

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2018 г.

Работа выполнена на кафедре «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: – доктор физико-математических наук, профессор

**Борисов Анатолий Михайлович**

Официальные оппоненты: – **Овчинников Виктор Васильевич**, доктор технических наук, профессор, АО "Российская самолетостроительная корпорация "МиГ", начальник лаборатории сварочных процессов

– **Залавутдинов Ринад Харисович**, кандидат физико-математических наук, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», заместитель директора института по научной работе

Ведущая организация: – ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Защита диссертации состоится 28 июня 2018 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, 3. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvorcovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте [https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT\\_ID=90656](https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT_ID=90656).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, д.т.н .



С.В. Скворцова

## **I. Общая характеристика работы**

### **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 таких материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, что требует совершенствования методов их синтеза и модифицирования. 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 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. При этом часто ионное облучение алмаза сопровождается ионно-индуцированной графитизацией алмаза, приводящей к образованию проводящего поверхностного слоя, электрическое сопротивление которого изменяется на несколько порядков величины в зависимости от флуенса и температуры облучения. Актуальными являются исследования с высокодозовым (более  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) ионным облучением, позволяющим получать ультратонкие слои алмаза, создавать микроструктуры для оптоэлектронных приборов, формировать в алмазе заглубленные аморфные слои толщиной в несколько нанометров, создавать структуры алмаз-графит и автоэмиссионные приборы. 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. 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 метода 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 их модифицирования и свойств получаемых структур, обеспечивать их стабильность и воспроизводимость.

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 по исследованию углеродных материалов методом КРС могут использоваться на производстве для выявления брака, улучшения существующих методик синтеза и модифицирования углеродных структур. 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.

#### **Цель и задачи диссертационной работы:**

Цель работы – исследование физических свойств и структурных изменений различных углеродных материалов и композитов на их основе при высокодозовом ( $\geq 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>) 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/см<sup>2</sup>) облучении ионами аргона и неона при температурах от 50 до 700 °С. Показано, что облучение при температурах  $\leq 220$  °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 обработках. 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÷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/см<sup>2</sup>) облучения.

– Закономерности формирования структурного состояния поверхности стеклоуглерода в зависимости от температуры облучения ионами Ar<sup>+</sup> с флуенсом  $\sim 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>.

– 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 Международной конференции 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 рецензируемых научных работах, 9 из которых – в списке отечественных рецензируемых журналов, рекомендуемых ВАК. Список основных опубликованных работ представлен в конце автореферата.

**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. 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.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана общая характеристика работы, обоснована ее актуальность, сформулированы цель и задачи, научная новизна работы, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также приведены основные положения, выносимые на защиту, представлена информация об апробации работы.

**Первая глава** содержит обзор литературы по современному состоянию затрагиваемых в диссертации проблем. Обсуждаются закономерности ионно-лучевого модифицирования углеродных материалов: алмазов, графитов, стеклоуглерода. Рассматриваются методы получения новых углеродных материалов и композитов на их основе, а также проблемы их характеристики методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

**Во второй главе** приводится описание экспериментальной аппаратуры, стандартных и разработанных методов исследования, компьютерного метода оценки уровня первичных радиационных повреждений в материале с учетом движения границы поверхности при ее распылении. Ионно-лучевое модифицирование поверхности углеродных материалов и композитов проводили на ионно-лучевой установке «Масс-монохроматор» НИИЯФ МГУ. Поликристаллический алмаз синтезировали в СВЧ плазмохимическом реакторе «УПСА-100». Проводили измерения электрического сопротивления проводили четырехзондовым методом и методом Ван-дер-Пау с помощью приборов ИУС-3 и Nanometrics HL5500 соответственно. Спектры КРС и фотолюминесценции получали на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 при возбуждении фокусированным лазерным излучением с длинами волн  $\lambda_{возб} = 514.5, 488$  нм (с объективом 100×). Спектрофотометрические исследования проводились на спектрофотометре-флюориметре SFF-2 "FLUORAN". Элементный состав определяли методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов  $^4\text{He}^+$  с энергией 1.5 - 2 МэВ на спектрометрических комплексах на ускорителях АН-2500 и ЭГ-8 НИИЯФ МГУ. Морфологию поверхности образцов исследовали при помощи атомно силового микроскопа Veeco Dimension V и растровых электронных микроскопах (РЭМ) Zeiss LEO SUPRA 25, Lyra 3 TESCAN, FEI Quanta 600 FEG. Структуру поверхности исследовали на электронографе ЭМР-102. Диагностику углеродных материалов методом синхронного термического



анализа проводили на установке STA 449 F1 Jupiter с квадрупольным масс-спектрометром MS 403C Aëolos.

**Третья глава** посвящена изучению явления ионно-индуцированной графитизации алмаза, возникающей при воздействии высокодозового ионного облучения ионами на моно- и поликристаллический алмаз. Облучение образцов ионами инертных газов  $Ar^+$  и  $Ne^+$  проводили на установке масс-монохроматор НИИЯФ МГУ. Плотность ионного тока составляла  $\sim 0.3-0.4$   $mA/cm^2$  при сечении пучка  $0.3$   $cm^2$  и флуенсах облучения  $10^{18} - 10^{19}$   $ион/cm^2$ .

Приведенные на рисунке 1 данные показывают экспериментальные

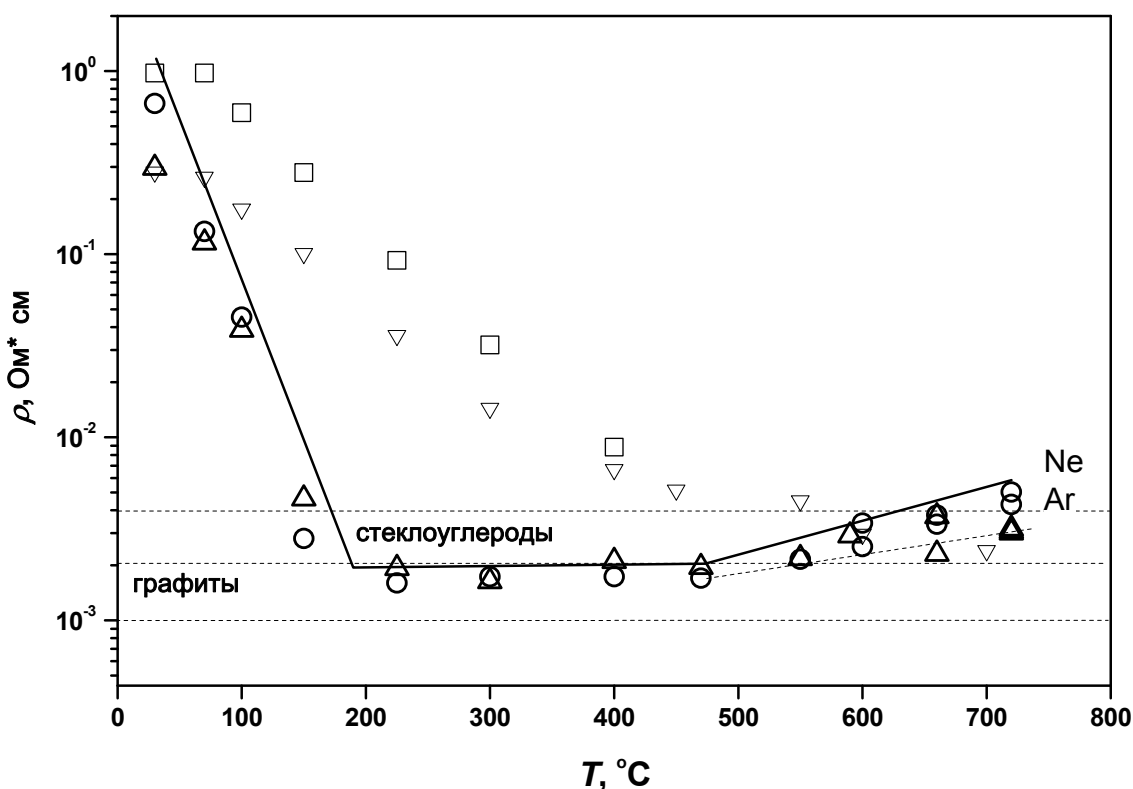


Рисунок 1 – Зависимости удельных сопротивлений модифицированного слоя  $\rho$  поликристаллического алмаза после ионного облучения ионами:  $\circ - Ne^+ 30$  кэВ,  $\Delta - Ar^+ 30$  кэВ,  $\square - Ne^+ 30$  кэВ (RT),  $\nabla - Ar^+ 30$  кэВ (при RT) от температуры облучаемых мишеней  $T$  и удельного сопротивления алмаза, облученного при температуре при комнатной температуре (RT) после термообработки.

значения удельного сопротивления  $\rho$  облученного ионами  $Ar^+$  или  $Ne^+$  слоя поликристаллического алмаза в зависимости от температуры мишеней  $T_{обл}$  с указанием характерных областей удельных сопротивлений  $\rho$  стеклоуглеродов и поликристаллических графитов, а также данные  $\rho$  после термообработки в случае облучения при комнатной температуре.

Облучение при комнатной температуре приводит к образованию аморфного слабо проводящего слоя. При повышении температуры облучаемого алмаза от 30 до 400 °С сопротивление уменьшается более, чем в 100 раз. Наибольшее падение сопротивления приходится на интервал температур от 30 до 200 °С. При температурах облучения 200÷400 °С сопротивление слабо зависит от температуры и соответствует удельному сопротивлению графитоподобных материалов. За пределами интервала температур 200÷500 °С сопротивление проводящего слоя является много или кратно повышенным. При температурах облучения до 220 °С наблюдается полупроводниковый характер проводимости, а при более высоких температурах металлический характер проводимости. Повышение температуры алмаза при облучении приводит к значительному – на несколько сотен градусов – уменьшению температуры ионно-индуцированной термической графитизации  $T_2$ . Температура  $T_2 \approx 200^\circ\text{C}$  практически совпадает с соответствующей температурой динамического отжига радиационных нарушений в графитах. Термическая обработка слоя, облученного при комнатной температуре, может рассматриваться как процесс упорядочения  $sp^2$  гибридного углерода в гексагональный графит.

В спектрах КРС облученной  $\text{Ar}^+$  поверхности алмаза независимо от условий облучения присутствует линия алмаза при  $1332\text{ см}^{-1}$ , связанная с сигналом от алмазной подложки (рисунок 2). При температуре облучения 720 °С присутствуют характерные для графита D ( $1350\text{ см}^{-1}$ ) и G ( $1580\text{ см}^{-1}$ ) полосы, которые при уменьшении температуры облучения становятся все менее выраженными.

При пониженных температурах облучения алмаза формирующийся проводящий поверхностный слой проявляет себя в спектрах КРС как широкая полоса с пологим максимумом в области сдвига  $1000 - 1700\text{ см}^{-1}$ . Такое перекрытие D и G полос связано с тем, что G полоса углеродных материалов при аморфизации, в результате радиационных нарушений структуры ближнего порядка, смещается в область низких частот ( $1500\text{ см}^{-1}$ ), что при аппроксимации спектров гауссовыми кривыми приводит к необходимости введения дополнительной полосы А.

С началом графитизации при повышенных температурах облучения (400 °С) начинается визуальное разделение полосы на D и G – пики.

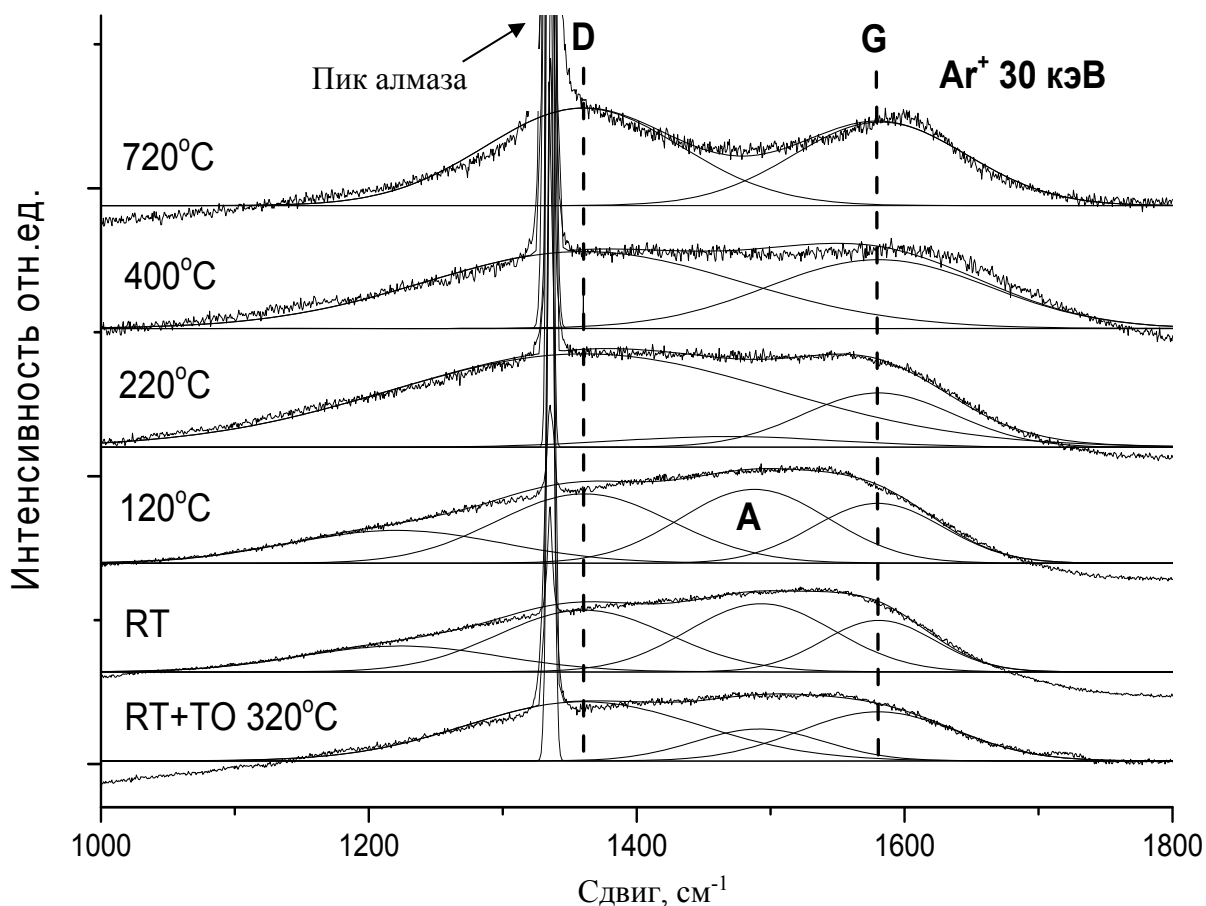


Рисунок 2 – Спектры КР поликристаллического алмаза после облучения ионами Ar<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ при температурах RT, 120, 220, 400 и 720°C и алмаза, облученного при комнатной температуре (RT) после термообработки (ТО) при 320 °С. Тонкими линиями показана аппроксимация спектров гауссовыми кривыми.  $\lambda_{возб} = 514.5$  нм.

Термообработка (до 320 °С) аморфного углеродного слоя, образующегося при облучении алмаза при комнатной температуре (рисунок 2, спектр RT+ТО 320 °С), также приводит к лучшему разделению в спектре КР полос D и G и смещению полосы G в сторону более высоких частот в область 1580 см<sup>-1</sup> и увеличению отношения  $I_D/I_G$ . Дифракционная картина быстрых отраженных электронов в интервале температур облучаемого алмаза от 200 до 500 °С соответствует поликристаллическому графиту, в спектрах КРС доминируют D- и G-полосы графита. При  $T_{обл} < 200$  °С в спектрах КРС характерной является полоса (максимум около 1500 см<sup>-1</sup>) аморфного углерода, при  $T_{обл} > 500$ °С полоса аморфного углерода отсутствует, но максимум G-полосы смещен в область повышенных частот, характерных для нанокристаллического графита.

На картинах дифракции быстрых отраженных электронов (ДОБЭ) в этих случаях наблюдаются аморфные гало.

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. По профилям радиационных нарушений определяли толщину модифицированного слоя. Ее значение для облучения алмаза ионами аргона с энергией 30 кэВ найдено близким к значениям 40÷50 нм, измеренным экспериментально с помощью спектрометрии РОР.

Оптические методы исследования подтверждают структурно-морфологические изменения поверхности при облучении алмаза.

**Четвертая глава** посвящена установлению закономерностей формирования структурно-фазовых состояний при высокодозовом ионном или химическом модифицировании углеродных материалов и композитов (стеклоуглерода, углерод-углеродного композиционного материала, материалов на основе графена с использованием метода КРС.

*Высокодозовое ионно-лучевое модифицирование поверхности стеклоуглерода* марки СУ-2500 выявило значительную зависимость структурного состояния поверхности от температуры облучения. По данным мониторинга ионно-электронной эмиссии предполагалось в интервале температур от комнатной до 350 °С наличие трех структурных состояний облученного слоя, что подтвердилось при использовании КРС. Так, в случае облучения при температуре 60 °С спектр комбинационного рассеяния представляет собой широкую куполообразную полосу, с максимумом в области 1500 см<sup>-1</sup> (рисунок 3). При температуре 250 °С наблюдается разделение на D и G пики (рисунок 3б). Эта температура превышает температуру динамического отжига радиационных нарушений в графитоподобных материалах  $T_a \approx 200$  °С, связанной с переходом от разупорядоченной структуры (аморфизация) графита при  $T < T_a$  к кристаллической при  $T > T_a$ . При увеличении температуры до 350 °С наблюдается более четкое разделение спектра на два пика, близкие к D- и G-пикам, наблюдаемым в КР-спектре необлученного стеклоуглерода

(рисунок 3в). Отношение интенсивностей  $I_D/I_G$  зависит от температуры облучения и достигает максимального значения при температуре 250 °С.

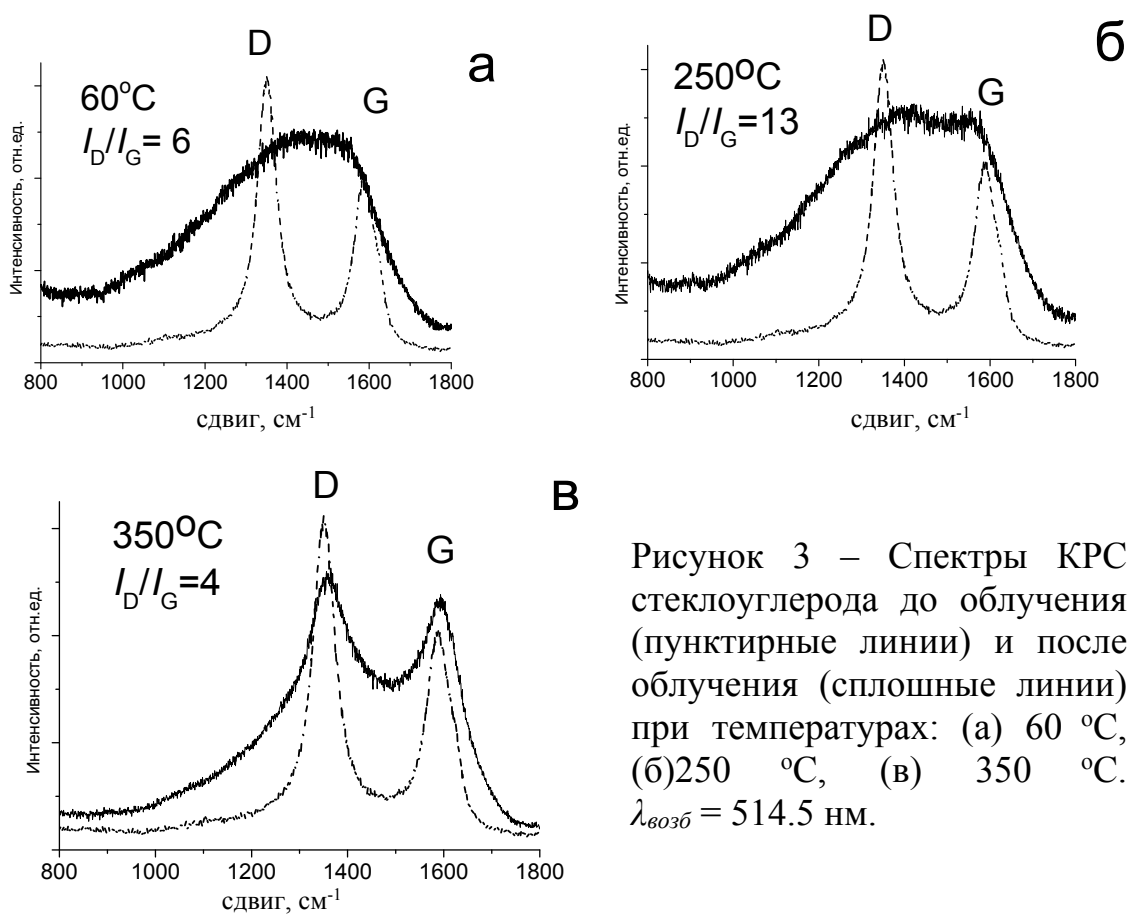


Рисунок 3 – Спектры КРС стеклоуглерода до облучения (пунктирные линии) и после облучения (сплошные линии) при температурах: (а) 60 °С, (б) 250 °С, (в) 350 °С.  $\lambda_{возб} = 514.5$  нм.

Анализ КР-спектров вместе с данными изменения структуры и морфологии позволяют идентифицировать наноглобулярное состояние поверхностного слоя при температурах облучения 140 – 250 °С наряду с аморфизированным состоянием при температурах, близких к комнатной, и нанокристаллическим при повышенных температурах.

#### *Графитизация и ионно-лучевое модифицирование углеродного волокна на основе ПАН-волокна*

Одной из задач карбонизации, графитизации или ионно-лучевой модификации углеродного свойств волокна является контроль за его поверхностной микроструктурой, который возможно проводить с использованием метода КРС. Были измерены спектры КРС для углеродного волокна на основе ПАН-волокна, как после карбонизации при температуре 1000 °С, так и после графитизации с конечной температурой термообработки от 1450 до 1650 °С (рисунок 4). Сравнительный анализ показал, что в спектре

исходного карбонизированного образца интенсивность D-пика выше интенсивности G-пика. В результате термической обработки волокна с ростом температуры от 1450 до 1650 °С в спектрах наблюдается рост интенсивности G-пика относительно интенсивности D-пика, демонстрируя возрастание степени упорядочения оболочки углеродного волокна.

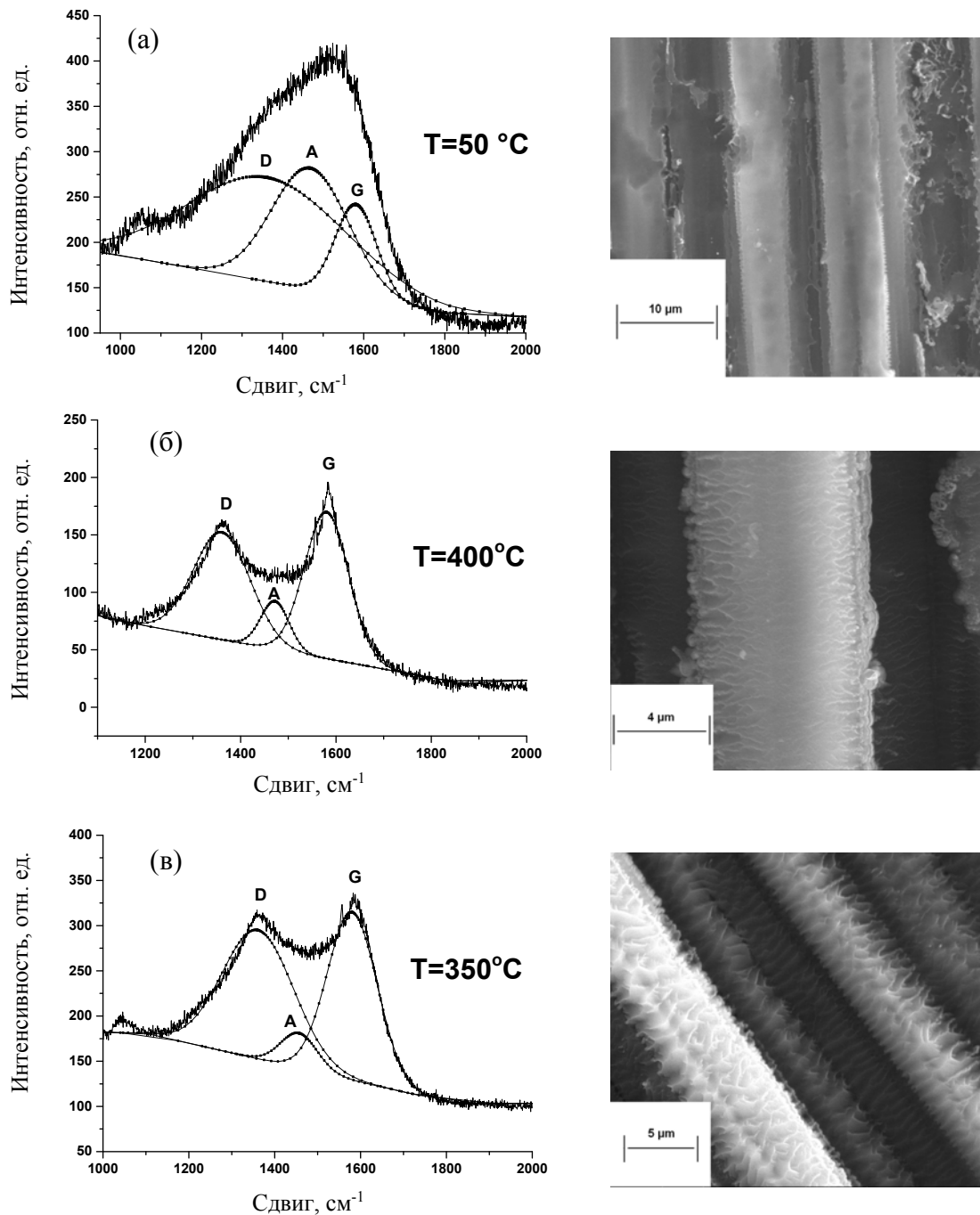


Рисунок 4 – КР-спектры (слева) и морфология поверхности (справа) композита КУП-ВМ после облучения ионами  $\text{Ag}^+$  30 кэВ при RT (а), 10 кэВ при 400 °С (б), 30 кэВ при 350 °С (в). Тонкими линиями показана аппроксимация спектров гауссовыми кривыми.  $\lambda_{\text{возб}} = 514.5\text{ нм}$ .

Облучение УУКМ КУП-ВМ, армированного волокнами марки ВМН-4 при температуре  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  меньше температуры динамического отжига радиационных нарушений  $T_a$  ( $\sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) приводит к аморфизации (рисунок 4а). В спектре КРС D и G-пики не разделяются, образуя широкий купол, с центром, смещенным в область  $1500\text{ см}^{-1}$ , рисунок 4а. Гауссова аппроксимация спектров также кроме D- и G-пиков требует введения аморфного А-пика. При температуре облучения  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  превышающую температуру динамического отжига  $T_a$  ( $\sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) наблюдается ионно-индуцированная рекристаллизованная структура, рисунок 4б. В результате уменьшения А-пика в КРС-спектре происходит разделение D- и G-пиков. Доля аморфной фазы при ионно-индуцированной рекристаллизации является минимальной при ионно-лучевом гофрировании, которое увеличивает на порядок величины удельную поверхность модифицированного облучением волокна (рисунок 4в). Отметим, что гофрирование увеличивает на порядок величины удельную поверхность модифицированного облучением волокна. Уменьшение уровня радиационных нарушений при уменьшении энергии ионов или при увеличении угла падения ионов подавляет аморфизацию.

*Диагностика углеродных материалов методом синхронного термического анализа и КРС* При разработке новых материалов и композитов углеродные наноматериалы преимущественно используют в качестве армирующих или функциональных добавок. Одними из методов, позволяющих исследовать такие материалы, является КРС и синхронный термический анализ (СТА).

В работе проведен анализ спектров КРС и характерных температур тепловых эффектов образцов углеродных структур в процессе нагрева в кислородосодержащей атмосфере (рисунок 5).

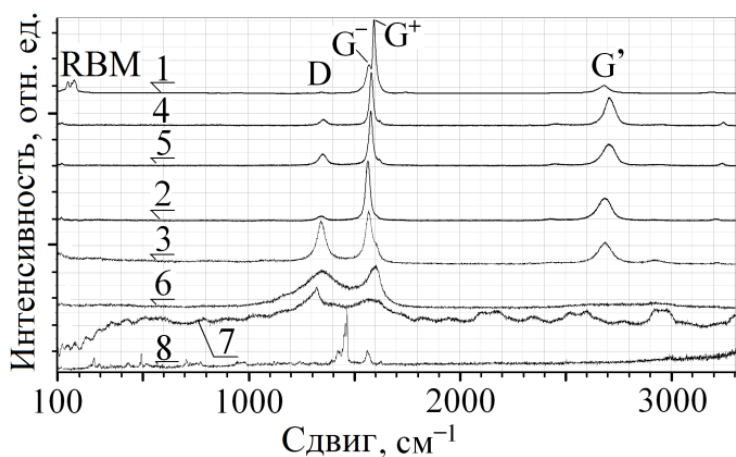


Рисунок 5 – Спектры КРС исследуемых углеродных материалов:

- 1 – ОУНТ,
  - 2 – МУНТ (ShowaDenko),
  - 3 – МУНТ (NTP),
  - 4 – углеродное волокно,
  - 5 – графит (МПГ-7),
  - 6 – аморфный углерод,
  - 7 – наноалмазы,
  - 8 – фуллерен  $C_{60}$ .
- $\lambda_{\text{возб}} = 514.5\text{ нм}$ .

Показано, что чем выше температура окисления углеродных материалов, тем более упорядоченную структуру они имеют. Проведенные исследования показали, что наибольшую устойчивость к температурному воздействию продемонстрировал образец углеродного волокна с температурой начала окисления на воздухе  $T_{н.о.} = 768$  °С, немного менее устойчивым при тех же условиях оказался графит –  $T_{н.о.} = 737$  °С. За дефектность графитового слоя в спектрах КРС отвечает D-полоса. Чем больше интенсивность данной полосы относительно G-полосы, тем больше дефектность графитового слоя. Поскольку отношение интенсивностей полосы D к G исследуемого образца графита существенно больше, чем отношение интенсивностей в образце углеродного волокна, то, следовательно, графит содержит больше структурных дефектов, чем оболочка углеродного волокна, и поэтому он обладает меньшей устойчивостью к температурному воздействию.

Анализ СТА смеси углеродных материалов из нанотрубок и наноалмазов показал, что в случае различия температур  $T_{н.о.}$  компонентов смеси возможно выделять из нее составные части, а также проводить анализ взаимного влияния компонентов смеси друг на друга.

*Получение и характеристика материалов и композиционных материалов на основе графена*

Пленку полимерного композиционного материала графен-карбоксиметилцеллюлоза (графен-КМЦ) получали путем выпаривания суспензии слабо фторированных графеновых листов (ГЛ) в водном растворе КМЦ. Суспензию ГЛ получали диспергированием слабофторированного терморасширенного графита в водном растворе КМЦ. Терморасширенный графит получали термической эксфолиацией интеркалированного  $\text{ClF}_3$  высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

На рисунке 6 показаны спектры КР ВОПГ (кривая 1), ГЛ на стекле (кривая 2), пленки полимерного композиционного материала графен-КМЦ (кривая 3). 2D полоса на спектре КРС графеновых листов имеет форму одной лоренцевой линии с максимальной интенсивностью при  $2691 \text{ см}^{-1}$  и шириной на полувысоте  $92 \text{ см}^{-1}$ . Для композита графен-КМЦ и графита, эти значения для 2D полосы составляют 2709 и 84, а также 2723 и  $32 \text{ см}^{-1}$  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.

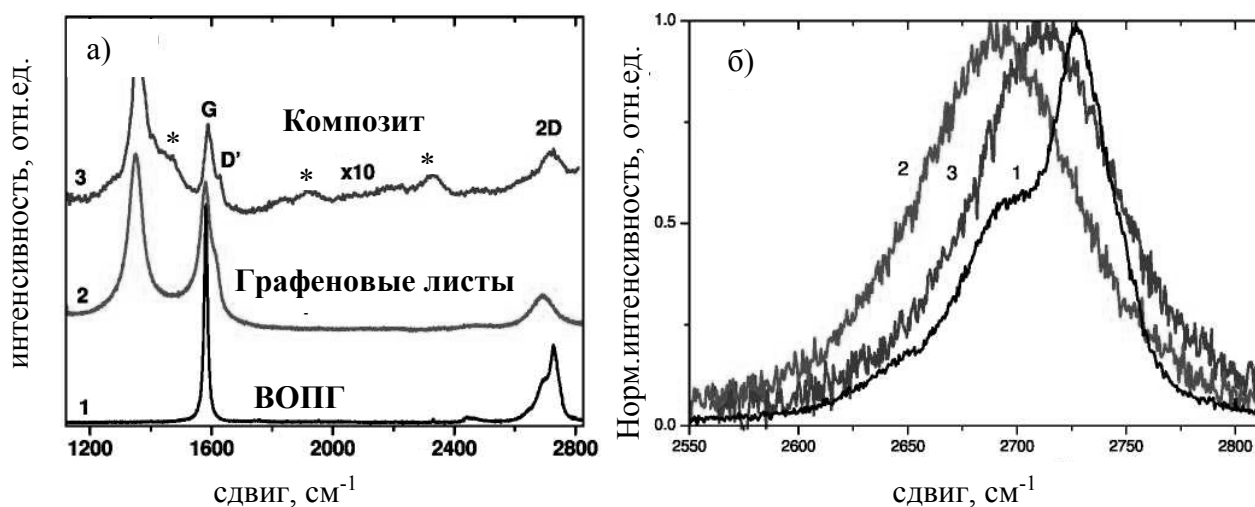


Рисунок 6 – Спектры КРС для полимерного композиционного материала графен-КМЦ (кривая 3) (а), графеновых листов на стекле (кривая 2), и кристаллов ВОПГ (кривая 1); Фрагмент 2D полосы (б). \* обозначены полосы полимера КМЦ.  $\lambda_{\text{возб}} = 514.5 \text{ нм}$ .

В настоящее время волоконные лазеры начали успешно применяться для генерации сверхкоротких оптических импульсов. В качестве поглотителей таких лазеров начали использовать материалы с высокими нелинейными свойствами – углеродные наноструктуры, например, графен, свойствами насыщающегося поглощения которого можно легко управлять химическим способом в процессе изготовления. Показано, что полученный в настоящей работе полимерный композиционный материал на основе КМЦ и фторированных графеновых листов может использоваться в качестве эффективного поглотителя в пассивном режиме синхронизации мод эрбиевого оптоволоконного лазера. Были изготовлены две, отличающиеся коэффициентом поглощения пленки композита графен-КМЦ толщиной 15 мкм, содержащие по массе 0.27 и 0.08 % графеновых листов в полимерной матрице. Измеренная автокоррелятором полуширина импульса эрбиевого волоконного лазера с использованием в конструкции композита графен-КМЦ составила 1289 фс, что соответствует длительности импульса 837 фс. Уменьшение содержание графеновых листов в полимерной матрице с 0.27 до 0.08 % приводит к увеличению уровня сигнал-шум генерируемого импульса, что можно связать с меньшим коэффициентом поглощения в полимерном композите графен-КМЦ с 0.08 % графеновых листов в полимерной матрице.

Новым классом трехмерных (3D) углеродных пористых материалов являются графеновые аэрогели (ГА), состоящие из перекрывающихся листов одно и мультислойных графенов (ГЛ). Золь-гель переход происходит в ходе восстановления раствора оксида графита (ОГ) химическими восстановителями или гидротермальной обработки с образованием золя восстановленного оксида графена (ВОГ), который в процессе самосборки превращается в трехмерный стабильный гидрогель ВОГ. Аэрогели ВОГ (далее графеновые аэрогели, ГА) получают лиофильной сушкой гидрогеля.

Проведено сравнительное исследование 5 аэрогелей полученных в работе золь-гель методом путем восстановления суспензии оксида графена различными восстановителями: таблица 1.

Таблица 1 – Образцы аэрогелей и их обозначение.

Аэрогель	АОГ(аэрогель оксида графена)	ГА-1	ГА-2	ГА-3	ГА-4
Восстановитель	-	$H_3PO_2+I_2$	L-АК (аскорбиновая кислота)	$Na_2S_2O_5$	Гидротерм.

В спектрах КРС отношения интенсивностей полос D и G ( $I_D/I_G$ ) используют для определения дефектности как одно, так и мультислойного графена. Чем меньше это отношение, тем совершенней  $sp^2$  структура графеновых листов. Отношение  $I_D/I_G$  связывают также с размером графеновых кристаллитов в базисной плоскости:

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

В таблице 2 приведены положения, полуширины ( $\Gamma$ ) и отношения 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 4–10  $cm^{-1}$  относительно таковых в АОГ, а полуширины сильно уменьшены:  $\Gamma_D$  на  $\sim 100 cm^{-1}$  и  $\Gamma_G$  на  $\sim 20 cm^{-1}$ . Уменьшение полуширин  $\Gamma_D$  и  $\Gamma_G$  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.

Таблица 2 – Положения, полуширины ( $\Gamma$ ) и отношения интегральных интенсивностей основных полос в спектрах КРС и размеры графеновых кристаллитов в базисной плоскости исследованных образцов. Спектры аппроксимировали функциями Лоренца.

Образец	D полоса		G полоса		2D полоса		$I_D/I_G$	$L_a$ , нм
	Пик, см <sup>-1</sup>	$\Gamma_D$ , см <sup>-1</sup>	Пик, см <sup>-1</sup>	$\Gamma_G$ , см <sup>-1</sup>	Пик, см <sup>-1</sup>	$\Gamma_{2D}$ , см <sup>-1</sup>		
АОГ	1358	176	1593	73	2692	223	0.96	17.5
ГА-1	1352	71	1583	54	2693	152	1.57	10.7
ГА-2	1352	76	1593	61	2678	213	1.44	11.8
ГА-3	1354	94	1587	62	2695	216	1.58	10.6
ГА-4	1354	133	1596	67	2691	269	1.13	14.9

Величина размеров кристаллитов в базисной плоскости ГЛ и границы зерен определяют многие свойства материала, например, проводимость. Чем больше размер  $L_a$  тем меньше электрическое сопротивление. По приведенным в таблице 2 значениям  $L_a$  можно видеть, что при восстановлении ОГ  $L_a$  уменьшается в ГА по сравнению с АОГ, причем это уменьшение минимально при гидротермальном восстановлении (ГА-4).

**В заключении** сформулированы основные научные результаты работы:

1. Методами измерения электрического сопротивления, оптической спектроскопии, атомно-силовой и растровой микроскопии, резерфордовского обратного рассеяния и дифракции быстрых отраженных электронов исследована поверхность синтетических алмазов после высокодозового (флуенс  $\geq 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>) облучения ионами  $Ar^+$  и  $Ne^+$  при различных температурах облучения. Высокодозовое (флуенс  $\geq 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>) 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 °С уменьшается более, чем в 100 раз, достигая уровня сопротивления графитовых материалов. При температурах облучения  $\leq 220$  °С наблюдается полупроводниковый характер проводимости, а при более высоких температурах – металлический характер проводимости. В интервале температур облучаемого алмаза от 200 до 500 °С микроструктура поверхностного слоя соответствует поликристаллическому графиту. При  $T_{obl} <$

200 °С – аморфному углероду, при  $T_{обл} > 500$  °С – нанокристаллическому графиту.

Найдено, что ионно-индуцированная графитизация происходит при температурах облучаемого алмаза  $> 200$  °С, что на  $\sim 500$  °С 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 стеклоуглерода марки СУ-2500 при облучении ионами  $Ar^+$  с энергией 30 кэВ с флуенсом  $\geq 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> в диапазоне температур от 60 до 350 °С. Анализ КР-спектров облученного стеклоуглерода марки СУ-2500 показал наличие изменений его структуры и морфологии – идентифицировано наноглобулярное состояние поверхностного слоя при температурах облучения 140 – 250 °С, 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, что 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, приведенными в Приложении к диссертации.

### **Основные публикации по теме диссертации:**

1. Шульга, Ю.М. Сравнительное исследование графеновых материалов, образующихся при термической эксфолиации оксида графита и графита, интеркалированного трифторидом хлора / 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. // Химия высоких энергий. — 2013. —Т. 47 — С. 481–489.

2. Андрианова, Н.Н. Влияние высокодозного ионного облучения на комбинационное рассеяние света стеклоуглеродом / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Ризаханов Р.Н., Сигалаев С.К. //

Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2015. — № 3. — С. 28–33.

3. Андрианова, Н.Н. Применение спектроскопических методов для изучения процессов карбонизации и графитации при получении углеродного волокна / 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. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Техническая физика и автоматизация. — 2015. — Т. 71. — С. 129–136.

4. Андрианова, Н.Н. Высокодозовое ионно-лучевое модифицирование поверхности алмаза при повышенной температуре / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Попов В.П., Пальянов Ю.Н., Ризаханов Р.Н., Сигалаев С.К. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2015. — № 4. — С. 34–37.

5. Chengbo Mou. Poor fluorinated graphene sheets carboxymethylcellulose polymer composite mode locker for erbium doped fiber laser / Chengbo Mou, Raz Arif, Anatoly S. Lobach, Dmitry V. Khudyakov, Nataliya G. Spitsina, Valery A. Kazakov, Sergei Turitsyn and Aleksey Rozhin // Applied Physics Letters. — 2015. — V. 106. №061106. — P.1–6.

6. Андрианова Н.Н. Графитизация поверхности алмаза при высокодозной ионной бомбардировке / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Пальянов Ю.Н., Питиримова Е.А., Попов В.П., Ризаханов Р.Н., Сигалаев С.К. // Известия РАН, серия физическая. — 2016. — Т. 80. — С. 175–180.

7. Anikin, V.A. Diamond single crystal surface modification under high-fluence ion irradiation / Anikin V.A., Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.C., Palyanov Yu.N., Popov V.P., Shmytkova E.A., Sigalaev S.K. // J. Phys. Conf. Ser. — 2016. — V. 747. — №12025. — P. 1–5.

8. Баскаков, С.А. Особенности высокотемпературной карбонизации гуминовых кислот и композита гуминовых кислот с оксидом графена / Баскаков С. А., Лобач А. С., Васильев С. Г., Дремова Н. Н., Мартыненко В. М., Арбузов А. А., Баскакова Ю. В., Володин А. А., Волков В. И., Казаков В.А., Шульга Ю.М. // Химия высоких энергий. — 2016. — Т. 50. — С.46–53.

9. Хабибулина, И.А. Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода / Хабибулина И.А., Ситников Н.Н.,

Казаков В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2016. — Т. 59. — С. 34–39.

10. Борисов, А.М. Оптические и электрические свойства синтетического монокристалла алмаза при высокодозовом ионном облучении / Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Пальянов Ю.Н., Попов В.П., Шмыткова Е.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2017. — №6. — С. 49–55.

11. Borisov, A.M. The conductivity of high-fluence noble gas ion irradiated CVD polycrystalline diamond / Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Shemukhin A.A., Sigalaev S.K. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. — 2017. — V.406. — P. 676-679.

12. Лобач, А.С. Сравнительное исследование графеновых аэрогелей, синтезированных золь-гель методом посредством восстановления суспензии оксида графена / Лобач А. С., Казаков В. А., Спицына Н. Г., Баскаков С. А., Дремова Н. Н., Шульга Ю. М. // Химия высоких энергий. — 2017. — Т. 51. — С. 284-291.

13. Аникин, В.А. Воздействие высокодозного ионного облучения на структуру и электрические свойства поликристаллического алмаза / Аникин В.А., Борисов А.М., Морковкин А.И, Казаков В.А., Кудрин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Питиримова Е.А. // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2017. Труды 23 Межд. конф. Москва, Россия, 21-25 августа 2017 г. — М.: НИЯУ МИФИ, 2017. — Т. 2. — С.185-187.

14. Андрианова, Н.Н. Изменение структуры и морфологии поверхности углеродного волокна при распылении ионами инертных газов / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Казаков В.А., Овчинников М.А., Савушкина С.В. // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2017. Труды 23 Межд. конф. Москва, Россия, 21-25 августа 2017 г. — М.:НИЯУ МИФИ, 2017. — Т.1. С. 70–72.

15. Борисов, А.М. Закономерности ионно-стимулированной термической графитизации алмаза / Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Овчинников М.А. // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2017. Труды 23 Межд. конф. Москва, Россия, 21-25 августа 2017 г. — М.: НИЯУ МИФИ, 2017. — Т. 2. — С.145–148.