференции и школы молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Нижний Новгород, 2014, 2016).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 15 научных работах, из которых 12 опубликованы в рецензируемых научных журналах [12–23], 9 из которых – в списке отечественных рецензируемых журналов, рекомендуемых ВАК.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении целей, постановке задач работы, в планировании и проведении экспериментов. Автор участвовал в проведении экспериментов по высокодозовому ионно-лучевому модифицированию углеродных материалов, измерению сопротивления, спектрофотометрии, дифракции быстрых отраженных электронах, также принимал участие в обсуждении полученных результатов, подготовке материала для публикаций. Измерение спектров КРС, исследование морфологии поверхности, обработка и анализ полученных данных, аппроксимация спектров КРС выполнялись лично соискателем.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографии, включающей 202 наименования. Работа содержит 193 страницы машинописного текста, 54 рисунка, 6 таблиц.

1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Структура и свойства углеродных материалов и композитов

Основные достоинства композитов на основе углерода – это чрезвычайно высокие механические и физические параметры, которые проявляет углерод в своих аллотропных состояниях. В частности, высокой прочностью sp^2 – и sp^3 связей C–C; сравнительно малой плотностью дефектов структуры; отличием оптических и электрических характеристик для графита, алмаза, нанотрубок и др., наличием анизотропии физических свойств в отдельных аллотропных формах, например, графите и нанотрубках. Такие отличия позволяют создавать углеродные композитные материалы с широким диапазоном свойств, которые могут найти применение в различных областях науки и техники.

При создании композитов существенное значение имеет структура поверхности углеродных материалов. Так, присутствие на поверхности углеродных нанотрубок или графена функциональных групп различных классов органических химических соединений, способно изменять смачивание и сорбционную способность этих материалов.

Помимо химических способов модифицирования особый интерес представляет ионно-индуцированное изменение свойств поверхности углеродных материалов. Например, модифицирование алмазных материалов представляет интерес во многих областях науки и техники, в том числе в производстве материалов с особыми свойствами, см., например, [1,3,4].

Углерод существует в различных аллотропных формах, одновременно устойчивых при нормальных условиях и имеющих широкое применение. Наиболее известными модификациями являются алмаз, со структурой sp^3 и графит с sp^2 -гибридизированными валентными связями см, например, [24].

При смене типа гибридизации многие физико-химические свойства, например электрические и оптические характеристики изменяются на противоположные [25,26]. Некоторые механические и электронные параметры разных форм углерода приведены в работах [27,28], таблица 1.1.

Таблица 1.1. Некоторые механические и электронные параметры разных форм углерода [27,28]

Характеристики	Алмаз	Графит	УНТ
Тип связи	sp^3	sp^2	sp^2
Термические характеристики (в вакууме)	Устойчив до 1700°C	Устойчив до 2000°C	Устойчив до 600°C
Электрические характеристики	Диэлектрик	Проводник	Полупроводник
Оптические характеристики	Прозрачен в видимой области	Непрозрачный	непрозрачный
Механические характеристики	Очень твердый	Мягкий, слоистый	прочные
Характеристики	Стеклоуглерод	Углеродное волокно	Аморфный углерод
Тип связи	преимущественно sp^2	преимущественно sp^2	преимущественно sp^2
Термические характеристики (в вакууме)	Устойчив до 3000 °C	Устойчив до 3000 °C	Устойчив до 2000 °C
Электрические характеристики	Плохой проводник	Плохой проводник	Диэлектрик
Оптические характеристики	непрозрачный	непрозрачный	непрозрачный
Механические характеристики	твердое	прочное	порошок

Структура реальных графитовых материалов состоит из множества областей упорядоченности углеродных атомов, имеющих конечные размеры, отличающиеся на несколько порядков для различных видов

углеродных материалов. Структура этих областей может приближаться к идеальной решетке графита или отличаться от нее за счет искажений как внутри слоев, так и за счет неправильностей их чередования. Такие области упорядоченности называются кристаллитами и имеют собственные геометрические характеристики: L_a - средний диаметр, L_c - средняя высота кристаллита и d_{002} - среднее расстояние между слоями в кристаллите. Эти величины определяются, как правило, с помощью рентгенографического анализа. Кроме того, в реальных графитовых телах имеется некоторое количество неупорядоченных атомов (аморфный углерод), занимающих пространство между кристаллитами или внедренных между слоями. Эти атомы могут находиться в sp , sp^2 или sp^3 гибридном состоянии [25,26]. Так, при рентгенографическом изучении саж было установлено, что частицы сажи состоят из пачек графитовых слоев, беспорядочно ориентированных вокруг нормали к ним [29].

Процесс образования углеродных материалов многостадийен и отличается для графитизирующихся и неграфитизирующихся углеродных материалов. Современное понимание процессов графитизации изложено, например, в монографиях [29–32].

В качестве одного из показателей упорядочения углеродного материала является расстояние между гексагональными плоскостями, определяемое по формуле Брэгга:

$$2 d \sin \alpha = n \lambda, \quad (1.1)$$

где d — межслоевое расстояние между соседними отражающими слоями, рассчитанное по линиям (002) или по линии (004); α — угол скольжения падающего пучка рентгеновских лучей по отношению к отражающей плоскости; n - порядок отражения; λ — длина волны рентгеновских лучей.

В [29–32] было показано, что кривая распределения интенсивности линии (002) у неграфитизированных углеродистых веществ имеет асимметричную форму причем максимум располагается в направлении

меньших углов. Несимметричное расположение максимума кривой распределения интенсивности линии (002) обуславливается содержанием в веществе объемов с различным средним расстоянием между соседними слоями. У ряда видов углеродных материалов, отнесенных к классу графитизирующихся, с ростом температуры термообработки межслоевое расстояние уменьшается.

В совершенном графите $d_{002} = 0.3354$ нм. У графитоподобных материалов с температурой термообработки 1000-1500 °С, $d_{002} = 0.344 \div 0.345$ нм. Таким образом, средняя величина d_{002} может быть мерой совершенства кристаллической решетки углеродного материала. Соседние слои углеродных сеток могут находиться только в этих крайних положениях: в ориентированных слоях на расстоянии 0.3354 нм и при отсутствии взаимной ориентации — 0.344 нм [29]. Тогда, если p — вероятность существования в веществе неориентированных слоев, то среднее межслоевое расстояние $d = 0.344 - 0.0086(1 - p^2)$. Это выражение было уточнено: $d = 0.344 - 0.0086(1 - p) - 0.0064p(1 - p)$, где коэффициент 0.0086 - разность межслоевых расстояний 0.344 и 0.3354 нм [29].

Степень графитизации определяется по формуле [29]:

$$\gamma = \frac{0,344 - \bar{c}/2}{0,344 - 0,3354} \quad (1.2)$$

где 0.344 – межслоевое расстояние углеродного материала с полностью неупорядоченной структурой, нм; 0.3354 – межслоевое расстояние графитового монокристалла, нм; $\bar{c}/2$ – межслоевое расстояние исследуемого материала.

При температурах $T \sim 1700^\circ\text{C}$ получается пироуглерод с двумерными связями, а при $T > 1800^\circ\text{C}$ образуется пирографит, с трехмерной решеткой графита [29]. Размер кристаллита определяется числом зародышей, а оно тем больше, чем выше температура, соответственно, при более высокой

температуре кристаллиты мельче. Зависимость степени графитизации от размеров кристаллита не линейна.

Стеклоуглерод является типичным неграфитизирующимся материалом имеющим дефектную графитную слоистую структуру с характерным размером слоев вдоль базисной плоскости L_a равную $4\div 10$ нм, унаследованная от исходного полимера, не поддается графитизации даже при 3000°C с длительной выдержкой [33]. В связи с широким использованием углеродных материалов в ядерных реакторах и плазменных устройствах большое внимание уделяют исследованиям их поведения при радиационном воздействии с целью анализа радиационной стабильности и модифицировании этих материалов. Среди углеродных материалов стеклоуглерод выделяется высокой твердостью, прочностными характеристиками, стойкостью к термическому воздействию, низкой газопроницаемостью, химической инертностью к большинству агрессивных сред, что делает его весьма перспективным в технологических применениях [34].

В [29,30] различают гомогенный и гетерогенный механизмы графитизации. Гомогенная графитизация предполагает протекание процессов графитизации в одной твердой фазе и характерна для графитизирующихся углеродных материалов при $2300\div 3000^\circ\text{C}$. Гетерогенная графитизация через газовую фазу имеет место при температурах выше 3200°C и характерна для неграфитизирующихся веществ. Возможна гетерогенная графитизация и через жидкую фазу. При гомогенной графитизации, на первой стадии (температура до 1700°C) идет рост диаметра слоев путем слияния в слои соседних сеток и присоединения неупорядоченного углерода (процесс двумерного упорядочения вещества). Размеры решеток растут до $15\text{--}20$ нм. Количественно этот рост можно характеризовать величиной диаметра слоя. В интервале $1000\text{--}2000^\circ\text{C}$ диаметр слоев нефтяных коксов увеличивается с $1,5$ до 20 нм, а межслоевое

расстояние почти не изменяется. На второй стадии (температура 2000–2200°C) рост диаметра слоя слоев замедляется, значительно уменьшаются расстояния между слоями (0,344–0,3425 нм). При этом, такое уменьшение d_{002} свидетельствует о протекании процесса азимутальной упорядоченности углеродных слоев относительно друг друга, с приближением кристаллической решетки к идеальной структуре. До степени графитизации 0,5-0,6 размер кристаллита практически не меняется, а затем быстро нарастает. Это объясняется следующим образом – с ростом степени графитизации сначала происходит устранение дефектов внутри кристаллитов без изменения их линейных размеров.

Эти два процесса сопровождаются третьим - упаковкой гексагональной углеродной сетки в параллельные слои с образованием пакетов различной толщины. При этом, видимо, происходит движение отдельных слоев и групп слоев относительно друг друга. Общим является здесь то, что для повышения степени графитизации необходимо увеличивать температуру процесса.

Между хорошо графитизирующимися углеродными веществами и неграфитизирующимися по гомогенному механизму, расположен большой класс материалов, который при одной и той же температуре графитизации может иметь совершенно различные значения степени графитизации (d_{002} , γ). Даже хорошо графитизирующиеся вещества при нагреве до 3600 °C и под давлением не достигают межслоевого расстояния, характерного для естественного графита (0,3354 нм). Такой материал, как термическая сажа, достигает при 2500 °C определенной степени графитизации и далее не меняется [33].

Гетерогенная графитизация наблюдается при высоких температурах выше 3200°C, протекая через процессы испарения атомов углерода с последующей их конденсацией на центрах кристаллизации. Такая графитизация характерна для трудно графитизирующихся материалов, где

вследствие малых размеров кристаллитов, жестко фиксированных поперечными связями аморфной фазы не удается изменить взаимную ориентацию областей упорядоченности с их последующим слиянием. При графитизации происходит устранение дефектов в границах участков турбостратного углерода при сохранении значительного количества аморфной фазы. Образуется «сетчатый» углерод с параллельными, но трехмерно не ориентированными сетками углеродных атомов [29,30].

Таким образом, в интервале температур 2000-3000°C внутри кристаллитов образуется графитоподобная упорядоченность слоев как в графитизирующихся, так и в неграфитизирующихся материалах, а доля аморфной фазы снижается до минимума для каждого материала. Как и в случае карбонизации, различие в их структурах носит количественный характер, и граница между ними размыта. Графитизированный материал - искусственный графит - по своим физическим свойствам и структуре почти не отличается от природных образцов [29–32].

Материалы на основе алмаза

Алмазы — бесцветные, прозрачные, сильно преломляющие довольно хрупкие кристаллы. Наиболее часто встречаются следующие внешние формы: октаэдр, додекаэдр и куб. Большинство алмазов окрашено примесями в различные цвета вплоть до черного. Кристаллическая структура — кубическая гранецентрированная, с постоянной решетки a — 3,5597Å. Благодаря наличию в решетке непрерывной трехмерной сетки жестких ковалентных тетраэдрических (sp^3 -гибридных) связей с расстоянием С—С 1.5445 Å алмаз является одним из самых твердых из найденных в природе веществ и обладает наименьшей известной сжимаемостью [26]. При температурах выше 1000°C в вакууме или инертной атмосфере алмаз начинает, не плавясь, превращаться в графит; быстро этот процесс протекает при 1750°C. Являясь хорошим проводником тепла, по электрическим свойствам алмаз — диэлектрик, ширина его

запрещенной зоны 5,6 эВ. По некоторым физическим свойствам алмазы могут быть разбиты на 2 группы. Тетраэдрические не прозрачны для УФ-лучей с длиной волны $<3000 \text{ \AA}$, люминесцируют, фосфоресцируют и являются оптически анизотропными. Октаэдрические прозрачны для УФ-лучей до 2250 \AA , не люминесцируют, не фосфоресцируют и дают большее количество отражений на рентгенограммах. Различия в свойствах связывают с существованием структурных разновидностей алмаза, отличающихся только ориентацией в кристаллической решетке электронных оболочек атомов углерода [26].

Уникальные свойства алмаза делают его весьма полезным для технических целей. Алмаз широко используется как абразив в промышленности, как режущий инструмент в хирургии и как теплоотвод в электронных приборах в том числе в качестве наполнителя в композиционных высокотеплопроводных материалах (или в виде слоистого композита, где алмазная пластина металлизирована), перспективно его использование в микроэлектронике [35,36]. Были получены автоэмиссионные катоды (холодные эмиттеры) на нанокристаллических углеродных и наноалмазных пленках [6]. На алмазе методом ионной имплантации были созданы матрицы транзисторов и диодов, дозиметры и фотоэлементы, алмазные кантилеверы для атомно-силовой микроскопии (АСМ) [35–37].

Наноразмерные углеродные материалы

В 1995 году был синтезирован новый углеродный материал – одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) [38]. Каждая трубка представляет собой цилиндрическую поверхность, образованную полосой идеальной графитовой плоскости, “склеенной” в соответствии с правилами симметрии [39]. Диаметр трубки определяется шириной такой полосы, измеряемой числом n укладываемых в нее гексагональных ячеек, и спиральностью, возникающей при склеивании концевых ячеек,

принадлежащих рядам, отстоящим друг от друга на m гексагонов. Пара индексов (n, m) полностью определяет геометрию трубки. Нужно отметить, что один и тот же диаметр могут иметь трубки с различными геометриями. Диаметр ОУН, синтезированных методами лазерной абляции, дугового разряда, каталитического пиролиза, варьируется в диапазоне 1-2 нм [40–42]. Стабильной формой их существования являются пучки, включающие по 15-20 нанотрубок близкого диаметра [40].

Углеродные нанотрубки обладают электропроводными свойствами, имеют высокую теплопроводность и обладают уникальными механическими свойствами [43]. В настоящее время они активно исследуются в области электроники и материаловедения [44].

Графен – двумерная аллотропная модификация углерода, которую представить, как срез графита толщиной в один атом. Метод механического расщепления графита [45] с образованием графена был изобретен 2004 году. Графен обладает рядом уникальных свойств: высокой теплопроводностью и прочностью, высокой подвижностью электронов [46]. Эти свойства делают графен перспективным материалом для использования в наноэлектронике. Графен уже используют в качестве прозрачных проводящих электродов в фотовольтаике [47], при создании LCD-дисплеев. Рассматривается его применение в качестве электродов литий-ионных аккумуляторов или суперконденсаторов [48,49]. Актуальны проблемы характеристики графена, поскольку в случае синтеза разными методами или при различных условиях в рамках одного метода, его свойства значительно отличаются друг от друга своими характеристиками: поперечном размерам, количеством слоев, степенью и типом функционализации, содержанием и типом дефектов, электропроводностью и теплопроводностью [47]. Следует отметить, что однослойный графен больших размеров и хорошего качества получают дорогостоящим CVD методом, а многослойные и дефектные

преимущественно терморасширением пиролитического графита или при восстановлении из оксида графена.

Еще одно из возможных применений графена – использование в импульсных волоконных лазерах. Для создания импульсного режима генерации используют нелинейные модуляторы интенсивности излучения, обеспечивающие пассивную синхронизацию мод лазера, которыми могут служить зеркала с полупроводниковым насыщающимся поглотителем (SESAM) [50], модуляторы на основе эффекта нелинейного вращения эллипса поляризации [51], нелинейные волоконные зеркала, насыщающиеся поглотители на основе одностенных углеродных нанотрубок [52] и графена [53]. Как правило, генерация ультракоротких импульсов (УКИ) в волоконных лазерах осуществляется при помощи пассивной синхронизации мод [54]. Этот метод заключается в самоукорочении импульса при прохождении через насыщающийся поглотитель, поглощение которым уменьшается с увеличением интенсивности проходящего через них излучения. В последнее время в качестве перспективных материалов для синхронизации мод в импульсных волоконных лазерах стали применять пленки полимерных композитов с графеном [55]. Как известно, графен и углеродные нанотрубки имеют полосу поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне и субпикосекундное время релаксации. Различные типы насыщающегося поглотителя на основе графена были получены методами переноса с подложки [56], оптического осаждения [57], компоновкой в полимерной матрице [58]. Среди них, графеновые полимерные композиты являются весьма перспективными ввиду простой технологии изготовления. Совсем недавно графеновый композит на основе карбоксиметилцеллюлозы показал эффективное насыщающееся поглощение, которое является перспективным для режима пассивной синхронизации мод [59]. Основным преимуществом таких поглотителей является относительно простая технология изготовления, а также

возможность использования в кольцевых схемах лазеров, где требуется насыщающийся поглотитель, работающий в режиме пропускания излучения. Синхронизация мод, основанная на насыщающихся поглотителях, отличается стабильностью и самозапуском импульсной генерации. Свойства углеродных наноструктур зависят от способов их изготовления. По этой причине, для определения оптимальных режимов их работы в качестве модулятора лазерного излучения, важно исследовать их свойства в зависимости от параметров их синтеза.

Одним из применений углеродных материалов является их использование в качестве электродов в литий-ионных аккумуляторах или суперконденсаторах. Способность того или иного углеродного материала обратимо запасать литий, т.е., в конечном счете, его интеркаляционная емкость зависит от его кристалличности, микро- и макроструктуры, морфологии. Тип углеродного материала определяет вольтамперные характеристики реакции интеркаляции-деинтеркаляции, а также потенциал, при котором протекают побочные реакции. К настоящему времени исследовано множество различных углеродных материалов и промышленностью освоено производство некоторых специальных материалов для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Примерами таких материалов могут быть материал МСМВ японской фирмы OsakaGasCo и материалы серии FormulaBT американской фирмы SuperiorGraphite. Эти материалы имеют емкость, близкую к теоретическим значениям. При этом продолжаются исследования углеродных материалов для литий-ионных аккумуляторов связанных с оптимизацией технологии их производства, причем особое внимание уделяется различным нановолокнистым материалам, нанотрубкам, нанокомпозитам, графеновым наночастицам [60–62].

1.2. Ионно-лучевое модифицирование углеродных материалов

1.2.1. Физические явления при ионной бомбардировке твердых тел

Ионная бомбардировка поверхности твёрдых тел сопровождается различными взаимосвязанными явлениями, основные из которых – рассеяние бомбардирующих ионов, ионно-электронная эмиссия, возникающая в результате передачи энергии торможения иона электронам твёрдого тела, а также за счет неупругих соударений, распыление материала мишени [63]. При этом бомбардировка приводит к образованию различных радиационных дефектов как в объёме твёрдого тела, так и на его поверхности и может сопровождаться структурной перестройкой кристаллической решетки. Также в результате неупругих соударений возможно появление различных типов излучения: характеристическое рентгеновское излучение, тормозное излучение, ионнолюминисценция. При упругом взаимодействии возможно явление обратного рассеяния ионов. Также бомбардирующие частицы могут имплантироваться в приповерхностной слой, оставаясь в нем. При бомбардировке поверхности мишень, обычно, нагревается и на процессы столкновительной эмиссии может накладываться термоэмиссия- испарение, плавление, термоэмиссия электронов, термоизлучение [63,64].

1.2.2. Ионно-индуцированные изменения структуры и свойств алмазов

Вопросам ионно-индуцированных изменений структуры и свойств алмазов уделяется значительное внимание. Это связано отработкой технологии ионной имплантации как метода легирования полупроводников. Алмаз как широкозонный полупроводник также стал одним из объектов исследований.

Эффективность введения электрически активных центров существенно зависит от температуры алмаза во время имплантации и от режима

последующего отжига. В [65] опубликованы данные об ионной имплантации в эпитаксиальные и поликристаллические пленки алмаза. Эпитаксиальные (монокристаллические) пленки наращивались на ориентированную алмазную подложку из газовой фазы. Пленки, выращенные на вольфрамовых подложках, были поликристаллическими. Для изготовления полупроводниковых слоев использовался метод ионной имплантации. Энергии ионов и дозы внедрения были рассчитаны так, чтобы концентрация бора в легированном слое составляла $1,2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$. Отжиг производился в графитовом контейнере в вакууме ($\cong 10^{-4}$ Па). Исследование зависимости проводимости легированных пленок от температуры отжига показали качественное сходство с результатами отжига имплантированных ионами бора кристаллов природного и синтетического алмаза. В области температур отжига до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ проводимость как моно - , так и поликристаллических слоев была обусловлена радиационными дефектами, исчезающими при дальнейшем повышении температуры. Электрическая активация бора возникала, начиная с $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение температуры отжига монокристаллических пленок вплоть до $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ приводило к росту проводимости. Энергия активации проводимости составляла около $0,1 \text{ эВ}$, а подвижность дырок по данным эффекта Холла не превышала $6 \text{ см}^2(\text{В}\cdot\text{с})^{-1}$. При более высоких температурах пленки разрушались. Отжиг поликристаллических пленок при температурах выше 1300°C приводил к появлению проводящего слоя по всей поверхности, включая участки и за пределами области легирования, что связано с графитизацией.

Несмотря на то, что одним из наиболее эффективных методов модификации свойств алмаза является ионная имплантация, сопровождающие её явления вызывают ограничения на ее применение. Метастабильность алмазной фазы накладывает ограничение на возможную

температуру отжига, необходимого после проведения процесса имплантации. При температурах выше 1600°C при низких давлениях начинается графитизация поверхности алмаза. По этой причине полностью устранить все радиационные дефекты, вызванные имплантацией при отжиге, не удастся из-за высокой температуры Дебая алмаза ($\sim 1600^{\circ}\text{C}$). Кроме того, наблюдается графитизация слоев алмаза с наибольшими радиационными повреждениями [66].

Список химических элементов, способных внедряться в решетку алмаза в виде изолированных атомов, с образованием истинных твердых растворов, невелик из-за малого ковалентного радиуса четырехвалентного атома углерода (0.77\AA) и жесткости алмазной решетки. Существует лишь очень небольшое число элементов (бор, фосфор, литий), которые могут вызвать образование достаточно мелких уровней в запрещенной зоне алмаза, дать заметную концентрацию носителей и обеспечить существенную проводимость при 300 K при введении их в алмазную решетку [66]. Образование равновесных твердых растворов замещения, т.е. с атомом примеси в узле решетки алмаза, можно рассматривать, исходя из геометрического и энергетического факторов. Как правило, атом примесного элемента располагается в узле алмазной решетки (замещает атом углерода) только в том случае, если его ковалентный радиус r_E не сильно отличается от атомного радиуса углерода r_C . Атомы элемента-примеси, E , характеризующиеся сильной $E\text{-C}$ связью, должны образовывать энергетически более выгодный твердый раствор. В таблице 1.2 представлены геометрические и энергетические параметры, относящиеся к процессу легирования алмаза легкими элементами в узлах решётки (замещение углерода).

Из данных таблицы 1.2 следует, что наиболее благоприятными примесями для алмазного кристалла должны быть бор и азот, что и наблюдается, в частности, в кристаллах алмаза типа Ia и IIb природных

месторождений. Азот – наиболее распространенная примесь в природных кристаллах алмаза, где он преимущественно входит в сложные примесные дефекты в концентрации до $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В искусственных кристаллах алмаза, полученных методом высоких давлений и высоких температур, азот замещает углерод в узлах решётки в концентрации до $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Таблица 1.2. Величина ковалентных радиусов и энергий связи примесей в алмазе [66]

Элемент	Ковалентный радиус, r (А)	Относительная разница ковалентных радиусов $(r_E - r_C)/r_C$ (%)	Энергия связи элемент-углерод (ккал/моль)	Различие между $C-C$ и $E-C$ энергиями связи (ккал/моль)
C	0.77	0	83	0
B	0.85	+10.4	89	+6
N	0.70	-9.1	73	-10
S	1.04	+35	62	-21
P	1.10	+43	63	-20

Внедрение примесей в виде истинного твердого раствора (равновесного или неравновесного) является необходимым, но недостаточным условием для превращения алмаза, являющегося диэлектриком, в легированный полупроводниковый материал с достаточно высоким уровнем проводимости. Соответствующие примесным атомам разрешённые уровни в запрещённой зоне не должны отстоять более чем на 0,5 эВ от валентной зоны (полупроводник p -типа) и, соответственно, от зоны проводимости (полупроводник n -типа).

Ионная имплантация представляется практически универсальным методом для введения примесей, в том числе с высокой энергией образования. Однако ионная имплантация сопряжена с образованием радиационных дефектов. Наиболее значительные радиационные нарушения

возникают при имплантации тяжелых ионов, и критическая доза (выше которой радиационные нарушения не устраняются отжигом), для них оказывается наименьшей.

В одной из первых работ по облучению алмаза [67] установлено, что радиационное повреждение алмаза при ионной имплантации приводит к появлению электрической проводимости, причем дозовая зависимость проводимости оказалась немонотонной: сначала с ростом дозы проводимость растет, затем несколько снижается и потом, выше некой критической дозы, возрастает резко на несколько порядков величины.

Механизм радиационного повреждения алмаза рассмотрен также в ранней работе [68], где на основе экспериментальных данных проанализированы различные перколяционные модели проводимости в алмазе. В работе считалось, что облучение приводит к образованию аморфного слоя sp^2 углерода на поверхности. Было показано, что большинство моделей хорошо описывают проводимость лишь на отдельных участках, имея значительное расхождение с экспериментальными данными на других, что говорило о возможности трансформирования облученного слоя в графитоподобное состояние.

Активное исследование ионно-индуцированных изменений структуры и свойств алмазов продолжается до сих пор. Результатам ионной имплантации алмаза посвящены, например, обзоры [1,2]. Из них следует, что основная особенность взаимодействия ускоренных ионов с алмазом по сравнению с другими материалами связана с ионно-индуцированным переходом алмаза в sp^2 гибридное состояние. При ионной имплантации в алмаз используют понятие критического радиационного повреждения, т. е. такого уровня повреждения материала, когда последующий отжиг не может восстановить алмазную структуру и соответственно приводит к формированию графитизированного слоя в области максимального радиационного повреждения, оцениваемое по

расчетной концентрации вакансий [69]. Полученный слой является проводящим, причем его проводимость, характерная для различных структурных форм sp^2 углерода, изменяется на несколько порядков величины, в зависимости от флуенса облучения, что существенно усложняет легирование алмаза методом ионной имплантации [7]. Это явление назвали ионно-индуцированной графитизацией алмаза [1].

Ведутся попытки объяснить закономерности ионно-индуцированной проводимости в результате радиационного повреждения алмаза: от моделирования первичных точечных дефектов и их комплексов, до их диффузии и рекомбинации в процессе отжига. Существуют по крайней мере две противоречащие друг другу модели. Часть исследователей (S.Prawer, R. Kalish) объясняют проводимость при радиационном повреждении алмаза за счет образования микрообластей графита с sp^2 связями между атомами. Когда доза облучения становится большой, эти микроскопические области перекрываются между собой, формируя при отжиге графитизированный слой. Другая модель, поддерживаемая группой Принса [7], наблюдаемые эффекты описывают перемещения вакансий и междоузлий.

Также делаются и другие попытки объяснить происходящие явления, например, в диссертации [70] автор ссылается на теоретическую работу [71], где показано, что нейтральное $\langle 100 \rangle$ - расщепленное междоузлие 1° , являющееся одним из основных компонентов радиационного повреждения алмаза, должно образовывать с соседним атомом sp^2 связь. Таким образом, по мысли автора [70] зародыши sp^2 фазы могут объясняться объединением междоузлий в процессе имплантации и отжига в междоузельные комплексы.

Температура Дебая алмаза составляет ~ 2000 К и поэтому следует ожидать, что любые процессы с участием дефектов, такие как диффузия, отжиг, формирование комплексов, должны происходить при температурах много выше комнатной. Однако уже в первых работах по облучению алмаза

было обнаружено, что отжиг основных радиационных дефектов в нем происходит при сравнительно низких температурах. В настоящее время с явлением динамического отжига радиационных нарушений в алмазе связывают эксперименты с облучением натурального алмаза при повышенных температурах ионами углерода. В работе [72] было показано, что с ростом температуры имплантации атомами углерода C^+ радиационное повреждение снижается, а критическая доза графитизации, соответственно, растет и при температуре - 800 °С асимптотически стремится к бесконечности, так что даже при дозе имплантации $\sim 10^{18} \text{ см}^{-1}$ происходит не графитизация, а ионный синтез поверхностного слоя алмаза, что объясняется отжигом вакансий в процессе имплантации.

Явление радиационно-стимулированного отжига имеет несколько объяснений [73]. Одно из них состоит в том, что во время облучения образца кроме образования дефектов происходит также сильное возбуждение электронной подсистемы твердого тела, образуется много электронно-дырочных пар. Уже имеющиеся там дефекты, например, междоузлия, могут переходить в другое зарядовое или возбужденное состояние. При этом у них может уменьшаться энергия активации диффузии. Второе объяснение, состоит в том, что в процессе ионной имплантации часть энергии тормозящейся частицы расходуется на возбуждение упругих колебаний кристаллической решетки. Рекомбинация электронно-дырочных пар тоже приводит к образованию фононов. Это эквивалентно локальному нагреву небольших областей имплантированного слоя. Такой нагрев может стимулировать диффузию части дефектов или реакции между дефектами, как созданными данной тормозящейся частицей, так и образованными ранее.

Свойства поверхности при радиационном повреждении алмаза зависят от сорта ионов при ионной имплантации. В работах [74–77] рассматривалась бомбардировка легкими атомами (H^+ , D^+), где на механизм графитизации

большое влияние оказывают водородсодержащие дефекты, вызывающие разрастание графитизированного слоя до толщины нескольких мкм и размером до 100 мкм. При этом графитизация охватывает не только приповерхностные, но и глуболежащие слои алмаза, где во время имплантации не могли оказаться ни имплантированные примеси, ни радиационные дефекты [75]. В работе [66] показано, что результат формирования графитизированного слоя определяется не дозой имплантации, а уровнем радиационного повреждения, зависящем как от дозы, так и от температуры имплантации, а процессы отжига радиационных дефектов и формирования графитизированного слоя в алмазе продолжаются вплоть до температуры 1600° С. Причем отжиг алмаза при облучении с флуенсом ниже критического, может приводить к восстановлению алмазной структуры без формирования графитизированного материала, что объясняется подвижностью междоузлий. Этот процесс может происходить и при низких температурах, поскольку, например, в [70] показано, что междоузлия в алмазе становятся подвижными при температурах, близких к комнатным.

Исследования электрического сопротивления

Характерные кривые слоевого сопротивления, в зависимости от флуенса облучения приведены, например, в работах [6,7,78], рисунок 1.1. В работах [78] и [7] облучение алмаза проводили ионами углерода C^+ , а в работе [6] облучали алмазоподобные пленки (DLC) ионами германия Ge^+ и золота Au^+ . Из рисунка 1.1 видно, что при увеличении флуенса во всех случаях наблюдается значительное, до семи порядков снижение слоевого сопротивления. Причем, имеется критический флуенс $D_{кр}$, при котором наблюдается выход сопротивления на стационарный уровень. В работе [78] при изменении температуры имплантации всего лишь от 100 до 200 °С электропроводность возрастает от 2 до 5 порядков величины в зависимости от флуенса, что говорит о сильном влиянии температуры имплантации на

микроструктуру имплантированного слоя. Температурная зависимость при дальнейшем увеличении температуры по данным [7]) более сложная – сначала наблюдается уменьшение слоевого сопротивления от 77 К до температуры 240⁰С, а при увеличении температуры до 420⁰С происходит рост сопротивления на 2 порядка. Авторы [7] связывают этот рост сопротивления с эффектом динамического отжига радиационных нарушений в алмазе, когда при достаточно высоких температурах подвижными становятся не только междоузельные атомы, но и вакансии, что приводит к восстановлению структуры алмаза и соответственно, росту сопротивления. Это соответствует характерным температурам, при которых междоузельные атомы (150К) и вакансии (600К) становятся подвижны [70].

Авторы работы [79] для объяснения проводимости облученного слоя в диапазоне доз имплантации ниже критической предложили модель, в которой полагается, что захват нейтральной вакансией электрона приводит к появлению в запрещенной зоне высоко лежащего уровня. Такие уровни могут формировать примесную зону, отвечающую за проводимость.

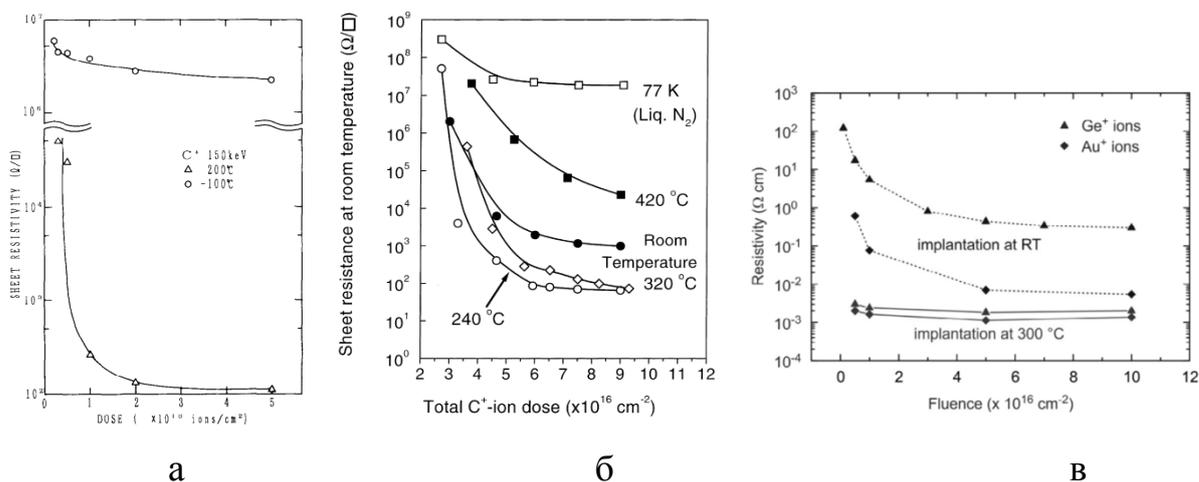
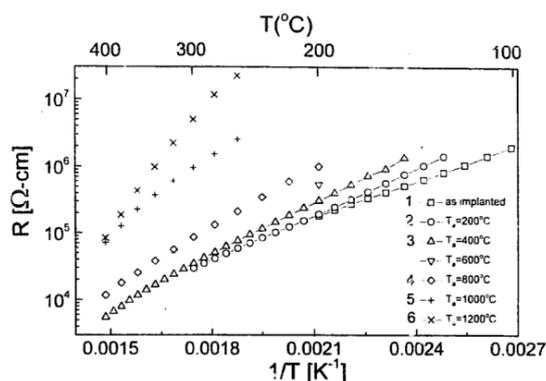
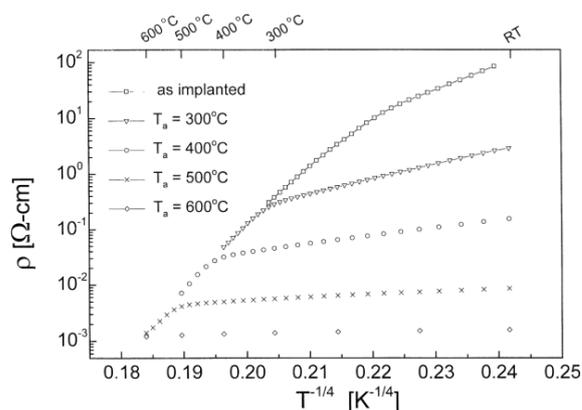


Рисунок 1.1. Зависимость электрического слоевого сопротивления (а, б) и удельного электрического сопротивления от флуенса по данным работ: а [78], б [7], в [6]

После высокотемпературного отжига слоя в диапазоне доз имплантации ниже критической сопротивление слоя растет с увеличением температуры отжига приближаясь к значениям необлученного алмаза [80], рисунок 1.2а. В случае облучения дозой больше критической после высокотемпературного отжига, реализуется металлическая проводимость [80], рисунок 1.2б.



а



б

Рисунок 1.2. Температурная зависимость удельного сопротивления алмаза при облучении с флуенсом меньше $D_{кр}$ (а) и больше $D_{кр}$ (б) и последующего отжига при различных температурах [80]

Имеется две модели проводимости радиационно-поврежденного алмаза. Авторы [81] считают, что прыжки носителей заряда происходят между микроскопическими областями материала с высокой концентрацией носителей заряда, атомы в которых связаны sp^2 связями. Авторы [82] результаты измерений сопротивления объясняют прыжковой проводимостью между простыми точечными дефектами (вакансиями и междоузлиями) имеющимися в имплантированном слое.

Для исследования изменения структуры и свойств при ионно-индуцированных изменениях в алмазах используются различные методы, позволяющие характеризовать переход углерода из sp^3 гибридного состояния в sp^2 . К таким методам относят измерение электрического сопротивления [83,84], комбинационное рассеяние света [85,86] и оптическую спектроскопию [76,77], рентгеновскую фотоэлектронную

спектроскопию [87]. Эти методы позволяют не только оценить появление sp^2 углерода в процессе графитизации, но и определить характерный размер кристаллитов или уровень дефектности.

Описанные исследования показывают, что температура образца при облучении оказывает большое влияние на процесс графитизации алмаза. Исследования температурной зависимости при облучении ионами инертных газов могли бы внести большую ясность в вопросы радиационного повреждения при ионном облучении алмаза. Исследования по облучению ионами инертных газов Ar^+ , Ne^+ различных энергий встречались, однако механизмы проводимости в облученных слоях в зависимости от структуры, и температуры облучения не были подробно исследованы при высокодозном облучении.

Применение графитизированных слоев в алмазе

Графитизированные слои могут найти применение в качестве активных и пассивных элементов алмазной электроники. В качестве пассивных элементов они могут быть использованы как резисторы, обкладки конденсаторов, токопроводящие дорожки и т. д. В качестве активных элементов их можно применить для создания гетероконтактов к полупроводниковому и изолирующему алмазу.

Графитизация аморфных слоев алмаза может быть использована для создания структур с двумя структурными формами углерода: алмаз и графит [88]. Гетероструктуры вида графит-алмаз могут использоваться для создания нового поколения электронных устройств, таких как транзисторы на одном электроде или квантовые компьютеры, работающие при комнатной температуре [89]. Графитизация ионной имплантацией [3,90] позволяет синтезировать проводящие контакты (электроды) и заглубленные проводящие структуры в алмазе без использования литографических или ростовых процессов. Алмазы нашли широкое применение в качестве чувствительных элементов датчиков излучения, а последнее время

разрабатываются трехмерные алмазные датчики излучения, благодаря изобретению трехмерной импульсной лазерной техники их микроизготовления, на основании локального преобразования алмаза в графит в виде столбчатых электродов, располагающихся по направлению, ортогональному к поверхности алмаза [91].

Графитизированный слой алмаза, за счет высокой проводимости может применяться для изготовления электрических контактов в различных устройствах на основе алмаза, например, детекторов УФ излучения, датчиков ионизирующих частиц малых энергий [70].

Например, заглубленные графитизированные слои используются в конструкции термодатчика на алмазе [70]. Авторы [70] проводили получение заглубленных графитизированных слоев путем имплантации ионов He с энергией 350 кэВ и дозой $4.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Также для создания термодатчика использовались методы фотолитографии и металлизации.

Кроме того, графитизация может быть использована для изготовления болометра для регистрации процессов распространения баллистических фононов в алмазе, который может найти применение в качестве датчика контроля температуры кремниевых приборов, смонтированных на алмазных подложках. Такой детектор можно изготавливать прямо на алмазной подложке, которая является основой для микро- и оптоэлектронных структур, может решить проблемы, возникающие при креплении сторонних датчиков температур [92].

На основе фотовозбуждаемого заглубленного имплантированного слоя графита разработан и изготовлен генератор фононов для алмаза [93].

В микроэлектронике графитизированные слои могут применяться, например, для создания диода Шоттки на алмазе. Здесь заглубленный графитизированный слой использован в вертикальной структуре в качестве контакта к полупроводниковому алмазу p-типа. Графитизированный материал также применен и для вывода этого контакта на поверхность

прибора. В качестве диода Шоттки выступает структура полупроводниковый алмаз/слой платины [94].

Заглубленные графитизированные слои могут найти применение в качестве переходных низкоомных слоев при создании электронных приборов на базе широкозонных полупроводников, решая проблему формирования низкоомных контактных областей в алмазе, которая связана с высоким сопротивлением даже при сверхбольших уровнях легирования алмаза примесями ($>10^{18} \text{ см}^{-3}$) [5].

Кроме того, заглубленный графитизированный слой возможно удалять электрохимическим и химическим травлением. Таким образом могут быть получены пустотелые слои алмаза, полости, мембраны и нанопроволоки, которые могут использоваться в качестве фотонных кристаллов, магнитных и спиновых приборов для квантовых информационных процессов и микроэлектромеханических систем, различных датчиков [95].

1.2.3. Модифицирование графитоподобных материалов при высоких дозах ионного облучения.

Устойчивость графитовой фазы при ионном облучении неоднократно исследовали в связи с проблемами радиационной стойкости графитовых материалов в статьях [96–98] и монографиях, см., например, [24]. Исследовались различные аспекты применения графита в ядерной технике, его свойства, структура и электрофизические свойства, вопросы получения высокопрочных искусственных графитов, динамика разрушения графитов, традиционно используемых в атомной промышленности.

В работах Виргильева Ю.С. с сотрудниками установлена взаимосвязь между относительными изменениями размеров графитовых образцов реакторных графитов и физическими свойствам графита (электросопротивление, модуль Юнга, предел прочности) в зависимости от флуенса нейтронов [99].

Характерной особенностью при высокодозном облучении углеродных материалов, таких как поликристаллические графиты, высокоориентированный пиролитический графит и высокотемпературные стеклоуглероды является скачок в величине квантового выхода электронов при температуре динамического отжига радиационных нарушений T_a , обусловленный увеличением длины пробега вторичных электронов при переходе от разупорядоченной структуры поверхностного слоя при низких температурах облучения к более или менее упорядоченной структуре при $T > T_a$ [100]. Т.е. для этих материалов проявляется эффект аморфизации материала при высокодозовом ионном облучении при температурах близких к комнатной и рекристаллизации материала при температуре $T_{обл}$, превышающей температуру динамического отжига радиационных нарушений T_a [96]. Этот скачок наблюдается на температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии γ при высокодозном облучении стеклоуглерода и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) (при температурах $\sim 140^\circ\text{C}$ и 220°C) в сравнении с углеродным волокном КУП-ВМ, которое имеет более сложный двухступенчатый характер эмиссии γ , где первая ступеньки близки к стеклоуглероду, а вторая к графиту, что обусловлено процессами динамического отжига радиационных дефектов в структурных составляющих композита, рисунок 1.3 [101].

В работе [97] облучение проводилось ионами Ar^+ , Ne^+ различных энергий от 10 до 30 кэВ. Температурная зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии γ графита при облучении ионами Ar^+ , Ne^+ различных энергий показана на рисунке 1.4. Как видно из рисунка, ступенчатое поведение со скачком при температуре радиационного отжига T_a явно наблюдается для энергии ионов 30 кэВ. С уменьшением энергии ионов уменьшается и скачок.

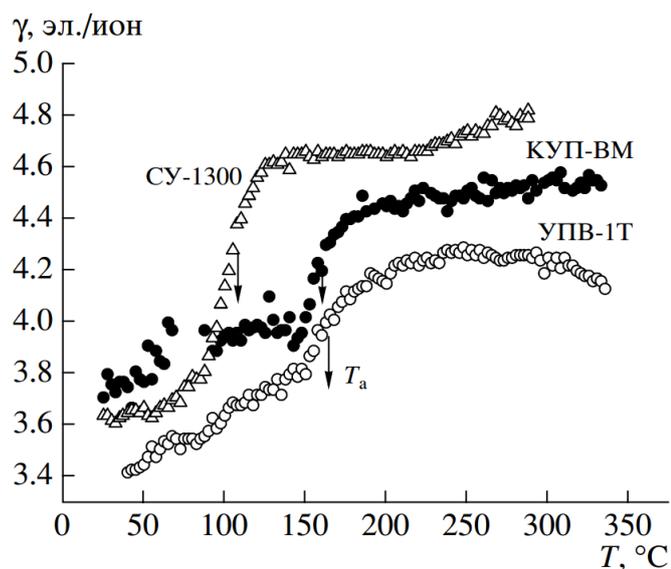


Рисунок 1.3 Температурная зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии γ при высокодозном облучении углеродного волокна КУП-ВМ, высокоориентированного пирографита УПВ-1Т и стеклоуглерода СУ-133 молекулярными ионами азота с энергией 30 кэВ [101]

Причиной такого поведения может является уменьшение разупорядочения структуры графита в следствии уменьшения энергии ионов при снижении уровня радиационного повреждения в ν $[dpa] = \phi t \sigma_{dam}$ - числе смещений на атом мишени, где ϕt - флуенс облучения, σ_{dam} - поперечное сечение дефектообразования.

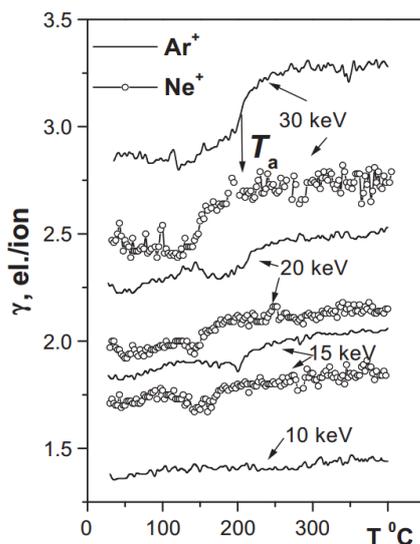


Рисунок 1.4. Температурная зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии γ графита при облучении ионами Ar^+ , Ne^+ различных энергий [97]

Важно отметить, что радиационный отжиг происходит при температуре T_a , зависящей от сорта ионов, но не зависящий явно от их энергии, в случае превышения определенного уровня энергии.

1.3. Химическое модифицирование и характеристика углеродных материалов

Углеродные наноматериалы углеродные нанотрубки, графен и материалы на его основе, фуллерены из-за уникальной структуры и свойств могут найти применение в области катализа, датчиков, фотовольтаики, электроники. Интерес к таким материалам растет по многим причинам: такие материалы как правило имеют высокую устойчивость к кислотам и щелочам, обладают как полупроводниковой, так и металлической проводимостью, высокими механическими свойствами и теплопроводностью. Пористость и поверхностные свойства материалов на их основе можно, в определенных пределах, регулировать отдельно. В случае использования в области гетерогенного катализа при сжигании углеродсодержащего материала возможно легко восстановить драгоценные металлы-катализаторы из дезактивированных носителей катализаторов. При этом термогравиметрические исследования показывают, что углеродные нанотрубки по отношению к кислороду более стойки чем активированный уголь, но более реакционноспособны чем графит [21].

Одно из перспективных направлений – углеродные композитные материалы.

Углеродные композитные материалы представляют собой гетерогенные структуры, в которых одна фаза (наполнитель) диспергирована во второй фазе (матрице), что в итоге дает комбинацию индивидуальных свойств каждого из компонентов системы. Наполнитель часто представляет собой наноразмерные углеродные материалы: одностенные и многостенные нанотрубки, графеновые листы, фуллерены и наноалмазы. Матрица может

быть, как органической (например, полимер), так и неорганической (керамика или металлы). Также к композитным материалам относятся так называемые гибридные материалы, получаемые за счёт химической модификации различных компонентов, формирующих определенную (кристаллическую, пространственную) структуру, отличающуюся от структур исходных реагентов, но часто наследующую определенные характеристики и функции исходных структур. Гибридные материалы объединяют свойства компонентов на молекулярном уровне таким образом, что появляются новые свойства, отличные от свойств компонентов. Синергический эффект часто происходит из-за непосредственной близости двух фаз, наноразмерных эффектов и природы взаимодействия [102–104].

Методы создания гибридных материалов можно разделить на *ex situ* и *in situ* методы. В *ex situ* методах сначала синтезируется наполнитель желаемых размеров и морфологии, а затем проводится модификация и присоединение этого компонента к поверхности матрицы с помощью ковалентных, нековалентных или электростатических взаимодействий. В *in situ* методах синтез модифицирующей компоненты проводится прямо на поверхности углеродной матрицы [102–104]. Так, осаждение может быть выполнено в растворе, путем электрохимического восстановления солей металлов, способом электролитического осаждения, золь-гель методом, гидротермальной обработкой в сверхкритических растворителях, химическим осаждением из газовой фазы или физическим осаждением (лазерной абляцией, электронно-лучевым нанесением, термическим испарением или распылением) [104].

В настоящей работе при химической модификации углеродных материалов, синтезе материалов на основе графена, графеновых аэрогелей, гибридных материалов на основе графена и углеродных нанотрубок использовались некоторые из них.

Химическое восстановление и окисление. Этот метод включает реакции, в которых восстановление прекурсора осуществляется жидкими или газообразными восстановителями под действием нагрева, облучения, ультразвука и т.д. [102–104].

Золь-гель процесс – технология получения материалов, в том числе наноматериалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель, то есть в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. Золь-гель технология стала одной из наиболее распространенных техник синтеза УНТ-гибридных материалов [102–104].

На первой стадии золь-гель процесса реакции гидролиза и поликонденсации приводят к образованию коллоидного раствора — золя — частиц гидроксидов, размер которых не превышает несколько десятков нм. Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (рН, замена растворителя) приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов. Концентрирование золь с последующим гелеобразованием осуществляют путём диализа, ультрафильтрации, электродиализа, упаривания при относительно низких температурах или экстракции.

Важную роль в золь-гель процессе играют процессы удаления растворителя из геля (сушки). В зависимости от метода их осуществления, могут быть получены различные продукты синтеза (ксерогели, амбигели, криогели, аэрогели), свойства которых описаны в соответствующих разделах. Общими особенностями этих продуктов являются сохранение наноразмеров структурных элементов и достаточно высокие значения

удельной поверхности (сотни м²/г), хотя объемная плотность может отличаться в сотни раз.

Гидротермальные и аэрозольные методы В последние годы многие органические и неорганические гибриды были произведены гидротермальным методом [102–104]. В отличие от стандартного золь-гель способа, гидротермальный метод, как правило, способствует образованию кристаллических частиц или пленки без необходимости последующего отжига или прокаливания. Кроме того, вынужденная кристаллизация делает возможным образование неорганических нанопроводов и наностержней.

Химическое осаждение из газовой (паровой) фазы. Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD - в англоязычной литературе) представляет собой универсальный метод, используемый для получения высокочистых твёрдых материалов. Процесс часто используется в индустрии полупроводников для создания тонких плёнок. Как правило, при процессе CVD подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, формируют на поверхности подложки покрытие необходимого состава. Часто также образуется газообразный продукт реакции, выносимый из камеры с потоком рабочего газа. В отличие от синтеза под высоким давлением или при высокой температуре, метод CVD обычно работает при средних температурах (600–800 °С) и при слегка уменьшенном относительно атмосферного давлении. Поскольку CVD использует реагенты высокой чистоты, то данным методом возможно синтезировать кристаллы контролируемой чистоты и состава [102–104].

При промышленном получении больших количеств наноуглеродных материалов, например, нанотрубок, обычно сырьё содержит аморфный углерод, фуллерен, и каталитические частицы металлов в виде примесей. Для воспроизводимой химической модификации проводится многоэтапная очистка, включающая термическую (отжиг в кислороде и вакууме) и

химическую обработку кислотами, что требует разработки методов контроля.

Также при массовом синтезе нанотрубок они получаются в виде агрегатов – пучков. Для многих случаев применения желательно иметь отдельные нанотрубки вместо имеющихся пучков. Для разбития таких пучков часто используют ультразвуковую обработку получаемого сырья, например, в водном растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако, экспериментальные условия обработки нанотрубок требуют отдельного контроля, поскольку слишком интенсивное воздействие приводит к сильному уменьшению длины трубок, их разрушению и ухудшению их характеристик.

Таким образом, разнообразие физических и химических методов синтеза и модификации углеродных материалов, необходимость контролировать условия их синтеза и обработки, а также сильная зависимость их свойств от структуры и фазового состояния (sp^2/sp^3 гибридизация углеродных атомов) приводит к развитию универсальных диагностических методов углеродных материалов.

К общим требованиям методов, применяемых для исследований углеродных материалов, можно отнести необходимость:

- идентификации кристаллической структуры,
- определения соотношения sp^2/sp^3 гибридизованных углеродных атомов в отдельных точках поверхности материала.

Метод комбинационного рассеяния света (КРС) является одним из наиболее распространенных перспективных методов анализа углеродных материалов. Именно этот метод широко используется для идентификации алмазных пленок, однослойных и многослойных углеродных трубок, наноалмаза и материалов на основе графена. При анализе этим методом имеется ряд особенностей, которые осложняют анализ спектров КРС.

1.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света углеродными материалами

Комбинационное рассеяние (КР) света является процессом рассеяния, в котором падающая световая волна рассеивается на оптической моде среды, давая фотоны на суммарной и разностной частотах [105].

Несмотря на то, что по спектрам КР различных модификаций углерода и углеродных материалов имеется обширная литература, ее анализ показывает, что продолжают как теоретические, так и экспериментальные исследования КР углеродных материалов [106].

Спектроскопия КРС является одной из методик, позволяющих получить информацию о структуре и составе углеродных материалов. Типичный спектр представляет собой кривую с пиками в диапазоне волновых чисел $10 \div 8000 \text{ см}^{-1}$.

Спектры различных форм углерода имеют существенные различия, являясь индикаторами различных химических связей sp^2 - и sp^3 -типами гибридизации, каждая из которой имеет соответственно свои отличительные спектры. Например, спектр монокристаллического алмаза имеет одну полосу при 1332 см^{-1} , а спектр монокристаллического графита имеет полосу в области 1580 см^{-1} . Дефекты в структуре графита и алмаза приводят к уширению спектра, представляющего собой наложение нескольких смещенных друг относительно друга полос КРС. Такое уширение указывает на наличие в структуре решетки искажений, возникающих в результате дефектов различной природы.

Следует также отметить, что для получения спектров КР используются лазеры, работающие на различных длинах волн. При этом, в зависимости от длины волны лазера, спектр комбинационного рассеяния меняется. Данное обстоятельство указывает на то, что сопоставление результатов исследования возможно только в случае, если спектры были получены при использовании лазеров, работающих на одной и той же длине волны. Чаще

всего используют лазер с длиной волны 514,5 нм. В связи с этим в дальнейшем будем акцентировать внимание на результатах исследований, полученных при помощи лазера с длиной волны 514,5 нм.

Природа полосы в области 1332 см^{-1} установлена – это характеристический пик монокристаллического кубического алмаза [107], который описывается кривой Лоуренциан-Гауссиан. Типичная ширина пика около $7 - 10 \text{ см}^{-1}$.

Для дефектных графитов и других подобных форм углерода характерна полоса в области $1345 - 1358 \text{ см}^{-1}$ – обозначается D-пиком (от английского слова «disorder» - разупорядочение), см. например [106]. D-пик наблюдается в спектре графита при наличии дефектов кристаллической решетки, когда, в соответствии с нарушением правил отбора для КР, вклад в сигнал могут давать фононы не только из центра, но и из других точек зоны Бриллюэна. При уменьшении кристаллитов графита интенсивность пика снижается и происходит его уширение, а положение максимума смещается в область больших значений волнового вектора.

Полоса в области $1560 - 1580 \text{ см}^{-1}$ – называется G-пиком [106]. Он присутствует в бездефектном монокристаллическом графите и соответствует колебаниям углерода с sp^2 -типом гибридизации. Данный пик описывается гауссианом. При разупорядочении кристаллической структуры графита происходит уширение этого пика. При разложении спектров КР на составляющие пики нужно учитывать различную чувствительность аппаратуры к тем или иным излучательным модам [108].

Благодаря эффекту пространственной локализации фононов [105] КР диагностика остается эффективной и в области наноразмеров. Из спектров КР могут быть оценены характерные размеры фрагментов в нанокристаллических алмазных пленках, нанокристаллах графита.

Впервые работы по оценке характерных размеров частиц графита методом КР были проведены в работе Туинстры и Кёнига [110], которые

предложили эмпирическую зависимость для определения размера частиц графита в базисной плоскости L_a через соотношение пиковых интенсивностей линий I_D/I_G . Дополнительно величины L_a были определены с помощью рентгеновской дифрактометрии. Эта зависимость была аппроксимирована в эмпирическую формулу,

$$L_a = C \cdot (I_D/I_G)^{-1},$$

которую впоследствии неоднократно уточняли, учитывая, в частности, зависимость положения и интенсивности линии D , а также коэффициента C от длины волны возбуждающего света [111]. Позднее такого типа зависимости стали применять для оценки размеров кристаллитов не только в графите, но и в других sp^2 -гибридизированных углеродных материалах, например, стеклоуглероде и графене. На сегодняшний день показано, что эта формула применима только для частиц графита размером более 20 Å.

В работе [111] было высказано сомнение в применимости формулы Кёнига для определения размера частиц sp^2 -углеродных материалов в силу различных физических основ методов рентгеновской дифракции и КР. Соотношение интенсивностей линий I_D/I_G в спектре КР позволяет проводить лишь сравнительную и качественную оценку дефектности углеродного материала на уровне понятий типа «больше—меньше».

В интервале частот 1430 – 1480 см^{-1} возникает пик, обнаруженный для облучённого алмаза [78]. В [78,108] авторы приписывают полосы в диапазоне частот 1430 – 1480 см^{-1} аморфному углероду. Смещение пика G пика от 1580 см^{-1} влево к 1500 см^{-1} или вправо к 1600 см^{-1} также описано в [112]. При этом положение этого пика определяется структурой углерода. Так для графита это 1580 см^{-1} , для нанокристаллического графита 1600 см^{-1} , для аморфного а-С 1510 см^{-1} , и 1570 см^{-1} для алмазодобного та-С, рисунок 1.5.

Одним из существенных факторов исследования методом КРС является выбор оптимальных значений мощности лазерного излучения при

проведении измерений. Так проводимые авторами [113] исследования алмазоподобных пленок показывают, что положение G-пика и его ширина на полувысоте зависят от мощности лазерного излучения.

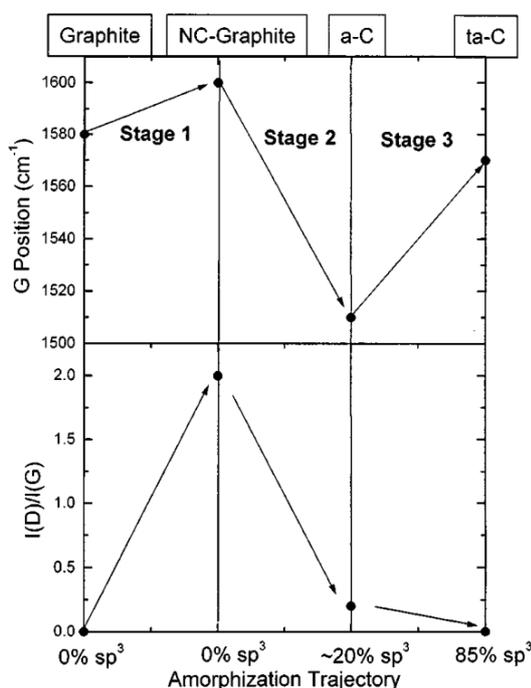


Рисунок 1.5. Изменение положение G-пика и соотношения I_D/I_G для различных углеродных материалов [112]

Повышение мощности лазерного излучения ведет к смещению положения максимума G-пика в область более низких значений волнового числа, при этом ширина его увеличивается. По мнению авторов [113], наблюдаемое смещение положения G-пика связано с разрушением под действием света упорядоченных кластеров углерода с sp^2 -типом гибридизации и преобразованием их в неупорядоченное состояние, при этом сам процесс является необратимым. Уменьшение мощности излучения (после эксперимента с высокой мощностью) не приводит к изменению положения максимума. Следовательно, для получения достоверной информации необходимо точно подбирать режимы лазерного излучения: с одной стороны, достаточно мощного, чтобы уменьшить время измерения, а с другой стороны, чтобы не происходило разрушение материала.

Комбинационное рассеяние света является одним из методов, позволяющем получить информацию о структуре и составе как объемных, так и пленочных или наноразмерных углеродных материалов. Комбинационное рассеяние становится важным методом исследования при ионном облучении углеродных материалов [12–14,16], исследовании и создании графеновых материалов [18–20], используется при синтезе новых углеродных материалов: при исследовании процессов в «алмазных» звездах [114], синтезе новых алмазных материалов различными методами [115,116].

Алмаз

Для роста алмазных пленок используется метод химического осаждения из паровой фазы (CVD). Однако, ввиду того, что алмаз не является термодинамически стабильной фазой, рост алмазов сопровождается также отслоением углерода в sp^2 состоянии. Чувствительность спектроскопии комбинационного рассеяния света к sp^2 -углероду даже в очень малых количествах часто позволяет использовать этот метод для анализа примесей углерода в sp^2 состоянии, дистанционно контролировать температуру поверхности алмаза, а также использоваться для мониторинга дефектов при, отжиге и легировании.

Исследование КРС в радиационно-поврежденном алмазе является очень информативным из-за того, что разная структура углерода при sp^2 и sp^3 -гибридизации имеет свой характерный спектр, что позволяет оценивать наличие углерода в sp^2 состоянии при ионной модификации поверхности [117].

Помимо способности спектроскопии комбинационного рассеяния света показывать наличие алмаза в CVD пленках или ДНА (детонационный наноалмаз), информация содержится в самой полосе частот комбинационного рассеяния самого алмаза. Линия комбинационного рассеяния монокристаллического алмаза появляется на частоте 1332 см^{-1} . При сжимающих и растягивающих напряжениях в алмазной пленке, пик КРС

будет смещаться соответственно в область более низких или более высоких значений волнового вектора. Также линия может дополнительно уширяться из-за неоднородности образца [118].

Таким образом с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света для характеристик алмазов этих пленок может быть использован метод контроля характеристик алмаза с измерением следующих характеристик КРС: положение линии алмаза, ширина линии алмаза, наличие углерода в sp^2 состоянии.

Часто, при синтезе наноалмазных материалов с содержанием как sp^2 так sp^3 -фазы бывает значительна доля sp^2 -фазы углерода, что проявляется в большой интенсивности D полосы, перекрывающей полосу алмаза. В этом случае исследования методом КРС выполняют при возбуждении лазером с $\lambda_{\text{возб}} = 244$ нм, где имеется резонансное возбуждение КРС в алмазе. Например, в работе [114] исследуется структурное состояние углерода, полученное в ранее не достижимых условиях экспериментальных условиях: давление порядка 30 ГПа и при 10000 К, рисунок 1.6.

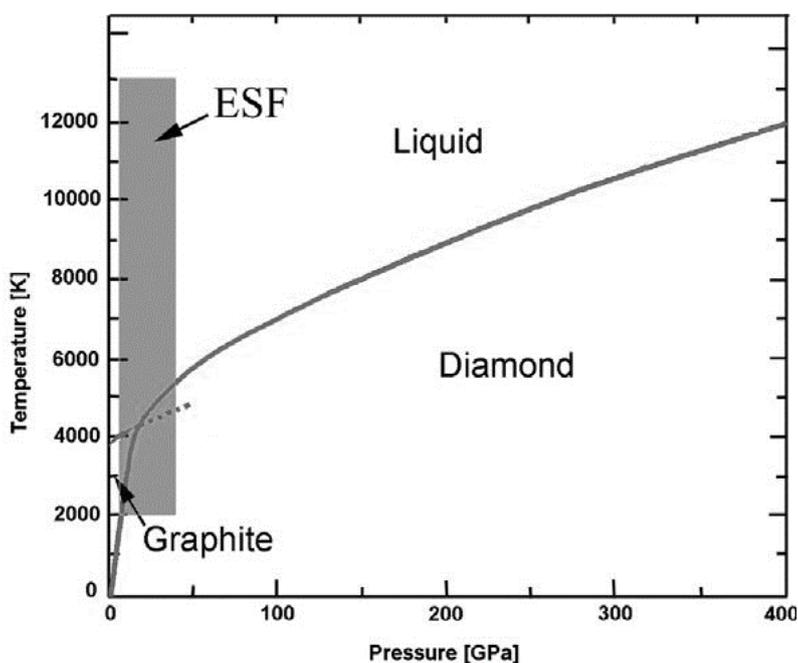


Рисунок 1.6. Диаграмма состояния углерода. Меткой ESF показана область синтеза нового углеродного материала [114]

Исследование алмазов методом КРС при возбуждении УФ частью спектра эффективно и в обратном случае, для оценки небольшого содержания sp^2 -фазы углерода, который может проявляться в процессе синтеза, и оценить который другими методами проблематично. В [115] рассматривалось влияние примеси азота в реакционной смеси на рост наноалмазной фазы, где по спектрам КРС наблюдалось уменьшение алмазной фазы при увеличении концентрации азота, рисунок 1.7а.

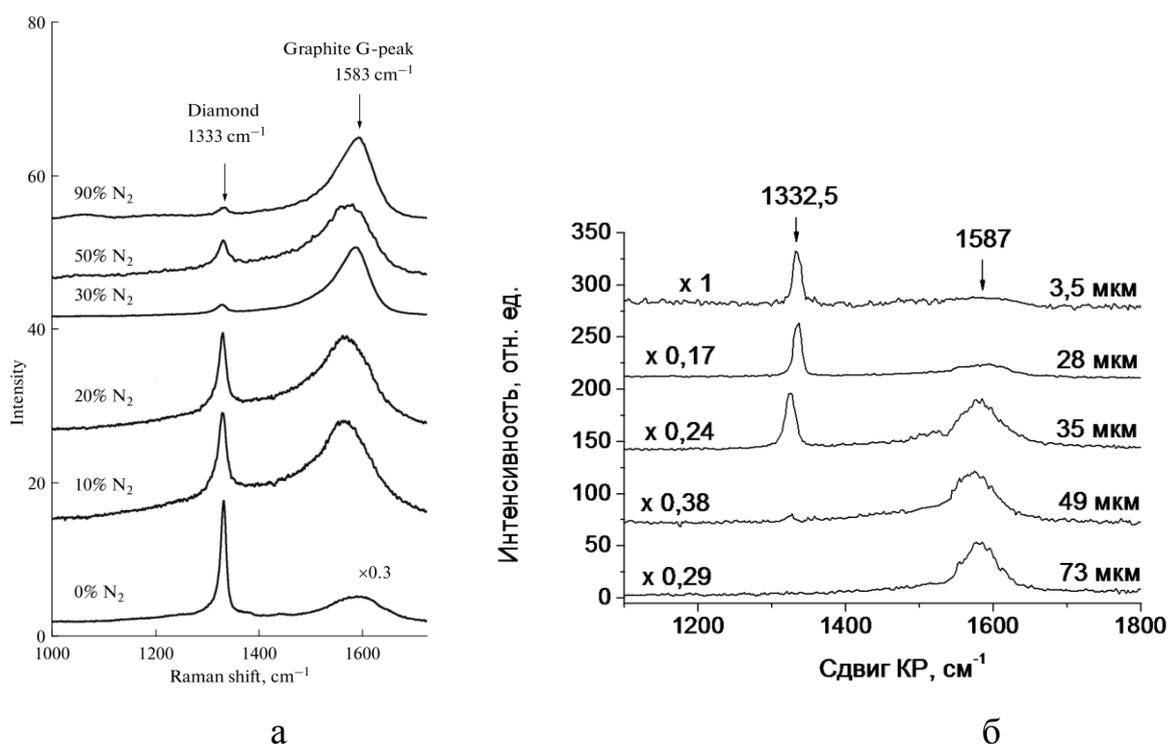


Рисунок 1.7. а) Спектры УФ КР, в зависимости от содержания азота в реакционной смеси [115] б) Спектры УФ КР, снятые на сколе алмазного опала на разных глубинах (расстоянии от поверхности), указанных в микрометрах у каждого спектра [116]

В работе [116] проводились исследования по идентификации алмазной фазы в глубине алмазных опаловых матриц из SiO₂, получаемых при зарращивании пустот в матрице опала CVD алмазом, где также возможно определять как sp^2 так sp^3 -фазу углерода, рисунок 1.7б. Интенсивность линии алмаза на частоте 1332,5 см⁻¹, а с ней и объёмная доля алмазной фазы, монотонно убывают от поверхности вглубь опала, а графитовая линия на 1587 см⁻¹, наоборот, растёт. Вплоть до глубины 35-40 мкм в составе опала

преобладает алмаз, после чего, на глубинах свыше 50 мкм, алмазная линия в спектрах УФ КР исчезает – сферы уже состоят полностью из хорошо упорядоченного графита, что связано с изменением условий синтеза.

При анализе методом микро-КРС сложных микроструктур или композитных материалов, существенным фактором, влияющим на интерпретацию получаемых результатов, является размер области анализа. Микро-КРС позволяет проводить исследования с пространственным разрешением < 1 мкм. Анализ изображений, получаемых этим методом может использоваться для исследования структурного состава sp^2 и sp^3 -фазовых состояний углерода, включений, оценки напряженного состояния, определяемой по сдвигу линий, см., например, [118,119].

Исследование КРС в радиационно-поврежденном алмазе позволяет находить критический флуенс, при котором начинается графитизация. Так, в работе [120] при имплантации ионами He^+ он, по данным КРС составляет 10^{17} ион·см⁻². При графитизации плохо выражена полоса D при 1350 см⁻¹, характерная для дефектного графита, также отсутствует пик самого алмаза, рисунок 1.8.

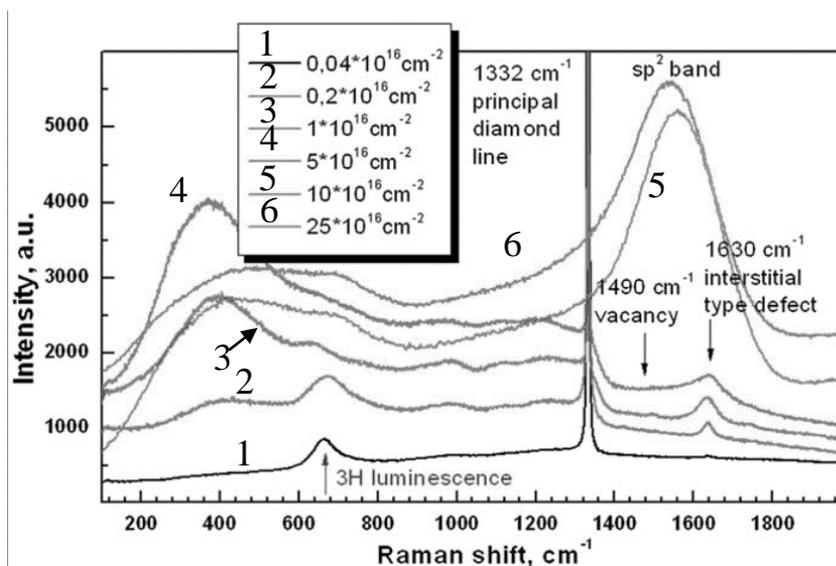


Рисунок 1.8. Спектры КРС алмаза при различных флуенсах облучения ионами He^+ [120]

Кроме того, G-полоса сильно выражена и имеет максимум при около 1580 см^{-1} , что связано с появлением на поверхности углерода с sp^2 -гибридизацией. Т.е. отсутствуют фазы кристаллического алмаза в имплантированном слое при облучении флуенсами выше порога графитизации, и при имплантации с флуенсами выше порога графитизации идет образование sp^2 фазы углерода. Авторы [120] связывают такое резкое изменение структуры слоя при облучении выше порога графитизации с уменьшением энергии смещения в неупорядоченном материале. Так, из-за сильного уменьшения теплопроводности неупорядоченных областей наноматериала, их нагрев возрастает. Температура нагретой области может достигать температуры плавления материала (для углерода, эта точка расположена выше, чем 4000 К). При охлаждении расплава, образуются нанодомены sp^2 гибридного графитоподобного материала.

Следует отметить, что подобные спектры как при облучении с высоким флуенсом ионами He^+ , имеют алмазоподобные пленки ta-C, в которых все же может содержаться значительное количество sp^3 гибридного углерода, находящегося в неупорядоченном состоянии, рисунок 1.9.

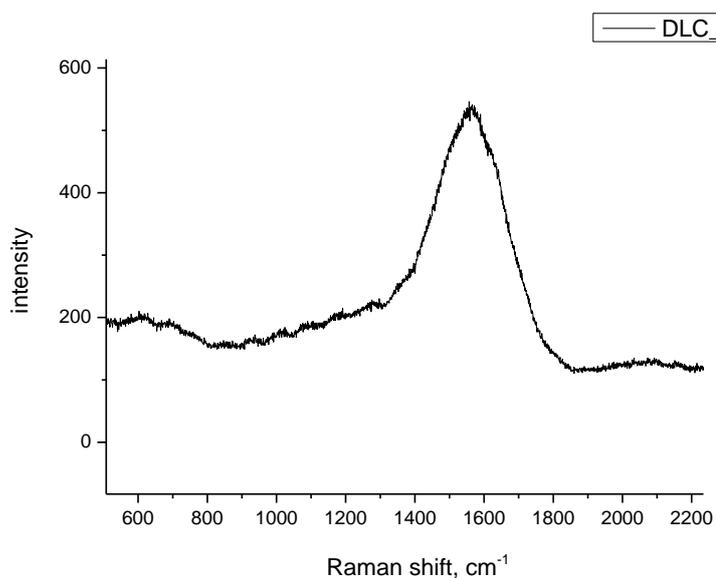


Рисунок 1.9. Спектры КР образца DLC. Спектры получены при возбуждении лазером с длиной волны 514 нм . [121]

Таким образом, не смотря на отсутствие собственно пика алмаза при 1333 см^{-1} , говорить об отсутствии sp^3 фазы нельзя.

Результаты исследования комбинационного рассеяния в ионно-имплантированном алмазе типа *IIa* при облучении альфа-частицами МэВ-ных энергий с флуенсами ниже критического представлены в работе [86]. В ней показано, что с увеличением радиационного повреждения происходит уширение и сдвиг алмазного пика в сторону меньших значений. Снижение интенсивности пика объясняется уменьшением времени жизни фононов за счет рассеяния на точечных дефектах, рисунок 1.10.

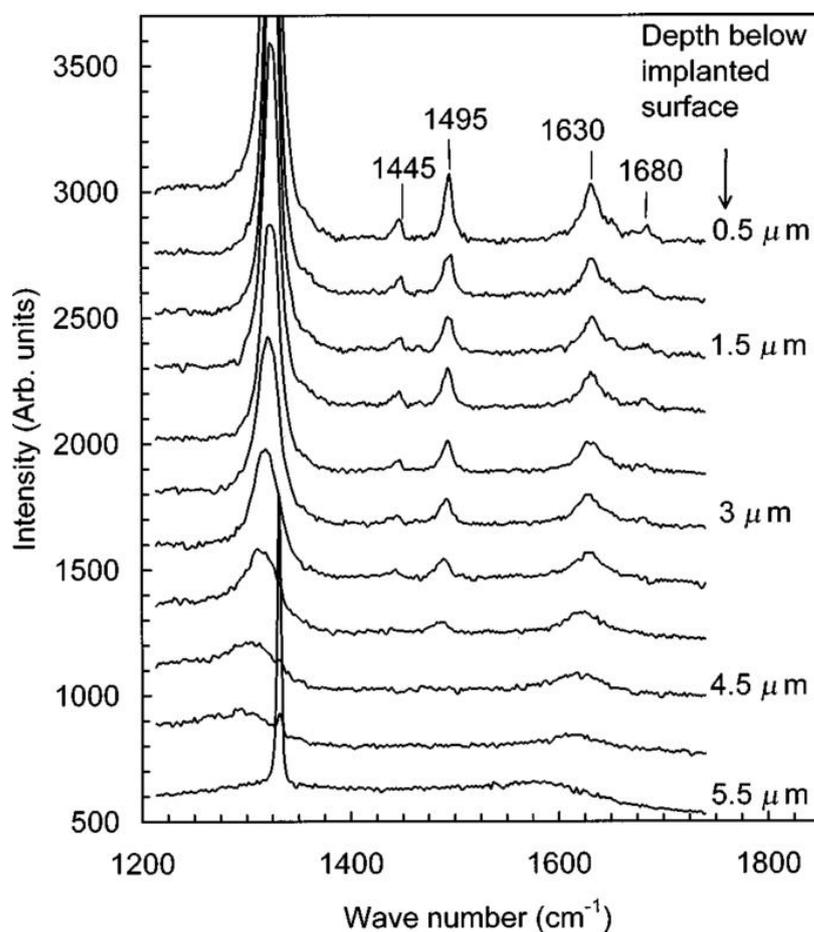


Рисунок 1.10. Спектры комбинационного рассеяния алмаза в зависимости от глубины (уровня повреждения), на графиках справа проведена нормировка на интенсивность [86]

В еще одной работе [122] с облучением флуенсом ниже критического уровня показано, что ионно-модифицированный слой в случае облучения

дозой ниже критической (при облучении ионами He^{2+} с энергией 2.5 МэВ и флуенсом $7 \cdot 10^{16}$ ион/см²) состоит из аморфного углерода, атомы в которых связаны sp^2 связями. Термический отжиг от 500К модифицированного слоя в алмазе приводит к постепенному отжигу аморфной фазы и дефектов в алмазе и при увеличении температуры отжига до 1270К ведет к полному восстановлению алмаза, рисунок 1.11.

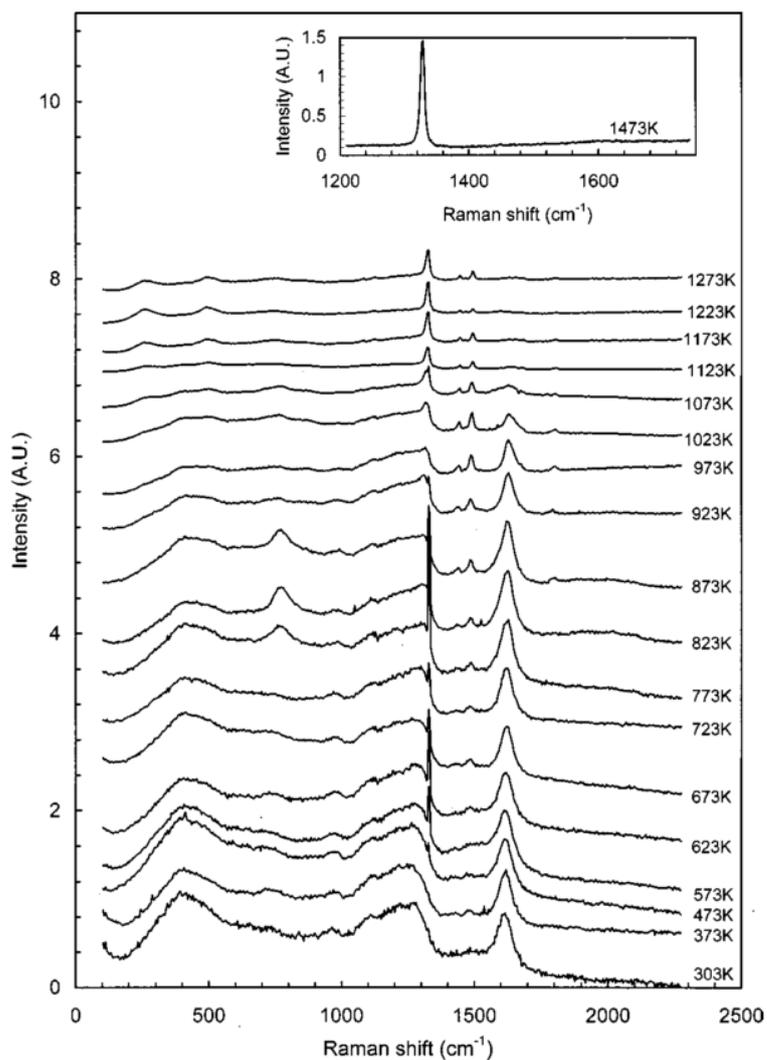


Рисунок 1.11 Нормированные на интенсивность основного пика первого порядка спектры комбинационного рассеяния алмаза в области максимального (но ниже критического) повреждения в зависимости от температуры отжига [122]

Исходя из закономерностей отжига и теоретических предсказаний линию на 1490 см^{-1} приписывают дефекту вакансионной природы, а линию 1630 см^{-1} - расщепленному $\langle 100 \rangle$ междоузлию.

Графит

Основная частота графита (G-полоса) является наиболее сильной по интенсивности, хотя и не столь интенсивной, как у алмаза и находится в области около 1580 см^{-1} . Данная полоса обусловлена колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя - т.н. тангенциальными колебаниями. Известно, что эта линия смещается при наличии напряжений и изменении температуры.

Когда дальний порядок графитовой решетки нарушается, появляется вторая линия на частоте около 1360 см^{-1} (D-полоса). В исследовании [110] впервые показано, что интенсивность пика при 1360 см^{-1} зависит от размера кристалла, вычисленного методом дифракции рентгеновских лучей. Также положение этой полосы зависит от длины волны возбуждения: при увеличении длины волны возбуждения лазера появляется смещение в область более низких частот [123]. Так как интенсивность линии определяется степенью дальнего порядка решетки, то ширина линий также зависит от дефектности.

Отдельный графитовый слой, состоящий из гексагональной решетки называется графеном. Графит, по сути, это стопка плоских листов графена с sp^2 -гибридизацией. Наиболее очевидное отличие графена в интенсивности G'-полосы (называемой также 2D-полосой) расположенной на частоте 2700 см^{-1} , которая в графене превышает по интенсивности полосу G, а в графите это соотношение меняется на обратное. Сдвиг 2D полосы в графене относительно 2D полосы в графите – это результат взаимодействия между слоями, которое повышает частоту колебания [124].

В обзоре [125] приводятся данные по облучению однослойного графена в зависимости от дозы облучения, рисунок 1.12. Видно, что увеличение дозы облучения приводит сначала к появлению дефектов в кристаллической решетке графене, а затем к ее полной аморфизации. Там же приведены данные по зависимости I_D/I_G для трех различных образцов многослойного

графена в зависимости от среднего расстояния между дефектами L_D возникшими при ионной бомбардировке ионами Ar^+ , рисунок 1.13, расчетная модель повреждений показана на рисунке 1.14.

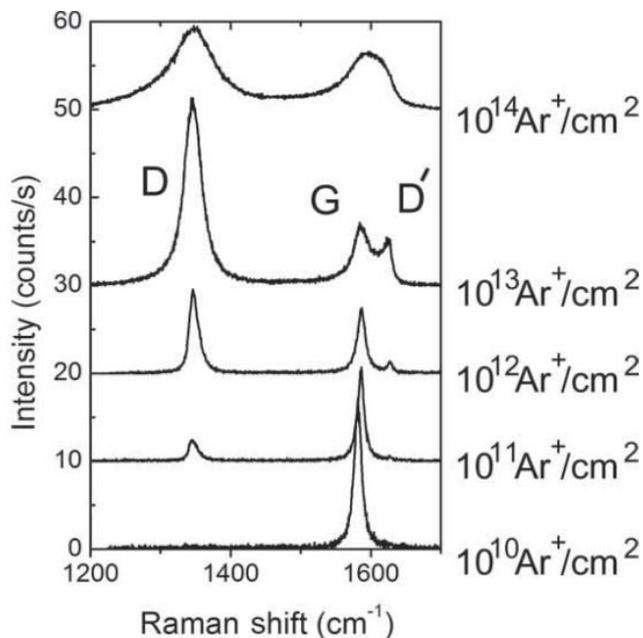


Рисунок 1.12. Спектры комбинационного рассеяния при возбуждении лазером $\lambda = 514$ нм образца однослойного графена, осажденного на подложке из SiO_2 после ионной бомбардировки ионами Ar^+ энергии 90 эВ [125]

Следует отметить, что L_D имеет немонотонную зависимость отношения I_D/I_G . Видно, что I_D/I_G сначала возрастает с увеличением L_D до $\sim 3,5$ нм, а затем уменьшается при $L_D > 3,5$ нм, что согласуется с предложенным механизмом аморфизации для sp^2 углеродных нанокристаллитов [112].

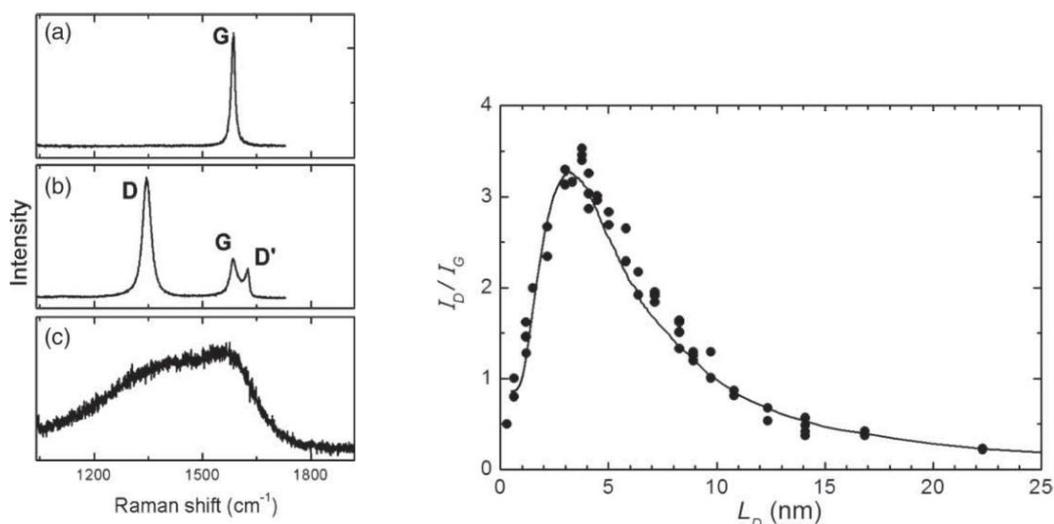


Рисунок 1.13. КР спектры (а) кристаллического графена, (б) дефектного графена, (с) и полностью неупорядоченного однослойного графена (слева) и точки данных I_D/I_G для трех различных образцов монослойного графена в зависимости от среднего расстояния L_D между дефектами, возникшими под действием бомбардировки ионами Ar^+ (справа) [125]

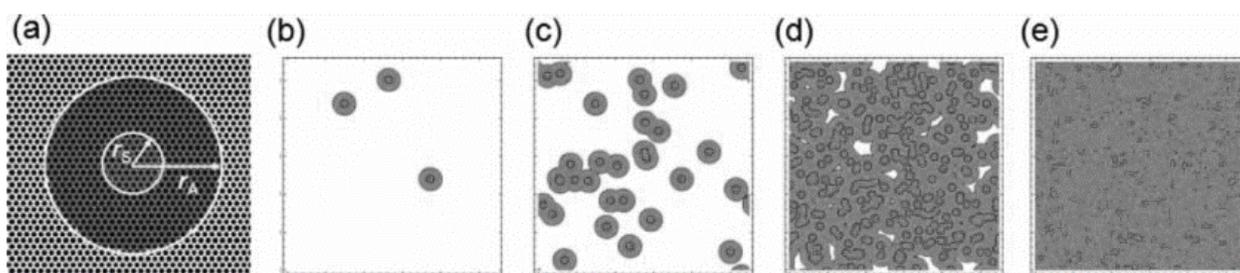


Рисунок 1.14. Определение "активированной" А-области) и "структурно неупорядоченной" S-области. Радиусы r_s и r_A отсчитываются от точки удара, которая выбирается случайным образом в этом моделировании. (b-e) показывают $55 \text{ нм} \times 55 \text{ нм}$ части ячейки графена при моделировании, со снимками структурной перестройки листа графена для различных концентраций дефектов: (b) $10^{11} \text{ Ar}^+ / \text{см}^2$; (c) $10^{12} \text{ Ar}^+ / \text{см}^2$; (d) $10^{13} \text{ Ar}^+ / \text{см}^2$ и (e) $10^{14} \text{ Ar}^+ / \text{см}^2$ [125]

В работе [112] показано, что от отношение интенсивности I_D/I_G имеет немонотонный характер в зависимости от размера графеновых кристаллитов в базисной плоскости, L_a [111], и связано с переходом от аморфного углерода к нанокристаллическому в диапазоне 2 нм, рисунок 1.15

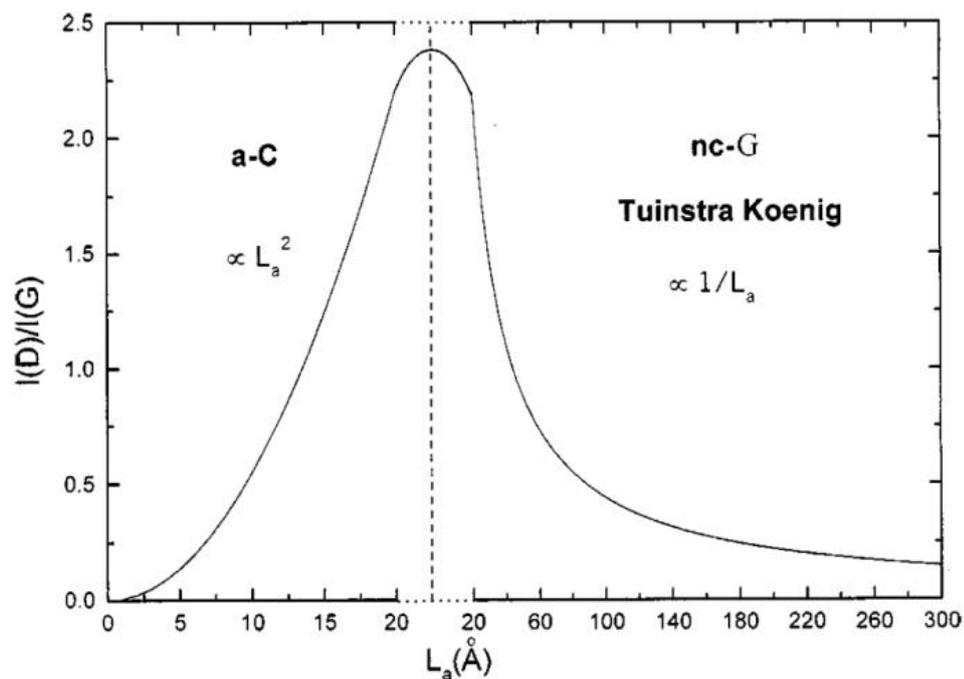


Рисунок 1.15. Изменение отношения $I(D)/I(G)$ относительно L_a [112].

Аморфный углерод

Аморфным углеродом обозначается разупорядоченная структура монокристаллического графита с преимущественным содержанием sp^2 фазы.

В работе [126] было показано, что в аморфных углеродных пленках необходимо вводить еще один G пик на частоте около 1500 см^{-1} , чтобы математически описать их спектры комбинационного рассеяния. Смещение этого G пика в область низких частот объясняется плоскостными дефектами между кристаллитами. Помимо появления D-пика сдвиг и уширение полосы G в сторону низких частот относительно 1580 см^{-1} обуславливается дефектами в кольцевых структурах с измененными длинами связей, валентными углами или числом атомов в кольце [127].

Алмазоподобный углерод (DLC, ta-C) назван так из-за его относительной прозрачности и электроизоляционных свойств, которые объясняются ограниченным диапазоном размеров графитовых кристаллитов и значительным количеством углерода в sp^3 -состоянии [109,128–130]. В случае

алмазоподобного углерода наблюдается значительное уширение и перекрытия линий в спектре КР до такой степени, что отдельные полосы не различимы до проведения гауссова разложения на отдельные линии. Алмазоподобный углерод синтезируется в виде пленок в процессе разложения продуктов углеводородов. Содержит sp^2 - и sp^3 -связи как в аморфном, так и кристаллическом виде. Разложение углеводородов (CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6) проводят в плазме или под действием ионных пучков. Метод синтеза предполагает наличие в нем больших количеств связанного водорода (более 25 ат.%), поэтому упрощенную формулу записывают в виде а-С:Н. Подробное исследование влияния ионного облучения ионами металлов и полупроводников на DLC проводилось в работе [6], где рассматриваются различные факторы проводимости в таком материале, включая собственную проводимость в результате интеркаляции. Спектры КР проявляют зависимость от длины волны возбуждения [131], причем усиление полос D и G связывается с близостью длины волны лазерного излучения к соответствующим электронным переходам. Авторы [131] исследовали спектры пленок с содержанием водорода 0 и 30% при возбуждении лазерами с длинами волн 647 и 458 нм. Для обоих типов пленок D полоса усиливается по отношению к G полосе при возбуждении красным лазером. При любой длине волны D - полоса более интенсивна в спектре чистой углеродной пленки по сравнению с пленкой с содержанием водорода 30%, что говорит о дефектности структуры.

Стеклоуглерод – твёрдый материал, получаемый путём карбонизации высокомолекулярных углеводородов и сочетающий свойства графита и стекла. Предполагается, что структура стеклоуглерода напоминает сажу из электродуговых генераторов фуллеренов, но с меньшим числом графеновых слоев и состоит из хаотично переплетенных графеновых лент. Он не подвергается графитизации до 3000°C , содержит sp^2 - и sp^3 -связи, химически весьма устойчив, легко полируется. Отношение интенсивностей основных

полос D к G в КРС чаще всего > 1 (D полоса интенсивнее) и зависит от рабочей температуры (в марках СУ-2500, СУ-2000, СУ-850 цифры указывают рабочую температуру). Чем выше рабочая температура, тем меньше отношение полосы D к G и меньше их полуширина.

Спектры комбинационного рассеяния могут быть использованы для определения степени структурного порядка в техническом углероде и композитах. Так, спектры углеродных волокон (из ПАН-волокна) показали не только разницу в дальнем порядке, но поляризационную зависимость интенсивностей, связанных с ориентацией графитовых плоскостей в слоях [132].

Нанотрубки. При анализе новых наноуглеродных материалов, например, нанотрубок, КРС играет важную роль. В настоящее время все синтезированные нанотрубочные материалы представляют собой набор нанотрубок различного диаметра. Закономерности резонансного КР в нанотрубках хорошо описываются в рамках теории резонансного КР, развитого для полупроводников [39].

Предположение о специфической форме спектра КР углеродных нанотрубок было сделано сразу же после их обнаружения [39]. Вскоре были опубликованы экспериментально зарегистрированные спектры. Было показано, что спектр многостенных нанотрубок не обладает характерными особенностями, обеспечивающими их однозначную идентификацию. Такой же спектр могут демонстрировать материалы, содержащие неупорядоченную фазу графита, например, стеклоуглерод.

Для улучшения свойств МУНТ, таких как бездефектность и чистота и, как следствие, свойств разрабатываемых материалов, исследователями используются усовершенствование как технологии синтеза МУНТ, так и их последующая обработка [133]. Чистота является одним из важных свойств МУНТ, поскольку оказывает влияние как на используемое количество МУНТ в конечном продукте, так на его качество. Для измерения чистоты

МУНТ часто используется термогравиметрический анализ (ТГА) [134] и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), в которой степень чистоты рассчитывается из соотношения интенсивностей D- и G-пигов углерода [135]. Существуют разные подходы для оценки качества, помимо использования отношения пиков I_D/I_G , например, использование интенсивности D''- пика в спектре КР, происхождение которого обусловлено аморфным углеродом [136].

В работе [42] был впервые приведен характерный спектр КР ОУНТ и были проанализированы причины зависимости формы спектра от диаметра. Были рассмотрены типы колебательных мод нанотрубки. Среди них была выделена, так называемая, «дыхательная» мода, представляющая собой радиальные колебания нанотрубки как целого и присущая только одностенным нанотрубкам. Было показано, что частота именно этой моды существенно зависит от диаметра и может использоваться для оценки геометрических параметров нанотрубок.

Эффективность КР при исследовании углеродных наноструктур была продемонстрирована также для наноалмаза и нанографита, где с помощью КР удавалось оценить характерные размеры фрагментов, благодаря эффекту пространственной локализации фононов [109]. Несмотря на то, что КР является интегральным методом, пространственное разрешение которого не превышает 1-2 мкм [137], он эффективно используется для диагностики углеродных нанотрубок по причинам, перечисленным ниже.

В спектре КР углеродных нанотрубок, так же, как и в спектрах углеродных кластеров и нанокристаллов графита, наблюдается, так называемая, D-полоса. Оказалось, что спектры металлических и полупроводниковых одиночных нанотрубок демонстрируют разные зависимости частоты D-полосы от диаметра [138]. Очевидно, это связано с различиями в дисперсии электронов в металлических и полупроводниковых трубках.

Выводы по главе 1

Ионная бомбардировка углеродных материалов потоками частиц, являясь одним из способов модифицирования углеродных материалов оказывает существенное влияние на их свойства. Анализ публикаций показывает, что повышенная температура образца при облучении оказывает существенное влияние на процессы радиационного повреждения углеродных материалов как алмаза, так и графита, т.е. материалов с sp^2 и sp^3 гибридизацией, приводя к процессам ионно-стимулированной графитизации их поверхности. Исследования по влиянию температуры при облучении на фазовый состав, морфологию и структуру мишеней могли бы внести большую ясность в вопросы радиационного повреждения при ионном облучении углеродных материалов.

Для лучшего понимания механизмов радиационного повреждения при ионном облучении sp^2 и sp^3 гибридизированных углеродных материалов необходимо комплексное исследование физических свойств и структурных изменений поверхности углеродных материалах: алмазе, стеклоуглероде, углерод-углеродных композиционных материалах (УУКМ) и углеродном волокне.

Актуальными являются следующие исследования:

- физических свойств и структурных изменений поверхности при высокодозовом ионно-лучевом модифицировании моно- и поликристаллического алмаза;
- поверхностных свойств стеклоуглерода при ионном облучении при различных температурах;
- структурных изменений УУКМ в ионно-индуцированных процессах аморфизации, рекристаллизации и гофрирования.

Ионно-лучевое и химическое модифицирование позволяет создавать сложные структуры – углеродные гетерогенные и гибридные и композиционные материалы, позволяя относительно широко варьировать их

свойства, что необходимо при разработке новых материалов и композитов с улучшенным комплексом физико-механических характеристик и новыми уникальными свойствами. Одной из серьезных проблем, встречающихся при синтезе или модификации углеродных структур и композитов является существенная зависимость их структуры и физико-химических свойств от условий и параметров синтеза (модификации). КРС является одним из методов, позволяющим проводить анализ структуры углеродных материалов и, таким образом, осуществлять контроль за их свойствами.

По исследованию углеродных материалов и композитов на их основе методом КРС имеется обширная литература, анализ которой показывает, что с интерпретацией части спектров углеродных материалов возникает ряд сложностей. Это связано, во-первых, с развитием новых методов синтеза и обработки углеродных материалов и, во-вторых, с появлением новых углеродных наноматериалов: графена, наноалмаза, нанотрубок и композитов на их основе, спектры КРС которых существенно отличаются от объемных углеродных материалов. Также развитие КРС связано с усовершенствованием самого метода анализа, в частности с появлением метода микро-КРС, поскольку пространственное разрешение при съемке микро-КРС играет важную роль при анализе микро- и гетероструктур. В настоящей работе исследования по характеристике различных углеродных материалов и композитов решаются с помощью метода КРС. Актуальными, в частности, являются исследования следующих материалов с использованием КРС:

- углеродные волокна при термообработке;
- углерод-полимерный композит графен-карбоксиметилцеллюлоза;
- графеновые аэрогели, полученных золь-гель методом путем восстановления суспензии оксида графена;
- композиции углеродных материалов: нанотрубок, фуллерена, наноалмазов.

2. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей главе приводится описание экспериментальной аппаратуры, стандартных и разработанных методов исследования, аналитического и компьютерного методов оценки уровня первичных радиационных повреждений в углеродном материале с учетом движения границы поверхности при ее распылении. Рассмотрены экспериментальные методы, используемых в работе, а также описаны экспериментальные установки и условия проведения экспериментов.

2.1.Оборудование и методика высокодозового ионного облучения материалов

2.1.1. Масс-монохроматор и экспериментальная камера ионного облучения мишеней

Эксперименты по исследованию ионно-лучевого воздействия на материалы проводились на высокопроизводительном масс-монохроматоре секторного типа с симметричным расположением источника и коллектора ионов относительно отклоняющего электромагнита – установке «Масс-монохроматор» НИИЯФ МГУ [64,139]. В ней используется сформированный ионно-оптической системой пучок ионов, разделенный по массам и зарядам аксиально симметричным магнитным полем Зигбановского типа. Такое поле обеспечивает стигматическую фокусировку ионов в вертикальной и горизонтальной плоскостях. Радиус равновесной траектории ионов 500 мм, угол отклонения пучка 74° , угловой разброс ионов пучка не превышает $\pm 1^\circ$. Питание электромагнита осуществляется стабилизированным током, регулируемым от 0 до 50 А. Давление остаточных газов в приемной камере масс-монохроматора 2×10^{-6} мм.рт.ст. Плотность тока пучка ионов в фокусе установки для ионов аргона энергии 30 кэВ достигает 2 мА/см^2 . Поперечное сечение ионного пучка $\sim 0.3 \text{ см}^2$.

Технические данные ионно-лучевой установки «Масс-монохроматор»
НИИЯФ МГУ.

- * Энергия однозарядных ионов – 5 - 30 кэВ.
- * Тип ионного источника – дуговой ионный источник с продольным магнитным полем.
- * Плазмообразующее вещество ионного источника - водород, кислород, азот, инертные газы и газообразные соединения.
- * Расходимость ионного пучка - не более $\pm 1^\circ$.
- * Диаметр сечения сепарированного по массам ионного пучка - < 6 мм.
- * Разброс энергии ионов в пучке - < 0.05 %.
- * Время откачки рабочей камеры до давления $6.6 \cdot 10^{-4}$ Па - 20 мин.
- * Предельное остаточное давление в рабочей камере - $8 \cdot 10^{-5}$ Па.
- * Максимальный размер обрабатываемых изделий - 60 мм.
- * Мощность, потребляемая установкой - 15 кВт.

Вакуумная откачка ионопровода масс-монохроматора производится высоковакуумными диффузионными агрегатами, обеспечивающим предельное давление $\sim 10^{-5}$ Па

Устройство вакуумной камеры, предназначенной для экспериментальных работ по высокодозовому облучению показано на рисунке 2.1 [140]. Камера представляет собой цилиндр из нержавеющей стали, к которому приварены патрубки. Один из них служит для присоединения камеры к масс-монохроматору, другой используется для присоединения к вакуумному агрегату. Для пропускания ионного пучка в камеру ионного облучения на входе установлена система диафрагм – электростатическая линза. Диафрагма служит для задания формы ионного пучка, попадающего на мишень.

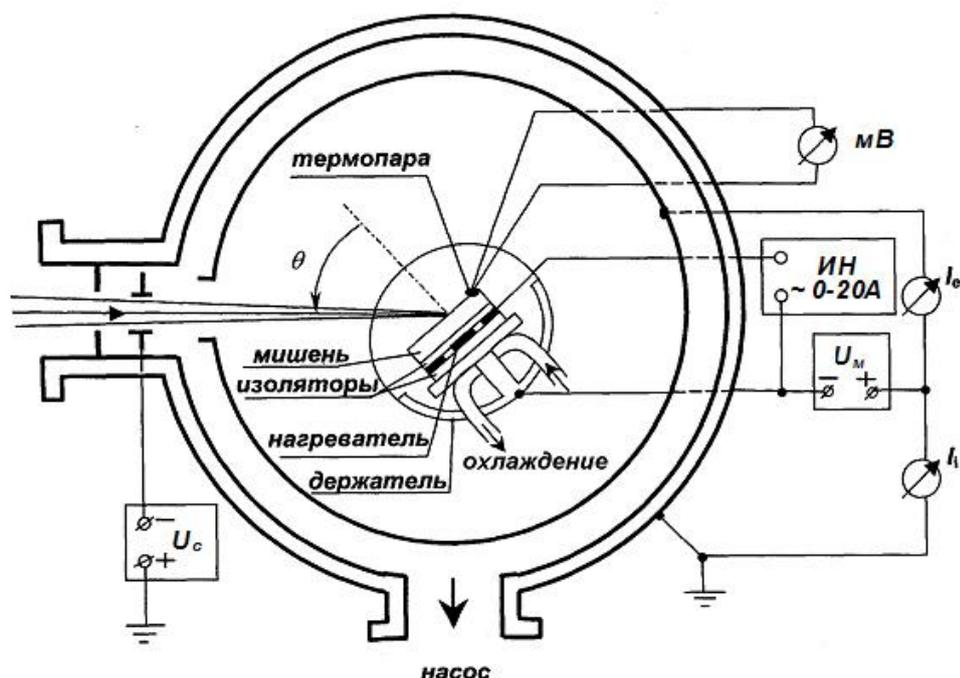


Рисунок 2.1. Камера ионного облучения. I_i – ионный ток на мишень, I_e – ток вторичных электронов, U_m – напряжение смещения на мишени, ИН – источник тока нагревателя, U_c – напряжение супрессорного электрода

Пучок ионов после прохождения системы диафрагма – линза попадает в цилиндр, который электрически изолирован относительно мишени и корпуса камеры. Система цилиндр – электростатическая линза служит в качестве цилиндра Фарадея, что позволяет правильно измерять ток первичных (бомбардирующих) ионов I_i . Мишени закреплялись на держателе, позволяющем варьировать углы падения ионов на мишень, а также изменять температуру мишени, которую измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Для охлаждения использовали проточную воду, для нагрева – плоский танталовый нагреватель.

Вакуумная откачка камеры ионного облучения производится безмасляной высоковакуумной системой с турбомолекулярным насосом TW 300Н фирмы Leyboldvacuum, имеющим скорость откачки 240 л/с и предельное остаточное давление 10^{-6} Па. Измерение давления производится ионизационным датчиком ПМИ-2.

Парциальные давления остаточных газов, определяющие их поток на поверхность и составляющие общее давление в вакуумной камере, зависят от принципа действия используемого высоковакуумного насоса. При турбомолекулярной откачке в составе остаточных газов вакуумной камеры доминируют молекулы оксида углерода CO [141].

Условия ионного облучения

Проводимые в настоящей работе высокодозовые ионные облучения отвечали условиям динамически чистой поверхности за счет ее распыления ионной бомбардировкой [64].

Скорость распыления V_p (см/сек) определяет толщину слоя вещества, удаляемого за секунду при нормальном падении ионов на поверхность

$$V_p = 1.04 \cdot 10^{-5} \cdot J \cdot Y \cdot M_2 / \rho, \quad (2.1)$$

где J - плотность тока ионов, А/см²; Y - коэффициент распыления; M_2 - масса атомов мишени в а.е.м.; ρ - плотность вещества, г/см³.

Число молекул остаточного газа, падающих на 1 см² поверхности мишени за 1 сек и, следовательно, загрязняющих ее, составляет:

$$\Phi_{\text{ост}} = 2.64 \cdot 10^{20} \cdot P(MT)^{-1/2}, \text{ част}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек}) \quad (2.2)$$

где P - давление в Па; M - масса атома или молекулы, а.е.м; T - температура, К. Для воздуха при $T = 273$ К

$$\Phi_{\text{ост}} \approx 3 \cdot 10^{18} \cdot P, \text{ част}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек}). \quad (2.3)$$

При облучении мишени потоком ионов с плотностью J число ионов, падающих на 1 см² по нормали к поверхности за 1 сек, составляет

$$\Phi_0 = 6.25 \cdot 10^{15} \cdot J, \text{ ион}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек}). \quad (2.4)$$

При этом число распыленных частиц мишени, покидающих 1 см² облучаемой поверхности мишени за 1 сек, равно соответственно

$$\Phi_{\text{расп}} = Y \cdot \Phi_0. \quad (2.5)$$

Поверхность мишени считается динамически чистой, если $\Phi_{расч} > \Phi_{ост}$. При давлениях вблизи мишени $10^{-3} - 10^{-5}$ Па для ее эффективной очистки требуются $J \sim 0.01 - 1$ мА/см².

2.1.2. Мониторинг ионного облучения

При мониторинговании процесса облучения периодически с интервалом $\Delta t = 1 - 3$ мин. (по флуенсу $\varphi \cdot \Delta t \sim 10^{16} - 10^{17}$ ион/см²) фиксировали ионный ток на мишень I_i , ток коллектора вторичных электронов I_e , температуру мишени и давление в камере. По данным мониторинга определяли флуенс облучения φt и зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии от флуенса и температуры мишени. Длительность ионного облучения варьировали от нескольких минут до нескольких часов (по флуенсу $10^{18} - 10^{19}$ ион/см²).

Флуенс облучения рассчитывали по формуле:

$$\varphi \cdot t = \frac{N}{S} \left[\frac{\text{ион}}{\text{см}^2} \right], \quad \text{где } N = \frac{Q}{q}, \quad Q = I_{cp} \cdot t,$$

S – сечение ионного пучка (см²); N – количество упавших ионов, Q – заряд, попавший на мишень (Кл); q – элементарный заряд иона (Кл), I_{cp} – средний ионный ток (А) и t – время облучения (сек). Таким образом, для однозарядных ионов,

$$\varphi \cdot t = \frac{I_{cp} \cdot t}{q \cdot S} = 3.75 \cdot 10^{17} \cdot t(\text{мин}) \cdot \frac{I_{cp}(\text{мА})}{S(\text{см}^2)}. \quad (2.6)$$

После закрепления образца в камере ионного облучения на гониометре и установке угла падения ионов θ_i производили откачку камеры. При облучении средние ионные токи I_i достигали 0.120 мА, плотности токов $j = I_i/S$: 0.5 мА/см².

Измерение ионного и электронного токов производили с помощью цифровых вольтметров.

Значения коэффициента ионно-электронной эмиссии γ рассчитывали как отношение тока электронов к току первичных ионов

$$\gamma = \frac{I_e}{I_i}. \quad (2.7)$$

Приборная погрешность измерений γ не превышала 3%.

2.1.3. Методы моделирования взаимодействия ионов с поверхностью

В работе компьютерное моделирование взаимодействия ионов с твердыми телами проводили с помощью хорошо известных и апробированных теорий и методов расчетов. Коэффициенты распыления материалов и параметры профилей дефектообразования определяли с помощью широко распространенной программы SRIM (версий SRIM-2008.04 и SRIM-2011.02, SRIM-2013) [142–144]. Кроме этого на основе теории Линдхарда – Шарффа в программе SRIM можно рассчитывать энергетические зависимости среднего квадратического пробега и его разброса, ядерные и электронные потери ионов в веществе [145]. При моделировании взаимодействия ионов с углеродными материалами энергия смещения E_d выбиралась согласно рекомендациям [143] равной 60 эВ, энергия связи $E_c = 7.41$ эВ соответствовала энергии сублимации графита, объемная энергия связи $E_b = 2$ эВ, плотность мишени соответствовала теоретической плотности алмаза или графита. Погрешность коэффициента распыления оценивали по результатам не менее 5 процедур моделирования с различным набором псевдослучайных чисел, статистика моделирования по бомбардирующим частицам составляла не менее $5 \cdot 10^4$.

2.1.4. Уровень первичных радиационных повреждений при высокодозовом облучении

Дозовой характеристикой радиационного воздействия на материалы является уровень первичных радиационных повреждений, количественная

мера которого – среднее число смещенных атомов (СНА) на атом материала $v = \sigma_{\text{dam}} \cdot \varphi t$ [143]. При ионном облучении сечение дефектообразования $\sigma_{\text{dam}} \approx 0.4 S_n/E_d$ определяется сечением ядерного торможения S_n и пороговой энергией дефектообразования E_d [146].

Распыление поверхности и, соответственно, ее движение при ионном облучении приводит к ограничению накопления радиационных нарушений [139]. При высоких флуенсах ионного облучения после распыления слоя порядка глубины образования дефектов $x = R_d$ устанавливается стационарный профиль уровня радиационных нарушений [147]

$$v(x) = \frac{n_0}{Y} \int_x^{R_d} dx' \cdot \sigma_{\text{dam}}(x'), \quad (2.8)$$

где n_0 – атомная концентрация мишени, Y - коэффициент распыления. Формула (2.8) получена по алгоритму, аналогичному при получении формулы ограничения концентрации имплантируемой примеси при движении поверхности за счет ионного распыления.

Расчеты профилей $v(x)$ проводили с использованием данных моделирования по программе SRIM. Движения границы поверхности в результате распыления программа не учитывает, ее учет проводили путем численного интегрирования профилей $\sigma_{\text{dam}} \cdot n_0$, смещенных относительно друг друга на достаточно малый шаг по глубине $\delta = Y \cdot (\varphi \cdot t)_{\delta} / n_0$.

2.2. Химическое осаждение из газовой фазы

Для синтеза поликристаллического алмаза использовался метод химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод). Для поликристаллического алмаза, представляющего собой сросшиеся между собой микрокристаллы алмаза, характерный размер кристаллитов на поверхности составляет от 50 до 200 мкм, рисунок 2.2.

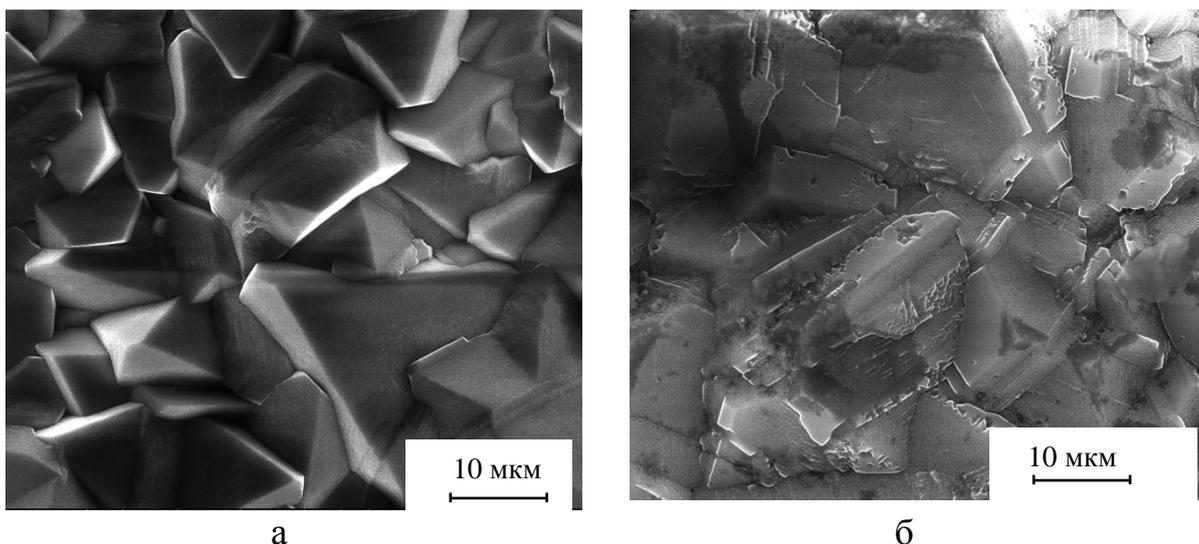


Рисунок 2.2. РЭМ-изображение фрагментов ростовой поверхности CVD алмазов, выращенных при различном содержании метана в реакционной смеси, а) 4% б) 6 %

Синтез поликристаллического алмаза проводили в СВЧ плазмохимическом реакторе «УПСА-100» методом осаждения поликристаллических пленок алмаза из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) при температуре 900-950°C на поверхности и концентрации метана CH_4 в 4% в газовой смеси с водородом H_2 . Мощность магнетрона с частотой 2.45 ГГц составляла 4.8 кВт. Схема реактора и роста алмазной пластины приведена на рисунке 2.3 [153].

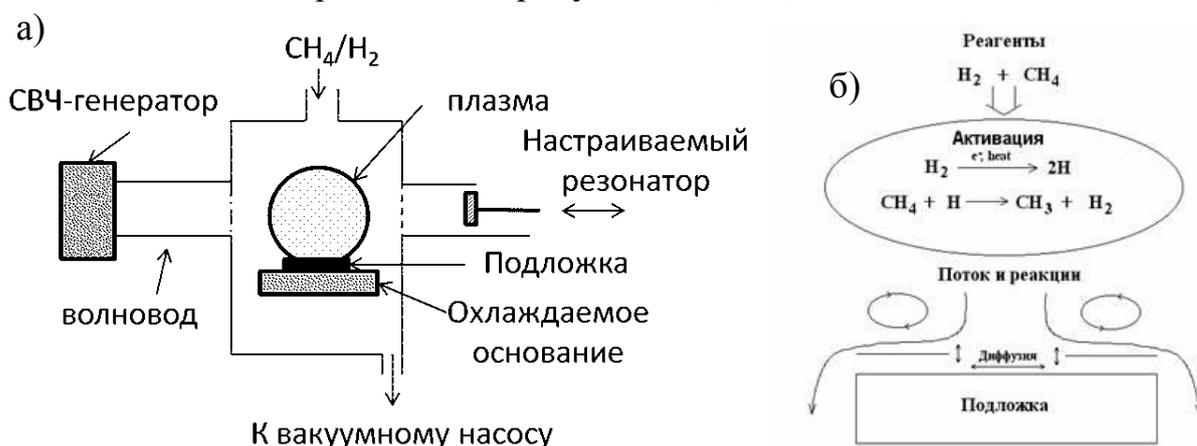


Рисунок 2.3. Схема реактора (а) и процесса осаждения алмазной плёнки из газовой фазы (б)

Газовая смесь находится в состоянии разогретой плазмы с температурой $T > 2000$ °С. На поверхности подложки температура определяется

условиями синтеза (мощность магнетрона, давление в камере, скорость потока газов) и теплоотводом с охлаждаемого столика. Верхняя температурная граница роста алмаза $T \approx 1250$ °С определяется температурой, при которой алмазная кристаллическая модификация в тонких поверхностных слоях спонтанно превращается в графит. Нижняя граница роста алмаза $T \approx 700$ °С определяется из условия сохранения кристалличности осаждаемого слоя и ограничивается уменьшением кристалличности и снижением скорости роста.

Активация рабочего газа при росте необходима для достижения рабочей концентрации свободных углеродных и углеводородных радикалов, атомов или ионов углерода и атомарного водорода, которые за счет процессов конвекции и диффузии доставляются к подложке. На поверхности подложки происходят процессы абсорбции и десорбции, поверхностная и объёмная диффузия активных частиц, химические реакции, способствующие росту алмаза или замедляющие его. В качестве подложки использовалась кремниевая пластина диаметром 63 мм, которую предварительно засеивали наноалмазами. Засев проводили в спиртовом растворе детонационных наноалмазов путем ультразвуковой обработки кремниевой пластины. После окончания роста алмазной пластины кремневую подложку удаляли химическим травлением в смеси плавиковой, азотной и уксусной кислот. Полученная алмазная пластина диаметром 63 мм и толщиной примерно 450 мкм разрезалась на отдельные образцы размером 15x15 мм. Типичный спектр комбинационного рассеяния исходного необлученного поликристаллического алмаза представлен на рисунке 2.4. Положение линии алмаза на 1333 см^{-1} совпадает с положением линии монокристаллического природного алмаза. Ширина линии на полувысоте $w=4 \text{ см}^{-1}$, также характерна для малодефектных природных алмазов ювелирного качества. Отсутствие смещения по положению линии и относительно небольшая ширина линии говорит об отсутствии

напряженного состояния и дефектов в структуре поликристаллического алмаза.

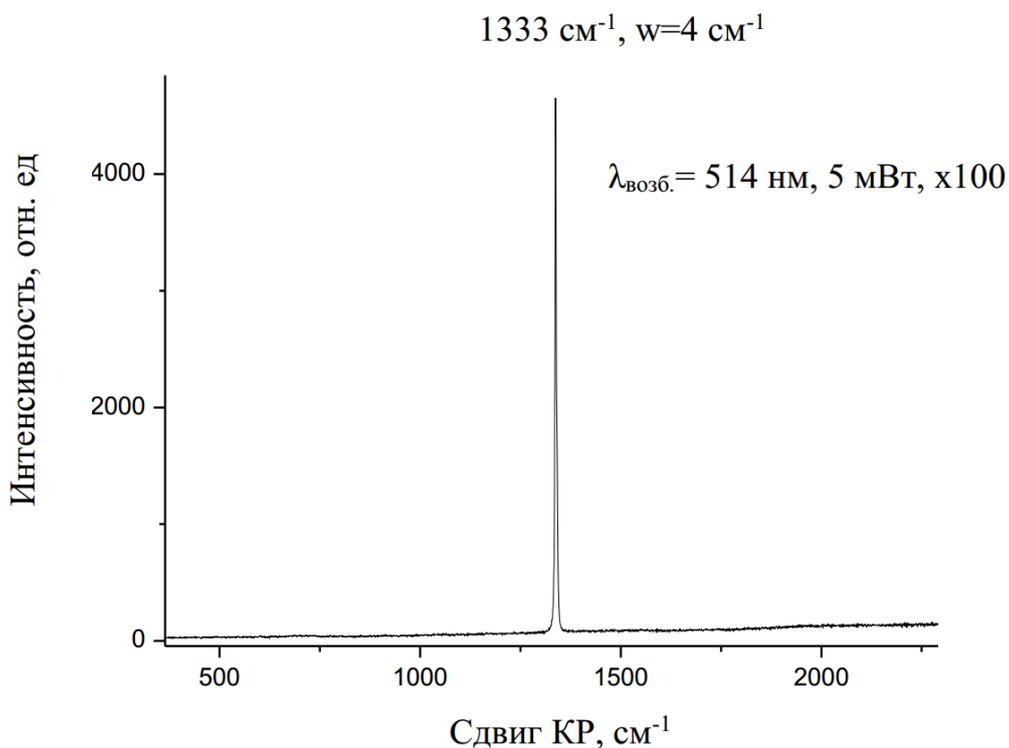


Рисунок 2.4. Спектр КРС микрокристаллического алмаза до облучения

Содержание метана при росте алмаза составляло 4%, что соответствует «серому» алмазу с незначительным содержанием sp^2 углерода, что также подтверждается отсутствием на спектре полосы в области 1580 cm^{-1} .

2.3 Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния

В работе использовались неразрушающие безэталонные методы ионно-рассеивательной спектроскопии с использованием пучков ионов гелия МэВ-ных энергий. Элементный анализ проводили при помощи резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов $^4\text{He}^+$ с энергией ~ 1.5 и 2 МэВ на спектрометрических комплексах на ускорителях АН-2500 и ЭГ-8 НИИЯФ МГУ.

Глубина анализа методом РОР ионов He^+ применяемых в работе энергии составляет около 1 мкм , что сопоставимо с характерными глубинами модификации поверхностного слоя при облучении ионами с энергиями в

десятки кэВ. Удовлетворительным для исследований является также разрешение по глубине метода POP, составляющее около 0.01 мкм. Количественный анализ проводили посредством моделирования спектров POP с использованием программы NBS [13]. В работе использована также методика получения из спектров POP непосредственно профилей распределения бомбардирующих ионов, в нашем случае аргона, вглубь от поверхности образца.

Спектрометрический комплекс (НИИЯФ МГУ) на ускорителе AN-2500 имеет автоматизированный гониометр и позволяет проводить исследования кристаллов методом POP в геометрии каналирования.

2.4 Спектроскопия КРС

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света возбуждали лазерным излучением с $\lambda = 514.5$ нм, 488 нм, 244 нм (Ar^+ – лазер), объектив $100 \times$ (увеличение 1000 крат) для видимого излучения и $40 \times$ (увеличение 400 крат) для ультрафиолетового, мощность излучения на образце 0.1 – 5 мВт регистрировали с помощью прибора T64000 (Horiba Jobin Yvon), рисунок 2.5. Для каждого образца снимался КР спектр и анализировался путем

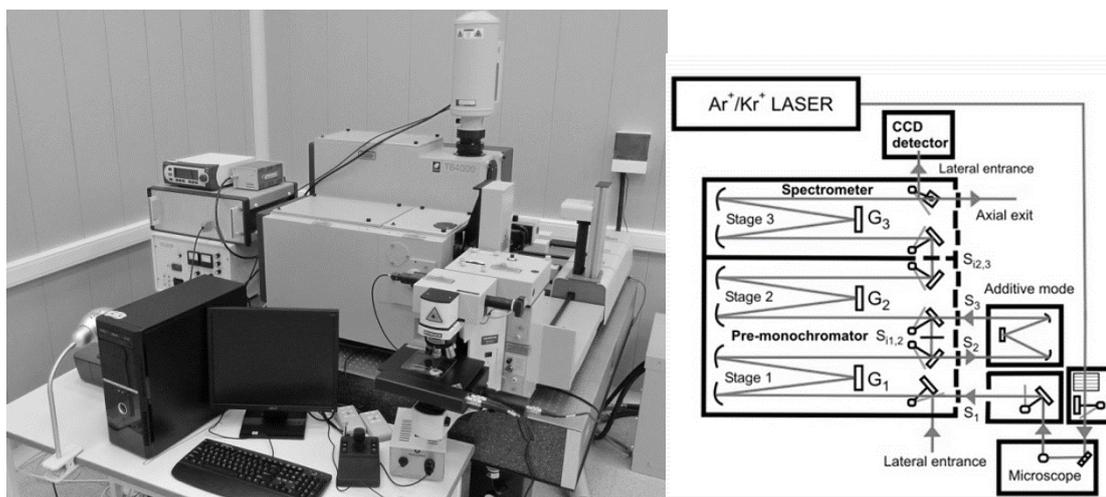


Рисунок 2.52. Внешний вид (слева) и оптическая схема КР-спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 [148]

аппроксимации функциями Лоренца или Гаусса используя программное обеспечение Originsoftware (OriginLab Corp., Northampton, MA). Из данных аппроксимации спектров получали положение, полуширины пиков и рассчитывали отношение интегральных интенсивностей пиков (I_D/I_G).

2.5 Спектрофотометрические исследования

Спектрофотометрические исследования проводились на спектрофотометре- флюориметре SFF-2 "FLUORAN" во ФГУП ВНИИОФИ [149].

2.6 Методы исследования морфологии

Микрофотографии исследуемых образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss LEO SUPRA 25, растровом электронном микроскопе (РЭМ) Lyra 3 TESCAN (МГУ), FEI Quanta 600 FEG (ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша») атомно-силовом микроскопе (АСМ) Veeco Dimension V (ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»).

2.4 Измерения слоевого и удельного электрического сопротивления

Измерения сопротивления проводили 4-х зондовым методом с помощью установки для измерения удельного электрического сопротивления ИУС-3, а также методом Ван-дер-Пау с помощью прибора Nanometrics HL5500 при комнатной температуре. На установке получают значения слоевого сопротивления R_s . Значения удельного сопротивления $\rho = R_s t$ были получены путем умножения экспериментальных значений слоевого сопротивления R_s на толщину t модифицированного слоя. Толщину модифицированного слоя t рассчитывали теоретически, путем моделирования радиационных нарушений с помощью программы SRIM-2013, определяя ее по уровню 0.1 от максимума профиля плотности вакансий, см. раздел 2.1.4.

2.5 Дифракционные методы исследования

Наиболее подходящим для анализа тонких пленок является метод дифракции быстрых электронов в геометрии на прострел, толщина пленок при этом не превышает нескольких сотен ангстрем. Разновидностью этого метода является метод дифракции быстрых отраженных электронов (ДБЭО), позволяющего исследовать плоские поверхности массивных образцов. Глубина анализа методом ДБЭО для ровной на атомном уровне поверхности оценивается ~ 1 нм, что позволяет исследовать двумерные поверхностные кристаллические решетки [150].

В настоящей работе исследования методом ДБЭО проводили на электронографе ЭМР-102 при ускоряющем напряжении 50 кВ и токе пучка 50 мкА. Электронограммы фиксировались цифровой видеокамерой через стекло электронографа с флюоресцирующего экрана.

2.6 Термоанализ

Термогравиметрия или термогравиметрический анализ (ТГ) — метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры в условиях программированного изменения температуры среды [134]. Возможны два способа проведения ТГ исследований: изотермический, т.е. при постоянной заданной температуре печи, и динамический, при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева). В результате получают зависимости изменения массы образца от температуры или времени (термогравиметрическая кривая) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая). Очень часто термогравиметрию используют совместно с дифференциальным термическим анализом (ДТА) или дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Такой метод называют дериватографией или синхронным термическим анализом (СТА). Преимущество такого метода

заключается в том, что изменение массы (ТГ) и тепловые эффекты (ДСК, ДТА) измеряются на одном образце за одно измерение в одной системе. Применение метода СТА обширно, он широко используется для измерения температур и энтальпий переходов, определения температур стеклования, исследования изменения массы, реакций разложения, анализа состава вещества и его термической стабильности, исследования процессов плавления и кристаллизации, коррозии и окисления, кинетики реакций, построения фазовых диаграмм, определения состава и чистоты вещества. Входящие в схему СТА дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) основаны на сравнении тепловых характеристик измеряемого образца и так называемого эталона - термически стабильного материала, без фазовых переходов, с температурой плавления много выше интервала температур, в котором проводятся исследования. В случае ДТА измеряется разность температур между эталоном и образцом, в случае ДСК - разность соответствующих тепловых потоков. В процессе нагревания или охлаждения, при возникновении какого-либо фазового превращения первого рода в исследуемом образце происходит выделение или поглощение теплоты, в результате чего температура образца меняется быстрее или медленнее, чем температура эталона, и на термограмме, кривой зависимости разности температур или тепловых потоков от времени (температуры), появляются характерные аномалии.

Анализ характерных температур тепловых эффектов и изменения массы изучаемых материалов проводили на установке STA 449 F1 Jupiter с квадрупольным масс-спектрометром MS 403C Aëolos. Типичные параметры при термоанализе: температурный диапазон от 50 до 1000 °С, скорость нагрева – 5 °С/мин, навеска образца –1-4 мг, рабочая среда – поток воздуха 70 мл/мин, поток аргона 30 мл/мин, тигли из оксида алюминия с крышками,

в которых сделаны дополнительные отверстия для выхода продуктов окисления [151,152].

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

Для проведения ионно-лучевого и химического модифицирования углеродных материалов исследований использовалось современное оборудование: «Масс-монокроматор» НИИЯФ МГУ, СВЧ плазмо-химический реактор «УПСА-100», спектрометрические комплексы на ускорителях АН-2500 и ЭГ-8 НИИЯФ МГУ, спектрофотометр-флюориметр SFF-2 "FLUORAN", электронные микроскопы Zeiss LEO SUPRA 25, Lyra 3 TESCAN, FEI Quanta 600 FEG, атомно-силовой микроскоп Veeco Dimension V, электронограф ЭМР-102, установка STA 449 F1 Jupiter с квадрупольным масс-спектрометром MS 403C Aëolos, позволяющее проводить высокодозовое ионно-лучевое модифицирование, исследовать химический состав, структуру, морфологические, оптические и электрические характеристики исследуемых углеродных материалов и композитов на их основе.

Описанное оборудование и методика высокодозового ионного облучения материалов удовлетворяет условиям повторяемости и воспроизводимости эксперимента, позволяет использовать комплексный подход для анализа и сопоставления свойств углеродных материалов, позволяя решать поставленные в диссертационной работе задачи. Используемый в работе подход к модификации углеродных материалов способствует более широким изменениям свойств исследуемых материалов, позволяя создавать новые конструкционные материалы и композиты.

3. ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛМАЗОВ ПРИ ВЫСОКОДОЗОВОМ ОБЛУЧЕНИИ

Высокодозовое облучение алмаза приводит к ионно-индуцированной проводимости алмаза, связанной с образованием на поверхности алмаза графитизированного слоя, т.е. образованием границы раздела: алмаз (диэлектрик)-графит (проводник). Как отмечалось в главе 1, ионно-индуцированная проводимость алмаза имеет как теоретический так и практический интерес. В частности, полупрозрачные графитизированные слои могут найти применение в качестве токопроводящих контактов детекторов УФ и слабого ионизирующего излучения, отражателях и зеркалах оптоэлектроники, СВЧ-окнах. Однако, явление ионно-индуцированной проводимости до конца не изучено, поэтому разработка новых материалов и устройств электронной техники на основе алмаза должна сопровождаться исследованиями закономерностей изменения его свойств при ионном модифицировании. Получение информации о проводимости, о качественном и количественном фазовом составе и кристаллической решетке и атомной структуре фаз-компонентов, о структурных дефектах дает возможность в комплексе проводить оценку параметров ионного модифицирования и свойств облученного алмаза.

3.1. Оптические и электрические свойства синтетического монокристалла алмаза при высокодозовом ионном облучении

3.1.1. Постановка эксперимента

В эксперименте использовали грань (111) синтетического алмаза 1b. Такие алмазы являются хорошими диэлектриками с удельным сопротивлением $10^{14}-10^{17}$ Ом·см [15]. Толщина образца алмаза, установленного в оправку из пластинки графита МПГ-8, составляла 1 мм, площадь – около 10 мм^2 . Облучение проводили по описанной в главе 2 методике ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ по нормали к поверхности на

установке масс-монохроматор НИИЯФ МГУ. Плотность ионного тока составляла $\sim 0.3 - 0.4$ мА/см² при значении сечения пучка 0.3 см². Флуенс облучения в циклах облучения при фиксированных температурах из интервала от комнатной до 400°С составлял не менее 10^{18} ион/см². Циклы нагрева и охлаждения с последовательным увеличением температуры термообработки от 70 до 400°С составляли не менее 1 часа. Температуру мишени измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай которой укрепляли на облучаемой стороне мишени вне зоны облучения. Сравнительные исследования поверхности алмаза до и после облучения проводили методами, описанными в главе 2. Электрические измерения проводили четырехзондовым методом при комнатной температуре с последующим определением слоевого сопротивления R_s . Спектры КР получали на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 с лазером на длине волны 488 или 514 нм и объективом 100×. Спектры фотолюминесценции алмаза получали на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 с лазером на длине волны 488 нм с объективом 100× и на длине волны 214 нм объективом 40×. Спектрофотометрические исследования проводились на спектрофотометре- флюориметре SFF-2 "FLUORAN". Элементный анализ проводили при помощи резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов ⁴He⁺ с энергией ~ 1.5 и 2 МэВ на спектрометрических комплексах на ускорителях AN-2500 и ЭГ-8 НИИЯФ МГУ. Морфологию поверхности образца монокристаллического алмаза исследовали при помощи атомно силового микроскопа Veeco Dimension V. Термообработку проводили в вакууме в камере столкновений.

3.2.2. Полученные результаты и обсуждение

В процессе эксперимента было установлено, что проводимость поверхностного слоя после высокодозового облучения ионами Ar⁺ с энергией 30 кэВ грани (111) алмаза зависит как от температуры, при

которой происходит облучение, так и температуры термообработки (ТТО) после облучения при комнатной температуре [15]. Полученные данные представлены на рисунке 3.1.

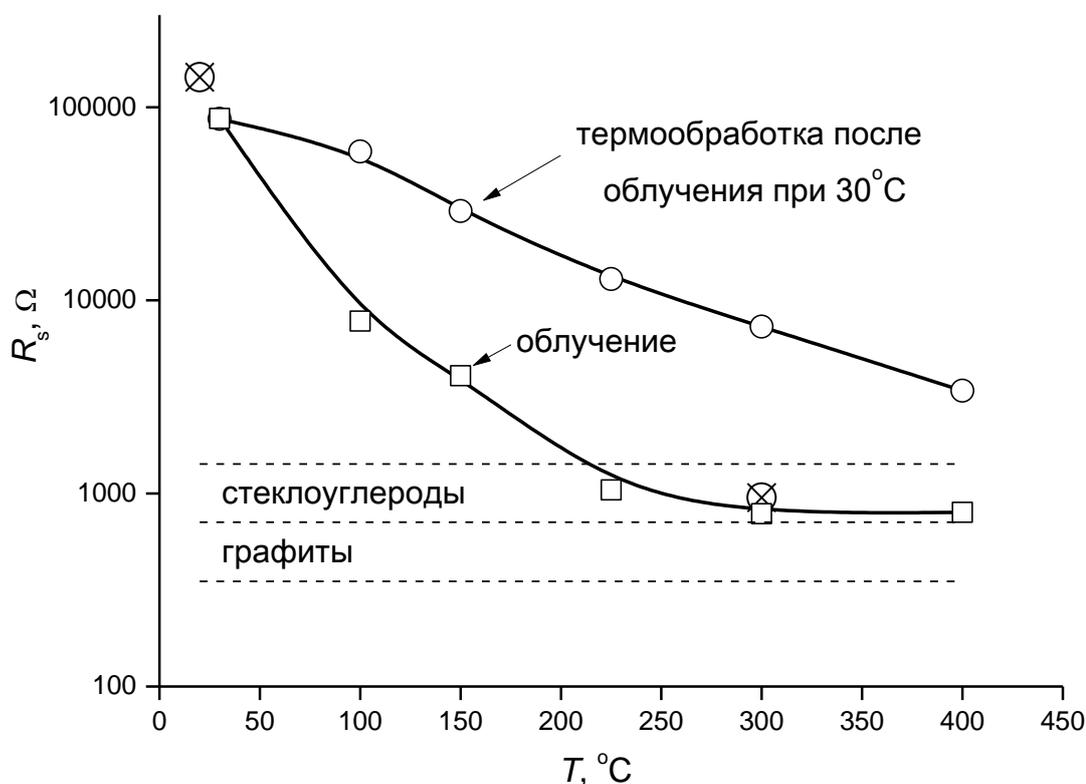


Рисунок 3.1. Зависимость слоевого сопротивления R_s алмаза, облучаемого при комнатной температуре от температуры облучения алмаза ионами Ar^+ энергии 30 кэВ при флуенсе 10^{18} ион/см² (□) и после облучения при 30°C с последующей термообработкой (○). Данные для алмазоподобных пленок (⊗), облученных ионами Ge^+ энергии 30 кэВ при флуенсе 10^{17} ион/см² соответствуют [6]

Видно, что облучение при комнатной температуре приводит к образованию слабо проводящего слоя со слоевым сопротивлением R_s величиной порядка десятков кОм. При его термообработке с повышением температуры от 30 до 400°C происходит более чем десятикратное экспоненциальное падение R_s . Слойное сопротивление R_s ионно-индуцированного слоя при повышении температуры облучаемого алмаза от

30 до 400°С уменьшается более, чем в 100 раз. Наибольшее (экспоненциальное) падение слоевого сопротивления приходится на интервал температур от 30 до 200°С. При температурах облучения 200–400°С слоевое сопротивление составляет всего около 800 Ом и слабо зависит от температуры облучения.

Полученные данные коррелируют с изменениями электрических свойств алмаза и алмазоподобных материалов в результате ионного облучения [6,74,89,154]. В частности, имеется корреляция результатов с характером температурных зависимостей проводимости (слоевого и удельного сопротивлений) поверхностных слоев, модифицированных ионным облучением. В качестве примера обратимся к работе [6], одним из результатов которой является уменьшение удельного сопротивления до стационарной величины при флуенсах облучения $\sim 10^{17}$ ион/см².

Установление стационарного состояния модифицированного слоя позволяет провести сравнение данных настоящей работы для высокодозового облучения алмаза ионами Ar с данными для наибольших флуенсов облучения алмазоподобной пленки близкими по массе ионами Ge [6]. В работе [6] значения удельного сопротивления $\rho = R_s t$ получены путем умножения экспериментальных значений слоевого сопротивления R_s на толщину t модифицированного слоя. Для сравнения с данными, полученными в настоящей работе, толщину модифицированного слоя алмаза рассчитывали так же, как в работе [6] путем моделирования радиационных нарушений с помощью программы SRIM-2013. Рассчитанные профили плотности вакансий при облучении алмаза ионами аргона, а также ионами германия с энергией 30 кэВ приведены на рисунке 3.2.

Энергию смещения E_d при моделировании принимали равной 60 эВ согласно рекомендациям [143]. Толщины $t_{Ar} = 28$ нм и $t_{Ge} = 22$ нм для условий высокодозового облучения ($10^{17} - 10^{18}$ ион/см²) определяли по

уровню 0.1 от максимума профиля плотности вакансий, учитывая, что стационарное значение электросопротивления наступает при относительно небольших $\sim 10^{16}$ ион/см⁻² флуенсах облучения [6].

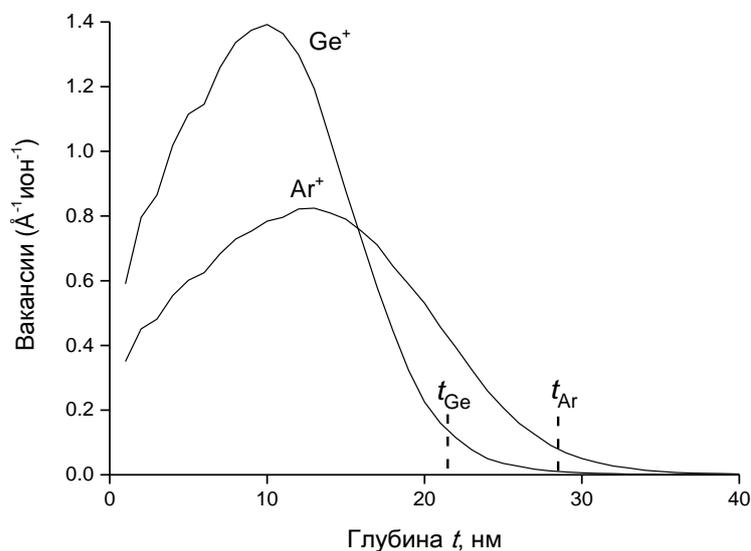


Рисунок 3.2. Расчеты с использованием программы SRIM -2013 профилей плотности вакансий при облучении ионами Ar и Ge энергии 30 кэВ

Как следует из рисунка 3.1 результаты нашей работы находятся в хорошем согласии с данными работы [6] для ионов Ge при двух температурах облучения и пересчитанными в слоевые сопротивления при флуенсе облучения 10^{17} ион/см⁻². Сравнение соответствующих удельных сопротивлений показывает, что при температуре 30°C при облучении алмаза ионами аргона значение ρ , равное 0.25 Ом·см, близко к величине 0.3 Ом·см для случая облучения алмазоподобных пленок ионами Ge при комнатной температуре (см. рис.8 в работе [6]). В нашем эксперименте при температуре облучения 400°C ρ составляет 2.3 мОм·см, что практически совпадает с величиной 2 мОм·см для алмазоподобной пленки, облученной при температуре 300°C. Пунктиром на рисунке 3.1 отмечены диапазоны электросопротивлений графитоподобных материалов – искусственных графитов и стеклоуглеродов [155], пересчитанные для сравнения с

экспериментальными данными в слоевые сопротивления. Видно, что слабо зависящее от температуры облучения при температурах 200–400° С сопротивление ионно-индуцированного слоя на алмазе приходится на границу электросопротивлений графитов и стеклоуглеродов.

Известно, что графитизирование, т.е. трехмерное упорядочение sp^2 -углерода с уменьшением электросопротивления вплоть до характерных значений сопротивления графитов происходит при высокотемпературной термообработке (не менее чем до 1500°С) углеродных материалов [155,156].

Графитизацию алмазных материалов при ионном облучении связывают с накоплением радиационных дефектов в каскадах упругих соударений, вызывающих при достаточно большом флуенсе ионов кардинальную трансформацию исходной атомной структуры материала. При этом, согласно работе [6], проявляются две стадии структурных изменений. На первой стадии происходит переход sp^3 - в sp^2 -углерод, который заканчивается при флуенсах $\sim 10^{15}$ ион/см² и приводит к появлению слабой проводимости исходно диэлектрической матрицы. На второй стадии при флуенсах $> 10^{16}$ ион/см² происходят процессы упорядочения sp^2 -углерода, приводящие к значительному уменьшению электросопротивления по мере увеличения температуры облучения. Найденное в работе (рисунок 3.1) более сильное экспоненциальное падение сопротивления, происходящее при повышении температуры и одновременном облучении поверхности позволяет заключить, что высокодозовое ионное облучение интенсифицирует процесс упорядочения sp^2 -углерода. Аналогичный вывод делается и в работе [6] при анализе данных при облучении алмазоподобной пленки ионами висмута с энергией 30 кэВ. При этом отмечается возможность взаимодействия процессов радиационного повреждения и ионно-индуцированного упорядочения. Роль последнего увеличивается с температурой облучения. При достаточно высоких температурах, 200°С в нашем эксперименте и 350°С в работе [6], экспоненциальное падение

выходит на плато и сопротивление принимает значения, характерные для графитизированного, т.е. трехмерного sp^2 -углерода. Можно предположить, что влияние радиационных нарушений на проводимость при этом практически исчезает в связи с существованием известной температуры динамического отжига радиационных нарушений полупроводников и графитоподобных материалов [64,157]. Для графитов и стеклоуглеродов температура ионно-индуцированного динамического отжига радиационных нарушений составляет 150–200°C [157]. Именно на этот интервал температур облучения приходится излом на кривой зависимости слоевого сопротивления от температуры, при которой происходит облучение рисунок 3.1 с выходом сопротивления на стационарный уровень, близкий по значению к электросопротивлению графитоподобных углеродных материалов.

Ионно-индуцированный проводящий слой приводит к уменьшению прозрачности алмаза со спектральным пропусканием Tr зависящим от температуры облучения и термообработки [15] (см. рисунки 3.3 и 3.4).

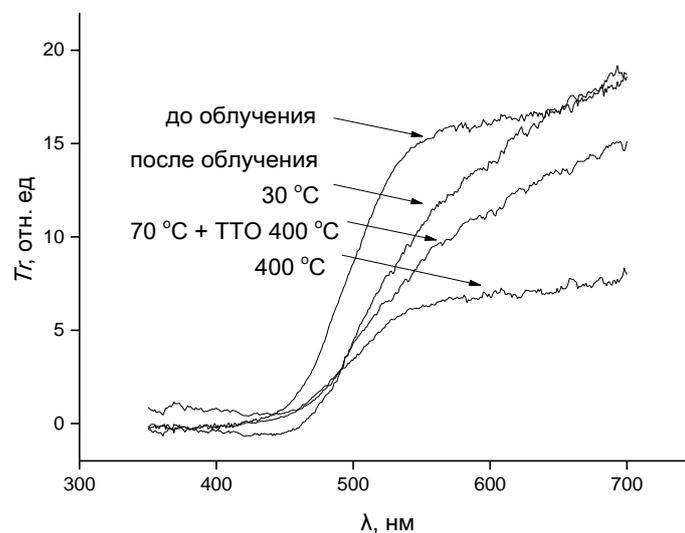


Рисунок 3.3. Спектральные зависимости оптического пропускания алмаза Tr до после облучения при температурах 70, 400°C и после облучения при 30°C с последующей термообработкой с конечной температурой ТТО = 400°C

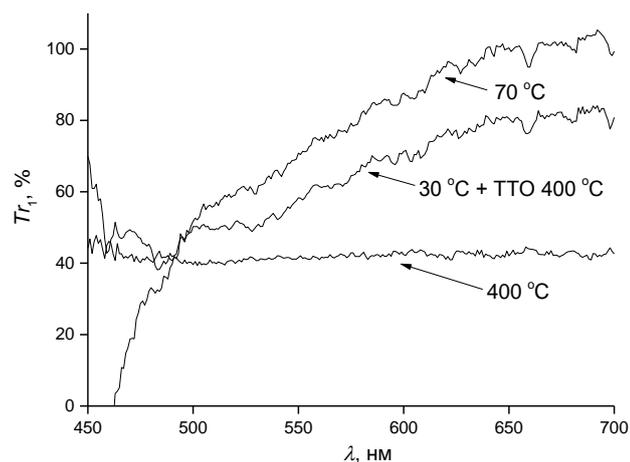


Рисунок 3.4. Спектральные зависимости оптического пропускания модифицированного слоя алмаза Tr_1 после облучения при температурах 70, 400°С и после облучения при 30°С с последующей термообработкой с конечной температурой ТТО = 400°С

Величины Tr приводятся в относительных единицах из-за малой поверхности алмаза по сравнению с сечением светового потока в спектрофотометре. Спектр пропускания необлученного алмаза характеризуется порогом при значении $\lambda = 450$ нм, что связано с примесью азота, который придает кристаллу характерный желтоватый оттенок [158]. Как для необлученного алмаза, так и облученного при 70°С, наблюдается сильная спектральная зависимость оптического пропускания, и при $\lambda > 650$ нм проводящий слой почти не изменяет прозрачности алмаза. При $\lambda < 650$ нм модифицированный слой вносит дополнительное поглощение, монотонно возрастающее с уменьшением λ . В результате порог пропускания возрастает от 450 для необлученного алмаза до 470 нм после облучения. Термообработка ионно-индуцированного при комнатной температуре слоя, позволяющая уменьшить сопротивление более чем в десять раз, уменьшает прозрачность на 20% без существенного влияния на спектральную зависимость оптического пропускания. После облучения при 400°С проводящий слой уменьшает прозрачность алмаза более чем в два раза в отсутствие явной спектральной зависимости в измеряемой

спектральной области пропускания света алмазом от 450 до 700 нм. Более детальную картину спектра пропускания модифицированных слоев при различных температурах облучения дает рисунок 3.4, где пропускание света Tr_1 определяли путем деления спектров пропускания облученных образцов на спектр пропускания необлученного алмаза. Большая разница зависимостей $Tr_1(\lambda)$, показанная на рисунке 3.4, не связана с влиянием ионного облучения на топографию поверхности. Ее анализ показывает, что ионное облучение практически не приводит к увеличению шероховатости поверхности после механической полировки, рисунок 3.5.

Качественная разница зависимостей $Tr_1(\lambda)$ может быть связана с сильно различающейся структурой модифицированного слоя при различных температурах облучения, именно со структурой слоя аморфного sp^2 -углерода при температуре 70°C и структурой графитизированного слоя при 400°C . Спектральные зависимости пропускания света для случая ионного облучения при температуре 30°C с последующей термообработкой при температуре 400°C показывают гораздо меньшее влияние на прозрачность алмаза, чем в случае облучения при 400°C .

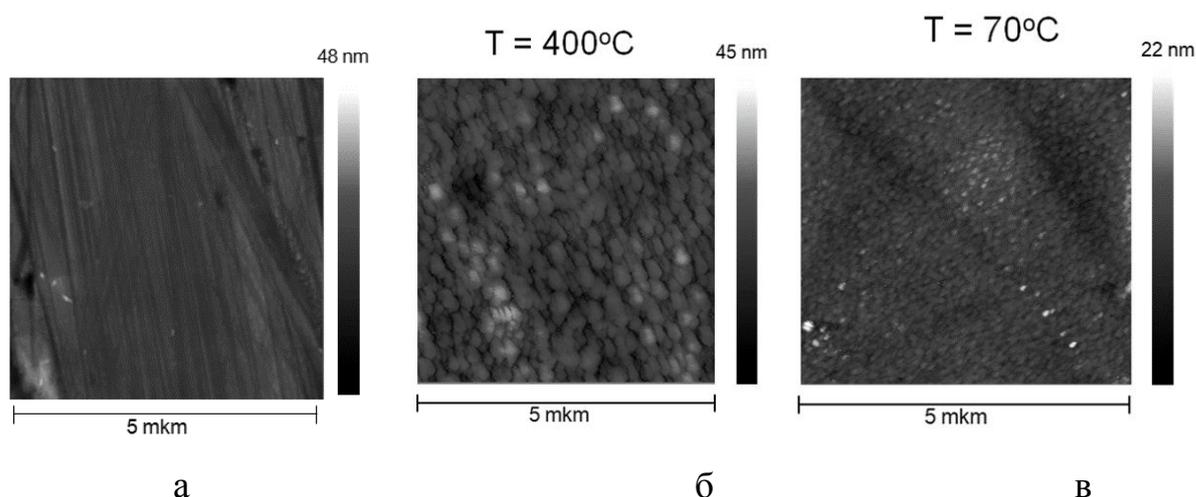


Рисунок 3.5. Топография поверхности монокристаллического алмаза, а) после механической обработки, б) после облучения при температуре 400°C в) после облучения при температуре при 70°C

Как отмечалось в главе 1 в спектрах КРС в области частот (смещений) $1000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ графитоподобные материалы проявляют себя в виде характерных D- и G-пигов или полос с частотами для микрокристаллического графита 1345 и 1580 см^{-1} , соответственно. Соотношение интенсивностей I_D/I_G и положений максимумов D- и G-полос отражает микро- и наноструктуру материалов [112]. В частности, в работе [127] уширение и сдвиг G-полосы в сторону низких частот относительно 1580 см^{-1} связывают с дефектами в кольцевых структурах с измененными длинами связей, валентными углами или числом атомов в кольце.

КР спектры, полученные для различных условий ионного облучения алмаза и его термообработки, приведены на рисунке 3.6.

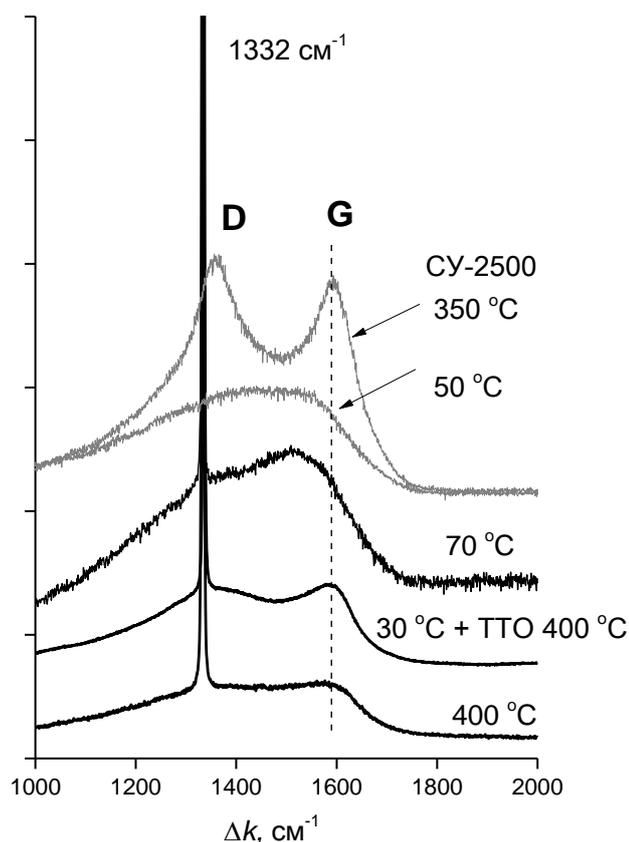


Рисунок 3.6. Спектры комбинационного рассеяния после ионного облучения при температурах 70 , 400°C и после облучения при 30°C с последующей термообработкой с конечной температурой ТТО = 400°C . Для сравнения приведены также КР спектры для стеклоуглерода СУ-2500, облученного ионами аргона энергии 30 кэВ

Ионное облучение алмаза приводит к тому, что в КР спектрах проводящего поверхностного слоя доминирует G-полоса с максимумом при смещениях 1510 и 1580 см^{-1} после облучения при температурах 70 и 400°С соответственно. Прозрачность модифицированного слоя приводит к наличию в КР спектре пика алмаза при 1332 см^{-1} , как и, например, в [159]. Интенсивность этого пика для более прозрачного слоя при $T = 70^\circ\text{C}$ значительно выше, чем после облучения при температуре $T = 400^\circ\text{C}$. Для сравнения на рисунке 3.6 представлены также КР спектры для стеклоуглерода, облученного ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ при комнатной температуре и 350°С [12]. В КР-спектре, полученном после облучения стеклоуглерода при повышенной температуре, наблюдаются хорошо разделенные D- и G-полосы с максимумами, близкими к таковым для графита. При высокодозовом ионном облучении стеклоуглерода при комнатной температуре происходит аморфизация поверхностного слоя в результате которой D-полоса в явном виде не разрешается, доминирует широкая G-полоса, близкая к описанной выше для облученного алмаза. Ионное облучение алмаза при температуре 400°С приводит к образованию графитизированного поверхностного слоя со слоевым сопротивлением на два порядка величины меньше, чем сопротивление слоя после облучения при комнатной температуре. Процесс графитизации проявляется в сдвиге максимума G-полосы к положению G-пика для кристаллического графита (1580 см^{-1}). При этом, в отличие от алмазоподобных пленок [6] в КР спектре после облучения алмаза при температуре 400°С D- и G-полосы разделяются. Это может быть связано с тем, что в спектрах, облучённых алмазоподобных пленок происходит наложение спектров исходной и алмазоподобной пленки с облученным слоем. Термообработка аморфного углеродного слоя, образующегося при облучении алмаза при комнатной температуре, также приводит к разделению в КР-спектре полос D и G и смещению полосы G в сторону более высоких частот в область 1580 см^{-1} . Различие в структуре

облученного при температуре 400°C слоя и слоя с облучением при 30°C и последующей термообработкой до 400°C проявляется в КР-спектрах в различных величинах отношения I_D/I_G , а именно 8.4 и 3.7 соответственно (рассчитаны с помощью гауссовой аппроксимация измеренных спектров), а также в сдвиге максимума D-полосы. Таким образом, уменьшение электросопротивления поверхностного слоя коррелирует с увеличением отношения I_D/I_G . Аналогичные корреляции между изменениями в КР-спектрах и изменениями электросопротивления отмечали также в работе [6]. Корреляция уменьшения электросопротивления с увеличением отношения I_D/I_G может быть объяснена упорядочением sp^2 -углерода на наноразмерном уровне, когда рост поперечного размера графитовых нанокристаллитов L_a приводит к увеличению I_D/I_G [159].

Фотолюминесценция (ФЛ) является одним из характерных свойств алмазов. Для исследованного алмаза 1b ФЛ отчетливо проявляется в оптических спектрах отраженного света при освещении лазерным излучением с $\lambda_{л}/2 = 244$ нм как для необлученной, так и облученной граней алмаза, рисунок 3.7а,б. Вместе с тем, вклад релеевского рассеяния в спектре проявляется в виде дифракционного пика второго порядка, отмеченного на рисунке 3.7 как пик $\lambda_{л}$. Фотолюминесценция занимает в спектре широкую полосу от 450 до 650 нм. Комбинационное рассеяние в спектре проявляется в виде дифракционных линий первого и второго порядка, отмеченных как $\lambda_{л}/2 + \Delta\lambda$ и $\lambda_{л} + 2\Delta\lambda$. Видно, что ионное облучение приводит практически к полному подавлению исходной ФЛ в области длин волн 450–650 нм, и к появлению слабой ФЛ в области 350–450 нм. Эта область длин волн характерна также для спектров фотолюминесценции ювелирных алмазов, рисунок 3.8. В случае облучения с $\lambda_{л} = 488$ нм происходит подавление интенсивности основных линий фотолюминесценции, при сохранении характерного вида спектра, рисунок 3.9 [13].

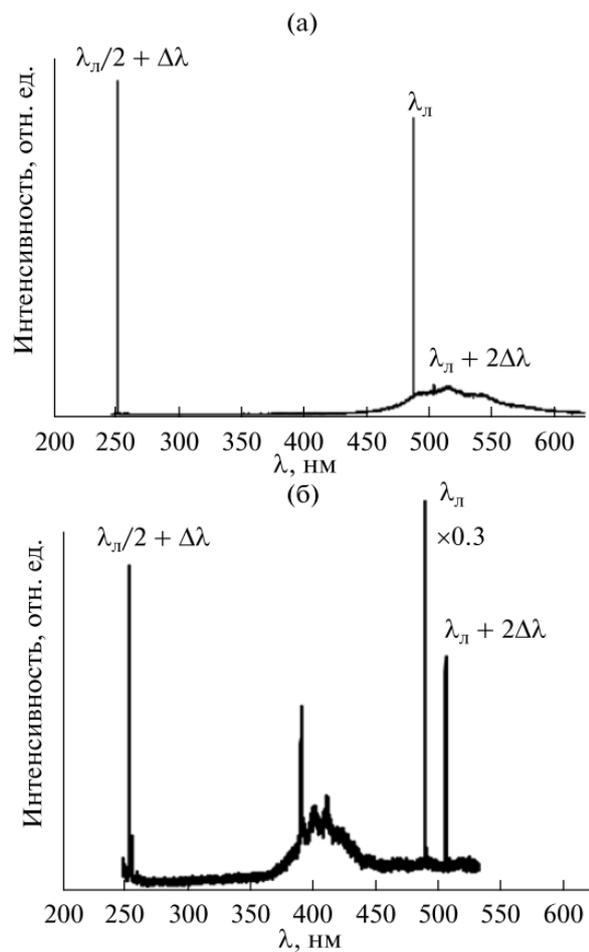


Рисунок 3.7. Спектры фотолюминесценции алмаза до (а) и после (б) высокодозного облучения ионами аргона с энергией 30 кэВ измеренные при $\lambda_{л} = 244$ нм

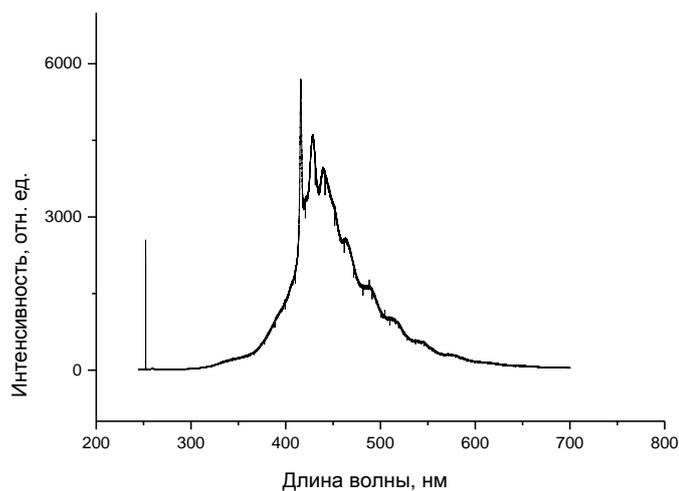


Рисунок 3.8. Спектр фотолюминесценции ювелирного алмаза, измеренный при $\lambda_{л} = 244$ нм

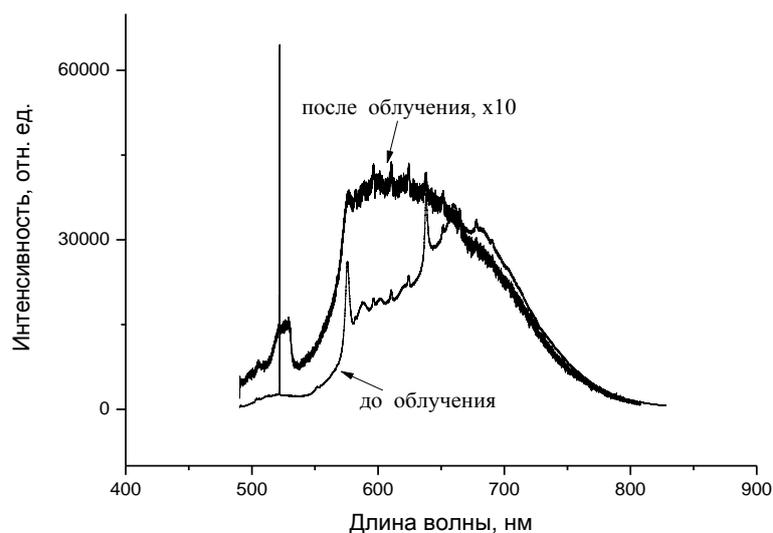


Рисунок 3.9. Спектры фотолюминесценции алмаза до (а) и после (б) высокодозного облучения ионами аргона с энергией 30 кэВ измеренные при $\lambda_{л} = 488$ нм

Таким образом, полученные данные по фотолюминесценции модифицированного слоя алмаза говорят об ионно-индуцированных структурно-морфологических изменениях поверхности при облучении алмаза. В частности, ослабление фотолюминесценции в области 450-650 нм после облучения связано с появлением модифицированного слоя, в котором, по-видимому, и происходит ослабление фотолюминесценции. Спектр фотолюминесценции при возбуждении светом на 488 нм изменяется, что связано с распылением исходного слоя алмаза при облучении.

Разупорядоченная структура в модифицированном ионным облучением поверхностном слое алмаза проявляется и в наличии поверхностного пика углерода в спектрах РОР в геометрии осевого каналирования $\langle 111 \rangle$ с интенсивностью равной интенсивности РОР для случайной (ненаправленной) ориентации кристалла, когда эффект каналирования отсутствует, рисунок 3.10 [13].

На рисунке 3.10 приведено сравнение спектров РОР для облученной и необлученной граней монокристаллического алмаза при случайной (random) ориентации кристалла и при геометрии осевого каналирования $\langle 111 \rangle$ (aligned). Нормировка спектров проведена на амплитуду поверхностного пика углерода. В обоих случаях каналирование вызывает уменьшение выхода РОР от нижележащих слоев углерода более чем в 3 раза.

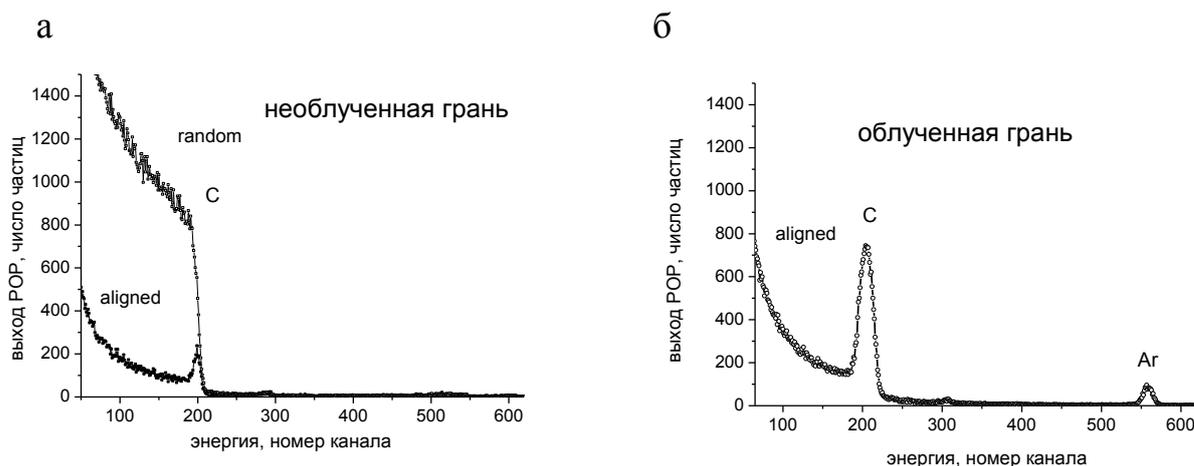


Рисунок 3.10. Спектры РОР для облученной и необлученной граней алмаза при случайной (random) ориентации кристалла и при геометрии осевого каналирования $\langle 111 \rangle$ (aligned). Облучение ионами Ar^+ энергии 30 кэВ при температуре 400°C

Облучение ионами аргона приводит к более широкому поверхностному пику углерода и пику, обусловленному имплантированным аргоном. Ширина последнего соответствует расчетному проективному пробегу (~ 30 нм) ионов аргона в углероде с атомной плотностью алмаза. Максимальная концентрация имплантированного аргона составляет около 1 ат. %. Такой профиль аргона, а также уширенный поверхностный пик углерода для облученной грани алмаза говорят об отсутствии каналирования в поверхностном слое кристалла, о его кардинальных структурных изменениях. Такими структурными изменениями может быть не только аморфизация поверхностного слоя, происходящая при ионной имплантации в алмаз при комнатной температуре (см. главу 1), но и формирования графитовой фазы, которое в литературе называют ионно-

индуцированной графитизацией алмаза, характеризующаяся уменьшением электрического сопротивления поверхностного слоя.

3.2. Закономерности графитизации поликристаллического алмаза при высокодозовом облучении ионами инертных газов

С целью анализа процесса ионно-индуцированной графитизации алмаза экспериментально исследованы проводимость и микроструктура поверхностного слоя поликристаллического алмаза после высокодозового облучения ионами Ne^+ , Ar^+ с энергией 20–30 кэВ при температурах облучения и термообработки в вакууме от 30 до 720°C.

Величина и характер проводимости графитоподобных материалов зависят от степени упорядоченности sp^2 -гибридизированных атомов углерода и характеризуют ее [160]. Наибольшую проводимость имеют графиты с трехмерно упорядоченными графеновыми пачками в виде аллотропных решеток гексагонального графита. Менее упорядоченный двумерный sp^2 -углерод в различных турбостратных проявлениях, как, например, в стеклоуглеродах, имеет меньшую проводимость. Наименьшую проводимость, характерную для полупроводников, имеет аморфный sp^2 -углерод. В последнем случае проводимость описывается прыжковым механизмом, тогда как в случае двумерно и трехмерно упорядоченных sp^2 -углеродных материалов она сравнима с металлической.

Проведенный в главе 1 анализ исследований ионно-индуцированной проводимости алмаза показывает, что в начале облучения при флуенсах ниже критического $\Phi < \Phi_c$ удельное сопротивление ρ модифицированного слоя очень большое и соответствует аморфным полупроводникам с прыжковым механизмом проводимости. С ростом флуенса облучения ρ падает на несколько порядков величины и при достаточно больших флуенсах ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$) выходит, как правило, на стационарный уровень. Облучение при больших флуенсах ($\Phi > 10^{18} \text{ см}^{-2}$) монокристаллического

алмаза ионами аргона с энергией 30 кэВ показало (см. раздел 3.1), что стационарная проводимость модифицированного слоя алмаза в зависимости от температуры облучаемого алмаза может приходиться на соответствующие уровни проводимости отмеченных выше форм sp^2 -углерода. Собственно, ионно-индуцированная графитизация с формированием трехмерно упорядоченного sp^2 -гибридизированного углерода имеет место при повышенных температурах облучаемого алмаза.

Данный раздел посвящен закономерностям графитизации поликристаллического алмаза при высокодозовом облучении ионами Ar^+ с энергией 20 и 30 кэВ и ионами Ne^+ с энергией 30 кэВ при температурах облучения и термообработки в вакууме от 30 до 720°C.

3.2.1. Постановка эксперимента

В эксперименте использовали образцы поликристаллического алмаза, полученного методом плазмохимического синтеза, описанным в разделе 2.9. Синтез проводили в СВЧ-плазме, поддерживаемой мощным (3.8 кВт) микроволновым излучением с частотой 2.45 ГГц при давлении смеси H_2/CH_4 10^4 Па. Содержание метана в смеси составляло 5%. Пластины поликристаллического алмаза толщиной 450 мкм синтезировали на кремниевой подложке диаметром 63 мм при температуре 940°C.

Ионное облучение проводили по нормали к поверхности образцов алмаза на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ. Плотность ионного тока составляла около 0.2–0.3 мА/см² при поперечном сечении пучка 0.3 см², флуенс облучения $\Phi \geq 10^{18}$ см⁻². Плоская резистивная печь держателя позволяла нагревать мишень до 730°C. Морфологию поверхности образцов поликристаллического алмаза исследовали при помощи растрового электронного микроскопа Quanta 600. Спектры КР получали на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 с лазером с длиной волны 514 нм и объективом 100×. Электрические измерения проводили четырехзондовым

методом при комнатной температуре с последующим определением слоевого сопротивления R_s . Термообработку проводили в вакууме в камере облучений. Циклы нагрева и охлаждения с последовательным увеличением температуры от ~ 30 до 700°C длились не менее 1 ч.

Используемые в эксперименте образцы алмаза представляли собой случайно ориентированные кристаллиты и практически на 100% состояли из углерода (рисунок 3.11).

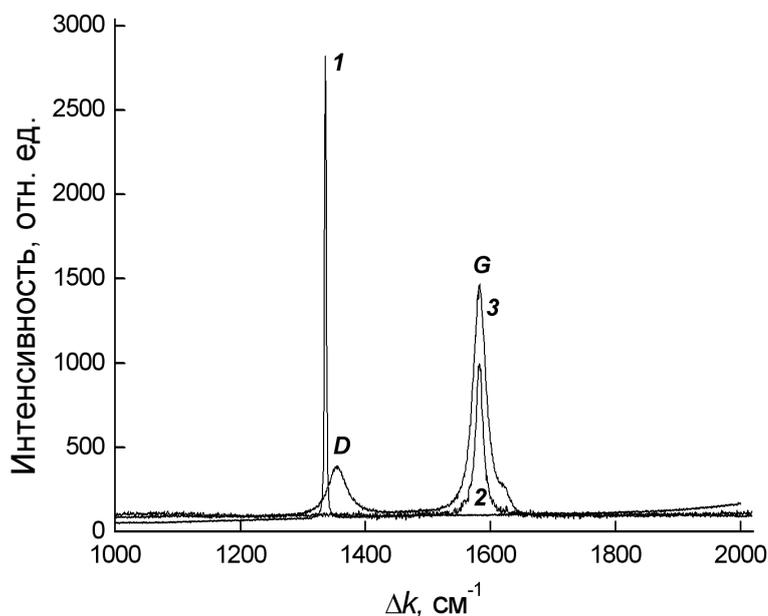
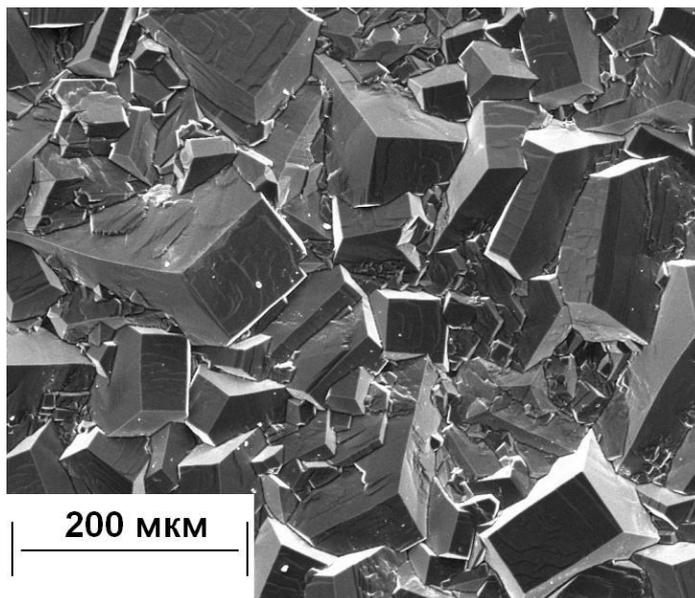


Рисунок 3.11. РЭМ-изображение (а) и спектры КР (б) образца поликристаллического алмаза (1), высокоориентированного пиролического графита УПВ-1Т (2) и стеклоуглерода марки СУ-2000 (3)

Спектры комбинационного рассеяния образцов до облучения содержат одну узкую линию алмаза при $\Delta k = 1333 \text{ см}^{-1}$. Спектры КР графитоподобных структур углерода существенно другие. В качестве примера на рис. 1 приведены также спектры КР высокоориентированного пирографита, характеризующегося узкой G -полосой при $\Delta k = 1580 \text{ см}^{-1}$ и стеклоуглерода, для которого кроме более широкой G -полосы имеется еще D -полоса при 1360 см^{-1} .

3.2.2. Моделирование профиля первичных радиационных нарушений

Для сопоставления результатов исследований модифицированного слоя алмаза после облучения различными ионами с разной энергией в качестве дозовой характеристики радиационного воздействия использовали уровень первичных радиационных нарушений ν , выражаемый числом смещенных атомов на атом мишени ($сна$), см. раздел 2.1.3.

Компьютерные расчеты профилей $\nu_{st}(x)$ проводили при помощи программы SRIM-2013. Использовали результаты расчетов коэффициента распыления Y и профили интенсивности радиационного воздействия $\sigma_{dam}n_0(x)$. Учет распыления при расчетах профилей $\nu_{st}(x)$ проводили численным интегрированием путем смещений профилей $\sigma_{dam}n_0(x)$ на расстояние δ . Флуенс Φ_δ определяли из соотношения $\delta = Y\Phi_\delta/n_0$.

На рисунке 3.12а приведены расчетные профили $\sigma_{dam}n_0(x)$. Параметры облучаемой мишени при моделировании соответствовали графиту, поскольку при высокодозовом облучении $\Phi > \Phi_r$. Энергия смещения $E_d = 60$ эВ, энергия связи $E_c = 7.41$ эВ, объемная энергия связи $E_b = 2$ эВ, плотность мишени соответствовала теоретической плотности графита 2.2 г/см^3 .

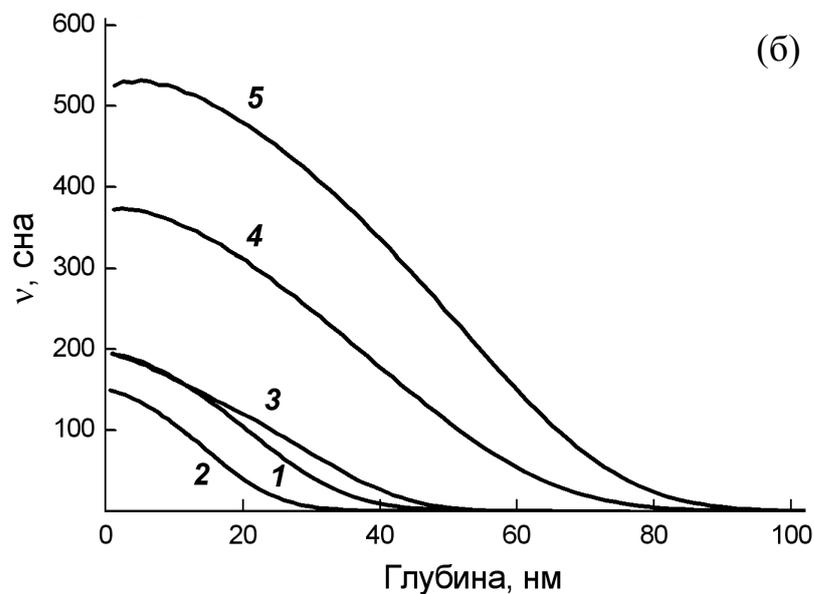
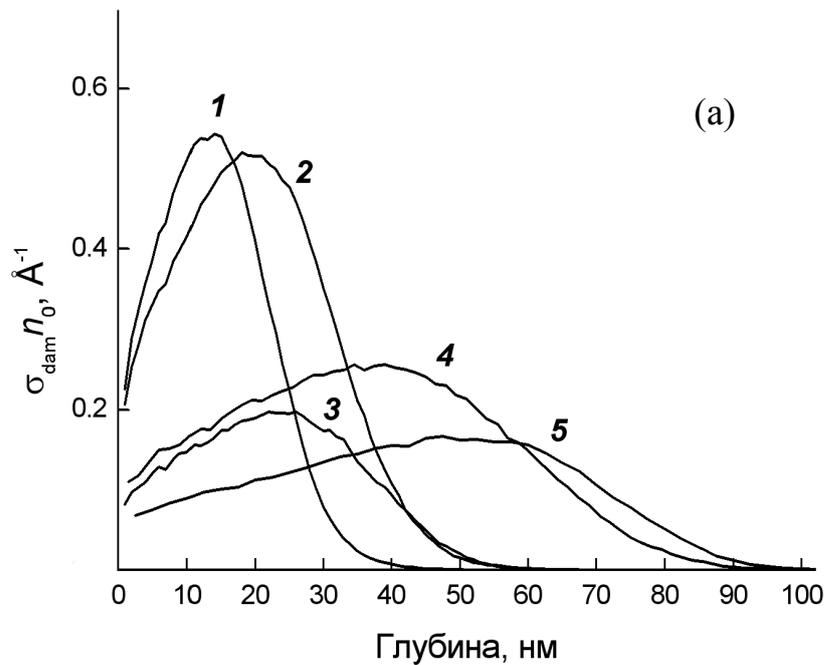


Рисунок 3.12. Расчетные зависимости профилей интенсивности радиационного воздействия (а) и числа смещений на атом в алмазе (б) после облучения ионами Ag^+ с энергией 30 (1) и 20 кэВ (2) и ионами N_2^+ (3), Ne^+ (4), N^+ (5) с энергией 30 кэВ

Из рисунка 3.12а видно, что с увеличением массы иона при одной и той же энергии максимум профиля $\sigma_{\text{dam}} n_0(x)$ растет, а глубина дефектообразования уменьшается в последовательности $\text{Ne}-\text{Ag}$. Рассчитанные по данным компьютерного моделирования стационарные профили $v_{st}(x)$ для этих же ионов приведены на рисунке 3.12б. Исходные

кривые $\sigma_{\text{dam}}n_0(x)$ трансформируются в спадающие кривые $v_{\text{st}}(x)$ с максимумом v_0 на поверхности. Видно также, что зависимость v_0 от массы иона становится обратной по сравнению с зависимостью $\sigma_{\text{dam,max}}n_0$ от массы ионов. Это обусловлено практически линейной зависимостью v_0 от глубины проникновения ионов [161]. По этой же причине зависимость v_0 от энергии ионов также близка к линейной [162]. Величина v_0 составляет 150, 194, 372 *сна* при облучении алмаза ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ и ионами Ar^+ , Ne^+ с энергией 30 кэВ соответственно.

По расчетным профилям $v_{\text{st}}(x)$ оценивали толщину t модифицированного поверхностного слоя, необходимую для оценки его удельного сопротивления $\rho = R_s t$. Величину t определяли по уровню 0.1 от максимума профиля $v_{\text{st}}(x)$, учитывая, что стационарный уровень проводимости в облученных алмазах достигается при флуенсах, не превышающих 10^{17} см^{-2} , когда соответствующий уровень v не превышает величину порядка десятков *сна*. Толщина t в расчетах удельного сопротивления $\rho = R_s t$ по экспериментально измеренным значениям слоевого сопротивления R_s составляла 26, 36, 68 нм при облучении алмаза ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ и ионами Ar^+ , Ne^+ с энергией 30 кэВ соответственно.

3.2.3. Полученные результаты и обсуждение

На рисунке 3.13 представлены экспериментальные значения удельного сопротивления ρ модифицированного высокодозовым ионным облучением слоя алмаза в зависимости как от температуры облучаемых мишеней $T_{\text{обл}}$, так и от температуры термообработки $T_{\text{то}}$ после облучения при температуре, близкой к комнатной. На рисунке отмечены также справочные значения удельных сопротивлений ρ графитоподобных материалов (стеклоуглеродов и поликристаллических графитов). Видно, что для всех типов использованных ионов и их энергии удельное сопротивление ионномодифицированного слоя алмаза экспоненциально уменьшается более чем в

100 раз при увеличении температуры $T_{обл.}$ от комнатной до $\sim 200^\circ\text{C}$ с последующим выходом на уровень удельного сопротивления графитов, где зависимость $\rho(T_{обл.})$ становится слабой [13,17].

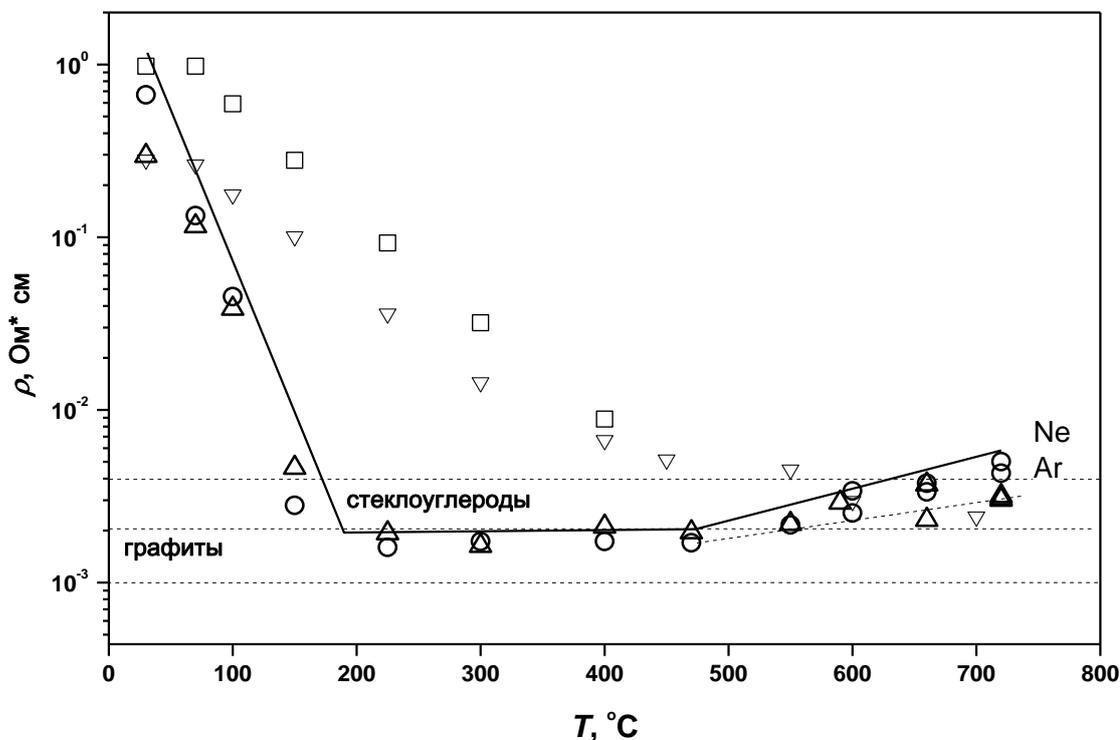


Рисунок 3.13. Зависимость удельного сопротивления поликристаллического алмаза после ионного облучения от температуры облучаемых мишеней $T_{обл.}$ и температуры термообработки $T_{то}$. \circ – Ne^+ 30 кэВ, Δ – Ar^+ 30 кэВ, \square – Ne^+ 30 кэВ (RT), ∇ – Ar^+ 30 кэВ (RT)

Этот эффект ионно-индуцированной графитизации наблюдается как для ионов аргона так и неона. Зависимости $\rho(T_{обл.})$ при $T_{обл.} < 200^\circ\text{C}$ являются близкими как для ионов аргона с энергией 20 и 30 кэВ, так и для ионов неона с энергией 30 кэВ. Измерения $\rho(T_{обл.})$ после облучения алмаза ионами аргона при нагреве мишени от 500 до 720°C выявили рост зависимости $\rho(T_{обл.})$, до значений превышающих удельные сопротивления стеклоуглеродов.

Процедуры термообработки с максимальной температурой $T_{то} = 700^\circ\text{C}$ показали термическую нестабильность облученного алмазного слоя при $T_{обл.}$

$< 200^\circ\text{C}$, проявляющуюся в том, что удельное сопротивление модифицированного слоя необратимо уменьшается с повышением $T_{\text{то}}$. Зависимости $\rho(T_{\text{то}})$ после облучения ионами аргона и неона отличаются незначительно. В обоих случаях удельное сопротивление облученного слоя падает до уровня графитов при $T_{\text{то}} = 700^\circ\text{C}$.

Аналогом процесса термообработки модифицированного ионным облучением алмазного слоя может быть известный процесс графитизации углеродных материалов (например, [160,163]) при получении искусственного графита и стеклоуглерода путем термообработки диэлектрических углеродных материалов (кокс, нефтяной пек, гудрон) наблюдается падение (близкое к экспоненциальному) удельного сопротивления на несколько порядков величины в начале термической обработки и следующий за этим выход на плато при конечной температуре $T_{\text{то}}$. Проводимость искусственного графита и стеклоуглерода и ее природа исследованы при температурах выше 500°C после карбонизации исходных углеродных материалов. Температура 800°C делит углеродные материалы на высокотемпературные и низкотемпературные углероды, что проявляется в виде излома на графиках логарифмической зависимости $\rho(T_{\text{то}})$. По природе проводимости низкотемпературные углероды проявляют себя как аморфные полупроводники. Их низкая проводимость является следствием микрогетерогенности углеродных материалов. На первой стадии термообработки начинается образование ароматических углеродных соединений (графенов), формирующих в общем объеме слои с высокой проводимостью, отделенные друг от друга прослойками с низкой проводимостью. Концентрация носителей зависит от количества графеновых слоев, а проводимость ограничена размером и природой прослоек, определяющих барьерный механизм протекания тока. Таким образом, значительное уменьшение удельного сопротивления углерода в

температурном диапазоне 600–1000°C объясняется увеличением средней подвижности носителей из-за уменьшения размера прослоек.

Объемная графитизация алмаза в вакууме происходит при температурах не ниже 1700°C [164]. В [165] показано, что термообработка ультрадисперсных алмазов приводит к образованию наночастиц фуллерена луковичной формы с различным соотношением наноразмерных алмазных и графитных слоев. Характер температурной зависимости сопротивления соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Сопоставление процессов термообработки углеродных материалов, алмазов и облученного алмаза говорит о сходстве влияния на проводимость процессов термической графитизации молекулярной, алмазной и разупорядоченной ионной бомбардировкой структуры углерода. Более низкие температуры выхода сопротивления ρ на графитовый уровень (700°C по сравнению с 1000–1100°C для углеродных материалов, используемых в производстве искусственных графитовых материалов и ультрадисперсных алмазов) обусловлены невысокой термической стабильностью ионно-индуцированного углеродного слоя на алмазе.

Из сопоставления зависимостей сопротивления от температуры термообработки $T_{то}$ и температуры облучаемого алмаза $T_{обл.}$ можно видеть, что ионное облучение стимулирует образование графитовой фазы, которая становится доминирующей в гетерогенной структуре облучаемого слоя на алмазе при $T_{обл.} > 200^\circ\text{C}$. Эксперимент показывает, что радиационные нарушения не вызывают кардинальных изменений в образовавшейся графитовой фазе даже при больших смещениях на атом, порядка сотен единиц (150–550 сна).

Устойчивость графитовой фазы при ионном облучении неоднократно исследовали в связи с проблемами радиационной стойкости графитовых материалов (например, [157,163,166]). Одним из результатов таких исследований является обнаружение эффекта аморфизации графита при

высокодозовом ионном облучении при температурах, близких к комнатной и рекристаллизации графита при температуре $T_{\text{обл.}}$, превышающей температуру динамического отжига радиационных нарушений T_0 . В настоящей работе при создании условий, близких к облучению алмаза, температура T_0 для графитов составляла 150–200°C в зависимости от сорта ионов (при облучении графитов ионами азота она на несколько десятков градусов выше, чем для ионов аргона) [157]. Именно при таких температурах $T_{\text{обл.}}$ для алмаза наблюдается излом на логарифмических зависимостях $\rho(T_{\text{обл.}})$ с выходом на независящий от $T_{\text{обл.}}$ уровень сопротивления графитов, рисунок 3.13. Таким образом, температура излома T_{Γ} на логарифмических зависимостях $\rho(T_{\text{обл.}})$ для алмаза является, по существу, температурой T_0 динамического отжига ионно-индуцированной графитовой фазы. Аналогии поведения графитовой фазы в графитах и модифицированном слое алмаза при ионном облучении проявляются не только в близких значениях температуры T_0 и T_{Γ} . Как и для алмаза, величины T_0 при облучении графита ионами неона с энергией 30 кэВ и аргона с энергией 20 и 30 кэВ являются близкими [166]. Это объясняется тем, что уровень радиационных нарушений в числе смещений на атом, вызывающий аморфизацию графита при комнатной температуре, является одним и тем же для ионов инертных газов неона и аргона [166]. Этот уровень во всех рассматриваемых условиях высокодозового облучения алмаза значительно превышен, поэтому при температурах облучения $T_{\text{обл.}} < T_{\Gamma}$ графитовая фаза в модифицированном слое алмаза (как и графитах) претерпевает значительные изменения.

По поведению зависимости $\rho(T_{\text{обл.}})$ (экспоненциальный рост ρ при уменьшении $T_{\text{обл.}}$) можно предположить резкое уменьшение доли графитовой фазы в гетерогенной структуре модифицированного слоя алмаза при $T_{\text{обл.}} < T_{\Gamma}$. При фиксированной температуре облучаемого алмаза доля графитовой фазы является динамически равновесной. Эксперимент

показывает, что процесс ее образования в циклах увеличения и уменьшения температуры $T_{\text{обл.}}$ является обратимым [167]. Более эффективное по сравнению с термообработкой формирование равновесной графитовой фазы в условиях непрерывной генерации вакансий при ионном облучении является по сути дела ионно-индуцированной термической графитизацией [6]. Это явление, как отмечалось в [81], может быть отнесено также к разновидности явлений радиационно-стимулированной диффузии (например, [168]).

3.3. Структура и механизмы проводимости ионно-индуцированного слоя

3.3.1. Постановка эксперимента

Для характеристики структуры и определения механизмов проводимости ионно-индуцированных слоев на алмазе анализировали картины дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ), температурные зависимости слоевого R_s и удельного ρ электросопротивлений, спектры комбинационного рассеяния света поликристаллического алмаза после высокодозного облучения ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ при различных температурах ионно-лучевой и термической обработки из интервала температур от комнатной до 700 °С. Исследования образцов проводили на аналитическом оборудовании, описанном в главе 2. Спектры КР на микроамановском спектрометре Horiba Yvon T64000 измеряли при комнатной температуре с лазерным излучением с длиной волны 514,5 нм. Электрические измерения проводили 4-х зондовым методом, как при комнатной температуре с последующим определением слоевого сопротивления R_s , так и в диапазоне от температуры жидкого азота до комнатной (от -180 до 20 °С) на установке Nanometrics HL5500.

3.3.2. Полученные результаты и обсуждение

На рисунке 3.14 представлены экспериментально измеренные значения слоевого электросопротивления R_s модифицированного высокодозным облучением ионами аргона с энергией 30 кэВ слоя поликристаллического CVD алмаза в зависимости как от температуры облучаемых мишеней $T_{обл}$, так и от температуры термообработки $T_{то}$ после облучения при $T_{обл} = 30^\circ\text{C}$.

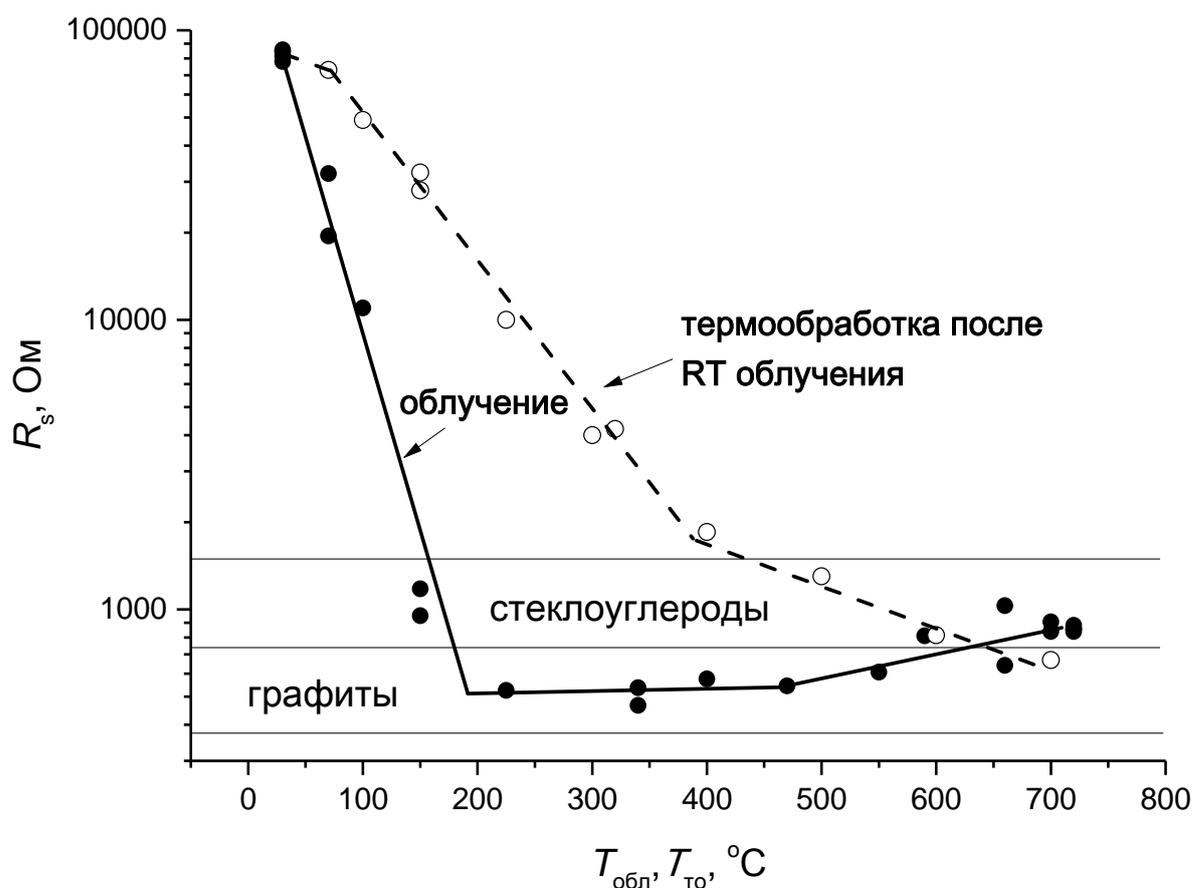


Рисунок 3.14. Значения слоевого электросопротивления R_s алмаза, модифицированного высокодозным облучением ионами аргона с энергией 30 кэВ, в зависимости как от температуры облучаемых мишеней $T_{обл}$, так и от температуры термообработки $T_{то}$ после облучения при $T_{обл} = 30^\circ\text{C}$

Аналогичные данные на рисунке 3.13 перестроены в удельные сопротивления $\rho = R_s \cdot t$, где толщина модифицированного слоя $t = 30$ нм согласно расчетам стационарных профилей вакансий. На рисунке отмечены

также значения R_s , соответствующие справочным значениям удельных сопротивлений ρ графитоподобных материалов (стеклоуглеродов и поликристаллических графитов) при комнатной температуре. На рисунке 3.14 представлена также зависимость слоевого сопротивления алмаза после облучения при комнатной температуре от температуры $T_{то}$ его последующей термообработки со ступенчато возрастающей $T_{то}$ до 700°C . Отмеченная выше (раздел 3.2) термическая нестабильность облученного алмазного слоя при $T_{обл} < 200^\circ\text{C}$, приводит к тому, что слоевое сопротивление модифицированного слоя необратимо уменьшается с повышением $T_{то}$ и при $T_{то} = 700^\circ\text{C}$ становится практически соответствующим графитам.

При выборе условий для аналитических исследований структуры и определения механизмов проводимости модифицированного слоя исходили из наличия трех областей температур облучаемого алмаза с различным характером зависимости $R_s(T_{обл})$ и из монотонного падения $R_s(T_{то})$ во всем изученном интервале температур.

Для условий экспоненциального падения R_s с $T_{обл}$ и $T_{то}$ сравнительные исследования методами ДОБЭ, КРС и $R_s(T)$ проводили для образцов, облученных при $T_{обл} = 30$ и 120°C и образца после $T_{то} = 320^\circ\text{C}$, для которого величина слоевого сопротивления сопоставима с R_s при $T_{обл} = 120^\circ\text{C}$. Для области температур облучаемого алмаза $200 - 500^\circ\text{C}$, где слоевое сопротивление соответствует графитам, исследования структуры и проводимости проводили для образца, облученного при 220°C , учитывая наличие полученных нами аналогичных данных для облучения синтетического монокристалла алмаза при 400°C [169,170]. И, наконец, ДОБЭ и КРС проводили для образцов, облученных при $T_{обл} > 500^\circ\text{C}$.

Для выбранных условий облучения и термообработки наблюдали два вида картин дифракции быстрых отраженных электронов: либо точечные рефлексы алмаза на фоне аморфного гало, либо кольца, характерные для поликристаллического графита, рисунок 3.15.

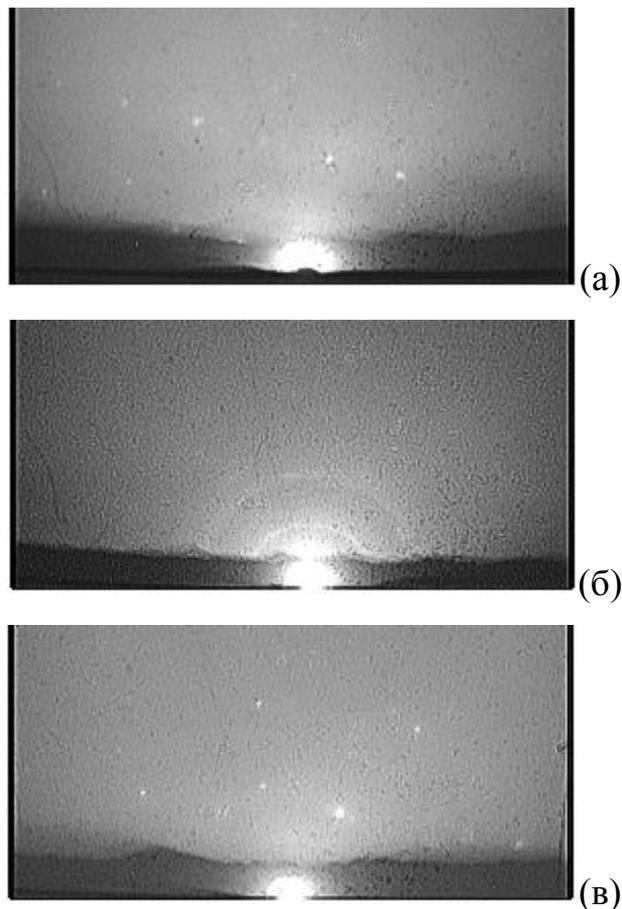


Рисунок 3.15. Картины дифракции отраженных быстрых электронов от модифицированного ионным облучением слоя алмаза: (а) - температура облучения RT с последующей термообработкой при $T_{то} = 320^{\circ}\text{C}$, (б) - температура облучения 220°C , (в) – температура облучения 600°C

Последние наблюдали при температурах облучаемого алмаза 220°C и 400°C в [170], т.е из интервала температур $200 - 500^{\circ}\text{C}$, где слоевое сопротивление соответствует графитам. Для образцов с температурой $T_{обл} < 200^{\circ}\text{C}$, $T_{обл} > 500^{\circ}\text{C}$, а также для образца с $T_{обл} = 30^{\circ}\text{C}$ и последующей термообработкой при $T_{то} = 320^{\circ}\text{C}$ ДОБЭ модифицированного слоя дает аморфное гало. Наличие на его фоне точечных рефлексов алмаза связано с шероховатой полигональной поверхностью поликристаллического алмаза. Отдельные выступающие над поверхностью грани кристаллитов алмаза при ДОБЭ простреливаются скользящим пучком электронов, давая точечные рефлексы.

Спектры КР для выбранных выше условий облучения и термообработки приведены на рисунке 3.16.

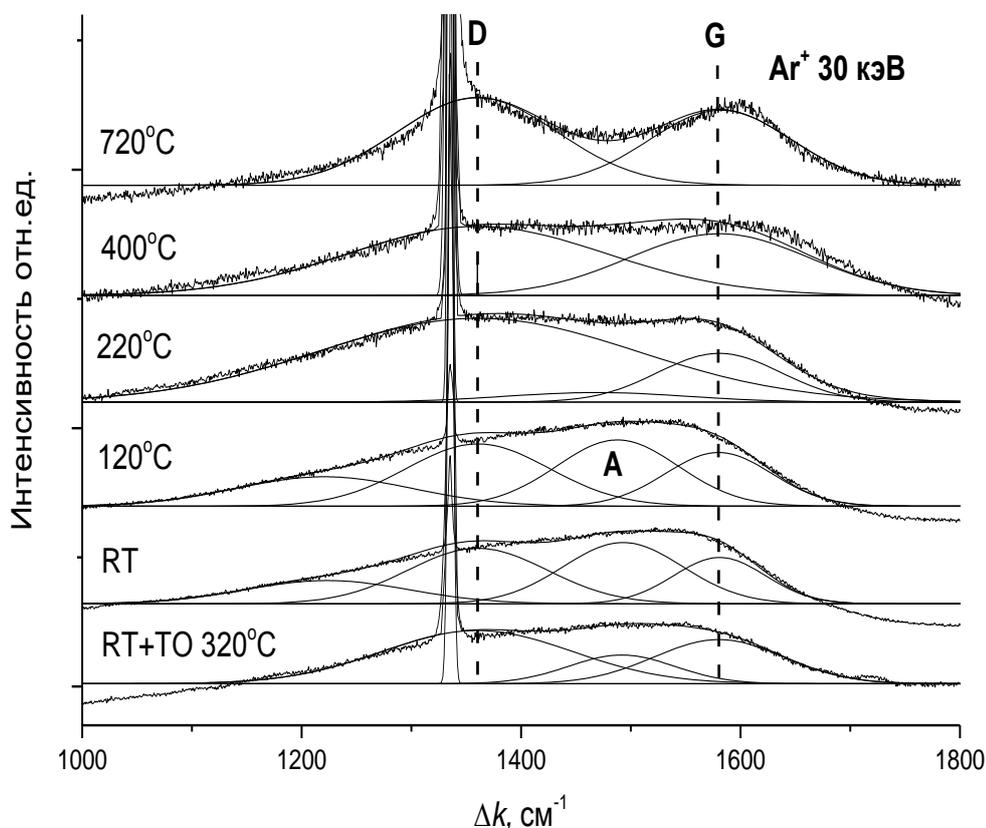


Рисунок 3.16. Спектры КР для выбранных условий ионного облучения и термообработки алмаза

Ионно-индуцированный проводящий слой проявляется в спектрах КР в виде широкой полосы с пологими максимумами в области смещений 1000 - 1700 cm^{-1} . Пик алмаза при 1333 cm^{-1} обусловлен частичной прозрачностью модифицированного слоя. Визуально различимые D- и G- полосы графита наблюдаются при облучении только при $T_{\text{обл}} > 200^\circ\text{C}$, а также после термообработки при $T_{\text{то}} = 720^\circ\text{C}$, т.е. в условиях, когда слоевое сопротивление соответствует графитоподобным материалам. В случаях с многократно более высоким сопротивлением поверхностного слоя гауссовская аппроксимация спектров КР требует введения наряду с D- и G- полосами, отражающими наличие графита, полосы аморфного углерода. Ее положение определяется согласно, например, [171] полосой в спектрах КР

$\sim 1500 \text{ см}^{-1}$. Сравнение спектров КР для облученных слоев до и после термообработки при $T_{\text{то}} = 320^\circ\text{C}$, а также после облучения при $T_{\text{обл}} = 30$ и 120°C показывает, что интенсивность аморфной полосы тем выше, чем больше сопротивление углеродного слоя. В случаях, когда сопротивление слоя облученного алмаза соответствует графитоподобным материалам (графиту или стеклоуглероду), спектры КР хорошо аппроксимируются D- и G- полосами графита без введения полосы аморфного углерода. При $T_{\text{обл}} > 500^\circ\text{C}$ максимум G-полосы смещен в область повышенных частот, характерных для нанокристаллического графита [172].

Чтобы выявить тип (механизм) проводимости модифицированного слоя алмаза в выбранных интервалах температур облучения и термообработки проводили температурные измерения слоевого сопротивления R_s от -180 до 20°C . Из рисунка 3.17 видно, что при $T_{\text{обл}} = 220^\circ\text{C}$, т.е. когда R_s соответствует графитам, слоевое сопротивление модифицированного слоя алмаза слабо зависит от температуры измерения T , что говорит о металлическом характере проводимости.

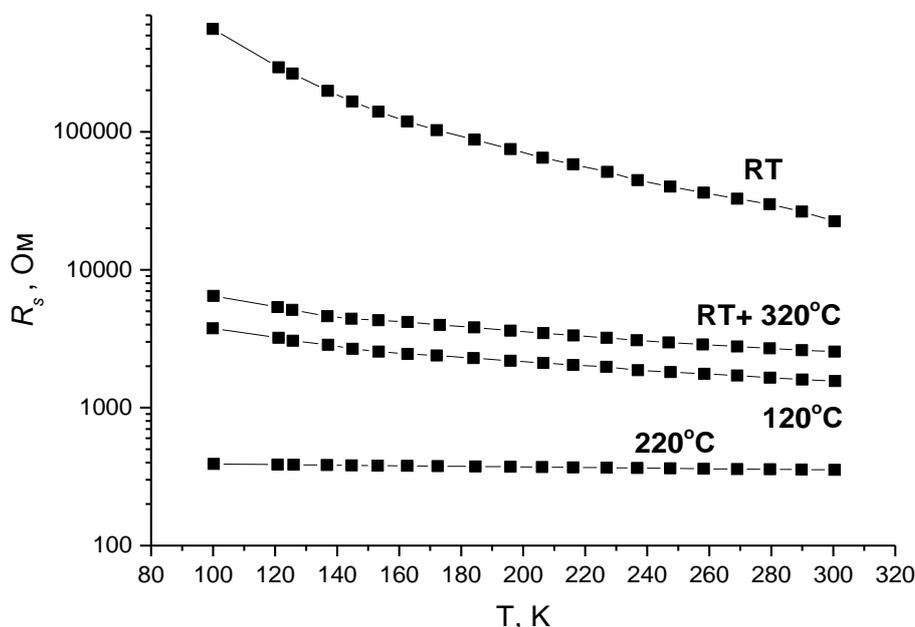


Рисунок 3.17. Зависимости слоевого сопротивления R_s слоя алмаза, модифицированного ионным облучением, от температуры измерения

Для остальных случаев наблюдается значительное уменьшение слоевого сопротивления с ростом температуры измерения, характерная для полупроводникового типа проводимости. Аналогичная эволюция температурных зависимостей электросопротивления наблюдается для карбонизованных углеродных материалов с ростом температуры термообработки [160].

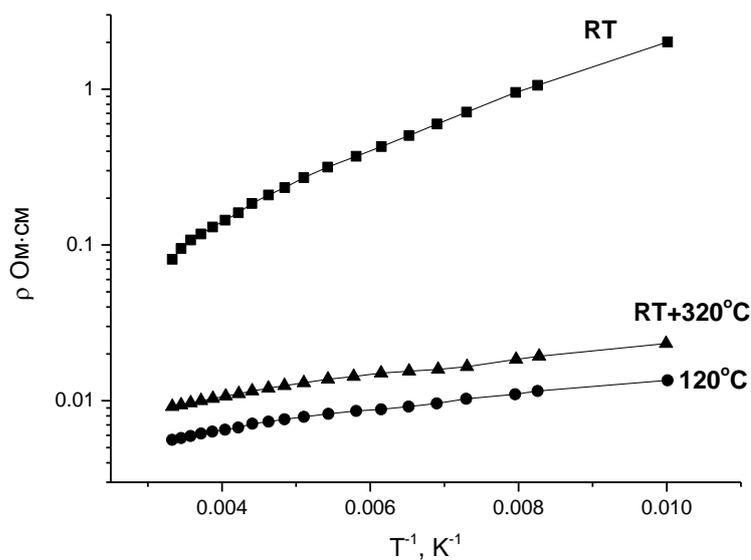
В частности, с ростом температуры термообработки происходит постепенный переход от полупроводникового типа проводимости углеродных материалов с отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления к металлической проводимости с положительным температурным коэффициентом электросопротивления. Принимая во внимание, что во многих исследованиях (см. например [5–7,80]) температурные зависимости удельного сопротивления ρ алмазных слоев и аморфного углерода, подвергнутых ионному облучению, описываются в рамках теории Мотта [173] для проводимости аморфных полупроводников, был произведен соответствующий анализ полученных зависимостей слоевых сопротивлений от температуры измерения.

Для этого зависимости, представленные на рисунке 3.17 пересчитаны в удельные сопротивления ρ и перестроены аналогично работе [80] в шкалы линеаризации, соответствующие температурной активации проводимости в полупроводниках, рисунок 3.18а, и прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, рисунок 3.18б.

Видно, что в области низких температур, все семейства зависимостей на рисунках 3.18а и 3.18б близки к линейным. Линейность зависимостей во всем интервале измеренных температур проявляется в большей степени в шкалах линеаризации для прыжковой проводимости. В целом, полупроводниковый характер проводимости с отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления проявляется при температурах облучения $T_{\text{обл}} = 30$ и 120°C , а также при $T_{\text{обл}} = 30^\circ\text{C}$ с

последующей термообработкой при $T_{\text{то}} = 320^{\circ}\text{C}$, т.е. для условий облучения и термообработки, приводящим к сопротивлениям, многократно превышающим сопротивление графита с экспоненциальным падением сопротивления с ростом $T_{\text{обл}}$ и $T_{\text{то}}$.

а



б

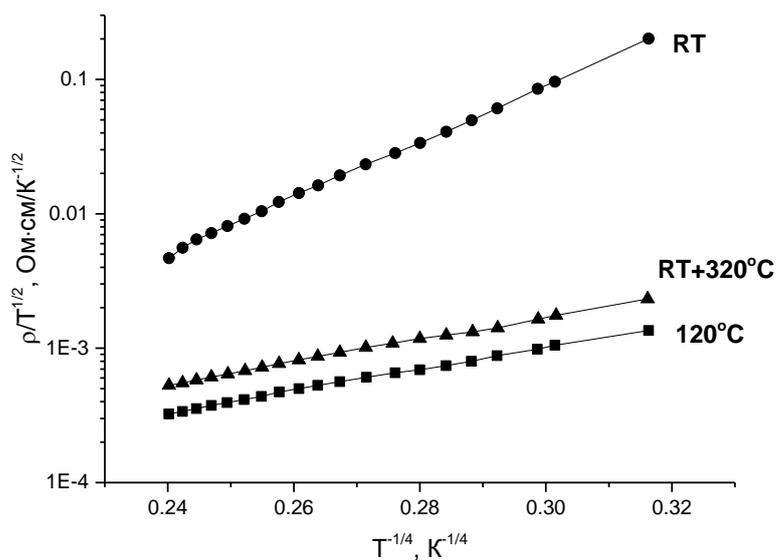


Рисунок 3.18. Удельные сопротивления ρ , модифицированного ионным облучением слоя алмаза, от температуры измерения в шкалах линеаризации,

соответствующих температурной активации проводимости (а) и прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (б)

Сопоставление данных ДОБЭ, КРС и температурных измерений удельного сопротивления позволяет сделать следующие выводы. Стационарное при высокодозном облучении алмаза ионами аргона слоевое сопротивление, соответствующее гексагональному графиту, наблюдается в ограниченном интервале температур облучаемого алмаза от 200 до 500°С. Дифракционная картина отраженных быстрых электронов соответствует поликристаллическому графиту, в спектрах КРС доминируют D- и G-полосы графита. Проводимость слоя проявляет металлический характер. За пределами интервала 200 – 500°С облучаемого алмаза, где сопротивление поверхностного слоя является многократно повышенным, его структура при $T_{\text{обл}} < 200^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{обл}} > 500^{\circ}\text{C}$ существенно различается. Для $T_{\text{обл}} < 200^{\circ}\text{C}$ в спектрах КРС характерной является полоса аморфного углерода, при $T_{\text{обл}} > 500^{\circ}\text{C}$ полоса аморфного углерода отсутствует, но максимум G-полосы смещен в область повышенных частот, характерных для нанокристаллического графита. На картинах ДОБЭ в обоих случаях наблюдаются аморфные гало. Термообработка облученного при комнатной температуре алмаза с полупроводниковым типом проводимости характеризуется в отличие от облучения при повышенных температурах монотонным экспоненциальным падением слоевого сопротивления и достигает сопротивления графитов при 720°С. Полупроводниковый тип проводимости наблюдается также и при температурах облучаемого алмаза от 30 до 200°С с более быстрым, чем при термообработке экспоненциальным падением сопротивления с $T_{\text{обл}}$.

Выводы к главе 3

Экспериментально исследованы оптические и электрические свойства грани (111) синтетического монокристалла алмаза типа 1b и поверхности

поликристаллического CVD алмаза модифицированных высокодозовым ($\geq 10^{18}$ ион/см²) облучением ионами Ar⁺ и Ne⁺ с энергией 20 и 30 кэВ.

Полученные результаты сводятся к следующему.

– Облучение при комнатной температуре приводит к образованию аморфного слабо проводящего слоя. Слоеое сопротивление ионно-индуцированного проводящего слоя при повышении температуры облучаемого алмаза от 30 до 400°С уменьшается более, чем в 100 раз. При температурах облучения 200–400°С слоеое сопротивление слабо зависит от температуры облучения и соответствует по удельному сопротивлению графитоподобным материалам.

– Проводящий поверхностный слой после облучения при температуре 70°С не изменяет прозрачности алмаза при $\lambda > 650$ нм. Последующая термообработка с повышением температуры от 30 до 400°С уменьшает прозрачность на 20% без существенного влияния на форму спектральной зависимости оптического пропускания. После облучения алмаза при температуре 400°С проводящий слой уменьшает прозрачность алмаза более чем в два раза при отсутствии явной спектральной зависимости в области от 400 до 700 нм.

– С использованием спектроскопии КРС установлены изменения микроструктуры поверхностного слоя, образующегося в алмазе. Проводящий поверхностный слой, образующийся в алмазе в результате ионного облучения, проявляет себя в КР-спектрах как широкая полоса в области 1000 – 1700 см⁻¹ с максимумом при 1500 см⁻¹ в случае облучения при температурах ниже 200°С. Положение максимума полосы смещается от 1500 к 1600 см⁻¹ при увеличении температуры облучения. Описание спектра гауссовыми кривыми, помимо D и G пиков, требует введения дополнительной полосы в области 1500 см⁻¹ при температурах ниже 200°С, что объясняется значительной долей аморфного углерода. КР спектры ионно-индуцированных проводящих слоев на алмазе отражают процессы

наноструктурного упорядочения – разупорядочения sp^2 углерода. Процесс графитизации проявляется в сдвиге максимума G-полосы к положению G-пика для кристаллического графита (1580 см^{-1}) и визуально различимому разделению полосы на D- и G пики при повышенных до 400°C температурах облучения. Термообработка аморфного углеродного слоя, образующегося при облучении алмаза при комнатной температуре, также приводит к разделению в КР-спектре полос D и G и смещению полосы G в сторону более высоких частот в область 1580 см^{-1} и увеличению отношения I_D/I_G , что может быть связано с упорядочением sp^2 -углерода на наноразмерном уровне, когда рост поперечного размера графитовых нанокристаллитов L_a приводит к увеличению I_D/I_G .

– Данные по фотолюминесценции алмаза говорят об ионно-индуцированных структурно-морфологических изменениях поверхности при облучении алмаза. В частности, ослабление фотолюминесценции после облучения связано с появлением полупрозрачного модифицированного слоя, в котором и происходит ослабление фотолюминесценции. Форма спектра фотолюминесценции изменяется, что связано с распылением исходного слоя алмаза при облучении.

– Проведено компьютерное моделирование и расчеты профилей первичных радиационных нарушений в графитоподобных материалах при высоких флуенсах облучения ионами неона и аргона с энергией 20–30 кэВ. Показано, что при достаточно высоких флуенсах ионного облучения из-за распыления поверхности профили радиационных нарушений становятся стационарными с максимумом уровня радиационных нарушений на поверхности, величина достигает порядка сотен единиц смещений на атом и она тем больше, чем больше глубина дефектообразования.

– Найдено, что глубина модифицированного слоя при имплантировании аргоном, составляет 40–50 нм, что сопоставимо с расчетным проективным пробегом.

Методами дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и анализа температурных (от -180 до 20°C) зависимостей удельного сопротивления исследован проводящий слой на поверхности поликристаллического алмаза, образующийся при высокодозном облучении ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ при различных температурах ионно-лучевой и термической обработки в интервале температур от комнатной до 700°C .

– Найдено, что стационарное при высокодозном ионном облучении алмаза слоевое сопротивление, соответствующее гексагональному графиту, наблюдается в ограниченном интервале температур облучаемого алмаза от 200 до 500°C . Дифракционная картина быстрых отраженных электронов соответствует поликристаллическому графиту, в спектрах КРС доминируют D- и G-полосы графита. Проводимость слоя проявляет металлический характер.

– За пределами интервала температур $200 - 500^{\circ}\text{C}$ сопротивление проводящего слоя является много или кратно выше, при этом его структура при $T_{обл} < 200^{\circ}\text{C}$ и $T_{обл} > 500^{\circ}\text{C}$ существенно отличается. При $T_{обл} < 200^{\circ}\text{C}$ в спектрах КРС характерной является полоса аморфного углерода, при $T_{обл} > 500^{\circ}\text{C}$ полоса аморфного углерода отсутствует, но максимум G-полосы смещен в область повышенных частот, характерных для нанокристаллического графита.

– После ионного облучения алмаза при комнатной температуре удельное сопротивление модифицированного слоя при термообработке экспоненциально уменьшается до уровня графитов при $T_{то} = 700^{\circ}\text{C}$. Термическая обработка слоя, облученного при комнатной температуре, может рассматриваться как процесс упорядочения sp^2 гибридного углерода в гексагональный графит.

– Повышение температуры алмаза при облучении приводит к значительному – на несколько сотен градусов – уменьшению температуры

T_2 ионно-индуцированной термической графитизации. Температуры T_2 200°C совпадает с соответствующими температурами T_0 динамического отжига радиационных нарушений в графитах.

При облучении алмаза от комнатной до температуры, ионно-индуцированной графитизации $T_2 = 200^\circ\text{C}$ проводимость модифицированного слоя проявляет полупроводниковый характер.

4. МОДИФИЦИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

КРС является одним из перспективных методов определения фазового состава и кристаллической структуры углеродных материалов. За счет чувствительности этого метода к аллотропному состоянию углерода и структурным дефектам, проявляющимся во взаимосвязи основных параметров спектров комбинационного рассеяния света (положения, полуширин, интенсивности линий) со структурой углеродных материалов он, в комплексе с другими аналитическими методами, например термогравиметрией, рентгенофазовым анализом, электронной микроскопией позволяет проводить оценку структуры и свойств после ионного и химического модифицирования и термообработки различных углеродных структур: стеклоуглерода, графеновых материалов и композитов на их основе, углеродных композиционных материалов.

4.1. Высокодозовое ионно-лучевое модифицирование поверхности стеклоуглерода

В связи с широким использованием углеродных материалов в ядерных реакторах и плазменных устройствах большое внимание уделяют исследованиям их поведения при радиационном воздействии с целью анализа радиационной стабильности и модифицирования этих материалов. Среди углеродных материалов стеклоуглерод выделяется высокой твердостью, прочностными характеристиками, стойкостью к термическому воздействию, низкой газопроницаемостью, химической инертностью к большинству агрессивных сред, что делает его весьма перспективным в технологических применениях [34]. Практически все виды радиационного воздействия приводят к зависящим от температуры облучаемой мишени структурным изменениям и эволюции топографии поверхности углеродных материалов. Как и в других твердых телах, первичные радиационные

дефекты в кристаллической решетке графитов – смещенные атомы и вакансии, обусловлены каскадным механизмом атомных смещений в результате торможения в материале первичных высокоэнергетических частиц (нейтронов, ионов, осколков деления, электронов и др.). Специфика типа химической связи и анизотропия кристаллической решетки графита приводит к тому, что влияние радиационных нарушений в углеродных материалах на единицу дозы больше, чем во многих других материалах. Причем значительные эффекты радиационных нарушений наблюдаются при температурах, близких к комнатной температуре, т.е. в области, где радиационные дефекты в металлах практически полностью отжигаются. По мере роста температуры подвижность радиационных дефектов приводит к комплексному процессу динамического отжига [174]. Основными ионно-индуцированными кинетическими процессами, контролирующими эволюцию облучаемых поверхностей, являются распыление, имплантация и диффузия дефектов [175–177]. В качестве дозовой характеристики облучения используют уровень радиационных нарушений ν в виде числа смещений на атом мишени [178]. В радиационном материаловедении важную роль играют определение пороговых значений уровней радиационных нарушений различных структурных состояний облучаемой мишени, например, порога ионно-индуцированного разупорядочения (аморфизации), порога образования текстурных переходов [179]. Известен эффективный метод *insitu* мониторинга ионно-индуцированных структурных и морфологических изменений в поверхностных слоях углеродных материалов, основанный на измерении и анализе температурных и энергетических зависимостей ионно-электронной эмиссии [180]. Ионно-индуцированные изменения проявляются и в комбинационном рассеянии света, спектроскопия которого широко применяется для анализа деталей структуры и степени упорядочения углеродных материалов [106,159,181,182].

Как и для большинства углеродных материалов, для стеклоуглерода, представляющего собой наноглобулярный турбостратный углеродный материал, спектры комбинационного рассеяния света (КР) отражают соотношение порядок-беспорядок в материале и, как и для многих других углеродных материалов содержат два основных пика: G-пик и D- пик [106,112,181,182]. Ионное облучение графитов приводит к изменению КР-спектров относительно спектров необлученных образцов и позволяет судить о происходящей модификации материала [182]. Для стеклоуглеродов такие исследования малочисленны и проводились после облучения только при комнатной температуре ионами Хе энергии 320 кэВ [183], ионами Sr энергии 200 кэВ [184] флуенсами не больше 10^{17} ион/см². При флуенсах $2\div 6\cdot 10^{16}$ ион/см² наблюдалось слияние пиков в широкую полосу – что говорило о аморфизации структуры. Облучение при температурах выше комнатной не проводились.

Методика эксперимента

В качестве мишеней использовали образцы стеклоуглерода марки СУ-2500 (производство НИИ графит, Москва). Облучение образцов выполняли ионами Ag⁺ энергии 30 кэВ на установке масс-монохроматор НИИЯФ МГУ по методике, применявшейся в ранних работах, см. например [185], в которых исследования методом спектроскопии КРС не проводились.

Плотность ионного тока составляла 0.3 – 0.4 мА/см² при поперечном сечении пучка 0.3 см², флуенсы облучения $\Phi_t = 10^{18} - 10^{19}$ ион/см². При таких флуенсах достигается стационарный уровень радиационных нарушений, составляющий с учетом распыления поверхности около 100 дпа. Температуру мишени варьировали от 60 до 400°С и измеряли при помощи хромель-алюмеевой термопары, спай которой укрепляли на облучаемой стороне мишени вне зоны облучения. Мониторинг ионного облучения проводили с периодической регистрацией тока ионов и вторичных электронов для определения флуенса облучения и коэффициента

ионно-электронной эмиссии γ , который определяли как отношения тока электронного и ионного токов. Погрешность измерения γ не превышала 2.5%. Оценку модифицирования поверхности проводили путем сравнения структуры и морфологии облученных и исходных образцов. Исследования проводили на растровом электронном микроскопе Lura 3 TESCAN и рамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 при комнатной температуре с лазерным излучением с длинами волн $\lambda_{\text{л}} = 514$ и 244 нм.

Обсуждение полученных результатов

Проведенное в данной работе сравнение КР-спектров для стеклоуглерода СУ-2500 до и после высокодозного облучения ионами Ar^+ энергии 30 кэВ показало изменение спектров в результате облучения, причем существенно зависящее как от температуры T , при которой осуществлялось облучение, так и от длины волны $\lambda_{\text{л}}$ лазерного излучения. Выбор температур облучения был проведен на основании мониторинга ионного облучения и анализа температурной зависимости коэффициента (ионно-электронной эмиссии, рисунок 4.1 [186]). В случае облучения при температуре 60°C спектр комбинационного рассеяния представляет собой широкую куполообразную полосу, см. рисунок 4.2. При температуре 140°C наблюдается разделение на D и G пики. Отметим, что эта температура превышает температуру динамического отжига радиационных нарушений T_a , фиксируемую по ступенчатому увеличению хода температурной зависимости коэффициента γ ионно-электронной эмиссии (рисунок 4.1), связанному с увеличением длины свободного пробега электронов при переходе от разупорядоченной структуры (аморфизация) графита при $T < T_a$ к нано- или поликристаллической при $T > T_a$ [96]. Форма КР-спектра при 250°C практически такая же, как и при 140°C. При увеличении температуры до 350°C наблюдается более четкое разделение спектра на два пика, близкие к D- и G-пикам, наблюдаемым в КР-спектре необлученного стеклоуглерода. Проведенное при аналогичных условиях облучения СУ-2500 исследование

структуры поверхности при помощи дифракции быстрых электронов на отражение показали, что после облучения при комнатной температуре, наблюдается гало, типичное для сильно разупорядоченных поверхностных слоев (аморфизация) [147]. Для необлученной поверхности, также, как и при облучении вблизи $T < 250^{\circ}\text{C}$ наблюдаются размытые кольца. Дифракционные картины после облучения при $T > 250^{\circ}\text{C}$ отличаются как от картин дифракции до облучения, так и от случаев, когда облучение производилось при температурах, меньше температуры отжига радиационных нарушений T_a . А именно, ионное облучение при $T > 250^{\circ}\text{C}$ приводит к появлению трех слегка размытых колец, типичных для поликристаллических графитов. Итак, при $T < T_a$ при некотором уровне радиационных нарушений (≥ 50 dpa) происходят аморфизация структуры исходных образцов стеклоуглерода и упорядочение до структуры поликристаллического графита при повышенных температурах. РЭМ-изображения поверхности исходного и облученного стеклоуглерода в исследованном диапазоне температур также показывают наличие трех типов ионно-индуцированной морфологии. После облучения при RT наблюдаются ямки травления пятиугольной и шестиугольной формы, см. рисунок 4.2.

При температурах 140 - 250 $^{\circ}\text{C}$ видна мелкосотовая структура, отражающая, по-видимому, нанокристаллическую форму углерода в виде системы различно ориентированных наноразмерных пачек графеновых слоев. При повышенных температурах ионно-индуцированная графитация, происходящая согласно анализу температурных и энергетических закономерностей ионно-электронной эмиссии, при уровне радиационных нарушений ≥ 75 dpa, приводит к морфологии, типичной для облученных поликристаллических графитов [147].

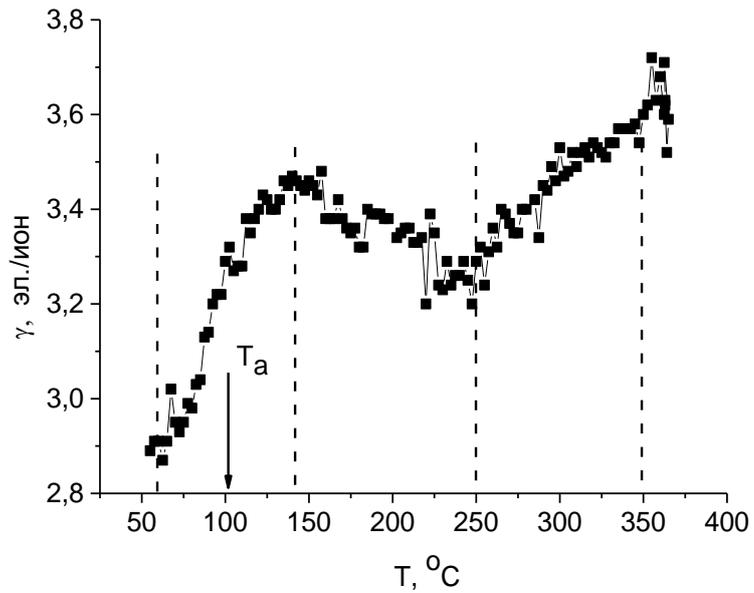
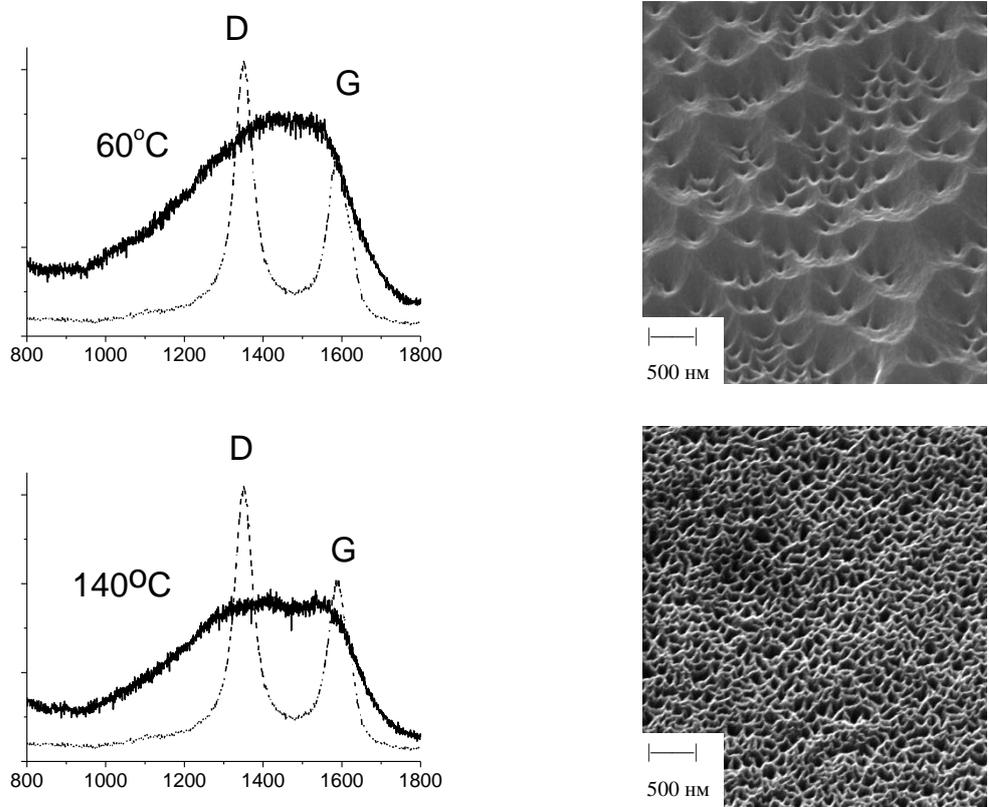


Рисунок 4.1. Коэффициент ионно-электронной эмиссии стеклоуглерода СУ-2500 в зависимости от температуры [147]

Рассмотренные три различные ионно-индуцированные структурные состояния проявляются на зависимостях параметров КР-спектров от температуры облучения, рисунок 4.2.



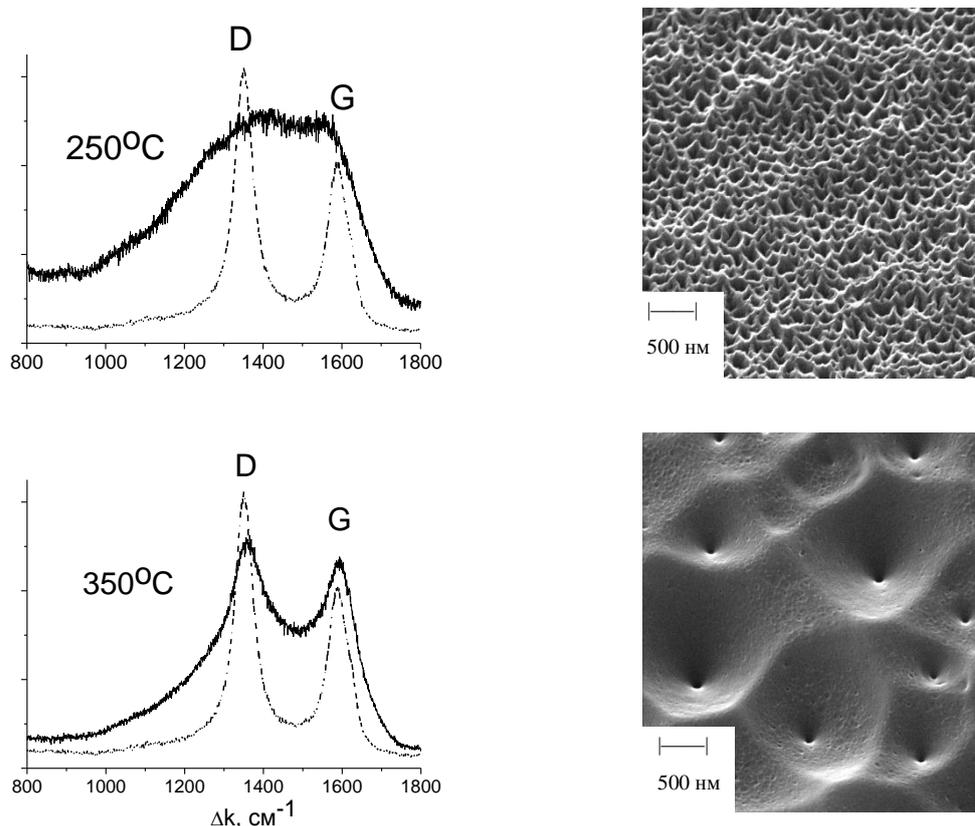


Рисунок 4.2. Спектры КРС при облучении ионами Ag^+ при различных температурах для случая рассеяния света с длиной волны 514 нм и морфология поверхности стеклоглерода СУ-2500. Пунктиром показан исходный стеклоглерод.

На рисунке 4.2 представлены результаты их компьютерной гауссовой аппроксимации в виде зависимостей основных параметров D- и G-пиков: значений волновых чисел положений пиков Δk_G и Δk_D , их полуширины W_G и W_D , и отношения интенсивностей I_D/I_G .

Пунктиром отмечены значения для необлученного стеклоглерода. Видно, что наиболее близкими к значениям для исходного стеклоглерода эти параметры становятся при наибольшей температуре ($350^\circ C$) из исследованного диапазона. При меньших температурах наблюдаются значительные отклонения, приводящие к сложным температурным зависимостям. Наиболее часто используемое при анализе КР-спектров отношение интенсивностей I_D/I_G зависит от температуры облучения немонотонным образом, достигает максимального значения в интервале температур $140-250^\circ C$, а затем снова уменьшается.

Эта зависимость может быть связана с увеличением размера кристаллитов L_a , (ср. с рис.5 в [182]) при переходе от аморфизированного состояния углеродных материалов к наноглобулярному и, затем, к нанокристаллическому. Об этом также говорит и смещение G пика в сторону меньших частот при облучении при уменьшении температуры облучения.

Приведенные на рисунке 4.2 и 4.3 данные получены для случая рассеяния света с длиной волны 514 нм [12]. Известно, что интенсивность D-пика углеграфитовых материалов зависит от энергии возбуждающего излучения, уменьшаясь по мере ее увеличения, т.е. по мере уменьшения длины волны лазерного облучения [181].

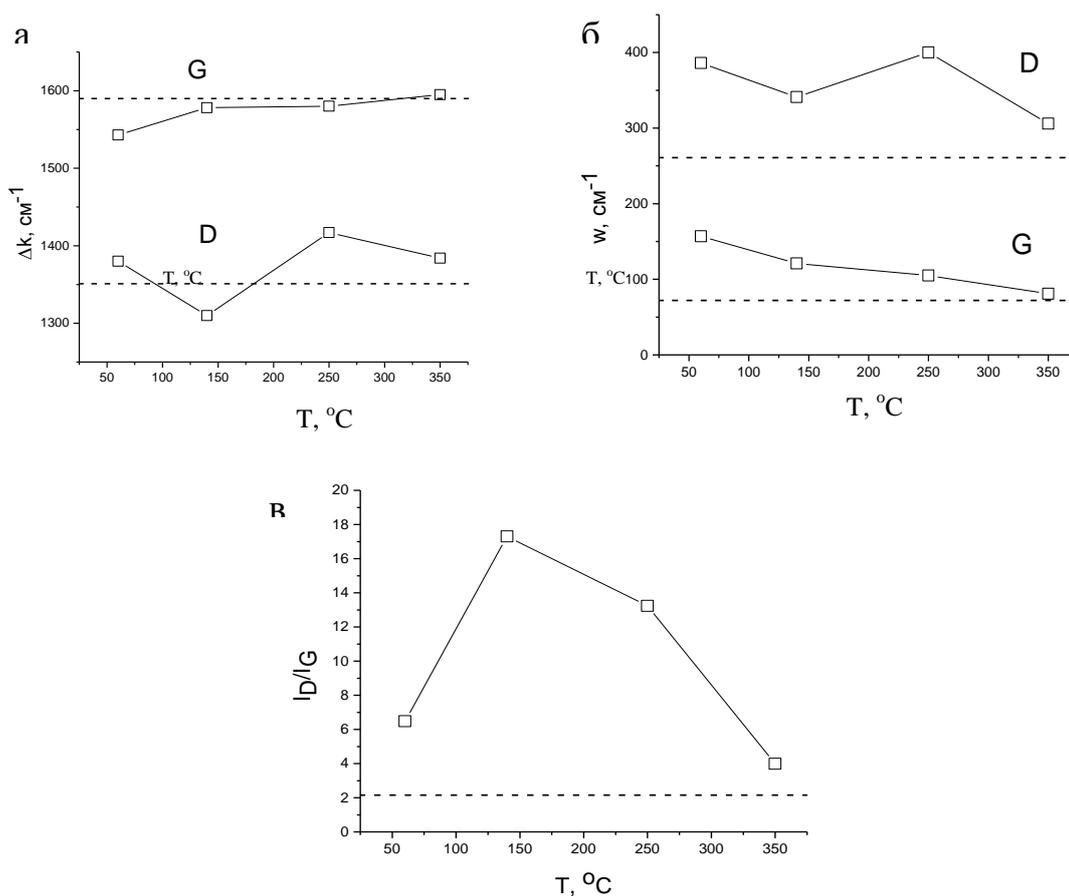


Рисунок 4.3. Положение (а), полуширина (б) и отношение I_D/I_G (в) для стеклоуглерода для случая рассеяния света с длиной волны 514 нм

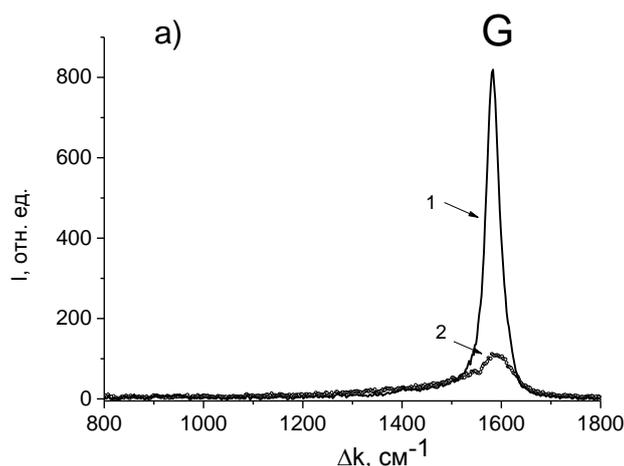


Рисунок 4.4. Спектры КРС стеклоуглерода до (1) и после (2) для случая рассеяния света с длиной волны 244 нм при температуре 350°C

В рассматриваемом нами случае при длине волны лазерного излучения $\lambda_{\text{Л}} = 244$ нм как до, так и после облучения во всем исследованном интервале температур D-пик в КР-спектрах не наблюдается. В качестве примера на рисунке 4.4 приведены соответствующие спектры до и после облучения при температуре 350°C. Воздействие ионного облучения проявляется в более, чем на порядок, уменьшении интенсивности G-пика. Показатель ионно-индуцированного подавления G-пика (отношение интенсивностей G-пииков исходных и облученных образцов I_0/I_G) приведен на рисунке 4.4б. Наибольшее значение показателя (~ 30) обнаружено при температуре 140°C. Подобие температурной зависимости I_0/I_G соответствующей кривой I_D/I_G показано на рисунке 4.3 говорит о существенной роли G-пика для выявления ионно-индуцированных структурно-морфологических состояний в углеродных материалах.

Таким образом, КРС подтверждает сделанные ранее выводы об ионно-индуцированных процессах для стеклоуглерода.

4.2. Исследования процессов модифицирования структуры углеродного волокна

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) и углерод-керамические композиционные материалы (УККМ) широко используются в качестве элементов конструкций ядерных реакторов, термоядерных устройств и аэрокосмических аппаратов. Основная проблема при этом – добиваться улучшения графитизации оболочек этих волокон и необходимых значений модулей Юнга как оболочек, так и ядер волокон. Дальнейшее совершенствование композитов стимулирует разработку способов более совершенных углеродных волокон на основе вискозы. Основные технологические процессы, такие как карбонизация и последующая графитизация сильно зависят от температуры обработки, при этом, как правило, степень упорядочения углеродных волокон из ПАН-сырья выше, чем у волокон на основе гидратцеллюлозы [22].

4.2.1. Графитизация углеродного волокна на основе ПАН-волокна

Настоящий раздел посвящен применению КРС для изучения особенностей графитизации углеродного волокна «КУЛОН», полученного из полиакрилонитрильного волокна (ПАН-волокна). Исследовали образцы углеродных волокон из ПАН-сырья с конечной температурой термообработки 1000°С до и после графитизации при температурах 1450, 1550 и 1650°С.

Во многих композитах армирующим элементом, определяющим их свойства, являются углеродные волокна. Исходным сырьем для получения углеродного волокна часто является полиакрилонитрил или вискоза, и технология их производства определяет, как свойства волокна, так и соответствующих композиционных материалов. При производстве УУКМ и УККМ широко используют углеродные волокна разных марок из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна. Однако промышленность

стремится не только к улучшению качеств композитов, но и к удешевлению производства. Это стимулирует использование более дешевого сырья для производства углеродных волокон, таких, в основе которых лежат гидратцеллюлозные волокна вискозного способа получения. Основная проблема при этом – добиваться улучшения графитизации оболочек этих волокон и необходимых значений модулей Юнга как оболочек, так и ядер волокон. Дальнейшее совершенствование композитов стимулирует разработку способов получения более совершенных углеродных волокон на основе вискозы. Основные технологические процессы, такие как карбонизация и последующая графитизация зависят от температуры обработки, при этом, как правило, степень упорядочения углеродных волокон из ПАН- сырья выше, чем у волокон на основе гидратцеллюлозы (ГЦ) [187].

К настоящему времени накоплен значительный опыт и имеется база данных КРС углеродных материалов, что позволяет проводить не только качественную, но и количественную интерпретацию [188]. Близкими к экспериментально проведенному в настоящей работе исследованию являются данные работы по карбонизации и графитизации ГЦ-волокна [189]. Авторами [189] показано, что при низких температурах карбонизации характерные D- и G- пики в спектрах КРС отсутствуют. При температурах 60 °С и выше двухпиковая структура является доминирующей. Возрастание интенсивности G- пика относительно D- пика с ростом температуры карбонизации говорит об упорядочении структуры ГЦ-волокна. При графитизации с температурой 2500 °С наблюдалось формирование совершенной текстурированной оболочки на поверхности ГЦ-волокна. В настоящей работе были получены КРС-спектры для углеродного волокна «Кулон» из ПАН, как после карбонизации при температуре 1000°С, так и после графитизации с конечной температурой термообработки от 1450 до 1650°С, рисунок 4.5. Видно, что в спектре исходного карбонизированного

образца интенсивность D-пика выше интенсивности G-пика, что свидетельствует о недостаточной степени упорядочения оболочки волокна. В результате термической обработки волокна с ростом температуры от 1450 до 1650°C в спектрах наблюдается рост интенсивности G-пика относительно интенсивности D-пика, демонстрируя возрастание степени упорядочения оболочки углеродного ПАН-волокна.

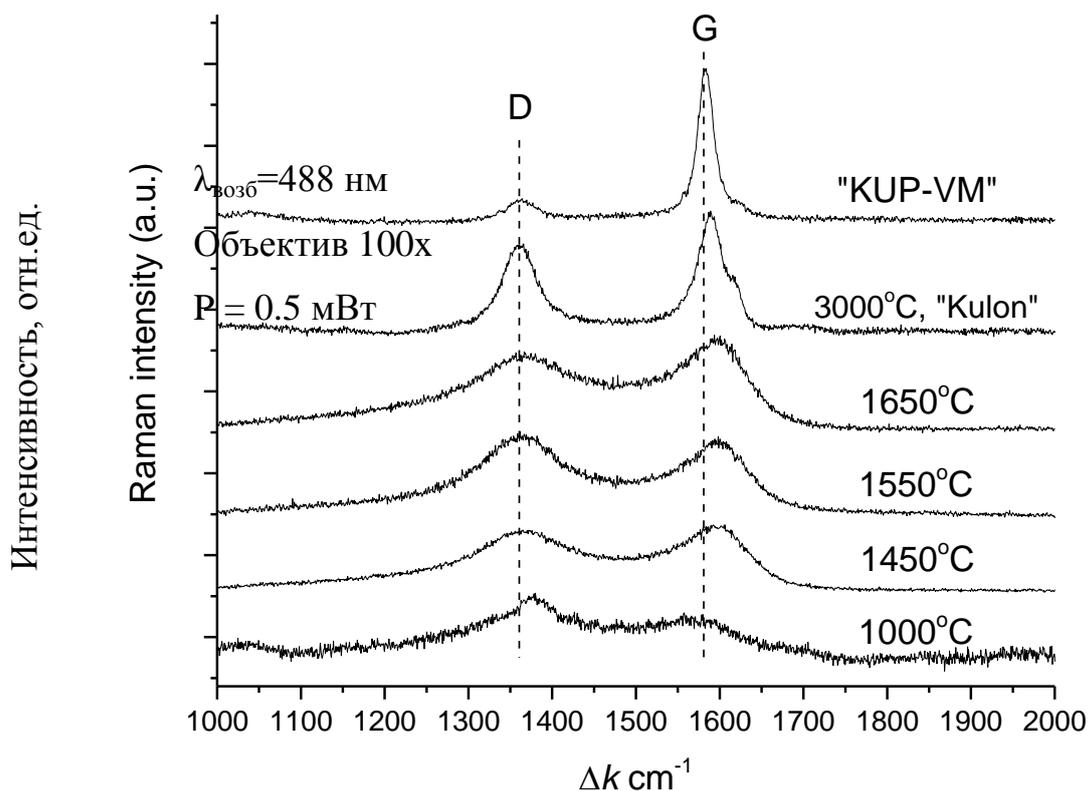


Рисунок 4.5. Спектры КР для волокна «Кулон», полученные в результате графитизации при различных температурах, и УУКМ КУП-ВМ

Сдвиг, см⁻¹

Кроме характерных для графитов G- и D- пиков в спектрах присутствуют пики в области смещений 800-1200 см⁻¹, обусловленных, по-видимому, наличием азота и кислорода из-за неполной карбонизации материала. Таким образом, применение спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяет проводить как исследования, так и мониторинг процессов карбонизации и графитизации как на основе ПАН-, так и ГЦ- волокон,

получать как качественную, так и количественную структурную информацию.

4.2.2. Ионно-лучевое модифицирование структуры углеродного волокна на основе ПАН-волокна

Облучение углеродного волокна – УУКМ типа КУП-ВМ при температуре T меньше температуры динамического отжига радиационных нарушений T_a приводит к аморфизации. В КР-спектре D и G-пики не разделяются, образуя широкий купол, рисунок 4.6.

Гауссова аппроксимация спектров кроме D- и G-пигов требует введения третьего, аморфного А-пика, также как и для других облучаемых углеродных материалов [182]. При радиационном воздействии может также сильно уменьшаться размер кристаллитов в базовой плоскости L_a . При этом зависимость интенсивностей в спектрах КР I_D/I_G от L_a графитовых кристаллитов изменятся при $L_a < 2$ нм на обратную, а именно чем больше L_a , тем больше относительная интенсивность D-пика [190].

Отмеченные особенности влияния радиационного воздействия на спектры КР углеграфитовых материалов в полной мере проявились для углеродного волокна. На рисунке 4.6 представлены спектры КР и РЭМ-изображения для образцов композита КУП-ВМ армированного волокнами ВМН-4 после облучений, приводящих к различным ионно-индуцированным изменениям поверхности волокна: аморфизации, рекристаллизации и рекристаллизации с гофрированием поверхности. Исходный спектр КУ-ВМ показан на рисунке 4.5. Аморфизация приводит к качественному изменению КР-спектра. Двухпиковая структура спектра не разрешается, рисунок 4.6а. В остальных случаях облучения двухпиковая структура спектра сохраняется. Провести облучение с уровнем радиационных нарушений, меньшим порогового уровня аморфизации можно как путем уменьшения энергии ионов, так и увеличением угла их падения, приводящего к росту

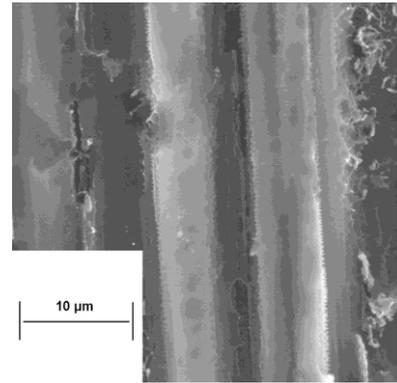
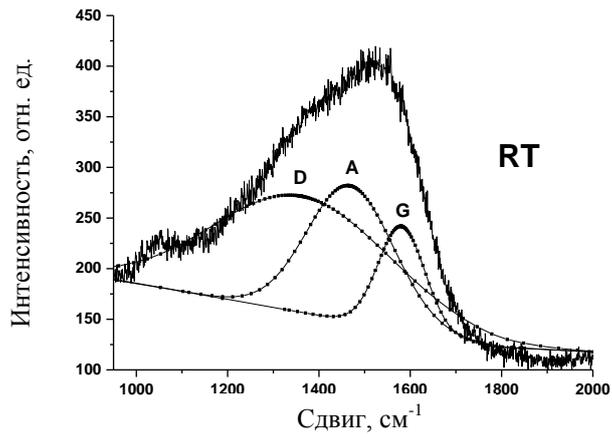
коэффициента распыления [191]. Так, при энергии ионов 10 кэВ или при угле падения 70° аморфизация в отличие от случая нормального падения ионов с энергией 30 кэВ не происходит. D- и G-пики на спектре КР разделяются. На поверхности волокна при этом наблюдается гребневидная морфология, характерная для наклонного падения ионов на поверхность поликристаллических материалов, см., например, [192]. Двухпиковая структура КР-спектра наблюдается также при температуре T облучаемых мишеней больше температуры динамического отжига радиационных нарушений $150 - 200^\circ\text{C}$. Примером служат спектры КР, соответствующие энергии ионов 10 и 30 кэВ и температуре $T = 400$ и 350°C , соответственно. При этом структурный анализ поверхности показывает, что при энергии ионов 30 кэВ происходит не только рекристаллизация поверхностного слоя углеродного волокна, как при энергии 10 кэВ, но и его гофрирование, см. РЭМ-изображение на рисунке 4.6в.

Аналогичный аморфный А-пик появляется и при облучении алмазов, как показано в главе 3. Его появление, в случае значительного содержания аморфного углерода и, следовательно, большой интенсивности А-пика приводит к перекрытию всех полос (А, D и G) и к общему смещению G-пика в область более низких частот относительно 1580 см^{-1} . Природа этого пика, как показано в главе 1 объясняется появлением значительного содержания в sp^2 структуре облучаемого материала аморфного углерода - т.е. углерода с минимальным содержанием упорядоченной ориентированной sp^2 -фазы.

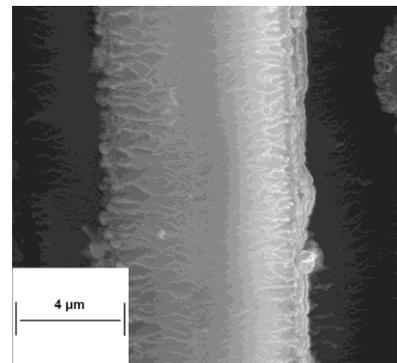
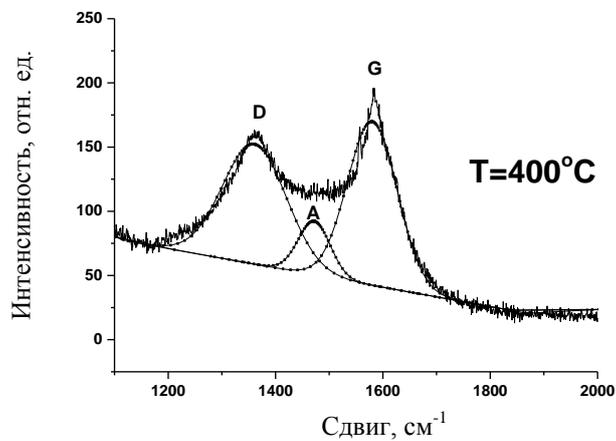
При температуре $T > T_a$ ($\sim 175^\circ\text{C}$) наблюдается ионно-индуцированная рекристаллизованная структура. В КР-спектре D- и G-пики разделяются из-за уменьшения интенсивности А-пика.

При энергии ионов 30 кэВ происходит не только рекристаллизация поверхностного слоя углеродного волокна, как при энергии 10 кэВ, но и его гофрирование. Двухпиковый характер КР-спектра сохраняется.

а 30 кэВ Ar⁺ - «Аморфизация»



б 10 кэВ Ar⁺ - «Рекристаллизация»



в 30кэВ Ar⁺ - «Рекристаллизация с гофрированием»

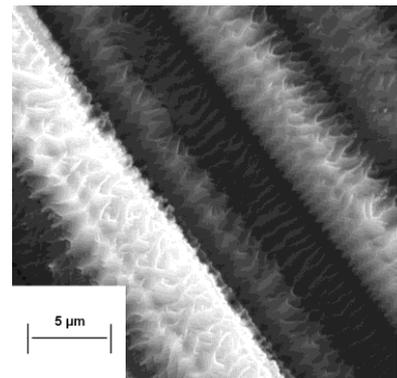
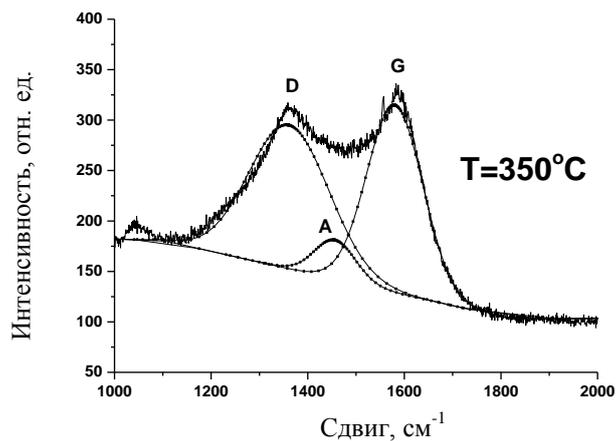


Рисунок 4.6. КР-спектры и морфология поверхности композита КУП-ВМ после облучения при а) ионами 30 кэВ Ar⁺ при RT, б) 10 кэВ Ar⁺ при 400°C, в) 30 кэВ Ar⁺ при 350°C.

Из-за роста коэффициента распыления с увеличением угла падения ионов стационарный уровень радиационных нарушений уменьшается.

Таким образом, провести облучение с уровнем радиационных нарушений, меньшим порогового уровня аморфизации можно путем увеличения угла их падения.

Для оценки количественных различий в спектрах КР для различных ионно-индуцированных модификаций поверхности ПАН-волокна проводили разложение спектров на гауссовские составляющие. Процентное соотношение гауссовских составляющих А, D и G-пиков в спектрах КР приведено в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Положение пиков и процентное отношение интегральных интенсивностей основных полос в спектрах КР исследованных образцов углеродных волокон

Композит КУП-ВМ, армированный ПАН- волокнами ВМН-4	D-пик 1360, см ⁻¹ , %	A-пик ~1500 см ⁻¹ , %	G-пик 1580 см ⁻¹ , %
До облучения	16	отсутствует	84
Ионно-индуцированная аморфизация 30 кэВ Ar ⁺ . T = 50°C	56	31	13
Ионно-индуцированная рекристаллизация 10 кэВ Ar ⁺ . T = 400°C	44	10	46
Ионно-индуцированное гофрирование 30 кэВ Ar ⁺ . T = 350°C	49	7	44

Видно, что отсутствующая аморфная фаза в оболочке ПАН-волокна до облучения является наибольшей при ионно-индуцированной аморфизации и в несколько раз уменьшается при рекристаллизации. Процессы рекристаллизации, включая гофрирование характеризуются относительно небольшими различиями в спектрах КР. Большое отношение в них $I_D/I_G \approx 1$ по сравнению с $I_D/I_G \approx 0.14$ для необлученных волокон можно связывать со

значительным уменьшением размера $L_a < 10$ нм кристаллитов графита. Другими словами, ионное облучение приводит к наноструктурированию поверхности.

Из таблицы 4.1 видно, что в случае аморфизации происходит значительное возрастание А-пика с увеличением его доли до 31%. Аналогично высока интенсивность пика при наклонном падении пучка. Также в этом случае происходит сильное смещение пика в область низких частот, вплоть до 1400 см^{-1} , с уменьшением интенсивности D-пика что может говорить о проблемах при аппроксимации. При рекристаллизации доля А-пика уменьшается с увеличением интенсивности G-пика. В случае гофрирования спектр близок к таковому для рекристаллизованного образца, без специфических особенностей.

4.3. Диагностика углеродных материалов методом синхронного термического анализа и КРС

В последнее время из всего многообразия углеродных материалов наибольшее внимание в науке и технике уделяется углеродным нанотрубкам (УНТ). Именно для углеродных нанотрубок идет разработка стандартов различного уровня, нормирующих их характеристики и методы оценки этих характеристик. В Международной организации по стандартизации (ISO, International Organization for Standardization), в частности, разрабатывают международные стандарты на ряд методов, которые могут быть использованы при оценке степени чистоты и свойств УНТ [193] – электронную микроскопию (сканирующую и просвечивающую), спектроскопию комбинационного рассеяния света, спектроскопию в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра и термогравиметрию. Учитывая важность вопросов оценки качества УНТ, один из основных их потребителей – Национальное космическое агентство

(NASA) совместно с Национальным институтом стандартов и технологии США (NIST, National Institute of Standards and Technology) разработали руководство по методам измерений одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [194]. В нем рассматриваются следующие методы: термогравиметрия, спектроскопия ближнего ИК-диапазона, спектроскопия КРС, а также оптическая, электронная и зондовая микроскопия. Каждый из перечисленных методов обладает определенными возможностями, преимуществами и недостатками, что необходимо учитывать при выборе метода исследования и оценки полученных результатов в каждом конкретном случае [195].

Метод КРС не позволяет однозначно судить об однородности исследуемых углеродных материалов из-за многообразия причин повышенной интенсивности D-полосы по сравнению с интенсивностью G-полосы (высокая концентрация дефектных структур, неоднородность, краевые дефекты кристаллов) [8–10]. Таким образом, спектроскопия КРС не дает полной информации, которая необходима для идентификации различных углеродных структур. Заполнить образовавшийся пробел может комплексный подход к исследованию углеродных материалов, который состоит из сопоставления результатов, полученных различными методами.

Таким образом важной задачей является выявление отличительных характеристик аллотропных форм углерода, которые обеспечили бы их идентификацию, а также проведение качественного анализа их смесей [21].

В настоящей работе в качестве объектов исследования использовались следующие материалы:

ОУНТ TUBALL™ ($d_{cp} \approx 1,5$ нм, содержащие ОУНТ $\geq 75\%$, металлических примесей $< 15\%$, аморфного углерода $< 1\%$), компания OCSiAl, г. Новосибирск, Россия;

МУНТ ($d_{cp} \approx 80$ нм.), ShowaDenko, Япония;

МУНТ ($d_{cp} \approx 20-40$ нм, чистота $\geq 95\%$, аморфный углерод $< 3\%$), MWNTs-2040, Shenzhen Nanotech Port Co (NTP), Китай;

Углеродное волокно из пека, АО НИИ «Графит», г. Москва, Россия;

Графит мелкозернистый (МПГ-7), АО НИИ «Графит», г. Москва, Россия;

Аморфный углерод (получен сжиганием метана в условиях недостатка кислорода с последующим осаждением продуктов горения на лабораторном стекле), ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва, Россия;

Наноалмазы ($d_{cp} < 80$ нм), ДНА-СТП, «Алмазный центр», г. Санкт-Петербург, Россия;

Фуллерен C_{60} (получен многоступенчатой экстракцией бензолом из сажи, образовавшейся при испарении графита в электрической дуге), ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Россия;

Смесь углеродных структур, приготовленная на основе вышеперечисленных образцов: ОУНТ и МУНТ, наноалмазы. Компоненты смеси были выбраны с учетом возможности идентификации их из смеси.

Структура образцов изучалась с помощью спектрометра комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000 ($\lambda = 514$ нм, диапазон частот колебаний от 100 до 3500 см^{-1} , мощность излучения лазера – 1 мВт).

Анализ характерных температур тепловых эффектов и изменения массы изучаемых материалов был проведен на установке STA 449 F1 Jupiter с квадрупольным масс-спектрометром MS 403C Aëolos (температурный диапазон от 50 до 1000 °С, скорость нагрева – 5 °С/мин, навеска образца – 1-4 мг, рабочая среда – поток воздуха 70 мл/мин, поток аргона 30 мл/мин, тигли из оксида алюминия с крышками, в которых сделаны дополнительные отверстия для выхода продуктов окисления [151,152]).

При выполнении СТА образцов получают кривые термогравиметрии (ТГ) и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

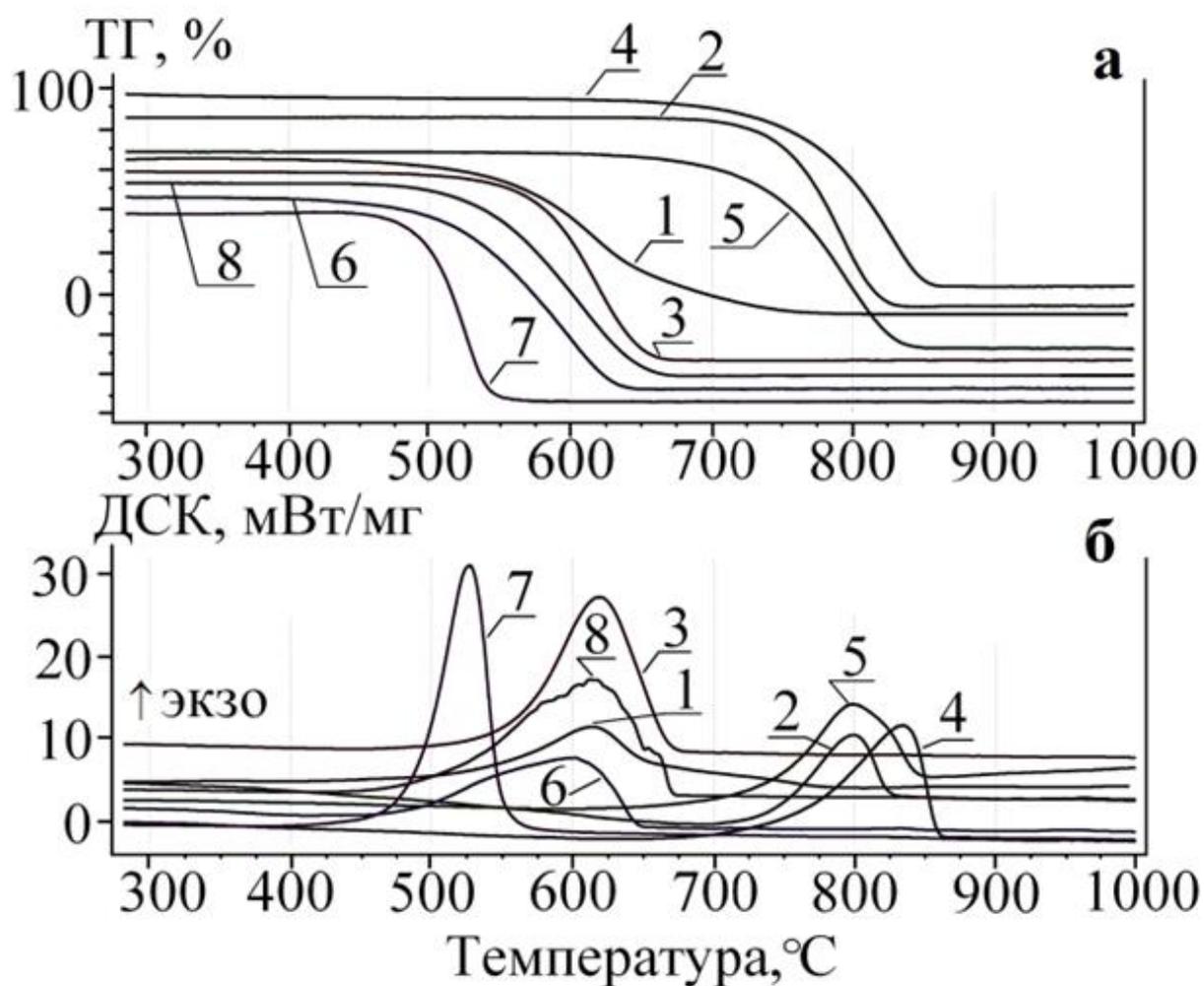


Рисунок 4.7. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) исследуемых углеродных материалов: 1 – ОУНТ, 2 – МУНТ (ShowaDenko), 3 – МУНТ (NTP), 4 – углеродное волокно, 5 – графит (МПГ-7), 6 – аморфный углерод, 7 – наноалмазы, 8 – фуллерен C₆₀

На рисунке 4.7 температурный диапазон показан начиная с 300 °С, т.к. ниже данной температуры на кривых не отражалось никаких существенных изменений [21]. Для удобства рассмотрения кривые ТГ разнесены по оси «Y».

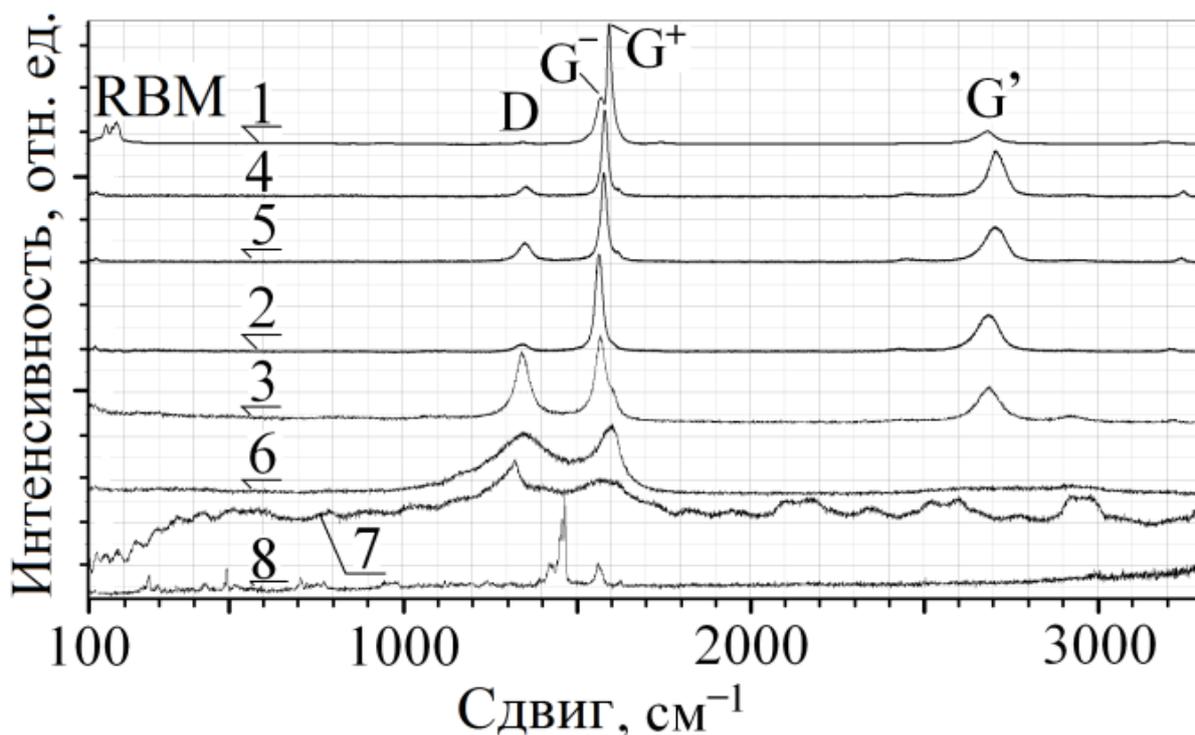


Рисунок 4.8. Спектры КРС исследуемых углеродных материалов: 1 – ОУНТ, 2 – МУНТ (ShowaDenko), 3 – МУНТ (NTP), 4 – углеродное волокно, 5 – графит (МПГ-7), 6 – аморфный углерод, 7 – наноалмазы, 8 – фуллерен C_{60}

Проведенные исследования СТА, рисунок 4.7 а, б) и КРС (рисунок 4.8) показали, что наибольшую устойчивость к температурному воздействию продемонстрировал образец 4 – углеродное волокно (рисунок 4.7, ТГ и ДСК кривые 4), процесс горения которого в кислородосодержащей атмосфере начинается при $768\text{ }^{\circ}\text{C}$ (таблица 4.2). Немного менее устойчивым при тех же условиях оказался графит – $T_{н. о.}=737\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 4.7, ТГ и ДСК кривые 5). В спектрах КРС графита и углеродного волокна (рисунок 4.8, спектры 5, 4, соответственно) G-полоса имеет узкую и неразделенную форму. Данная полоса ($1500\text{-}1600\text{ см}^{-1}$) обусловлена колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя, поэтому на ее форму оказывает влияние степень структурного несовершенства данного слоя. Следовательно, правильная форма G-полосы является следствием высокой симметрии и ненапряженного состояния связей между атомами углерода в плоских графеновых слоях данных материалов, что и обуславливает их

термостойкость. За степень симметрии графитового слоя с sp^2 -гибридизацией атомов углерода в спектрах КРС отвечает D-полоса (1250-1450 $см^{-1}$). Чем больше отношение интенсивности данной полосы к полосе G, тем больше дефектность графитового слоя [195]. Поскольку отношение интенсивности полос D к G исследуемого образца графита существенно больше, чем образца углеродного волокна, то, следовательно, графит содержит больше структурных дефектов, чем оболочка углеродного волокна, и поэтому он обладает меньшей устойчивостью к температурному воздействию, что уширяет температурный диапазон процесса его горения. В таблице 1.2 представлены характеристические температуры ТГ и ДСК кривых исследуемых образцов.

Таблица 4.2. Характеристические температуры ТГ и ДСК исследуемых углеродных материалов

Образец	Температура, °С			Потеря массы, %
	начала окисл.	конца окисл.	max ДСК-пика	
ОУНТ, TUBALL	554	680	615	85
МУНТ, ShowaDenko	752	816	800	97,16
МУНТ, NTP	574	648	619	97,58
Наноалмазы	496	541	527	96,40
Фуллерен C ₆₀	537	648	611	99,07
Аморфный углерод	518	629	599	98,66
Графит	737	829	799	100
Углеродное волокно	768	850	834	99,86

Также как графит и углеродное волокно, высокой устойчивостью к температурному воздействию обладает образец 2 (рисунок 4.7, ТГ и ДСК кривые 2) – МУНТ (ShowaDenko). У них, как и у образца графита, наиболее

интенсивно процесс окисления протекает при 800 °С. ДСК-пик довольно узкий, что также, как и резкий характер уменьшения массы навески на кривой ТГ, свидетельствует в пользу однородности состава и упорядоченной структуры материала образца МУНТ. Данный вывод подтверждается тем, что КРС-спектр МУНТ (ShowaDenko) характеризуется малой интенсивностью D-полосы (рисунок 4.8, спектр 2). В многостенных УНТ одновременно осуществляются колебания большого количества атомов углерода, находящихся в стенках с разным диаметром и кривизной. Это приводит к тому, что G-полоса в спектрах КРС таких трубок содержит очень много близко расположенных мод и поэтому является уширенной и похожей по форме на G-полосу в спектрах графита, но имеет большую ширину (рисунок 4.8, спектры 2, 3) [195].

В отличие от МУНТ (ShowaDenko) в спектре комбинационного рассеяния МУНТ (NTP) наблюдаются широкие G- и D-полосы, практически одинаковые по интенсивности, что говорит о большом содержании фазы с разупорядоченной структурой (рисунок 4.8, спектр 3). Например, такой, как у аморфного углерода (рисунок 4.8, спектр 6), спектр КР которого отличается очень широкой D-полосой. Из-за дефектности своей структуры МУНТ (NTP) менее устойчивы к температурному воздействию (рисунок 4.7, ТГ и ДСК кривые 3), чем МУНТ (ShowaDenko). Начало процесса их окисления (574 °С) и максимум пика тепловыделения (619 °С) при тех же условиях сдвинуты на величину 180 °С в низкотемпературную область по сравнению с МУНТ (ShowaDenko), т.е. ближе к характеристическим температурам аморфного углерода – $T_{\text{начала окисл}} \approx 518$ °С, $T_{\text{max ДСК-пика}} \approx 600$ °С, который из-за дефектности своей структуры имеет размытые границы процесса окисления и широкий ДСК-пик.

Одностенные УНТ имеют размытые границы начала и конца процесса окисления (рисунок 4.7, ТГ и ДСК кривые 1). Данное явление можно объяснить тем, что имеется разброс в размерах ОУНТ: меньшей

температуре окисления соответствуют меньшие по размеру УНТ (и наоборот), при этом ОУНТ, окисляющиеся, преимущественно, в температурном интервале 460-600 °С, обладают цилиндрической структурой [196]. Разброс в размерах УНТ данного образца также подтверждается наличием в КРС-спектре нескольких RBM-полос (Radial breathing modes), частота которых ω_{RBM} (149-178 cm^{-1}) зависит от диаметра нанотрубок. RBM-полоса обусловлена радиальными колебаниями атомов углерода в стенке нанотрубки. Частота этой моды ω_{RBM} зависит от диаметра нанотрубки d по следующей эмпирической формулы [195]: $\omega_{\text{RBM}} = A/d + B$, где A и B – экспериментально определяемые параметры. Установлено, к примеру, что для типичных связок из одностенных УНТ, длиной $\sim 1,5 \pm 0,2$ нм, $A = 234 \text{ cm}^{-1}$, $B = 10 \text{ cm}^{-1}$. По методике, приведенной в [195], определено среднее значение диаметра одностенных УНТ, составивший 1,5 нм, как и заявлено производителем. В стенках ОУНТ атомы углерода могут осуществлять колебания, различающиеся направлением и энергией. Наиболее отличающимися по энергии являются колебания вдоль и поперек оси нанотрубки. Поэтому в спектрах одностенных УНТ G-полоса вырождается на несколько полос, образующих две подгруппы полос – G^- и G^+ (рисунок 4.7, спектр 1) [195]. В данном образце ОУНТ практически отсутствует фаза с разупорядоченной структурой графитового слоя, т.к. у его КРС-спектра D-полоса имеет очень малую интенсивность. После проведения СТА остаточная масса образца ОУНТ составила 15%. С помощью сканирующей микроскопии было определено, что данный остаток представляет собой различные по составу оксиды железа, происхождение которого связано с исходным катализатором.

Самая низкая термостойкость из всех исследуемых образцов наблюдается у наноалмазов (рисунок 4.7, ТГ и ДСК кривые 7). Из-за многочисленных искажений решетки на краю кристаллов алмазов в спектре КРС возникают дополнительные полосы, происходит снижение частоты

основной полосы алмаза (с 1332 до 1325 см^{-1}) (рисунок 4.8, спектр 7). Полоса $\approx 1570 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие углерода в sp^2 -состоянии, обусловленном поверхностными дефектами [10]. Несмотря на краевые дефекты кристаллов данный образец наноалмаза имеет однородную структуру, о чем позволяет судить резкий спад массы навески на кривой ТГ и узкий ДСК-пик.

По спектру КР фуллерена C_{60} (рисунок 4.8, спектр 8), можно дать этому образцу следующие характеристики – основная полоса в спектре расположена на частоте 1468 см^{-1} , что указывает на ее соответствие тангенциальной моде колебания пятигранника молекулы фуллерена, и на то, что C_{60} состоит в основном из углерода в sp^2 -состоянии. Присутствие в спектре еще нескольких полос ($495, 1563 \text{ см}^{-1}$) обусловлено неоднородностью структуры: неэквивалентностью различных атомов углерода и снижением симметрии молекулы [10]. Данное предположение также объясняет наличие широкого расщепленного на несколько пиков ДСК-пика и растянутость процесса окисления (рисунок 4.7, ТГ и ДСК кривые 8).

Процесс горения углеродосодержащих материалов сопровождается реакцией $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, которая характеризует типичную картину газовой выделения углеродных материалов при их нагреве в кислородосодержащей среде. Также при разложении углеродного материала в процессе горения выделяется атомарный углерод (С). Вода (H_2O) выделяется на начальном этапе нагрева, интенсивность ее пика, определяется содержанием влаги в образце.

Для изучения возможности диагностики составных частей смеси из различных аллотропных форм углерода были приготовлены их смеси из равных по массе частей. Для исследования методами СТА, в отличие от КРС нет необходимости в равномерном распределении компонентов углеродных структур для исследования смесей. Поэтому исследования

проводили только методами СТА. На рисунке 4.9 приведен анализ смеси углеродных структур, состоящей из ОУНТ, МУНТ (ShowaDenko), наноалмазы (соотношение: 1:1:1). Наблюдаются четкие ступени на кривой ТГ, а также хорошая отделимость ДСК-пиков исследуемых образцов друг от друга. Это позволяет сделать выводы о термической устойчивости каждого из компонентов смеси, что, в свою очередь, связано с упорядоченностью структуры, а по форме кривых потери массы и выделения тепла можно судить об однородности структуры каждого компонента образца.

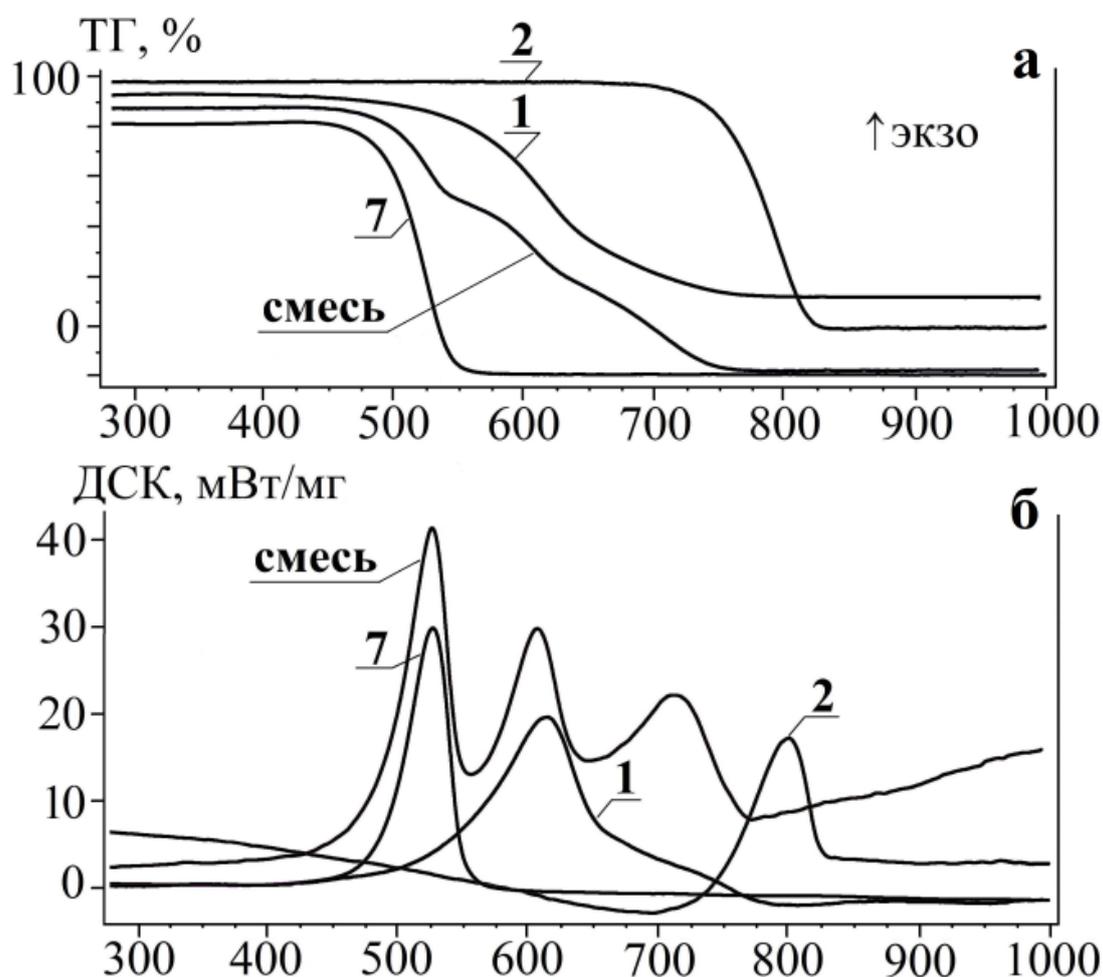


Рисунок 4.9. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) углеродных структур (1 – ОУНТ, 2 – МУНТ (ShowaDenko), 7 – наноалмазы) и их смеси в соотношении 1:1:1

Опытным путем, при проведении СТА различных по составу смесей углеродных структур, была установлена закономерность сдвига

характеристических температур окисления материалов более устойчивых к температурному воздействию в низкотемпературную область. Данный эффект предположительно можно объяснить тем, что термически нестабильные материалы при горении образуют локальные очаги перегрева, что в свою очередь инициирует горение более устойчивых структур. По этой же причине УНТ с примесями аморфного углерода имеют размытые границы температуры окисления, сдвинутые в низкотемпературную область, а также широкий ДСК-пик, по сравнению с чистыми УНТ.

Полученные результаты СТА подтверждают и дополняют спектроскопию КРС, сканирующую и просвечивающую микроскопию, которые не всегда позволяют сделать вывод о чистоте и однородности состава изучаемых углеродных материалов. Как, например, при исследовании наноалмазов, у которых многочисленные дефекты решетки на краю кристаллов вызывают затруднения в получении качественного КРС-спектра образца и интерпретации пиков.

4.4. Характеризация и применение графеновых материалов и композиционных гибридных материалов на их основе

4.4.1. Химическое модифицирование углеродных материалов

Углеродные нанотрубки одно- и многостенные являются новыми перспективными объектами современной науки и техники. Их уникальные механические, оптические, электрические и тепловые свойства определяют разнообразные сферы применения, например, в области, наноэлектроники, фотоники и медицины [197]. Для широкого практического использования углеродных нанотрубок необходимо знание их метрологических характеристик: степень чистоты и физико-химических свойства. Так, например, для упрочнения композиционных материалов необходимы одиночные нанотрубки с определенной степенью и видом химической

модификации (типом функционализации) с большим аспектным отношением.

Окисленные ОУНТ (ок-ОУНТ) и получали обработкой исходных нанотрубок в растворе смеси концентрированных кислот H_2SO_4 , HNO_3 (концентрации кислот 96 % и 70%, соответственно и объемное соотношение 3:1) при $T = 70^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Для синтеза использовали 0.5 л 3-х горлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной тefлоновой мешалкой. В колбу загружали 1 г исходных ОУНТ и заливали смесью кислот 75 мл H_2SO_4 и 25 мл HNO_3 . Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне (35 КГц, 100 Вт) в течение 1 часа до образования черной гомогенной суспензии и затем нагревали до 70°C с обратным холодильником и проводили реакцию окисления в течение 2 часов. Образовавшуюся реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры и вливали в емкость с 1 л дистиллированной воды при охлаждении и выдерживали в течение суток. Раствор над осадком декантировали и осадок отделяли микрофильтрацией через трековую мембрану (толщина 10 мкм, диаметр пор 0.2–0.4 мкм, материал полиэтилентерефталат), промывали многократно дистиллированной водой до $\text{pH}=7$ и сушили в аппарате лиофильной сушки или в сушильном шкафу, с последующей сушкой в форвакууме при $T = 120^\circ\text{C}$. Окисленные нанотрубки, обладают способностью солибилизироваться в воде без применения поверхностно-активных веществ. Степень окисления нанотрубок и соотношение типов функциональных групп на поверхности регулируется временем, температурой и типом окислителя. Аналогично получали окисленные МУНТ (ок-МУНТ).

Очистка ОУНТ производилась методом окисления исходного материала кислородом, который включал ступенчатое окисление в токе воздуха путем увеличения температуры на $\sim 50^\circ\text{C}$ на каждой ступени в интервале температур 220–420 $^\circ\text{C}$. После каждой стадии окисления материал

обрабатывали концентрированной соляной кислотой, фильтровали, промывали водой, спиртом и сушили. На каждой стадии материал характеризовали физико-химическими методами. На последней стадии материал отжигали при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в вакууме, аналогично работе [198].

Синтез оксида графита. Оксид графита получали модифицированным методом Хаммерса [199]. В колбу с тефлоновой мешалкой и термометром помещали 20г порошкообразного графита и 650 мл концентрированной H_2SO_4 , при перемешивании прибавляли 10 мл концентрированной HNO_3 и нагревали на водяной бане (45°C) до появления синей окраски бисульфата графита, охлаждали до $10\text{--}15^\circ\text{C}$ и порциями, медленно в течении 5ч прибавляли 72г KMnO_4 , поддерживая температуру ниже 20°C . По окончании прибавления смесь нагревали до 40°C , перемешивали до пастообразного состояния и оставляли на 24 часа, вновь охлаждали до $10\text{--}15^\circ\text{C}$ и при постоянном перемешивании порциями прибавляли 120 мл воды, поддерживая температуру ниже 50°C . После выдерживания смеси при 45°C в течение 1ч, при охлаждении прибавляли еще 1л воды. Полученную суспензию выливали в сосуд емкостью 3л и медленно (происходит вспенивание) при перемешивании приливали 70 мл 28%-ной H_2O_2 (суспензия становится ярко-желтого цвета). Еще теплую смесь центрифугировали (5400 об/мин, 6000 г), осадок суспендировали в 3%-ном растворе HCl (2л) и снова центрифугировали. Операцию повторяли 4–5 раз. Далее оксид графита разбавляли дистиллированной водой до 25л и промывали декантацией до рН промывных вод >4.0 и до отсутствия в них ионов SO_4^{2-} и Cl^- . Межплоскостное расстояние между графеновыми слоями составляет от 0,7 до 1,2 нм, что существенно выше чем в графите.

Пленки оксида графита для взрывной эксфолиации готовили путем осаждения из водных суспензий. Для получения пленки суспензию выливали в чашку Петри, имеющую плоское дно и высушивали на воздухе

при 70–75 °С. Отделение пленок от стеклянных подложек проводили механически.

Перевод оксида графита в наноразмерное состояние проводили путем смешивания 300 мг порошка оксида графита с 400 мл воды, полученную смесь обрабатывали в течение 2–6 часов в ультразвуковой ванне и затем центрифугировали в течение 15–30 минут при 3000 g. Центрифугирование необходимо для того, чтобы осадить многослойные частицы.

Получение графенового материала ГМ1. Пленку оксида графена (ОГ), площадью около 1 см², помещали в глубокий кварцевый сосуд, на открытую часть которого устанавливали фильтр из хлопчатобумажной ткани, предназначенный для улавливания продуктов взрыва. Затем кварцевый сосуд помещали в микроволновую печь (2450 мГц, 900 Вт) и проводили нагрев до момента взрыва, после чего нагрев прекращали. Затем собирали полученный продукт (ВОГ) в виде рыхлого порошка.

Получение графенового материала ГМ2 включала нескольких стадий: на первой стадии высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) интеркалировали при комнатной температуре жидким ClF₃; на второй стадии продукт интеркаляции графита (ПИГ) подвергали быстрому нагреву до взрыва. Первую стадию проводили по аналогии с методикой, описанной в работе [85]. В тефлоновый реактор (материал Ф4МБ) помещали образец ВОПГ (110 мг), который заполняли газообразным ClF₃, постепенно поднимая давление от 0 до 1.5 атмосферы в течение 4 часов с последующим выдержкой при этом давлении 2 часа. Затем газ конденсировали при температуре –196 °С и выдерживали образец в жидком ClF₃ 8 суток при комнатной температуре. ПИГ представлял собой слоистый материал золотистого цвета, объем которого в атмосфере ClF₃ в 70–100 раз превышал объем исходного образца ВОПГ. Вес образца в результате интеркаляции увеличился до 190 мг. Для эксфолиации ПИГ загружали в длинную кварцевую ампулу, которую затем вводили в отверстие муфельной печи,

нагретой до $T = 750^{\circ}\text{C}$ на 10–20 сек. В результате взрыва ПИГ превращался в порошок черного цвета. Выход ГМ2 составлял около 70% от загруженного графита.

Суспензии ГМ готовили диспергированием материала в водном растворе поверхностно активного вещества (ПАВ) додецилбензолсульфоната натрия с помощью ультразвука (ультразвуковой диспергатор УЗДН-1, частота 35 КГц, мощность 500 Вт, время обработки 30 мин) с последующим ультрацентрифугированием (10000 g, 30 мин).

4.4.2. Характеризация материалов на основе графена

Спектры комбинационного рассеяния (КР), как описано в главе 1, часто привлекаются для аттестации нанотрубок и графена. Отношение I_D/I_G связывают с размером графеновых кристаллитов в базисной плоскости L_a [200]:

$$L_a = (2,4 \cdot 10^{-10}) \cdot \lambda_n (I_D/I_G)^{-1}, \quad (4.1)$$

где λ_n – длина волны возбуждающего лазера в нм.

На рисунке 4.10 измеренные спектры КР исследуемых образцов сравниваются со спектром высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). В таблице 4.3 параметры отдельных пиков на спектрах, измеренные в работе, сравниваются с литературными данными.

Положение максимума полосы G на спектре ГМ2 близко к таковому для графита. В случае образца ГМ1 положение этой полосы сдвинуто почти на 10 см^{-1} . В литературе для оксида графита приводятся значения от 1582 до 1603 см^{-1} . При большой полуширине полосы положение ее максимума, определенное с точностью до 1 см^{-1} , вряд ли является надежным параметром аттестации материала.

Таблица 4.3. Положения, полуширины и отношение интегральных интенсивностей основных полос в спектрах КР исследованных образцов ГМ1 и ГМ2

	D, см ⁻¹	Δ, см ⁻¹	G, см ⁻¹	Δ, см ⁻¹	I _D /I _G	L _a , нм	λ _л , нм
ОГ	1352	141	1596	75	1,94	8,6	514
ГМ1	1348	190	1589	110	2,45	6,8	
ГМ2	1350	59	1579.5	44	1,67	10	
ВОПГ	-		1579.8	13	-		
ГМ1	1374	229	1596	97	2,35	8,2	532
ГМ2	1352	51	1589	48	1,5	12,8	
ВОПГ	-	-	1583	16	-	-	
ГМ1	1335	209	1582	109	5,3	17,2	785
ГМ2	1314	641596	1597	67	4,0	22,8	
ВОПГ	-		1583	15	-	-	

Полуширина полосы G в графите равна 13 см⁻¹. Большая величина полуширины полосы G в случае ГМ1, вероятно связана с высокой дефектностью исследуемого образца. С высокой дефектностью образца связано и большое значение отношения I_D/I_G. Расчет размеров графеновых кристаллитов по вышеприведенной формуле (4.1) дал значения L_a = 6.9 и 10 нм для ГМ1 и ГМ2 соответственно.

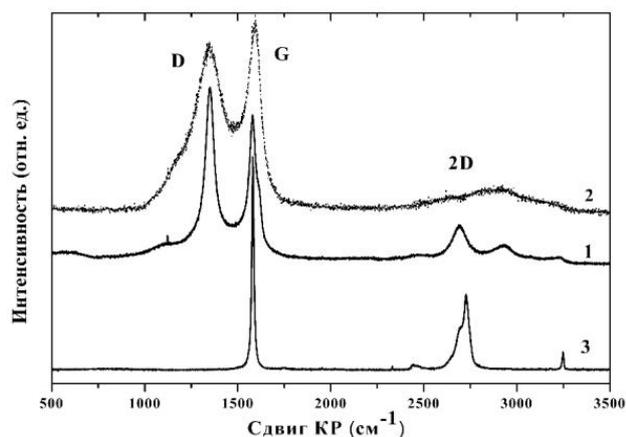


Рисунок 4.10. Спектры КР углеродных наноматериалов ГМ2 (кривая 1) и ГМ1 (кривая 2). Кривая 3 – спектр ВОПГ

Спектры КР ГМ1 и ГМ2 различаются и в области обертонов выше 2500 см^{-1} (рисунок 4.10). Большой размер графеновых кристаллитов в случае ГМ2 объясняется, тем, что при удалении четырех атомов фтора углеродная матрица теряет всего один атом углерода, тогда как при удалении четырех атомов кислорода теряется от двух до четырех атомов углерода. Таким образом, ГМ1 оказывается более дефектным по сравнению с ГМ2.

4.4.3. Характеризация композиционных гибридных материалов

На основе полученных материалов: оксидов графена, нанотрубок, графеновых материалов были получены и исследованы гибридные материалы: ОГ-ОУНТ и ГМ2–ок-МУНТ. Пленки толщины ~ 10 мкм формировали методом вакуумной микрофльтрации суспензии с использованием фильтров на основе трековых мембран с диаметром пор 0.4 мкм с последующей сушкой в форвакууме и термическим отжигом.

На рисунке 4.11 приведено изображение КР картирование образца гибрида ОГ-ОУНТ для определения распределения ОУНТ в пленке образце гибрида ОГ-ОУНТ. Как видно из Рисунок 4.11б интенсивность РБМ моды по образцу распределена неравномерно, что говорит о неравномерности распределения ОУНТ по объему ОГ.

Картирование КР спектров позволяет определить распределение ОУНТ в гибридном материале.

На рисунке 4.12 показаны спектры КР пленок композитного материала ГМ2–ок-МУНТ и показано сравнение этих спектров с КР спектрами исходных материалов. Как видно из рисунка 4.12 после получения композитной пленки происходит уменьшение отношения I_D/I_G с ~ 1.5 до 1.4 , что может объясняться взаимодействием нанотрубок и графеновых листов в

композите при образовании пленки. Для гибридного образца порошка такого уменьшения отношения I_D/I_G не происходит.

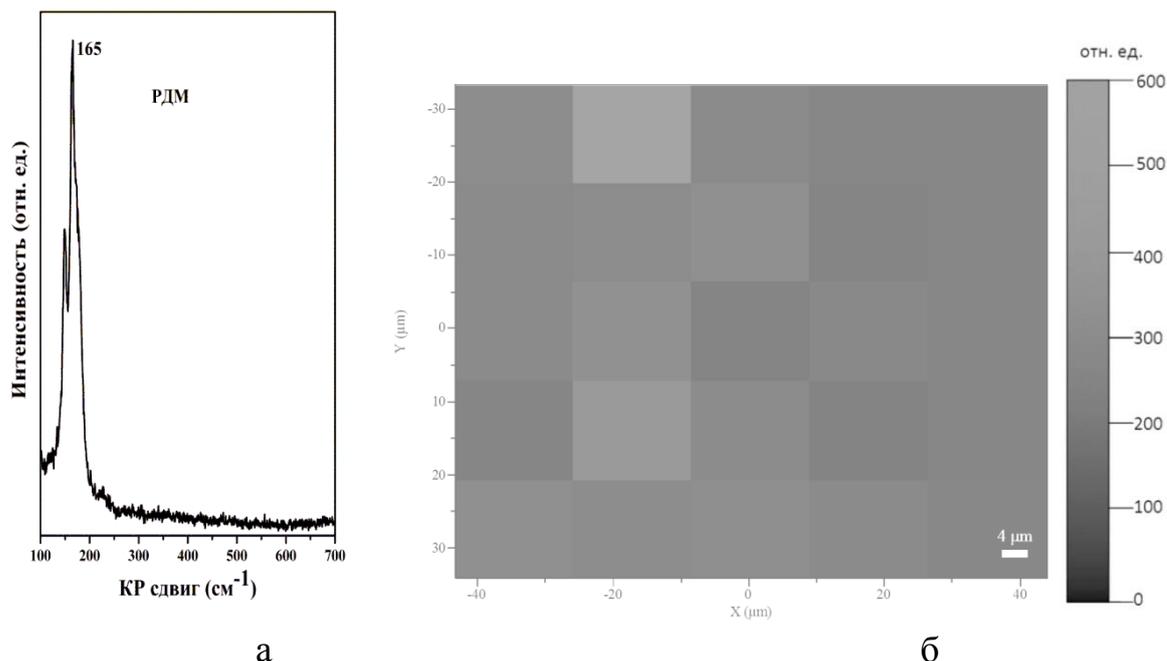


Рисунок 4.11. КР картирование образца гибрида ОГ-ОУНТ для определения распределения ОУНТ в пленке образце гибрида ОГ-ОУНТ. (а) КР спектр в области радиальной дышащей моды (РДМ) и (б) РДМ карта, полученная из интегральных интенсивностей спектров в области 100-700 см^{-1} . Площадь картирования 80x70 $\mu\text{м}^2$, масштаб карты 4 $\mu\text{м}$.

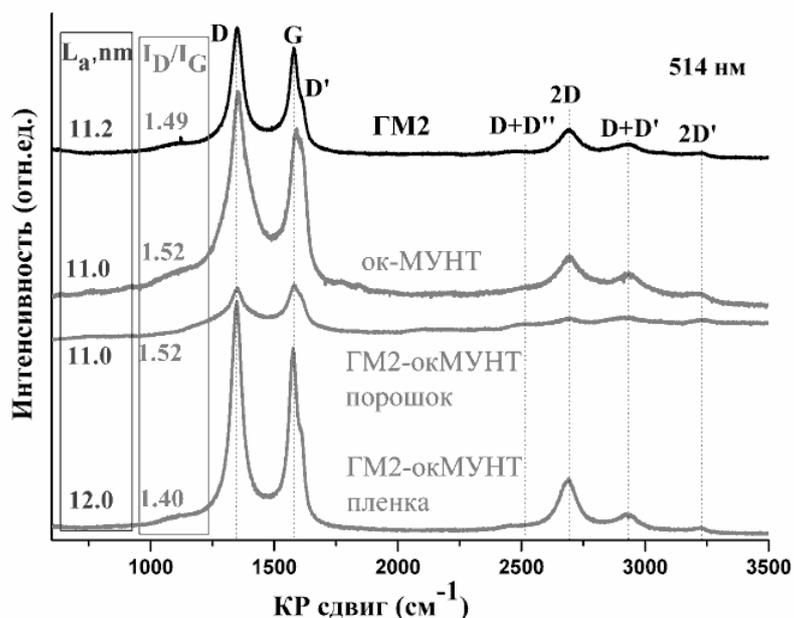


Рисунок 4.12. Спектры КР образцов ГМ2 и гибридных материалов ГМ2–ок-МУНТ на их основе

Отметим несколько технологических моментов получения и возможных направлений применения этих материалов. Первое, что очевидно: технология получения ГМ1 существенно более простая по сравнению с технологией получения ГМ2. При получении ГМ1 используются более доступные материалы и оборудование, чем при получении ГМ2.

Можно полагать, что совокупность установленных свойств ГМ1 подходит для его использования в качестве одного из компонентов при изготовлении электродов суперконденсаторов, в качестве сорбента, как наполнителя в некоторых полимерных реакциях.

На рисунке 4.13 показаны спектры КР композиционного материала полученного на основе графенового материала ГМ2 [20]. Подробное описание получения композиционного материала будет показано в разделе 4.4.4.

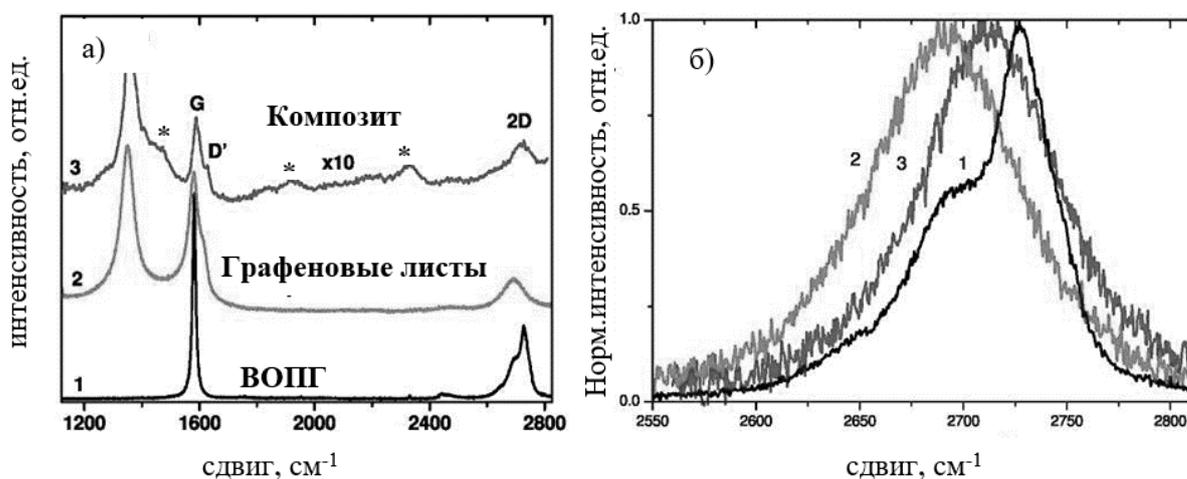


Рисунок 4.13. Спектры КРС для (а) композитной графен-КМЦ 1 (кривая 3), графеновых листов на стекле (кривая 2), и кристаллов ВОПГ (кривая 1); (б) масштабирование изображение 2D полосы. Знаком (*) обозначены полосы полимера КМЦ

На рисунке 4.13 приведены спектры комбинационного рассеяния высокоупорядоченного пиролитического графита (ВОПГ) (кривая 1),

графеновых листов на стекле (кривая 2) и композитного материала графен-КМЦ (кривая 3). 2D полоса на спектре КРС графеновых листов имеет одну лоренцеву линию формы с максимальной интенсивностью при 2691 см^{-1} и шириной на полувысоте 92 см^{-1} . Для композита графен-КМЦ и графита, эти значения для 2D полосы составляют 2709 и 84, а также 2723 и 32 см^{-1} , соответственно. Количество слоев определяется путем анализа 2D - полосы графена в спектрах комбинационного рассеяния света и оценивается, по характерному смещению 2D полосы в 3-5 слоев (по данным из [125]). В следующем разделе рассмотрен пример использования таких материалов.

4.4.4. Применение полимерного композиционного материала графен- КМЦ в качестве пленочного насыщающегося поглотителя

К настоящему времени оптоволоконные лазеры являются источниками излучения во области оптической связи, зондирования, метрологии, биомедицинских приложениях и т.д. Они простоты в эксплуатации и обладают относительно высоким КПД. В настоящее время оптоволоконные лазеры начали успешно применяться для генерации сверхкоротких оптических импульсов. Ранее, задача генерации ультракоротких импульсов (УКИ) в оптическом волокне не могла быть решена из-за хроматической дисперсии групповых скоростей, что приводило к увеличению продолжительности импульсов. Успехи в технологиях изготовления оптических волокон и новые схемы режимов генерации привели к получению фемтосекундных импульсов длительностью в десятки фемтосекунд [54].

Для получения таких импульсов часто применяется двухступенчатая схема. Задающий лазер генерирует фазово-модулированные импульсы длительностью порядка 100 фс, которые затем дополнительно сжимаются, проходя через отрезок оптического волокна, за счет совместного действия

нелинейности и дисперсии. Для генерации 100-фс импульсов используют пассивную синхронизацию мод волоконного резонатора, принцип действия которой заключается в самоукорочении импульса при прохождении через насыщающийся поглотитель. Коэффициент пропускания насыщающегося поглотителя увеличивается с ростом интенсивности излучения, что вносит дополнительные потери на краях лазерного импульса и ведет к его укорочению, компенсирующему рост длительности импульса за счет дисперсии. В качестве насыщающихся поглотителей наиболее часто используются материалы с высокими нелинейными свойствами – полупроводниковые структуры на зеркалах (SESAM) и углеродные наноструктуры (нанотрубки и графен).

Переход на поглотители из нанотрубок и графена связан с простотой их изготовления, низкой стоимостью, простотой монтажа и независимостью от поляризации. Важно отметить, что свойствами насыщающегося поглощения (интенсивность насыщения, глубина модуляции и не насыщаемые потери) можно легко управлять химическим способом в процессе изготовления, влияя на те или иные параметры. Контроль свойств графена при использовании техники расслоения графита оказался эффективным способом управления оптическими свойствами в широком оптическом диапазоне от ближнего инфракрасного до инфракрасного.

В настоящей работе в качестве эффективного поглотителя в пассивном режиме синхронизации мод эрбиевого оптоволоконного лазера использовался полимерный композиционный материал на основе карбоксиметилцеллюлозы и фторированных графеновых листов, полученных из терморасширенного графита. Процедура подготовки фторированных графеновых листов проходила в несколько этапов. Сначала пиролитический графит обрабатывали жидким ClF_3 при комнатной температуре. Затем, в процессе термического удара фторированный графит

расплаивался с образованием терморасширенного графита, см. выше
приготовление материала ГМ2.

Терморасширенный графит диспергировали ультразвуком (35 кГц, 500 Вт, 30 мин) в водном растворе КМЦ с последующим центрифугированием (10 000 об/мин, 30 мин) до получения стабильной суспензии из фторированных графеновых листов, состоящих из одного и нескольких слоев графена.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия показывает, что элементный состав терморасширенного графита состоит из следующих элементов: С- 96,4; F- 2,4; Cl - 0,1; и О - 1,1 ат. % (данные получены на РФЭС спектрометре Quantera SXI).

Пленки оптического качества были получены при заливке графеновой суспензии на плоские подложки с последующим медленным испарением растворителя в термостате при 40° С в течение 24 ч. Были изготовлены две пленки композита графен-КМЦ с толщиной 15мкм, содержащий 0,27 мас. % (графен-КМЦ 1) и 0,08 мас. % (графен-КМЦ 2) графеновых листов в полимерной матрице. Как видно из спектров оптического поглощения графен-КМЦ 1 и графен-КМЦ 2 (Shimadzu UV-3101PC сканирующий спектрофотометр) графен-КМЦ 1 имеет большее поглощение чем графен-КМЦ2. Пик УФ-поглощения на 269 нм является плазмонным, рисунок 4.14 [20].

На рисунке 4.15 показана принципиальная схема установки эрбиевого волоконного лазера с использованием композита графен-КМЦ.

В качестве усиливающей среды лазера используется EDF легированное эрбием волокно (LiekkiEr80). Волоконный оптрон (OIS) используется для обеспечения одного направления распространения волн в лазереа. Накачка световода осуществлялась с использованием иттербиевого лазерного диода с длиной волны 975 нм через волоконный мультиплексор (WDM) с эффективным объединением излучений длин волн 980/1550.

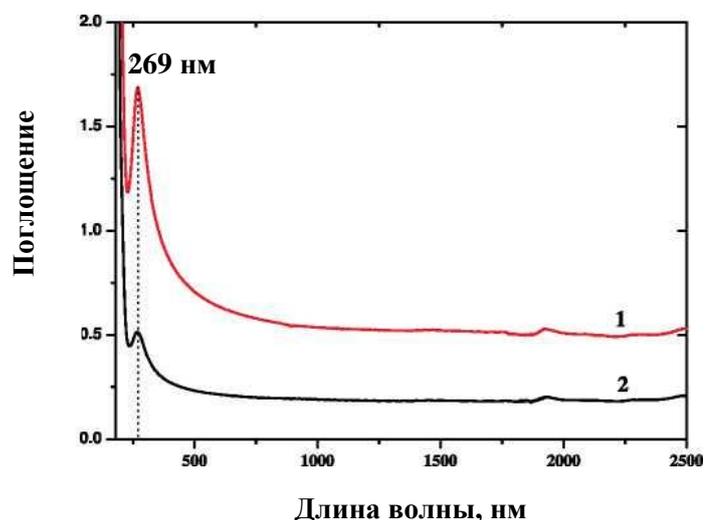


Рисунок 4.14. Оптический спектр поглощения композиционного материала на основе карбоксиметилцеллюлозы и графена (графен-КМЦ) с различным содержанием графена: 1- графен-КМЦ 1 (0,27 мас. %), 2- графен-КМЦ 2 (0,08 мас. %)

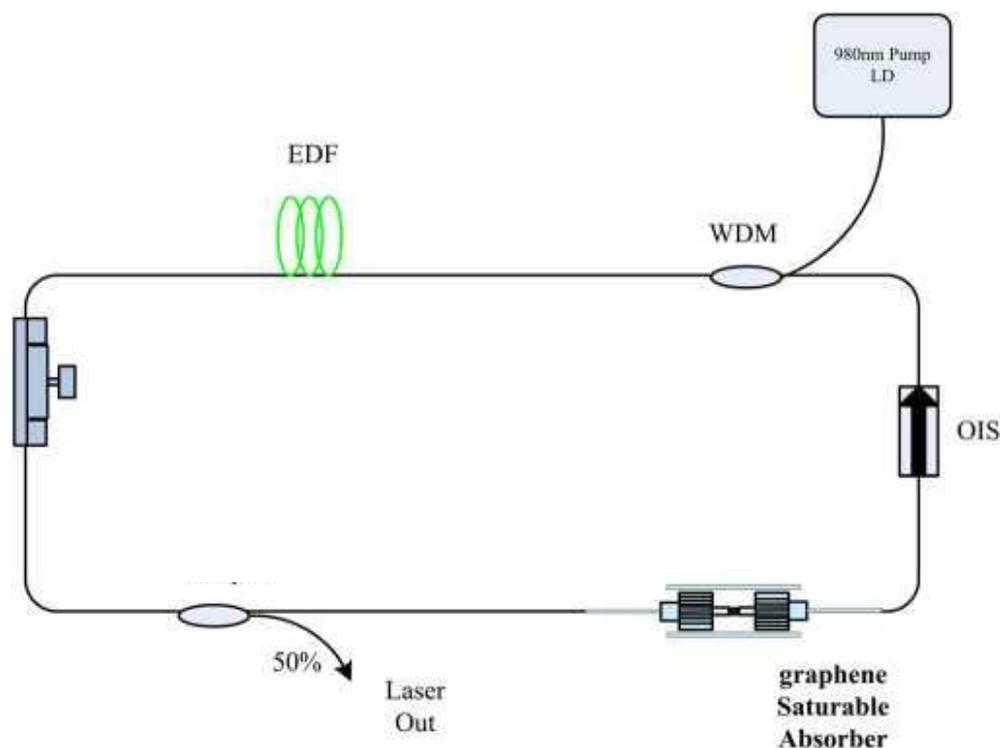


Рисунок 4.15. Схема легированного эрбием волоконного лазера с полимерным композиционным материалом графен-КМЦ. OIS – волоконный оптрон, WDM – волоконный мультиплексор, 980 nm Pump LD – накачка лазерными диодами с излучением 980 нм, graphene Saturable Absorber – насыщающийся поглотитель графен-КМЦ, EDF – легированное эрбием волокно, Laser Out – вывод лазерного излучения

Полимерный композиционный материал графен-КМЦ зажимали между двумя соединителями, чтобы свести к минимуму потери лазерного резонатора. Выходной импульс волоконного лазера для диагностики подавался в оптический анализатор спектра, цифровой осциллограф и автокоррелятор.

На рисунке 4.16 показан типичный выходной оптический спектр волоконного лазера с композитом графен-КМЦ 1 при возбуждении на 1560 нм.

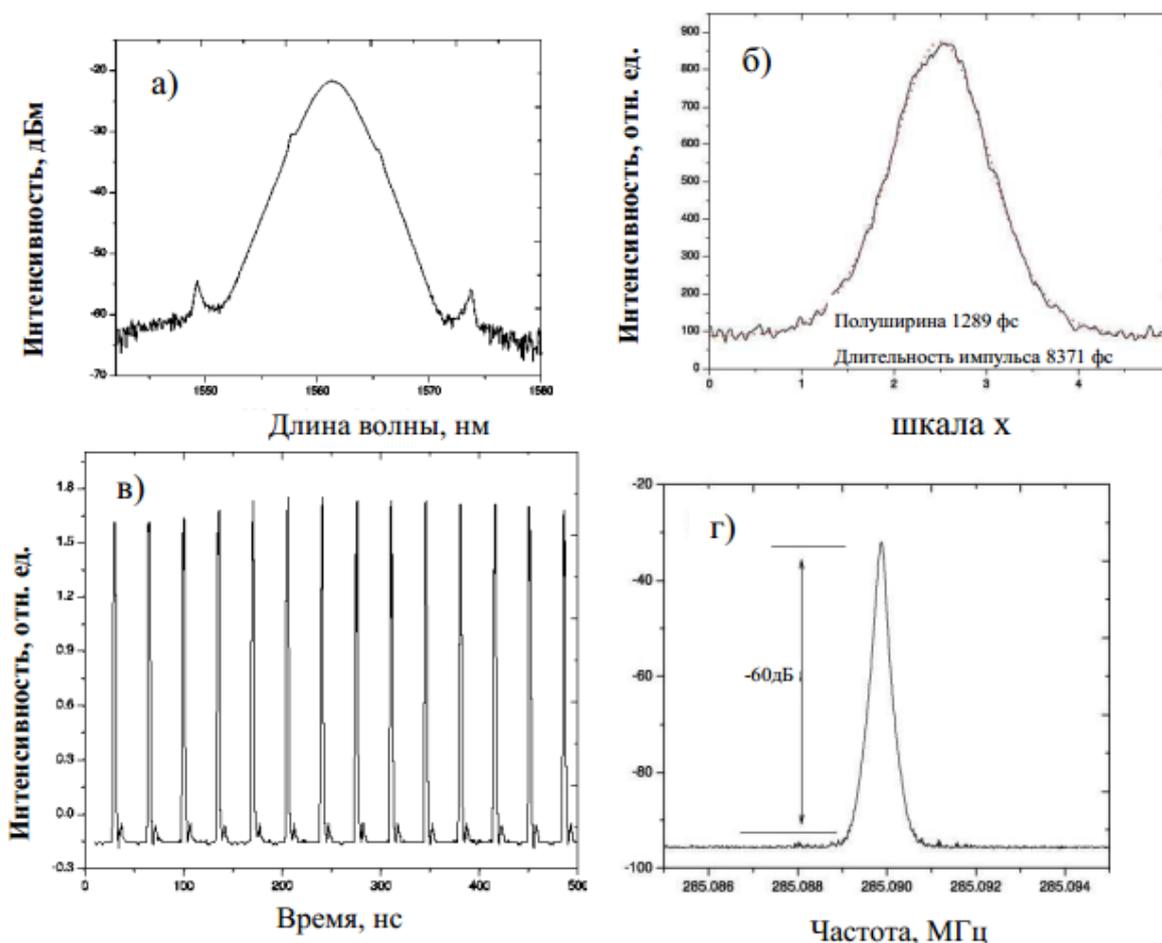


Рисунок 4.16 (а) Типичный выходной оптический сигнал с четкими полосами Келли по бокам, указывающими на солитонную природу формирования импульса; (б) выходной сигнал автокоррелятора. Длительность импульса - 837фс; (в) частота импульсов ~ 28.5 МГц (г)

Измеренная длительность импульса составила 837 фс (рисунок 4.16б). Типичная последовательность импульсов, регистрируемая осциллографом показана на рисунок 4.16в, интервал импульса 35 нс дает частоту повторения 28.5 МГц. Измеренная выходная мощность составляет 5,5 мВт при импульсе накачки 100 мВт, энергия импульса составляет $\sim 0,19$ нДж. Рисунок 4.16г показывает измеренный частотный спектр лазера с отношением сигнал-шум 66 дБ, указывающий на стабильный режим работы. Лазер эксплуатировался при лабораторных условиях в течение нескольких часов, при этом не наблюдалось никаких видимых повреждений или ухудшения характеристик лазера.

На рисунке 4.17 показан оптический спектр лазерной моды при замене образца графен-КМЦ 1 на графен-КМЦ 2 при прочих одинаковых условиях.

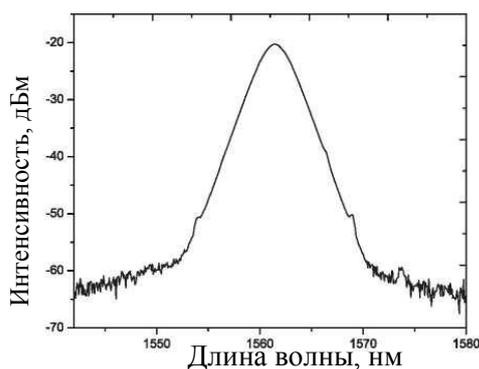


Рисунок 4.17. Оптический спектр лазерной моды при замене образца графен-КМЦ 1 на графен-КМЦ 2 при тех же условиях

Ширина полосы частот оптического спектра составляет 2,8 нм с центром при 1560 нм. Измеренная выходная мощность составила 6,9 мВт, при энергии импульса 0,24 нДж. Измерение частотного спектра показывает аналогичное поведение с уровнем сигнал-шум 71 дБ, что несколько выше, чем для случая графен-КМЦ 1, что можно приписать более низкой способности поглощения в полимерном композите графен-КМЦ 2.

4.5. Графеновые аэрогели

4.5.1. Постановка эксперимента

Новым классом трехмерных (3D) углеродных пористых материалов являются графеновые аэрогели (ГА). Аэрогели состоят из перекрывающихся листов одно и несколько-слойных графенов, которые частично сохраняют свойства монослойного графена, такие как высокая электрическая проводимость, механическая прочность и большая удельная поверхность. Золь-гель процесс является наиболее простым методом для получения графеновых аэрогелей. Исходным материалом для получения аэрогелей является водная суспензия оксида графена (ОГ). Золь-гель переход происходит в ходе восстановления раствора ОГ химическими восстановителями или гидротермальной обработки с образованием золя восстановленного оксида графена (ВОГ), который в процессе гелирования (самосборки) превращается в трехмерный стабильный гидрогель ВОГ. Аэрогели ВОГ (далее графеновые аэрогели, ГА) получают лиофильной сушкой гидрогеля. В работе проводилось сравнительное исследование 5 аэрогелей полученных золь-гель методом путем восстановления суспензии оксида графена различными восстановителями: смесью гипофосфористой кислоты и иода, L-аскорбиновой кислотой, метабисульфитом натрия, гидротермальной обработкой, таблица 4.4.

Таблица 4.4. Образцы аэрогелей и их обозначение

Аэрогель	АОГ	ГА-1	ГА-2	ГА-3	ГА-4
Восстановитель	-	$H_3PO_2+I_2$	L-AK	$Na_2S_2O_5$	Гидротерм.

4.5.2. Полученные результаты и обсуждение

Спектры комбинационного рассеяния света возбуждали лазерным излучением с $\lambda = 514.5$ нм (Ar+ – лазер), объектив 100× для видимого

излучения, мощность излучения на образце 0.1 – 0.5 мВт регистрировали с помощью прибора T64000 (Horiba Jobin Yvon).

Спектры КР являются основным методом для аттестации графенов и материалов на основе графена – ГЛ, ОГ, ВОГ, ГА и др. Спектроскопия КР обнаруживает разупорядочение в графене благодаря наличию пиков которые появляются из-за дефектов графена. В спектрах КР (рисунок 4.18) исследованных аэрогелей присутствуют пики, обозначенные как D, G, D', 2D, D+D' 2D' согласно, общепринятому в литературе.

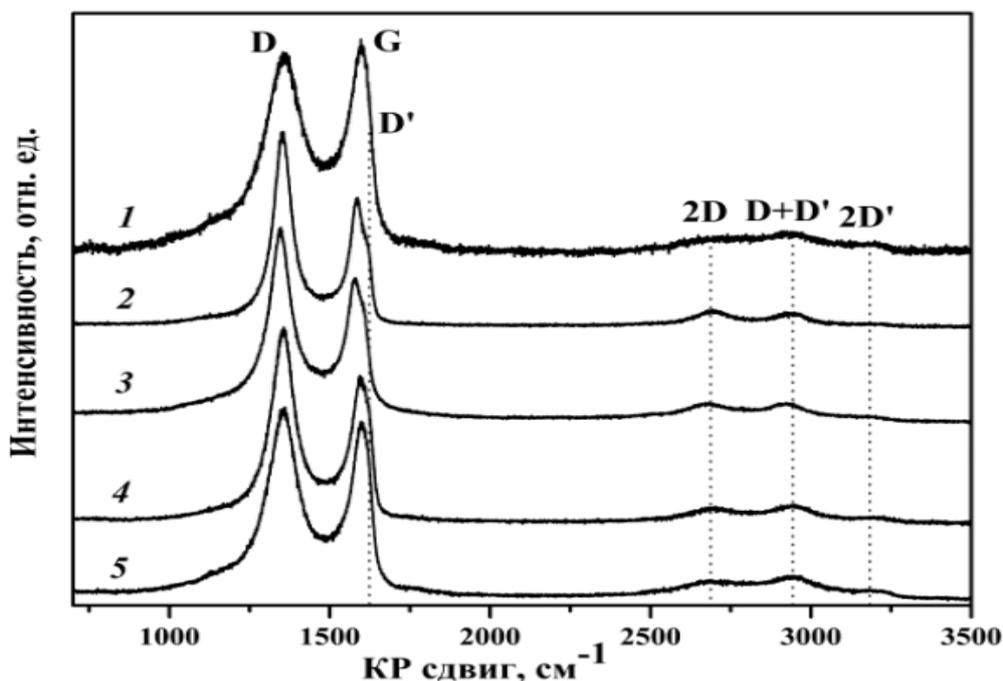


Рисунок 4.18 – КР спектры исследованных аэрогелей: 1 – АОГ, 2 – ГА-1, 3 – ГА-2, 4 – ГА-3 и 5 – ГА-4

Полосы с максимумами при ~ 1580 и ~ 2700 cm^{-1} разрешены правилами отбора КР и относятся к G и 2D модам графена. Графитовая линия G характерна для колебаний растяжения-сжатия сопряженных sp^2 -связей C=C в ароматических молекулах. В спектре КР дефектного графена дополнительно появляются полосы при ~ 1352 (D полоса) и ~ 1617 cm^{-1} (D' полоса). Полоса D связана с дыхательными модами типа A_{1g} кластеров шестиатомных ароматических колец с сопряженными sp^2 -связями. 2D полоса является вторым порядком D полосы. Полосы 2D, D+D' 2D' с

частотами, соответствующими обертонам и комбинационным тонам линий D и D'. Отношения интенсивностей полос D и G (I_D/I_G) используют для определения дефектности как одно, так и несколько-слойного графена. Чем меньше это отношение, тем совершенней sp^2 структура графеновых листов. Как указывалось ранее, отношение I_D/I_G связывают также с размером графеновых кристаллитов в базисной плоскости, L_a [201]:

$L_a = (2.4 \times 10 - 10) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}$, где λ – длина волны возбуждающего лазера в нм.

В таблице 4.5 приведены положения, полуширины (Γ) и отношение интегральных интенсивностей основных полос в спектрах КР и размеры графеновых кристаллитов в базисной плоскости исследованных образцов.

Положение полос D и G в КР спектрах ГА немного смещены на $\sim 4-10$ см^{-1} относительно таковых в АОГ, а полуширины сильно уменьшены: Γ_D на ~ 100 см^{-1} и Γ_G на ~ 20 см^{-1} (таблица 4.5).

Таблица 4.5. Положения, полуширины (Γ) и отношение интегральных интенсивностей основных полос в спектрах КР и размеры графеновых кристаллитов в базисной плоскости исследованных образцов. Спектры аппроксимировались функциями Лоренца

Образец	D полоса		G полоса		2D полоса		D' полоса		I_D/I_G	L_a , нм
	Пик, см^{-1}	Γ_D , см^{-1}	Пик, см^{-1}	Γ_G , см^{-1}	Пик, см^{-1}	Γ_{2D} , см^{-1}	Пик, см^{-1}	$\Gamma_{D'}$, см^{-1}		
АОГ	1358	176	1593	73	2692	223	-	-	0.9 6	17.5
ГА-1	1352	71	1583	54	2693	152	1617	18	1.5 7	10.7
ГА-2	1352	76	1593	61	2678	213	-	-	1.4 4	11.8
ГА-3	1354	94	1587	62	2695	216	1616	28	1.5 8	10.6
ГА-4	1354	133	1596	67	2691	269	-	-	1.1 3	14.9

Уменьшение полуширин Γ_D и Γ_G указывает на уменьшение дефектности ГЛ, что связано с удалением функциональных групп с их поверхности при восстановлении ОГ. Наряду с этим величина отношения I_D/I_G наоборот растет для ГА относительно АОГ. Это можно объяснить тем, что наряду с частичным восстановлением sp^2 структуры, происходит уменьшение графеновых кристаллитов в базисной плоскости и их распределение по поверхности, что приводит к увеличению роли краевых эффектов в дефектах графеновых листов. Пики при 1584 и 1588 см^{-1} в спектрах КР ГА-1 и ГА-3 аппроксимируются двумя пиками 1583 (G) и 1617 см^{-1} (D') и 1587 (G) и 1626 см^{-1} (D'). В АОГ, ГА-2 и ГА-4 эти пики сливаются в один широкий пик. Пик D' появляется в спектре КР при небольших дефектах базисной плоскости графена, и он отсутствует при больших дефектах. Как было показано в [202], соотношение интенсивностей $I_D/I_{D'}$ пиков D и D' можно использовать, чтобы получить информацию о природе дефектов в ГЛ. Отношение интенсивностей $I_D/I_{D'}$ является максимальным и равным ~ 13 для sp^3 -дефектов, уменьшается для вакансионных дефектов (~ 7), и достигает минимума для краев в графите (~ 3.5). Значения $I_D/I_{D'}$ для ГА-1 и ГА-3 равны 5.0 и 3.0, соответственно. Это подтверждает предположение, что основными дефектами в ГА-1 и ГА-3 являются края и дырки в ГЛ. Полуширина пика 2D (Γ_{2D}) для однослойного графена на SiO_2 равна 32 см^{-1} , значение этой величины для ГА варьируется от 152 до 269 см^{-1} (таблица 4.5), что указывает как на несколько-слойность, так и на высокий характер дефектности ГЛ в ГА.

Величина размеров кристаллитов в базисной плоскости ГЛ и границы зерен определяют многие свойства материала, например, проводимость, чем больше размер L_a , тем меньше сопротивление. Значения L_a рассчитанные по вышеприведенной формуле приведены в таблице 4.5 и составляют: для АОГ 17.5 нм, ГА-1 – 10.7 нм, ГА-2 – 11.8 нм, ГА-3 – 10.6 нм и ГА-4 – 14.5 нм. Можно видеть, что при восстановлении ОГ L_a уменьшается в ГА по

сравнению с АОГ, причем это уменьшение незначительно при гидротермальном восстановлении (ГА-4).

Выводы по главе 4

Исследована поверхность стеклоуглерода марки СУ-2500 до и после облучения ионами Ar^+ энергии 30 кэВ с флюенсом 10^{18} ион/см² в диапазоне температур от 60 до 400°C. Проведенный анализ изменения структуры и морфологии позволяют идентифицировать наноглобулярное состояние поверхностного слоя при температурах облучения 140 – 250°C наряду с аморфизированным состоянием при температурах, близких к комнатной, и нанокристаллическим состоянием при повышенных (более 250 °C) температурах. Отношение интенсивностей D- и G-пигов в КР-спектрах стеклоуглерода для $\lambda_D = 514$ нм зависит от температуры облучения немонотонным образом, достигая максимального значения в интервале температур 140-250°C. При $\lambda_D = 244$ нм как до, так и после облучения D-пик в КР-спектрах стеклоуглерода не наблюдается. Ионно-индуцированное подавление (до 30 раз) G-пика сильно зависит от температуры облучения, что может быть использовано для выявления ионно-индуцированных структурно-морфологических состояний в углеродных материалах.

С использованием спектроскопии КРС установлены изменения микроструктуры оболочки углеродного волокна на основе ПАН-волокна при термообработке и ионно-лучевой обработке. Найдено, что доля аморфной фазы при ионно-индуцированной рекристаллизации является минимальной при ионно-лучевом гофрировании. Уменьшение уровня радиационных нарушений при уменьшении энергии ионов или при увеличении угла падения ионов подавляет аморфизацию. Показано, что спектроскопия КРС является эффективным методом мониторинга и контроля процессов ионно-лучевой и термообработки при получении углеродного волокна.

Проведен комплексный анализ характерных температур тепловых эффектов и изменения массы образцов углеродных структур и их смесей в процессе нагрева в кислородосодержащей атмосфере совместно с изучением выделившихся газовых продуктов разложения, который позволил получить информацию об устойчивости исследуемых аллотропных форм углерода к температурному воздействию, сделать вывод об однородности их состава и о наличии структурных дефектов. Показано, что чем выше температура окисления углеродных материалов, тем более упорядоченную структуру они имеют (графитовое волокно, графит, качественные МУНТ (ShowaDenko)). У материалов с более низкой температурной стабильностью присутствуют структурные дефекты, о чем свидетельствует увеличение интенсивности G-полосы в спектрах КРС (МУНТ (NTP), аморфный углерод, наноалмазы). Полученные результаты СТА подтверждают и дополняют результаты спектроскопии КРС, сканирующей и просвечивающей микроскопии. Продемонстрирована возможность диагностики составных частей смесей из различных углеродных материалов. При проведении СТА различных по составу смесей углеродных структур, была установлена закономерность сдвига характеристических температур окисления материалов более устойчивых к температурному воздействию в низкотемпературную область. Данный эффект предположительно можно объяснить тем, что термически нестабильные материалы при горении образуют локальные очаги перегрева, что в свою очередь инициирует горение более устойчивых структур. По этой же причине УНТ с примесями аморфного углерода имеют размытые границы температуры окисления, сдвинутые в низкотемпературную область, а также широкий ДСК-пик, по сравнению с чистыми УНТ.

С помощью КРС исследованы композиционные материалы на основе графена и углеродных нанотрубок. Полученные результаты позволяют оценивать распределение по поверхности отдельных компонентов

полученных гибридных материалов и оценивать их структурное состояние. Графеновые 3D материалы ГМ1 и ГМ2, первый из которых получается при взрывной эксфолиации оксида графита, а второй – при взрывной эксфолиации графита, интеркалированного трифторидом хлора. Показано, что ГМ2 обладает более большими размерами графеновых кристаллитов, и меньшим количеством дефектов. Показано, что методом КРС можно оценивать дефектность в графеновых листах и количество слоев графена в малослойном графене. Продемонстрирована успешное использование композита графен-КМЦ в качестве насыщающегося поглотителя при работе в режиме пассивной синхронизации мод в эрбиевом волоконном лазере. При низкой концентрации графена в композите лазер может выдавать импульсы пикосекундной длительности; при высокой концентрации графена в композите, фемтосекундные импульсы.

Методом КРС исследован новый класс трехмерных углеродных пористых материалов- графеновых аэрогелей. Показаны возможности метода для оценки различных параметров (степени дефектности, слойности, наличия краевых дефектов) получаемых материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты работы состоят в следующем.

1. Методами измерения электрического сопротивления, оптической спектроскопии, атомно-силовой и растровой микроскопии, Резерфордского обратного рассеяния и дифракции быстрых отраженных электронов исследована поверхность синтетических алмазов после высокодозового (флуенс $\geq 10^{18}$ ион/см²) облучения ионами Ar⁺ и Ne⁺ при различных температурах облучения. Высокодозовое (флуенс $\geq 10^{18}$ ион/см²) облучение поверхности синтетических алмазов ионами Ar⁺ и Ne⁺ приводит к появлению на поверхности алмаза слоя нанометровой толщины с ионно-индуцированной проводимостью. Удельное сопротивление при увеличении температуры мишени от комнатной до 200°C уменьшается более, чем в 100 раз, достигая уровня сопротивления графитовых материалов. При температурах облучения $\leq 220^\circ\text{C}$ наблюдается полупроводниковый характер проводимости, а при более высоких температурах металлический характер проводимости. В интервале температур облучаемого алмаза от 200 до 500°C микроструктура поверхностного слоя соответствует поликристаллическому графиту. При $T_{обл} < 200^\circ\text{C}$ аморфному углероду, при $T_{обл} > 500^\circ\text{C}$ нанокристаллическому графиту.

Найдено, что ионно-индуцированная графитизация происходит при температурах облучаемого алмаза $> 200^\circ\text{C}$, что на $\sim 500^\circ\text{C}$ ниже, чем графитизация при отжиге аморфизированного слоя в алмазе, облученного при комнатной температуре.

Проведено компьютерное моделирование и расчеты профилей первичных радиационных нарушений в графитоподобных материалах при высоких флуенсах облучения ионами неона и аргона с энергией 20 и 30 кэВ. Показано, что при достаточно высоких флуенсах ионного облучения из-за распыления поверхности профили радиационных нарушений становятся стационарными с максимумом уровня радиационных нарушений на

поверхности порядка величины сотен единиц смещений на атом, и она тем больше, чем больше глубина дефектообразования.

2. Проведено исследование поверхности стеклогуглерода марки СУ-2500 при облучении ионами Ar^+ энергии 30 кэВ с флюенсом $\geq 10^{18}$ ион/см² в диапазоне температур от 60 до 350°C. Анализ КР-спектров облученного стеклогуглерода марки СУ-2500 показал наличие изменений его структуры и морфологии – идентифицировано наноглобулярное состояние поверхностного слоя при температурах облучения 140 – 250°C, аморфизированное состояние при температурах, близких к комнатной, и нанокристаллическое при повышенных температурах.

3. Проведено исследование поверхности углеродного волокна при ионном облучении и термообработке. Установлены изменения микроструктуры оболочки углеродного волокна при ионно-лучевой модификации и термообработке из-за протекания процессов аморфизации, рекристаллизации и гофрирования. Найдено, что доля аморфной фазы при ионно-индуцированной рекристаллизации является минимальной при ионно-лучевом гофрировании (травлении). Обнаружено уменьшение уровня радиационных нарушений при уменьшении энергии ионов или при увеличении угла падения ионов подавляет аморфизацию.

4. Методами КРС и СТА проведено изучение термической стабильности композиций углеродных материалов в процессе нагрева в кислородосодержащей атмосфере, которое позволило получить информацию об устойчивости исследуемых аллотропных форм углерода к температурному воздействию. Сделан вывод об однородности их состава и о наличии структурных дефектов в композициях углеродных материалов. Показана возможность определения индивидуальных компонентов в композициях углеродных материалов.

5. Получены гибридные углеродные наноматериалы. С использованием спектроскопии КРС показано, что дефектность в графеновых материалах

зависит от метода их получения. На основе фторированных графеновых листов, полученных из терморасширенного графита и карбоксиметилцеллюлозы изготовлен полимерный композиционный материал. Продемонстрировано использование композиционного полимерного материала графен-карбоксиметилцеллюлоза в качестве насыщающегося поглотителя при работе в режиме пассивной синхронизации мод в эрбиевом волоконном лазере.

6. Проведен сравнительный анализ структуры и свойств нового класса трехмерных (3D) углеродных пористых материалов – графеновых аэрогелей, полученных золь-гель методом путем восстановления суспензии оксида графена различными восстановителями. Найдено, что размеры кристаллитов графеновых листов в базисной плоскости аэрогелей зависят от типа восстановителя и составляют величину порядка единиц нанометров.

7. Результаты работы в части разработки методов анализа углеродных наноматериалов использованы в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», а в части разработки методов анализа углеродного волокна в АО «НИИ Графит», что подтверждено Актами использования, приведенном в Приложении к диссертации.

Благодарности.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору А.М. Борису (МАИ), к.ф.-м.н. С.К. Сигалаеву (Центр по применению нанотехнологий в космической энергетике и электроснабжении космических систем ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»), и к.ф.-м.н. А.С. Лобачу (ИПХФ РАН) за всестороннюю помощь и консультации, оказанные в процессе написания диссертационной работы.

Выражаю благодарность своим многочисленным соавторам, с которыми проводились исследования на разных этапах работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prins J.F. Ion-implanted structures and doped layers in diamond // Mater. Sci. Reports. 1992. Vol. 7, № 7. P. 275–364.
2. Kalish R. Doping diamond by ion-implantation // Semicond. Semimetals. 2003. Vol. 76. P. 145–181.
3. Olivero P., Rubanov S., Reichart P., et al. Characterization of three-dimensional microstructures in single-crystal diamond // Diam. Relat. Mater. 2006. Vol. 15, № 10. P. 1614–1621.
4. Fairchild B.A., Olivero P., Rubanov S., et al. Fabrication of Ultrathin Single-Crystal Diamond Membranes // Adv. Mater., 2008. Vol. 20, № 24. P. 4793–4798.
5. Popov V.P., Safronov L.N., Naumova O.V., Nikolaev D.V., Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N. Conductive layers in diamond formed by hydrogen ion implantation and annealing // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2012. Vol. 282. P. 100–107.
6. 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. Vol. 80, № 1. P. 677–690.
7. Prins J.F., Derry T.E. Radiation defects and their annealing behaviour in ion-implanted diamonds // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2000. Vol. 166. P. 364–373.
8. Тимофеев О., Чеченин Н. Комбинационное рассеяние УНТ, полученных различными методами // Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине, Москва 21-22 ноября 2011. М: НИИЯФ МГУ, 2011. С. 118–123.
9. Costa S., Borowiak-Palen E., Kruszynska M., Bachmatiuk A., Kalenczuk R.J. et al. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy // Mater Sci Pol. 2008. Vol. 26, № 2. P. 433–441.

10. Тихомиров С., Кимстач Т. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов // Аналитика. 2011. № 1. С. 28–32.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Осетров А.Ю., Зверева А.А. Углеродные наноматериалы и композиты на их основе // Вестник ТГУ. 2013. № 4. Р. 1220–1229.
12. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Ризаханов Р.Н., Сигалаев С.К. Влияние высокодозного ионного облучения на комбинационное рассеяние света стеклогуглеродом // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 3. С. 28–33.
13. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др. Высокодозовое ионно-лучевое модифицирование поверхности алмаза при повышенной температуре // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 4. С. 34–37.
14. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др. Графитизация поверхности алмаза при высокодозной ионной бомбардировке // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2016. Т 80, № 2. С. 175–180.
15. Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Пальянов Ю.Н., Шмыткова Е.А. Оптические и электрические свойства синтетического монокристалла алмаза при высокодозовом ионном облучении // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 6. С. 49–55.
16. Шульга Ю.М., Лобач А.С., Баскаков С.А., Спицына Н.Г., Мартыненко В.М., Рыжков А.В., Соколов В.Б., Маслаков К.И., Дементьев А.П., Елецкий А.В., Казаков В.А., Сигалаев С.К., Ризаханов Р.Н., Шульга Н.Ю. Сравнительное исследование графеновых материалов, образующихся при термической эксфолиации оксида графита и

- графита, интеркалированного трифторидом хлора // Химия высоких энергий. 2013, Т. 47, С. 481-489.
17. 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. Inst. Methods Phys. Res. B. 2017. Vol. 406. P. 676–679.
 18. Anikin V.A., Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Palyanov Yu.N., Popov V.P., Shmytkova E.A., Sigalaeв S.K. Diamond single crystal surface modification under high-fluence ion irradiation // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 747. №12025. P. 1-5.
 19. Баскаков С.А. Лобач А.С., Васильев С.Г., Казаков В.А. Особенности высокотемпературной карбонизации гуминовых кислот и композита гуминовых кислот с оксидом графена // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50, № 1. С. 46–53.
 20. Chengbo Mou, Raz Arif, Anatoly S. Lobach, Dmitry V. Khudyakov, Nataliya G. Spitsina, Valery A. Kazakov, Sergei Turitsyn and Aleksey Rozhin. Poor fluorinated graphene sheets carboxymethylcellulose polymer composite mode locker for erbium doped fiber laser // Applied Physics Letters, 2015. V. 106. №061106. P.1-6.
 21. Хабибулина И.А., Ситников Н.Н., Казаков В.А. Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59, № 8. С. 34–39.
 22. Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Богомолова Л.Д., Борисов А.М., Казаков В.А., Красильникова Н.А., Машкова Е.С., Семенова Н.Л., Черненко Д.Н., Черненко Н.М. Применение спектроскопических методов для изучения процессов карбонизации и графитации при получении углеродного волокна // Вопросы атомной науки и техники.

- Сер. Техническая физика и автоматизация. 2015. Т. 71. С. 129–136.
23. Лобач А. С., Казаков В. А., Спицына Н. Г., Баскаков С. А., Дремова Н. Н., Шульга Ю.М. Сравнительное исследование графеновых аэрогелей, синтезированных золь-гель методом посредством восстановления суспензии оксида графена // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 284–291.
 24. Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Дрёмов В.В., Самарин С.И., Покровский А.С., Харьков Д.В. Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск, 2013. 193 с.
 25. Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М: Мир, 1965. 256 с.
 26. Краткая химическая энциклопедия. т. 5 // Краткая химическая энциклопедия. В 5-ти томах / ред. Кнунянц И.Л. Москва: Советская энциклопедия, 1967. 591 с.
 27. Karfunkel H.R., Dressler T. New hypothetical carbon allotropes of remarkable stability estimated by MNDO solid-state SCF computations // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1992. Vol. 114, № 7. P. 2285–2288.
 28. Н.А. Трофимов. Технологии на основе нанотрубок: промышленное применение и рынок продукции // Наука за рубежом. 2012. № 11. С. 5.
 29. Соседов В.П., Чалых Е.Ф. Графитация углеродистых материалов // М.: Металлургия. 1987. 256 с.
 30. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: “Металлургия”. 1972. 256 с.
 31. Лихолобов В.А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 35–42.
 32. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы // М.: Химия, 1972. 136 с.

33. Чеканова В.Д., Фиалков А.С. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение // Успехи химии. 1971. Т. 40, № 5. С. 777–805.
34. Виргильев Ю.С., Лебедев И.Г. Поведение стеклоуглерода при нейтронном облучении // Неорганические материалы. 2002. Т. 38, № 7. С. 810.
35. Вихарев А.Л., Лучинин В.В. CVD алмаз - материал для нового поколения электронных приборов. Дыращивание, характеристики и некоторые применения // Электроника и микроэлектроника СВЧ. 2015. Т. 1, № 1. С. 29–33.
36. Ральченко В., Конов В. CVD-алмазы: применение в электронике // Электроника: наука, технология, бизнес. 2007. № 4. С. 58–68.
37. Kiselev N.A., Hutchison J.L., Roddatis V.V., Stepanova A. N., Aksenova L. L., Rakova E. V., Mashkova E. S., Molchanov V. A., Civargizov E. I. TEM and HREM of diamond crystals grown on Si tips: structure and results of ion-beam treatment // Micron. 2005. Vol. 36. P. 81–88.
38. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 243. P. 49–54.
39. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. Academic Press, 1996. 965 p.
40. Bernier P., Journet C., Maser W.K., Loiseau M. Lamy de la Chapelle, Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J. E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique // Nature. 1997. Vol. 388, № 6644. P. 756–758.
41. Thess A., Lee R., Nikolaev P. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes // Science. 1996. Vol. 273, № 5274.
42. Rao A.M., Richter E., Bandow S., et al. Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes // Science. 1997. Vol. 275, № 5297.

43. Cui L.-J., Geng H.-Z., Wang W.-Y., Chen L.-T., Gao J. Functionalization of multi-wall carbon nanotubes to reduce the coefficient of the friction and improve the wear resistance of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites // *Carbon*. 2013. Vol. 54. P. 277–282.
44. Mierczynska A., Mayne-L’Hermite M., Boiteux G, Jeszka J.K. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method // *J. Appl. Polym.* 2007. Vol. 105, № 1. P. 158–168.
45. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. Two-dimensional atomic crystals // *PNAS*. Vol. 102. №30. P. 10451–10453.
46. Ponomarenko L.A. et al. Effect of a high- κ environment on charge carrier mobility in graphene // *Phys. Rev. Lett.* APS, 2009. Vol. 102, № 20. P. 206603.
47. Елецкий А.В., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А. Графен в солнечной энергетике// *Российские нанотехнологии*. 2014. Т. 10. №3–4. С. 16-25.
48. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V. Volkovich Y.M., Shulga N.Y., Skryleva E.A., Parkhomenko Y.N., Belay K.G., Gutsev G.L., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E., Kovalev I.D. Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 279. P. 722–730.
49. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A., Shulga N.Y., Belay K.G., Gutsev G.L. Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors // *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 245. С. 33-36.
50. Keller U. Recent developments in compact ultrafast lasers // *Nature*. 2003. Vol. 424, № 6950. P. 831–838.
51. Haus H.A. Mode-locking of lasers // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2000. Vol. 6, № 6. P. 1173–1185.
52. Hasan T., Sun Z., Wang F. et al. Nanotube-Polymer Composites for

- Ultrafast Photonics // *Adv. Mater.*, 2009. Vol. 21, № 38-39. P. 3874–3899.
53. Mou C., Arif R., Lobach A., et al. Erbium Doped Fiber Laser Mode Locked by Graphene in Carboxymethylcellulose Polymer Composite // *Opt. Fiber Commun. Conf.* 2014. № 3. P. Th2A.28.
 54. Fermann M.E., Galvanauskas A., Sucha G., Harter D. Fiber-lasers for ultrafast optics // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 1997. Vol. 65, № 2. P. 259–275.
 55. Zhang H., Bao Q., Tang D., Zhao L., Loh K. Large energy soliton erbium-doped fiber laser with a graphene-polymer composite mode locker // *Appl. Phys. Lett.*, 2009. Vol. 95, № 14. P. 141103.
 56. Meng Y.C., Zhang S.M., Li X.L. et al. Passive harmonically mode-locked fiber laser with low pumping power based on a graphene saturable absorber // *Laser Phys. Lett.* 2012. Vol. 9, № 7. P. 537–541.
 57. Martinez A., Fuse K., Xu B., Yamashita S. Optical deposition of graphene and carbon nanotubes in a fiber ferrule for passive mode-locked lasing // *Opt. Express.* 2010. Vol. 18, № 22. P. 23054.
 58. Popa D., Sun Z., Torrisi F., Hasan T., Wang F., Ferrari A.C. Sub 200 fs pulse generation from a graphene mode-locked fiber laser // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics AIP, 2010. Vol. 97, № 20. P. 203106.
 59. Khudyakov D.V., Borodkin A.A., Lobach A.S., Ryzhkov A.V., Vartapetov S.K. Saturable absorption of film composites with single-walled carbon nanotubes and graphene // *Appl. Opt.* 2013. Vol. 52, № 2. P. 150.
 60. Arrebola J.C., Caballero A., Hernán L., Morales J. Graphitized Carbons of Variable Morphology and Crystallinity: A Comparative Study of Their Performance in Lithium Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156, № 12. P. A986.
 61. Cho H.G., Kim Y.J., Sung Y.-E., Park C.R. The enhanced anodic performance of highly crimped and crystalline nanofibrillar carbon in lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 53, № 2. P. 944–950.

62. Ji L., Zhang X. Generation of activated carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile-zinc chloride composites for use as anodes in lithium-ion batteries // *Electrochemistry Communications*. 2009. Vol. 11, № 3. 684-687 p.
63. Черезова Л.А. Ионно-лучевые методы в оптической технологии. СПб: СПб ГУ ИТМО, 2007. 151 с.
64. Mashkova E.S., Molchanov V.A. Medium-energy ion reflection from solids. North-Holland, 1985. 444 p.
65. Eversole W.. US Patent No 3030188, filed July 23. 1958.
66. 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: НИЦ ХФТИ, ИПЦ «Контраст», 2002. С. 122–147.
67. Vavilov V.S., Krasnopevtsev V.V., Milyutin Y.V., Gorodetsky A.E., Zakharov A.P. On Structural Transitions in Ion-Implanted Diamond // *Radiat. Eff.* 1974. Vol. 22. P. 141.
68. Kalish R., Bernsteins T., Shapiro B., Talmi A. A percolation theory approach to the implantation induced diamond to amorphous-carbon transition // *Radiat. Eff.* 1980. Vol. 52, № 3–4. P. 153–168.
69. Uzan-Saguay C., Cytermann C., Brener R., Richter V., Shaanan M., Kalish R. Damage threshold for ion-beam induced graphitization of diamond // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67, № 1995. P. 1194.
70. Хмельницкий Р. Радиационное повреждение и графитизация алмаза при ионной имплантации: Дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07. Москва, 2008. 97 с.
71. Breuer S.J., Briddon P.R. *Ab initio* investigation of the native defects in diamond and self-diffusion // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 51, № 11. P. 6984–

- 6994.
72. Braunstein G., Kalish R. Channelling analysis of high temperature ion-implanted diamond // Nucl. Instruments Methods. 1981. Vol. 182. P. 691–697.
 73. Newton M. E., Campbell B. A., Twitchen D. J., Baker J. M., и Anthony T. R. Recombination-enhanced diffusion of self-interstitial atoms and vacancy-interstitial recombination in diamond // Diam. Relat. Mater. 2002. Vol. 11, № 3–6. P. 618–622.
 74. 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. Vol. 308. P. 573–576.
 75. 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. Vol. 8, № 8–9. P. 1631–1634.
 76. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А., Гиппиус А.А., Заведеев Е.В., Власов И.И. Радиационное повреждение в алмазах при имплантации гелия // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, № 9. С. 1585–1589.
 77. Khomich A.V., Kovalev V.I., Zavedeev E. V., Khmelnskiy R.A., Gippius A.A. Spectroscopic ellipsometry study of buried graphitized layers in the ion-implanted diamond // Vacuum. 2005. Vol. 78, № 2–4. P. 583–587.
 78. Susumu S., Hiroshi W., Katsuo T., Yoshimiti A., Masaya I. Electrical conductivity and Raman spectra of C⁺-ion implanted diamond depending on the target temperature // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1991. Vol. 59–60. P. 1391–1394.
 79. Baskin E., Reznik A., Saada D., Adler J., Kalish R. Model for the defect-related electrical conductivity in ion-damaged diamond // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64, № 22. P. 224110.

80. Reznik A., Richter V., Kalish R. The rearrangement of broken bonds in damaged diamond: Graphitization versus annealing back to diamond // *Diam. Relat. Mater.* 1998. Vol. 7, № 2. P. 317–321.
81. Praver S., Kalish R. Ion-beam-induced transformation of diamond // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 1995. Vol. 51, № 22. P. 15711–15722.
82. Prins J.F. Graphitization and related variable-range-hopping conduction in ion-implanted diamond // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2001. Vol. 34. P. 2089–2096.
83. Kalish R., Reznik A., Nugent K.W., Praver S. The nature of damage in ion-implanted and annealed diamond // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 1999. Vol. 148, № 1. P. 626–633.
84. Prins J.F. C⁺-damaged diamond: electrical measurements after rapid thermal annealing to 500 °C // *Diam. Relat. Mater.* 2001. Vol. 10. P. 463–468.
85. Withrow S.P., Hunn J.D., White C.W. Raman scattering from MeV-ion implanted diamond // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 1995. Vol. 52, № 11. P. 8106–8111.
86. Orwa J.O., Nugent K.W., Jamieson D.N., Praver S. Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2000. Vol. 62, № 9. P. 5461–5472.
87. Philipp P., Bischoff L., Treske U. et al. The origin of conductivity in ion-irradiated diamond-like carbon – Phase transformation and atomic ordering // *Carbon N. Y.* 2014. Vol. 80. P. 677–690.
88. 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. Vol. 12, № 3/4. P. 226.
89. Popov V.P., Safronov L.N., Naumova O.V., Nikolaev D.V., Palyvanov Y.N., Kupriyanov I.N. Diamond – Graphite Heterostructures Formed by

- Nitrogen and Hydrogen Implantation and Annealing // Adv. Mater. Res. Trans Tech Publications, 2011. Vol. 276. P. 27–33.
90. 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. Vol. 75, № 2. P. 127–132.
 91. Lagomarsino S., Bellini M., Corsi C. et al. Three-dimensional diamond detectors: Charge collection efficiency of graphitic electrodes // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103, № 233507. P. 1-4.
 92. Клоков А.Ю., Шарков А.И., Галкина Т.И., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А., Гиппиус А.А. Болومترический приемник , встроенный в объем алмаза // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27, № 14. С. 21–24.
 93. Галкина Т.И., Шарков А.И., Клоков А.Ю. Бонч-Осмоловский М.М., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А., Гиппиус А.А. Заглубленный имплантированный слой в алмазе как источник баллистических фононов // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 64, № 4. С. 270–272.
 94. Галкина Т.И., Клоков А.Ю., Шарков А.И., Гиппиус А.А., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А. Патент РФ 2341782 «Алмазный детектор». 2003. Р. РФ 2341782.
 95. Попов В.П., Сафронов Л.Н., Наумова О.В., Володин В.А., Куприянов И.Н., Пальянов Ю.Н. Формирование проводящих слоев в алмазе путем имплантации ионов водорода и последующей термообработки при низком или высоком давлении // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76, № 5. С. 647–652.
 96. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. Модификация структуры и эмиссионные свойства углеродных материалов при высокодозном ионном облучении // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 1. С. 58–74.
 97. Andrianova N.N., Avilkina V.S., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S. The study of graphite disordering using the temperature dependence of ion-

- induced electron emission // *Vacuum*. 2012. Vol. 86, № 10. P. 1630–1633.
98. Andrianova N.N., Borisov A.M., Borisov V.V. et al. Effect of ion bombardment on the field emission of graphite materials // *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech*. 2013. Vol. 7, № 2. P. 299–302.
99. Виргильев Ю.С. Графиты для реакторостроения. ФГУП «НИИ Графит» г. Москва, 2011. 89 с.
100. Borisov A.M., Mashkova E.S. Ion beam-induced electron emission from carbon-based materials // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2007. Vol. 258, № 1. P. 109–115.
101. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Немов А.С., Питиримова Е.А., Тимофеев М.А. Закономерности ионно-электронной эмиссии одномерного углерод-углеродного композиционного материала // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед.* 2008. № 5. С.59-63.
102. Eder D. Carbon Nanotube - Inorganic Hybrids // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 1348–1385.
103. Vilatela J.J., Eder D. Nanocarbon Composites and Hybrids in Sustainability: A Review // *ChemSusChem*. 2012. Vol. 5, № 3. P. 456–478.
104. Shearer C.J., Cherevan A., Eder D. Application and future challenges of functional nanocarbon hybrids // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26, № 15. P. 2295–2318.
105. Кардона М., Пинзак А., Е. Бурштейн. Рассеяние света в твердых телах / ред. Кардона. Москва: Мир, 1979. 392 с.
106. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp² углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. 1, № 1. С. 83.

107. May P.W., Ashfold M.N.R., Mankelevich Y.A. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size // *Journal of applied physics*. 2007. Vol. 101. P. 053115.
108. Ramamurti R., Shanov V., Singh R.N., Mamedov S., Boolchand P. Raman spectroscopy study of the influence of processing conditions on the structure of polycrystalline diamond films // *J. Vac. Sci. Technol.* 2006. Vol. 24, № 2. P. 179–189.
109. Ager J.W., Veirs D.K., Rosenblatt G.M. Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 1991. Vol. 43, № 8. P. 6491–6499.
110. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 35, № 3. P. 1126–1130.
111. Larouche N., Stansfield B.L. Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra // *Carbon* N. Y. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 48, № 3. P. 620–629.
112. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61, № 20. P. 95–107.
113. Tabbal M., Christidis T., Isber S. et al. Correlation between the sp²-phase nanostructure and the physical properties of unhydrogenated carbon nitride // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98, № 4. P. 44310.
114. Shumilova T.G., Tkachev S.N., Isaenko S.I., Shevchuk S.S., Rappenglück M. A., Kazakov V.A. A “diamond-like star” in the lab. Diamond-like glass // *Carbon*. 2016. Vol. 100. P. 703–709.
115. Кротова М.Д., Плесков Ю.В., Хомич А.А., Ральченко В.Г., Совык Д.Н., Казаков В.А. Полупроводниковые свойства электродов из нанокристаллического алмаза // *Электрохимия*. 2014. Vol. 50, № 2. P. 115–121.

116. Д.Н. Совык, В.Г. Ральченко, Д.А. Курдюков, С.А. Грудинкин, В.А. Казаков, С.С. Савин, В.Г. Голубев, В.С. Седов. Алмазные фотонные кристаллы со структурой опала: синтез, оптические свойства и строение // *Естественные и математические науки в современном мире*. 2013. №12. С. 113-123.
117. Praver S., Nemanich R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. // *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 2004. Vol. 362, № 1824. P. 2537–2565.
118. Vlasov I.I., Ralchenko V.G., Obraztsova E.D., Smolin A.A., Konov V.I. Stress mapping of chemical-vapor-deposited diamond film surface by micro-Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71, № 13. P. 1789–1791.
119. Pal K.S., Mallik A.K., Dandapat N. et al. Microscopic properties of MPCVD diamond coatings studied by micro-Raman and micro-photoluminescence spectroscopy // *Bull. Mater. Sci.* 2015. Vol. 38, № 2. P. 537–549.
120. Khmel'nitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A. et al. Damage accumulation in diamond during ion implantation // *J. Mater. Res.* 2015. Vol. 30, № 9. P. 1583–1592.
121. Высотина Е.А., Казаков В.А., Полянский М.Н., Савушкина С.В., Сигалаев С.К. Исследование антифрикционных алмазоподобных покрытий, полученных методом вакуумно-плазменного напыления // *Материалы 14-й Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия»*, 29-30 ноября 2016 г. М.: Пробел-2000, 2016. С. 344.
122. Lai P.F., Praver S., Bursill L.A. Recovery of diamond after irradiation at high energy and annealing // *Diam. Relat. Mater.* 2001. Vol. 10, № 1. P. 82–86.
123. Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L. Raman spectroscopy of carbon

- materials: structural basis of observed spectra // Chem. Mater. American Chemical Society, 1990. Vol. 2, № 5. P. 557–563.
124. Ando Tsuneya, Kanda Akinobu, Katsunori Wakabayashi, Akihito Konishi, Takashi Kubo, Toshiaki Enoki. Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene. 2014. 468 p.
125. Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes // Adv. Phys. 2011. Vol. 60, № 3. P. 413–550.
126. Rouzaud J.N., Oberlin A., Beny-Bassez C. Carbon films: Structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy) // Thin Solid Films. 1983. Vol. 105, № 1. P. 75–96.
127. Сморгонская Э.А., Звонарева Т.К., Иванова Е.И., Новак И.И., Иванов-Омский В.И.. Однофононные рамановские спектры углерода в композитных пленках, полученных модифицированием аморфного гидрированного углерода медью и кобальтом // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, № 9. С. 1579.
128. Yang Z.-P., Ci L., Bur J.A, et al. Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array. // Nano Lett. 2008. Vol. 8, № 2. P. 446–451.
129. Bhushan B., Kellock A.J., Cho N.-H., Ager J. W. Characterization of chemical bonding and physical characteristics of diamond-like amorphous carbon and diamond films // J. Mater. Res. 1992. Vol. 7, № 2. P. 404–410.
130. Marchon B., Jing Gui, Grannen K., Rauch G.C., Ager J.W., Silva S.R.P., Robertson J. Photoluminescence and Raman spectroscopy in hydrogenated carbon films // IEEE Trans. Magn. 1997. Vol. 33, № 5. P. 3148–3150.
131. Yoshikawa M., Katagiri G., Ishida H., Ishitani A., Akamatsu T. Resonant Raman scattering of diamondlike amorphous carbon films // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 52, № 19. P. 1639–1641.
132. Adar F., Noether H. Raman microprobe characterization of polymeric

- fibers: Orientation, crystallinity, and skin-core effects. // *Microbeam Anal.* 1983. Vol. 18th. P. 269–273.
133. Park Y. S., Moon H. S., Huh M., Kim B.-J., Kuk Y. S., Kang S. J., Lee S. Hee, An K. H.. Synthesis of aligned and length-controlled carbon nanotubes by chemical vapor deposition // *Carbon Lett.* 2013. Vol. 14, № 2. P. 99–104.
 134. Trigueiro J.P.C., Silva G.G., Lavall R.L. et al. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007. Vol. 7, № 10. P. 3477–3486.
 135. DiLeo R.A., Landi B.J., Raffaele R.P. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101, № 6. P. 64307.
 136. Choi Y.C., Min K.-I., Jeong M.S. Novel method of evaluating the purity of multiwall carbon nanotubes using raman spectroscopy // *J. Nanomater.* 2013. Vol. 2013. P. 2.
 137. Fantini C. et al. Micro-Raman investigation of aligned single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63, № 16. P. 161405.
 138. Pimenta M.A., Jorio A., Brown S. et al. Diameter dependence of the Raman D -band in isolated single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64, № 4. P. 41401.
 139. Машкова Е.С., Молчанов В.А. Рассеяние ионов средних энергий поверхностями твердых тел. Москва: Атомиздат, 1980. 255 с.
 140. Борисов А.М., Андрианова Н.Н., Виргильев Ю.С. и др. Влияние плотности потока на температурные зависимости ионно-электронной эмиссии углеродных материалов // *Известия Российской академии наук. Серия физическая.* 2008. Т. 72, № 7. С. 943–946.
 141. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. Москва: В. Школа, 1990. 207 р.
 142. Бирзак Й.П. Машинное моделирование распыления // *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: Сб.*

- статей 1986 – 1987гг.: Пер. с англ./ Сост. Е.С.Машкова. М.: Мир, 1989. 349 с.
143. Ehrhart P., Schilling W., Ullmaier H. Radiation damage in crystals // *Encycl. Appl. Phys.* 1996. Vol. 15. P. 429–457.
 144. Экштайн В. Компьютерное моделирование взаимодействия ионов с твердым телом. М.: Мир, 1995. 319 С.
 145. Lindhard J., Nielsen V., Scharff M. Approximation method in classical scattering by screened Coulomb field // *Dan. Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd.* 1968. Vol. 36, № 10. P. 1–32.
 146. Sigmund P. On the number of atoms displaced by implanted ions or energetic recoil atoms // *Appl. Phys. Lett.* 1969. Vol. 14. P. 114–117.
 147. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Y.S. Ion-induced Modification of Glassy Carbon Structure and Morphology // *Nucl.Instrum.Methods in Phys.Res.* 2013. Vol. 315. P. 240–243.
 148. Optical diagram of JY T64000 monochromator in a triple additive and subtractive mode [Electronic resource] // Center for Solid State Physics and New Materials Institute of Physics, Pregrevica 118, 11080 Belgrade, Serbia. 2017. URL: http://www.solid.ipb.ac.rs/facilities/lab_uraman/index.htm.
 149. Спектрофотометр-флуориметр СФФ-2 ФЛЮОРАН. Госреестр № 51314-12 [Electronic resource]. 2017. URL: <http://www.vniiofi.ru/depart/r3/sff2-fluoran.html>.
 150. Клечковская В.В., Ракова Е.В., Тихонова А.А., Толстихина А.Л. Электронография как метод исследования поверхностных слоев и тонких пленок // *Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. Т.3.* М.: ВИНТИ, 1990. С. 98–155.
 151. Arepalli S, Nikolaev P, Gorelik O, et al. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality // *Carbon* 2004. Vol. 42, № 8. P. 1783–1791.
 152. Arepalli S., Nikolaev P., Gorelik O. Thermogravimetric Analysis of Single-

- Wall Carbon Nanotubes // 16 NASA Tech Briefs. Lyndon B. Johnson Space Center, Houston, Texas. 2010. MSC-23507-1. P. 16.
153. Оптосистемы. Схема процесса осаждения алмазной плёнки из газовой фазы [Electronic resource]. 2017. URL: http://www.optosystems.ru/ru/indications_clip_image002-2/.
154. Rubanov S., Suvorova A., Popov V.P., Kalinin A.A., Pal'yanov Y.N. Fabrication of graphitic layers in diamond using FIB implantation and high pressure high temperature annealing // *Diam. Relat. Mater.* 2016. Vol. 63. P. 143–147.
155. Островский В.С. Основы материаловедения искусственных графитов. М.: Metallurgizdat, 2011. 112 с.
156. Фиалков А. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект пресс, 1997. 718 с.
157. Borisov A.M., Virgil Y.S., Mashkova E.S. Structure Modification and Emission Properties of Carbon-based Materials under High-Dose Irradiation // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 2008. Vol. 2, № 1. P. 52–67.
158. Dobrinets I.A., Vins V.G., Zaitsev A.M. HPHT-treated diamonds. Springer, 2013.
159. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 2002. T. 37, № 4–6. С. 129–281.
160. Нагорный В.Г., Котосонов А.С. О.Б.С. и др. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. / ред. Соседов В.П. М.: Metallurgiya, 1975. 336 с.
161. 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 // *Известия РАН. Серия физическая.* 2012. Т. 76. №5. С.586-588.

162. Аникин В.А., Борисов А.М., Морковкин А.И., Казаков В.А., Кудрин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Питиримова Е.А. Воздействие высокодозного ионного облучения на структуру и электрические свойства поликристаллического алмаза // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2017. Труды 23 Межд. конф. Москва, Россия, 21-25 августа 2017 г. Изд-во. НИЯУ МИФИ, 2017. Т. 2. С.185-187.
163. Platonov P.A., Novobratskaya I.F., Tumanov Y.P., Karpukhin V.I., Alekseyev S.I. Effect of neutron irradiation on the dimensional stability of graphite pre-treated at different temperatures // Radiat. Eff. Taylor & Francis Group, 1981. Vol. 54, № 1–2. P. 91–97.
164. Khmelnsky R.A., Gippius A.A. Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure // Phase Transitions. Taylor & Francis, 2014. Vol. 87, № 2. P. 175–192.
165. Kuznetsov V. L., Butenko Y. V., Chuvilin A. L., Romanenko A. I., Okotrub A.V. Electrical resistivity of graphitized ultra-disperse diamond and onion-like carbon // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 336, № 5,6. P. 397–404.
166. Andrianova N.N., Avilkina V.S., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S. The study of graphite disordering using the temperature dependence of ion-induced electron emission // Vacuum 86 (Contents. 2012. Vol. 86. P. 1630–1633.
167. Sato S., Watanabe H., Takahashi K, Iwaki M. // Rad. Eff. Defects Solids. 1992. Vol. 134. P. 43.
168. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Metallurgy, 1990. 216
169. Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Овчинников М.А. Закономерности ионно-стимулированной термической графитизации алмаза / Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2017. Труды 23 Межд. конф. Москва, Россия, 21-25 августа 2017 г. Изд-во. НИЯУ МИФИ, 2017. Т. 2. С.145-148.

170. Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al. Graphitization of a diamond surface upon high-dose ion bombardment // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. Allerton Press, 2016. Vol. 80, № 2. P. 156–160.
171. Sato S., Iwaki M. Target temperature dependence of sheet resistivity and structure of Ar-implanted diamonds // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B-beam Interact. With Mater. Atoms - Nucl Instrum Meth Phys Res B. 1988. Vol. 32. P. 145–149.
172. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2000. Vol. 61, № 20. P. 14095–14107.
173. Davis N.F., Mott E.A. Electronic Processes in Noncrystalline Solids. Clarendon: Oxford, 1979.
174. Динс Д., Винйард Д. Радиационные эффекты в твердых телах. Пер. с англ. М.: Мир, 1960. 243 с.
175. Eck J., Balat-Pichelin M. Study of carbon erosion under ion bombardment at high temperature: Application to the thermal protection system of Solar Probe // Vacuum. 2010. Vol. 85. P. 380–389.
176. Carter G. The physics and applications of ion beam erosion // J. Phys. D. Appl. Phys. 2001. Vol. 34, № 3. P. R1–R22.
177. Chan W.L., Chason E. Making waves: Kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101, № 12. P. 121301.
178. ASTM/E521-89: Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged- Particle Irradiation. 1989. 167 p.
179. Avilkina V.S., Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S. Energy and temperature dependences of ion-induced electron emission from polycrystalline graphite // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2011. Vol. 269, № 9. P. 995–998.
180. Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Борисов А.М., Машкова Е.С.,

- Черненко Д.Н., Черненко Н.М. Исследование радиационной стойкости углеродного волокна на основе вискозы в углерод-углеродных и углерод-керамических композитах // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 3. С. 15–19.
181. Baranov A.V., Bekhterev A.N., Bobovich Y.S., Petrov V.I. Interpretation of certain characteristics in Raman spectra of graphite and glassy carbon // Opt. Spektrosk. 1987. Vol. 62. P. 1036.
182. Niwase K. Raman spectroscopy for quantitative analysis of point defects and defect clusters in irradiated graphite // Int. J. Spectrosc. 2012. Vol. 2012.
183. McCulloch D.G., Prawer S., Hoffman A. Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50, № 9. P. 5905–5917.
184. Odutemowo O., Malherbe J.B., Langa D.F. Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2013 // Труды 21 Межд. конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью». М.: МИФИ. 2013. Т. 2. С. 170.
185. Avilkina V.S., Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S. Energy and temperature dependences of ion-induced electron emission from polycrystalline graphite // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2011. Vol. 269, №9. P. 995-998/
186. Борисов А.М., Машкова Е.С. Физические основы ионно-лучевых технологий. I. Ионно-электронная эмиссия: учебное пособие. М.: Университетская книга, 2011. 142 с.
187. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Казаков В.А., Овчинников М.А., Савушкина С.В. Изменение структуры и морфологии поверхности углеродного волокна при распылении ионами инертных газов // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2017. Труды 23 Межд. конф. Москва, Россия, 21-25 августа 2017 г. Изд-во. НИЯУ МИФИ, 2017. Т.1. С.70-72.

188. Sato K., Saito R., Oyama Y. et al. D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 427, № 1. P. 117–121.
189. Kong K., Deng L., Kinloch I., Young R.J., Eichhorn S.J. Production of carbon fibres from a pyrolysed and graphitised liquid crystalline cellulose fibre precursor // J. Mater. Sci. 2012. Vol. 47. P. 5402–5410.
190. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond--like carbon, and nanodiamond // Philos. Trans. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci. The Royal Society, 2004. Vol. 362, № 1824. P. 2477–2512.
191. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Петров Д.В. Ионно лучевая эрозия углеродных волокон композитов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 6. С. 6–11.
192. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Немов А.С. Влияние ионно-индуцированной топографии поверхности на ионно-электронную эмиссию и распыление поликристаллической меди // Прикладная физика. 2006. № 4. С. 89–91.
193. International Organization for Standardization. TC 229 – Nanotechnologies. Standards and projects under the direct responsibility of TC 229 Secretariat.
194. Arepalli S., Freiman S.W., Hooker S.A., Migler K.D. Measurement issues in single-wall carbon nanotubes // NIST SP--960.19. 2008.
195. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7, № 4. С. 351–373.
196. Егоров А.В. Просвечивающая электронная микроскопия в комплексном исследовании наноструктурированных углеродных материалов. Дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04. М.: МГУ. 2014. 195 с.
197. De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Vaughman R.H., Hart A.J. Carbon

- nanotubes: present and future commercial applications // *Science* (80-.). American Association for the Advancement of Science, 2013. Vol. 339, № 6119. P. 535–539.
198. Lobach A.S., Spitsina N.G., Terekhov S.V., Obraztsova E.D. Comparative analysis of various methods of purification of single-walled carbon nanotubes // *Phys. Solid State*. 2002. Vol. 44, № 3. P. 475–477.
199. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide. 1958. Vol. 80, № 6. P. 1339–1339.
200. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Canc L.G. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys.Chem. Chem.Phys.* 2007. № 9. P. 1276–1291.
201. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Commun.* 2007. Vol. 143. P. 47–57.
202. Eckmann A., Felten A., Mishchenko A., Britnell L., Krupke R., Novoselov K.S., Casiraghi C. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12, № 8. P. 3925–3930.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
по средствам выведения
— начальник отделения 2

ФНЦ ФГУП «Центр Келдыша»

В.В. Миронов

" 14 " июня 2017 г.



Акт

об использовании результатов диссертационной работы
Казакова Валерия Алексеевича на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Настоящий акт составлен в том, что выводы и рекомендации диссертационной работы В.А. Казакова в части разработки методов анализа углеродных наноматериалов методом комбинационного рассеяния света, использованы в отделе 30 при выполнении СЧ НИР «Магистраль» (Нано) в 2013 – 2016 гг.

Начальник отдела 30

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Rizakhanov".

Р.Н. Ризаханов

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Директора

по инновационному развитию и ФЦП

АО «НИИГрафит»

П.Г. Елизаров

2017 г.



Акт

об использовании результатов диссертационной работы
Казакова Валерия Алексеевича на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Настоящий акт составлен в том, что выводы и рекомендации диссертационной работы В.А. Казакова в части разработки методов анализа углеродного волокна, использованы в отделе разработки углеродных тканей и УККМ при выполнении НИР «Исследование радиационной стойкости образцов преформы и углеродкерамического композита и исследование процессов карбонизации, графитации ГЦ-волокна методом ЭПР и спектроскопии КРС в обеспечение разработки, корректировки и уточнения отдельных разделов технологических регламентов и комплектов РКД на опытные образцы оборудования.

Научный руководитель
АО «НИИГрафит», д.т.н.

Н.Ю. Бейлина

Начальник отдела
РУТиУККМ, д.т.н.

Н.М. Черненко