



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(национальный исследовательский университет)»

---

На правах рукописи

**Андрианова Наталья Николаевна**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ  
ВЫСОКОДОЗНОГО ИОННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ И  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИХ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ**

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация  
на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант  
д.ф.-м.н., профессор  
А.М. Борисов

Москва – 2019 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
Глава 1. Фундаментальные процессы при ионном облучении материалов и их особенности для углеродных материалов.....	14
1.1. Распыление, ионно-электронная эмиссия и развитие рельефа поверхности при высокодозном ионном облучении.....	14
1.1.1. Распыление поверхности с ионно-индуцированным рельефом.....	15
1.1.2. Влияние ионно-индуцированного рельефа на ионно-электронную эмиссию.....	22
1.2. Ионно-индуцированные структурные изменения и их влияние на ионно-электронную эмиссию.....	29
1.3. Ионная имплантация и радиационные нарушения.....	33
1.3.1. Пробеги частиц.....	33
1.3.2. Первичные радиационные нарушения в материалах.....	37
1.3.3. Уровень первичных радиационных нарушений.....	38
1.3.4. Особенности радиационных нарушений углеродных материалов...	40
Выводы по Главе 1 .....	45
Глава 2. Экспериментальное оборудование и методы исследования.....	47
2.1. Оборудование и методика высокодозного ионного облучения материалов.....	47
2.1.1. Масс-монохроматор ускоренных ионов НИИЯФ МГУ.....	47
2.1.2. Ионно-лучевая установка МИМ-50 МАИ НИУ .....	50
2.1.3. Мониторинг высокодозного ионного облучения .....	54
2.1.4. Методика измерения коэффициента распыления.....	58
2.2. Методы и аппаратура исследования морфологии и структуры поверхностного слоя материалов .....	59
2.2.1. Морфология поверхности .....	59
2.2.2. Кристаллическая структура поверхностного слоя.....	66
2.2.3. Автоэлектронная эмиссия.....	67
2.2.4. Элементный состав поверхностного слоя.....	67
2.3. Аналитические и компьютерные методы .....	68
2.3.1. Компьютерное моделирование взаимодействия ускоренных ионов с материалами .....	68

2.3.2. Аналитическая и компьютерная методики определения уровня первичных радиационных нарушений в поверхностном слое при высокодозном ионном облучении.....	69
2.3.3. Методы варьирования стационарного уровня радиационных нарушений при высокодозном ионном облучении.....	74
Выводы по Главе 2.....	79
Глава 3. Физико-химические закономерности высокодозных ионно-индуцированных процессов для углеродных материалов.....	81
3.1. Объекты исследования.....	81
3.2. Пиролитические и поликристаллические графиты.....	84
3.2.1. Влияние радиационных нарушений на микроструктуру и ионно-электронную эмиссию пиролитических графитов .....	84
3.2.2. Температурные эффекты ионно-электронной эмиссии высокоориентированного пиролитического графита.....	90
3.2.3. Физическое распыление высокоориентированного пиролитического графита.....	95
3.2.4. Ионно-индуцированная морфология и автоэлектронная эмиссия поверхности высокоориентированного пирографита.....	101
3.3. Стеклоуглероды.....	107
3.4. Синтетические алмазы.....	113
Выводы по Главе 3.....	119
Глава 4. Ионно-индуцированные структуры графитов и стеклоуглеродов и условия их формирования.....	123
4.1. Модель ионно-индуцированной аморфизации, методика определения порога радиационного разупорядочения и ее применение для поликристаллических графитов .....	123
4.2. Ионно-индуцированные структуры стеклоуглерода при высокодозном облучении .....	131
4.3. Модифицирование наноглобулярной структуры стеклоуглерода при термообработке и ионном облучении.....	134
Выводы по Главе 4.....	143
Глава 5. Высокодозные ионно-индуцированные процессы для углеродных композиционных материалов.....	145
5.1. Объекты исследования.....	145

5.2. Физико-химические закономерности ионно-индуцированных изменений структуры и морфологии углерод-углеродных композиционных материалов.....	146
5.2.1 Структура поверхностного слоя.....	146
5.2.2. Морфология поверхности композитов КУП-ВМ и Десна 4 после высокодозного облучения.....	150
5.3. Высокодозное распыление углерод-углеродных композиционных материалов.....	156
5.4. Ионно-индуцированная аморфизация оболочки волокна и оценки порога ее радиационного разупорядочения .....	158
5.5. Процессы и механизмы формирования ионно-индуцированной гофрированной структуры углеродного волокна УУКМ.....	163
Выводы по Главе 5.....	183
Глава 6. Ионно-лучевые методы модифицирования и исследования материалов на основе углерода и кремния.....	186
6.1 Объекты исследования.....	186
6.2. Исследования структуры, морфологии и элементного состава углерод-керамического композита на основе углеродного волокна из вискозы.....	187
6.3. Ионно-лучевое модифицирование силицированного графита .....	192
6.4. Распыление углерод-керамического композита СГ-П-0.1.....	199
6.5. Ионно-лучевая полировка оптического ситалла.....	205
Выводы по Главе 6.....	209
Глава 7. Ионно-плазменные методы модифицирования и исследования углеродных и композиционных материалов.....	211
7.1. Физические и механические свойства модифицированного ионным облучением высококомодульного углеродного волокна .....	211
7.2. Углеродное высококомодульное волокно с модифицированной поверхностью и способ ее модификации.....	215
7.3. Моделирование нейтронного воздействия и оценка радиационной стойкости углеродного волокна на основе вискозы в углерод-углеродных и углерод-керамических композитах .....	225
7.4. Метод модифицирования углеродного волокна пучком ионов гелия технологического плазменного ускорителя.....	231
Выводы по Главе 7.....	234

Заключение .....	236
Список сокращений.....	241
Литература.....	242
Приложение 1. Акт об использовании результатов диссертационной работы Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В.Скобельцына Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова (НИИЯФ МГУ) .....	271
Приложение 2. Акт об использовании результатов диссертационной работы АО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИграфит" .....	272
Приложение 3. Акт об использовании результатов диссертационной работы НИИЯФ МГУ .....	273

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Рост эффективности производственных процессов и организация новых производств, сопровождающиеся повышением таких технологических параметров как температура изготовления, обработки и эксплуатации, давления, концентрации агрессивных сред, приводят к повышению требований к уже используемым конструкционным материалам, и, прежде всего, в отношении их жаропрочности, стойкости к теплосменам, сопротивляемости износу, способности длительно работать без разрушения в условиях воздействия агрессивных сред различной концентрации. Углеродные и композиционные материалы в значительной степени удовлетворяют этим требованиям [1-4]. Известно, что графиты являются одними из широко применяемых бескислородных огнеупорных материалов, а композиционные материалы, например, силицированный графит жаропрочен, обладает хорошей стойкостью к теплосменам, хорошо сопротивляется износу и может длительно работать в контакте со многими жидкостями и парами как при комнатной, так и при высоких температурах. Сочетание таких свойств обуславливает области применения этих материалов в качестве конструкционных для изготовления деталей и узлов аппаратов, работающих в тяжелых условиях.

Широкое применение углеродных и композиционных материалов в качестве элементов конструкций ядерной и плазменной техники и радиохимических устройств, аэрокосмических аппаратов обуславливает необходимость как прикладных, так и фундаментальных исследований [4-8] этих материалов в условиях воздействия ускоренными потоками частиц. Торможение быстрых частиц при прохождении в твердом теле, сопровождается упругими столкновениями, в которых энергия бомбардирующих ионов передается атомам твердого тела, что вызывает их смещение из положения равновесия, возбуждением и ионизацией электронов, когда энергия расходуется на неупругие взаимодействия. При передаче энергии в упругих соударениях атомы, получившие достаточно энергии для преодоления сил связи, могут выйти в вакуум и стать распыленными, обуславливая эрозию поверхности и развитие ионно-индуцированной морфологии. Атомы продолжившие свое движение в объеме материала создают каскад атомных столкновений, и израсходовав всю энергию останавливаются, формируя тем самым определенный углубленный слой из имплантированных частиц. В результате происходит изменение как морфологии, так и структуры поверхностного слоя материала, в силу этого изменяются и его электрофизические, физико-механические, физико-химические и магнитные свойства.

Знания об особенностях процессов протекающих при взаимодействии ускоренных частиц с поверхностью углеродных и композиционных материалов, выявление физико-химических закономерностей ионно-индуцированных изменений структуры и морфологии, распыления и эмиссии электронов, внедрения бомбардирующих частиц, их накопление, концентрация внесенных дефектов и возникновение внутренних напряжений необходимы для целенаправленного модифицирования поверхности уже широко используемых углеродных материалов, так и новых углерод-углеродных и углерод-керамических композиционных материалов и обеспечения их функциональных свойств.

**Степень разработанности темы.** Для промышленного применения ионных методов обработки и исследования материалов и готовых изделий из них требуется обстоятельное изучение всего многообразия процессов, происходящих при ионной бомбардировке. Анализ имеющихся экспериментальных данных по ионной модификации важных для практического применения поверхностных слоев твердых тел под воздействием ускоренных частиц показывает, что эти методы позволяют создавать новые, твердые и сверхтвёрдые материалы, подобно нитриду титана или нитриду углерода, когда резко меняются физико-механические свойства материала, например, твердость можно увеличить в 100 раз, износостойкость до  $10^4$  раз, см., например, [9].

Большинство накопленных к настоящему времени результатов рассматривает ионно-лучевое воздействие с относительно небольшими флюенсами облучения, в то время как область больших флюенсов, где структурное состояние поверхностного слоя становится во многих случаях динамически равновесным, остается недостаточно изученной. Исследования ионно-индуцированных процессов для углеродных материалов в этой области [6-8] свидетельствуют о необходимости проведения систематических исследований с расширением сортамента как бомбардирующих частиц, так и видов углеродных материалов. Все большее внимание уделяется вопросам взаимосвязи эмиссионных процессов, изменения структуры и морфологии поверхностного слоя не только графитов и стеклоуглерода, но также углеродных волокон и композиционных материалов, армирующим элементом которых они являются. Это обусловлено их широким применением в космической и ядерной технике.

### **Цели и основные задачи работы**

Целью работы является разработка ионно-плазменных методов модифицирования и исследования углеродных и композиционных материалов путем установления физико-

химических закономерностей ионно-индуцированных эмиссионных процессов, изменений структуры и морфологии поверхности материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Изучение закономерностей эрозии (распыления), изменения структуры и морфологии поверхности поликристаллического и высокоориентированного пиролитического графитов, алмазов, углерод-углеродных композиционных материалов на основе ПАН и ГЦ волокна при высоких флюенсах облучения ионами инертных газов и азота с энергией порядка величины десятков кэВ.

2. Разработка ионно-лучевой методики определения порогового уровня радиационных нарушений, приводящих к аморфизации углеродных и композиционных материалов при высокодозном ионном облучении, апробация методики оценки радиационной стойкости для поликристаллических графитов, высокоориентированного пиролитического графита и углерод-углеродных композиционных материалов на основе полиакрилонитрильного (ПАН) и гидратцеллюлозного (ГЦ) волокна.

3. Исследование закономерностей изменения структуры и морфологии поверхности стеклогуглеродов в зависимости от температуры и энергии ионов при высокодозном облучении.

4. Изучение физико-химических закономерностей ионно-лучевого модифицирования поверхности углеродных волокон при высоких флюенсах облучения ионами инертных газов и азота с энергией 10-30 кэВ.

5. Исследование закономерностей изменения структуры и морфологии поверхности стеклокерамики, состава и эмиссионных свойств углерод-керамических композиционных материалов с карбидокремниевой матрицей и с армирующими углеродными волокнами.

6. Разработка ионно-плазменных методов модифицирования и исследования углеродных и композиционных материалов.

### **Научная новизна работы**

1. Разработана и теоретически обоснована методика оценки радиационной стойкости углеродных материалов на основе анализа температурных и энергетических изменений коэффициента ионно-электронной эмиссии при высокодозном облучении ионами с энергией 10 – 30 кэВ. Определены пороговые уровни первичных радиационных нарушений в числе смещений на атом, приводящих к аморфизации образцов графита, стеклогуглерода и углеродных композитов.

2. Установлено, что двукратно повышенный коэффициент распыления высокоориентированного пиролитического графита при высокодозном облучении ионами

$\text{Ar}^+$  с энергией 30 кэВ при температурах 300 – 400°C обусловлен формированием на поверхности микрорельефа в отличие от наноразмерного рельефа, образующегося при температурах ниже ионно-индуцированного текстурного перехода (150°C).

3. Доказано, что гистерезис температурной зависимости ионно-электронной эмиссии при высокодозном ионном облучении высокоориентированного пирографита обусловлен эффектом глубокого модифицирования поверхности, при котором изменение структуры происходит на глубину до 1000 нм, что более чем на порядок превышает проективный пробег ионов.

4. Установлено, что структура поверхности стеклоуглеродов сильно зависит от температуры нагрева ( $T$ ) при ионном облучении: в интервале температур 30 – 140°C облучение приводит к разупорядочению структуры и образованию воронкообразных усадочных ямок с поперечным размером до 500 нм, при  $T = 140 – 250^\circ\text{C}$  формируется нанокристаллическая структура с наностеночной морфологией ячеек размером до 150 нм, дальнейшее повышение температуры до 600°C приводит к их укрупнению и возврату к исходной структуре стеклоуглерода. Образование новых структур имеет пороговые значения по уровню первичных радиационных нарушений.

5. Установлено, что модифицирование углеродного волокна с текстурированной оболочкой при высокодозном облучении ионами аргона, неона и азота с энергией 10 – 30 кэВ приводит к её аморфизации при нагреве ниже температуры динамического отжига радиационных нарушений или рекристаллизации при нагреве выше этой температуры и сопровождается формированием изотропной структуры. Показано, что в процессе рекристаллизации происходит деформация поверхности углеродных волокон с образованием «гофров». Явление гофрирования проявляет пороговый характер по уровню первичных радиационных нарушений. Показана возможность ионно-индуцированной графитизации поверхности углеродного волокна на основе вискозы.

6. Выявлена связь ионно-лучевого гофрирования углеродных волокон с радиационными размерными изменениями углеродных материалов при нейтронном облучении. Предложен и экспериментально подтвержден механизм процесса гофрирования за счет релаксации ионно-индуцированных механических напряжений в оболочке волокна и пластической деформации двойникованием.

7. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден эффект гофрирования углеродных волокон на основе полиакрилонитрила при высокодозном облучении ионами гелия с энергией 1-3 кэВ.

## **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Разработаны методики оценки радиационной стойкости и пороговых уровней первичных радиационных нарушений, приводящих к образованию новых поверхностных структур при ионном облучении углеродных и композиционных материалов.

2. Определены температурные и энергетические режимы ионного облучения стеклогуглеродов и высокоориентированного пирографита для получения наностеночных структур с низковольтной автоэлектронной эмиссией.

3. Разработаны режимы ионно-лучевой полировки оптических деталей из стеклокерамики пучком ионов аргона с энергиями 10 - 30 кэВ, обеспечивающие шероховатость поверхности ( $R_a$ ) 0.5 нм.

4. Разработана методика высокодозного ионно-лучевого модифицирования поверхности высокомодульных углеродных волокнистых наполнителей композитов по флюенсу, сорту и энергии ионов.

5. Предложены способы получения и ионно-лучевого модифицирования углеродных тканей для армирования композитов с использованием высокопроизводительных плазменных ускорителей и рулонных технологий.

6. Разработаны и используются в НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова и АО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит" методики исследования структуры поверхностного слоя углеродных материалов (высокоориентированного и пиролитических графитов, стеклогуглерода), углеродных волокон, углеродных тканей, углеродных композитов и углерод-керамических композиционных материалов (см. Приложения 1-3).

7. Результаты работы используются в учебном процессе МАИ (НИУ) для подготовки бакалавров по направлению 12.03.05 «Лазерная техника и лазерные технологии» в курсе «Физические основы эллионных технологий», бакалавров по направлению подготовки 12.03.01 «Приборостроение» в курсе «Высокоэнергетические технологии в приборостроении», магистров по направлению подготовки 12.04.01 «Приборостроение» в курсе «Эллионные технологии в приборостроении», а также аспирантов (преподавателей-исследователей) направлений подготовки 12.06.01 «Фотоника, приборостроение, оптические и биотехнические системы и технологии».

**Достоверность основных положений и научных выводов** обеспечивается большим экспериментальным материалом, полученным с использованием современной

аппаратуры, надежных и независимых методов исследования, включающих электронную и оптическую микроскопию, рентгеновский структурный анализ и электронографию, спектрометрию Резерфордского и ядерного обратного рассеяния, спектроскопию комбинационного рассеяния, сравнением с результатами тестированных компьютерных программ моделирования взаимодействия атомных частиц с твердым телом (SRIM, TRIM.SP, OKSANA), сравнением и согласием экспериментальных результатов с литературными данными, полученными при сопоставимых условиях.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Теоретически обоснованная и экспериментально апробированная методика оценки порогового уровня первичных радиационных нарушений, приводящих к аморфизации углеродных материалов, обеспечивающая определение радиационной стойкости углеродных материалов путем анализа температурных и энергетических изменений коэффициента ионно-электронной эмиссии при высокодозном облучении ионами с энергией 10 – 30 кэВ.

2. Закономерности высокодозного распыления ионами  $Ag^+$  с энергией 30 кэВ поверхности высокоориентированного пиролитического и силицированного графита, углерод-углеродных и углерод-керамических композиционных материалов, позволяющие прогнозировать и обеспечивать ионно-лучевую эрозионную стойкость материалов.

3. Закономерности высокодозного ионного облучения высокоориентированного пирографита, обеспечивающие определение критического уровня первичных радиационных нарушений, вызывающего эффекты глубокого модифицирования материала.

4. Закономерности высокодозного ионно-лучевого модифицирования стеклогуглеродов, которые выявили пороговый характер структурных изменений поверхности по уровню первичных радиационных нарушений и обеспечивают получение наностеночной структуры поверхности с низковольтными автоэмиссионными свойствами.

5. Закономерности структурных изменений углеродных волокон при высокодозном облучении ионами аргона, неона и азота с энергией 10 – 30 кэВ, обеспечивающих получение волокна с гофрированной поверхностью.

6. Корреляции ионно-лучевого гофрирования углеродных волокон с радиационными размерными изменениями углеродных материалов при нейтронном облучении. Предложенный и экспериментально подтвержденный механизм процесса гофрирования за счет релаксации ионно-индуцированных механических напряжений в оболочке волокна и пластической деформации двойникованием.

7. Методика ионно-лучевой полировки поверхности оптических деталей из стеклокерамики, обеспечивающая сглаживание поверхности до значений шероховатости  $R_a = 0.5$  нм.

8. Методика модифицирования поверхности высокомодульных углеродных волокнистых наполнителей композитов ионами гелия с энергией 1-3 кэВ, обеспечивающая высокопроизводительное получение волокна с гофрированной поверхностью.

### **Апробация работы**

Основные результаты по теме диссертационной работы представлены в 43 публикациях в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, в 34 статьях в трудах конференций и в 2 патентах РФ на изобретение.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на многих отечественных и международных научных конференциях, совещаниях и семинарах с 2008 по 2019г., среди которых 38 - 49 Международные конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019), XIX - XXIV Международные конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью" (Москва, 2009, 2011, Ярославль, 2013, Москва, 2015, 2017, 2019), II, V, VII Всероссийские конференции школы молодых ученых и специалистов "Физические и физико-химические основы ионной имплантации" (Казань, 2008, Н. Новгород, 2010, 2014, 2018), 5-ая Конференция по физической электронике (Ташкент, Узбекистан, 2009), 11-th International Symposium on Materials in Space Environment (ISMSE 2009, Aix en Provence, France, 2009), Всероссийская научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии» (НМТ-2010, Москва, 2010, НМТ-2012, Москва, 2010), 1-ая Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы для космической техники» (Москва, 2010), 20-th International Conference on Ion Beam Analysis (IBA 24, Itapema, Brasil, 2011), 9, 10-ый Всероссийский семинар «Проблемы теоретической и прикладной электронной и ионной оптики» (Москва, 2009, 2011), 2nd Adriatic school on nanoscience (ASON-2, Dubrovnic, Croatia, 2012), Международный семинар «Физика лазерных процессов и применения» (PHLPA-12, Рязань, 2012), 23-26 International Conferences on Atomic Collisions in Solids (ICACS-23, Phalabora, South Africa, 2008, ICACS-24, Krakow, Poland, 2010, ICACS-25, Kioto, Japan, 2012, ICACS-26, Debrecen, Hungary, 2014), 7 - 13 Всероссийские с международным участием научно-технические конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2008, 2009, 2010,

2011, 2012, 2013, 2014), 14 - 16 Международные научно-технические конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2016, 2018, 2019), XLIII Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород, 2016), 15, 16 Межвузовские научные школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине» (Москва, 2014, 2015), Международная научно-техническая конференция «Электроника-2015» (Москва, 2015), 10-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии» (Троицк, 2016), III Международная конференция "Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз-2017" (Москва, 2017), 24, 25 и 26-й Всероссийские научно-технические конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии» (Санкт-Петербург, 2017, 2018 и 2019), XXII Международная конференция «Взаимодействие плазмы с поверхностью» (Москва, 2019).

По материалам диссертации опубликовано 53 работы [10-63].

#### **Личный вклад автора**

Основные научные результаты диссертации получены автором лично или при определяющем вкладе со стороны автора. Все экспериментальные исследования планировались и выполнялись при непосредственном участии автора, под её руководством, или в сотрудничестве с научным консультантом, профессором Борисовым А.М., и группой профессора Машковой Е.С. (НИИЯФ МГУ). Автор принимала непосредственное участие в постановке задач работы, обработке полученных результатов, их анализе и обобщении, формулировке выводов и научных положений. Разработка стенда и методики лазерной гониофотометрии, алгоритмов оценки уровня первичных радиационных нарушений с учетом движения границы поверхности при ионно-лучевом воздействии, а также большинство аналитических расчетов и моделирование выполнено автором лично, или при её непосредственном участии.

## **ГЛАВА 1. Фундаментальные процессы при ионном облучении материалов и их особенности для углеродных материалов**

В настоящее время большое внимание уделяется как экспериментальному, так и теоретическому изучению закономерностей и механизмов ионно-индуцированных структурных изменений поверхности углеродных и композиционных материалов при ионном облучении, возможности применения ионных пучков для их структурирования, совершенствованию аналитических расчетов и компьютерных программ моделирования взаимодействия ионов с поверхностью этих материалов в связи с их широким применением в атомной технике, металлургии, машиностроении, электротехнике, химической технологии и многих других отраслях промышленности [1-4]. Материалы на основе углерода применяются в таких условиях эксплуатации, когда не могут работать другие конструкционные материалы. Известно, что в реакторостроении искусственный графит широко используется в качестве элементов конструкций кладки уран-графитовых реакторов благодаря его замедляющим свойствам и малому сечению захвата нейтронов [1]. В настоящей главе рассматриваются фундаментальные процессы при ионном облучении материалов и их особенности для углеродных материалов, являющихся, по сути, основами для исследования и определения физико-химических закономерностей и выявления механизмов, протекающих в поверхностных слоях углеродных и композиционных материалов при ионном облучении с высокими флюенсами.

### **1.1. Распыление, ионно-электронная эмиссия и развитие рельефа поверхности при высокодозном ионном облучении**

При взаимодействии ионов с поверхностью твердого тела в вакууме неизбежны изменения как структуры, так и морфологии поверхности. Величина таких изменений зависит от определенных параметров процесса: сорта бомбардирующих ионов и атомов мишени, структуры мишени, угла падения и энергии ионов, флюенса облучения и температуры мишени при облучении. Известно, что бомбардирующие частицы и смещенные атомы твердого тела тормозятся за счет передачи энергии в упругих и неупругих взаимодействиях [64-67]. При передаче энергии в упругих соударениях атомы, получившие достаточно энергии для преодоления сил связи, могут выйти в вакуум и стать распыленными, обуславливая эрозию поверхности со специфическим рельефом.

Согласно [67] принято различать три стадии развития рельефа на поверхности:

1. Рельеф атомного масштаба  $< 100\text{\AA}$  развивается на гладкой поверхности твердого тела при низких флюенсах ионного облучения  $\sim 10^{16}\text{см}^{-2}$ .

2. Рельеф микроскопического масштаба с размерами неоднородностей порядка  $100 - 10000\text{\AA}$  формируется при флюенсах облучения тяжелыми ионами  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . К неоднородностям в этом случае относят ямки травления, конические и пирамидальные выступы, волнообразные структуры, образование которых может быть обусловлено накоплением в ходе ионной бомбардировки высокой концентрации дефектов, достаточной для возникновения локальных изменений коэффициента распыления.

3. Рельеф макроскопического масштаба, когда размеры развивающихся при высоких флюенсах ионного облучения ( $\sim 10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ) на поверхности структур достигают величин  $>1\text{ мкм}$ .

Эрозия поверхности мишени является макроскопическим следствием распыления. Основы макроскопической теории эрозии поверхности и ее выводы подробно изложены в обзорных работах [68-70]. Теория эрозии поверхности мишени под воздействием атомных и ионных пучков является частным случаем теории распространения волнового фронта, где поверхность рассматривается как разрыв непрерывности перехода от твёрдого тела (или жидкости) к окружающей среде – газу, вакууму или жидкой фазе. В настоящей работе основным объектом исследования ионно-лучевого воздействия является макроскопический рельеф, который характеризуется наличием широкого набора локальных углов наклона микрограней топографических элементов, развитых на поверхности материала. Наибольшее влияние морфология поверхности оказывает на угловые зависимости эмиссионных процессов. Влияние ионно-индуцированной морфологии поверхности на распыление в большинстве работ обсуждалось либо качественно, либо анализировалось в рамках упрощенных моделей топографии поверхности [71-73]. В этой связи актуальными были и остаются экспериментальные исследования с количественным анализом ионно-индуцированной морфологии и ее учетом в распылении и эмиссии электронов. Такие работы стали возможными после появления методов количественного исследования поверхности с наноразмерным разрешением, в частности, методов зондовой микроскопии (туннельной, атомно-силовой микроскопии) [74,75].

### **1.1.1. Распыление поверхности с ионно-индуцированным рельефом**

Известно, см., например, [76], что для твердых тел с неупорядоченным расположением атомов (поликристаллические и аморфные мишени) с увеличением угла падения  $\theta_i$  ионов на мишень коэффициент физического распыления  $Y$  растет, проходит через максимум при  $\theta_m$  ( $60 - 80^\circ$  при энергиях ионов порядка десятков кэВ), после чего убывает из-за роста коэффициента отражения при приближении к направлению

скользящего падения  $\theta_i \rightarrow 90^\circ$ . На рис.1.1а, в качестве примера, приведена угловая зависимость коэффициента распыления  $Y$  для случая облучения поликристаллического графита ионами  $Ar^+$  энергии 30 кэВ [77].

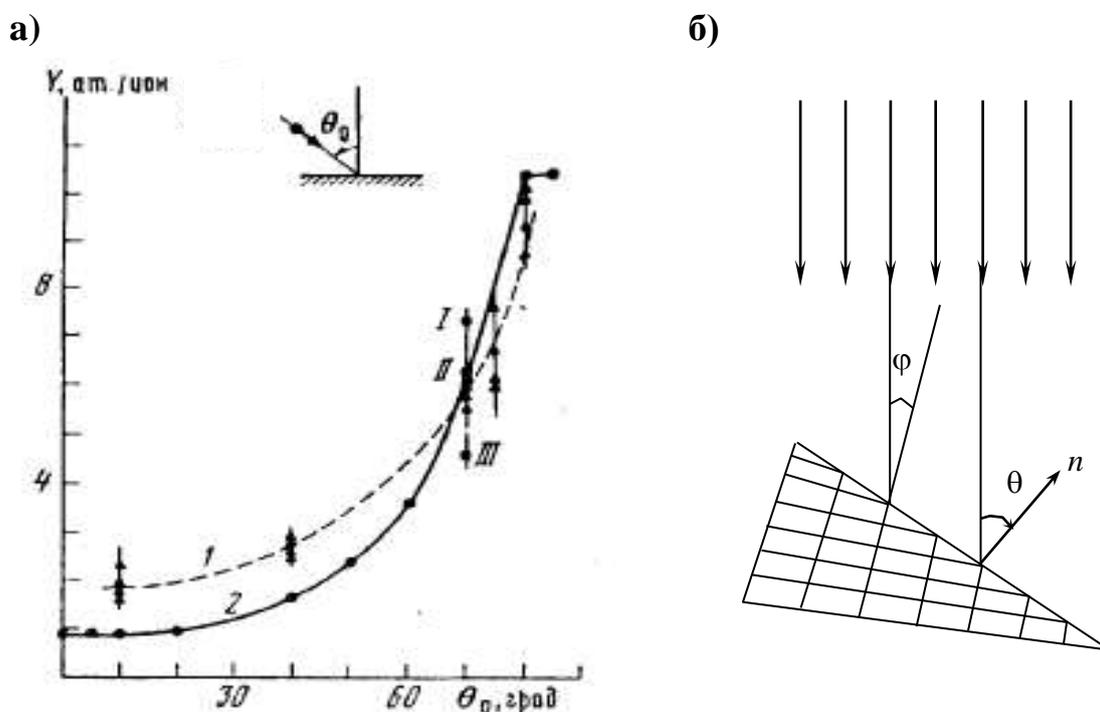


Рисунок 1.1. Зависимость коэффициента распыления  $Y$  от угла падения  $\theta$  ионов  $Ar^+$  энергии 30 кэВ на поликристаллический графит (а): 1 – эксперимент, 2 – моделирование по программе TRIM.SP (потенциалы: I – Мольера, II – Kr-C, III – ZBL [77]) и схема (б), иллюстрирующая облучение монокристалла ионным пучком.

В тоже время для монокристаллических мишеней проявляется анизотропия коэффициента распыления: на фоне возрастания  $Y$  с  $\theta_i$  наблюдаются резкие его уменьшения, когда направление бомбардировки становится параллельным осям или плоскостям мишени с низкими кристаллографическими индексами, см., например, [78,152]. В общем случае коэффициент распыления  $Y$  зависит от угла  $\phi$ , характеризующего ориентацию пучка бомбардирующих ионов по отношению к решетке кристалла, и от угла падения ионов  $\theta_i$ , расположенного между направлением пучка бомбардирующих ионов и нормалью к поверхности мишени, рис.1.1б. При эрозии поверхности монокристалла угол  $\phi$  не меняется. Отметим, что в для металлов анизотропия коэффициента распыления наблюдается при любых, даже очень высоких, флюенсах. Это свидетельствует о быстром восстановлении кристаллической структуры металлов перед последующими

взаимодействиями. В случае поликристаллической мишени одного направления кристаллографических осей или плоскостей нет, и коэффициент распыления определяется локальными углами падения  $\theta$  на топографические элементы рельефа поверхности [78,152].

Как показано на рис.1.1а. между результатами экспериментальных измерений и значениями  $Y$ , рассчитанными для гладкой поверхности, есть определённые различия, для объяснения которых необходимо учитывать сильное влияние геометрии элементов топографии на процесс распыления рельефной поверхности. Кроме того, на коэффициент физического распыления может оказывать влияние явление имплантации бомбардирующих ионов [67]. Имплантированные ионы при высоких флюенсах облучения формируют на поверхности мишени слой с некоторой равновесной концентрацией имплантированных (захваченных) ионов. Данная равновесная концентрация определяется балансом между потоком бомбардирующих ионов и диффузией имплантированных ионов внутрь мишени и обратно к поверхности с последующим вылетом из нее в результате распыления. Более подробно расчеты концентрации имплантированных частиц рассмотрены ниже. Отметим лишь, что наибольшее влияние на процесс распыления оказывает имплантация химически активных элементов, а наименьшее – инертных газов. Все рассмотренные факторы обычно являются основными причинами значительного разброса значений коэффициента распыления, полученных разными авторами [152].

Программы компьютерного моделирования взаимодействия ускоренных ионов с атомами мишени (твёрдым телом) такие как MARLOWE, OKSANA, TRIM.SP и SRIM позволяют рассчитывать коэффициент распыления атомногладких поверхностей [79]. Рассчитанные с помощью этих программ коэффициенты распыления находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными для хорошо полированных поверхностей. Для поверхностей с развитым рельефом экспериментально измеренные коэффициенты распыления при высокодозном воздействии обычно либо больше, чем рассчитанные при нормальном падении ионов, либо меньше, чем при скользящем падении. Обе особенности становятся более выраженными с увеличением элементов топографии. Так, в работе [77] экспериментально, по потере веса мишени и флюенсу облучения, и с помощью моделирования распыления по программе TRIM.SP исследовали угловую зависимость коэффициента распыления при облучении ионами  $Ar^+$  энергии 30 кэВ поликристаллического графита, приведенную на рис1.1а. Анализ данных от номера облучения (или флюенса облучения) показал, что первые значения коэффициента  $Y$  существенно отличаются от последующих. С ростом флюенса происходит переход к динамически равновесным условиям распыления, когда коэффициент распыления от

номера (или флюенса) облучения не зависит (на рис.1.1а значения коэффициента  $Y$  соответствуют средней величине из устанавливавшихся после 3-4 облучения). Причиной этого обосновано считают переход к стабильной ионно-индуцированной топографии облучаемой поверхности. Исходная топография поверхности графита в процессе ионного облучения сильно изменяется: при наклонном падении среди структурных элементов, развивающихся на поверхности, выделяются конические образования и поры [80, 152].

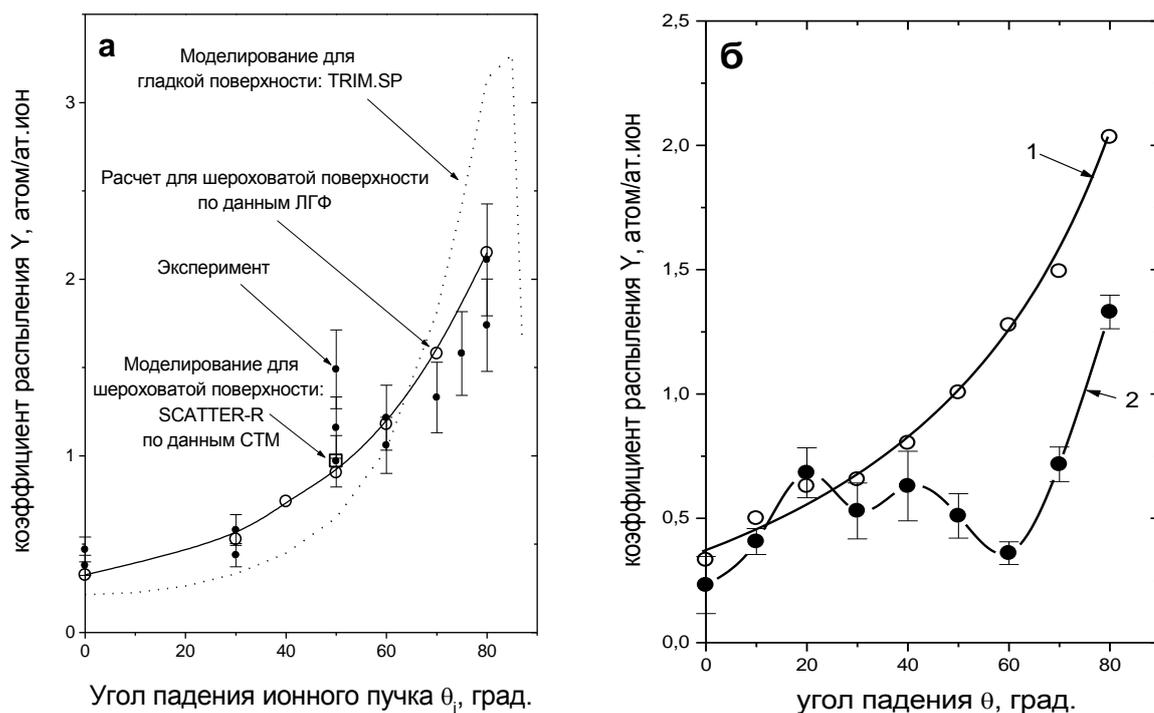


Рисунок 1.2. Угловые зависимости коэффициента распыления поликристаллического графита (а) [75] и высокоориентированного пирографита УПВ-1Т (б) [81] ионами  $N_2^+$  с энергией 30 кэВ. На рисунке (а): точки  $\bullet$  – эксперимент; пунктир – моделирование при помощи программы TRIM.SP зависимости  $Y_T(\theta)$  для гладкой поверхности; кружки  $\circ$ , соединенные плавной сплошной линией, – расчеты  $\langle Y \rangle_i$  с учетом микротопографии поверхности, исследованной с помощью ЛГФ; квадратик  $\square$  – расчет для  $\theta_i = 50^\circ$  при помощи программы SCATTER-R с использованием изображения микротопографии, полученного в СТМ. На рисунке (б) данные, полученные при двух температурах облучения: 1 – комнатной, 2 –  $T = 400^\circ\text{C}$ .

Явно выраженный максимум на угловой зависимости коэффициента распыления  $Y(\theta_i)$ , наблюдавшийся при аналогичных условиях эксперимента для других мишеней не обнаружен. В работе [77] показано, что добиться устранения расхождений эксперимента и

результатов компьютерного моделирования одновременно во всем интервале углов падения изменяя лишь параметры моделирования распыления гладкой поверхности невозможно. Причиной этого также является развивающийся в процессе распыления поверхности ионно-индуцированный рельеф, поскольку в условиях высокодозного облучения происходит распыление ионно-индуцированной шероховатой поверхности. Изменение параметров (плотность мишени, энергия связи, потенциал) только для одного угла падения в пределах точности моделирования позволяет приблизиться к эксперименту, см. рис.1.1а. При этом указывается, что варьирование плотности мишени не означает наблюдаемое в растровом электронном микроскопе изменение пористости, а лишь изменение среднего межатомного расстояния в мишени, и практически не влияет на коэффициент распыления, в отличие от изменения энергии связи или потенциала взаимодействия [152,299].

Анализируя данные для графита и сопоставляя их с результатами для меди в [82,83] можно отметить общий характер наибольшего расхождения расчетных и экспериментальных зависимостей  $Y(\theta_i)$  при углах падения ионов  $\theta \approx 0$ .

Возможность моделирования физического распыления графитов с помощью программы TRIM.SP хорошо показано в работе [74], где влияние шероховатости поверхности мишени на распыление учитывали количественно. Метод учета был основан на экспериментальном исследовании морфологии поверхности с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и определении по этим данным распределений локальных углов падения ионов  $\theta$  путем соответствующих аппроксимации и интерполяции. Экспериментальные измерения коэффициента распыления изотропного графита ЕК98 и пиролитического графита ионами  $D^+$  с энергией 2 кэВ показали, что при нормальном падении ионов  $Y_{ЕК98}$  в два раза больше, чем для пиролитического графита и с ростом угла падения  $Y_{ЕК98}$  увеличивается в 2.5 раза, тогда как  $Y$  пиролитического графита возрастает в 16 раз. Морфология поверхности графитов отличается как до, так и после ионного облучения – пиролитический графит становится более шероховатым по сравнению с графитом ЕК98, который не сильно изменяется после облучения. СТМ - анализ морфологии поверхностей показал, что для пиролитического графита распределение локальных углов падения  $\theta$  при нормальном падении ионов является широким со средним значением положения максимума,  $\sim 19^\circ$ , при  $\theta = 45^\circ$  около  $46^\circ$ . При дальнейшем повышении номинального угла падения  $\theta_i$  среднее значение распределения сдвигается и при  $\theta_i = 80^\circ$   $\langle \theta \rangle \sim 66^\circ$ . Для изотропного графита ЕК98 найдено, что распределения локальных углов существенно отличаются. Лишь в случае нормального падения

наблюдается выраженный максимум. При падении ионов под углами  $45^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $80^\circ$  распределение занимает весь диапазон локальных углов падения, и их средние значения для начальных углов  $\theta_i = 0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $70^\circ$  и  $80^\circ$  соответственно равны  $\langle\theta\rangle = 34^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $51^\circ$ ,  $56^\circ$ .

Оценки перепыления атомов  $R(\theta_i)$  шероховатой поверхности, проведенные для поправки коэффициента распыления  $Y_{TRIM}$ :  $Y_{model}(\theta) = Y_{TRIM}(\theta_i) \cdot (1 - R(\theta_i))$ , показали относительно небольшое влияние этого параметра и его уменьшение с увеличением угла падения ионов на мишень [74]. Для пиролитического графита доля перепыления не превышает 10 % от распыленных атомов мишени, уменьшаясь до 3 % при скользящем падении. Доля перепыления для пиролитического графита не превышает 10 % от распыленных атомов мишени и при скользящем падении уменьшается до 3 %. Для ЕК98 часть перепыления при малых углах падения ионов достигает 25 % и при углах  $\theta = 70^\circ$  и  $80^\circ$  снижается до 8 % [74,152,299].

В работах [84-86] исследовали зависимости коэффициентов распыления  $Y$  и ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  от угла падения  $\theta_i$  ионов на мишень для изотропных графитов (МПГ-ЛТ, РОСО-AXF-5Q) при высокодозном облучении ионами  $N_2^+$  с энергией 30 кэВ. Результаты эксперимента и компьютерного расчета по программе TRIM.SP угловой зависимости  $Y(\theta_i)$  приведены на рис. 1.2а. В основе расхождений эксперимента и теоретических расчётов угловой зависимости коэффициента распыления полагали наличие на поверхности конусообразных структур, которое приводит при нормальном и близком к нормальному падению ионов на мишень к увеличению эффективных углов падения и, следовательно, к увеличению коэффициента распыления по сравнению со случаем распыления гладкой поверхности. При наклонном падении эффективные углы падения ионов по сравнению со случаем падения на гладкую поверхность меньше, что приводит к уменьшению коэффициента распыления, см. также [87]. Причиной расхождений результатов эксперимента и моделирования распыления по программе TRIM.SP, эксперимента и теории в ионно-электронной эмиссии полагали также модификацию поверхностного слоя графитов при ионной имплантации с образованием карбонитридных соединений [88,89].

В работе [75], которая является продолжением работ [84-86], для исследования влияния динамически равновесного рельефа, развивающегося на поверхности при высокодозном облучении, в расчетах коэффициента распыления использовали два подхода. В первом подходе, как и в работе [74], измеряли распределения локальных углов падения ионов на микроплощадки шероховатой поверхности и использовали данные моделирования для гладкой поверхности, полученные с помощью программы TRIM.SP. Для определения

локальных углов падения был применен метод лазерной гониофотометрии (ЛГФ) [90], основы которого изложены в Главе 2. Во втором подходе учет шероховатости производился непосредственным моделированием распыления с помощью программы SCATTER-R [91], в которой статистическое моделирование парных атомных взаимодействий включало в себя цифровые данные о рельефе реальной поверхности, получаемые с помощью сканирующего туннельного микроскопа СТМ-2000М. На рис. 1.2а приведено сравнение расчетных значений  $\langle Y \rangle_i$ , полученных по данным ЛГФ, с экспериментальной зависимостью  $Y(\theta_i)$  для распыления графита МПГ-ЛТ ионами  $N_2^+$  энергии 30 кэВ из работы [86]. Здесь же приведена расчетная зависимость  $Y_T(\theta)$  для гладкой мишени. Видно, что учет шероховатости поверхности, развивающейся в процессе высокодозной ионной бомбардировки, приводит к хорошему согласию данных моделирования с экспериментом.

Сравнение результатов компьютерного моделирования для гладкой поверхности при помощи программы TRIM.SP и SCATTER-R показало, что обе программы дают очень близкие результаты для зависимости коэффициента распыления от угла падения. При моделировании распыления с помощью программы SCATTER-R с учетом микрорельефа поверхности использовались данные туннельной микроскопии, полученные для образца с углом падения ионов  $\theta_i = 50^\circ$ , выбор которого обусловлен более адекватным реальной поверхности изображением, полученным при помощи СТМ. Видно, что значения  $Y_s$  и  $\langle Y \rangle(\theta_i)$ , рассчитанного с использованием данных ЛГФ, близки как друг к другу, так и, в пределах погрешности, к экспериментальному значению  $Y$ .

Таким образом, проведенные расчеты угловой зависимости коэффициента распыления графита при высокодозном распылении азотом энергии 15 кэВ с учетом и без учета микротопографии поверхности показали, что учета микротопографии достаточно для хорошего согласия результатов моделирования с экспериментальными данными.

Ионно-индуцированная морфология может привести к кардинальному изменению вида угловой зависимости коэффициента распыления. Это следует из выводов работ [81,92], в которых исследовали распыление высокоориентированного пирографита УПВ-1Т ионами  $N_2^+$  энергии 30 кэВ в аналогичных [84-86] условиях распыления поликристаллических графитов. Было найдено, что характер поведения угловых зависимостей коэффициента распыления  $Y$  при комнатной и повышенной температурах существенно различен, см. рис. 1.2б. При комнатной температуре, когда ионное облучение приводит к разупорядочению кристаллической структуры, зависимость  $Y(\theta_i)$  является монотонно возрастающей с углом падения  $\theta$  в интервале от 0 до  $80^\circ$  и практически идентичной данным для поликристаллических графитов. При  $T = 400^\circ$

зависимость  $Y(\theta_i)$  не является монотонной – при наклонном падении ионов ( $\theta_i = 60^\circ$ ) наблюдается широкий минимум. Выявлено, что основной причиной более чем трехкратного подавления распыления при  $T = 400^\circ$  по сравнению со случаем распыления при комнатной температуре является образование специфической столбчато-игольчатой морфологии поверхности, развивающейся при высоких флюенсах облучения.

### 1.1.2. Влияние ионно-индуцированного рельефа на ионно-электронную эмиссию

При энергиях ионов порядка десятков кэВ доминирует кинетический механизм ионно-электронной эмиссии и коэффициент ионно-электронной эмиссии  $\gamma$ , также как и коэффициент распыления, сильно зависит от угла падения ионов  $\theta_i$  [93,94]. При увеличении угла  $\theta_i$  падения частиц на мишень  $\gamma$  для поликристаллических и аморфных мишеней растет, проходит через максимум, положение которого зависит от сорта и энергии бомбардирующей частицы и материала мишени и затем убывает, рис. 1.3а. Для монокристаллических мишеней на фоне возрастания  $\gamma$  с  $\theta_i$  наблюдаются резкие его уменьшения, когда направление бомбардировки становится параллельным либо осям, либо плоскостям мишени с низкими кристаллографическими индексами – так называемая анизотропия коэффициента ионно-электронной эмиссии, рис. 1.3б.

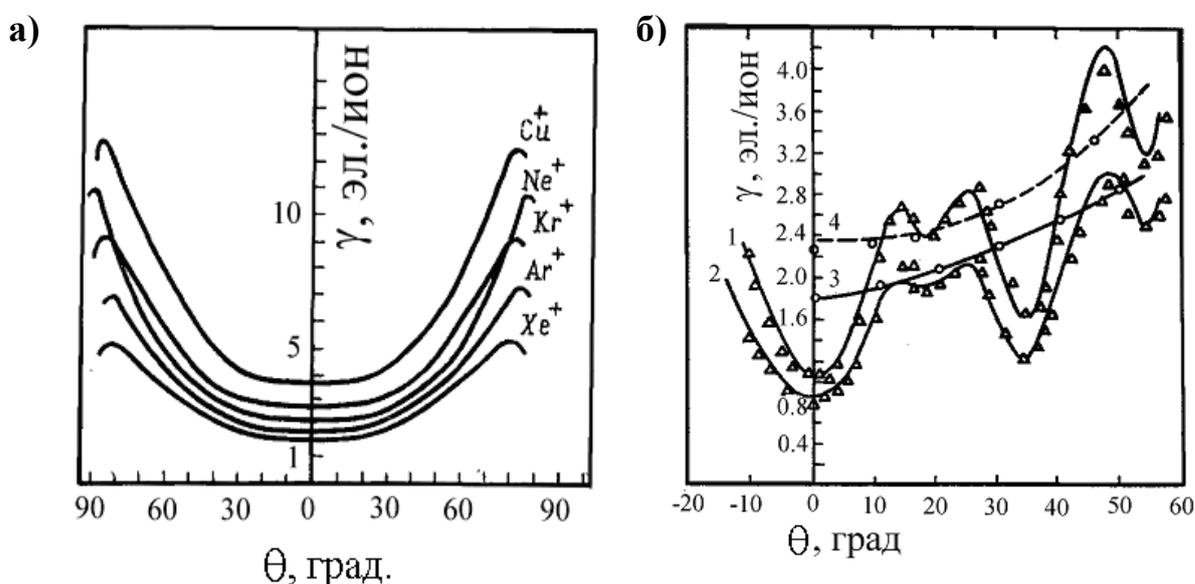


Рисунок 1.3. Зависимости  $\gamma$  от угла падения  $\theta$  при облучении (а) – поликристаллической меди различными ионами энергии 40 кэВ [95] и (б) – грани (100) кристалла Cu и поликристаллической меди ионами  $\text{Ar}^+$ : 1,3 – с энергией 30 кэВ, 2,4 – с энергией 20 кэВ. Сплошные линии для монокристалла – расчет по формуле Одинцова [96].

Работ, посвященных вопросу влияния морфологии поверхности на характеристики ионно-электронной эмиссии, значительно меньше по сравнению с аналогичными по распылению. Теоретически влияние шероховатости поверхности на ионно-электронную эмиссию и физическое распыление, рассматривалось в работах [72,97,98].

Оценку влияния рельефа проводили безотносительно к типу эмитированных частиц (ионы, электроны). Анализировались зависимости вероятности генерации этих частиц от угла падения ионов  $\theta_i$  и угловые распределения распыленных частиц относительно нормали к поверхности мишени. Для учета шероховатости поверхности предлагались различные модели. Например, в [98] на основе данных растровой электронной микроскопии для облученной поверхности Al для расчетов применяли гребневидную модель, образованную порогами (ступенями) и протяженными террасами (~ нескольких мкм). В [97] рельеф учитывали с помощью распределений углов наклона или высот неровностей, определенных по оцифрованным данным профилометрирования поверхности. В [72] рассматривали случай ионной бомбардировки по нормали поверхности, покрытой регулярно расположенными конусами с различной степенью покрытия  $\tau = 40\%$ ,  $60\%$  и  $80\%$ . Раствор конусов был строго фиксирован и равнялся  $2\delta = 30^\circ$ ,  $60^\circ$  и  $90^\circ$ . В цитируемых работах для углового распределения эмитируемых частиц была выбрана типовая функция  $F(\alpha) = (\cos \alpha)^n$  от угла эмиссии  $\alpha$  и функция  $E(\theta) = (\cos \theta)^m$  для зависимости эмиссии от локального угла падения  $\theta$  (как электронов, так и ионов). Такое допущение применимо, как отмечают авторы, в области углов  $\theta < 60-70^\circ$ . Рассмотрим выводы этих работ для интегральных величин  $Y$  и  $\gamma$  изотропных материалов. Расчёты [72,97] проводили при значениях  $m = 1$  и  $1.5$ ,  $n = 1$  и  $n = 2$  (только для  $Y$  в [72]). Было показано, что при  $n = 1$  и  $1 < m < 1.5$  топография поверхности не оказывает сильного влияния на коэффициенты  $Y$  и  $\gamma$ . Повышение  $m$  до 2.5 (эта величина  $m$  была получена экспериментально и с помощью компьютерного моделирования при бомбардировке ионами  $Ag^+$  энергии 40 кэВ поверхности Al) приводит к значительному увеличению эмиссии по сравнению со значением для гладкой поверхности [152].

Таким образом, влияние морфологии поверхности на коэффициенты как физического распыления, так и ионно-электронной эмиссии может быть значительным. Отметим, что приведенные ниже оценки качественно согласуются с результатами исследования и количественного учета влияния топографии поверхности на коэффициент ионно-электронной эмиссии  $\gamma$ .

Учет ионно-индуцированного микрорельефа на температурные и угловые зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(\theta_i, T)$  в [99] проводили для

поликристаллических графитов марок РОСО-AXF-5Q, МПГ-8 и МПГ-ЛТ после высокодозного ( $>10^{18}\text{см}^{-2}$ ) облучения при фиксированных температурах пучками ионов  $\text{Ar}^+$  и  $\text{N}_2^+$  энергии 30 кэВ. Исходная чешуйчатая структура поверхности графитов, по данным РЭМ в [99], после высокодозного облучения сильно изменяется. Облучение при комнатной температуре приводит к образованию кратеров с пологими гладкими стенками, при промежуточных температурах ( $150^\circ\text{C}$ ) дополнительно появляются мелкие ямки травления с гладкими стенками, а облучение при повышенных температурах ( $330^\circ\text{C}$ ) приводит к образованию систем повторяющихся гребней со слоистой структурой нанометрического масштаба.

Рис.1.4 и 1.5 демонстрируют сильное влияние температуры, при которой происходит облучение на топографию и локальный наклон микрограней поверхности.

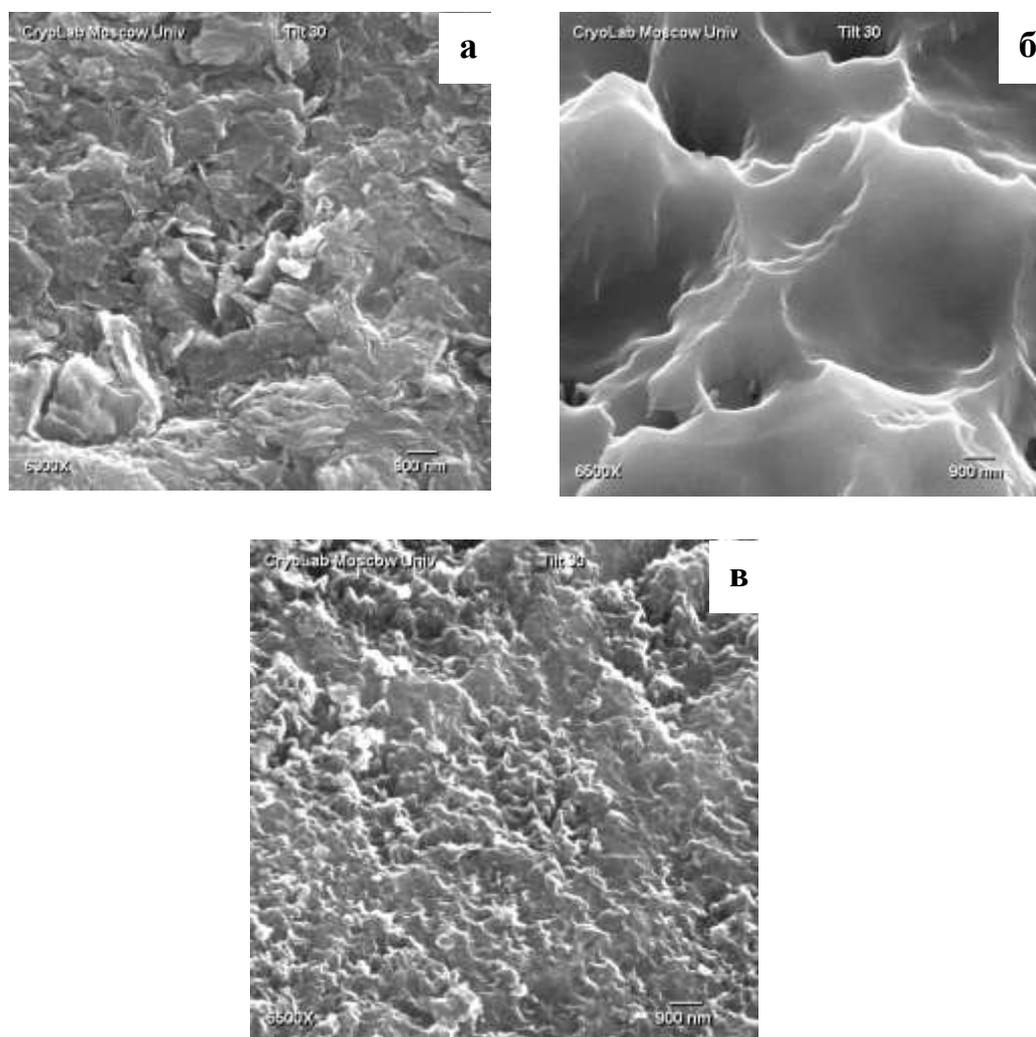


Рисунок 1.4. Микрофотографии поверхности образцов графита РОСО-AXF-5Q [99,299] до (а) и после облучения по нормали ионами  $\text{N}_2^+$  энергии 30 кэВ при температуре  $105^\circ\text{C}$  (б) и  $370^\circ\text{C}$  (в).

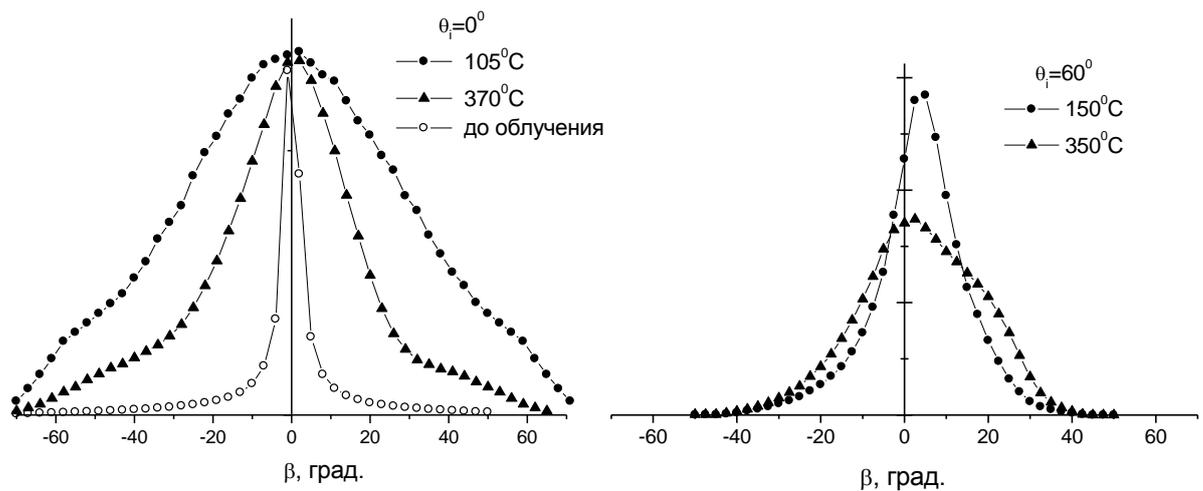


Рисунок 1.5. Распределения  $f(\beta)$  локальных углов наклона микрограней шероховатой поверхности.

До облучения на микрофотографиях в РЭМ хорошо видна характерная чешуйчатая структура графита, рис.1.4а. Облучение при  $T = 105^\circ\text{C}$  приводит к развитию кратеров с гладкими стенками, которые, пересекаясь друг с другом, образуют острые хребты и кромки. Диаметр кратеров находится в пределах 1–7 мкм, рис.1.4б [152,299].

Анализ распределений локальных углов падения ионов  $w(\theta)$  на ионно-индуцированный микрорельеф поверхности графита МПГ-8 (рис.1.6) показывает, что самым широким является распределение  $w(\theta)$  для случая облучения при температуре  $330^\circ\text{C}$ , а самым узким – при  $150^\circ\text{C}$  [152,299].

Расчеты угловой зависимости коэффициента кинетической ионно-электронной эмиссии  $\gamma(\theta_i)$  для гладкой поверхности (когда  $\theta = \theta_i$ ) проводили в рамках теории Парилиса – Кишиневского [94] по формуле [100]:

$$\gamma_{\text{п-к}}(\theta) = \rho \sigma_e \lambda w / \cos\theta [1 - \lambda / (R_e \cos\theta) (1 - \exp(-R_e \cos\theta / \lambda))], \quad (1.1)$$

$\rho$  – атомная плотность мишени,  $\lambda$  – длина пробега вторичных электронов в твердом теле,  $w$  – вероятность выхода вторичных электронов,  $\sigma_e$  – сечение ионизации в парных атомных столкновениях. Длину пробега вторичных электронов в графите оценили по эмпирической формуле [101]. Величина пути  $R_e$ , на котором бомбардирующий ион сохраняет способность ионизовать атомы мишени, соответствовала проективному пробегу бомбардирующих ионов в графите [152,299].

Сопоставление графиков зависимостей  $w(\theta)$  и  $\gamma_{\text{п-к}}(\theta)$  на рис. 1.6 дает наглядное представление о влиянии ионно-индуцированного микрорельефа на ионно-электронную

эмиссии. При нормальном падении ионов на мишень чем более широкими являются распределения локальных углов падения  $w(\theta)$ , тем большими становятся значения коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\langle \gamma \rangle$  шероховатой поверхности по сравнению с соответствующим значением для гладкой поверхности [152,299].

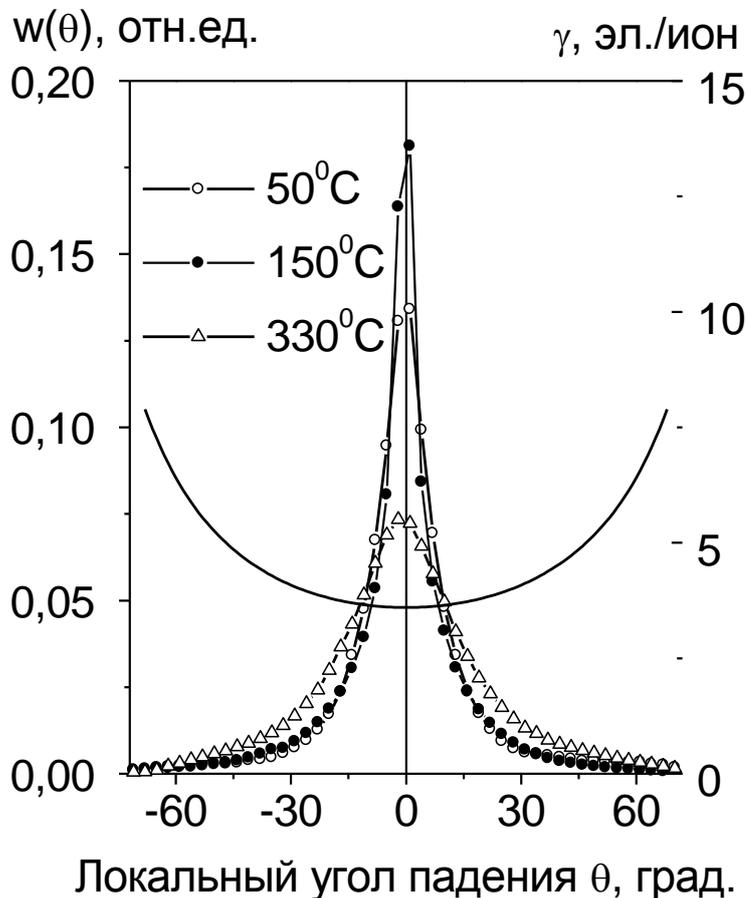


Рисунок 1.6. Распределения локальных углов падения  $w(\theta)$  бомбардирующих ионов на микрогранице поверхности для случая облучения графита МПГ-8 ионами  $N_2^+$  энергии 30 кэВ по нормали ( $\theta_i = 0^\circ$ ) при  $T = 50, 150$  и  $330^\circ\text{C}$ . Сплошная линия – зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии для гладкой поверхности  $\gamma_{\text{п-к}}(\theta)$ .

Влияние ионно-индуцированной микротопографии на угловую зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(\theta_i)$  позволяют оценить экспериментальные данные работ [75,86], в которых измерены  $\gamma(\theta_i)$  и  $w(\theta)$  для случая облучения графита марки МПГ-ЛТ ионами  $N_2^+$  с энергией 30 кэВ, рис.1.7. Сплошной и пунктирной линией обозначены зависимости  $\gamma_{\text{п-к}}(\theta)$ , рассчитанные по формуле (1.1). Кружками на графике представлены значения  $\langle \gamma \rangle$ , полученные с учетом ионно-индуцированной микротопографии [152,299].

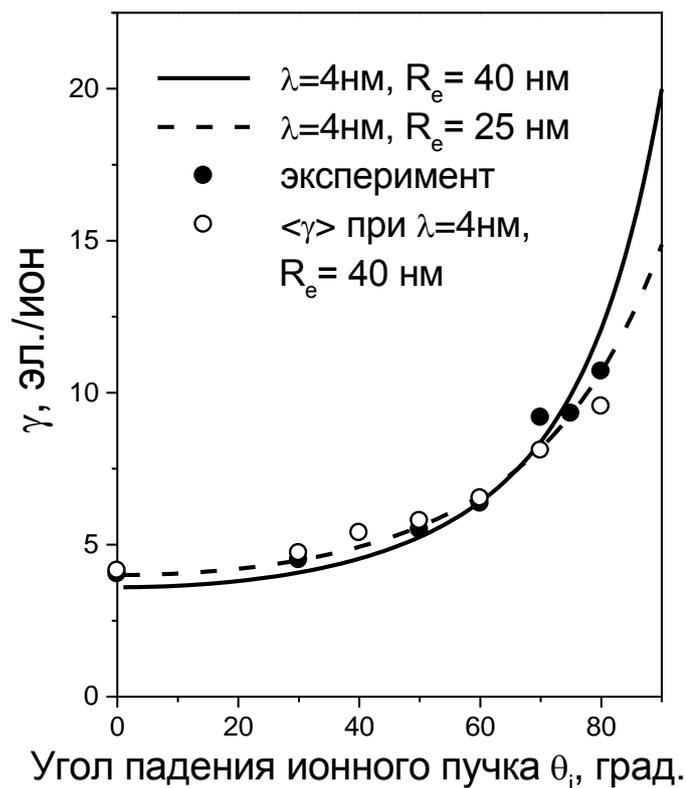


Рисунок 1.7. Угловые зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$ . Экспериментальные данные облучения графита МПГ-ЛТ ионами  $N_2^+$  энергии 30 кэВ взяты из [75,86].

На рис. 1.8 приведены температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  при ионном облучении графитов РОСО-AXF-5Q и МПГ-8 ионами аргона и азота, взятые из работ [100,102-104], и полученные с учетом микротопографии поверхности значения  $\langle \gamma \rangle$  для трех температур 50, 150 и 330°C.

Для наглядного сопоставления с экспериментом расчетные точки соединены пунктиром с изломами при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , соответствующих температурам ионно-индуцированных переходов. Видно, что для графита РОСО-AXF-5Q зависимость  $\langle \gamma \rangle(T)$  качественно соответствует эксперименту, с ростом температуры  $\langle \gamma \rangle$  возрастает монотонно, однако, для количественного описания экспериментально наблюдаемых скачков на зависимости  $\gamma(T)$  учета микротопографии ионно-индуцированной поверхности недостаточно. Учет изменения кристаллической структуры, проведенный в работах [100,102,104] является, очевидно, необходимым для адекватного описания экспериментально наблюдаемых зависимостей  $\gamma(T)$ . В еще большей степени это относится к графиту МПГ-8, для которого зависимость  $\langle \gamma \rangle(T)$  проявляет в отличие от эксперимента локальный минимум при промежуточных температурах  $T_1 < T < T_2$  [152,299].

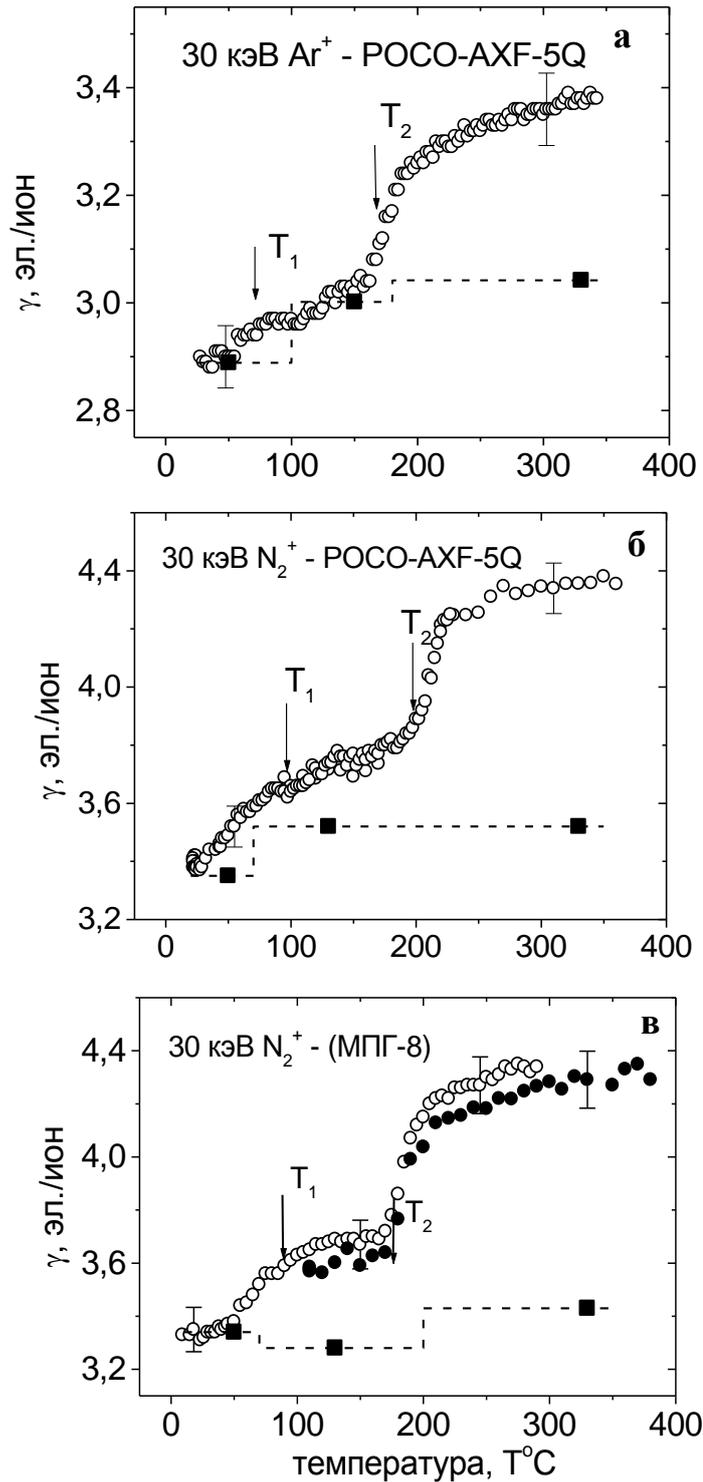


Рисунок 1.8. Температурные зависимости  $\gamma(T)$  при бомбардировке графита РОСО-АХФ-5Q ионами  $\text{Ar}^+$  (а) и  $\text{N}_2^+$  (б) и МПГ-8 ионами  $\text{N}_2^+$  (в) энергии 30 кэВ [100,102-104] и полученные с учетом микротопографии поверхности значения  $\langle\gamma\rangle$  для  $T = 50, 150$  и  $330^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, учёт микрорельефа оказывает незначительное влияние на значения  $\gamma$ . Согласно с экспериментом при этом улучшается, но оно может быть также достигнуто путем изменения параметров в расчете для гладкой поверхности  $\gamma_{п-к}(\theta)$  [152,299].

## **1.2. Ионно-индуцированные структурные изменения и их влияние на ионно-электронную эмиссию**

Актуальность исследования влияния ионно-индуцированной морфологии на коэффициент ионно-электронной эмиссии также обусловлена тем, что с температурой происходят не только существенные изменения морфологии поверхности углеродных материалов, но и ионно-индуцированные изменения структуры. Трансформация зависимостей  $\gamma(T)$  для углеродных материалов связывается с изменением длины свободного пробега вторичных электронов  $\lambda$  и длины пробега  $R_e$ , на которой бомбардирующий ион способен производить ионизацию, зависящих от структуры решетки [7].

Кинетическая ионно-электронная эмиссия начинает наблюдаться при энергиях  $E_0$  бомбардирующих частиц, больших некоторой пороговой энергии  $E_{th}$ . В наиболее реалистичных теориях в качестве источника электронов рассматривают связанные электроны, т.е. электроны валентной и более глубоких зон [94]. Согласно теории атомных столкновений механизм возбуждения связанных электронов зависит от соотношения между скоростью поступательного движения иона  $v_0$  и средней скоростью  $v_m$  связанных электронов. При  $v_0 \ll v_m$ , т.е. в области энергий ионов 1–100 кэВ движение электронов адиабатически следует за движением ядер сталкивающихся частиц. При этом характер столкновения таков, что деформацию, проникновение и возмущение испытывают практически все электронные оболочки, окружающие ядра. Передача энергии электронам осуществляется не ударом иона как целого, а взаимодействием его электронов при прохождении электронных оболочек друг сквозь друга, причем в процессе передачи энергии участвуют электроны обоих сталкивающихся частиц. В такой ситуации анализ возбуждения связанных электронов, окружающих “квазимолекулу”, образованную бомбардирующим ионом и атомом мишени, основывается на статистической модели атома Томаса-Ферми. Такой подход к проблеме был развит Парилисом и Кишиневским [105], см также [94,106,152].

Согласно теории кинетической ионно-электронной эмиссии Парилиса и Кишиневского для неупорядоченных сред коэффициент  $\gamma$  ионно-электронной эмиссии определяется формулой

$$\gamma = N \rho \sigma_e \lambda w \quad (1.2)$$

где  $N$  – число электронов во внешней оболочке атома-мишени, доступных ионизации с сечением  $\sigma_e$ ,  $\rho$  – атомная плотность мишени,  $\lambda$  – длина свободного пробега вторичных электронов в твёрдом теле,  $w$  – вероятность выхода электронов,  $\sigma_e(v)$  – сечение ионизации в парных атомных столкновениях, определяемое энергией, передаваемой электронным оболочкам налетающей частицы и атома-мишени

$$\sigma_e(v) = 1.16 a_0 h J^{-1} [(Z_1 + Z_2)(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-1}]^2 v \operatorname{arctg}[0.6(v - v_{tr}) 10^{-7}] \quad (1.3)$$

$J$  – энергия ионизации,  $v$  – скорость движущегося иона,  $v_{tr}$  – пороговая скорость,  $a_0$  – первый Боровский радиус,  $h$  – постоянная Планка,  $Z_1$  и  $Z_2$  – атомные номера налетающей частицы и атома мишени соответственно.

В области энергий в десятки кэВ зависимости  $\gamma(v_0)$  как для металлов, так и для углеродных материалов в эксперименте близки к линейным [107-109].

Известно, что изменение температуры твердого тела, если это не приводит к каким-либо структурно-фазовым превращениям, практически не влияет на кинетическую ионно-электронную эмиссию [93,94]. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  углеграфитовых материалов обнаруживают особенности [5,86,100,102,110]. В отличие от поликристаллических металлов, для которых  $\gamma$  практически не зависит от температуры облучения, зависимости  $\gamma(T)$  для углеграфитовых материалов являются немонотонными. Так, для поликристаллических графитов при температуре динамического отжига радиационных нарушений  $T_a$  при непрерывном высокодозном облучении наблюдается скачок выхода электронов при переходе от аморфизованного состояния поверхностного слоя к поликристаллическому [102]. Анализ, основанный на теории кинетической ионно-электронной эмиссии, связывает поведение выхода электронов с зависимостью длины свободного пробега электронов и длины пробега, на которой бомбардирующий ион способен производить ионизацию, с кристаллической структурой, которая изменяется при отжиге радиационных нарушений.

Известно, что первичные радиационные дефекты в кристаллической решетке графитов – смещенные атомы и вакансии обусловлены каскадным механизмом атомных смещений в результате торможения в материале бомбардирующих частиц (ионов, нейтронов) [5]. Повышение температуры для монокристаллов металлов ведет к некоторому сглаживанию анизотропной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(\theta)$ , за счет увеличения амплитуды тепловых колебаний атомов кристаллической решетки [111]. Значительно большее влияние оказывает температура мишени на анизотропию  $\gamma$  полупроводниковых кристаллов, ионная бомбардировка которых приводит

к переходу поверхностного слоя из кристаллического состояния в аморфное. При этом коэффициент  $\gamma$  может резко изменяться в узком температурном интервале – наблюдается скачок (рост или уменьшение) выхода электронов при некоторой температуре отжига  $T_a$  радиационных дефектов, приводящих к аморфизации поверхностного слоя монокристаллической мишени, рис. 1.9.

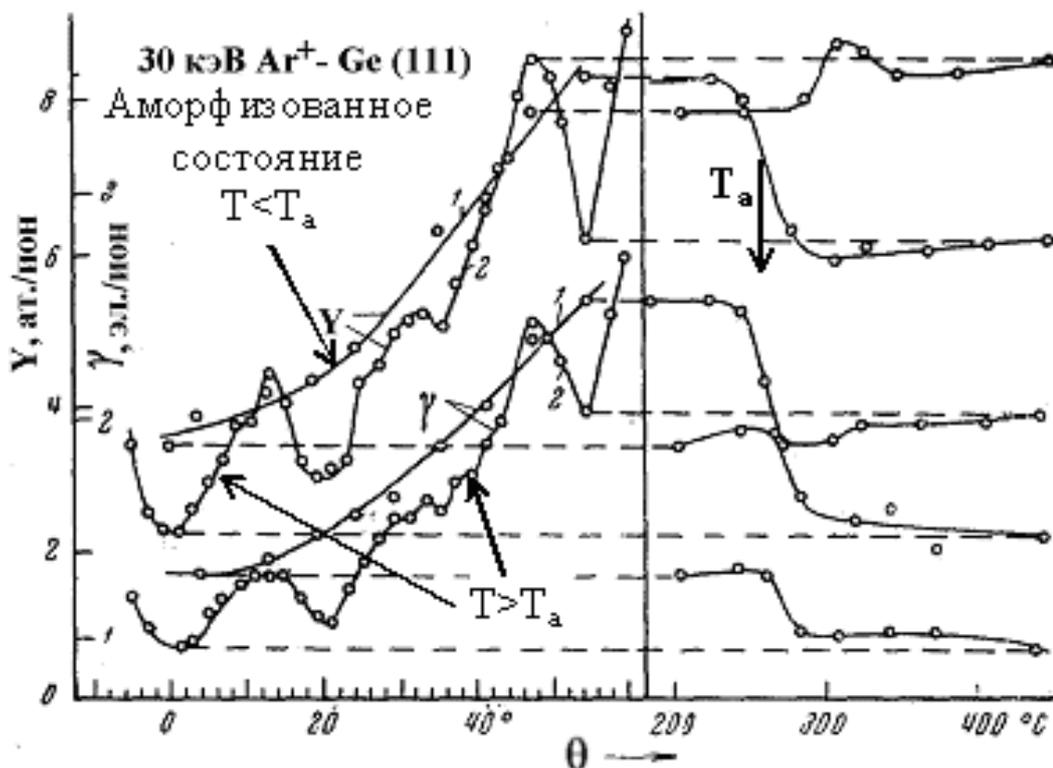


Рисунок 1.9. Угловые и температурные зависимости коэффициентов распыления  $Y$  и ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  энергии 30 кэВ грани (111) монокристалла Ge [111]

Анизотропия угловых зависимостей  $\gamma$  наблюдается только при температуре  $T$  выше  $T_a$ . При  $T < T_a$  зависимость  $\gamma(\theta)$  имеет вид, типичный для твердого тела с неупорядоченным расположением атомов. Этот эффект и аналогичный эффект в угловых зависимостях коэффициента распыления связывают с изменением для бомбардирующих ионов прозрачности кристалла (или ухудшением условий каналирования бомбардирующих ионов) при разупорядочении поверхностного слоя, [112-118,152,299].

Для углеродных материалов скачок на температурных зависимостях  $\gamma(T)$  впервые был обнаружен в работе [85] для поликристаллического графита при облучении молекулярными ионами азота энергии 30 кэВ. В интервале температур 60° - 500°С –

наблюдали зависимость, типичную для кривых динамического отжига радиационных нарушений [119]. Систематическое исследование температурных зависимостей кинетической ионно-электронной эмиссии для углеродных материалов было продолжено в [100,102-104,110,120-129]. Примеры температурных зависимостей  $\gamma(T)$  при облучении ионами  $N_2^+$  поликристаллического графита, высокоориентированного пирографита и стеклоуглерода, а также для сравнения поликристаллической меди приведены на рис. 1.10.

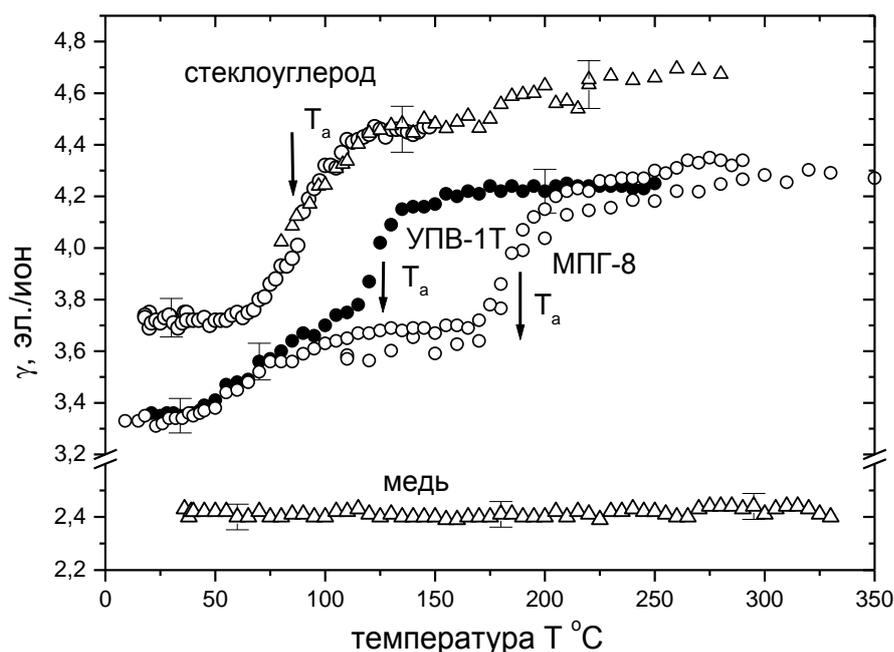


Рисунок 1.10. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  при облучении ионами  $N_2^+$  энергии 30 кэВ поликристаллического графита МПГ-8, высокоориентированного пирографита УПВ-1Т, стеклоуглерода и поликристаллической меди,  $T_a$  – температура динамического отжига радиационных нарушений [110].

Видно, что в исследованном температурном интервале для углеграфитовых материалов, в отличие от меди, при некоторой температуре  $T_a$ , зависящей от типа материала, наблюдается скачок коэффициента ионно-электронной эмиссии. Скачкообразное увеличение  $\gamma$  наблюдалось также при облучении ионами  $Ar^+$  [102]. Было предположено, что при непрерывном высокодозном облучении в поликристаллических графитах при некоторой температуре отжига  $T_a$  происходит ионно-индуцированный

структурный переход. Это предположение подтвердили результаты сравнительных исследований кристаллической структуры методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) для образцов, облученных при температурах, близких к комнатной, и повышенных температурах, т.е. соответственно ниже и выше температуры  $T_a$  предполагаемого ионно-индуцированного структурного перехода. Обобщение экспериментальных данных по ионно-электронной эмиссии для углеродных материалов показало, что скачок выхода электронов при температуре динамического отжига радиационных нарушений  $T_a$  обусловлен, в основном, увеличением длины свободного пробега вторичных электронов при переходе от разупорядоченной структуры поверхностного слоя при низких температурах облучения к более или менее упорядоченной структуре при  $T > T_a$ , [110,152].

Таким образом, измерения зависимости ионно-электронной эмиссии от температуры позволяют эффективно определять температуры  $T_a$  ионно-индуцированных структурных превращений в поверхностном слое углеродных материалов.

### **1.3. Ионная имплантация и радиационные нарушения**

Как уже отмечалось, бомбардирующие частицы и смещенные атомы твердого тела тормозятся за счет передачи энергии в упругих и неупругих взаимодействиях [64-67,130-132]. Атомы, получившие достаточно энергии для преодоления сил связи, могут покинуть мишень и стать распыленными, либо атомы не покидают поверхность, а продолжают двигаться в материале мишени, создавая каскад соударений до полной потери энергии и остановки, если мишень достаточно толстая. Одними из основных параметров, с помощью которых можно описать подобное движение являются пробеги и концентрация имплантированных частиц, а также уровень первичных радиационных нарушений.

#### **1.3.1. Пробеги частиц**

Процесс торможения частицы с энергией  $E_0$  при соударении с атомами твердого тела можно проиллюстрировать с помощью рис.1.11. В точке  $(0,0,0)$  она входит в мишень и движется по траектории, заканчивающейся в точке  $(x_s, y_s, z_s)$ . Все геометрические расстояния, с помощью которых описывают проникновение и торможение налетающих частиц в твердом теле зависят от начальной энергии частицы  $E_0$ . Полный пробег  $R$  характеризует полную длину пути, который прошла частица до своей остановки в результате последовательных упругих столкновений с другими частицами.

$R = \sum l_i$ , где  $l_i$  – длина пробега между последовательными столкновениями.

Радиальный пробег  $R_r$  характеризует расстояние между точками  $(0,0,0)$  и  $(x_s, y_s, z_s)$ , т.е. точками входа частицы в мишень и её остановки. С радиальным пробегом связаны, часто применяемые для описания процессов взаимодействия бомбардирующих частиц с атомами твердого тела, понятия продольного  $R_p$  и поперечного  $R_{\perp}$  проективных пробегов, которые связаны между собой соотношением  $R_r^2 = R_p^2 + R_{\perp}^2$ . При воздействии на мишень потока ионов налетающих частиц, обладающих одинаковой начальной энергией  $E_0$  достаточно много. Каждая из таких частиц будет двигаться по своей траектории, испытывая свою последовательность столкновений и отклонений, и иметь свой пробег в материале мишени.

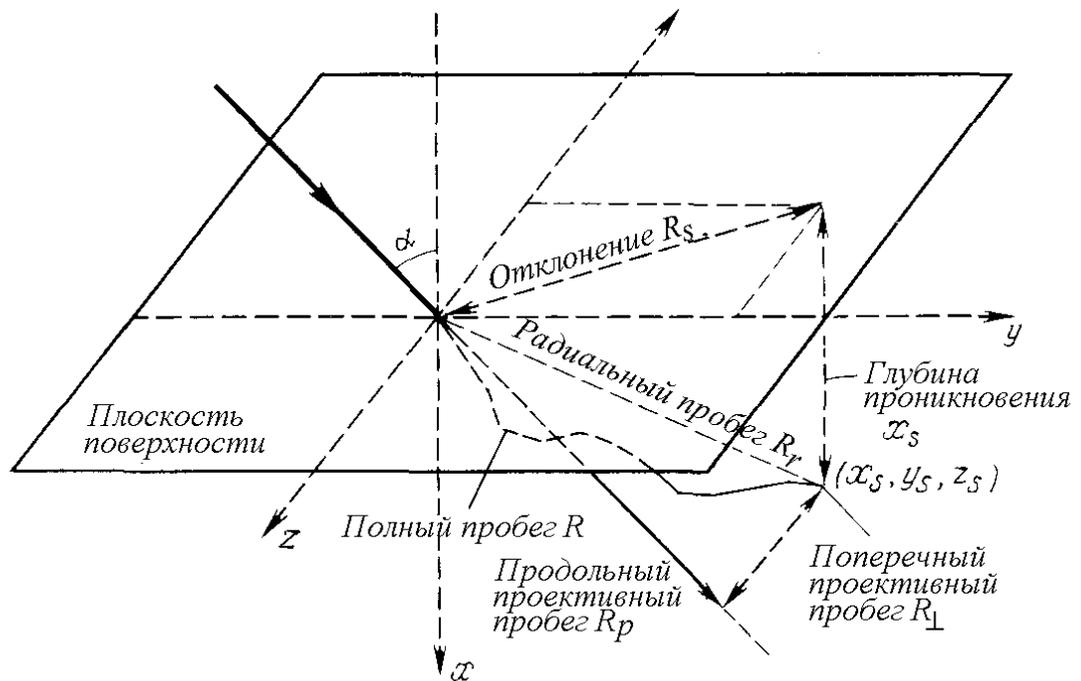


Рисунок 1.11. Схема движения бомбардирующего иона в твердом теле [131].

Тогда характеризовать имплантированные частицы будет некоторое среднее значение пробега  $\langle R \rangle = \int R W(R) dR$ , где  $W(R)$  – распределение (разброс) пробегов относительно среднего. Дисперсия величины  $R$  является мерой разброса пробегов при определённом значении начальной энергии  $E_0$

$$\langle (\Delta R)^2 \rangle = \langle (R - \langle R \rangle)^2 \rangle = \langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2. \quad (1.4)$$

Для описания распределений пробегов  $W(R)$  часто применяют распределения Гаусса

$$W(R) = \{2\pi\langle \Delta R^2 \rangle\}^{-1/2} \exp\{- (R - \langle R \rangle)^2 / 2\langle \Delta R^2 \rangle\}. \quad (1.5)$$

На рис. 1.12 в качестве примера схематически изображено нормированное ( $\int W(R) dR = 1$ ) распределение  $W(R)$  полного пробега.

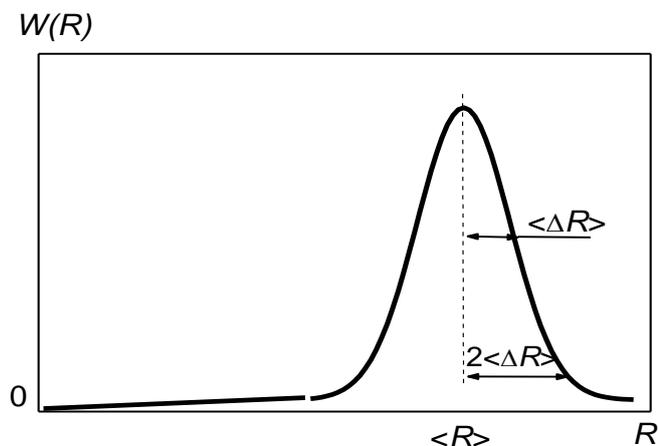


Рисунок 1.12. Типичный вид распределения пробега  $W(R)$  налетающих частиц относительно среднего значения проективного пробега  $\langle R \rangle$ .

В соответствии с (1.5) может быть описан профиль имплантированных частиц (для малых доз облучения  $<10^{16}$ )

$$N(x) = \Phi \cdot W(R), \tag{1.6}$$

$$\Phi = \varphi t$$

где  $\Phi$  – флюенс ионного облучения или доза имплантации [ион/см<sup>2</sup>],  $\varphi$  – плотность ионного облучения, т.е. количество ионов, падающих за 1с на 1см<sup>2</sup> образца [1/см<sup>2</sup>с],  $t$  – время облучения.

Максимум распределения соответствует максимальной концентрации введенных (имплантированных) частиц находится на глубине  $x = R_p$  и составляет

$$N_{max} = \Phi / [(2\pi)^{0.5} \cdot \langle \Delta R_p \rangle].$$

Для углеродных материалов такое описание процессов имплантации можно применять в случае изотропных мишеней, в случае монокристаллических, анизотропных мишеней, например, высокоориентированного графита, наряду с обычным процессом торможения частиц может наблюдаться явление каналирования – аномально глубокого проникновения частиц в материал мишени. Это явление хорошо иллюстрируют исследования процесса ионно-индуцированной самодиффузии в пиролитическом графите, см. рис. 1.13, 1.14 и представленные в работе [133] для образцов пиролитического графита двух видов – отрезанного «перпендикулярно» и вдоль направлении кристаллографической оси  $c$ .

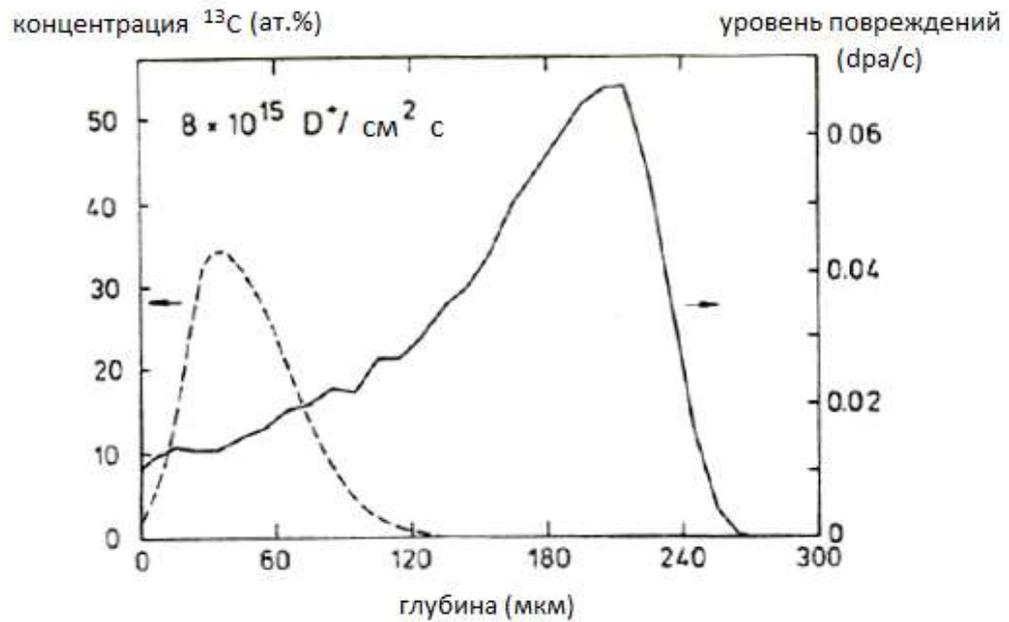


Рисунок 1.13. Распределение создаваемых дефектов (пар Френкеля), рассчитанное с помощью метода Monte Carlo (TRIM моделирование) и исходное распределение концентрации  $^{13}\text{C}$  от глубины.

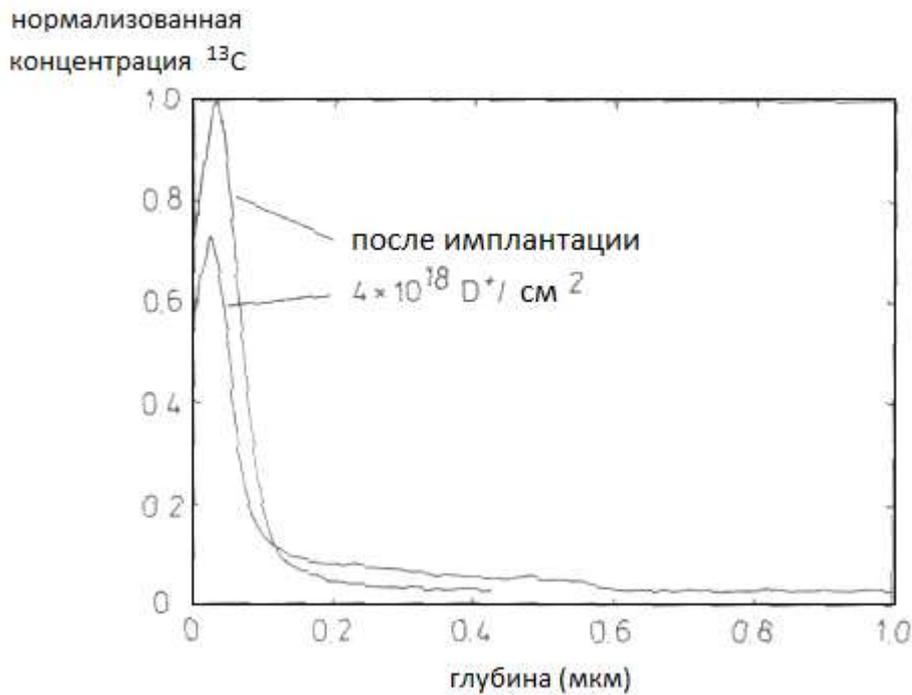


Рисунок 1.14. Профили  $^{13}\text{C}$ , полученные с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии для образцов пиролитического графита отрезанного «перпендикулярно» направлению кристаллографической оси  $c$  до и после ионно-лучевого перемешивания с флюенсом  $4 \cdot 10^{18} \text{D}^+/\text{cm}^2$ .

Результаты показывают, что самодиффузия в направлении оси  $c$  практически отсутствует, а в плоскости базиса кристаллитов является двумерной и становится заметной даже при комнатной температуре (когда структура пиррографита сильно разупорядочена ионным облучением).

### 1.3.2. Первичные радиационные нарушения в материалах

Упорядоченность кристаллической решетки материала при воздействии потока заряженных частиц существенным образом зависит от конкурирующих процессов накопления и отжига радиационных нарушений, поскольку влияет на процессы распыления и ионно-электронной эмиссии, ионно-индуцированные изменения структуры и топографии поверхностного слоя любых материалов.

Согласно модели Кинчина и Пиза (Kinchin and Pease model), предложенной ими в 1955 г., см., напр., [134] радиационное воздействие оценивают в виде числа смещений  $N$  в каскаде соударений, производимым частицей с энергией  $T$  до тех пор, пока после соударения оба атома имеют достаточную для образования дефекта (вакансии) энергию. Тогда, если известна пороговая энергия смещения  $T_d$  для данного материала, то можно определить среднее значение числа смещений

$$N(T) = \frac{T}{2T_d}. \quad (1.7)$$

В ходе подобных вычислений обычно пренебрегают возможными эффектами каналирования и рассматривают столкновения как отдельные акты упругого рассеяния двух частиц, потери энергии за счет столкновений с электронами при этом не учитываются, т.е. число смещенных атомов от вида потенциала по сути не и предполагается, что оба атома после взаимодействия могут участвовать в дальнейших столкновениях.

Если отказаться от модели твердых сфер и предположения Кинчина и Пиза об упругих столкновениях, то выражение (1.7) можно записать через энергию, не израсходованную на возбуждение электронов  $\nu(T)$ . В этом случае число смещенных атомов, см. например, [135], будет определяться выражением:

$$N(T) = \frac{\xi \nu(T)}{2T_d}, \quad (1.8)$$

где  $\xi \approx 0.8$ .

В NRT аппроксимации, предложенной Норреттом (Norgett), Робинсоном (Robinson) и Торренсом (Torrens) и положенной в основу стандартных оценок степени первичных радиационных нарушений по ASTM/E 521-89 (American Society for Testing Materials)

[136], см. также [130,137] считается, что сталкивающиеся атомы ведут себя не как твердые шары (т.е. появляется фактор 0.8) и учет электронных потерь энергии производится введением  $T_{dam}(T)$

$$N(T) = \begin{cases} 0.8T_{dam}/(2T_d) & \text{при } T_{dam} > 2.5T_d \\ 1 & \text{при } T_d < T < 2.5T_d \\ 0 & \text{при } T < T_d \end{cases} \quad (1.9)$$

Формула (1.8) и выражение  $N_d \approx 0.4T/T_d$  для  $T_{dam} > 2.5T_d$  из (1.9) фактически совпадают, хотя и получены различными способами и не сильно отличаются от формулы Кинчина-Пиза (1.7). При облучении тяжелыми ионами существенным является то, что число смещённых атомов пропорционально энергии падающего иона в области, где электронными потерями можно пренебречь.

Распределение дефектов по глубине зависит от энергии иона и отношения массы иона к массе атомов мишени [130,135,136]. В случае легких ионов ( $M_1 < M_2$ ) возможно рассеяние первичного пучка на большой угол, и поэтому распределения дефектов и пробегов, усредненные по большому числу ионов, сходны по форме. Максимум распределения дефектов оказывается почти на той же глубине, что и максимум распределения пробегов. Ширина распределения дефектов несколько меньше, чем разброс пробегов. При  $M_1 = M_2$  отношение среднего пробега к средней глубине дефектов равно приблизительно 1.2. Для самых тяжелых ионов при малых энергиях пробеги становятся почти в 2 раза больше средней глубины дефектов. Это объясняется тем, что при  $M_1 \gg M_2$  траектория падающей частицы мало отклоняется от прямой (вероятность рассеяния на большой угол мала) и разброс пробегов мал. Профиль повреждений простирается почти на всю глубину пробега частицы и повторяет изменение ядерного торможения по глубине.

### 1.3.3. Уровень первичных радиационных нарушений

Универсальными характеристиками радиационного воздействия, позволяющими проводить сопоставление данных, полученных при различных условиях облучения материалов (вид радиации, энергия, флюенс облучения) является уровень радиационных повреждений, количественной мерой которого является среднее число смещенных атомов на атом материала  $dpa$ . Согласно ASTM/E 521-89 (1989) уровень первичных радиационных нарушений или доза облучения через  $N(T)$  определяется как [136,137,152]

$$dpa = \phi \cdot t \cdot \sigma_{dam} \quad (1.10)$$

или

$$dpa = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \int_0^t N(T) d\sigma(E, T) d\varphi(E, t) dt, \quad (1.11)$$

где:  $\sigma_{dam}$  - сечение дефектообразования;  $d\sigma$  – дифференциальное сечение для создания первично выбитого атома ПВА (РКА-primary knock-on atom) с энергиями от  $T$  до  $T+dT$ ; произведение плотности потока ионов  $\varphi$  на время облучения  $t$  – флюенс облучения  $d\varphi(E, t)$  частицами с энергиями от  $E$  до  $E+dE$ ;  $t$  – время облучения.  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  минимальные и максимальные значения энергетического спектра частиц облучения соответственно. Произведение  $\sigma_{dam} \cdot n_0$ , где  $n_0$  атомная концентрация мишени, (число вакансий, приходящихся на один ион и образующихся в слое толщины  $1\text{\AA}$ ) характеризует интенсивность дефектообразования, поскольку рост величины  $dpa$  с флюенсом пропорционален сечению  $\sigma_{dam}$ .

Уровень радиационных повреждений  $dpa$ , является дозовой характеристикой радиационного воздействия на материалы и может принимать, вообще говоря, любые положительные значения. Именно по уровню радиационных повреждений в  $dpa$  оценивают, например, радиационную стойкость углеродных материалов, широко применяемых в ракетной технике, атомных реакторах и термоядерных устройствах [4,138-140,152].

При ионном облучении материалов существенным фактором, определяющим профили концентрации имплантируемых примесей и дефектов, является эрозия поверхности. В результате движения границы поверхности из-за ее распыления во многих случаях устанавливаются динамически равновесные условия, при которых профили имплантированных частиц и радиационных повреждений становятся стационарными, см., например, [130,141]. Особенно актуальным учет движения границы поверхности за счет распыления становится при исследовании процессов с длительным высокодозным облучением ионами с энергиями от сотен эВ до нескольких десятков кэВ, таких, например, как процессы в термоядерных и ионно-плазменных устройствах, процессы воздействия факторов космического пространства на конструкционные материалы космических аппаратов, разрабатываемые в последнее время процессы мелкозалегающей имплантации и наноструктурирования поверхностного слоя материалов. Приведенное выше определение уровня радиационных повреждений не учитывает распыления поверхности твердого тела. В этой связи в настоящей работе проводятся аналитические оценки и компьютерное моделирование уровня первичных радиационных повреждений с учетом распыления материалов ионной бомбардировкой.

### 1.3.4. Особенности радиационных нарушений углеродных материалов

Графитоподобные материалы выделяют в отдельный класс при исследованиях радиационных нарушений и их влияния на физические свойства материалов [4,5,137,142,143]. Как и в других материалах радиационное воздействие приводит к структурным изменениям, таким как изменения параметров кристаллической решетки, степени кристалличности, структуры дефектов, топографии поверхности. Первичные радиационные дефекты – смещенные атомы и вакансии - обусловлены каскадным механизмом атомных смещений при торможении высокоэнергетических частиц (нейтронов, ионов, осколков деления, электронов и др.). Смещенные атомы и вакансии в зависимости от температуры облучения частично рекомбинируют, остаются в виде точечных дефектов, или образуют более сложные дефекты – кластеры смещенных атомов и вакансий. В слоистой структуре графитоподобных материалов доминирует двумерная диффузия смещенных атомов в пространстве между графеновыми плоскостями. Смещенные атомы могут рекомбинировать с вакансиями, образовывать линейные молекулы  $C_2$ ,  $C_3$  или  $C_4$ , которые, в свою очередь, могут образовывать новые графитовые плоскости, что приводит к росту кристаллитов графита вдоль оси  $c$  (рис.1.15, 1.16). Коалесценция вакансий приводит к уменьшению размеров кристаллитов в базисной плоскости [5].

Специфика типа химической связи и анизотропия физических свойств графита приводит к тому, что влияние радиационных нарушений на свойства углеродных материалов больше, чем для металлов. Причем значительные эффекты радиационных нарушений происходят при комнатной температуре, когда радиационные дефекты в металлах практически отжигаются. По мере роста температуры подвижность радиационных дефектов приводит к их динамическому отжигу [5,138].

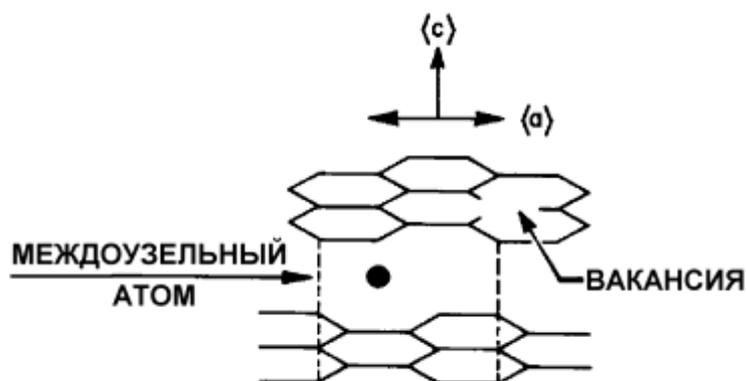


Рисунок 1.15. Точечные радиационные дефекты в графите.

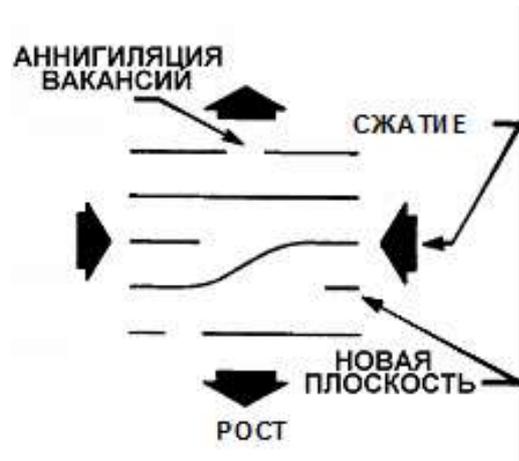


Рисунок 1.16. Радиационные размерные изменения графита.

При сопоставлении данных по влиянию радиационных нарушений, производимых излучениями разной природы или ионами, отличающимися по массам и энергиям, производят оценку степени радиационного воздействия в числе смещений на атом  $\nu$  (СНА), см., например, [137]. Без учета распыления мишени (например, при облучении нейтронами) число  $\nu$  пропорционально флюенсу облучения, сечению упругого торможения ионов в мишени  $S_n$  и обратно пропорционально пороговой энергии дефектообразования  $E_d$ . При длительном ионном облучении распыление поверхности приводит через некоторое время к определяемым движением границы поверхности динамически равновесным условиям, [144]. Уровень  $\nu$  первичных радиационных нарушений достигает максимального значения и от дальнейшего облучения не зависит.

Известно, что нейтронное облучение графита при комнатной температуре приводит при достаточно большом значении  $\nu$  к рентгеноаморфному состоянию облучаемого материала [138]. Из рис.1.17 видно, что линия (002) на рентгенограмме при достаточно большой дозе облучения начинает расширяться и становится диффузной, материал становится рентгеноаморфным при флюенсе  $9,6 \cdot 10^{21}$  нейтронов/см<sup>2</sup>, что соответствует уровню радиационных повреждений около  $0,9 \text{ dpa}$ . При пересчете дозы нейтронного облучения в значения  $\nu$  в ядерном реакторе принимают, что  $1 \text{ dpa (СНА)} = 1,12 \cdot 10^{21}$  нейтр./см<sup>2</sup> [4], в термоядерных устройствах –  $1 \text{ dpa} \approx 10^{21}$  нейтр./см<sup>2</sup> [137].

В атомном реакторе быстрые нейтроны смещают атомы графита в результате чего создаются дефекты и накапливается энергия (энергия Вигнера) [138,145]. Особенностью графита является интенсивное выделение запасенной энергии (энергии Вигнера) при температуре  $T \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , рис.1.18.

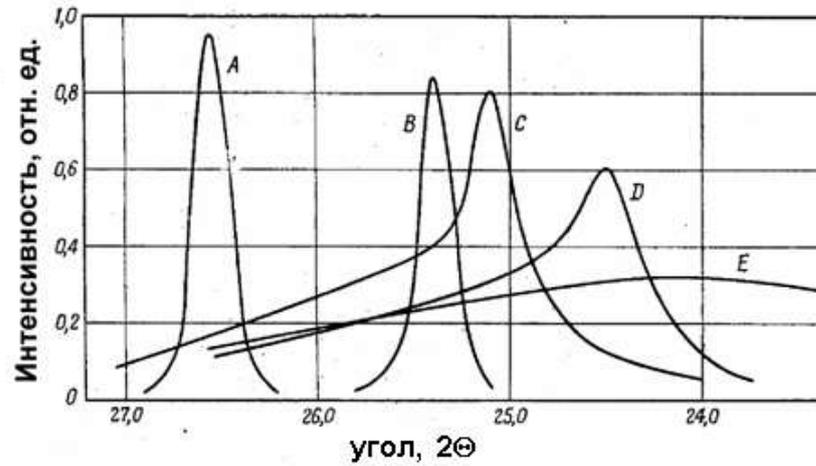


Рисунок 1.17. Эволюция линии (002) на рентгенограммах графита (Cu  $K_{\alpha}$  - излучение) с дозой облучения нейтронами в водоохлаждаемом канале реактора. А – до облучения. После нейтронного облучения в дозами:  $4.39 \cdot 10^{20}$  (В),  $5.55 \cdot 10^{20}$  (С),  $7.75 \cdot 10^{20}$  (D),  $9.69 \cdot 10^{20}$  нейтрон/см<sup>2</sup> (E) [138].

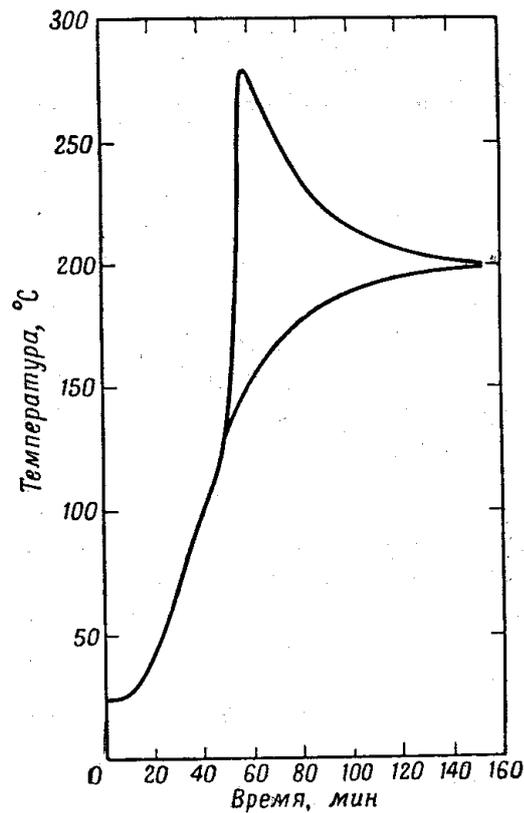


Рисунок 1.18. Зависимость температуры графита от времени в печи. Верхняя кривая для образца, облученного нейтронами при температуре 55 °С с дозой  $1.2 \cdot 10^{20}$  нейтрон/см<sup>2</sup>, нижняя – к тому же образцу после отжига [138].

Запасенная энергия является одной из проблем обращения и утилизации ядерных установок с уран-графитовыми реакторами [146,147]. Основным фактором, влияющим на величину и условия выделения запасенной энергии в графите реактора, является рабочая температура графита. Понижение температуры облучения уводит реакторный графит в более опасную область, поскольку происходит увеличение запасенной энергии, снижается температура начала ее выделения, становится возможным ее самоподдерживающееся выделение.

К настоящему времени накоплены сведения о распылении углеродных материалов, используемых в термоядерных устройствах под действием легких ионов водорода и гелия, а также ионов примесей  $C^+$ ,  $O^+$ , и данные об эрозии космических аппаратов и ракетных материалов, испытывающих облучение ионами и атомами кислорода [148,149].

Влияние радиационных нарушений на структуру графитоподобных материалов проводили при облучении нейтронами, легкими ионами ( $D^+$  и  $He^+$ ) и ионами средних масс ( $C$ ,  $N$ ,  $Ar$ ). При повышении температуры, при которой происходит облучение, увеличивается подвижность дефектов, приводящая к сложным процессам динамического отжига.

Исследование в работе [139] монокристаллического графита после облучения ионами  $D^+$  и  $He^+$  с энергией 25 кэВ показало, что уровень радиационных повреждений, вызывающих аморфизацию, зависит от температуры облучаемого графита и изменяется от 0,5 до 10 СНА при увеличении температуры от 20 до 400 °С. Эти данные соответствуют данным по нейтронному облучению, см., например, [140]. Структурное состояние поверхностного слоя в зависимости от температуры, флюенса облучения и уровня радиационных нарушений  $\nu$  представлено в [139] диаграммой состояния (рис.1.19). При низких температурах и низких флюенсах наблюдалось двойникование. При высоких дозах и небольших температурах наблюдалась аморфизация, при самых больших дозах и температурах – сферические пузыри.

Ионное облучение можно рассматривать как экспрессный метод имитации нейтронного облучения [140,150]. Анализ кристаллической структуры поверхностного слоя материала с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение показал, что уровень радиационных нарушений величиной в 1.3 СНА при температуре облучения мишени  $T = 77$  °С приводит к сильному размытию исходно четких колец на дифрактограммах (рис. 1.20), т.е. разупорядочению поверхностного слоя поликристаллического графита, тогда как при  $T = 400$  °С такого сильного разупорядочения не наблюдается.

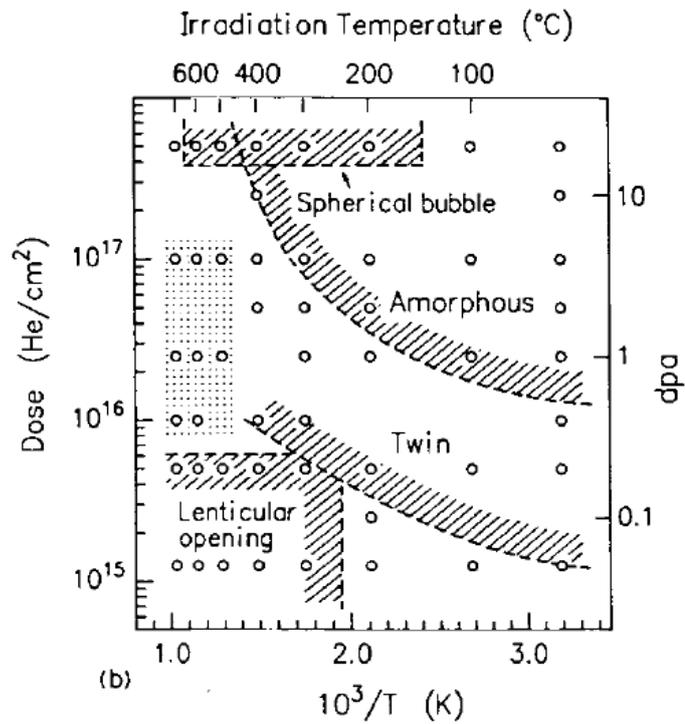


Рисунок 1.19. Диаграмма состояния поверхности ВОПГ в зависимости от температуры и флюенса облучения [139].

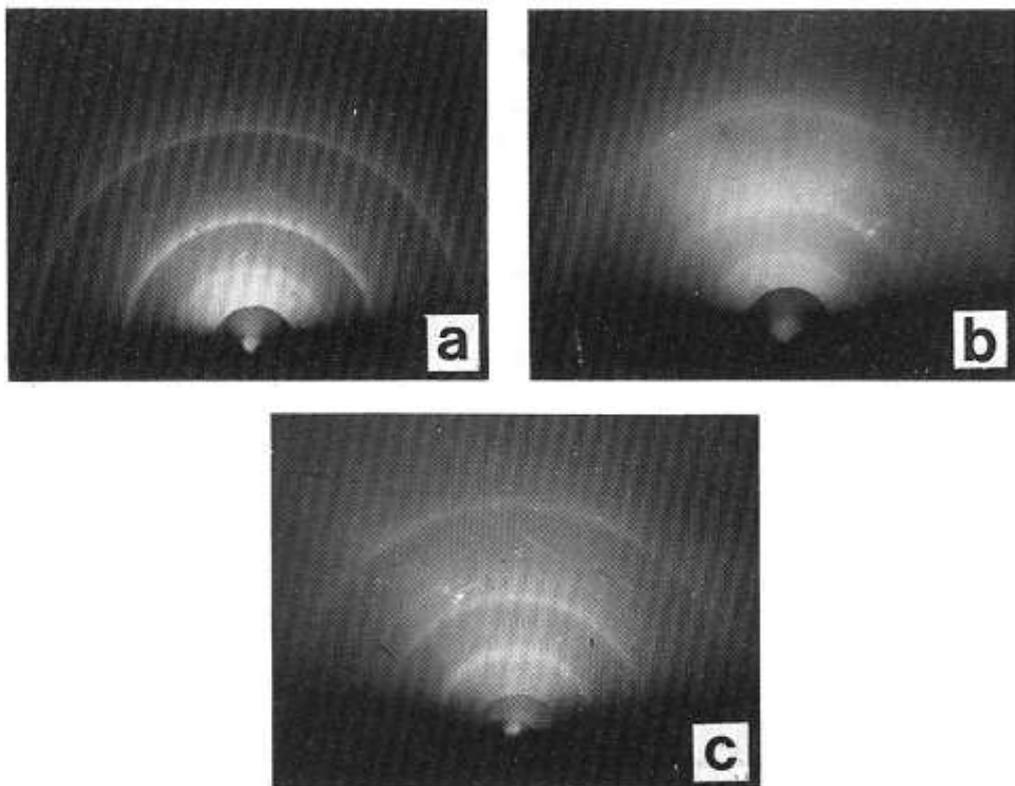


Рисунок 1.20. Электронограммы для пиролитического графита до (а) после облучения ионами C<sup>+</sup> с энергией 200 кэВ с уровнем радиационных нарушений 1.3 СНА и температуре облучения  $T = 77$  °С (b) и  $T = 400$  °С (c).

Ионное облучение позволяет за небольшие промежутки времени достигать высоких уровней радиационного повреждения и, тем самым, имитировать трудоемкие испытания материалов в ядерных реакторах [151].

### Выводы по Главе 1

Анализ фундаментальных процессов при ионном и нейтронном облучении материалов показывает, что углеродные материалы выделяются в отдельный класс в процессах радиационных повреждений и их влияния на свойства материалов. Как и в других материалах, первичные радиационные дефекты в виде смещенных атомов и вакансий обусловлены смещениями атомов при торможении высокоэнергетических частиц (нейтронов, ионов и др.). В зависимости от температуры облучаемой мишени смещенные атомы и вакансии могут рекомбинировать или остаться в виде точечных дефектов, образовывать более сложные дефекты в виде кластеров смещенных атомов и вакансий. В слоистой структуре графитоподобных материалов преимущественно происходит двумерная диффузия смещенных атомов между графеновыми плоскостями, рост кристаллитов графита вдоль оси  $c$  в процессах рекомбинации точечных дефектов, уменьшение размеров кристаллитов в базисной плоскости при коалесценции вакансий. Радиационное воздействие приводит к зависящим от температуры облучаемой мишени структурным изменениям углеродных материалов, в частности, к изменениям параметров кристаллической решетки, степени кристалличности, к образованию простых и сложных дефектов, к развитию топографии поверхности. Из-за специфики химической связи и анизотропии графита влияние радиационных повреждений на свойства углеродных материалов больше, чем для металлов. Кроме того, при температурах, близких к комнатной температуре, когда радиационные дефекты в металлах практически полностью отжигаются, для углеродных материалов наблюдаются значительные эффекты радиационных повреждений. По мере роста температуры подвижность радиационных дефектов приводит к процессам динамического отжига.

При сопоставлении данных воздействия повреждений нейтронами и ионами с разными массой и энергией степень радиационного воздействия оценивают числом смещений на атом  $\nu$  (СНА или  $dpa$ ). Когда распылением мишени можно пренебречь, число  $\nu$  пропорционально флюенсу облучения, сечению упругого торможения частиц и обратно пропорционально пороговой энергии дефектообразования  $E_d$ . При больших флюенсах ионного облучения материалов распыление поверхности приводит к определяемым движением границы поверхности динамически равновесным условиям. Для ионов с энергией порядка единиц и десятков кэВ динамически равновесные условия

наступают при флюенсах  $10^{17}$ -  $10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>. Уровень  $\nu$  первичных радиационных нарушений может достигать значений порядка сотен СНА.

Формирование ионно-индуцированной топографии поверхности показывает, что при физическом распылении топография поверхности во время облучения ионами зависит от вида падающих ионов, их энергии, флюенса, угла падения и структуры мишени. Существующие программы компьютерного моделирования позволяют исследовать взаимодействия ионов с твердыми телами и определять, в частности, коэффициенты распыления в основном для гладких поверхностей, которые находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными только для хорошо полированных поверхностей. Для реальных поверхностей, включая поверхности с ионно-индуцированной морфологией необходим ее учет. В этой связи актуальными являются исследования с количественным анализом топографии поверхности и ее учетом в распылении и ионно-электронной эмиссии.

Основными факторами, определяющими накопление и отжиг радиационных нарушений структуры при ионном облучении материалов являются уровень первичных радиационных нарушений  $\nu$ , температура. Принятые для кристаллов методики анализа дефектов для менее упорядоченных углеродных материалов не подходят. Исследования ионно-электронной эмиссии показывают, что измерение температурных зависимостей ионно-электронной эмиссии для углеродных материалов является эффективным методом мониторинга структурного состояния поверхностного слоя.

Исследование процесса распыления наиболее близкого к монокристаллу графита высокоориентированного пиролитического графита показали, что при облучении ионами  $N_2^+$  энергии 30 кэВ под углом падения  $60^\circ$  при  $T = 400^\circ C$  происходит более, чем в трехкратное подавление распыления по сравнению с распылением при комнатной температуре. Причиной подавления распыления является ионно-индуцированная столбчато-игольчатая морфология поверхности. Этот вопрос, безусловно, требует дальнейших исследований.

## **Глава 2. Экспериментальное оборудование и методы исследования**

В настоящей главе приводится описание экспериментальной аппаратуры, стандартных и разработанных методик и устройств для изучения ионно-индуцированных структурных изменений поверхности материалов. В качестве экспериментального оборудования применялись ионно-лучевые установки НИИЯФ МГУ и МАИ. Исследования рельефа и структуры поверхностного слоя материалов проводили как с помощью распространенных методов электронографии и рентгенографии, растровой электронной микроскопии (РЭМ), в том числе с энергодисперсионным микроанализом, спектрометрии Резерфордского обратного рассеяния (РОР) и ядерного обратного рассеяния (ЯОР), спектрометрии комбинационного рассеяния света (КРС) и др., так и разработанной в предшествующем исследовании [152] методики лазерной гониофотометрии отраженного излучения (ЛГФ). В главе рассматриваются методы компьютерного моделирования ионно-индуцированных процессов в поверхностных слоях материалов, а также описываются, предложенные в предшествующем исследовании [152] и апробированные в ходе выполнения работы аналитический и компьютерный методы оценки уровня первичных радиационных повреждений в материале при высоких флюенсах ионного облучения.

### **2.1. Оборудование и методика высокодозного ионного облучения материалов**

В настоящем разделе приводятся описание и характеристики масс-монохроматоров НИИЯФ МГУ и МАИ используемых для ионного облучения образцов материалов, дается описание методик эксперимента, включающие мониторинг ионного облучения и вторичной ионно-электронной эмиссии, весовой метод измерения коэффициента распыления.

#### **2.1.1. Масс-монохроматор ускоренных ионов НИИЯФ МГУ**

В фундаментальных и прикладных исследованиях по взаимодействию ионов с конденсированными веществом часто используют установки, формирующие ионный пучок, сепарированный по массам – масс-монохроматоры. К таким установкам относятся высокопроизводительные масс-монохроматоры для разделения изотопов и имплантационной металлургии, а также аналитические масс-спектрометры.

Основная часть экспериментов в диссертационной работе выполнялась на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [141,144], схема которого приведена на рис. 2.1. Эта ионно-лучевая установка позволяет получать сепарированные по массам пучки ионов газов с

энергией от 5 до 35 кэВ. Ионный пучок формируется в дуговом источнике с продольным магнитным полем (1) с ускорением ионов с помощью высоковольтного источника с регулируемым напряжением до 50 кВ и стабилизацией выбранного напряжения. Сильфоно-карданное устройство (2) позволяет юстировать источник ионов (1) в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Для разделения пучка ускоренных ионов по массам используется электромагнит (5), создающий секторное неоднородное магнитное поле, обеспечивающее стигматическую фокусировку ионов.

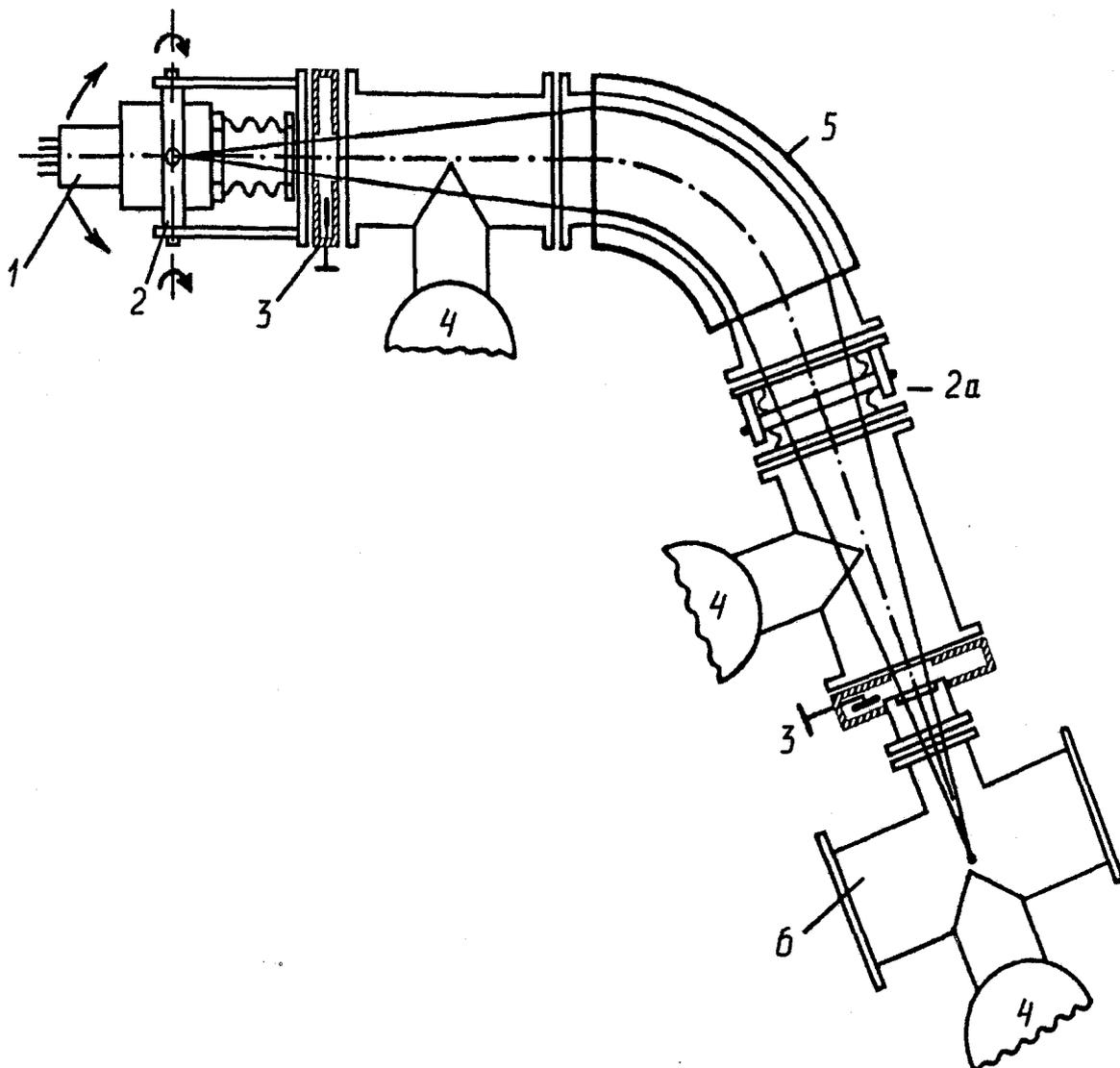


Рисунок 2.1. Масс-монохроматор НИИЯФ МГУ: 1 – источник ионов; 2, 2а – сильфоно-карданные соединения; 3 – шлюзовые устройства; 4 – высоковакуумные насосы; 5 – электромагнит; 6 – камера ионного облучения.

Электромагнит подключен к стабилизированному источнику постоянного тока 50А. Магнит имеет форму сектора с радиусом расчетной траектории 500 мм, углом отклонения

пучка  $74^\circ$ . Поперечное сечение пучка ионов  $\sim 0.3 \text{ см}^2$ , угловой разброс  $\pm 1^\circ$ , Мишень устанавливается в фокусе ионно-оптической системы установки, где достигается максимальное значение плотности ионного тока. Вакуумная откачка ионпровода масс-монохроматора осуществляется двумя диффузионными насосами (4) с производительностью 2500л/с. Давление остаточных газов в системе  $2 \times 10^{-6}$  мм.рт.ст. Шлюзовые устройства (3) позволяют без разгерметизации всей установки производить необходимые работы с источником ионов (1), так и в камере ионного облучения (6).

Устройство используемой в экспериментах камеры ионного облучения показано на рис. 2.2 [153].

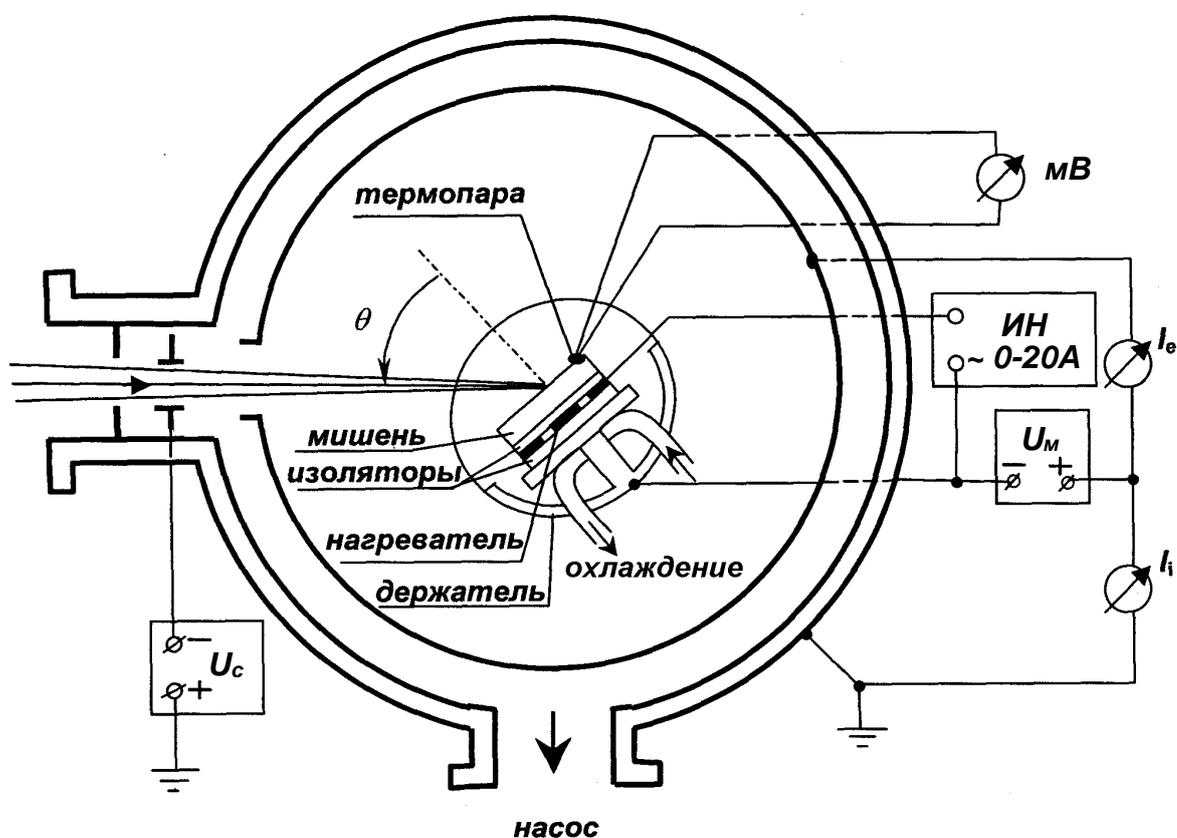


Рисунок 2.2. Камера ионного облучения.  $I_i$  – ионный ток на мишень,  $I_e$  – ток вторичных электронов,  $U_M$  – напряжение смещения на мишени,  $ИН$  – источник тока нагревателя,  $U_c$  – напряжение супрессорного электрода.

На входе камеры ионного облучения установлена диафрагма и супрессорный электрод. Диафрагма задает прямоугольную форму ионного пучка на мишени с высотой меньше его ширины для обеспечения облучения мишень при больших углах падения. Супрессорный электрод находится под отрицательным напряжением относительно камеры и

обеспечивает задержку вторичных электронов через входную диафрагму. Пучок ионов после прохождения диафрагмы попадает в цилиндр, электрически изолированный относительно мишени и корпуса камеры. Таким образом, реализуется принцип цилиндра Фарадея, обеспечивающий корректные измерения ток бомбардирующих ионов  $I_i$  [154].

Мишени закрепляли на держателе, позволяющем варьировать углы падения ионов на мишень от 0 (нормальное падение) до 90°, а также изменять температуру мишени от –180°С до 1000°С, которую измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Для охлаждения использовали проточную воду или жидкий азот, для нагрева – плоский танталовый нагреватель.

Вакуумная откачки камеры ионного облучения производится безмасляным вакуумным агрегатом фирмы Leybold vacuum с высоковакуумным турбомолекулярным насосом TW 300H с предельным остаточным давлением  $10^{-8}$  мм.рт.ст. Камера и вакуумный агрегат соединены через электромеханический затвор, позволяющий перекрывать камеру при ее разгерметизации.

### **2.1.2. Ионно-лучевая установка МИМ-50 МАИ НИУ**

Экспериментальная ионно-лучевая установка МИМ-50 МАИ также применялась для выполнения ряда экспериментальных исследований в настоящей диссертационной работе. Она относится к числу высокопроизводительных масс-монохроматоров секторного типа с симметричным расположением источника и коллектора ионов относительно отклоняющего электромагнита [154]. Схема установки приведена на рис.2.3. Система вакуумной откачки установки содержит два паромасляных агрегата типа АВП 250/630, обеспечивающих высоковакуумную откачку вакуумных постов ВП1 и ВП2 ионно-лучевого тракта, и турбомолекулярный насос 0.1АБ-450, откачивающий приемную камеру. В качестве насосов первой ступени вакуумной откачки используются механические насосы типа 2НВР-5ДМ. Основным элементом масс-монохроматоров, определяющим одни из основных характеристик ионно-оптической системы – разрешение по массам и пропускную способность, является отклоняющий электромагнит. Для установки МИМ-50 был использован серийный электромагнит типа ФЛ–1 производства мастерских физического факультета МГУ [154].

Источник тока электромагнита для отклонения и сепарации ионных пучков обеспечивает плавную регулировку и стабилизацию тока имеет модуль цифрового сопряжения с внешними устройствами.

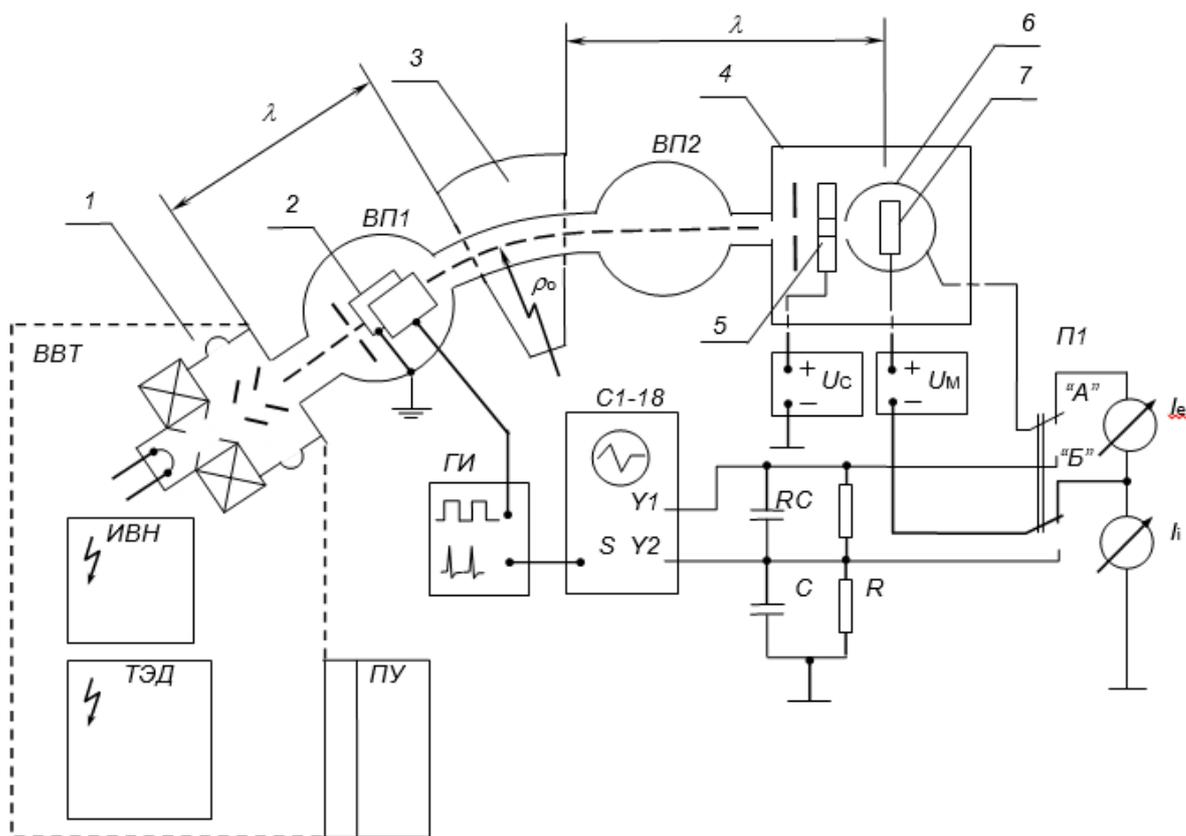


Рисунок 2.3. Ионно-лучевая установка МИМ-50. 1 – дуоплазматрон, 2 – электростатический дефлектор, 3 – электромагнит масс-монохроматора, 4 – приемная камера, 5 – супрессор, 6 – цилиндр Фарадея, 7 – мишень. ВП1 и ВП2 – вакуумные посты ионно-лучевого тракта. ВВТ – высоковольтный терминал установки. ИВН – источник высокого напряжения. ГИ – генератор импульсов. С1-18 – двухлучевой запоминающий осциллограф. ТЭД – терминал электропитания дуоплазматрона. ПУ – пульт управления.

Источник ионов установки МИМ-50 – дуоплазматрон, который относится к типу дуговых источников, отличающихся большой плотностью ионного тока, высокой газовой экономичностью и малым разбросом ионов по энергии. Функционально источник ионов состоит из двухкамерной газоразрядной камеры (ГРК) и электродов ионно-оптической системы (ИОС), помещенных в высоковольтный изолятор, рис.2.4. Термоэлектроны катода, ускоренные электрическим полем между промежуточным анодом (ПА) и катодом, инициируют в камере ПА несамостоятельный газовый дуговой разряд, с помощью которого формируется плазменный эмиттер электронов для газового разряда в анодной камере. Плазма дугового разряда в дуоплазматроне подвергается тройному контрагированию: электрическим полем в камере промежуточного анода,

геометрическому контрагированию в канале ПА и контрагированию магнитным полем в анодном канале [154].

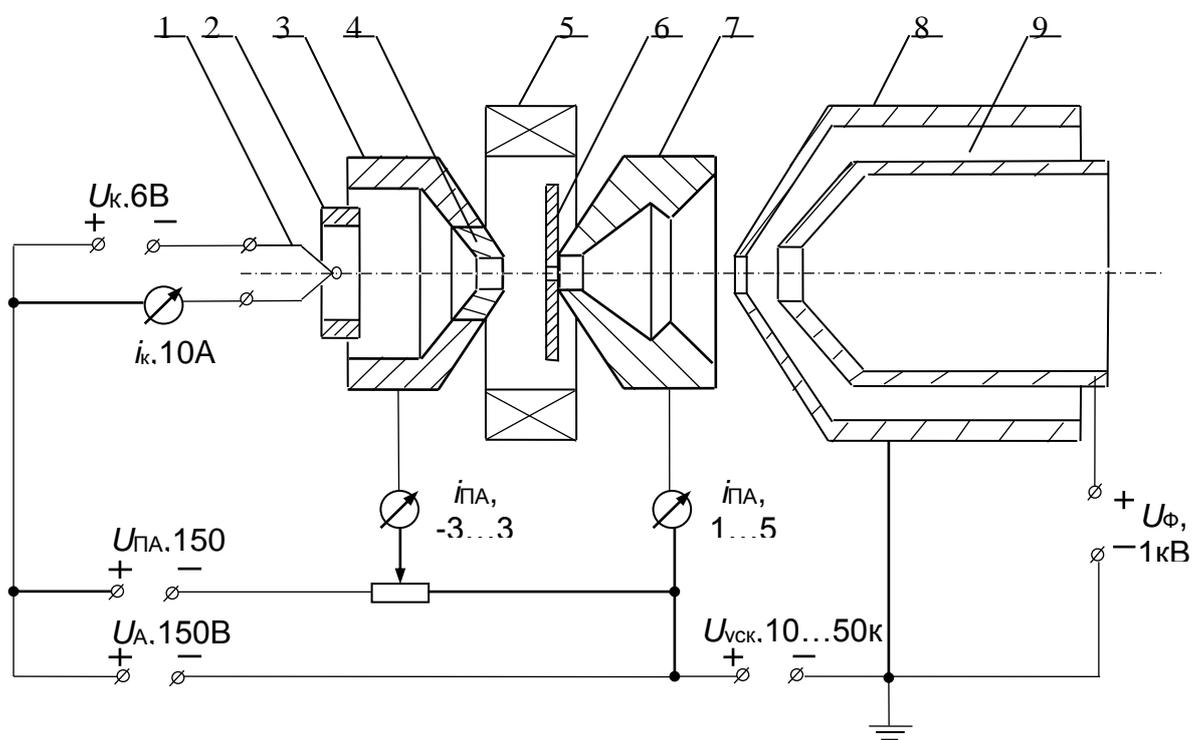


Рисунок 2.4. Дуоплазматрон ионно-лучевой установки МИМ-50. 1 – катод, 2 – охранное кольцо, 3 – промежуточный анод, 4 – вставка промежуточного анода, 5 – кольцевой постоянный магнит, 6 – вольфрамовая диафрагма, 7 – анод, 8 – экстрактор, 9 – фокусирующий электрод.

В результате достигается высокая степень ионизации плазмы вблизи выходного отверстия дуоплазматрона, сделанного в аноде, и обеспечивается большой извлекаемый ионный ток. Плазменный эмиттер формируется в анодном экспандере плазмы в электрическом поле экстрактора, ускоряющем ионы. Форма мениска плазменного эмиттера эффективно управляется напряжением на втором, фокусирующем электроде ионно-оптической системы. При наилучшей фокусировке расходимость ионного пучка не превышает  $1-2^\circ$ . Дуоплазматрон и терминал его электропитания находятся под потенциалом ускоряющего напряжения. Ионы ускоряются в промежутке: анод дуоплазматрона – заземленный экстрактор. Фокусировка ионного пучка проводится подачей напряжения  $0 - 6\text{ кВ}$  на фокусирующий электрод.

Катодом в ГРК служит вольфрамовая проволока диаметром  $0.5\text{ мм}$ . Катод помещен в цилиндрический экран, выполняющий одновременно роль защитного кожуха для

изоляторов и одной стороны электростатической линзы в первой камере ГРК. Второй частью электростатической линзы является промежуточный анод, изготовленный из магнитомягкой стали. Анод ГРК изготовлен из той же стали. Выходным отверстием ГРК служит вольфрамовая диафрагма в аноде диаметром 1мм. Для отвода тепла диафрагма помещена в медный корпус. Магнитное поле между анодом и промежуточным анодом создается постоянным кольцевым магнитом. Анод и промежуточный анод являются частями магнитной цепи, создающей в зазоре между этими электродами и в канале промежуточного анода неоднородное магнитное поле, которое сжимает плазму в промежутке между электродами. Размеры и конфигурация магнитных насадок позволяет изменять количество магнитов и, тем самым, напряженность магнитного поля между электродами. Плазма из ГРК проникает в полость экспандера плазмы, за которым на расстоянии 6-8 мм размещен вытягивающий электрод – экстрактор. Вытягивающий и фокусирующий электроды ИОС размещены внутри высоковольтного изолятора с фланцами из нержавеющей стали. Эти электроды имеют выступы для жесткого и соосного крепления их на фланце изолятора. Все основные узлы дуоплазматрона, кроме магнита и изолятора, несут на себе радиаторы воздушного охлаждения, выполненные из алюминиевого сплава и напрессованные на наружные поверхности охлаждаемых деталей. Плазмообразующий газ подается через канал в анодной камере и регулируется игольчатым газовым натекателем [154].

Сортамент генерируемых дуоплазматронами ионов обычно включает ионы веществ, находящихся в нормальных условиях в газовом состоянии, или имеющих в таких условиях высокое давление пара. Плотность ионного облучения является типичной для многих серийных установок ионной имплантации и достаточной для проведения большинства экспериментов по ионной имплантации средних и больших доз, ср, например, [155].

Источник ускоряющего напряжения установки МИМ-50 является стабилизированным, его выходное напряжение 2-50 кВ, шаг регулирования 0.1 кВ. Максимальный ток нагрузки 50 мА; нестабильность при изменении напряжения сети на  $\pm 10\%$  не более 0.02%.

В целом, технические данные ионно-лучевой установки МИМ-50 следующие.

- \* Максимальная энергия однозарядных ионов - 50 кэВ.
- \* Максимальный ток несепарированного пучка ионов - 5 мА.
- \* Тип ионного источника – дуоплазматрон.
- \* 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 - 100 мм.
- \* Мощность, потребляемая установкой - 10 кВт.
- \* Расход холодной водопроводной воды -  $0.8$  м<sup>3</sup>/час.

### 2.1.3. Мониторинг высокодозного ионного облучения

К настоящему времени сформулирован ряд требований к условиям ионного облучения, обеспечивающих воспроизводимость результатов. Необходимым условием является применение ионных пучков с известными параметрами: сорт, зарядность, энергия ионов, угол падения на поверхности облучаемого твердого тела и др. [141]. Важными параметрами ионных пучков являются также их разброс по углам и энергиям.

Требования к вакуумным условиям вблизи облучаемой мишени анализировали в [141,152]. Число молекул остаточного газа, падающих на  $1$  см<sup>2</sup> поверхности мишени за  $1$  сек и, следовательно, загрязняющих ее, составляет

$$\Phi_{ост} = 2.64 \cdot 10^{20} \cdot P(MT)^{-1/2}, \text{ част}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек}) \quad (2.1)$$

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

$$\Phi_{ост} \approx 3 \cdot 10^{18} \cdot P, \text{ част}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек}). \quad (2.2)$$

При облучении мишени потоком ионов с плотностью  $J$  число ионов, падающих на  $1$  см<sup>2</sup> по нормали к поверхности за  $1$  сек, составляет

$$\Phi_0 = 6.25 \cdot 10^{15} \cdot J, \text{ ион}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек}). \quad (2.3)$$

При этом число распыленных частиц мишени, покидающих  $1$  см<sup>2</sup> облучаемой поверхности мишени за  $1$  сек, равно соответственно

$$\Phi_{расп} = Y \cdot \Phi_0. \quad (2.4)$$

Поверхность мишени считается динамически чистой, если  $\Phi_{расп} > \Phi_{ост}$ . При давлениях вблизи мишени  $10^{-3} - 10^{-5}$  Па для ее эффективной очистки требуются  $J \sim 0.01 - 1$  мА/см<sup>2</sup>.

В настоящей работе облучение образцов материалов производили ионами инертных газов (неона и аргона), атомарными и молекулярными ионами азота. При мониторинговании облучения периодически через  $1 - 3$  мин. (по флюенсу от  $10^{16} - 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) фиксировали ток ионов  $I_i$ , ток вторичных электронов  $I_e$  и температуру мишени.

По этим данным определяли флюенс облучения, анализировали зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  от флюенса облучения и температуры мишени.

Флюенс облучения рассчитывали по формуле:

$$\varphi \cdot t = \frac{N}{S} \left[ \frac{\text{ион}}{\text{см}^2} \right], \quad \text{где } N = \frac{Q}{q}, \quad Q = I_{cp} \cdot t, \quad (2.5)$$

$S$  – сечение ионного пучка ( $\text{см}^2$ );  $N$  – 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).

Формула (2.5) справедлива при облучении атомарными ионами. При облучении молекулярными ионами азота предполагается, что ион  $\text{N}_2^+$  энергии 30 кэВ распадается при соударении о поверхность мишени на две атомарных частицы энергии 15 кэВ [76, 156, 152], соответственно флюенс облучения удваивается.

В экспериментах ионные токи  $I_i$  составляли 0.01 – 0.120 мА, плотности токов  $j = I_i/S$ : 0.05 – 0.5 мА/см<sup>2</sup>.

Измерение ионного и электронного токов производили цифровыми мультиметрами с пределами измерения силы тока: 1  $\mu\text{А}$ , 100  $\mu\text{А}$ , 1мА, 100 мА. Пределы допускаемых значений основной погрешности составляют на всех пределах измерений

$$\frac{\Delta I}{I} = \pm [0,2 + 0,02(\frac{I_k}{I} - 1)], \% \quad (2.6)$$

где  $I_k$  – значение установленного предела измерений,  $I$  – значение измеряемого тока.

Коэффициент ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  рассчитывали как отношение тока электронов к току первичных ионов

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

Приборная погрешность измерений  $\gamma$  не превышала 2 - 3% [152].

### ***Ионно-электронная эмиссия при сопоставимых потоках ионов и молекул остаточного газа***

При сопоставимых потоках на поверхность быстрых ионов и молекул остаточного газа его состав, может сильно влиять на ионно-индуцированные процессы на облучаемой поверхности [141, 154]. Значительная часть литературных данных по закономерностям ионно-электронной эмиссии получена в условиях диффузионной паромасляной откачки камеры ионного облучения. Адсорбированные слои на поверхности мишени могут приводить и к увеличению, и к уменьшению коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$

по сравнению с атомночистой поверхностью. Так адсорбция электроотрицательного элемента (кислорода) на поверхности металлов приводит к уменьшению, а электроположительного цезия – к увеличению  $\gamma$ , см., например, [156].

В предшествующем исследовании [152] экспериментально исследовали закономерности вторичной электронной эмиссии с поверхности поликристаллического графита МПГ-8, облучаемого по нормали к поверхности ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ в условиях сопоставимых потоков на поверхность разреженного газа и быстрых ионов. Соотношение потоков изменяли путем изменения вакуумных условий облучения и измерения зависимостей выхода электронов  $\gamma$  от плотности потока ионов. Подготовка мишеней включала абразивную полировку поверхности, ультразвуковую обработку в ацетоне, промывку этиловым спиртом и термическое обезгаживание в вакууме перед ионным облучением. Температура мишеней не превышала в процессе облучения  $50^\circ\text{C}$ . В процессе эксперимента измеряли зависимость установившегося со временем облучения коэффициента  $\gamma$  от ионного тока  $I_i$ . Примеры полученных зависимостей приведены на рис. 2.5а [152]. Найдено, что при достаточно больших токах  $I_i$  стационарные значения  $\gamma$  от тока  $I_i$  (или плотности ионного тока  $j = I_i/S$ ) не зависят и соответствуют литературным данным. Это говорит о состоянии динамически чистой поверхности мишеней в процессе облучения [141]. При малой плотности ионного тока характер зависимостей  $\gamma(j)$  оказался разным для разных условий вакуумной откачки. При давлении в вакуумной камере  $3\text{--}5\cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст. величина  $\gamma$  при  $j < j_{c1}$  возрастает с уменьшением  $j$ . При охлажденной жидким азотом криопанели цилиндра Фарадея и меньшим на порядок величине давления в камере  $3\text{--}5\cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. величина  $\gamma$  уменьшается с уменьшением  $j$  при  $j < j_{c2}$ . Различие пороговых величин  $j_{c1} > j_{c2}$  видно из рис. 2.5б. Соотношение  $j_{c1} > j_{c2}$  соответствует условию динамически чистой поверхности при  $\Phi_{расп} > \Phi_{ост}$ , поскольку  $\Phi_{ост1} > \Phi_{ост2}$  [152].

Повышенная и пониженная эмиссия вторичных электронов при  $j < j_c$  связана с адсорбцией остаточных газов вакуумной камеры, степень покрытия поверхности определяется отношением потоков молекул остаточного газа на мишень  $\Phi_{ост}$  и их обратного потока  $\Phi_{расп}$ , который зависит от плотности ионного тока  $j$ . В результате при  $j < j_c$  на поверхности устанавливается динамически равновесное состояние, характеризующееся стационарным значением  $\gamma$ , определяемым динамически равновесной степенью покрытия поверхности [152]. Поток десорбированных молекул с поверхности мишени при ионном облучении, пропорционален степени покрытия поверхности адсорбированными молекулами. Поэтому степень покрытия будет экспоненциально

зависеть от плотности ионного потока  $j$ . Это проявляется в виде прямых на зависимостях  $\gamma(I_i)$  с логарифмической шкалой  $I_i$  при  $j < j_c$ .

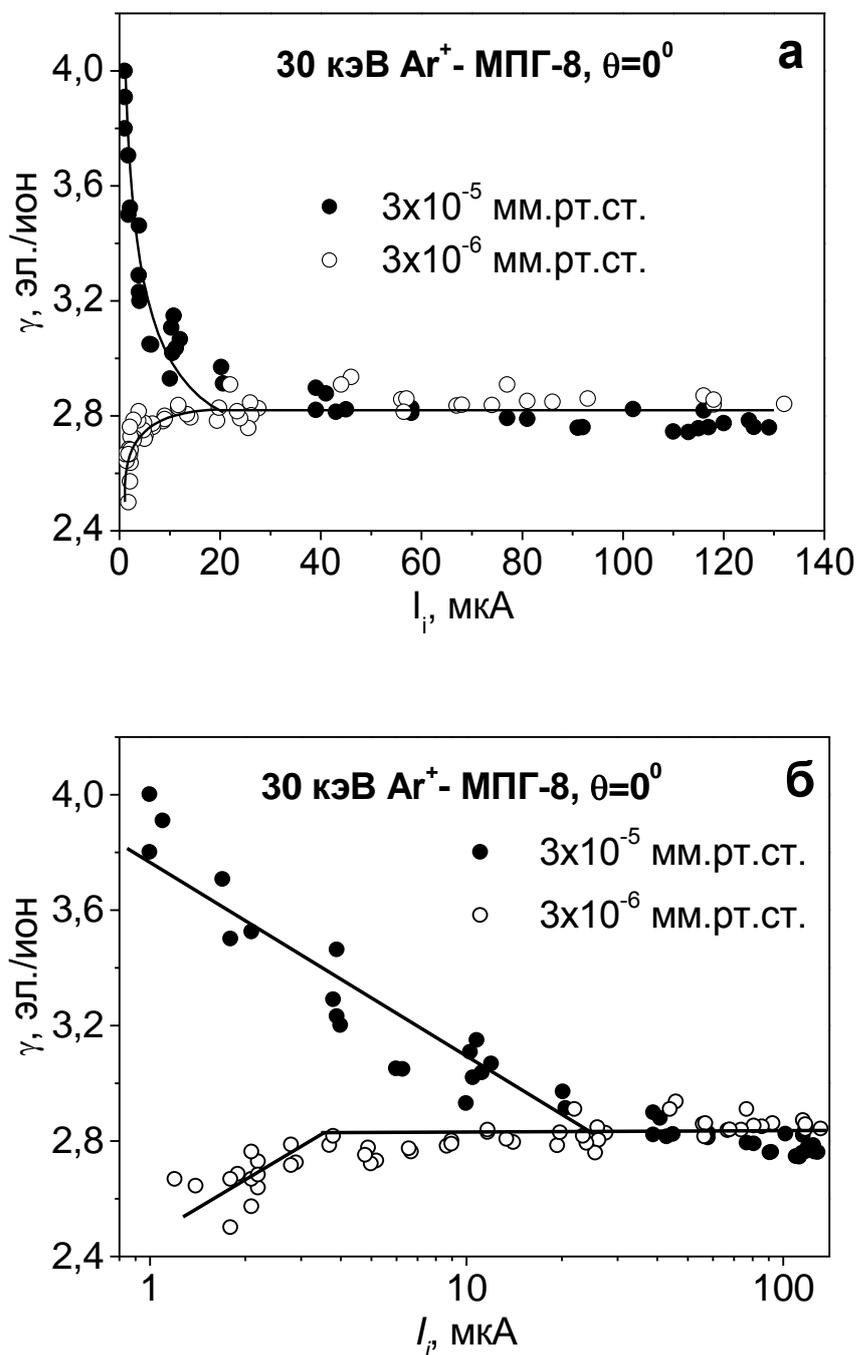


Рисунок 2.5. Зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  от тока ионов аргона энергии 30 кэВ при облучении образцов графита МПГ-8 при различных давлениях в камере столкновений в метрической (а) и логарифмической (б) шкале. Температура мишеней комнатная.

Причины качественного различия зависимостей  $\gamma(I_i)$  при различных давлениях остаточного газа вакуумной камеры связаны с различным составом остаточного газа. Десятикратное уменьшение давления достигается при охлаждении криопанели цилиндра Фарадея камеры ионного облучения жидким азотом. При этом состав остаточного газа должен измениться. Сильно снижается давление паров воды, тогда как давление других остаточных газов CO и H<sub>2</sub>, присутствующих при турбомолекулярной откачке, снижается существенно меньше.

Динамическая очистка распылением является эффективным методом получения атомночистой поверхности при исследовании различных ионно-индуцированных процессов. Измерения зависимостей  $\gamma(I_i)$  позволяют экспериментально контролировать выполнение условий динамической очистки и определить минимально необходимые для этого конкретные значения плотности ионного потока  $j_c$ . Из зависимостей  $\gamma(I_i)$ , представленных на рис.2.5, видно, что в рассматриваемых условиях облучения углеродных мишеней ионами аргона энергии 30 кэВ минимальное значение ионного тока  $I_{c1} = 20$  мкА ( $j_{c1} \approx 0.07$  мА/см<sup>2</sup>) без охлаждения криопанели и  $I_{c2} = 4$  мкА ( $j_{c2} \approx 0.01$  мА/см<sup>2</sup>) с охлаждением криопанели жидким азотом [152].

#### 2.1.4. Методика измерения коэффициента распыления

Коэффициент распыления  $Y$  определяли по потере веса мишени и флюенсу облучения. Измерение потери веса до и после облучения включало процедуру стабилизации веса на воздухе. Использовали аналитические весы HR-202i с младшим разрядом дискретной шкалы 0.01 мг. Образцы углеродных материалов проходили, как правило, отжиг в вакууме при  $T \geq 250^\circ\text{C}$ . Обезгаживание материала приводило к потере веса и его постепенному восстановлению при измерениях на воздухе.

Для расчета коэффициента распыления использовали формулу [76,152,156]:

$$Y = \frac{N}{N_0} = \frac{\Delta m \cdot N_A \cdot q}{A \cdot I \cdot t}, \quad (2.8)$$

где  $\Delta m$  – изменение веса мишени,  $N_A$  – число Авогадро,  $q$  – заряд иона,  $A$  – массовое число атомов мишени,  $I$  – ток падающих ионов,  $t$  – время облучения. Для углеродных материалов  $A = 12$  а.е.м. и формула принимает вид:

$$Y_1 = 3.7 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\Delta m(\text{мг})}{I(\text{мА}) \cdot t(\text{час})}. \quad (2.9)$$

Формула (2.9) справедлива для случая облучения атомарными ионами. В экспериментах с молекулярными ионами азота, как было упомянуто выше, расчет  $Y$  проводили не на число упавших молекул, а число атомов азота. Распыление молекулярными ионами N<sub>2</sub><sup>+</sup> энергии

30 кэВ рассматривали эквивалентным распылению атомарными ионами N<sup>+</sup> энергии 15 кэВ вдвое большей интенсивности:

$$Y_2 = \frac{Y_1}{2} = 1.8 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\Delta m(\text{мг})}{I(\text{мА}) \cdot t(\text{час})}. \quad (2.10)$$

Свойство графитоподобных материалов абсорбировать газы создает трудности при определении значения  $\Delta m$ . После напуска атмосферы в камеру ионного облучения образцы материала начинают абсорбировать газы, в результате его вес увеличивается, что приводит к изменению потери массы при распылении  $\Delta m$ . Величина  $\Delta m$  соответствует установившемуся значению через 30 - 45 мин. после облучения. Такое же время требуется для восстановления веса на воздухе после выдержки в вакууме без облучения [152].

## **2.2. Методы и аппаратура исследования морфологии и структуры поверхностного слоя материалов**

### **2.2.1. Морфология поверхности**

Для анализа топографии поверхности применяют методы оптической и электронной микроскопии, оптической интерферометрии и профилометрии с использованием различных зондовых методик. В частности, туннельные зондовые микроскопы позволяют анализировать профиль поверхности твердого тела с разрешением  $\sim 1 \text{ \AA}$  [157]. Наибольшие трудности представляют собой исследования рельефа атомного масштаба, где число методов ограничено. Для исследований морфологических изменений поверхности при высокодозном ионно-лучевом распылении подходят практически все отмеченные выше методики.

В настоящей работе для визуализации морфологии поверхности использовали оптический микроскоп *Axiostar plus* фирмы Carl Zeiss, оснащенный видеокамерой с выводом изображения на компьютер, позволяющий достаточно быстро оценить масштабы топографических элементов; растровую электронную микроскопию, которая при достаточно большом увеличении, до  $10^5$ , имеет и большую, порядка величины десятков мкм глубину резкого изображения [158,159] и является наиболее эффективной для получения топографического контраста на поверхности углеродных материалов [2]. Исследования проводили с помощью растровых электронных микроскопов LEO 1430-вр и Lura 3 TESCAN.

Для количественного анализа микрогеометрии ионно-индуцированного рельефа использовали метод гониофотометрии отраженного света на экспериментальном стенде лазерной гониофотометрии (ЛГФ) и зондовый микроскоп ФемтоСкан в режиме атомно-силовой микроскопии.

## *Экспериментальный стенд и методика исследования микрогеометрии шероховатой поверхности с помощью гониофотометрии отраженного света*

Различают три вида неровностей реальных поверхностей: отклонения от правильной геометрической формы, волнистость и шероховатость. Это деление условное, и различия между видами неровностей определяются принятыми для оценки того или иного вида параметрами. Шероховатость является важной характеристикой поверхности, с которой связаны такие свойства материалов, как микротвердость, прочность, коррозионная стойкость, износостойчивость, трение, аэро- и гидродинамическое сопротивление и т. п.

В технике шероховатость поверхности определяют как «совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами на базовой длине», см., например, [160], и характеризуют профилем, который исследуется с помощью профилографов. Профиль поверхности  $y(x)$  подвергают математической обработке для получения количественных параметров. За линию отсчета профиля принимают так называемую «среднюю линию», которая делит профиль так, что площади фигур по обеим сторонам от этой линии являются равными. Основным параметром служит среднее арифметическое отклонение от средней линии профиля  $R_a$  на базовой длине записи профиля порядка величины нескольких миллиметров. В практике используются также величина  $R_z$  – среднюю разность высот между пятью самыми высокими и пятью самыми низкими точками профиля в пределах базовой длины [161]. Свойства шероховатой поверхности обусловлены не только высотой неровностей, но также расстоянием между неровностями, определяемыми средним шагом неровностей профиля  $S_m$  и средним шагом неровности профиля по вершине  $S$ .

При теоретическом описании в качестве параметров шероховатой поверхности обычно используют среднеквадратическое отклонение от средней линии профиля  $\sigma$ , среднеквадратический наклон микрограней  $m = \langle \text{tg} \gamma \rangle$ . Для нормального распределения высот неровностей [162]

$$R_a = \sigma \sqrt{\frac{2}{\pi}} \approx 0.8\sigma \quad (2.11)$$

$$m = \langle \text{tg} \gamma \rangle = \left\langle \frac{R_z}{S/2} \right\rangle = \left\langle \frac{2R_z}{S} \right\rangle. \quad (2.12)$$

Для измерения параметров профиля разработаны различные методы, которые можно разделить на две группы – прямые методы измерения профиля и косвенные, использующие закономерности взаимодействия различного рода излучений с шероховатой поверхностью.

К первой группе относятся механические методы, в основе которых лежит ощупывание поверхности с помощью иглы, бесконтактные методы туннельной и атомно-силовой микроскопии, методы электронной и оптической микроскопии. Точность воспроизведения рельефа поверхности определяется, с одной стороны, качеством профилографа или, точнее, его иглы, соприкасающейся с поверхностью при записи профиля. Игла не проникает до дна в те углубления, размеры которых меньше радиуса кривизны конца иглы. С другой стороны, точно по острым вершинкам микронеровностей игла тоже не проходит. Таким образом, профиль, записанный с помощью профилографа, воспроизводит микрорельеф шероховатой поверхности несколько искаженным, т.е. в какой-то мере сглаженным.

Оптические методы измерения параметров профиля можно осуществлять с помощью стереоскопических микроскопов и микроинтерферометров. Если рельеф поверхности является регулярным, например, представляют собой систему штрихов, то с помощью оптических приборов можно получить достаточно точные значения отдельных высот и шагов, но использование их при исследовании поверхностей со случайным распределением микронеровностей весьма затруднительно, так как наблюдаемые с помощью таких приборов картины имеют весьма сложный вид. В таких случаях эффективными методами определения параметров шероховатости являются гониофотометрические методы, основанные на том, что пространственное распределение рассеянного поверхностью света содержит информацию как о параметрах одно- и двумерного стохастического рельефа, так и параметрах регулярного рельефа поверхности [152,160].

Важным для процессов взаимодействия ионных пучков с поверхностью, является представление о шероховатой поверхности как о совокупности микрограней, имеющих различный наклон. Так, например, коэффициенты распыления и ионно-электронной эмиссии существенно зависят от угла падения ионов на поверхность. Это будет приводить к тому, что распыление шероховатой поверхности и ее ионно-электронная эмиссия будут определяться распределением локальных углов падения ионов на мишень.

Представление о шероховатой поверхности как о совокупности микрограней с различным наклоном восходит к известным исследованиям Пьера Бугера в 18 веке [163], который считал, что микрограниц неровностей отражают свет как миниатюрные зеркала по закону «угол падения равен углу отражения», а распределения отраженного света в пространстве определяется углом падения света и распределением элементарных граней по углам наклона. Это распределение может быть найдено экспериментально, если поверхность освещать лучом света и измерять его интенсивность в направлении, обратном

направлению падающего луча. Представления Бугера не потеряли своего значения и в настоящее время, а предложенный им метод рассматривается как первое приближение в случаях, когда характерные размеры микронеровностей превышают длину волны света и применимо приближение геометрической оптики [160,164,165]. Если ионно-индуцированный рельеф при распылении отвечает этому критерию, то метод Бугера применим для определения распределения локальных углов наклона шероховатой поверхности.

Приборы для измерений пространственного распределения рассеянного света называют гониофотометрами или гониоспектрофотометрами [152,160]. В гониофотометрах для освещения применяется либо неразложенный свет, либо свет, выделенный широкополосными светофильтрами. Гониоспектрофотометры снабжены монохроматорами, которые позволяют исследовать зависимость характеристик рассеянного света от длины волны падающего света. При измерениях углового распределения силы света приемник «видит» всю освещенную площадь при всех углах наблюдения. Обычно площадь эта бывает небольшой, и требования к равномерности ее освещения могут быть невысокими. Наибольшее распространение получили простые гониофотометры, у которых осветитель и приемник имеют одну степень свободы. Обычно у таких приборов плоскость наблюдения совпадает с плоскостью падения света. В лазерных гониофотометрах (ЛГФ) и других экспериментальных и серийных специализированных приборах для контроля качества (шероховатости) поверхности в качестве источника света часто используют лазер [152,166].

Физические основы метода ЛГФ разработаны и подробно описаны в предшествующем исследовании [152]. Схема экспериментального стенда ЛГФ, созданного на базе серийного голографического стола, приведена на рис.2.6. В качестве источника света использовали лазерное излучение газового гелий-неонового лазера ЛГН-215 ( $\lambda = 0,63$  мкм) или полупроводникового лазерного модуля S10 ( $\lambda = 0,53$  мкм). Лазер ЛГН-215 располагается под рабочим столом, его излучение выводится на рабочий стол с помощью зеркал. Компактный полупроводниковый лазерный модуль S10 устанавливали на рабочем столе. Излучение от одного или другого источника проходит через коллиматор, состоящий из системы трех диафрагм. После чего луч света диаметром  $\sim 2$  мм падает на исследуемый образец, установленный в держателе гониометра, отражается от поверхности образца и фиксируется полупроводниковым фотодиодом типа ФД 24К [152].

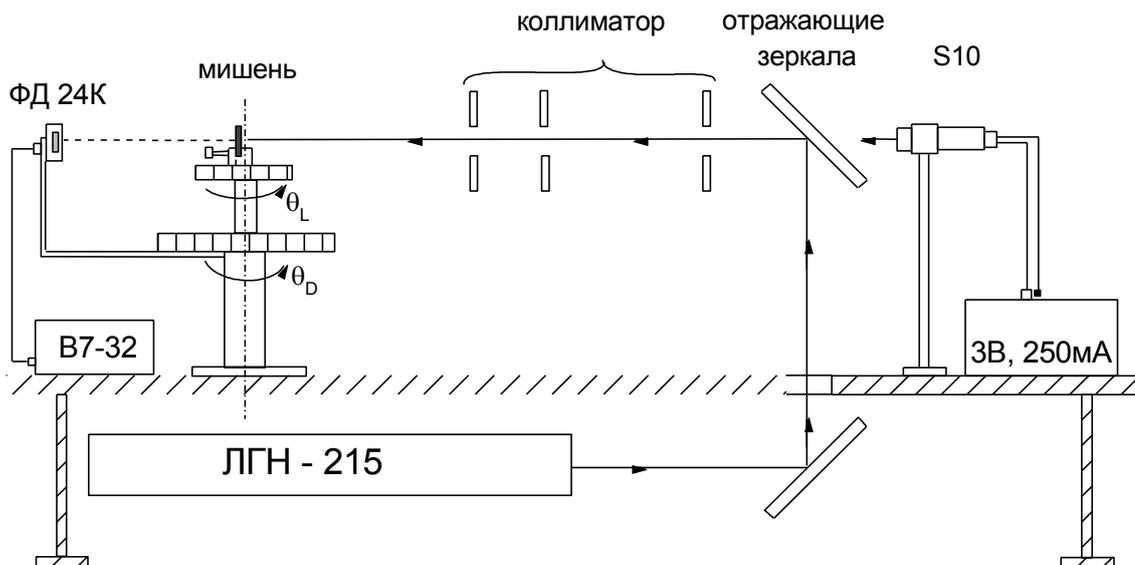


Рисунок 2.6. Схема установки лазерной гониофотометрии. ЛГН-215 – гелий-неоновый лазер, S10 – полупроводниковый лазерный модуль; 3В, 250 мА – источник питания постоянного тока; ФД 24К – фотодиод; В7-32 – вольтметр.

Независимое вращение держателя с образцом по углу  $\theta_L$  и кронштейна с фотодиодом по углу  $\theta_D$  позволяет проводить два вида измерений: индикатрис отраженного света  $I(\theta_D)$  для фиксированных углов падения лазерного луча (в работе проводили исследования с  $\theta_L = 0, \pm 30^\circ, \pm 45^\circ, \pm 55^\circ$  и  $\pm 60^\circ$ , угол  $\theta_L$  считали положительным, если он и угол падения ионов  $\theta_i$  лежат по разные стороны от нормали  $N$  к базовой плоскости мишени) и рефлектограмм  $I(\theta_L)$  при фиксированном угле  $\theta_D$  регистрации отраженного света относительно направления лазерного луча [152,167,168,297], см. схему на рис.2.7.

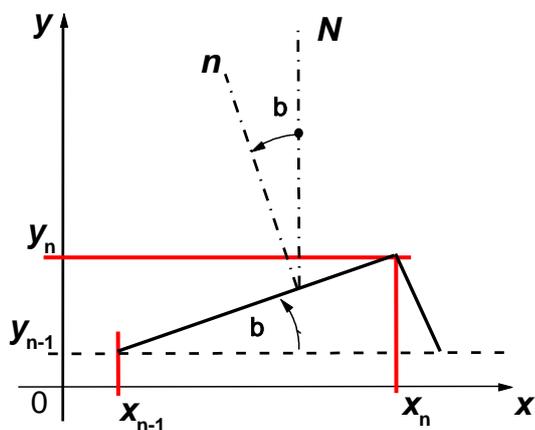


Рисунок 2.7. Схема, поясняющая методику определения  $f(\beta)$  из профилограмм [168].

Метод ЛГФ апробировали по данным профилометрирования стальных образцов шероховатости поверхности разных классов чистоты и видов механической обработки (точение, шлифование, строгание, полировка). Для данных образцов с целью сравнения результатов количественной оценки параметров микрогеометрии проводили измерения профилограмм с помощью профилометра HOMMEL Tester T500. Профилограммы преобразовывали в распределения углов наклона единичных неровностей  $f(\beta)$  для получения данных о микрогеометрии поверхности по следующей методике. Для вычисления значений  $f(\beta)$  рельеф поверхности представляли в виде локальных отрезков с равным шагом  $\Delta x = x_n - x_{n-1}$  по оси средней линии (пунктир на рис. 2.7). Рассчитывали высоты этих отрезков  $\Delta y = y_n - y_{n-1}$  и локальные углы наклона  $\beta = \arctg(\Delta y/\Delta x)$ . Затем вычисляли вероятности появления значений углов наклона элементов рельефа  $\beta$  в интервале углов от  $-90^\circ$  до  $90^\circ$ . Форма и ширина распределений локальных углов наклона микрограней рельефа поверхности сильно зависят от класса чистоты поверхности. С повышением класса чистоты распределения сужаются. Так, для точения 3 класса чистоты распределение имеет два максимума с полушириной  $\sim 26^\circ$ , а для 7 класса  $\sim 5^\circ$ . Установлено, что распределения  $f(\beta)$ , в отличие от параметров  $R_a$  и  $R_z$ , сильно зависят от вида обработки. В частности, распределения  $f(\beta)$ , полученные для образцов, обработанных методом строгания, оказываются существенно более широкими, чем для точения и шлифования одного и того же класса чистоты [152,168].

Исследование микрогеометрии образцов шероховатости поверхности методом ЛГФ показало следующее. Пространственные распределения отраженного исследуемыми поверхностями света сильно зависят от класса и вида механической обработки. Рассеяние света в плоскости перпендикулярной направлению механической обработки является более широким, чем в плоскости параллельной направлению обработки. Количественные измерения индикатрис и рефлектограмм проводили в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. На рис.2.8 в качестве примера приведено распределение  $f(\beta)$ , полученное в плоскости, перпендикулярной штрихам механической обработки, а также гистограмма распределения  $f(\beta)$ , полученная из профилограммы. Видно, что распределения  $f(\beta)$ , полученные методами профилометрии и ЛГФ, близки друг к другу и имеют широкую куполообразную форму с двумя максимумами [152].

С повышением класса чистоты распределения сужаются, становятся симметричными и имеют один максимум. Значения полуширины распределений  $\Delta\beta$ , полученных методом ЛГФ и по данным профилометрии, также близки друг к другу, рис.2.9.

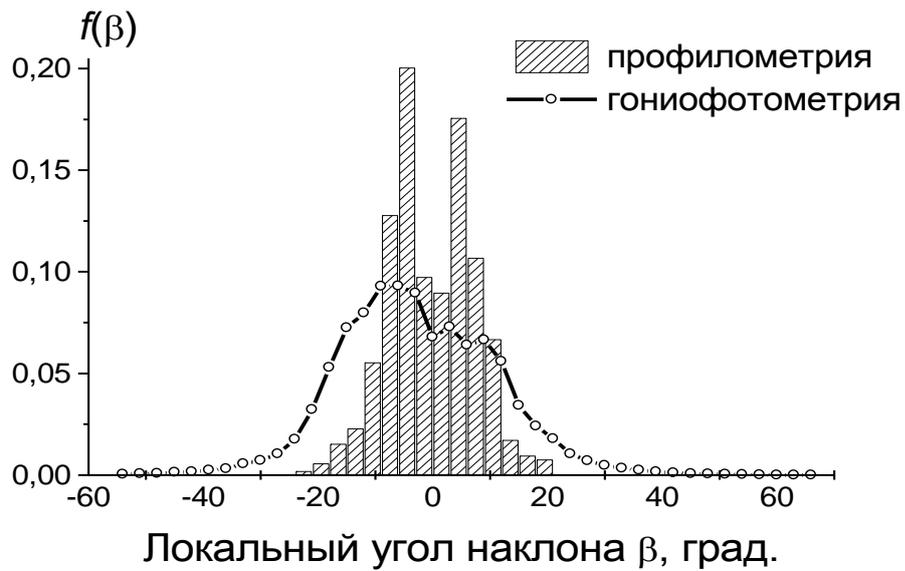


Рисунок 2.8. Распределения  $f(\beta)$  для образцов точения 3 класса чистоты [168].

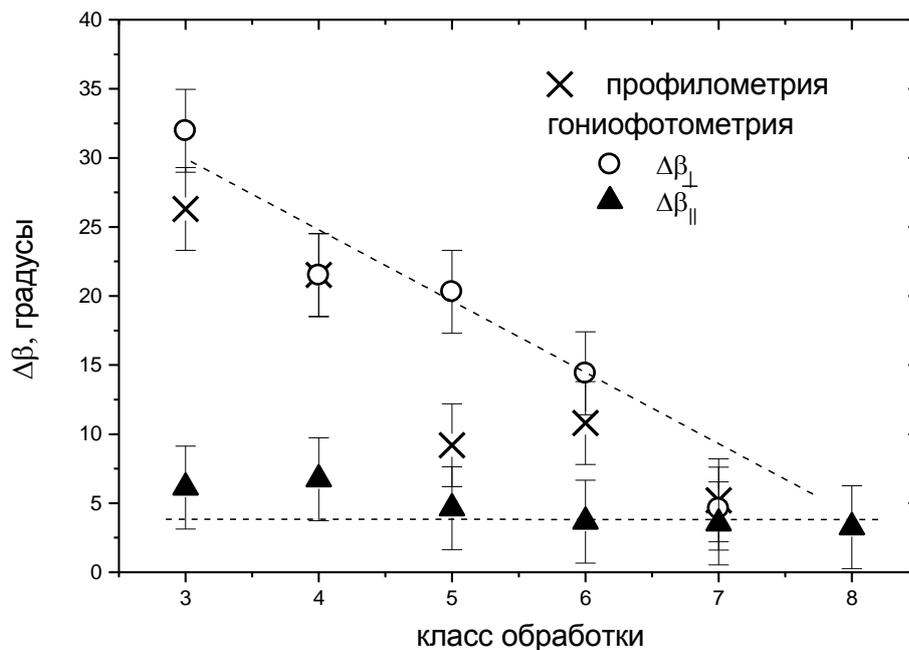


Рисунок 2.9. Полуширина распределений локальных углов наклона шероховатой поверхности  $\Delta\beta$  для образцов точения различных классов чистоты [168].

Однако, статистическая погрешность распределения, определяемая как корень квадратный из числа событий, при используемой в профилометрии трассе измерений отклонений профиля поверхности, является значительно большей, чем получается из данных ЛГФ [152].

### 2.2.2. Кристаллическая структура поверхностного слоя

Для анализа кристаллической структуры образцов материалов используют методы дифракции рентгеновского излучения и электронов как медленных с энергиями порядка единиц сотен эВ, так и быстрых электронов с энергиями в десятки кэВ [159,169,170].

Рентгеновский анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 с фокусировкой по Бреггу-Брентано [159]. Использовали  $\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$  излучение рентгеновской трубки с медным катодом. При оценке глубины анализа исходили из величины линейного коэффициента  $\mu$  поглощения  $\text{Cu } K_{\alpha}$  излучения в материалах. Для углерода  $\mu^{-1} \approx 10^3$  мкм. При толщине измененного ионным облучением поверхностного слоя  $\sim 10^{-1}$  мкм рентгеновский анализ отражает объемные свойства образцов. Учет наклонного падения рентгеновских лучей при фокусировке Брегга-Брентано, когда глубина анализа оценивается как  $\sin\theta/2\mu$ , принципиально не изменяет ситуации.

Наиболее подходящим для поверхности и поверхностных слоев является метод дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ), позволяющий исследовать плоские поверхности массивных образцов. Глубина анализа методом ДОБЭ для ровной на атомном уровне поверхности оценивается  $\sim 1$  нм, что позволяет исследовать двумерные поверхностные кристаллические решетки [159,171].

Для поверхности с развитым рельефом картины ДОБЭ, как правило, отражают кристаллическую структуру материала выступов на поверхности, через которые при скользящем движении вдоль поверхности проходят электроны с длиной пути, как и при анализе тонких пленок, не превышающем несколько сотен ангстрем. Глубина анализа метода дифракции медленных электронов соответствует 2 - 3 поверхностным монослоям атомов, что обуславливает эффективность этого метода для исследований адсорбированных атомов на поверхности кристаллов [159,169,170].

В настоящей работе для анализа модифицированных при ионном облучении поверхностных слоев материалов использовали метод ДОБЭ. Электронографические исследования 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.

Наряду с вышеуказанными методами исследования структуры в представленной работе применялась спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), которая на сегодняшний день остается одним из универсальных методов для определения строения на уровне фазового состава и кристаллической структуры и широко применяется для углеродных материалов [172-175]. Метод КРС является высоко-чувствительным к нано- и микроструктуре углеродных материалов, что позволяет получать информацию о

качественном и количественном фазовом составе, о кристаллической решетке и атомной структуре фаз-компонентов, о структурных дефектах. Соответствующие исследования проводили на спектрометре комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000 при комнатной температуре при возбуждении фокусированным лазерным излучением с длинами волн  $\lambda_{\text{л}} = 514, 488$  нм и  $\lambda_{\text{л}}/2 = 244$  нм в режиме удвоения частоты. Для некоторых образцов на спектрофотометре-флюориметре SFF-2 «FLUORAN» измерялись спектры фотолюминесценции (ФЛ).

### **2.2.3. Автоэлектронная эмиссия**

Наряду с ионно-электронной эмиссией, методика измерения которой приведена в разделе 2.1, изучались автоэмиссионные свойства облученных образцов. Наблюдение автоэмиссионных свойств проводилось на широкоапертурном диодном тестере низковольтной автоэлектронной эмиссии, см., напр., [176]. При использовании в качестве анода штырька из проволоки диаметром 2 – 2.7 мм с зазором анод-катод  $\approx 100$  мкм снимались вольт-амперные характеристики при напряжении прикладываемого поля от единиц вольт до единиц киловольт. Визуализация автоэмиссионных характеристик исследуемых структур проводилась при использовании в качестве анода стекла с металлизированной плёнкой, на которую нанесён люминофор, с расстоянием анод-катод 250 мкм.

### **2.2.4. Элементный состав поверхностного слоя**

В настоящее время существует богатый арсенал методов и средств элементного анализа состава поверхности и тонких пленок с использованием электронных и ионных зондов, рентгеновского и других видов излучений [169,170,177-179], отличающихся друг от друга разрешением по массам, чувствительностью, разрешением по глубине и общей глубиной анализа. К важным критериям при выборе метода для конкретных задач исследований относятся возможности анализа по глубине без разрушения исследуемого образца, возможности методов количественного анализа без эталонов и образцов сравнения, возможности *in situ* исследования. Задачам настоящей работы в наибольшей степени удовлетворяют неразрушающие безэталонные методы ионно-рассеивательной спектроскопии с использованием пучков ионов гелия МэВ-ных энергий [169]. Элементный анализ проводили при помощи резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов  ${}^4\text{He}^+$  с энергией  $\sim 2$  МэВ на спектрометрическом комплексе электростатического ускорителя НИИЯФ МГУ [178].

Глубина анализа методом РОР ионов  $\text{He}^+$  энергии 2 МэВ 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 РОР, составляющее около 0.01 мкм. Количественный анализ проводили посредством моделирования спектров РОР с использованием программы NBS [154,180].

Спектрометрию ядерного обратного рассеяния проводили на спектрометрическом комплексе циклотрона НИИЯФ МГУ [154]. Для амплитудного анализа и накопления спектров ЯОР использовался автономный накопитель спектрометрической информации типа АНСИ-2, подключенный к компьютеру. Циклотрон НИИЯФ МГУ позволяет ускорить ионы водорода, дейтерия, гелия,  $^3\text{He}$  до энергии  $\sim 7.8$  МэВ/нуклон. В работе использовали протонные пучки с энергией 6.3 и 7.8 МэВ.

## **2.3. Аналитические и компьютерные методы**

### **2.3.1. Компьютерное моделирование взаимодействия ускоренных ионов с материалами**

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 программы SRIM (версия SRIM-2008.04) [79,181]. Использовались также и результаты моделирования по другим компьютерным программам. В частности, моделирование распыления углеродной поверхности с синусоидальным нанорельефом, отражающим нестабильность базисной грани УПВ-1Т при ионном облучении проводилось В.И.Шульгой с помощью программы OKSANA [29,182,183], а для распыления графита использовали данные моделирования В.Экштайна по программе TRIM.SP (версия trvms 95) [77,79,86,184]. Во всех расчетах поверхностная энергия связи  $E_c$  атомов и плотность распыляемой мишени обычно соответствовали табличным значениям энергии сублимации и плотности материала мишени. Для графита  $E_c = 7.41$  эВ, плотность – 2.2 г/см<sup>3</sup>.

Программа SRIM позволяет рассчитывать торможение ионов с энергиями от 10 эВ до 2 ГэВ/а.е.м. в твердых телах в рамках квантово-механической теории ионно-атомных столкновений [185]. Высокая эффективность расчетов достигается за счет использования статистических алгоритмов с дискретными переходами между расчетными столкновениями и усреднением результатов столкновений по образующимся интервалам. Мишень считается неупорядоченной и с гладкой на атомном уровне поверхностью.

Положение рассеивающего центра для каждого столкновения определяется случайным числом. Используется экранированное кулоновское ионно-атомное взаимодействие с учетом электронного обмена и корреляционного взаимодействия электронных оболочек взаимодействующих частиц. Программа может рассчитывать широкий диапазон взаимодействий ионов с твердым телом, включая электронные и плазменные возбуждения. Зарядовое состояние иона внутри мишени описывается через эффективный заряд, определяемый скоростью иона при его взаимодействия с электронным облаком мишени. В программе SRIM могут использоваться сложные слоистые мишени из различных элементов. Программа вычисляет конечное трехмерное распределение ионов и все кинетические явления, связанные с потерей энергии иона: дефекты мишени, распыление, ионизацию, фононные возбуждения. Все каскады столкновений атомов в мишени описываются. Подпрограммы могут быть прерваны в любое время и продолжены позже. Графики вычислений сохраняются и при необходимости отображаются. Имеется возможность также произвести расчеты энергетических зависимостей среднего квадратического пробега и его разброса, ядерных и электронных потерь ионов в веществе основанных на теории Линдхарда - Шарффа [186]. Случайные числа в программе SRIM повторяются после некоторого числа проб. Погрешность расчета коэффициента распыления оценивали по результатам не менее 5 процедур моделирования с различным набором псевдослучайных чисел, статистика моделирования по бомбардирующим частицам составляла не менее  $5 \cdot 10^4$ .

### **2.3.2. Аналитическая и компьютерная методики определения уровня первичных радиационных нарушений в поверхностном слое при высокодозном ионном облучении**

За интенсивность дефектообразования при ионном облучении принимают произведение  $\sigma_{dam} \cdot n_0$  (число вакансий, приходящихся на один ион и образующихся в слое толщины  $1 \text{ \AA}$ ), а за уровень первичных радиационных нарушений, как было показано в разделе 1.2, в числе смещенных атомов на атом материала (*СНА*, *dpa*)  $v = \varphi \cdot t \cdot \sigma_{dam}$ , где  $\sigma_{dam} \approx 0.4 S_n/E_d$  – сечение дефектообразования,  $n_0$  – концентрация атомов мишени,  $S_n$  – сечение ядерного торможения,  $E_d$  – пороговая энергия дефектообразования и произведение плотности потока ионов на время облучения –  $\varphi \cdot t$  – флюенс облучения [130,137].

Уровень повреждений *dpa* является дозовой характеристикой радиационного воздействия на материалы и может принимать, вообще говоря, любые положительные значения. В результате процессов релаксации и отжига концентрация дефектов,

фиксируемая в материале после облучения, в десятки и сотни раз меньше, по сравнению с концентрацией первичных радиационных повреждений.

Определение уровня первичных радиационных нарушений в поверхностном слое твердых тел при высоких флюенсах ионного облучения в настоящей работе проводили с помощью аналитических оценок и компьютерного моделирования, основы которых разработаны в предшествующем исследовании [152].

### *Аналитические оценки*

Теоретический анализ изменений в поверхностном слое при переходе от низких флюенсов облучения к высоким представляет сложную динамическую многопараметрическую задачу. Для ее решения используют как методы моделирования, например, программа TRIDIN [79], так и аналитические решения при определенных допущениях, см., например, [187].

При ионной бомбардировке профиль радиационных дефектов и имплантированных ионов существенно изменяется за счет таких процессов, как распыление мишени, радиационно-ускоренная диффузия и сегрегация, ионное перемешивание. Теоретическое описание распределения уровня радиационных повреждений и внедренных атомов представляет большие трудности из-за отмеченных выше факторов, влияния динамики атомных столкновений и кинетики накопления радиационных дефектов на пространственное перераспределение примеси, а также специфических свойств мишеней [130,187-189].

Если коэффициент распыления  $Y > 1$  и можно пренебречь радиационно-стимулированными процессами и эффектом преимущественного распыления, то профиль концентрации имплантируемой примеси может быть представлен в виде [130,187]

$$n(x) = \frac{n_0}{2Y} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{x + \frac{\varphi \cdot t}{n_0} \cdot Y - R_p}{\sqrt{2} \cdot \Delta R_p} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x - R_p}{\sqrt{2} \cdot \Delta R_p} \right) \right], \quad (2.13)$$

где  $R_p$  – проективный пробег,  $\Delta R_p$  – среднеквадратический разброс проективного пробега.

При высоких флюенсах облучения профиль имплантируемой примеси приближается к равновесному

$$n(x) = \frac{n_0}{2Y} \operatorname{erfc} \left( \frac{x - R_p}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right), \quad (2.14)$$

с максимальной концентрацией атомов примеси на поверхности при  $R_p \geq 3\Delta R_p$

$$n_{\max} = \frac{n_0}{2Y} \operatorname{erfc}\left(\frac{-R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}}\right) \approx \frac{n_0}{Y}. \quad (2.15)$$

Распыление также ограничивает степень радиационных повреждений [141,144]. При высоких флюенсах ионного облучения после распыления слоя порядка глубины образования дефектов  $x = R_d$  устанавливается стационарный профиль уровня радиационных нарушений

$$v(x) = \frac{n_0}{Y} \int_x^{R_d} dx' \cdot \sigma_{dam}(x'). \quad (2.16)$$

Формула (2.16) получена по алгоритму, аналогичному при получении формулы ограничения концентрации имплантируемой примеси при движении поверхности за счет ионного распыления [34,130].

В расчетах  $v(x)$  использовали как аналитические оценки, так и компьютерное моделирование. Аналитические оценки приводят к формуле, отражающей основные факторы уровня радиационных нарушений [152,190]. Как уже отмечалось, сечение дефектообразования  $\sigma_{dam} \approx 0.4S_n/E_d$ . Для кэВ-ных энергий ионов сечение ядерного торможения  $S_n$  от энергии иона  $E$  практически не зависит. Следовательно, величину  $\sigma_{dam}$ , а вместе с ней и величину  $v$ , можно считать одинаковыми на всей глубине дефектообразования  $R_d$  [34,152,190].

Распыление приводит к движению границы поверхности со скоростью

$$V = Y \cdot \varphi \cdot \cos\theta / n_0, \quad (2.17)$$

где  $\theta$  – угол падения ионов на мишень. Стационарное состояние изменённого поверхностного слоя наступает после распыления слоя  $x_d$  за время  $t_d$  связанными соотношениями

$$x_d = R_d \cdot \cos\theta = \frac{Y}{n_0} \varphi \cdot t_d \cdot \cos\theta. \quad (2.18)$$

Соответственно уровень радиационных повреждений уменьшается пропорционально глубине от максимального значения при  $x = 0$  до нуля при  $x = x_d$ .

$$v_{\max}(x) = v_0 \left(1 - \frac{x}{x_d}\right), \quad x < x_d, \quad (2.19)$$

$$\text{где } v_0 = \frac{0.4 \cdot n_0 \cdot S_n \cdot R_d}{E_d \cdot Y(\theta)}. \quad (2.20)$$

Из выражения (2.20) следует, что величина  $v$  зависит от угла падения ионов из-за угловой зависимости коэффициента распыления  $Y(\theta)$ . Для каскадного режима распыления  $Y$  оценивают с помощью формулы Зигмунда [76]:

$$Y = \frac{0.076 \cdot \alpha \cdot S_n}{C_0 E_c \cos^f \theta}, \quad (2.21)$$

где  $C_0 = 1.807 \text{ \AA}^2$  – сечение, определяющее упругое торможение каскадных атомов низких энергий  $S_n(T) = C_0 T$ , показатель степени  $f \geq 1$ ,  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от отношения масс атома мишени и падающего иона ( $M_2/M_1$ ) [152,297].

Тогда уровень радиационных повреждений

$$v_{стац} = \frac{R_d}{\Delta x} \cdot \frac{5.26}{\alpha(M_2/M_1)} \cdot \frac{E_c}{E_d} \cos^f \theta \cdot \left(1 - \frac{x}{x_d}\right), \quad (2.22)$$

где  $\Delta x = 1/n_0 C_0$  – характеристическая глубина выхода распыленных атомов ( $\approx 5 \text{ \AA}$ ). Видно, что  $v_{стац}$  не зависит от удельных упругих потерь энергии ионами. Это обусловлено тем, что сечение упругого торможения  $S_n$  определяет как процесс распыления, так и процесс дефектообразования. Анализ формулы (2.22) показывает, что величина  $v_{стац}$  определяется, в основном, отношением характерных глубин  $R_d/\Delta x$  и энергий  $E_c/E_d$  и наиболее сильно зависит от угла падения ионов  $\theta$  и глубины дефектообразования  $R_d$ , которая практически линейно зависит от энергии бомбардирующих ионов [130]. При показателе  $f > 1$  зависимость степени радиационных повреждений от угла падения является более сильной, чем  $\cos\theta$  [152,190].

### ***Компьютерное моделирование***

Упомянутые выше методы компьютерного моделирования являются адекватными при низких флюенсах облучения, когда можно пренебречь вносимыми ионным облучением изменениями. Однако их можно использовать и при больших флюенсах облучения, когда достигается динамически равновесное состояние поверхностного слоя облучаемой мишени, структура которого в процессе облучения практически не изменяться. Расчеты производятся в этом случае для измененного поверхностного слоя мишени.

Уровень радиационных повреждений в настоящей работе оценивали также с использованием данных компьютерного моделирования с помощью программы SRIM. Наряду с расчетом коэффициента распыления, программа рассчитывает профиль радиационного воздействия  $\sigma_{dam} \cdot n_0$  в числе вакансий, приходящихся на один ион в слое толщиной  $1 \text{ \AA}$ . Движения границы поверхности при ее распылении программа не учитывает. Соответствующий учет проводили путем численного интегрирования профилей  $\sigma_{dam} \cdot n_0$  с учетом движения границы поверхности, т.е. смещенных относительно

друг друга на некоторый малый шаг по глубине  $\delta$ , распыление которого определяется из соотношения

$$\delta = \frac{Y \cdot (\varphi \cdot t)_\delta}{n_0}. \quad (2.23)$$

Число шагов при интегрировании определяли из условия распыления поверхностного слоя толщиной не менее глубины дефектообразования  $R_d$  [190]. Схема эволюции профиля показана на рис. 2.10.

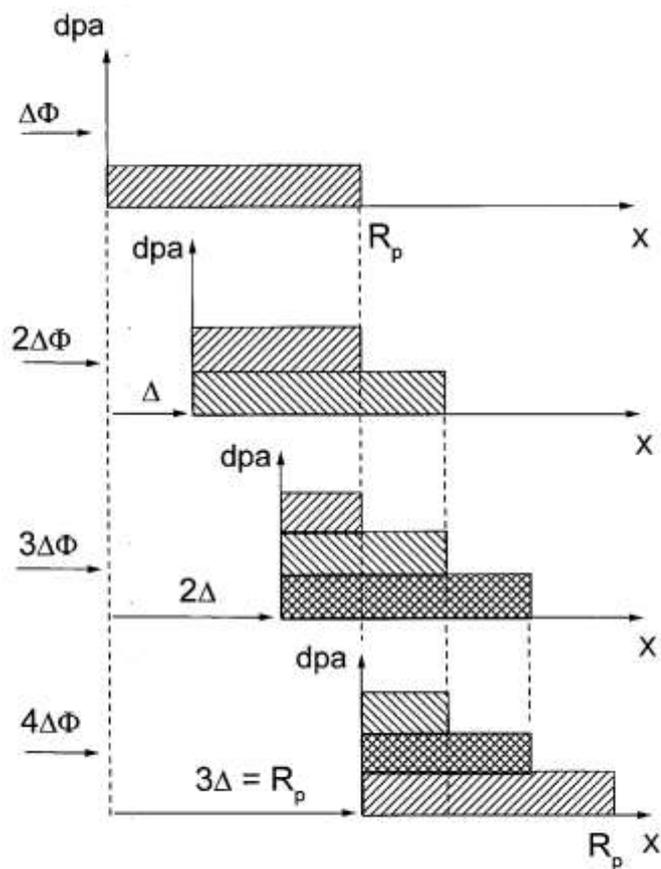


Рисунок 2.10. Эволюция профиля первичных радиационных повреждений.

Сравнение методик аналитического и компьютерного расчета уровня первичных повреждений проведено для высокодозного облучения ионами аргона энергии 400 эВ поверхности Al(110) под углом падения ионов  $25^\circ$  [191]. На рис. 2.11 воспроизведен профиль концентрации дефектов из этой работы и представлены соответствующие данные проведенного моделирования  $v(x)$ . Видно, что экспериментальный и расчетные профили являются подобными. Профили до глубины  $\sim 25\text{\AA}$  близки к линейно спадающей функции, которая следует из аналитических формул (2.19) и (2.22). Из подобия профилей концентрации дефектов в алюминии и уровня радиационных повреждений можно сделать

вывод, что процессы релаксации радиационных дефектов в условиях эксперимента [191] слабо зависят от интенсивности радиационного воздействия. Это согласуется также с результатами расчетов дефектов в той же работе с помощью метода молекулярной динамики.

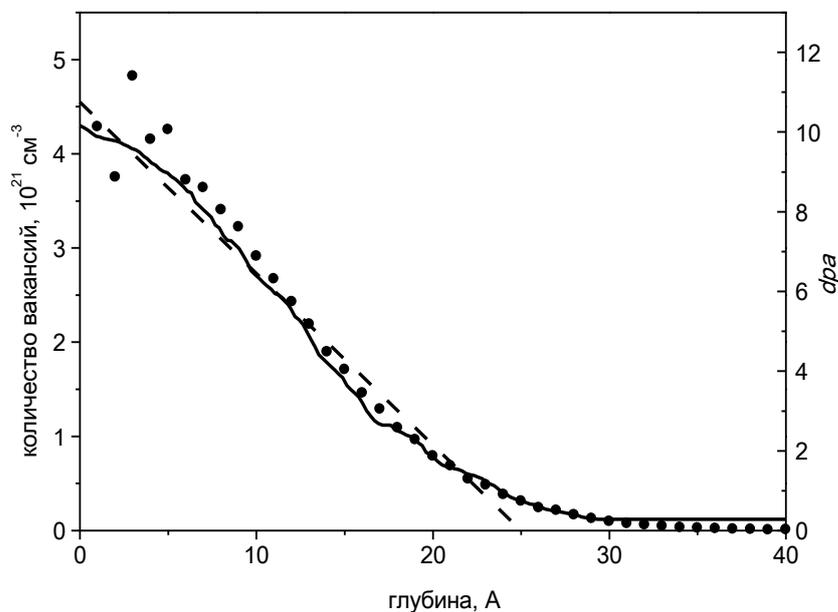


Рисунок 2.11. Сплошная линия – экспериментальные данные [191] по концентрационному профилю вакансий в кристалле Al, после высокодозного облучения ионами аргона энергии 400 эВ под углом падения к нормали к грани (110)  $25^\circ$  (левая шкала). Точки и пунктир – соответственно результаты моделирования и аналитического расчета профиля уровня радиационных повреждений в алюминии, вызываемых высокодозным ( $> 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) облучением ионами аргона энергии 400 эВ (правая шкала) [152,190].

Найдено, что профиль  $dpa_{\text{стац}}$  близок к линейно спадающей функции шириной равной сумме среднего проективного пробега и его среднеквадратичного разброса  $R_p + \Delta R_p$  [152].

### 2.3.3. Методы варьирования стационарного уровня радиационных нарушений при высокодозном ионном облучении

Аналитические расчеты стационарных профилей уровня радиационных нарушений  $v_{\text{стац}}(x)$  проводили для условий высокодозного ионного облучения поликристаллического графита, где эксперименты показывают значительные ионно-индуцированные

структурные изменения в зависимости от сорта и энергии бомбардирующих ионов, рассмотрены в работе [22,297]. Как отмечалось выше, учет распыления при бомбардировке ионами, упругое взаимодействие которых с атомами мишени может быть аппроксимировано обратноквадратичным потенциалом, приводит к линейно спадающему стационарному профилю уровня радиационных нарушений  $v_{стат}(x) = v_{ст}(x)$ , определяемому формулой (2.19), от поверхности на глубину дефектообразования  $x = R_d$ . При нормальном падении ионов на мишень формула (2.19) примет вид:

$$v_{ст}(x) = v_0 \left(1 - \frac{x}{R_d}\right), \quad x \leq R_d \quad (2.24)$$

с максимальным значением СНА на поверхности  $x = 0$

$$v_0 = \frac{R_d}{\Delta x} \cdot \frac{5.26}{\alpha(M_2 / M_1)} \cdot \frac{E_c}{E_d} \quad (2.25)$$

Профили стационарных распределений  $v_{ст}(x)$  рассчитывали для случаев облучения графита ионами  $Ag^+$ ,  $N^+$ ,  $Ne^+$  в интервале энергий 2 – 30 кэВ для нормального падения ионов на мишень [152,297].

На рис. 2.12 приведены примеры профилей  $\sigma_{dam} \cdot n_o(x)$  для ионов энергии 20 кэВ, полученные с помощью программы SRIM 2008.04. При моделировании энергия смещения  $E_d$  выбиралась согласно рекомендациям [137] 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 графита 2.2 г/см<sup>3</sup> [26].

Видно, что с увеличением массы иона максимальное сечение  $\sigma_{dam,max} \cdot n_o$  растет, а глубина дефектообразования уменьшается в последовательности N – Ne – Ag. Рассчитанные по данным компьютерного моделирования стационарные профили  $v_{ст}(x)$  для этих же ионов энергии 20 кэВ приведены на рис. 2.13 [26].

Исходные кривые  $\sigma_{dam} \cdot n_o(x)$  трансформируются в спадающие кривые  $v_{ст}(x)$  с максимумом  $v_0$  на поверхности. Среднее по глубине дефектообразования значение  $\langle v \rangle \approx v_0/2$ . Видно также, что зависимость  $v_0$  от массы иона становится обратной по сравнению с зависимостью от массы  $\sigma_{dam,max} \cdot n_o$ . Значения  $v_0$  тем больше, чем больше глубина проникновения ионов.

Пример эволюции профилей  $v_{ст}(x)$  от энергии  $E$  ионов приведен на рис. 2.14. Их анализ показывает, что  $v_0 \propto E$ . Линейная энергетическая зависимость  $v_0 \propto E$  является также характерной и для аналитических расчетов, учитывая линейность зависимости  $R_d \propto E$  [22,26,191].

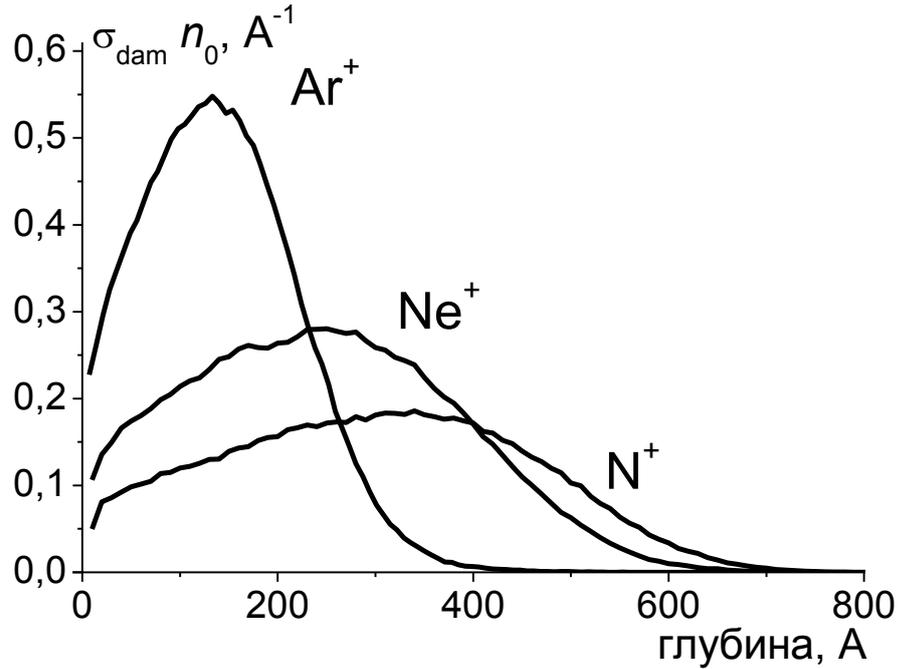


Рисунок 2.12. Профили  $\sigma_{\text{dam}}(x) \cdot n_0$  для графита. Энергия ионов 20 кэВ [26]

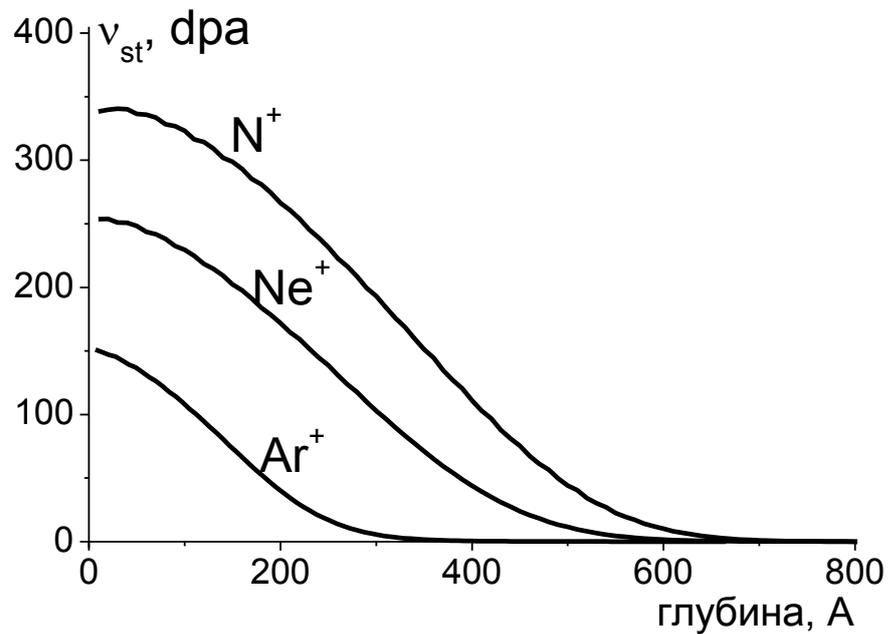


Рисунок 2.13. Профили стационарных распределений радиационных нарушений  $v_{\text{st}}(x)$  с учетом распыления графита ионами энергии 20 кэВ [26]

На рис. 2.15 все рассчитанные данные приведены в виде зависимостей среднего уровня повреждений  $\langle v \rangle$  от проективного пробега ионов  $R_p$ . Видно, что зависимости  $\langle v \rangle$  ( $R_p$ ) для всех используемых ионов  $N^+$ ,  $Ne^+$  и  $Ar^+$  близки друг к другу и могут быть аппроксимированы единой линейной функцией, показанной на рисунке пунктиром.

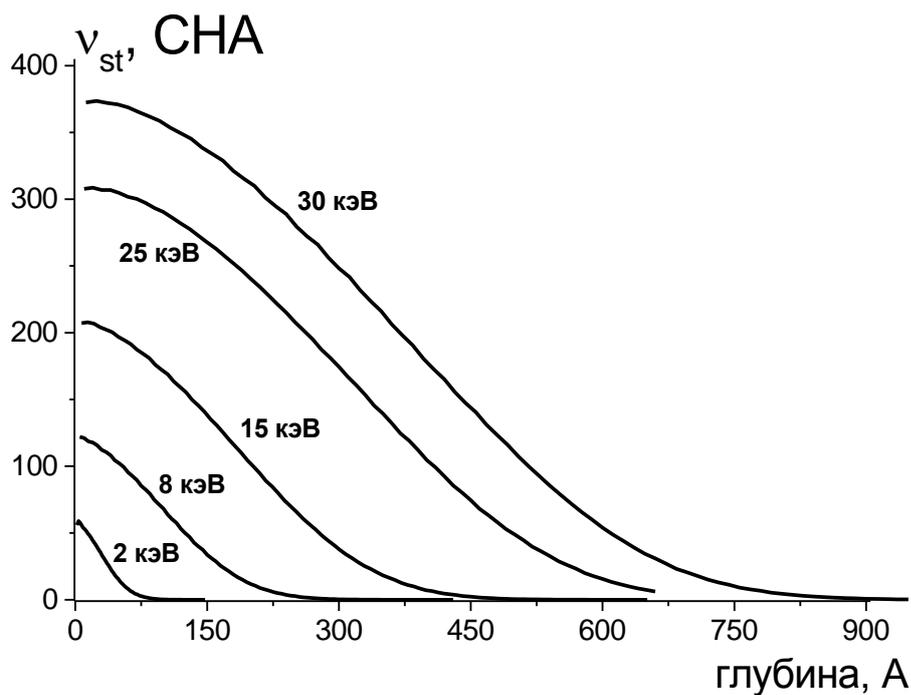


Рисунок 2.14. Профили стационарных распределений радиационных нарушений в графите при облучении ионами  $Ne^+$  с энергиями от 2 до 30 кэВ [26].

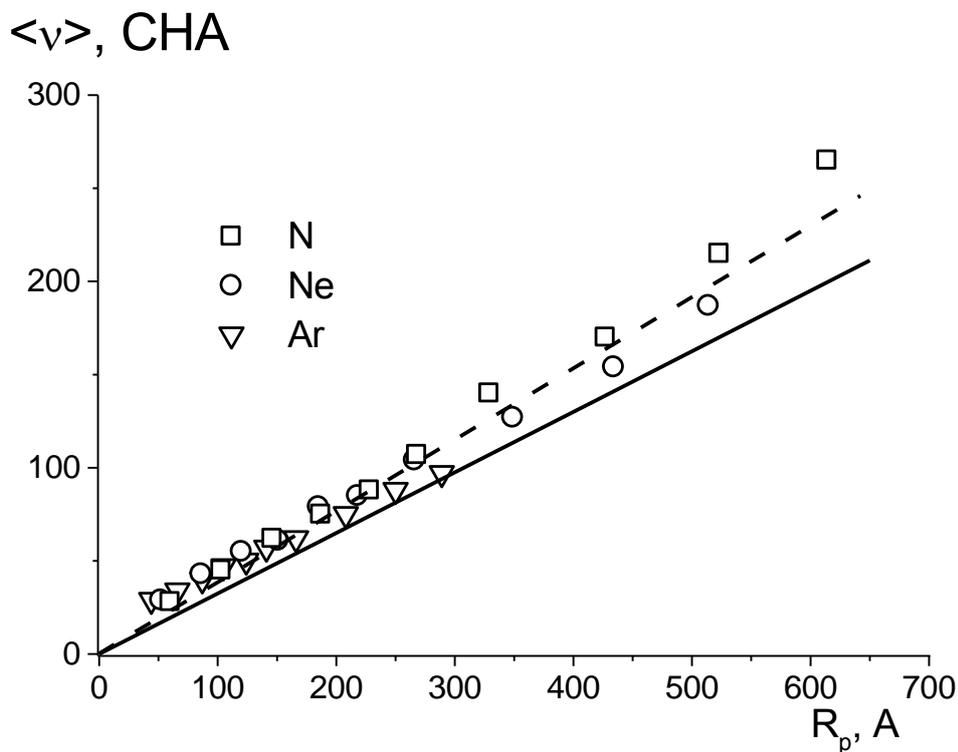


Рисунок 2.15 Сравнение аналитического расчета среднего стационарного уровня повреждений  $\langle v \rangle = v_0/2$  от проективного пробега ионов, формула (2.25), для  $\alpha (M_2/M_1) = 0.2$ ,  $\Delta x \approx 0.5$  нм [76] с компьютерными расчетами для ионов  $N^+$  ( $\square$ ),  $Ne^+$  ( $\circ$ ) и  $Ar^+$  ( $\nabla$ ) [26]

Это же следует и из аналитической формулы (2.25). Более того, близкими являются и сами значения  $\langle v \rangle$ , получаемые в компьютерных и аналитических расчетах, если в последних принять  $R_d = R_p$  и учесть слабую зависимость  $\alpha(M_2/M_1) \approx 0.2$  при  $M_2/M_1 < 1$  [76]. Видно, что варьирование стационарного уровня радиационных нарушений при высокодозном ионном облучении для выбранного материала возможно за счет изменения величины глубины дефектообразования  $R_d$  в формуле (2.25).

С одной стороны, этот параметр определяется энергией бомбардирующих ионов  $E_0$  (практически линейно от нее зависит), т.е. с увеличением энергии растет глубина проникновения частиц и развития каскадов. С другой стороны, сорт налетающих частиц так же влияет на данный параметр. Из формулы (2.18) видно, что

$$R_d = \frac{Y}{n_o} \varphi \cdot t_d, \quad \text{т.е. при высоких флюенсах ионного облучения глубина}$$

дефектообразования будет определяться коэффициентом распыления  $Y$  выбранного материала мишени. Кроме того, при одной и той же энергии частицы с большей массой, останавливаются в толще материала быстрее, это означает, что для них  $R_d$  будет меньше, чем для более легких, см. рис.2.15 и Таблицу 2.1.

В Таблице 2.1. содержатся данные по основным параметрам, влияющим на величину стационарного уровня радиационных нарушений при высокодозном ионном облучении.

Таблица 2.1.

	30 кэВ Ar <sup>+</sup>	20 кэВ Ar <sup>+</sup>	30 кэВ Ne <sup>+</sup>
$R_p, \text{ \AA}$	300	210	520
$Y, \text{ ат./ион}$	0.8	0.8	0.4
$v \text{ (дра)}$	194	150	372

Аналитические расчеты  $\langle v \rangle$  использовали в работе [22] для оценки порога ионно-индуцированного разупорядочения (аморфизации) поликристаллического графита МПГ-8 при комнатной температуре. Найденные значения средних уровней нарушений  $\langle v \rangle_a$ , вызывающих аморфизацию материала, составили 40 и 30 СНА соответственно для ионов аргона и азота. Если эти данные скорректировать с учетом проведенных при выполнении диссертационной работы и публикации [26] компьютерных расчетов, то уровни нарушений  $\langle v \rangle_a$  будут несколько выше и составят 60 и 40 СНА соответственно для ионов аргона и азота. Отметим, что при повышении температуры мишени критический уровень

$\langle v \rangle_a$  повышается и при температурах, выше температуры динамического отжига радиационных нарушений, составляющей для поликристаллических графитов  $\sim 250^\circ\text{C}$ , становится неопределенно большим [22,26].

Температуры, близкие к комнатной, являются характерными для многих практических применений графита. Поэтому полученные для комнатной температуры значения критического уровня ионно-индуцированного разупорядочения  $\langle v \rangle_a$  графита представляются важными не только для развития представлений о процессах динамического накопления и отжига радиационных дефектов в материале, но и для прогнозирования его поведения во многих практических случаях эксплуатации.

## Выводы по Главе 2

С целью экспериментального исследования и выявления физико-химических закономерностей высокодозного ионно-лучевого модифицирования поверхности углеродных и композиционных материалов выбраны и обоснованы требования к условиям облучения, методам исследования структуры и морфологии поверхностного слоя материалов; разработаны и усовершенствованы методики и установки для анализа материалов.

1. Для исследования (анализа и контроля) шероховатых поверхностей применен оптический неразрушающий метод, реализованный на экспериментальном лазерном стенде гониофотометрии отраженного света (ЛГФ). Апробация методики ЛГФ и сравнение с существующими методами профилометрирования показала хорошее согласие полученных результатов и допустимость использования данного метода для шероховатых поверхностей с размерами топографических элементов порядка длины волны падающего при исследовании пучка света.

2. Применительно к задачам высокодозного облучения применены методы аналитических оценок и компьютерного моделирования уровня первичных радиационных нарушений  $dpa$  с учетом движения границы поверхности при распылении. Показано, что после распыления слоя порядка проективного пробега достигается стационарный уровень  $dpa$ , который определяется углом падения бомбардирующих частиц, отношением характерных глубин проникновения ионов и выхода распыленных атомов, отношением энергии связи поверхностных атомов к пороговой энергии дефектообразования и практически не зависит от сечения упругого торможения ионов. Сравнение уровней первичных радиационных повреждений  $dpa$ , полученных с помощью аналитического и компьютерного методов расчета показало, что профили  $dpa$  близки друг к другу и отражают экспериментально наблюдаемые профили вакансий.

3. Проведено сравнение аналитических оценок и компьютерных расчетов стационарного уровня радиационных нарушений при высоких флюенсах ионного облучения с учетом распыления поверхности. Найдено, что аналитические оценки правильно отражают линейную зависимость стационарного уровня первичных радиационных нарушений от энергии и пробега ионов. Рассчитаны значения уровня радиационных нарушений в графите при облучении ионами  $N^+$ ,  $Ne^+$  и  $Ar^+$  с энергиями от 2 до 30 кэВ. Установлено хорошее количественное согласие аналитических и компьютерных расчетов.

4. Показано, что варьирование стационарного уровня радиационных нарушений при высокодозном ионном облучении для выбранного материала возможно за счет изменения величины глубины дефектообразования  $R_d$  и коэффициента распыления материала мишени, определяемых энергией и сортом бомбардирующих ионов.

### Глава 3. Физико-химические закономерности высокодозных ионно-индуцированных процессов для углеродных материалов

Вопросы модификации морфологии и структуры как объема, так и поверхностного слоя углеродных и композиционных материалов под действием ионного и нейтронного облучения являются предметом интенсивных исследований в связи с их широким применением. Настоящая глава посвящена исследованиям эмиссионных процессов, особенностей ионно-индуцированных изменений морфологии, кристаллической структуры и элементного состава поверхностного слоя углеродных материалов, которые происходят при высоких флюенсах облучения ионами азота и аргона с энергией порядка десятков кэВ. Наряду с традиционными методами исследования для количественного анализа ионно-индуцированной морфологии поверхности и учета её влияния на коэффициенты распыления и ионно-электронной эмиссии применен метод лазерной гониофотометрии.

#### 3.1. Объекты исследования

В качестве углеродных материалов использовали пиролитические и мелкозернистые графиты, стеклоуглероды и алмазы. Мишени пиролитических графитов марок УПВ-1, температура получения которых 2100°C (производство НИИГрафит) и рекристаллизованного в процессе термомеханической обработки при температуре 3000°C высокоориентированного пирографита УПВ-1Т (производство НИИГрафит) имели форму пластин. Толщина пластин до 3 мм, ширина 20 мм, а длину выбирали в зависимости от угла падения ионов на мишень от 30 до 80 мм.

Из углеродных материалов, которые часто называют полуметаллами и проявляющих в некоторых явлениях свойства полупроводников, наибольшей степенью анизотропии физических свойств обладает высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) [2]. ВОПГ УПВ-1Т является наиболее близким к монокристаллу графита, и его часто используют с целью исследования эффектов анизотропии углеродных материалов, а также как модельный материал при изучении радиационного воздействия на конструкционные углеродные материалы [192,193]. Как и в природном кристалле графита, его гексагональная кристаллическая структура характеризуется расположением атомов углерода в параллельных слоях, причем в каждом слое атомы образуют сетку правильных шестиугольников (гексагонов) с расстояниями между атомами равными 0.1415 нм, рис.3.1. Расстояние между углеродными слоями близко к теоретическому значению  $c/2 = 0.3354$  нм. Теоретическое значение плотности графита  $\rho = 2.265$  г/см<sup>3</sup>.

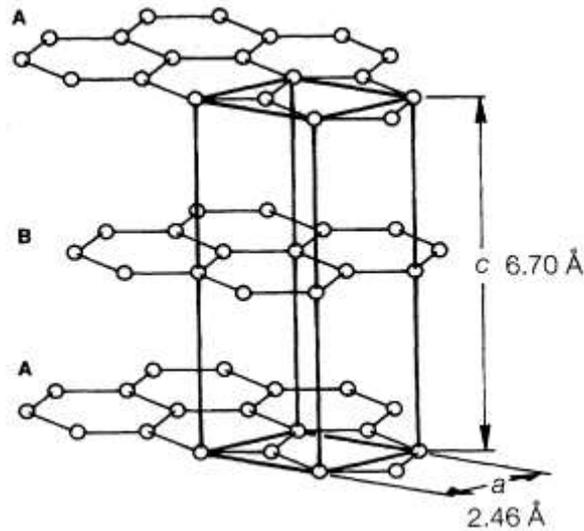


Рисунок 3.1. Кристаллическая решетка графита [5].

ВОПГ состоит из уплощенных кристаллитов с размерами вдоль оси  $c$   $l_c > 0.1$  мкм, и в поперечной плоскости  $l_a$  от 1 до 10 мкм [2]. Его мозаичная структура характеризуется осевой текстурой в направлении  $[001]$ , нормальном к поверхности пластинок, разориентировка базисных плоскостей в образцах не превышает  $50'$ . Ориентация кристаллитов в азимутальной плоскости оси  $c$  является случайной. Текстурные исследования и контроль качества образцов ВОПГ проводят путем измерения рентгеновских текстурogramм методом качания кристалла для наиболее интенсивной дифракционной линии  $(002)$  [192,193]. Пирографит УПВ-1 существенно менее упорядочен, разориентировка базисных плоскостей в нем  $28-35^\circ$ .

Мишени поликристаллических графитов, имевшие форму прямоугольных пластинок, вырезали из массивных заготовок мелкозернистых графитов МПГ-8 (НИИГрафит, Москва) и РОСО-AXF-5Q (производство США). Толщина пластинок 4 мм, ширина 22 мм, а длину выбирали также в зависимости от угла падения ионов на мишень от 30 до 80 мм. Предварительная обработка включала механическую полировку, ультразвуковую обработку в ацетоне, промывку в этаноле, отжиг в вакууме.

Образцы стеклоглерода марок СУ-850, СУ-1300, СУ-2000 и СУ-2500 производства НИИГрафит, отличающиеся конечной температурой термообработки  $T_{об}$  (850, 1300, 2000 и 2500°C, соответственно), имели форму прямоугольных пластинок с размерами 15x80x3 мм. Подготовка к эксперименту включала промывку в этаноле и вакуумный отжиг. В ходе эксперимента оказалось необходимым получить стеклоглерод с  $T_{об} = 1000^\circ\text{C}$ . Образцы были сделаны по технологии термической обработки, близкой к методике НИИГрафит, из образцов полуфабриката СУ-850 в печи СНВЭ 1.2.1/16. За

первые 2 часа производили нагрев образцов до 800°C, затем в течение 5 часов нагревали до 1000°C и выдерживали 1 час, после чего охлаждали с печью в течение часа. В Таблице 3.1 для сравнения приведен ряд физических свойств некоторых графитов и стеклоуглеродов [2].

Таблица 3.1.

Материал *	СУ-1300	СУ-2000	СУ-2500	МПГ-6,8
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.49-1.51	1.46-1.51	1.44-1.50	1.65-1.85
Пористость открытая / недоступная, %	0.2-1.0 / 25.9	1.0-2.0 / 30.2	1.5-2.5 / 38.7	18 / 12
Микротвердость, ГПа	3,0-3,3	2,0-2,3	1,8-2,0	2
Электросопротивление, мкОм/м	45-50	40-43	38-41	<18
Теплопроводность, Вт/(м·К)	3,7-4,1	5,1-6,1	6,4-7,8	95
Газопроницаемость, см <sup>2</sup> /с	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-10</sup>	-

\* Маркировка стеклоуглерода (СУ) по температуре термообработки, °С

Стеклоуглерод обладает сложной структурой и существует несколько моделей её описания, см, например, [2,194-197]. Одной из первых является модель Дженкинса и Кавамуры [2,194], состоящая в том, что, стеклоуглерод представляет собой глобулярно-ячеистую или сотовую конструкцию, первичными элементами которой являются изотропные с турбостратной структурой глобулы размером 10-30 нм, содержащие внутри пору. Глобулы покрыты высокоориентированной пленкой толщиной 10-15 нм, образующей изогнутые углеродные ленты, содержащие микрокристаллиты графита. Более конкретные сведения о наноструктуре стеклоуглерода были получены П. Харрисом с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и компьютерного моделирования [196,197]. По этим данным им была предложена модель структуры, содержащей фуллереноподобные частицы. Также была установлена разница в микроструктуре стеклоуглеродов с “высокой” и “низкой” температурой исходной термообработки. Микроструктура низкотемпературных стеклоуглеродов состоит из плотно свернутых отдельных графитовых слоев (графенов) и нанопор диаметром ~ 1нм. Микроструктура высокотемпературных стеклоуглеродов содержит поры большего диаметра, ограниченные ограниченными или закругленными стенками, содержащими от

двух до четырех графитовых слоев, напоминающая несовершенный гигантский многослойный фуллерен или даже регулярную фуллереновую структуру.

Синтетические (high-pressure high-temperature - HPHT) монокристаллические алмазы типов Ib с содержанием замещающих атомов азота  $\sim 100 \div 150$  ppm выращивались в ИГМ СО РАН на установках БАРС [198]. Из этих кристаллов изготавливались пластины толщиной  $300 \div 500$  мкм и площадью до  $40$  мм<sup>2</sup> механическим скалыванием вдоль плоскостей {111}. Исследовались пластины с полированной поверхностью.

## 3.2. Пиролитические и поликристаллические графиты

### 3.2.1. Влияние радиационных нарушений на микроструктуру и ионно-электронную эмиссию пиролитических графитов

Для исследования механизмов радиационных повреждений и их влияния на физические свойства углеродные материалы часто рассматривают отдельным классом материалов [2,5,199].

В наших рентгеновских исследованиях [15] анализировали как исходные образцы высокоориентированного пирографита УПВ-1Т, так и образцы, подвергнутые облучению нейтронами, которое производили в реакторе ВВР-М при трех температурах образцов УПВ-1Т:  $70-90^\circ$ ,  $550^\circ$  и  $700^\circ\text{C}$  и соответственно флюенсах  $\varphi_t = 1.4 \cdot 10^{19}$ ,  $3.4 \cdot 10^{20}$  и  $5 \cdot 10^{20}$  нейтр./см<sup>2</sup>. Максимальный уровень радиационного повреждения при  $\varphi_t = 5 \cdot 10^{20}$  нейтр./см<sup>2</sup>, определяемый числом смещений на атом мишени (*CNA*, *dpa*) не превышал  $0.5$  *CNA*. С целью получения наибольшего интервала изменения угла поворота  $\alpha$  при съемке текстурogramм использовали отражение (006) (брэгговский угол отражения  $2\theta \approx 87^\circ$ ). Рентгеновский анализ показал, что в исследованных случаях нейтронного облучения радиационные нарушения не приводят к аморфизации графита, ср. с [138], однако имеет место заметное уширение дифракционных линий. При этом  $K_{\alpha 1, \alpha 2}$  дублет в  $\text{CuK}\alpha$  излучении перестает разрешаться, рис. 3.2а. Съемка текстурogramмы, т.е. зависимости интенсивности  $I(\alpha)$  отраженного рентгеновского излучения от угла поворота относительно направления [001] квазикристалла УПВ-1Т показала следующее. Для отражения (006) кроме узкого интенсивного пика при  $\alpha = 0$  наблюдаются два симметричных дополнительных пика меньшей интенсивности, рис.3.2б. Положение пиков  $\alpha = \pm 32^\circ$ . Наличие этих пиков свидетельствует о том, что ВОПГ УПВ-1Т содержит не только кристаллиты с осью *c* нормальной к поверхности, но и кристаллиты ось *c* которых составляет с нормалью к поверхности угол  $\sim 32^\circ$ . О наличии такого текстурного компонента в квазикристалле УПВ-1Т ранее не отмечалось.

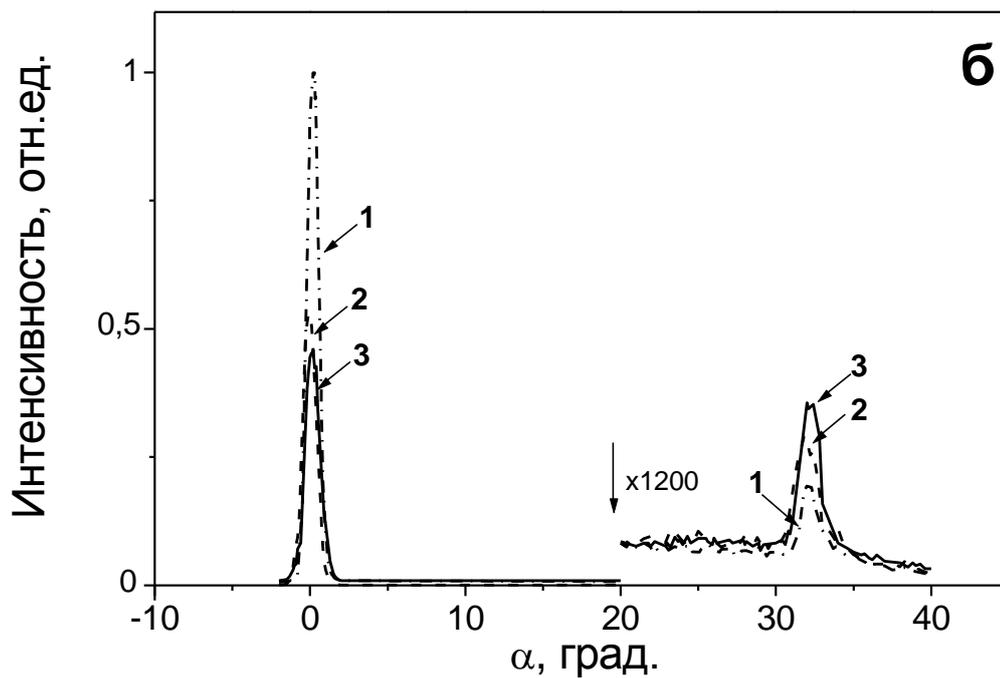
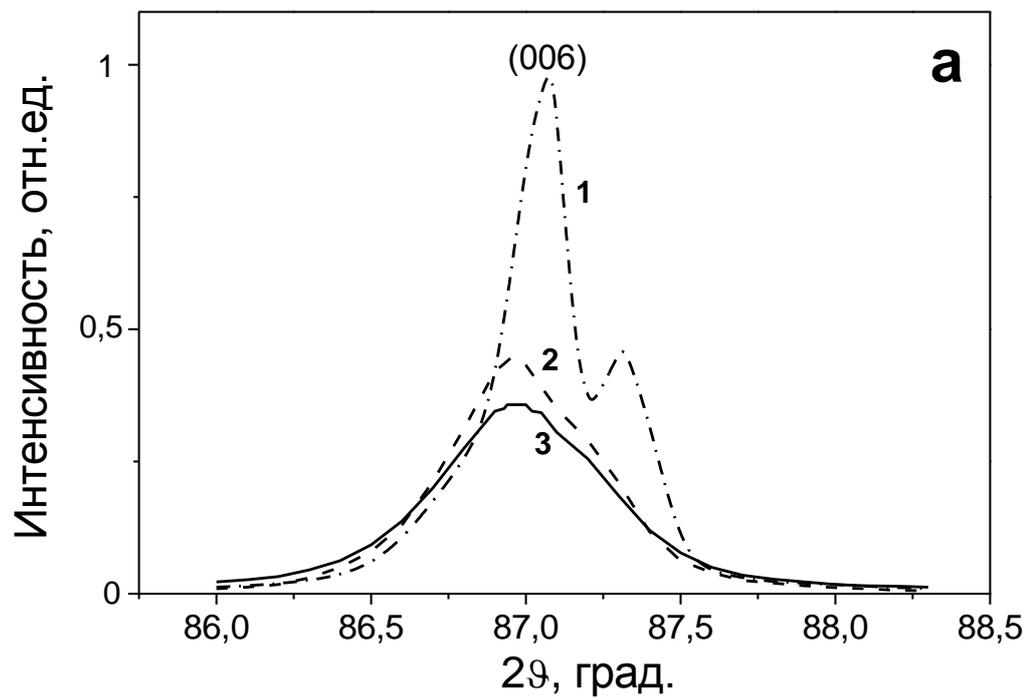


Рисунок 3.2. Дифракционные линии (006) образцов УПВ-1Т (а) и текстурогаммы для этой линии (б): 1 – до облучения, 2 – после облучения нейтронами при  $T = 70-90$  °С  $\Phi = 1.4 \cdot 10^{19}$  нейтрон/см<sup>2</sup>, 3 – после облучения нейтронами при  $T = 700$  °С и  $\Phi = 5 \cdot 10^{20}$  нейтрон/см<sup>2</sup> [15].

Это вероятно связано с тем, что текстурные исследования и контроль качества образцов УПВ-1Т проводятся обычно для наиболее интенсивной линии (002) ( $2\theta \approx 26^\circ$ ) с интервалом изменения угла  $\alpha < 13^\circ$  [193]. Найдено в [15], что нейтронное облучение приводит к заметному изменению текстурных компонентов: при увеличении дозы нейтронного облучения интенсивность основного компонента текстуры уменьшается, а дополнительного – увеличивается, рис.3.2б. Таким образом, наши рентгеновские исследования показали, что объемные свойства ВОПГ УПВ-1Т характеризуются наличием, по крайней мере, двух текстурных компонентов – основного с осью [001], нормальной к поверхности пластинки УПВ-1Т, и дополнительного с осью [001], направленной под углом  $32^\circ$  к нормали относительно поверхности УПВ-1Т. Учитывая, что накопление радиационных нарушений приводит к появлению внутренних напряжений, а пластическая деформация в гексагональной решетке графита происходит через двойникование кристаллитов, см., напр., [139,193,200,201], можно предположить, что обнаруженная перестройка текстуры при релаксации радиационно-индуцированных напряжений в УПВ-1Т также обусловлена двойникованием [15].

Исследования поверхности с помощью оптического микроскопа показали, что процесс текстурной перестройки при нейтронном облучении проявляется не только в объеме образца, как показывает рентгеноструктурный анализ, но и на исходно зеркальной поверхности УПВ-1Т в виде сетки дислокаций, рис.3.3.

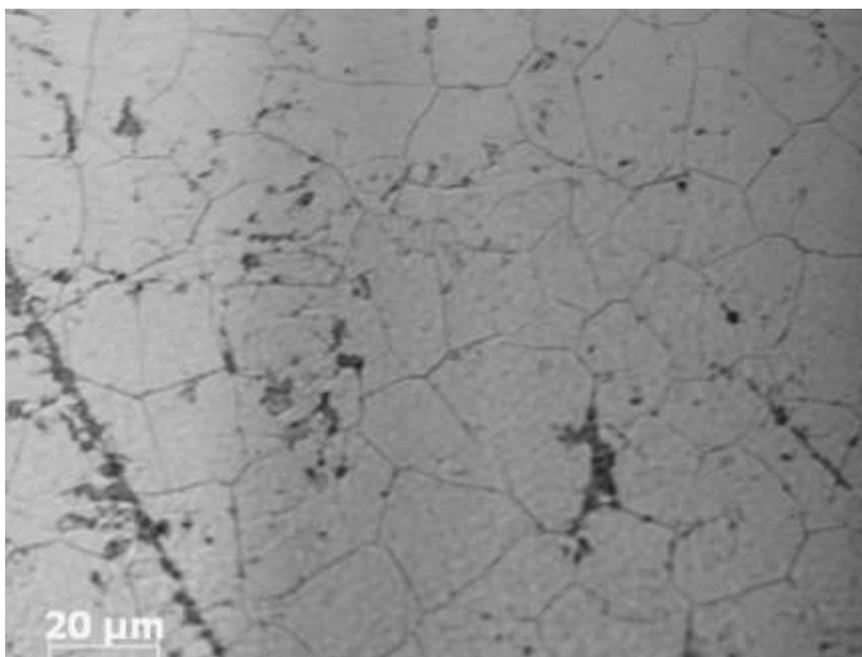


Рисунок 3.3. Микрофотография базисной грани УПВ-1Т после облучения образца нейтронами при  $T = 550^\circ\text{C}$  и флюенсе  $3.4 \cdot 10^{20}$  нейтрон/см<sup>2</sup> [15].

Плотность дислокационной сетки растет с увеличением флюенса нейтронного облучения. Качественно похожую сетку дислокаций на базисной поверхности ВОПГ и монокристаллических графитовых чешуйках наблюдали и при ионном облучении, связывая ее появление с ионно-индуцированным двойникованием в поверхностном слое графита [139,201,202]. Этот процесс имеет пороговый характер по флюенсу ионного облучения или уровню первичных радиационных нарушений, определяемого числом смещений на атом мишени ( $CNA, dpa$ ). Так, согласно [139], при комнатной температуре двойникование начинает проявляться при флюенсах облучения ионами  $D^+$  и  $He^+$  энергии 25 кэВ, приводящих к числу  $CNA > 0.1$ . Сходство процесса накопления радиационных повреждений (в объеме при нейтронном облучении и в поверхностном слое при ионном облучении) позволяет предположить, что ионно-индуцированное двойникование приводит к текстурной перестройке в поверхностном слое материала аналогично наблюдаемой в объеме при нейтронном облучении [15].

При выполнении данного этапа работ характерную сетку дислокаций на поверхности ВОПГ УПВ-1Т при ионном облучении наблюдали при относительно малых ( $<10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) флюенсах облучения. Температурные зависимости ионно-электронной эмиссии, представленные на рис. 3.4, измерены при высоких флюенсах ионного облучения (общий флюенс в каждом температурном скане составлял  $\sim 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>). Дислокационная сетка при этом практически не наблюдается из-за сильного развития топографии поверхности в процессе ионно-лучевой эрозии. При достаточно больших флюенсах ионного облучения из-за распыления поверхности устанавливается динамически равновесный уровень первичных радиационных нарушений. Оценки показывают, что с учетом распыления поверхности и флюенсах  $> 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> уровень радиационных повреждений при облучении ионами  $Ag^+$  энергии 30 кэВ в числе  $CNA$  составляет порядка величины  $10^2$  [190], что на два порядка превышает соответствующий уровень в образцах после нейтронного облучения. Такой высокий уровень повреждений может приводить к аморфизации графита. Для поликристаллических графитов это проявляется на температурных зависимостях  $\gamma(T)$  в виде ступенчатого роста (скачка)  $\gamma$  при некоторой температуре динамического отжига радиационных повреждений  $T_a$  [7]. Аналогичный ступенчатый рост (скачок) при температуре  $T_a = 150^\circ C$  проявился в измерениях для пиролитического графита УПВ-1 (см. рис. 3.4а), отражая его микроструктурное сходство с поликристаллическими графитами, см., например, [2]. По аналогии с ионно-индуцированными изменениями структуры поликристаллических графитов можно предположить следующее.

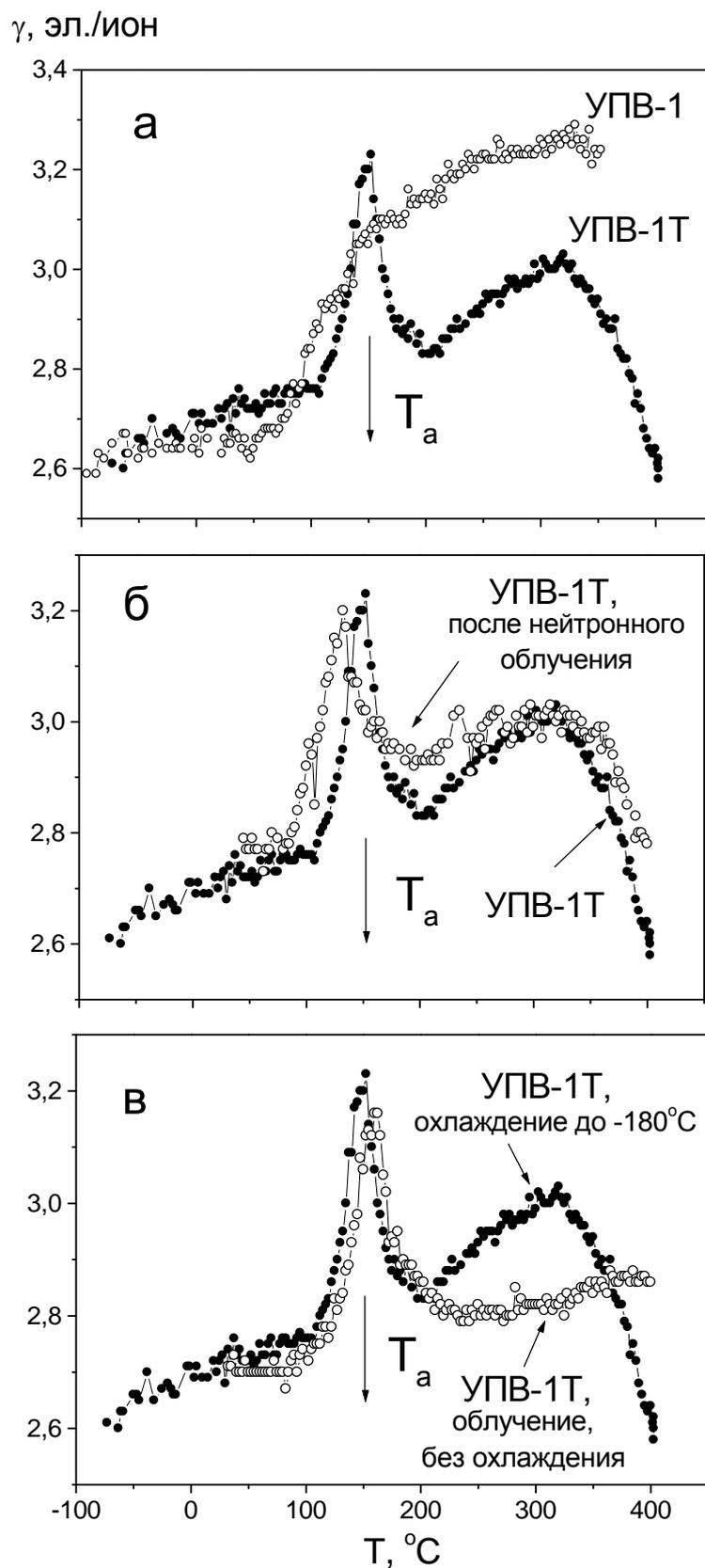


Рисунок 3.4. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  энергии 30 кэВ: (а) для образцов УПВ-1 и УПВ-1Т; (б) для УПВ-1Т до и после облучения нейтронами при  $T = 700^\circ\text{C}$  и флюенсе  $\cdot 10^{20}$  нейтрон/см<sup>2</sup>; (в) для УПВ-1Т облученного от комнатной температуры и температуры жидкого азота [15].

Для пирографита УПВ-1 при температурах ниже температуры динамического отжига радиационных нарушений ( $T < T_a$ ) происходит аморфизация его поверхностного слоя, а при  $T > T_a$  – восстановление структуры [7,15]. Качественно иной вид имеет приведенная на рис. 3.4а зависимость  $\gamma(T)$  для ВОПГ УПВ-1Т [12]. Вместо ступеньки при  $T_a$  наблюдается узкий пик на монотонном до  $\sim 300^\circ\text{C}$  росте  $\gamma$ , при  $T > 300^\circ\text{C}$  выход электронов с температурой облучаемой мишени начинает резко уменьшаться. Такое различие зависимостей  $\gamma(T)$  для ВОПГ УПВ-1Т и пирографита УПВ-1 отражает, очевидно, различный характер ионно-индуцированных изменений структуры в этих двух различных по микроструктуре материалах. Действительно, данные дифракции быстрых отраженных электронов для облученных ионами аргона образцов УПВ-1Т говорят об отсутствии скачкообразного изменения кристалличности материала при переходе через  $T_a$ . Отметим, что аморфизация материала наблюдается при температурах существенно ниже комнатной [12,15].

Проведенные в ходе выполнения диссертационной работы измерения зависимостей  $\gamma(T)$  для квазикристалла УПВ-1Т показали, что на их вид влияет температура мишени, с которой начинается измерение температурной зависимости. Сравнение двух зависимостей  $\gamma(T)$  при измерениях от температуры жидкого азота и от комнатной температуры представлено на рис.3.4б. В области температуры  $T_a$  обе кривые  $\gamma(T)$  проявляют острый пик и являются близкими. Существенное различие наблюдается при повышенных температурах. В отличие от случая измерения с предварительным охлаждением мишени зависимость  $\gamma(T)$  при измерениях от комнатной температуры является монотонной и более сглаженной. Учитывая, что изменение выхода вторичных электронов связано со структурно-морфологическими изменениями, происходящими в процессе отжига при непрерывной ионной бомбардировке, можно предположить, что для динамического отжига предварительно охлажденной до температуры жидкого азота мишени требуются более высокие температуры, чем для мишени, облучение которой начинается при комнатной температуре.

Структурно-морфологические исследования, приведенные нами в работах [12,16,55] позволяют предположить морфологическую природу появления пика при температуре  $T_a$  и немонотонный характер зависимости  $\gamma(T)$  при  $T \sim 300^\circ\text{C}$ . Интересными для проверки предположений представляются проведенные измерения зависимости  $\gamma(T)$  для ВОПГ УПВ-1Т, облученного нейтронами, рис. 3.4в. Температурные измерения начинали от комнатной температуры. Найдено, что зависимость  $\gamma(T)$  для мишени после нейтронного облучения оказалась близкой к  $\gamma(T)$  для случая ионного облучения УПВ-1Т с

предварительным охлаждением жидким азотом. Вместе с тем, в области  $T \sim 300^\circ\text{C}$  кривые  $\gamma(T)$  существенно расходятся [15]. Можно заключить, что как нейтронное облучение, так и ионное облучение квазикристалла УПВ-1Т при низких температурах требует более высоких температур динамического отжига радиационных нарушений [15].

Учитывая отмеченный выше характер радиационных нарушений в ВОПГ УПВ-1Т при нейтронном облучении, состоящий в увеличении концентрации дислокаций и изменении текстуры во всем объеме образца, можно предположить, что такого рода радиационные нарушения при ионном облучении также могут образовываться на относительно большой глубине от поверхности, в рассматриваемых условиях ионного облучения при криогенных температурах мишени. Этому предположению не противоречит морфологическая природа пика на зависимости  $\gamma(T)$  при  $T_a = 150^\circ\text{C}$ , наблюдаемого для всех видов измерений. Что касается особенности  $\gamma(T)$  в области  $T \sim 300^\circ\text{C}$ , отсутствующей при измерении  $\gamma$ , начиная от комнатной температуры, то объемный характер радиационных нарушений говорит скорее о структурной причине этой особенности, чем о морфологической.

### **3.2.2. Температурные эффекты ионно-электронной эмиссии высокоориентированного пиролитического графита**

Как уже отмечалось в Главе 1 температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  углеграфитовых материалов обнаруживают особенности. Для поликристаллических графитов при температуре динамического отжига радиационных нарушений  $T_a$  при непрерывном высокодозном облучении наблюдается скачок выхода электронов при переходе от аморфизованного состояния поверхностного слоя к поликристаллическому [17,102]. Отметим, что аналогичные ситуации наблюдаются для изначально упорядоченных сплавов при облучении различными ионами (а также электронами), см. рис. 9-33 в [203]. В случаях, когда при облучении не происходит полной аморфизации поверхностного слоя, а имеет место лишь радиационно-индуцированное разупорядочение (radiation induced disordering) температурные зависимости  $\gamma(T)$  коэффициента ионно-электронной зависимости при прочих равных условиях оказываются более сложными. При облучении высокоориентированного пиролитического графита  $\gamma(T)$  обнаруживает максимум при температуре  $T_t$  текстурного перехода, см. рис.3.5, [12,20]. При  $T < T_t$  картины дифракции типичны для поликристаллической фазы графита. Полная аморфизация материала – бесструктурное гало на картинах дифракции электронов – наблюдалась при температурах существенно ниже комнатной [12, 20,297].

Сложная трансформация характера температурных зависимостей выхода вторичных электронов проявляется при изменении сорта ионов. Согласно оценкам [16] уровень первичных радиационных нарушений растет при уменьшении массы иона и при энергии ионов 30 кэВ составляет соответственно 170 *дра* для аргона, 300 для неона и 400 для азота. При этом на температурных зависимостях выхода электронов происходит постепенное сглаживание пика и появление ступенчатого возрастания  $\gamma$ .

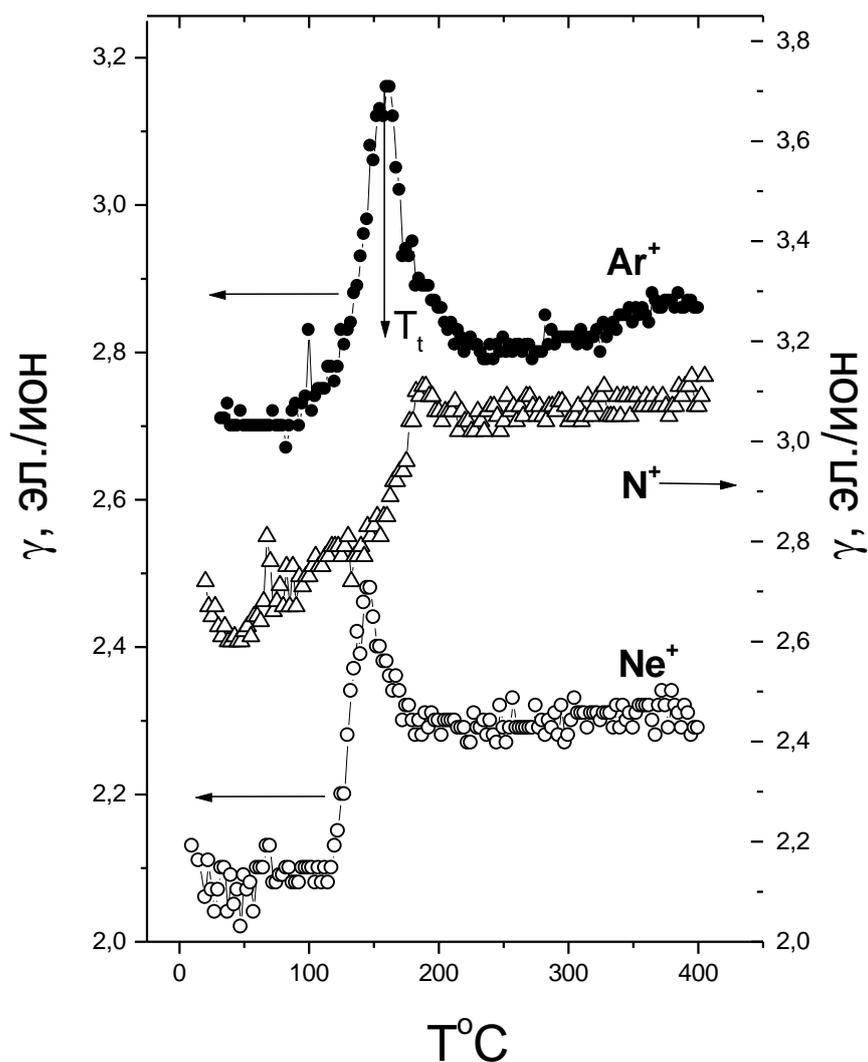


Рисунок 3.5. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии при облучении ионами неона, азота и аргона энергии 30 кэВ грани (0001) высокоориентированного пиролитического графита марки УПВ-1Т.

Приведенные в качестве примера на рис. 3.6 картины ДБЭО для случая облучения ВОПГ УПВ-1Т ионами  $\text{Ne}^+$  иллюстрируют влияние температуры на структуру.

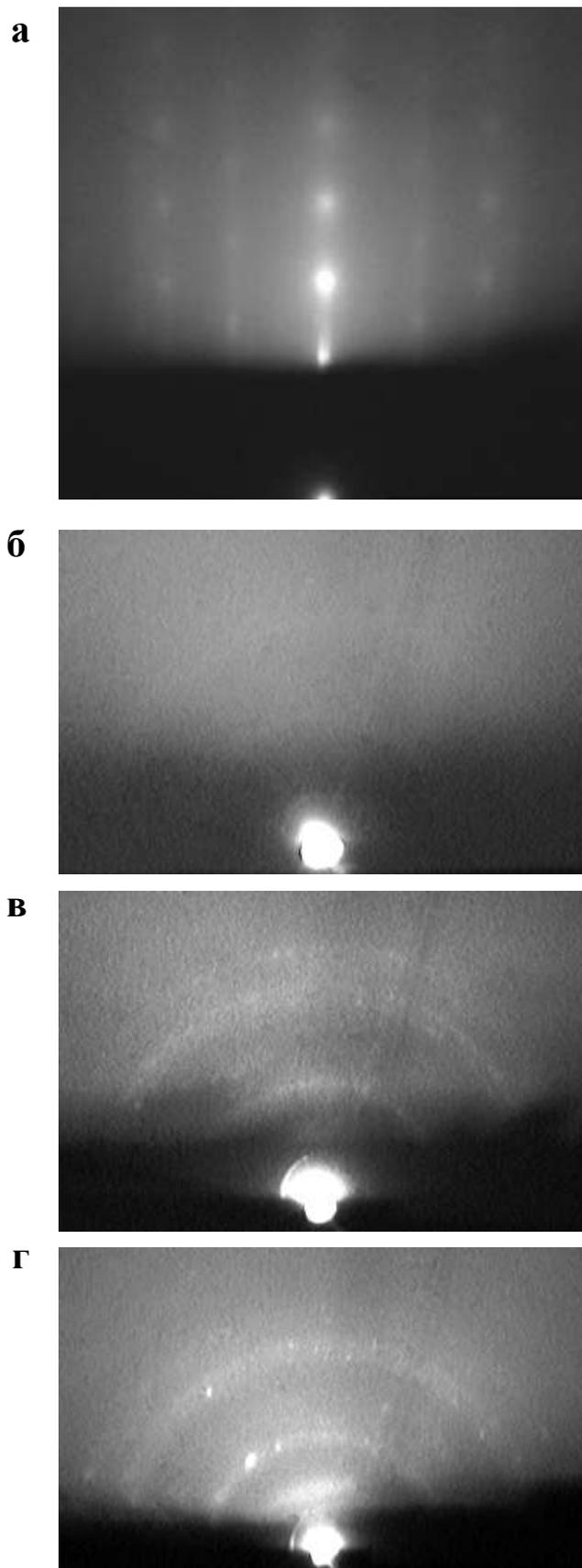


Рисунок 3.6. Картины дифракции электронов на отражение от поверхности высокоориентированного пирографита УПВ-1Т до (а) и после облучения по нормали ионами  $\text{Ne}^+$  энергии 30 кэВ при комнатной температуре (б), при  $T = 120^\circ\text{C}$  (в) и при  $T = 350^\circ\text{C}$  (г) [20].

В зависимости от температуры мишени наблюдаются значительные изменения кристаллической структуры поверхностного слоя: от текстурированного поликристаллического состояния при 350°C до практически аморфизированного при комнатной температуре. Восстановление текстуры квазикристалла графита при  $T > T_t$  приводит, вообще говоря, к подавлению выхода вторичных электронов [110,127]. Это обусловлено тем, что длина пробега вторичных электронов в кристалле графита вдоль оси  $c$  значительно меньше таковой в направлении, перпендикулярном оси  $c$ . Для нормального падения ионов аргона на базисную грань УПВ-1Т текстурный переход в виде ступенчатого уменьшения выхода электронов на зависимости  $\gamma(T)$  проявляется при уменьшении энергии ионов [16]. Что касается пика на зависимости  $\gamma(T)$  при  $T = T_t$ , то структурно-морфологические исследования, проведенные при выполнении диссертационной работы позволили предположить морфологическую природу его появления [20].

Измерения зависимостей  $\gamma(T)$  проводились при варьировании температуры от комнатной до 400°C и в обратном направлении при непрерывном облучении, см. рис. 3.7 и рис. 3.8.

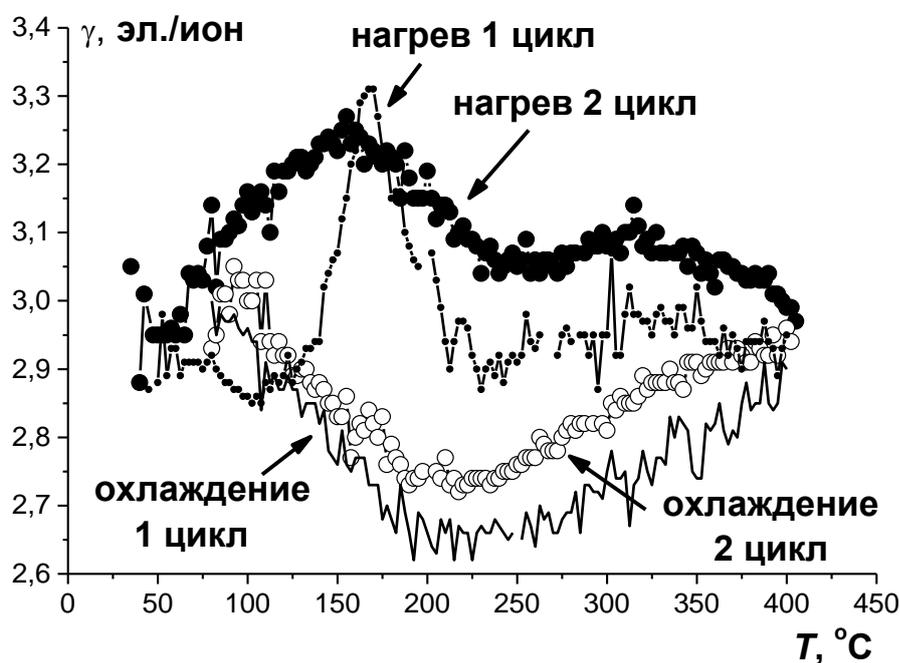


Рисунок 3.7. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии для двух последовательных циклов облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 30 кэВ по нормали к поверхности базисной грани ВОПГ УПВ-1Т в непрерывном процессе нагрева от комнатной температуры до  $T \approx 400$  °C и в последующем охлаждении [38]. Данные по первому циклу облучения взяты из [20].

Обнаружено, что зависимости  $\gamma(T)$ , измеряемые при нагреве и охлаждении образца УПВ-1Т сильно различаются, в то время как для изотропных поликристаллических графитов практически совпадают. На рис. 3.7 и 3.8 представлены соответствующие данные для случая облучения ионами аргона с энергией 30 и 15 кэВ базисной грани образца УПВ-1Т. Видно, что характерный пик при  $T = T_t$ , наблюдаемый в процессе нагрева мишени, в процессе охлаждения не проявляется. Выход электронов при охлаждении образца в целом ниже, чем при нагреве, причем максимальное различие в коэффициенте  $\gamma$  наблюдается при температуре  $T_t$ , соответствующей текстурному переходу в поверхностном слое облучаемого образца [38,297].

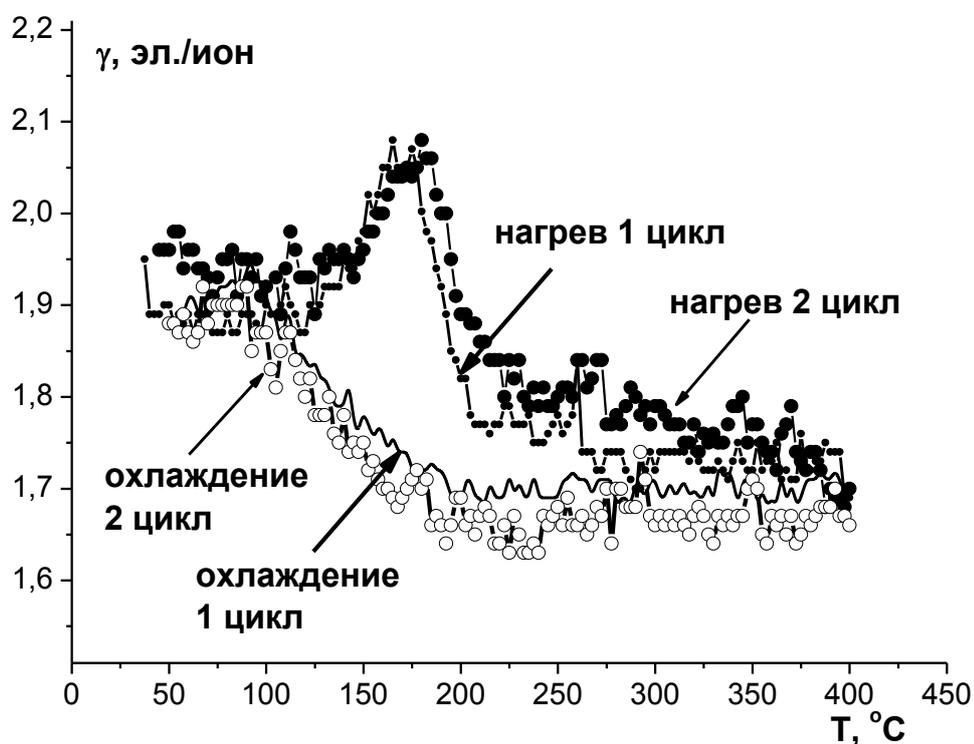


Рисунок 3.8. Зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии от температуры при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 15 кэВ по нормали к поверхности базисной грани УПВ-1Т в процессе нагрева (маленькие кружки) и охлаждения (линия) в первом цикле и в процессе нагрева (черные кружки) и охлаждения (светлые кружки) во втором цикле облучения [38].

Анализ микрогеометрии методом ЛГФ показал, что после облучения при нагреве до  $T_t$  на поверхности проявляются наклонные микрогрani с максимумом в распределении локальных углов наклона  $\sim 40^\circ$  и отсутствующие после облучения при охлаждении. Наличие на поверхности таких наклонных микрограней вызывает увеличение ионно-электронной эмиссии, см., например, [102], и подтверждает топографическую причину

появления пика на зависимости  $\gamma(T)$  для высокоориентированного пиролитического графита [38,297].

Таким образом, систематические исследования зависимостей  $\gamma(T)$ , измеряемые в циклах нагрева и охлаждения ВОПГ показали возможности метода *in situ* мониторинга ионно-электронной эмиссии для выявления эффектов глубокого модифицирования поверхности высокоориентированного пиролитического графита при высоких флюенсах ионного облучения и определения порогового уровня радиационных нарушений, обуславливающих эти эффекты [38]. Влияние конечной температуры нагрева на различия в кривых  $\gamma(T)$  при нагреве и охлаждении позволяет предположить наличие определенной температуры или интервала температур, где происходит образование глубокого измененного слоя. Из полученных данных следует, что глубокий измененный слой образуется в исследуемых условиях при облучении в области температур  $T \approx 250^\circ\text{C}$ . Облучение именно в этой области температур в конце нагрева и в начале охлаждения наиболее сильно подавляет появление характерного пика на зависимости  $\gamma(T)$  при  $T = T_i$ . Это также подтверждает зависимость глубины модифицированного слоя от температуры ВОПГ, измеренной методом РОР в [23,34,297]. Анализ топографии поверхности в рассматриваемой ситуации показывает, что происходит развитие наноразмерной гребневидной структуры со сросшимися игольчатыми элементами высотой  $\sim 1$  мкм (см. рис. 3а в [34]) [38,297].

Другой эффект глубокого модифицирования, найденный в [34], проявляется при температурах ВОПГ, близких к комнатной, в виде разупорядочения кристаллической структуры поверхностного слоя на глубину, на порядок величины превышающую проективный пробег ионов. Исследования влияния энергии ионов на выход ионно-электронной эмиссии, проведенные в работе [16,34], показали, что вид зависимости  $\gamma(T)$  для ВОПГ при уменьшении энергии аргона от 30 до 8 кэВ существенно изменяется. Если для ионов с энергией 30 кэВ зависимость  $\gamma(T)$  имеет ступенчатый характер, увеличиваясь при повышенных температурах, и проявляет острый пик при температуре текстурного перехода  $T_t \approx 150^\circ\text{C}$ , то с уменьшением энергии ионов относительная высота пика при  $T_i$  уменьшается, а ступенчатая часть зависимости  $\gamma(T)$  из возрастающей переходит в убывающую. При энергии ионов 10 кэВ и меньше пик при  $T_i \approx 150^\circ\text{C}$  уже не проявляется.

### **3.2.3. Физическое распыление высокоориентированного пиролитического графита**

Измерения коэффициента распыления  $Y$  поверхности поликристаллических графитов при комнатной температуре и высоких флюенсах облучения ионами  $\text{Ar}^+$  и  $\text{N}_2^+$  энергии 30 кэВ, приведенные в Главе 1, показали, что полученные значения примерно в

два раза превышают значения коэффициента распыления согласно результатам компьютерного моделирования для плоской поверхности мишени [75,77,86]. Расхождение обычно связывают с влиянием макроскопического рельефа, развивающегося при ионно-лучевой эрозии поверхности, когда предполагается, что коэффициент распыления является функцией только локального градиента поверхности и не зависит от исходной ее кривизны. Предположение о независимости коэффициента распыления от кривизны поверхности является разумной аппроксимацией, когда радиус кривизны в произвольной точке поверхности много больше пробега иона [70,204,205].

При высоких флюенсах ионного облучения ВОПГ, в том числе ионами  $Ag^+$  и  $N_2^+$  с энергиями в десятки кэВ, наблюдаются сильное влияние температуры на ионно-индуцированные структурные, эмиссионные и морфологические изменения, отличающиеся от соответствующих изменений для поликристаллических графитов, см., например, [11,12,81,92,102,110]. В частности, при распылении базисной грани УПВ-1Т ионами  $Ag^+$  энергии 30 кэВ, результаты которого приведены в Главе 1, обнаружено, что при комнатной температуре коэффициент распыления практически в два раза меньше значений  $Y$  при распылении поликристаллического графита и стеклоуглерода в широком диапазоне углов падения ионов, см. также [11]. Анализ специфической ионно-индуцированной топографии поверхности УПВ-1Т позволил предположить морфологическую причину эффекта подавления.

Исследования ионно-индуцированных структурно-морфологических состояний ВОПГ при высоких флюенсах облучения ионами  $Ag^+$  энергии 30 кэВ при температурах от комнатной до 400 °С проведенные в [23] показали на наличие, по крайней мере, четырех модификаций поверхности, отличающихся как рельефом, так и кристаллической структурой поверхностного слоя. Три из них, получаемые при температурах 90, 250 и 400 °С и характеризующиеся различным рельефом, выбраны для исследования распыления УПВ-1Т. Исходная зеркальная поверхность УПВ-1Т остается при ионном облучении относительно гладкой лишь при температурах, меньших температуры ионно-индуцированного текстурного перехода  $T_t \approx 150$  °С, см. рис.3.9. На поверхности при этом образуются системы наноразмерных холмов и впадин, развитие которых может являться следствием нестабильности процесса эрозии, ср. [70,204-206]. Этот же процесс при наклонном падении ионов на материал приводит к развитию волнообразного рельефа [207]. Ионное облучение при  $T \approx 250$  °С приводит к развитой морфологии поверхности в виде квазипериодической системы сросшихся хребтов с игольчатыми вершинами. Облучение при  $T \approx 400$  °С приводит к мозаичной структуре из кратеров с уплощенным дном диаметром 1.5 - 3 мкм, окруженных стенками сросшихся конусов [23,297].

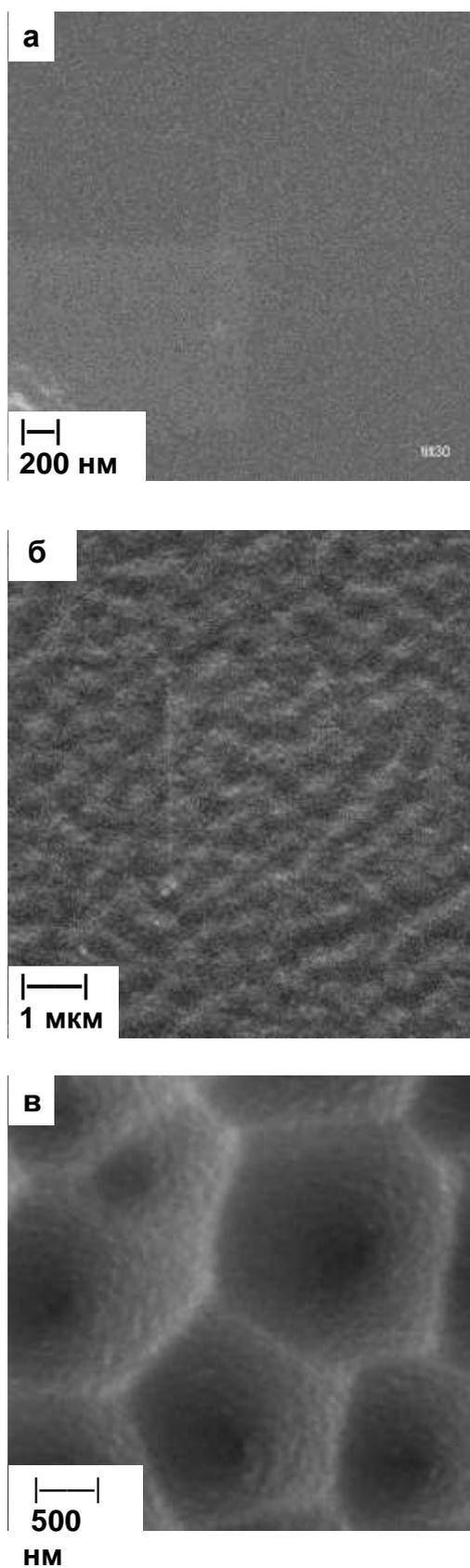


Рисунок 3.9. РЭМ-микрофотографии поверхности УПВ-1Т до (а) и после облучения ионами  $\text{Ag}^+$  энергии 30 кэВ при температуре  $T \leq 90$  °С с флюенсом  $\varphi t \approx 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> (б) и  $\varphi t > 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> (в) [29].

Увеличение флюенса облучения на порядок приводит к существенным изменениям морфологии. При  $T < T_t$  ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\varphi t > 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>) происходит укрупнение структуры и образование ограниченных лунок с наноразмерной шероховатостью их поверхности и наклоном по данным ЛГФ  $\leq 20^\circ$ , см. рис.3.9в. При  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$  увеличение флюенса приводит, в основном, к росту амплитуды рельефа, тогда как при  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$  мозаичная структура трансформируется в системы сросшихся хребтов и становится похожей на рельеф при  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ , рис.3.10.

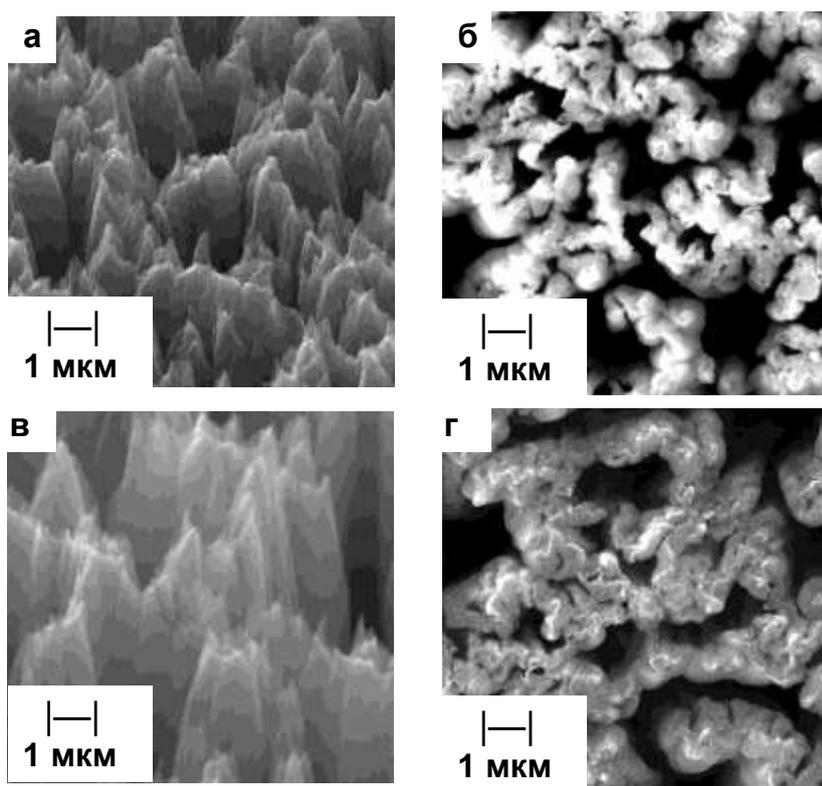


Рисунок 3.10. РЭМ-микрофотографии поверхности УПВ-1Т после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  энергии 30 кэВ при различных температурах мишени  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$  (а, б) и  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$  (в,г).  $\varphi t > 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>. Наклон образца при съемке в РЭМ  $30^\circ$ (а,в) и  $0^\circ$ (б,г) [29].

Подобие морфологии при  $T = 250$  и  $400\text{ }^\circ\text{C}$  особенно хорошо видно в РЭМ при нормальном падении зондирующих электронов. Учитывая исходную мозаичную структуру УПВ-1Т [3], можно предположить, что окружающие кратеры хребты при  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$  образуются на границах кристаллитов, и распыление последних приводит к эффекту «зарастания» кратеров с уплощенным дном.

Описанные ионно-индуцированные структуры поверхности УПВ-1Т получены после многократных циклов распыления с измерением в каждом цикле коэффициента

распыления  $Y$  весовым методом [29], рис. 3.11. Оказалось, что коэффициент распыления в пределах разброса данных принимает стабильное значение практически после первого облучения с флюенсом  $\sim 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> и составляет  $Y \approx 1$  при температуре 90 °С и  $Y \approx 2$  при температурах 250 и 400 °С. Таким образом, развивающийся при повышенных температурах ионно-индуцированный рельеф приводит к двукратному увеличению коэффициента распыления по сравнению с распылением относительно гладкой поверхности при температуре  $T < T_i$  [29].

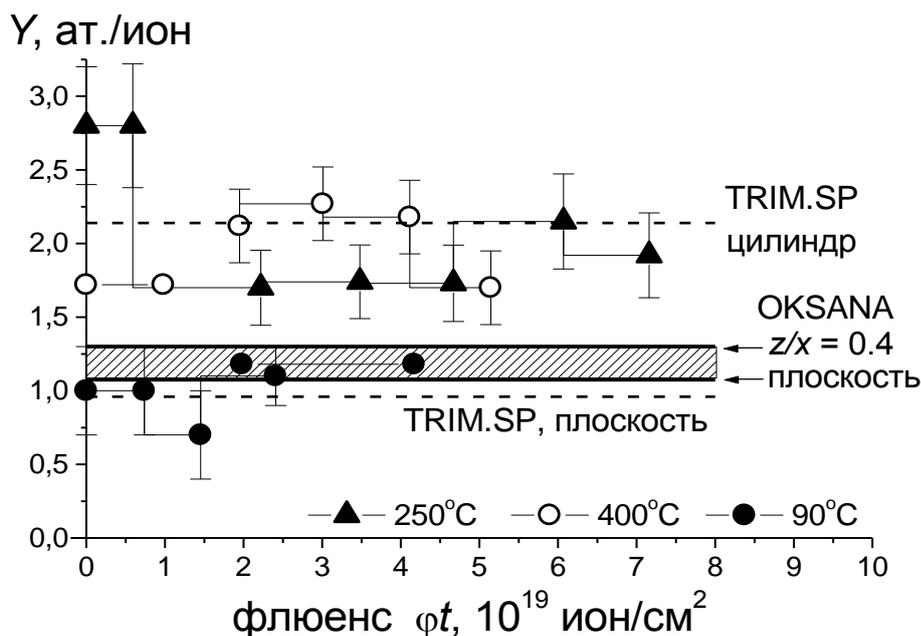


Рисунок 3.11. Зависимости коэффициента распыления поверхности УПВ-1Т от флюенса облучения ионами  $Ag^+$  энергии 30 кэВ при различных температурах мишени. Приведены также результаты компьютерного моделирования [29].

При компьютерном моделировании распыления в таких ситуациях обычно исходят из зависимости коэффициента распыления от угла падения  $Y(\theta)$  и распределения локальных углов падения ионов на шероховатую поверхность  $f(\theta)$ , определяемого либо экспериментально, либо той или иной моделью поверхностного рельефа, см., напр., [21]. На рис. 3.11 отмечены значения  $Y$  для плоской и цилиндрической поверхности, рассчитанные с использованием зависимости  $Y(\theta)$  по данным моделирования с помощью программы TRIM.SP, приведенные также в [21]. Неплохое согласие расчетов с экспериментом представляется не случайным. Морфологическим элементом волокнистой микроструктуры поверхности УПВ-1Т после облучения при температурах 250 и 400 °С, видимой в РЭМ в направлении падения ионов, рис. 3.10(б,г), вполне могут служить

образования цилиндрической формы с осью параллельной поверхности. Что касается распыления поверхности с наноразмерным рельефом, то в расчетах необходимо учитывать не только локальный градиент поверхности, но и влияние кривизны поверхности. Другими словами, учета влияния шероховатости по зависимости  $Y(\theta)$  и распределению  $f(\theta)$  при размерах неровностей сопоставимых с пробегом ионов (составляющим в рассматриваемых условиях облучения 30 нм) становится недостаточным. Это демонстрируют приведенные на рис. 3.12 результаты проведенного Шульгой В.И в работе [29] моделирования распыления графита ионами  $Ag^+$  энергии 30 кэВ по программе OKSANA с наноразмерным двумерным синусоидальным рельефом, отражающим нестабильность поверхности при ионном облучении.

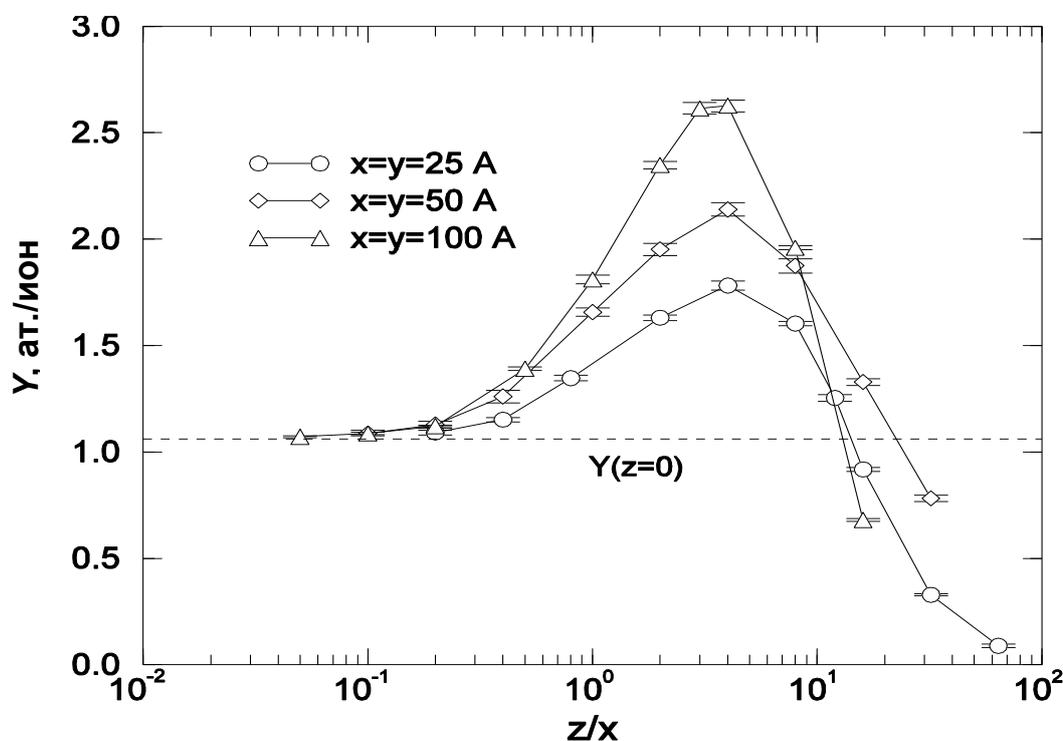


Рисунок 3.12. Зависимости коэффициента распыления графита ионами  $Ag^+$  энергии 30 кэВ от отношения амплитуды синусоидального рельефа к половине его периода  $z/x$ , рассчитанные по программе OKSANA. Штриховая линия соответствует коэффициенту распыления плоской поверхности ( $z = 0$ ) [29].

Видно, что при достаточно больших поперечных размерах элементов рельефа  $x$  увеличение его амплитуды приводит к кратному увеличению  $Y$  за счет появления и роста доли поверхности, облучаемой под большими углами наклона с распылением, определяемым максимумом на зависимости  $Y(\theta)$ . После достижения максимума при  $z/x =$

4 коэффициент распыления уменьшается и при достаточно большом отношении  $z/x$  становится ниже значения для плоской поверхности. Если происхождение максимума на зависимости  $Y(z/x)$  обусловлено известным максимумом на зависимости  $Y(\theta)$ , то подавление распыления при больших  $z/x$  обусловлено блокировкой выхода распыленных частиц из узких и глубоких каналов элементов рельефа. Это явление рассматривается как один из методов увеличения эрозионной стойкости материалов, см., например, [208]. Из рис. 3.12 видно также, что уменьшение поперечного размера рельефа  $x$  приводит к подавлению эффекта возрастания коэффициента  $Y$  при  $z/x=4$ . Это обусловлено тем, что локальная кривизна рельефа становится сопоставимой с пробегом ионов в мишени [29].

Таким образом, при переходе от шероховатости поверхности микрометрического масштаба к нанометрическому, известный эффект увеличения распыления подавляется. Отметим, что аналогичные выводы получаются при аналитических оценках влияния поперечных размеров шероховатости на угловые зависимости распыления поверхности с нанометрическим периодическим рельефом [209] и являются следствием теоретического рассмотрения влияния кривизны поверхности на ее распыление [29,70,204,205].

Проведенное моделирование позволило оценить отношение амплитуды к периоду рельефа, приводящего в эксперименте к минимальному значению коэффициента распыления ( $Y \approx 1$ ) при температуре  $\leq 90$  °С. С учетом разброса данных измерений коэффициента распыления верхний предел отношения  $z/x$  может быть оценен как  $z/x < 0.4$ , см. рис. 3.11 и рис. 3.12. Такое ограничение в развитии ионно-индуцированной морфологии представляется уникальным и присущим, в отличие от поликристаллических и аморфных углеродных материалов, только высокоориентированному пиролитическому графиту [29].

### **3.2.4 Ионно-индуцированная морфология и автоэлектронная эмиссия поверхности высокоориентированного пирографита**

Ионное воздействие, как отмечалось выше, приводит к развитию рельефа на поверхности материалов, для углеродных материалов, таких как стеклоуглерод, высокоориентированный пирографит, поликристаллические графиты формирование рельефа под действием высоких флюенсов ионов  $N_2^+$  энергии 30 кэВ при нормальном падении изучалось, см., например, [7]. Высокоориентированный пиролитический графит, являясь наиболее близким по свойствам к монокристаллу графита, обладает наибольшей анизотропией физических свойств. В частности, анизотропия самодиффузии приводит к сильной зависимости развивающейся морфологии поверхности от температуры, при которой производится ионное облучение [7, 205,210].

Изучение автоэлектронной эмиссии для углеродных материалов показывает, что она для пиролитических графитов также является анизотропной [208]. Максимальное значение автоэлектронной эмиссии можно получить с торцов пластинок пирографита, в то время как с базисной плоскости эмиссия практически не наблюдается. Для получения электрического поля, необходимого для наблюдения автоэлектронной эмиссии, часто используют усиление электрического поля на микроостриях. Одним из эффективных способов получения микроострий является ионное облучение [212]. В то же время, одной из разновидностей ионно-индуцированной морфологии на поверхности высокоориентированного пирографита является столбчато-игольчатая морфология, см., например, [7,210].

Исследования топографии образцов при помощи РЭМ после облучения при нормальном падении ионов аргона на мишень с флюенсом  $\sim 10^{18}$  см<sup>-2</sup> и различных температурах показали, что наиболее развитый рельеф нанометрического масштаба обнаруживается при температуре мишени  $\sim 150^\circ\text{C}$ , т.е. при температуре, соответствующей максимуму ионно-электронной эмиссии в исследованном температурном интервале, см., например, на рис. 3.7 кривая нагрева образце (черные кружочки). Приведенные на рис.3.13 РЭМ-изображения наглядно демонстрируют эту тенденцию. Так, данные, соответствующие облучению при комнатной температуре, показывают, что в этом случае поверхность является относительно ровной с ямками и холмиками с характерными размерами порядка сотен нанометров [17,297]. При  $T = 150^\circ\text{C}$  микроструктура поверхностного слоя базисной плоскости УПВ-1Т представляет сетку тонкостенных хребтов, которые, срастаясь, образуют колонии выступающих конусов. При повышенных температурах ( $T > T_t = 150^\circ\text{C}$ ) происходит уменьшение вертикальных размеров характерных топографических элементов поверхности и при температуре  $400^\circ\text{C}$  наблюдаются мидиевидные углубления с острыми кромками [17,297].

Неоднородное распределение в пучке потока ионов позволяет проследить эволюцию ионно-индуцированного рельефа с изменением флюенса ионного облучения. При температуре мишени  $150^\circ\text{C}$  облученную область поверхности образца можно условно разделить на несколько зон: центральную, подвергающуюся наибольшему воздействию (см. РЭМ-изображения, приведенные на рис.3.13), следующую от центра – ближнюю периферию, и дальнюю периферию (см. РЭМ-изображения, приведенные на рис.3.14) [17]. Анализ данных РЭМ дальней периферии показал, что рельеф поверхности состоит из плоских площадок и кратеров диаметром порядка сотен нанометров, при этом большинство кратеров группируются в линейные цепочки, см. рис. 3.14а.

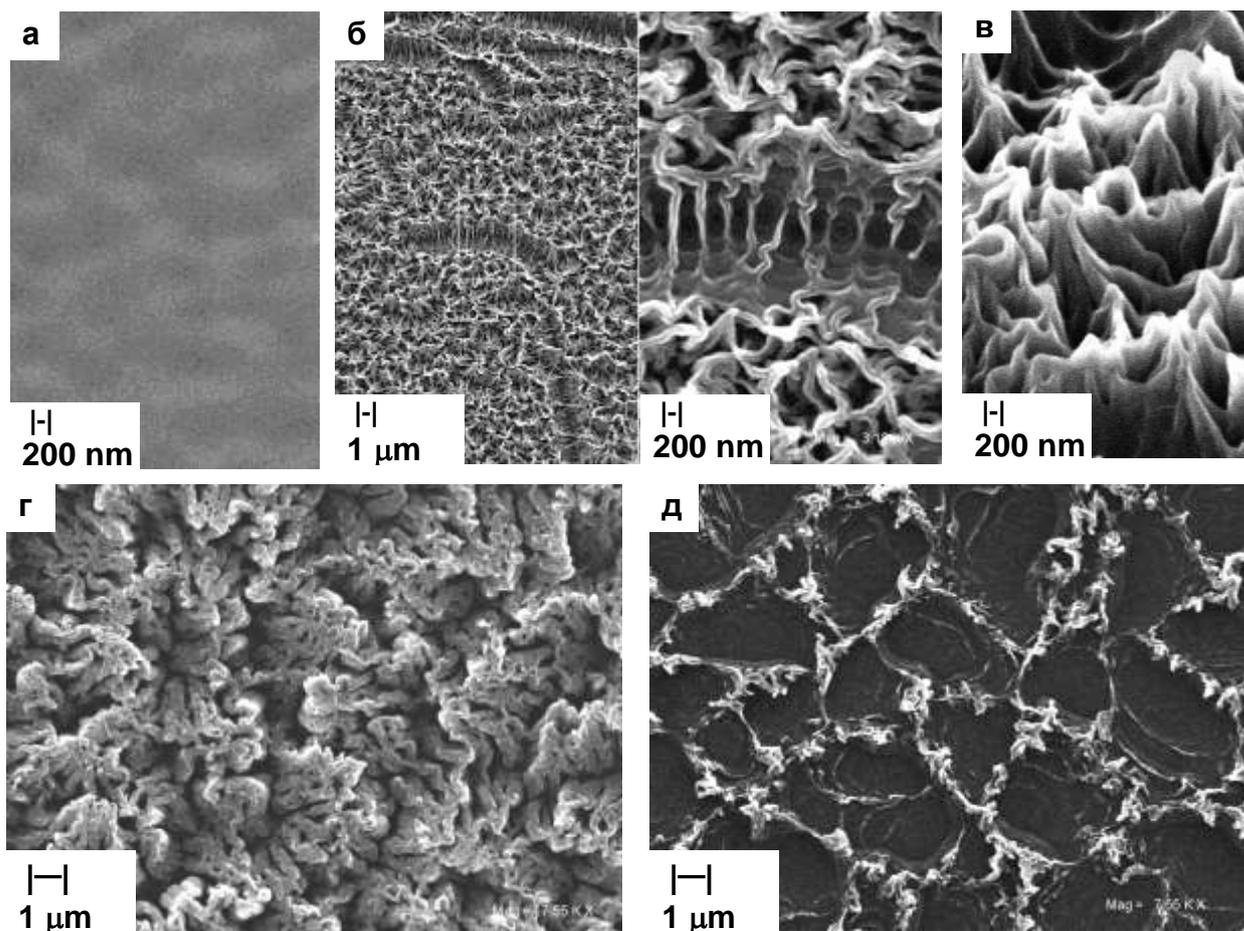


Рисунок 3.13. РЭМ изображения топографии базисной плоскости квазикристалла УПВ-1Т после облучения при нормальном падении ионов  $\text{Ag}^+$  энергии 30 кэВ с флюенсом  $1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  при комнатной температуре (а),  $T = 150^\circ\text{C}$  (б) и с наклоном образца в РЭМ  $30^\circ$  (в);  $T = 260^\circ\text{C}$  (г),  $T = 400^\circ\text{C}$  (д) [17].

Морфология поверхности в зоне ближней периферии и центре облучения представляет собой совокупность впадин и сросшихся хребтов с большим количеством выступающих над ними конусов (рис. 3.14.б-г). Впадины часто образуют дорожки, протяженные на несколько микрон. Поперечный размер конусов 100 - 300 нм, высот – от 100 до 500 нм. Поверхностная плотность конусов составляет величину порядка  $10^8 \text{ см}^{-2}$  [17,297].

В зоне ближней периферии расстояние между хребтами  $\sim 0.5 \text{ мкм}$ , причем, в этой области рельеф содержит бóльшее количество конусов, чем в центральной зоне облучения. Типичная картина рельефа ближней периферийной зоны, наблюдаемая при помощи АСМ, показана на рис. 3.15 [17]. Топография эпицентра облучения является более сглаженной, высоты хребтов здесь меньше. Меньше также количество конусов и их высота по сравнению с высотой конусов в зоне периферии.

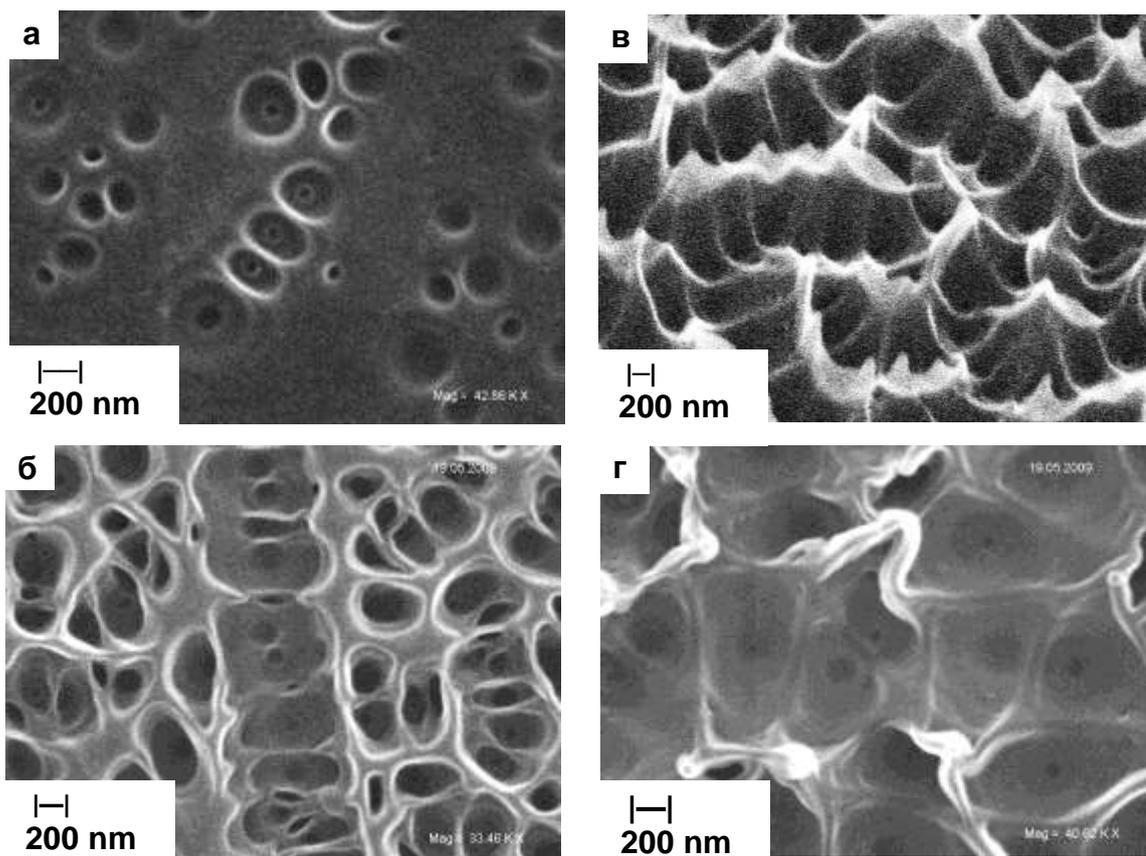


Рисунок 3.14. РЭМ изображения топографии базисной плоскости УПВ-1Т после облучения ионами  $\text{Ag}^+$  при  $T = 150^\circ\text{C}$  с флюенсом  $\sim 7.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  в дальней периферийной зоне облучения (а); ближней периферийной зоне (б), с наклоном образца в РЭМ  $30^\circ$  (в), эпицентре облучения (г) [17].

Идентичные описанным выше условия ионного облучения (флюенс составлял  $1.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) использовали для пластинки УПВ-1Т с размерами 10x15 мм для исследования эмиссионных свойств поверхности на диодном тестере автоэлектронной эмиссии [176,30]. Испытания на диодном тестере показали наличие на исходной поверхности эмиссионных центров, приводящих к электрическим пробоям между катодом и анодом. Образование эмиссионных центров на исходной поверхности вероятно связано с разрывами сплошности графитовых слоев при подготовке образцов. На автоэмиссионных картинах для облученной пластинки наблюдаются локальные свечения необлученной части поверхности пластинки, окружающие облученную область в центре картины, рис.3.16. Видно, что характерным для облученной области является отсутствие эмиссионных центров.

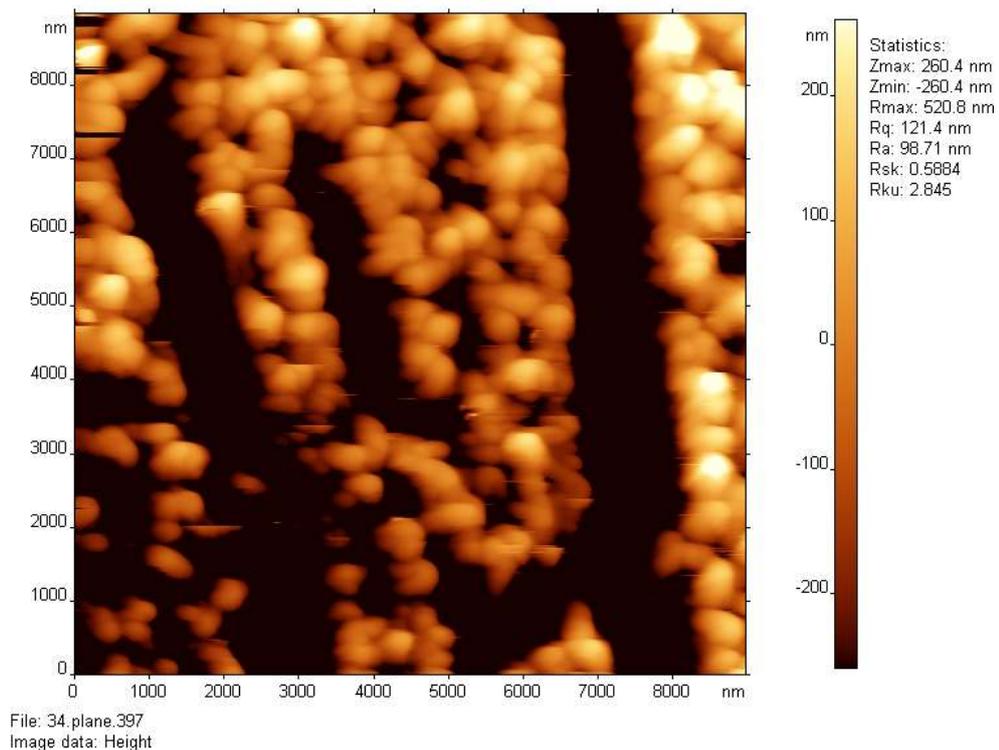


Рисунок 3.15. АСМ изображение топографии УПВ-1Т после облучения ионами аргона при  $T = 150^\circ\text{C}$  с флюенсом  $\sim 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

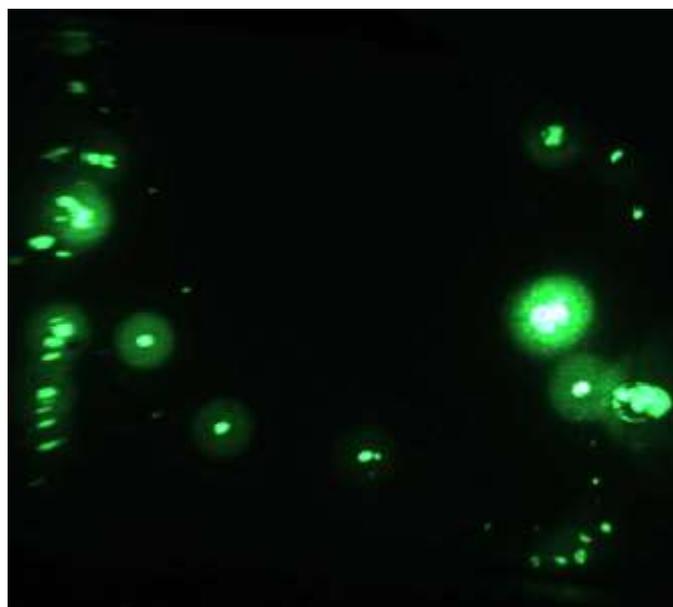


Рисунок 3.16. Автоэмиссионная картина для образца УПВ -1Т после облучения ионами  $\text{Ag}^+$  энергии 30 кэВ при  $T = 150^\circ\text{C}$  с флюенсом  $\sim 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

Таким образом, ионное облучение ионами  $Ar^+$  при температуре  $T_i \approx 150$  °С не изменяет отмеченной выше низкой эмиссионной способности базисной плоскости пирографита, несмотря на сильно развитый ионно-индуцированный рельеф на поверхности в виде конических микровыступов [30,297].

Отметим, что в аналогичных условиях испытаний в диодном тестере [176] высокую эмиссионную способность проявляют углеродные плёнки, получаемые методом плазменного газофазного осаждения [213]. Эти пленки на микроскопическом уровне имеют ребристую структуру с плотностью несколько ребер на квадратный мкм. Полученный материал характеризовали как микрографит с размером кристаллитов порядка  $5 \div 7$  нм [213,17,30,297].

Систематические исследования облученных образцов ВОПГ выявили условия появления низковольтной полевой эмиссии [17,30,297].

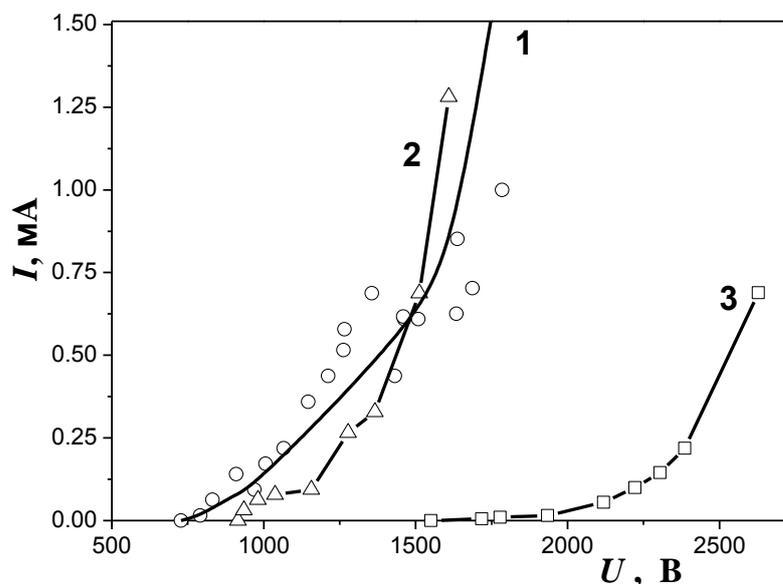


Рисунок 3.17. Вольтамперные характеристики поверхности высокоориентированного пирографита УПВ-1Т после облучения ионами  $Ar^+$  30 кэВ при:  $T \approx 250$  °С,  $\theta = 0^\circ$  (1), при  $T \approx 250$  °С,  $\theta = 70^\circ$  (2) и при  $T \approx 400$  °С,  $\theta = 0^\circ$  (3) [30].

Оказалось, что она наблюдается для поверхности ВОПГ, модифицированной при 250 и 400°С, рис. 3.17. При этом наибольшая АЭЭ, с наибольшей плотностью эмиссионных центров и наименьший порогом наблюдается после облучения при  $T \approx 250$  °С и нормальном падении ионов. Пороговая напряженность появления АЭЭ без учета форм-фактора не превышает 3 В/мкм [17,30].

### 3.3. Стеклоуглероды

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 модификации 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 [214].

Как и для большинства углеграфитовых материалов (исключая монокристаллический графит и высокоориентированный пиролитический углерод), для стеклоуглерода, представляющего собой наноглобулярный турбостратный углеродный материал [2,194,196,197], спектры комбинационного рассеяния света (КР) отражают соотношение порядок-беспорядок в материале и содержат два основных пика: G-пик (пик графита) при волновых числах  $\Delta k = \lambda_l^{-1} - \lambda_{KR}^{-1}$  близких к  $1580 \text{ см}^{-1}$  и D- пик, обусловленный дефектностью кристаллисталлической структуры при  $\Delta k \approx 1345 \text{ см}^{-1}$  [215-219]. Ионное облучение графитов приводит к изменению КР-спектров относительно спектров необлученных образцов и позволяет судить о происходящей модификации материала [218]. Для стеклоуглеродов такие исследования малочисленны и проводились после облучения только при комнатной температуре ионами  $\text{Xe}^+$  энергии 320 кэВ [220], ионами  $\text{Sr}^+$  энергии 200 кэВ [221] с флюенсами не больше  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. При флюенсах  $2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдалось слияние пиков в широкую полосу [41].

Проведенное в ходе выполнения работы сравнение КР-спектров для стеклоуглерода СУ-2500 до и после высокодозного облучения ионами  $\text{Ar}^+$  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  $\lambda_l$  лазерного излучения. Выбор температур облучения был проведен на основании мониторинга ионного облучения и анализа температурной зависимости коэффициента  $\gamma$  ионно-электронной эмиссии, см. рис.3.18. В случае облучения при температуре 60°C спектр комбинационного рассеяния представляет собой широкую куполообразную полосу, см. рис.3.19 [41]. 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  $\gamma$  ионно-электронной эмиссии (см. рис. 3.18), связанному с увеличением длины свободного пробега электронов при переходе от

разупорядоченной структуры (аморфизация) графита при  $T < T_a$  к нано- или поликристаллической при  $T > T_a$  [7,110].

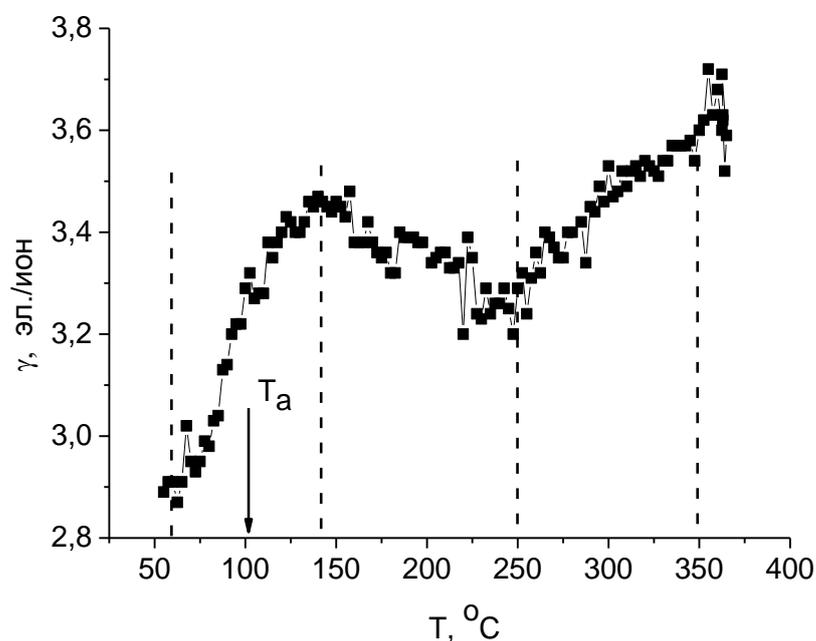


Рисунок 3.18. Температурная зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии при облучении стеклогуглерода СУ-2500 ионами  $Ag^+$  энергии 30 кэВ. Пунктиром отмечены температуры, при которых измеряли спектры комбинационного рассеяния.

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 стеклогуглерода [33,41].

Проведенное исследование структуры поверхности СУ-2500 при помощи дифракции быстрых электронов на отражение, см. также [33] показали, что после облучения при комнатной температуре, наблюдается гало, типичное для сильно разупорядоченных поверхностных слоев (аморфизация). Для необлученной поверхности, также, как и при облучении вблизи  $T < 250^\circ C$  наблюдаются размытые кольца [41]. Дифракционные картины после облучения при  $T > 250^\circ C$  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  $T > 250^\circ C$  приводит к появлению трех слегка размытых колец, типичных для поликристаллических графитов.

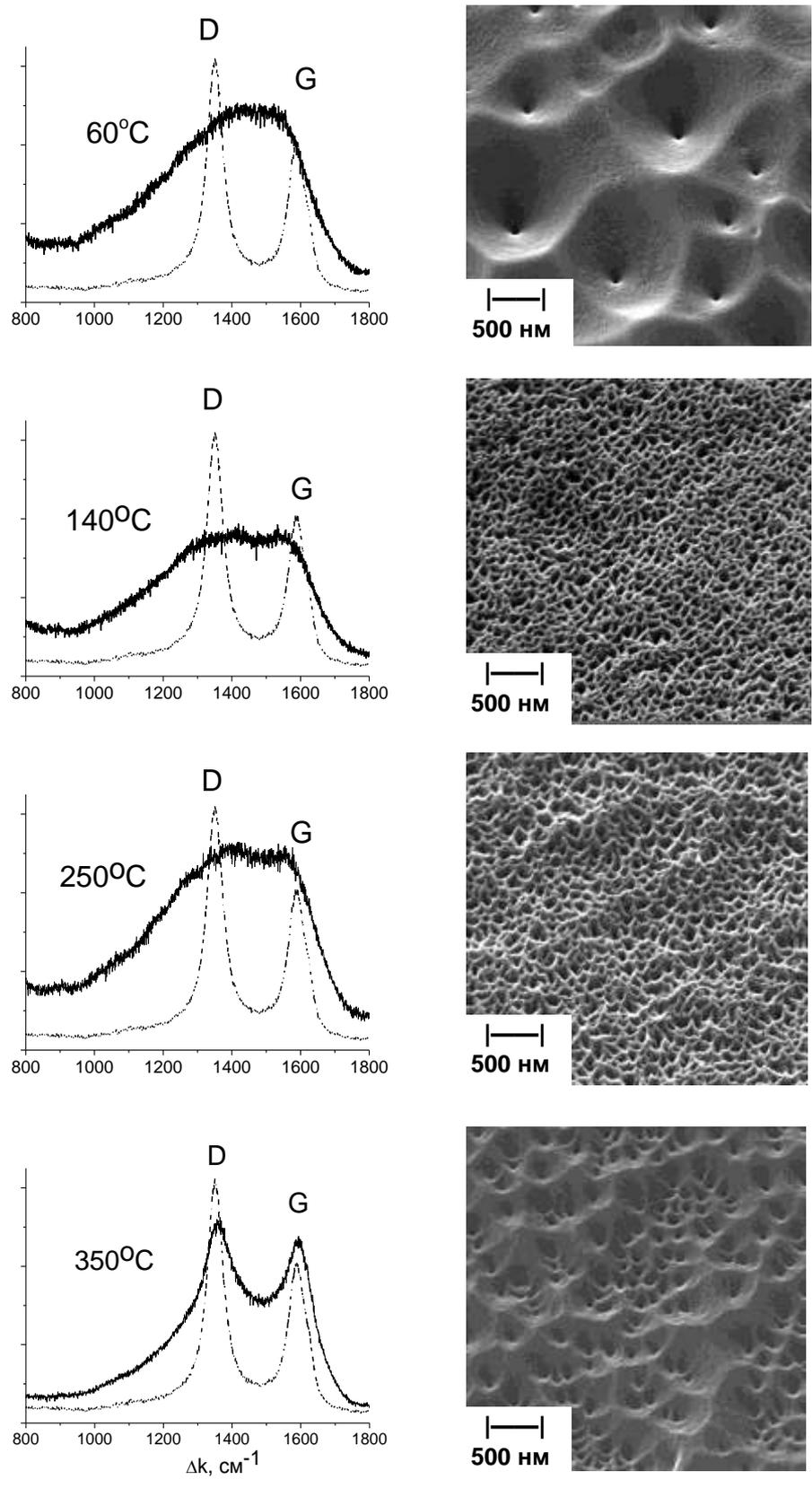


Рисунок 3.19. Спектры комбинационного рассеяния для необлученных и облученных образцов с флюенсом  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> и РЭМ-изображения облученных поверхностей при четырех температурах облучения [41].

Итак, при  $T < T_a$  при некотором уровне радиационных нарушений ( $\geq 50 \text{ dpa}$ ) происходят аморфизация структуры исходных образцов стеклоглерида и упорядочение до структуры поликристаллического графита при повышенных температурах. РЭМ-изображения поверхности исходного и облученного стеклоглерида в исследованном диапазоне температур также показывают наличие трех типов ионно-индуцированной морфологии. После облучения при RT ямки травления пятиугольной и шестиугольной формы, см. рис. 3.20. При температурах 140 - 250°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  $\geq 75 \text{ dpa}$ , приводит к морфологии, типичной для облученных поликристаллических графитов [33,41].

Рассмотренные три различные ионно-индуцированные структурные состояния проявляются на зависимостях параметров КР-спектров от температуры облучения. На рис.3.20 представлены результаты их компьютерной гауссовской аппроксимации в виде зависимостей основных параметров D- и G-пиков: значений волновых чисел положений пиков  $\Delta k_G$  и  $\Delta k_D$ , их полуширины  $W_G$  и  $W_D$ , и отношения интенсивностей  $I_D/I_G$ . Пунктиром отмечены значения для необлученного стеклоглерида. Видно, что наиболее близкими к значениям для исходного стеклоглерида эти параметры становятся при наибольшей температуре (350°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°C. Эта зависимость может быть связана с увеличением размера кристаллитов  $L_a$ , (ср. с рис.5 в [217]) при переходе от аморфизированного состояния углеродных материалов к нанокристаллическому и, затем, к поликристаллическому [41].

Приведенные на рис.3.19 и 3.20 данные получены для случая рассеяния света с длиной волны 514 нм. 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 [215,222]. В рассматриваемом нами случае при длине волны лазерного излучения 244 нм как до, так и после облучения во всем исследованном интервале температур D-пик в КР-спектрах не наблюдается.

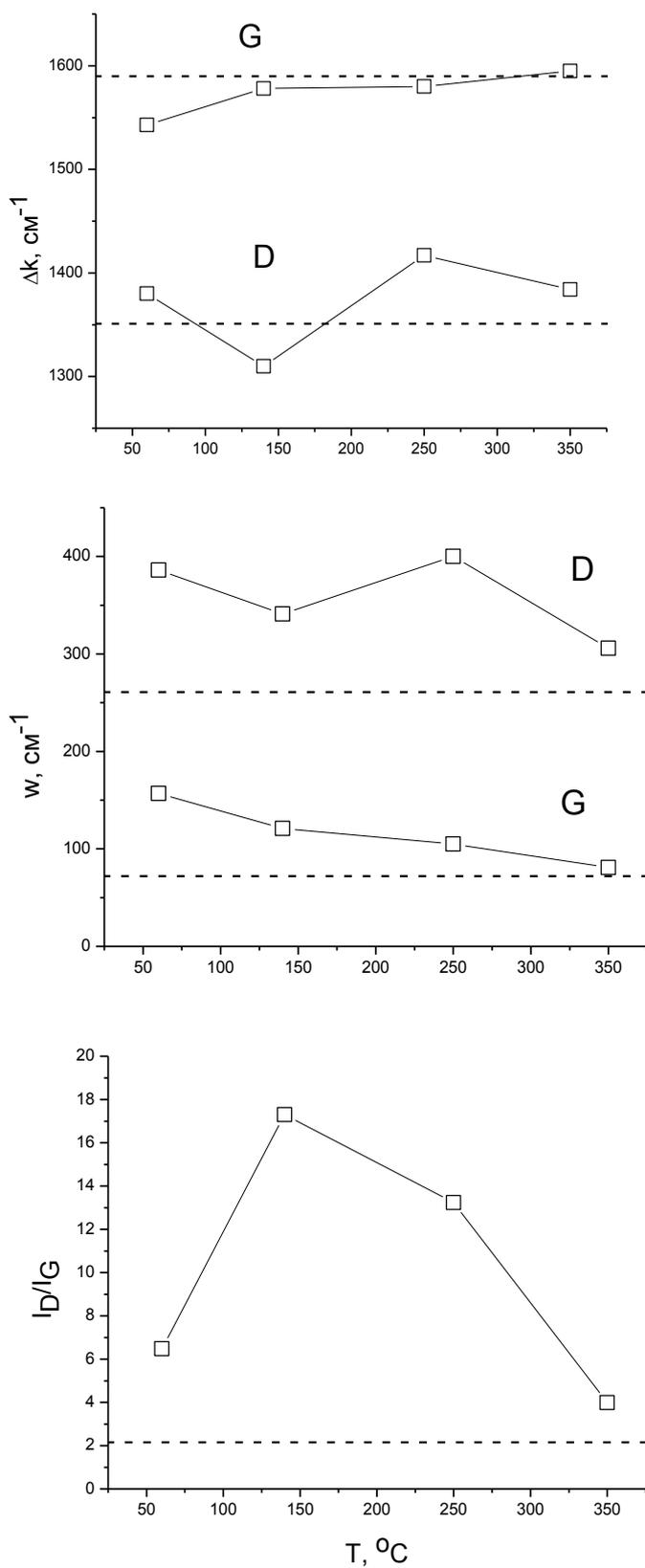


Рисунок 3.20. Температурные зависимости основных параметров спектров комбинационного рассеяния для облученных образцов. Пунктиром отмечены значения для необлученного образца [41].

В качестве примера на рис.3.21а приведены соответствующие спектры до и после облучения при температуре 350°C [41].

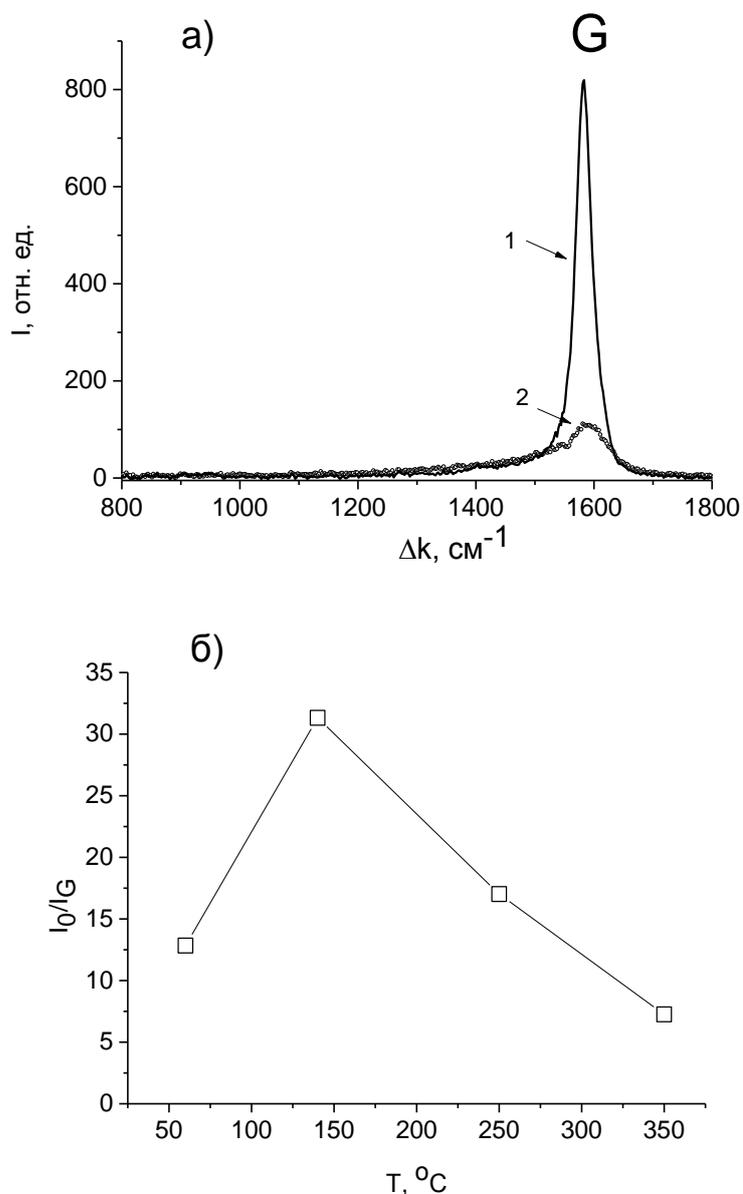


Рисунок 3.21. Спектры комбинационного рассеяния лазерного излучения с длиной волны 244 нм для стеклоглерода до и после ионного облучения при температуре 350°C (а) и показатель ионно-индуцированного подавления G-пика (б).

Воздействие ионного облучения проявляется в более, чем на порядок, уменьшении интенсивности G-пика. Показатель ионно-индуцированного подавления G-пика (отношение интенсивностей G-пиков исходных и облученных образцов  $I_0/I_G$ ) приведен на рис.3.21б. Наибольшее значение показателя (~30) обнаружено при температуре 140°C. Подобие температурной зависимости  $I_0/I_G$  соответствующей кривой  $I_D/I_G$  на рис.3.20

говорит о существенной роли G-пика для выявления ионно-индуцированных структурно-морфологических состояний в углеродных материалах [41].

### 3.4. Синтетические алмазы

Известно, что ионное облучение является эффективным методом получения ультратонких слоев алмаза, создания микроструктур для оптоэлектронных приборов фокусированными ионными пучками [223,224]. Фокусированные ионные пучки могут также использоваться для формирования в алмазе заглубленных аморфных слоев толщиной в несколько нанометров [225]. Графитизация аморфных слоев в алмазе представляет значительный интерес для создания приборов со структурами алмаз-графит. Отжиг в вакууме после облучения грани (001) алмаза приводит к нанокристаллической графитовой фазе с доминирующей ориентацией кристаллографической оси  $c$  графита по нормали к поверхности [226]. Недавно было показано, что под воздействием высоких давлений и температуры на облученную грань (111) алмаза формируется заглубленный слой высокоориентированного графита [227,228].

Можно ожидать, что для алмаза, как и для ряда полупроводников и графитов [7], имеется температура динамического отжига радиационных нарушений  $T_a$ , и облучение при  $T > T_a$  к аморфизации не приводит. Можно также предположить, что облучение при повышенных температурах будет приводить к графитации, как это отмечалось для неграфитирующихся углеродных материалов типа стеклоуглерода [33] и углеродных волокон на основе вискозы [36]. В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования высокодозной ионно-лучевой модификации монокристаллического синтетического алмаза при повышенных температурах с использованием ионных пучков и методов оптической спектроскопии.

В эксперименте использовали грань (111) синтетического алмаза 1b, установленного в оправку из пластинки графита МПГ-8. Спектрометрию резерфордовского обратного рассеяния (РОР) проводили в геометрии каналирования. Оптическую спектроскопию проводили при комнатной температуре на воздухе с использованием лазера на длине волны  $\lambda_l = 488$  нм. Спектры комбинационного рассеяния (КР) измеряли как при  $\lambda_l = 488$  нм, так и при  $\lambda_l/2 = 244$  нм в режиме удвоения частоты. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследовали только при  $\lambda_l/2 = 244$  нм.

В процессе эксперимента было проведено 4 цикла облучения ионами аргона энергии 30 кэВ с медленным подъемом температуры мишени от комнатной до 400°C и мониторингом ионно-электронной эмиссии. Флюенс облучения в каждом цикле составлял около  $10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>. Большие флюенсы ( $>10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) обычно приводят к стационарному

состоянию изменённого поверхностного слоя, обусловленного процессами имплантации и распыления ионной бомбардировкой, см., например, [130]. Коэффициент распыления согласно моделированию с помощью программы SRIM [185] около 1 ат./ион. Соответствующая толщина удаленного слоя поверхности алмаза около 1 мкм. Для анализа состава и структуры измененного слоя использовали спектрометрию POP и спектроскопию комбинационного рассеяния.

На рис.3.22 приведено сравнение спектров POP для облученной и необлученной граней алмаза в геометрии осевого каналирования  $\langle 111 \rangle$ . Нормировка спектров проведена на амплитуду поверхностного пика углерода. В обоих случаях каналирование вызывает уменьшение выхода POP от нижележащих слоев углерода более чем в 3 раза. Облучение ионами аргона приводит к более широкому поверхностному пику углерода и пику, обусловленному имплантированным аргоном. Ширина последнего соответствует расчетному проективному пробегу ( $\sim 30$  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 [42].

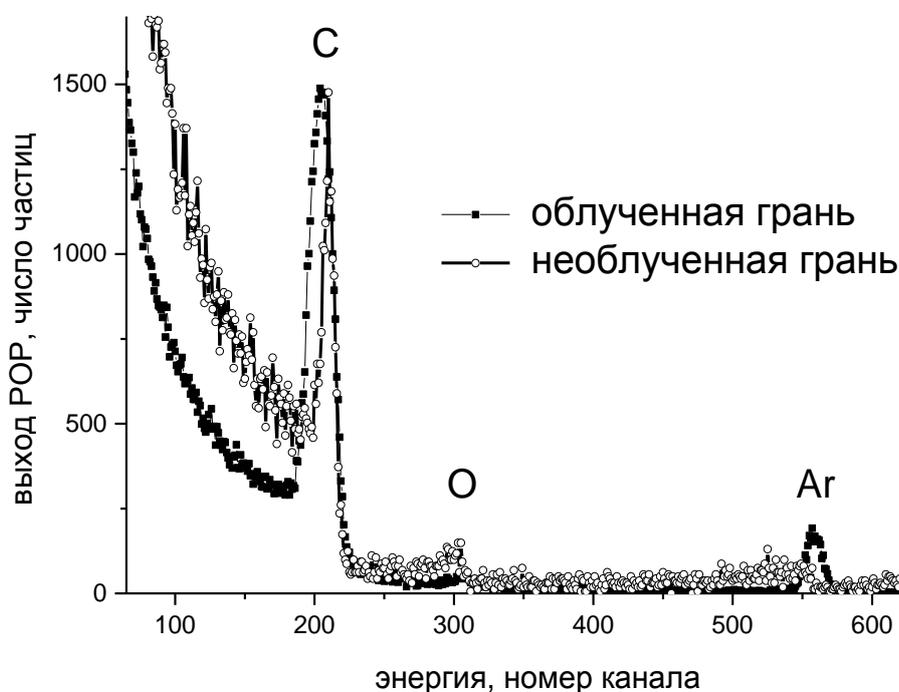


Рисунок 3.22. Спектры POP ионов  $\text{He}^+$  энергии 2 МэВ для направленной ориентации грани (111) алмаза [42].

Таковыми структурными изменениями может быть не только аморфизация поверхностного слоя, происходящая при ионной имплантации алмаза при комнатной температуре [225,229,230], но также и отмеченные во введении процессы формирования графитовой фазы [42].

В пользу последних говорят измерения электрического сопротивления мультиметром, которые показали на низкое электрическое сопротивление поверхностного слоя облученного образца. При оценке удельного сопротивления, составившего типичное значение для углеграфитовых материалов  $\sim 10^{-5}$  Ом·м, глубина проводящего слоя полагалась равной проективному пробегу 30 нм [42].

Образование проводящего слоя проявляется на КР-спектрах в виде широкой полосы с максимумом, близким к положению характерного для графитов G-пика с рамановским смещением  $\Delta k = 1580 \text{ см}^{-1}$  [197], при этом интенсивность узкого КР-пика алмаза при  $\Delta k = 1332 \text{ см}^{-1}$  уменьшается на порядок, а его полуширина практически не изменяется, рис. 3.23. Такие изменения в КР-спектрах наблюдали как при  $\lambda = 488 \text{ нм}$ , так и при  $\lambda = 244 \text{ нм}$ . В последнем случае интенсивность G-полосы относительно интенсивности КР-пика алмаза выше [42].

Фотолюминесценция (ФЛ) является одним из характерных свойств алмазов [231]. Для исследованного алмаза 1b ФЛ отчетливо проявляется в оптических спектрах отраженного света при освещении лазерным излучением с  $\lambda_{л}/2 = 244 \text{ нм}$  как для необлученной, так и облученной граней алмаза, рис.3.24. Во избежание попадания в детектор излучения большой интенсивности за счет релеевского рассеяния съемка спектра производится с длины волны несколько большей длины волны излучения лазера  $\lambda_{л}/2$ . Вместе с тем, вклад релеевского рассеяния в спектре проявляется в виде дифракционного пика второго порядка, отмеченного на рис.3.24 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 характеризует также ФЛ использованных для сравнения ювелирных алмазов при облучении лазерным излучением с длиной волны 244 нм [42].

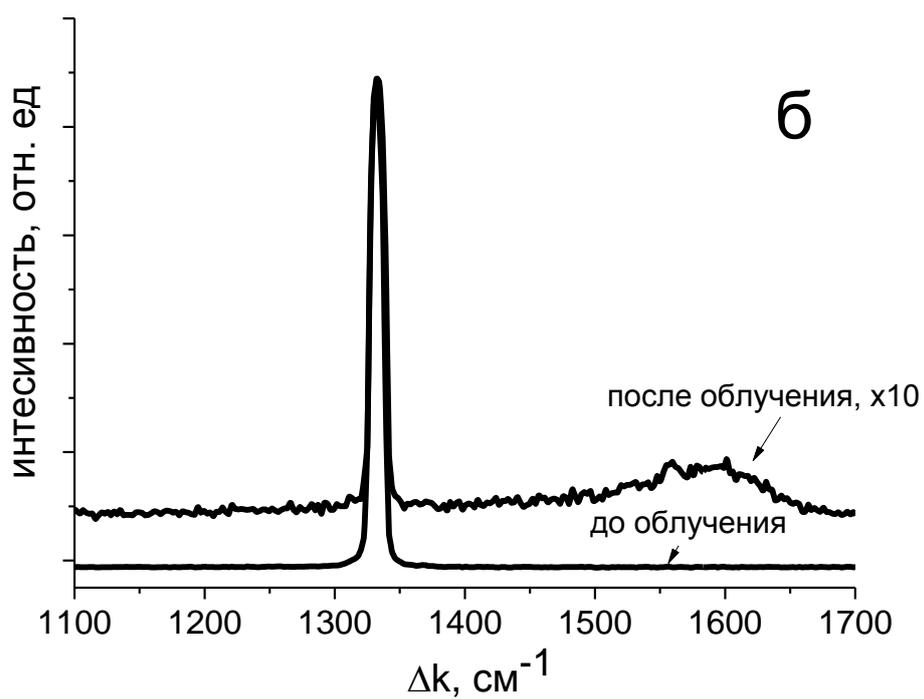
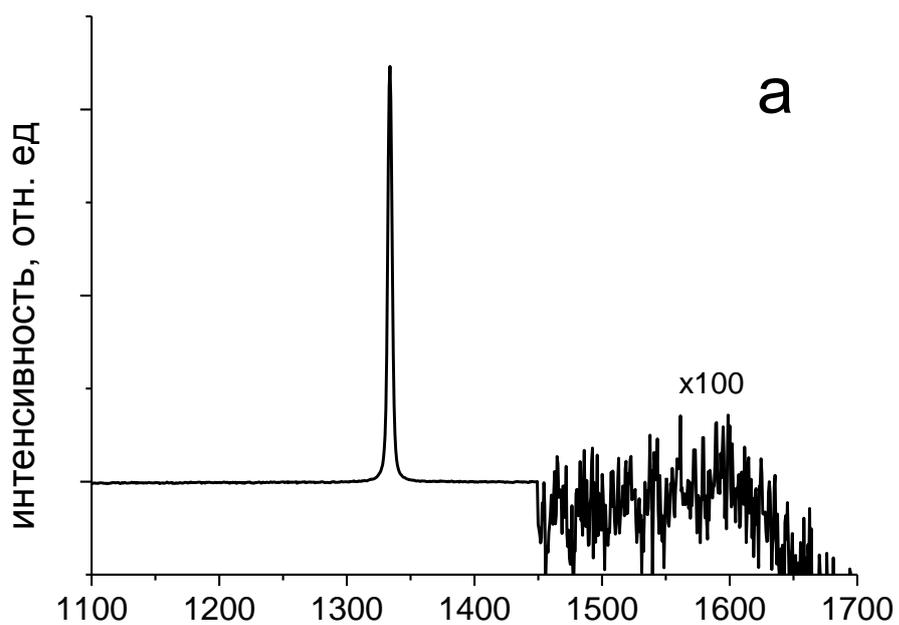


Рисунок 3.23. КР-спектры для алмаза до и после облучения ионами аргона энергии 30 кэВ, измеренные при  $\lambda_l=488$  нм (а) и 244 нм (б) [42].

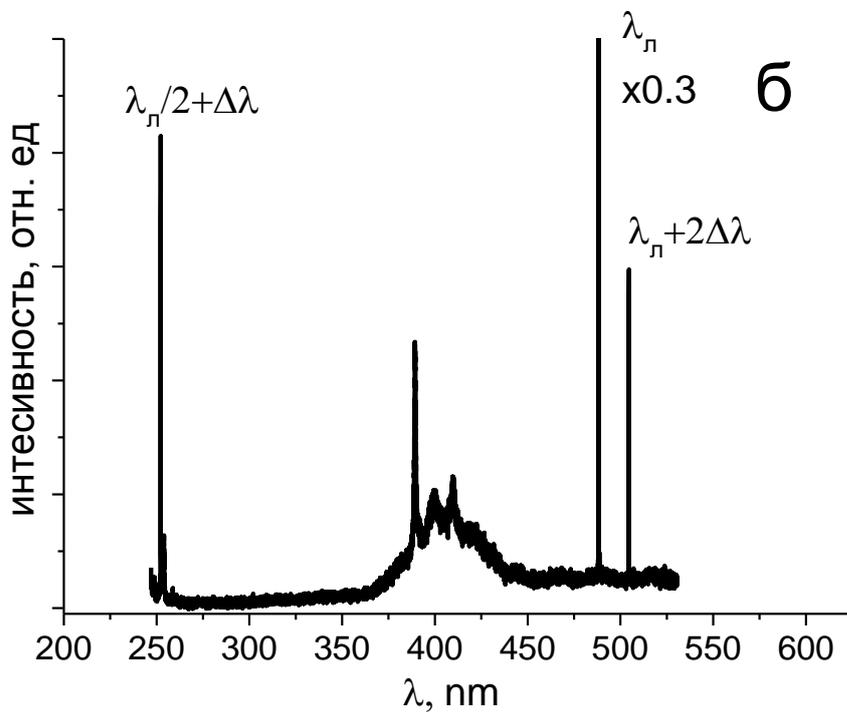
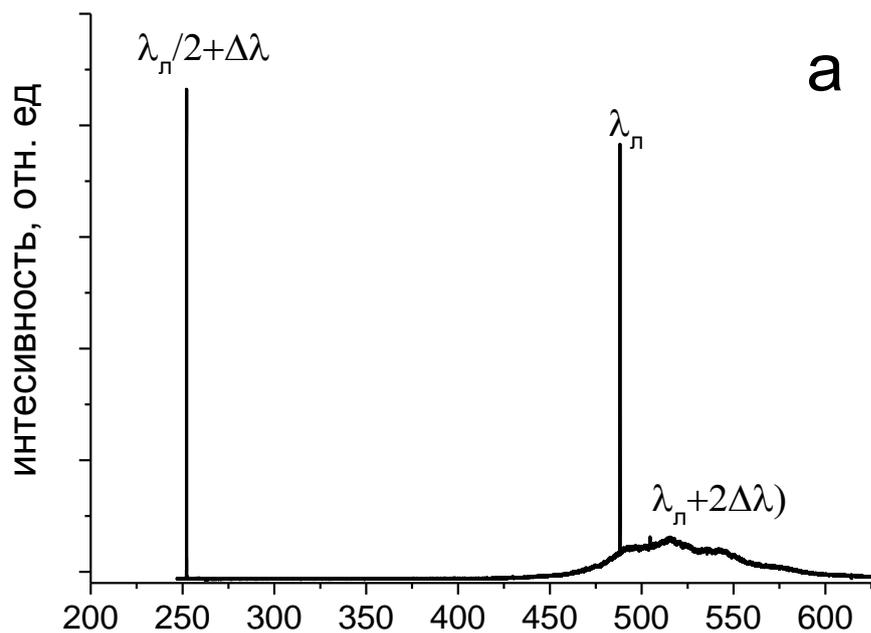


Рисунок 3.24. Спектры фотолюминесценции алмаза до (а) и после высокодозного облучения ионами аргона энергии 30 кэВ (б) [42].

Электропроводность является характерным свойством углеродных материалов с  $sp^2$  гибридизацией атомов углерода различной степени упорядоченности (пиролитические и полигранулярные графиты, углеродные волокна, стеклоглероды). Практически важным является вопрос о степени упорядочения  $sp^2$ -углерода в сформированном при повышенной температуре изменённом поверхностном слое алмаза. Высокодозное облучение углеродных материалов с  $sp^2$  гибридизацией атомов углерода приводит в рассматриваемых условиях ионного облучения к сильному, вплоть до аморфизации разупорядочению структуры при температурах облучения, меньших  $T_a$  и динамическому отжигу радиационных нарушений при  $T > T_a$  со значением  $T_a$  от 120 до 200 °С, зависящим от типа углеродного материала. Это явление приводит к характерному ступенчатому скачку при  $T = T_a$  на температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$ , связанному с увеличением длины свободного пробега электронов при переходе от разупорядоченной структуры материала при  $T < T_a$  к нано- или поликристаллической структуре при  $T > T_a$  [7,110].

Если предположить трехмерное упорядочение графита в исследованном поверхностном слое, изменённым ионным облучением при температуре 400°С, то можно было ожидать появление характерного скачка на температурной зависимости  $\gamma(T)$ . Однако в эксперименте наблюдали лишь монотонный рост  $\gamma$  с температурой. Аналогичное монотонное возрастание для углеродных материалов наблюдали для аморфного углеродного волокна на основе вискозы и связывали с процессом графитации поверхностного слоя волокна при повышенных температурах ионного облучения [36]. Таким образом, можно предположить следующую зависимость высокодозной ионно-лучевой модификации поверхности алмаза от температуры. Облучение при комнатной температуре приводит к аморфизации поверхностного слоя. При повышении температуры происходит частичное упорядочение  $sp^2$ -углерода, т.е. графитация с образованием турбостратного графита, с возрастающей с температурой облучения степенью графитации [42,46].

Полученные результаты оптической спектроскопии подтверждают предположение об образовании на поверхности алмаза тонкого слоя турбостратного графита при ионном облучении при температуре 400°С. Действительно, учитывая относительно большое значение скин-слоя при отражении света алмазом света ( $10^2$  нм при  $\lambda_l = 514$  нм [232]), КР-спектры облученного алмаза на рис. 3.23 свидетельствуют о комбинационном рассеянии от тонкого слоя турбостратного графита на алмазной подложке.

### Выводы по Главе 3

Проведены исследования влияния радиационных нарушений на микроструктуру и ионно-электронную эмиссию пиролитических графитов при высокодозном ионном и нейтронном облучении. Рентгентгеновское текстурное исследование высокоориентированного пирографита УПВ-1Т показывает на наличие в нем не только кристаллитов с осью  $c$ , нормальной к поверхности, но и кристаллитов, ось  $c$  которых составляет с нормалью к поверхности угол  $\sim 32^\circ$ . Найдено, что нейтронное облучение приводит к изменению соотношения этих компонент текстуры квазикристалла. При увеличении дозы облучения доля основного компонента текстуры уменьшается, а дополнительного – увеличивается.

Нейтронное облучение приводит к появлению на поверхности высокоориентированного пирографита УПВ-1Т сетки дислокаций, аналогичной наблюдаемой в результате ионного облучения. Сходство процесса накопления радиационных повреждений (в объеме при нейтронном облучении и в поверхностном слое при ионном облучении) показывает, что ионно-индуцированная текстурная перестройка в поверхностном слое высокоориентированного пирографита аналогична происходящей в объеме при нейтронном облучении.

Температурные зависимости ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  отражают развитие микроструктуры пиролитического графита до и после термомеханической обработки, используемой при получении высокоориентированного пирографита. Зависимости  $\gamma(T)$  для пирографита УПВ-1, не испытывавшего термомеханическую обработку, близки к таковым для поликристаллических графитов, для которых ступенчатый рост  $\gamma$  при температуре динамического отжига радиационных повреждений  $T_a = 150^\circ\text{C}$  связан с сильным разупорядочением структуры (аморфизацией) графита при  $T < T_a$ .

Температурные зависимости ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  для высокоориентированного пирографита УПВ-1Т являются более сложными, чем для обычного пирографита. В частности, для динамического отжига радиационных нарушений в предварительно охлажденном до температуры жидкого азота высокоориентированного пирографита требуются более высокие температуры, чем для мишени с облучением при комнатной температуре.

Сходство процессов ионно-индуцированного отжига квазикристалла УПВ-1Т до и после нейтронного облучения, и объемный характер воздействия последнего показывает, что двойникование кристаллитов при ионном облучении при криогенных температурах мишени, приводящее к увеличению концентрации дислокаций в материале, происходит на глубинах, значительно превосходящих проективный пробег ионов. Данный эффект

глубокого модифицирования ВОПГ приводит к расхождениям температурных зависимостей выхода электронов при нагреве и охлаждении.

Найдено, что температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  для базисной грани (001) высокоориентированного пиролитического графита УПВ-1Т при непрерывном облучении, в отличие от соответствующих данных для поликристаллических графитов, различаются при измерении в процессе нагрева и охлаждения. При охлаждении образца после облучения при нагреве до максимальной температуры в исследованном температурном интервале выход электронов меньше, наибольшее различие в коэффициенте  $\gamma$  наблюдается при температуре  $T_i$ , соответствующей текстурному переходу в поверхностном слое базисной поверхности УПВ-1Т. Для поликристаллических графитов при аналогичных условиях облучения температурные зависимости  $\gamma(T)$  при облучении при нагреве и последующем охлаждении практически идентичны.

Экспериментально показаны возможности метода *in situ* мониторинга ионно-электронной эмиссии для выявления эффектов глубокого модифицирования поверхности высокоориентированного пиролитического графита при высоких флюенсах ионного облучения и определения порогового уровня радиационных нарушений, обуславливающих эти эффекты.

Экспериментально измерены коэффициенты распыления и получены РЭМ-изображения базисной грани (001) высокоориентированного пиролитического графита УПВ-1Т при высоких флюенсах облучения ионами  $Ag^+$  энергии 30 кэВ при нормальном падении в интервале температур от комнатной до 400 °С. Найдено, что развивающийся при повышенных температурах ионно-индуцированный рельеф приводит к двукратному увеличению коэффициента распыления ( $Y = 2$ ) по сравнению с распылением поверхности с наноразмерным рельефом при температурах, меньших  $\sim 150$  °С.

Моделирование по программе OKSANA распыления поверхности графита с наноразмерным синусоидальным рельефом показало, что когда радиус кривизны рельефа поверхности становится сопоставимым с пробегом ионов в мишени известный эффект увеличения распыления шероховатой поверхности подавляется. По результатам моделирования и эксперимента получено, что для наноразмерного рельефа, формируемого при температуре 90°С, отношение амплитуды к половине его периода не превышает 0.4.

Исследования топографии базисной грани высокоориентированного пиролитического графита УПВ-1Т после облучения ионами  $Ag^+$  энергии 30 кэВ показали зависимость развивающегося рельефа поверхности от температуры мишени, при которой

происходит облучение, и флюенса облучения. Наиболее развитый рельеф образуется при облучении с флюенсом  $\sim 10^{18}$  см<sup>-2</sup> при температуре текстурного перехода  $T_t = 150^\circ\text{C}$ , соответствующей максимуму ионно-электронной эмиссии в исследованном температурном интервале. Рельеф представляет собой сетку тонкостенных хребтов, которые, срастаясь, образуют колонии конусов нанометрического масштаба. Поверхностная плотность конусов  $\sim 10^8$  см<sup>-2</sup>. После облучения при температурах меньших  $T_t$  поверхность остается относительно ровной. При температурах больших  $T_t$  формируются мидиевидные углубления с острыми кромками.

Исследования автоэмиссионных свойств модифицированной ионным облучением поверхности УПВ-1Т с параметрами, соответствующими условиям наблюдения максимума коэффициента ионно-электронной эмиссии и ионно-индуцированным рельефом в виде конических микровыступов после облучения ионами  $\text{Ag}^+$  при температуре  $T_t \approx 150^\circ\text{C}$  практически не изменяет характерную низкую эмиссионную способность базисной плоскости пирографита. Автоэлектронная эмиссия наблюдается для поверхности ВОПГ, модифицированной при 250 и  $400^\circ\text{C}$ . При этом наибольшая АЭЭ, с наибольшей плотностью эмиссионных центров и наименьший порогом наблюдается после облучения при  $T \approx 250^\circ\text{C}$  и нормальном падении ионов. Пороговая напряженность появления АЭЭ без учета форм-фактора не превышает 3 В/мкм.

Исследования закономерностей ионно-индуцированных структурных изменений стеклоуглеродов при высокодозном облучении ионами  $\text{Ag}^+$  энергии 30 кэВ в диапазоне температур от 60 до  $400^\circ$  с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния лазерного излучения с длинами волн  $\lambda_{\text{л}}$  514 и 244 нм вместе с данными изменения структуры и морфологии позволили идентифицировать нанокристаллическое состояние поверхностного слоя при температурах облучения 140 –  $250^\circ\text{C}$  наряду с аморфизированным состоянием при температурах, близких к комнатной, и полигранулярным при повышенных температурах. Отношение интенсивностей D- и G-пиков в КР-спектрах стеклоуглерода для  $\lambda_{\text{л}} = 514$  нм зависит от температуры облучения немонотонным образом, достигая максимального значения в интервале температур 140- $250^\circ\text{C}$ . При  $\lambda_{\text{л}} = 244$  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.

Экспериментально исследовано модифицирование грани (111) синтетического алмаза при высокодозном облучении ионами  $\text{Ag}^+$  энергии 30 кэВ. Показано, что ионное облучение при температуре  $400^\circ\text{C}$  приводит к появлению проводящего слоя, сравнимого по

глубине с проективным пробегом ионов аргона. Образование проводящего поверхностного слоя проявляется в спектрах комбинационного рассеяния в виде широкой полосы с максимумом, близким к положению характерного для G-пика графита при  $1580\text{ см}^{-1}$ , при этом интенсивность узкого КР-пика алмаза  $1332\text{ см}^{-1}$  уменьшается на порядок, а его полуширина практически не изменяется. Высокодозное ионное облучение приводит к подавлению исходной фотолюминесценции алмаза и к появлению слабой фотолюминесценции со спектром, характерным для ювелирных алмазов.

## Глава 4. Ионно-индуцированные структуры графитов и стеклоуглеродов и условия их формирования

Критерии работоспособности графитовых материалов и методики определения порогового уровня радиационных нарушений являются актуальными проблемами ядерного, термоядерного и космического материаловедения [4,233]. Деструкция физико-механических свойств углеродных материалов проявляет пороговый характер по уровню радиационных нарушений, определяемому в числе смещений на атом СНА (*dpa* – displacements per atom) [203,233]. Данная глава посвящена взаимосвязи ионно-индуцированных структур графитов и стеклоуглеродов с параметрами ионного облучения, методикам оценок соответствующих пороговых уровней радиационных нарушений, возможностям модифицирования наноглобулярной структуры стеклоуглерода.

### 4.1. Модель ионно-индуцированной аморфизации, методика определения порога радиационного разупорядочения и ее применение для поликристаллических графитов

Известно, что при нейтронном облучении эталонного в радиационном материаловедении поликристаллического графита РОСО-AXF-5Q пороговый уровень вторичного разбухания, определяющий радиационную стойкость материала, составляет 15 и 21 СНА соответственно при температурах 800 и 600°C [233]. Также как и при нейтронном облучении, при ионном облучении уровень радиационных нарушений определяется в числе СНА, поскольку общим являются первичные радиационные дефекты в виде пар Френкеля: смещенный атом – вакансия. Одним из известных радиационных явлений как при нейтронном, так и ионном облучении является разупорядочение углеродных материалов, вплоть до их аморфизации [138,139]. Температура ионно-индуцированного динамического отжига  $T_a$  радиационных нарушений приходится на температуры выше комнатной. Во многих ионно-плазменных технологических процессах при  $T < T_a$  необходимо учитывать накопление радиационных повреждений, оценивать степень разупорядочения или долю  $f_a$  аморфной фазы в материале. Для  $f_a$  характерной является ступенчатая зависимость от уровня радиационных нарушений  $v$  [234]. Если эту зависимость представить erf-функцией (функцией ошибок)

$$f_a = \frac{1}{2} \{1 + \operatorname{erf} [(v - v_a) / k]\}, \quad (4.1)$$

то  $v_a$  имеет смысл критического уровня или дозы аморфизации с масштабным коэффициентом  $k$ .

Как было показано в 1 и 2 Главах, основными параметрами, от которых зависит структурное состояние углеродных материалов при радиационном воздействии являются температура и уровень радиационных повреждений  $\nu$ . Согласно определению (приведенному в разделах 1.3 и 2.3)  $\nu = \phi t \sigma_{\text{dam}}$ , где  $\sigma_{\text{dam}}$  – сечение дефектообразования, т.е. величина  $\nu$  пропорциональна флюенсу облучения, см. также [136,139,235]. Это определение не учитывает движение границы при ионном распылении, когда при флюенсах облучения  $\phi t > R_{\text{ano}}/Y$  на облучаемой поверхности достигаются динамически равновесные условия со стационарным уровнем  $\nu$  ( $n_0$  – атомная концентрация мишени;  $Y$  – коэффициент распыления;  $R_d$  – глубина дефектообразования). Рассчитанные по данным компьютерного моделирования по методике, представленной в разделе 2.3, стационарные профили  $\nu_{\text{st}}(x)$  для этих же ионов N, Ne и Ar энергии 30 кэВ приведены на рис. 4.1 (ср. рис. 2.13 и 2.14.)

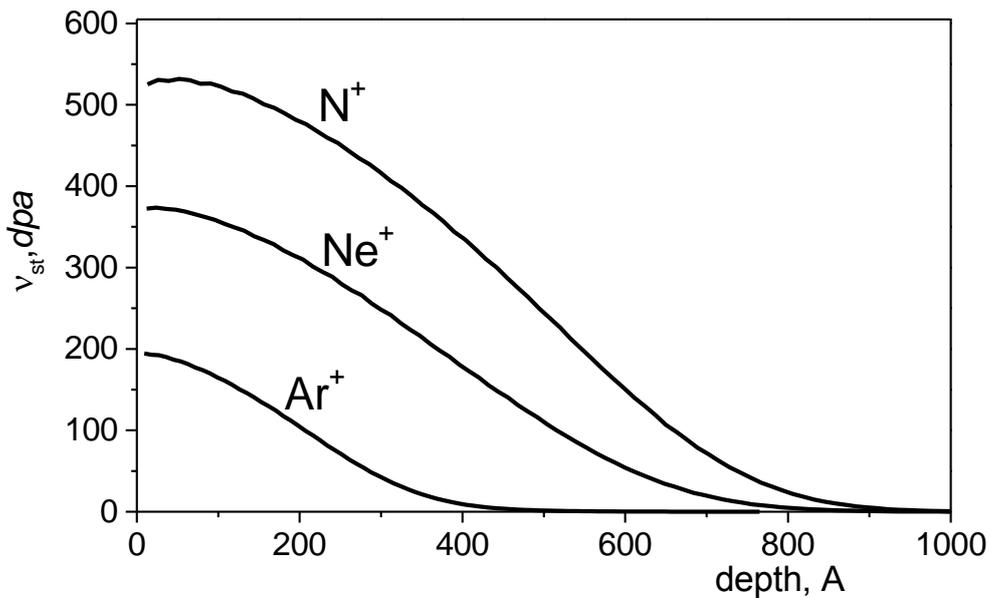


Рисунок 4.1. Профили стационарных распределений радиационных нарушений  $\nu_{\text{st}}(x)$  с учетом распыления графита ионами энергии 30 кэВ [28].

Флюенсы облучения в рассматриваемых экспериментах были много больше значений  $\phi t = R_{\text{ano}}/Y$ . При динамически равновесных условиях облучения (см. также раздел 2.3) стационарный профиль  $\nu(x)$  вносимых ионным облучением радиационных нарушений определяется интегралом вида

$$\nu(x) = \frac{n_0}{Y} \int_x^{R_d} dx' \cdot \sigma_{\text{dam}}(x'), x \leq R_d \quad (4.2)$$

Численные расчеты профилей  $v(x)$  с учетом движения поверхности при распылении для соответствующих эксперименту условий с использованием моделирования распыления углерода с помощью программы SRIM-2008.04 приведены на рис.4.2 [26,28]. Половина максимума радиационных нарушений была выбрана как мера уровня радиационных нарушений  $\langle v \rangle$ . Так при облучении с энергией 30 кэВ величина вносимых дефектов может варьироваться с помощью сорта ионов:  $\langle v \rangle = 100, 200$  и 265 СНА для ионов  $\text{Ar}^+, \text{Ne}^+$  и  $\text{N}^+$  соответственно.

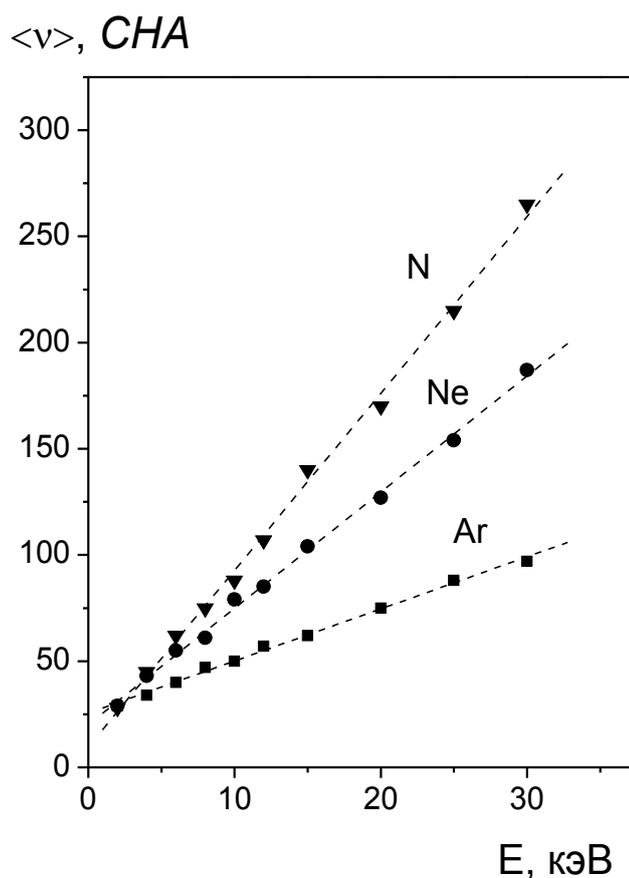


Рисунок 4.2. Энергетические зависимости стационарного уровня радиационных нарушений  $\langle v \rangle (E)$ , вносимых при высоких флюенсах облучения графита [28].

Их анализ показывает, что зависимость среднего по глубине уровня  $\langle v \rangle (E)$  близка к линейной зависимости. Причина такого поведения заключается в пропорциональности  $v$  по отношению к проективному пробегу  $R_p$ , см. рис. 2.15 и [22]. Вследствие этого при одной и той же энергии  $v_N > v_{Ne} > v_{Ar}$ , несмотря на  $\sigma_{dam N} < \sigma_{dam Ne} < \sigma_{dam Ar}$ . Так для ионов аргона в интервале энергий ионов  $E$  от 1 до 30 кэВ зависимость среднего по глубине уровня  $\langle v \rangle (E)$  хорошо аппроксимируется линейной зависимостью

$$\langle v \rangle = 25.6 + 2.45 \cdot E. \quad (4.3)$$

Таким образом, уровень радиационных нарушений, определяемый распылением, зависит от сорта ионов и их энергии, и может варьироваться от 20 до ~300 СНА. Рассчитанные зависимости  $\langle v \rangle (E)$  далее будут применяться для определения пороговых значений  $v_a$  разупорядочения графита.

Измерения температурных зависимостей коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$ , как метод *in situ* мониторинга структурных изменений позволяет определить критическую дозу  $v_a$  для поликристаллических графитов. Эта возможность обусловлена ступенчатым ростом  $\gamma$  для углеродных материалов при температуре  $T_a$  [110]. Результаты измерений температурных зависимостей  $\gamma(T)$  при облучении графита МПГ-8 ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  и  $\text{N}^+$  приведены на рис. 4.3 [28,32].

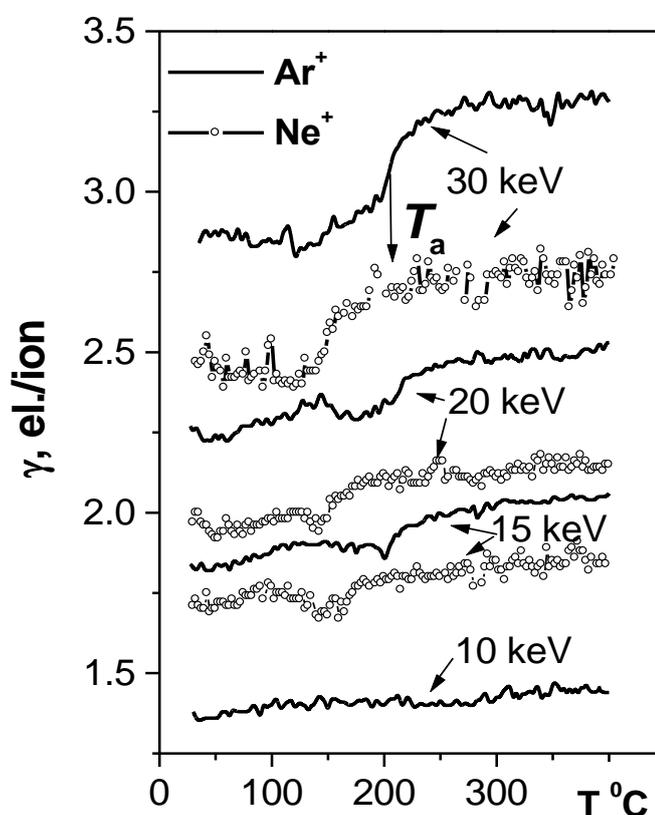


Рисунок 4.3. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  при облучении графита МПГ-8 ионами  $\text{Ar}^+$  и  $\text{Ne}^+$  (а),  $\text{N}^+$  (б) [22,28].

Видно, что при облучении с энергией 30 кэВ зависимости  $\gamma(T)$  для всех типов ионов являются немонотонными и проявляют ступенчатый характер, свойственный углеродным материалам при изменении структуры при температуре  $T_a$  динамического отжига радиационных нарушений [110]. Анализ кристаллического состояния

поверхностного слоя облучаемых материалов с помощью дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) показал большие различия для образцов, облученных при комнатной и повышенной температурах (НТ). Для МПГ-8, облученного при  $T = 400^\circ\text{C}$  ДБЭО показывает, что система дифракционных колец на электронограммах является характерной для решетки графита, в то время как для образцов облученных при комнатной температуре ( $T < T_a$ ) дифракционная картина представляет собой аморфное гало, поскольку облучение приводит к разупорядочению структуры. Результаты измерений зависимостей  $\gamma(T)$  при облучении графита РОСО-AXF-5Q ионами  $\text{Ag}^+$  сопоставлены на рис. 4.4 с аналогичными ступенчатыми зависимостями для графита МПГ-8, см. также [28,32]. Кривые  $\gamma(T)$  для обоих графитов близки друг другу, вместе с тем видно, что температура динамического отжига  $T_a$  для графита РОСО-AXF-5Q несколько ниже, чем для МПГ-8.

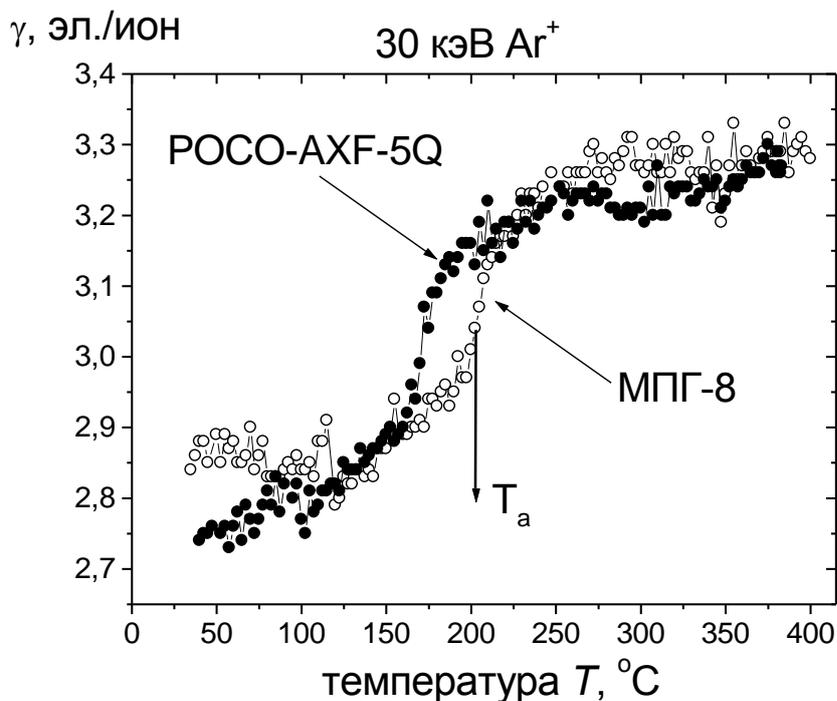


Рисунок 4.4. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  при облучении графитов РОСО-AXF-5Q и МПГ-8 ионами  $\text{Ag}^+$  [32].

Физическая причина возрастания  $\gamma$  (наличие ступенчатой зависимости) при переходе от аморфного состояния в упорядоченное состоит в увеличении средней длины  $\lambda$  свободного пробега вторичных электронов. Рис. 4.3 и 4.4 наглядно показывают, что с уменьшением энергии ионов относительная высота ступеньки на зависимостях  $\gamma(T)$

уменьшается так, что при достаточно низких энергиях  $\gamma(T > T_a) \approx \gamma(T < T_a)$ . Такая трансформация зависимостей  $\gamma(T)$  происходит из-за уменьшения степени разупорядочения или доли аморфной фазы в облучаемом слое с уменьшением энергии ионов.

Для определения величины критического уровня  $v_a$  радиационных нарушений, приводящих при комнатной температуре к аморфизации графита, был проведён анализ экспериментальных зависимостей отношения  $\frac{\gamma_{HT}}{\gamma_{RT}}(E)$  на основе теории кинетической ионно-электронной эмиссии, рис.4.5 и 4.6. Здесь  $\gamma_{HT}$  – значение коэффициента ионно-электронной эмиссии при температуре  $T = 400^\circ\text{C}$  ( $T > T_a$ ) и  $\gamma_{RT}$  – значение при комнатной температуре (RT), т.е. когда  $T < T_a$ .

Отношение  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT}$  тогда будет определяться выражением

$$\frac{\gamma_{HT}}{\gamma_{RT}} = \frac{\lambda_{HT} [1 - \lambda_{HT} / R_e (1 - \exp(-R_e / \lambda_{HT}))]}{\lambda_{RT} [1 - \lambda_{RT} / R_e (1 - \exp(-R_e / \lambda_{RT}))]}, \quad (4.4)$$

зависящим только от энергии  $E$  ионов, поскольку  $R_e \propto E$  [97].

В расчетах  $\frac{\gamma_{HT}}{\gamma_{RT}}(E)$  полагали, что длина пробега электронов в графите при комнатной температуре облучения (RT)

$$\lambda_{RT}(v(E)) = \lambda_{cr} - f_a \cdot (\lambda_{cr} - \lambda_{am}), \quad (4.5)$$

определяется аморфной фракцией согласно формуле (4.1) и, в свою очередь, зависит от уровня радиационных нарушений  $v(E)$ . Когда  $v \geq v_a + 2k$  и аморфная фракция  $f_{am} \approx 1$ ,  $\lambda_{RT} \approx \lambda_{am}$ . С уменьшением аморфной фракции, величина  $\lambda$  возрастает так, что  $\lambda_{RT} \approx \lambda_{cr}$  когда аморфная фракция  $f_{am} \approx 0$ . При повышенных температурах  $T > T_a$  фракция аморфного графита отсутствует и  $\lambda_{HT} = \lambda_{cr}$ . Расчёты проводили при  $\lambda_{cr} = 4.6$  нм,  $\lambda_{am} = 3.2$  нм [110].

Расчеты отношения  $\frac{\gamma_{HT}}{\gamma_{RT}}(E)$  с учетом выражения (4.5), зависящим от энергии ионов, были сделаны для сравнения с экспериментальной зависимостью и подбора (определения лучшего значения пороговой энергии  $E_{th}$ . Результаты подбора (определения) представлены на рис.4.5 и 4.6 сплошной линией. Для графита МПП-8 две кривые найдены наиболее соответствующими. Близкая к линейной зависимость  $\langle v \rangle(E)$  (см. рис. 4.2) позволяет при анализе экспериментальных зависимостей  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT}(E)$  подбирать не величину  $\langle v_a \rangle$ , а соответствующую ей величину  $E_a$ . Одна из них при  $E_a = 14$  кэВ для данных при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  (Рис.4.5а), другая – при  $E_a = 8$  кэВ для данных при облучении ионами  $\text{N}_2^+$  and  $\text{Ne}^+$  (Рис. 4.5б). Для графита РОСО-AXF-5Q результатом

подбора является также значение  $E_a = 14$  кэВ (Рис.4.6), а соответствующий ей критический уровень аморфизации  $\langle v_a \rangle \approx 60$  СНА, что совпадает с найденным значением  $\langle v_a \rangle$  для графита марки МПГ-8 при облучении ионами инертных газов.

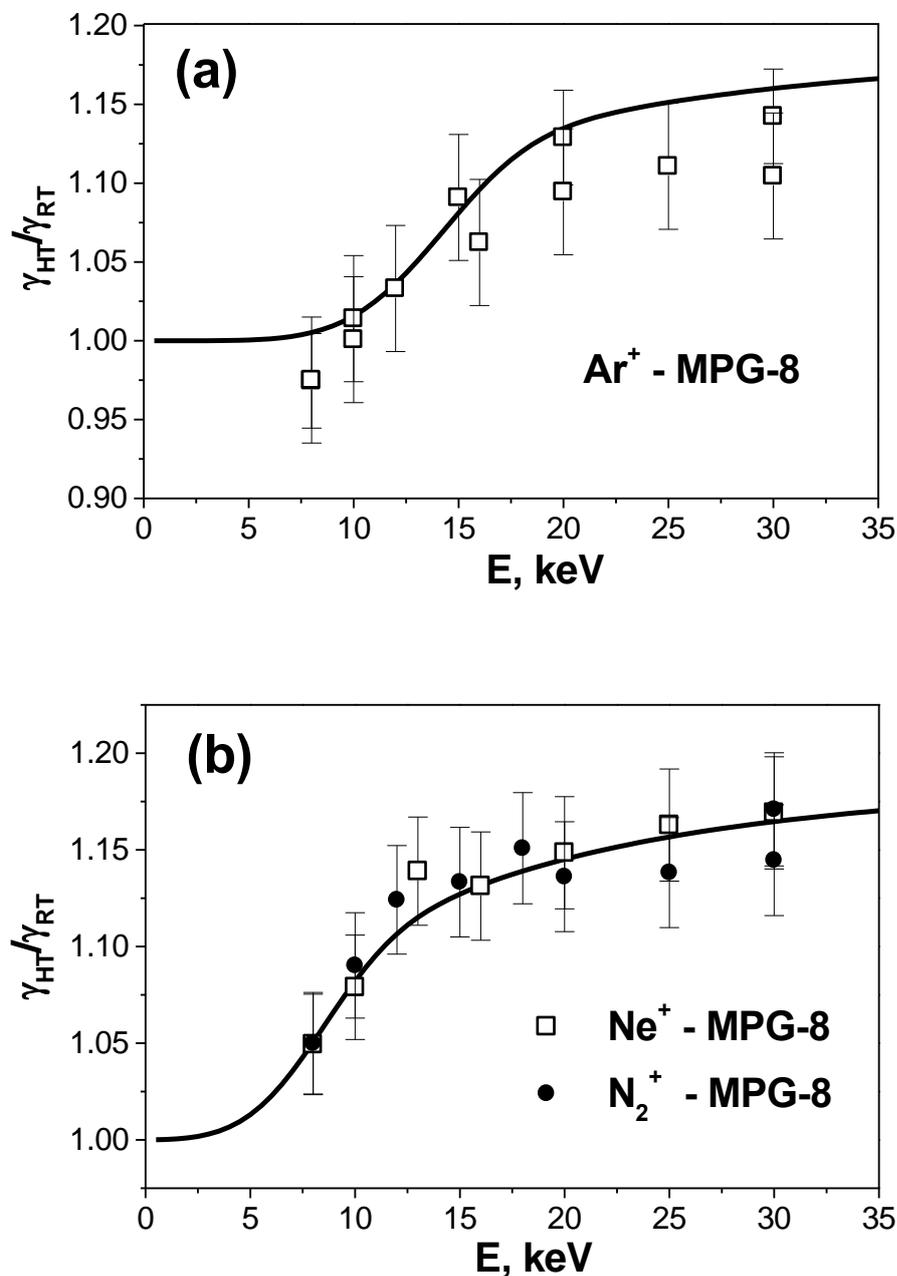


Рисунок 4.5. Энергетические зависимости отношения коэффициентов ионно-электронной эмиссии  $\gamma_{HT} / \gamma_{RT}$  при  $T = 400^\circ\text{C}$  и комнатной (RT) температурах. Сплошная линия – расчет [28].

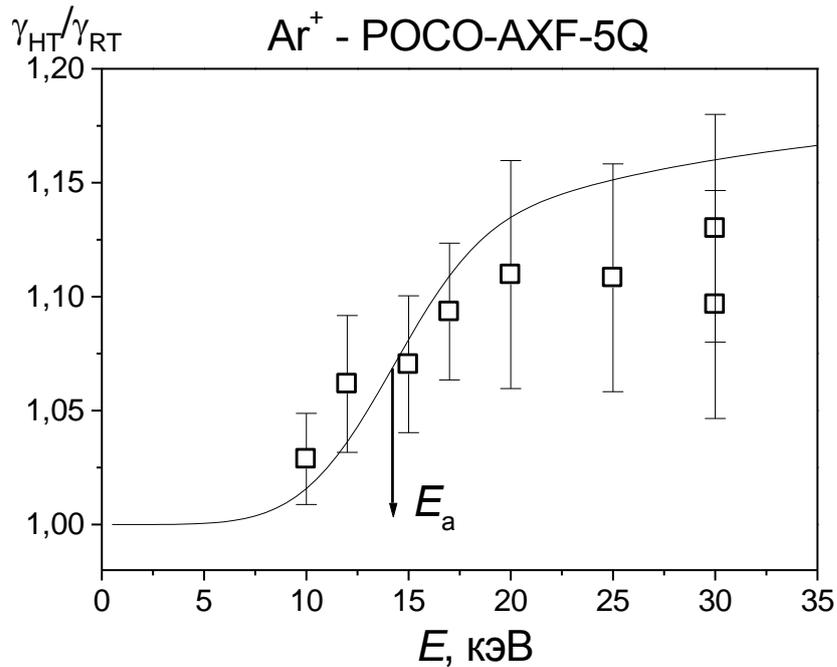


Рисунок 4.6. Энергетическая зависимость отношения коэффициентов ионно-электронной эмиссии при  $T = 400^{\circ}\text{C}$  и комнатной (RT) температурах. Сплошная линия – расчет [32].

Одинаковые значения для  $\text{Ne}^+$  и  $\text{Ar}^+$  можно предсказать моделью развития линейных каскадов. Учитывая, что эффективность разупорядочения тяжелыми ионами может до четырех раз быть меньше таковой для легких частиц, включая нейтроны [203], можно заключить, что найденное значение  $\langle v_a \rangle$  сопоставимо с критическими уровнями деструкции POCO-AXF-5Q нейтронным облучением [233].

При облучении графита ионами азота соответствующий критический уровень аморфизации  $\langle v_a \rangle \approx 40$  СНА (в предположении диссоциации молекул). Меньшая устойчивость графита при облучении азотом вероятно связана с созданием химических связей C-N, препятствующих диффузионным процессам при отжиге дефектов. Также можно предположить влияние молекулярного эффекта на нелинейное накопление радиационных дефектов [234]. Сравнение  $\gamma(T)$  при облучении ионами  $\text{N}^+$  с энергией 15 кэВ и молекулярных ионов  $\text{N}_2^+$  с энергией 30 кэВ (т.е. с одинаковой скоростью) показывает, что выход электронов на один атом азота является меньшим в случае молекулы. Этот нелинейный эффект объясняется механизмом выметания электронов, см., например, [107,236,237]. Таким образом, эта сильная зависимость от температуры и, следовательно, от структуры атомных слоев при ионной бомбардировке может быть проявлением молекулярного эффекта в накоплении радиационных дефектов [22,28].

## 4.2 Ионно-индуцированные структуры стеклоглуглерода при высокодозном облучении

Результаты экспериментальных измерений температурных зависимостей коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  для высокотемпературного стеклоглуглерода SU-2500 при облучении по нормали приведены на рис. 4.7. Подобно поликристаллическим графитам на температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  стеклоглуглерода оказывает влияние энергия бомбардирующих частиц.

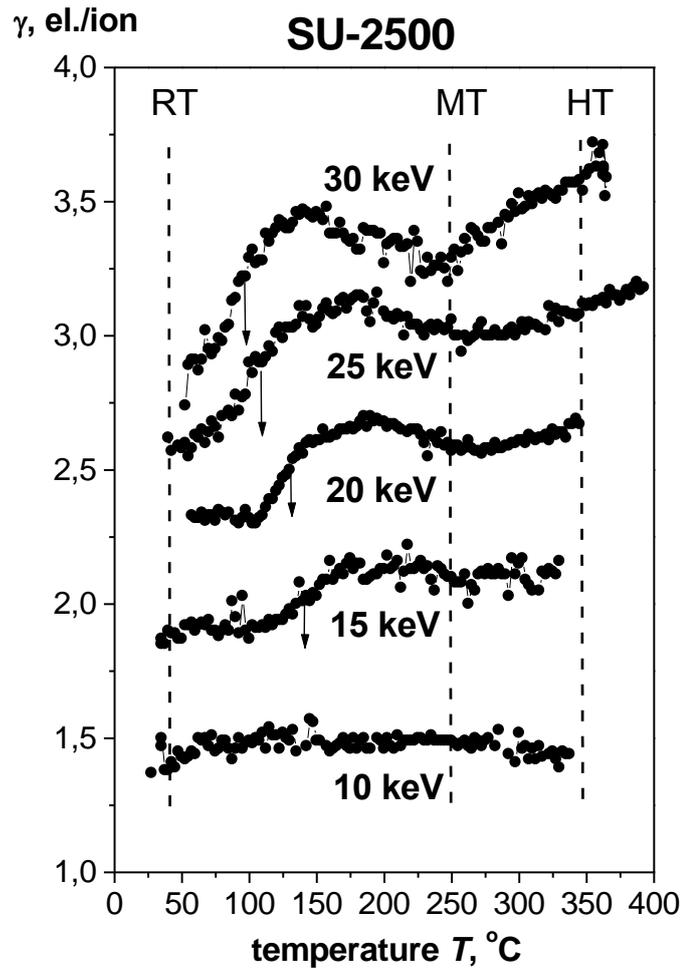


Рисунок 4.7. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  для стеклоглуглерода SU-2500 при облучении с энергиями от 10 до 30 кэВ. Стрелками указаны температуры  $T_a$  динамического отжига радиационных дефектов [33].

Видно, что при энергии ионов 10 кэВ коэффициент  $\gamma$  практически не зависит от температуры. Это говорит об отсутствии каких-либо структурно-морфологических изменений в поверхностном слое материала при ионном облучении с уровнем радиационных нарушений, не превышающим при энергии ионов аргона 10 кэВ

$v \approx 50$  СНА, см. рис.4.2. С увеличением энергии ионов и, соответственно, ростом уровня радиационных нарушений  $v$  коэффициент  $\gamma$  тоже возрастает, что соответствует отсутствию аморфизации исходной структуры материала. При энергиях ионов 15 и 20 кэВ выход электронов при температурах близких к комнатной подавляется, зависимость  $\gamma(T)$  как было показано ранее за счет аморфизации структуры проявляет скачкообразное уменьшение [33]. Температура  $T_a$ , определяющая положение скачка является температурой ионно-индуцированного динамического отжига радиационных нарушений. Напомним, что длина пробега вторичных электронов  $\lambda$  в графитах не более чем несколько нм [110,238]. Так что, изменение  $\lambda$  может проявиться не только при аморфизации достаточно крупных поликристаллитов, но и при разупорядочении структур ближнего порядка (исходной структуры стеклоглерода).

С увеличением энергии ионов и, соответственно, уровня нарушений  $v$  увеличение выхода  $\gamma$  соответствует исходной структуре материала уже не при всех температурах облучения. Неизменность коэффициента  $\gamma$  от температуры при  $T_a < T < 400$  °С и, следовательно, исходной структуры мишени наблюдается лишь при энергиях ионов 15 и 20 кэВ. Из рис. 4.7 видно, что при больших энергиях бомбардирующих ионов 25 и 30 кэВ, начиная с температуры  $T > 250$  °С наблюдается увеличение выхода  $\gamma$  с температурой. Если связать это увеличение коэффициента  $\gamma(T)$  с увеличением длины пробега вторичных электронов  $\lambda$ , можно предположить, что при достаточно больших температурах мишени и энергиях ионов и, соответственно, уровне радиационных нарушений, имеют место структурные изменения в поверхностных слоях стеклоглерода: Описанные закономерности влияния энергии ионов и температуры мишени на ее структуру были также изучены с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 3.19) и ДБЭО, результаты которых приведены в разделе 3.3. Отметим, что сравнение РЭМ-микрофотографий поверхности после облучения ионами  $Ag^+$  с энергией 30 кэВ показывают наличие трех видов ионно-индуцированного рельефа. После облучения при РТ наблюдаются ямки травления пятиугольной и шестиугольной формы, при температурах 140 - 250°С видна мелкосотовая структура, при повышенных температурах наблюдается морфология типичная для облученных поликристаллических графитов. Проведенные исследования структуры поверхности СУ-2500 при помощи дифракции быстрых электронов на отражение, также приведённые в разделе 3.3, показали следующее. После облучения при комнатной температуре, наблюдается гало, типичное для сильно разупорядоченных поверхностных слоев (аморфизация), при облучении вблизи  $T < 250$ °С наблюдаются размытые кольца, характерные также для необлученной

поверхности, при  $T > 250^\circ\text{C}$  наблюдается появление трех слегка размытых колец, типичных для поликристаллических графитов.

В исследуемом интервале энергий  $E$  ионов аргона зависимость среднего уровня радиационных нарушений  $\langle v \rangle$  аналогично поликристаллическим графитам после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  хорошо аппроксимируется линейной зависимостью по формуле (4.3), см. также рис. 4.2. Таким образом, можно сделать вывод, что при достаточном уровне радиационных нарушений ионное облучение может привести к разным структурным состояниям поверхностного слоя. Например, изменению исходной структуры до аморфной структуры при относительно низких температурах ( $T < T_a$ ) и к упорядочению или рекристаллизации при повышенных температурах. Это хорошо демонстрирует и позволяет сделать оценки пороговых значений процессов аморфизации и рекристаллизации влияние энергии бомбардирующих ионов  $E$  на температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$ . Интервал средних температур  $T_a < T_{MT} < 250^\circ\text{C}$  разделяет соответствующие ионно-индуцированные структурные изменения стеклоглерида. Энергетические зависимости отношений  $\gamma_{RT}/\gamma_{MT}$  и  $\gamma_{HT}/\gamma_{MT}$  позволяют проследить динамику модифицирования поверхности соответственно при комнатной температуре (RT) и при  $T = 350^\circ\text{C}$  (HT), и оценить уровни радиационных нарушений  $v$ , ответственные за аморфизацию при комнатной температуре и рекристаллизацию при HT [33], см. рис. 4.8.

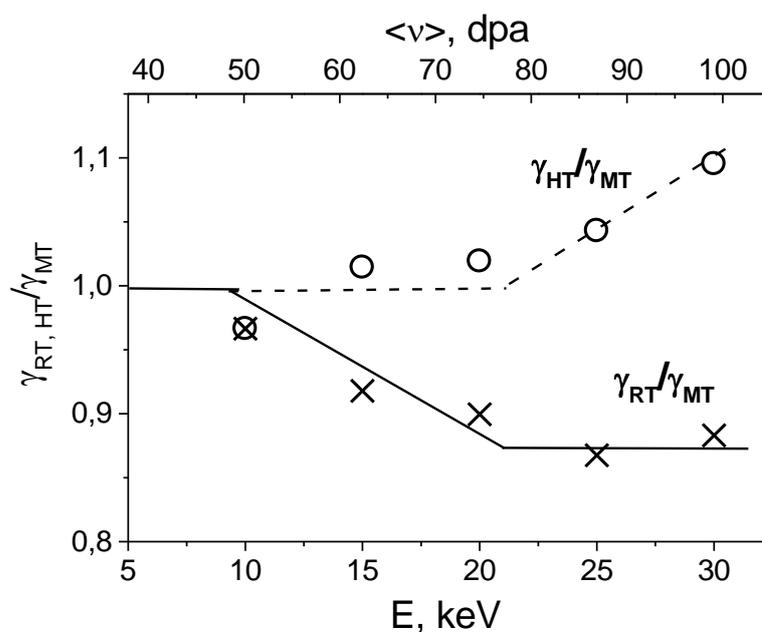


Рисунок 4.8. Экспериментальные зависимости отношения коэффициентов ионно-электронной эмиссии  $\gamma_{HT} / \gamma_{MT}$  и  $\gamma_{RT} / \gamma_{MT}$  от энергии ионов  $E$  и среднего уровня радиационных нарушений  $\langle v \rangle$  для стеклоглерида СУ-2500 [33].

Видно, что процесс аморфизации при комнатной температуре (RT) начинается с уровня радиационных нарушений  $\nu$  около 50 СНА, с ростом уровня  $\nu$  увеличивается доля аморфной фракции, которая достигает 100% при  $\nu \approx 75$  СНА. С этого же уровня  $\nu \approx 75$  СНА начинается процесс рекристаллизации или восстановление исходной структуры при  $T > 250$  °С. Данные структурные состояния поверхностных слоев стеклоглериода также исследовались с помощью КРС, результаты которых приводятся и обсуждаются ниже.

#### **4.3. Модифицирование наноглобулярной структуры стеклоглериода при термообработке и ионном облучении**

Исследования ионно-индуцированных изменений структуры стеклоглериодов, как уже отмечалось, обусловлены широким применением этих материалов в металлургии, химической промышленности, медицине, биологии и др. Увеличиваются исследования, связанные с его применением для утилизации отходов ядерных материалов [8] и создания автоэмиссионных катодов [30,240]. В частности, изготовление автоэмиссионных катодов на основе стеклоглериодов обусловлено интересом к структурированию поверхности с целью выявления возможностей образования углеродных наностенок или микроострий с помощью ионного облучения [30,172,230,240,241]. Так, исследования влияния высокодозного ионного облучения при температуре 250°С и наклонном падении ионов  $Ag^+$  с энергией 30 кэВ на полевую эмиссию стеклоглериода СУ-2000 в [30], приведённые выше в разделе 3.2 показали, что (как и для пиролитического графита УПВ-1Т) ионное облучение приводит к появлению низковольтной полевой эмиссии с пороговой напряженностью поля около 4 В/мкм.

В этой связи несомненный интерес представляют экспериментальные и теоретические исследования влияния динамического отжига радиационных нарушений на морфологию и структуру модифицированного слоя стеклоглериода при высоких флюенсах ионного облучения.

Как уже отмечалось, для углеродных материалов эффективным методом *in situ* мониторинга структурных и морфологических изменений облучаемой поверхности является измерение зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  от температуры  $T$  облучаемой мишени, см., например, [7]. Соответствующая температурная зависимость  $\gamma(T)$ , измеренная для СУ-2500 в интервале температур от 60 до 600°С [41], приведена на рис. 4.9. Видно, что она имеет сложный характер и содержит участки, как с монотонными изменениями  $\gamma$ , так и участки скачкообразного увеличения и уменьшения величины  $\gamma$ , [7,41].

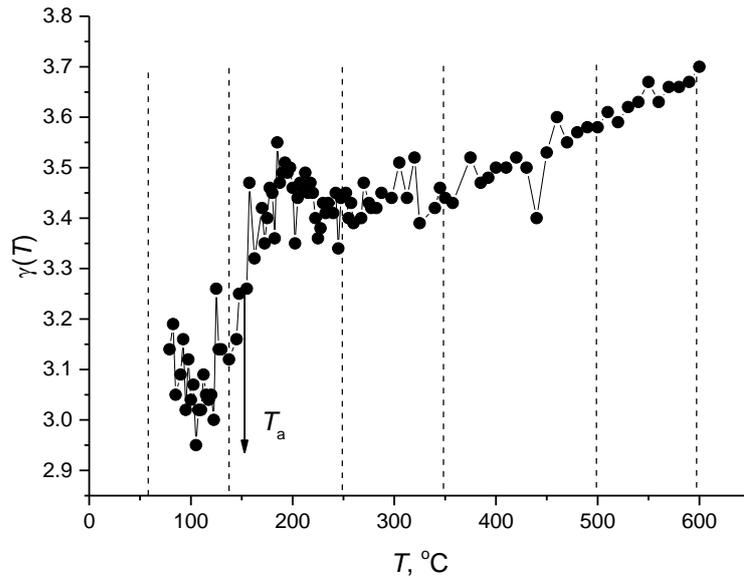


Рисунок 4.9. Температурная зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  при облучении стеклоглерида СУ-2500 ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 30 кэВ. Пунктиром отмечены температуры облучения для последующего исследования методами РЭМ и КРС.

Как говорилось в разделе 4.2, а также в работах [33,41] зависимость  $\gamma(T)$  отражает наличие трех температурных режимов облучения, приводящих к различным типам структуры и морфологии модифицированного слоя стеклоглерида СУ-2500. Скачкообразное увеличение  $\gamma$  при температуре динамического отжига радиационных нарушений  $T_a$ , присуще большинству графитоподобных материалов при переходе от разупорядоченной структуры при  $T < T_a$  к нано- или поликристаллической при  $T > T_a$  [7]. Для стеклоглерида СУ-2500 температура  $T_a \approx 150^\circ\text{C}$ . В интервале температур от  $T_a$  до  $T \approx 250^\circ\text{C}$  зависимость  $\gamma(T)$  проявляет локальный максимум и, затем, монотонный характер с медленным увеличением величины  $\gamma$  вплоть до  $600^\circ\text{C}$ . Исходя из такого поведения зависимости  $\gamma(T)$ , установление закономерностей ионно-лучевого модифицирования и сопоставление структуры и морфологии поверхности стеклоглерида проводили для отмеченных пунктиром на рис.4.9 фиксированных температур облучаемых мишеней, приходящихся на три интервала  $T < T_a$ ,  $T_a \leq T \leq 250^\circ\text{C}$  и  $250 < T \leq 600^\circ\text{C}$ .

Отметим, что три температурных режима облучения стеклоглерида, приводящих к различным структурам поверхностного слоя, с практически такими же интервалами температур установлены для случая облучения стеклоглерида ионами  $\text{C}^+$  с энергией 50 кэВ в [242]. Результаты интерпретируются в рамках моделей динамического отжига и

радиационно-стимулированной диффузии. При комнатной температуре накопление радиационных нарушений приводит к аморфизации. При температуре  $T$  от 30 до 300°C подвижность междоузлий во время облучения приводит к динамическому отжигу, который предотвращает аморфизацию, в результате чего ионное облучение создает сильно разупорядоченный, но, по существу, графитоподобный углерод. При  $T > 300^\circ\text{C}$  становится достаточно высокой подвижность вакансий, так что большинство дефектов, индуцированных облучением, динамически отжигаются, и при  $T > 500^\circ\text{C}$  сохраняется исходная микроструктура стеклоглерода. Облучение «несобственными» ионами (ионы аргона, азота) при  $T < T_a$ , как уже отмечалось, также приводит к аморфизации [7, 33,41]. Что касается накопленных данных после облучения при  $T > T_a$ , то они допускают различную интерпретацию конечных структур, приведенную в разделах 3.3 и 4.2, см. также [33,41], включающих и выводы [242] для облучения «собственными» ионами углерода. Более определенные выводы по конечной структуре облученного ионами аргона слоя стеклоглерода позволяют сделать приводимые ниже сравнительные исследования методом комбинационного рассеяния света (КРС).

Ионно-лучевое модифицирование стеклоглерода в работе [242] ограничивалось ионными флюенсами  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Используемое в проведенных экспериментах по представляемой диссертационной работе ионное облучение стеклоглерода при высоких флюенсах, порядка единиц  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>, приводит к кардинальным изменениям морфологии поверхности, хорошо наблюдаемым с помощью растровой электронной микроскопии [7]. Типичные примеры РЭМ-изображений поверхности до и после высокодозного облучения стеклоглерода СУ-2500 ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 30 кэВ при выбранных выше температурах приведены на рис. 4.10. Исходная зернистая структура поверхности в виде округлых гладких бугорков с диаметром основания от 50 до 100 нм соответствует глобулярной, фуллереноподобной наноструктуре высокотемпературного стеклоглерода, см., например, [196,197,243]. Её термохимическое травление выявляет самоподобную глобулярно-пористую структуру [240].

После ионного облучения при температуре 60°C ( $T < T_a$ ), когда накопление радиационных нарушений приводит к аморфизации, формируются воронкообразные ямки травления с гладкими наклонными стенками, рис. 4.10б. Характерный поперечный размер ямок около 500 нм. Облучение в условиях динамического отжига радиационных нарушений при  $T \geq T_a$  приводит к сетчатой топографии из наностенок, объединенных узлами, рис. 4.10 в,г. Видно, что размеры ячеек структуры составляют около 150 и 300 нм после облучения при температуре 250 и 600 °C, соответственно.

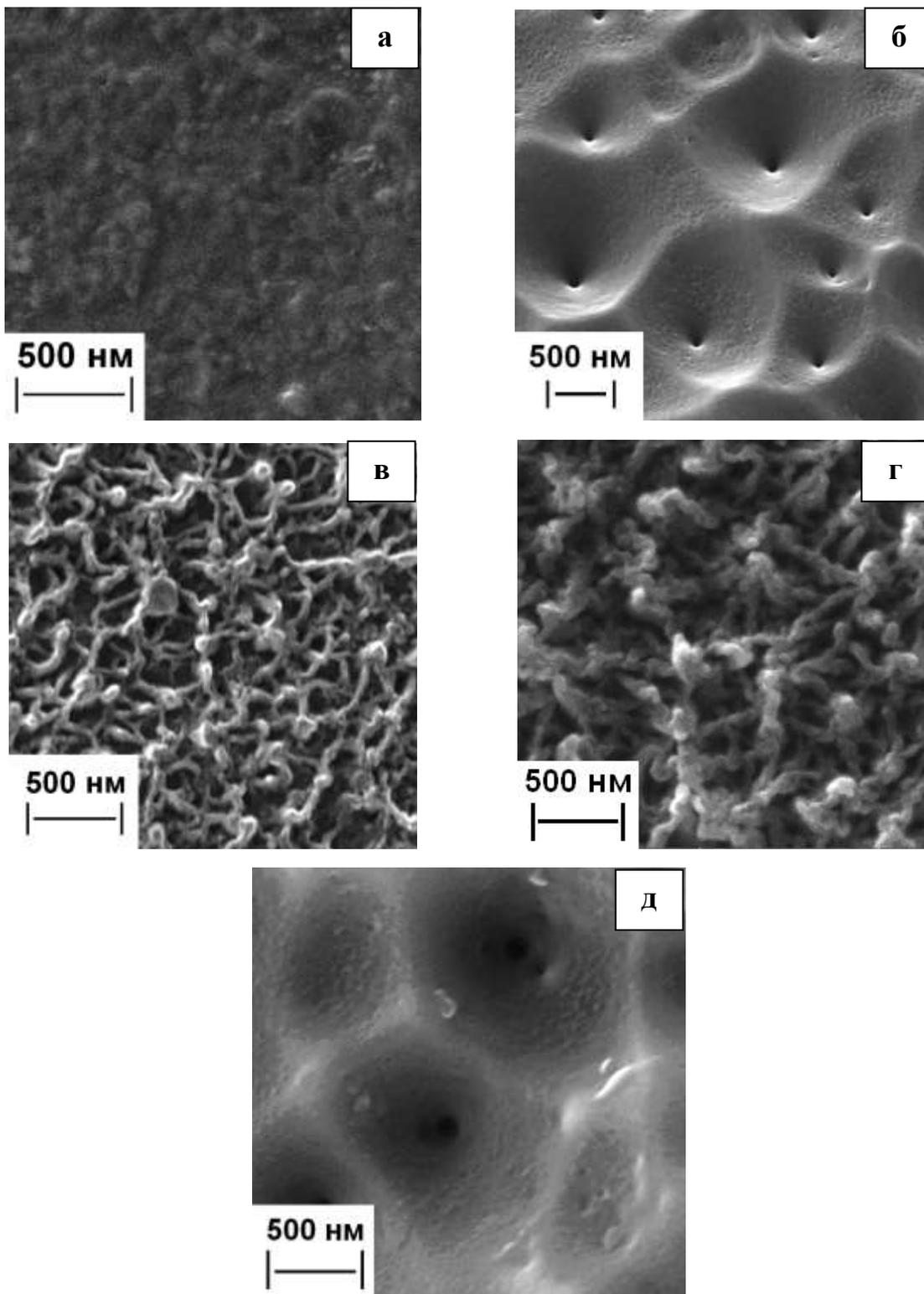


Рисунок 4.10. РЭМ-изображения поверхности SU-2500 до (а) и после ионного облучения при температуре 60°C (б) [33], 250°C (в), 600°C (г) и 60°C с последующим отжигом при 600°C (д) [51].

Из рис. 4.10 видно также, что воронкообразная морфология, образующаяся при ионном облучении при  $T = 60^\circ\text{C}$ , сохраняется после термического отжига в вакууме при  $T = 600^\circ\text{C}$  и кардинально отличается от наноячеистой морфологии, формирующейся при ионном облучении в условиях динамического отжига радиационных нарушений при  $T = 600^\circ\text{C}$ . Столь сильное влияние температуры облучаемого стеклоглерида на его эрозию может быть связано с рядом факторов, среди которых основными представляются физическое распыление и характерные для углеродных материалов радиационно-индуцированные размерные изменения [214]. Так, физическое распыление шероховатой поверхности может приводить к характерным ямкам травления [67,244]. Вместе с тем распыление ионами инертных газов определяется столкновительным физическим распылением и от температуры аморфного или слабо упорядоченного углерода практически не зависит в исследуемом интервале температур. Гравиметрические измерения коэффициента распыления стеклоглерида СУ-2000 ионами аргона с энергией 30 кэВ при комнатной и повышенной температурах в работе [245] это подтверждают. Таким образом, для объяснения, наблюдаемого в эксперименте, влияния температуры облучаемого стеклоглерида на эрозию его поверхности учета ионного распыления недостаточно. Характерным процессом радиационно-индуцированных размерных изменений для стеклоглерида является его усадка с соответствующим уплотнением поверхностного слоя при ионном облучении [214,242]. Можно предположить, что именно усадка отвечает за образование поры на дне ямок травления (рис. 4.10б) при ионном облучении при  $T < T_a$ , когда накопление радиационных нарушений приводит к аморфизации.

При облучении в условиях динамического отжига радиационных нарушений при  $T \geq T_a$  необходимо учесть анизотропию радиационных размерных изменений в графитах, а именно, фундаментальные процессы сжатия кристаллитов графита в базисной плоскости и расширение в направлении, перпендикулярном базису [5]. Это может привести к укрупнению толщины пачек графеновых слоев в структуре стеклоглерида, увеличению размеров глобул и пор внутри них. Физическое распыление обеспечивает при этом формирование стационарных профилей пор с отвесными стенками [67,244]. И, наконец, наличие при  $T \geq T_a$  двух температурных режимов ионно-лучевого модифицирования наноструктуры стеклоглерида может быть причиной различия морфологии после облучения при  $T_a \leq T \leq 250^\circ\text{C}$  (рис. 4.10в) и  $250 < T \leq 600^\circ\text{C}$  (рис. 4.10г).

Для определения структуры морфологических элементов облученной поверхности использовали метод КРС. Спектр КРС для необлученного стеклоглерида СУ-2500 приведен на рис. 4.11а вместе со спектрами стеклоглерида серии марок СУ-850, 1300 и 2000 с соответствующей конечной температурой термообработки 850, 1300 и 2000 $^\circ\text{C}$ .

Спектры содержат два основных пика комбинационного рассеяния первого порядка: *G*-пик (пик графита) при смещении  $\Delta k \approx 1590 \text{ см}^{-1}$  и *D*-пик, обусловленный дефектностью кристаллической структуры, при  $\Delta k \approx 1345 \text{ см}^{-1}$  [41,51,175,216,242,243]. Наблюдаются также обертоновые пики КРС в области смещений 2500 – 3500  $\text{см}^{-1}$ . Из рис. 4.11а видно, что температура термообработки оказывает сильное влияние на спектры КРС.

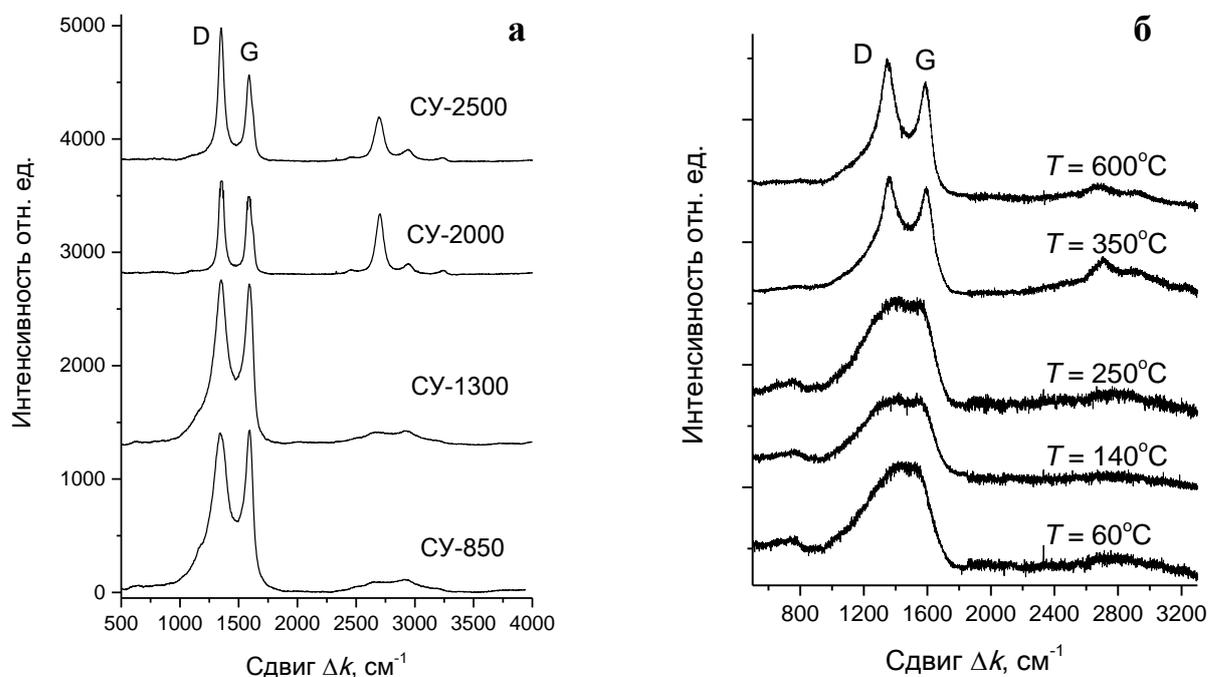


Рисунок 4.11. Спектры КРС для образцов стеклоглерода с разной температурой термообработки (а) и стеклоглерода СУ-2500 после облучения ионами аргона с энергией 30 кэВ при разной температуре облучения (б) ( $\times 2$  при  $\Delta k = 1800 - 3300 \text{ см}^{-1}$ ) [51].

Систематические исследования в [175,219] показали, что эволюция спектров КРС с температурой термообработки отражает структуру и свойства стеклоглеродов. В частности, увеличение интенсивности *D*-пика по отношению к интенсивности *G*-пика с температурой термообработки обусловлено ростом графеноподобных слоев в базисной плоскости. Слабо выраженные обертоновые пики малой интенсивности характерны для низкотемпературных стеклоглеродов с температурой термообработки  $< 1300^\circ\text{C}$ . У высокотемпературных стеклоглеродов в спектрах КРС наблюдается интенсивный обертоновый *2D* пик. Зависимость его интенсивности от температуры термообработки, согласно [175], показывает максимум при  $2000^\circ\text{C}$ , обусловленный увеличением числа графеновых слоев в наностенках фуллереноподобной структуры стеклоглерода. Отметим, что аналогичная многослойная графеновая структура характеризует углеродные

наностенки, получаемые методами плазмохимического осаждения [172]. Сравнение показывает, что спектры КРС для таких наностенок, см., например, [246], оказываются практически такими же, как и спектры КРС для высокотемпературных стеклоуглеродов.

Спектры КРС для стеклоуглерода СУ-2500 после облучения ионами аргона энергии 30 кэВ при разной температуре приведены на рис. 4.11б. Их эволюция с увеличением температуры облучаемой поверхности отражает три температурных режима облучения с интервалами, выделенными выше по температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии на рис.4.9:  $T < 150^{\circ}\text{C}$ ,  $150 \leq T \leq 250^{\circ}\text{C}$  и  $250 < T_a < T \leq 600^{\circ}\text{C}$ .

Модифицированный слой облученного при комнатной температуре стеклоуглерода проявляется в спектрах КРС в виде широкой полосы в области смещений  $1000 - 1700 \text{ см}^{-1}$  и соответствует аморфному углероду. Это состояние поверхностного слоя является термически нестабильным. Отжиг приводит к его графитизации, разделению аморфной полосы в спектрах КРС на *D* и *G* пики и доминированию *G* пика с увеличением температуры отжига, см. рис. 4.12.

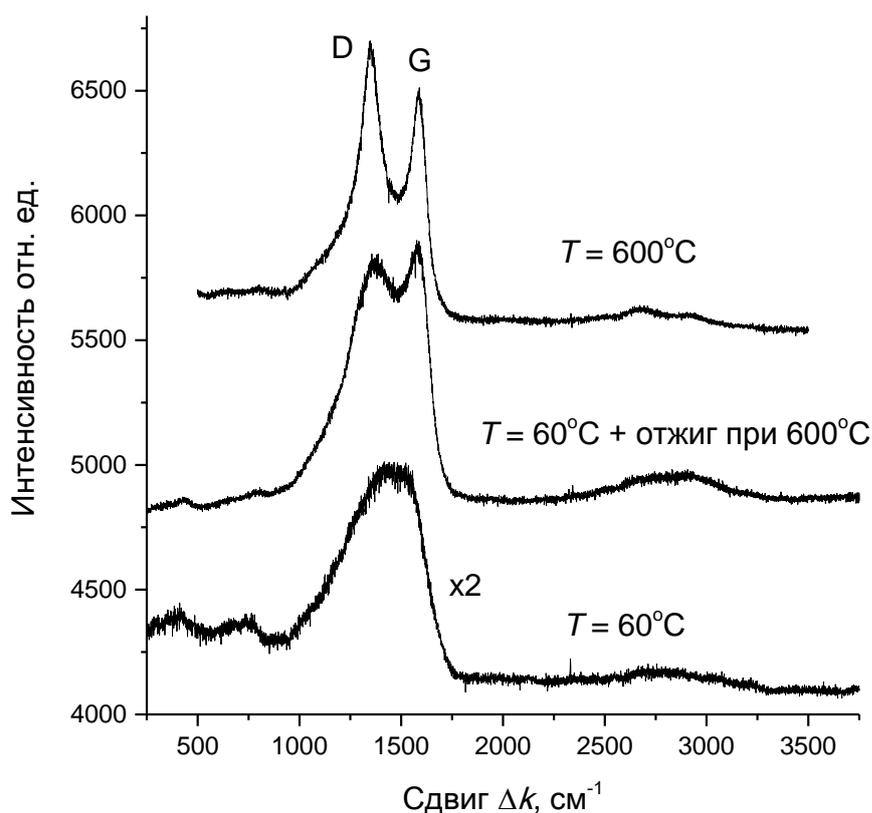


Рисунок 4.12. Спектры КРС для образцов стеклоуглерода СУ-2500 после облучения ионами аргона энергии 30 кэВ при разной температуре облучения и отжиге [51].

При температуре облученного стеклоуглерода  $T \geq 150^\circ\text{C}$  в спектрах КРС наблюдаются характерные для графитоподобных материалов  $D$  и  $G$  пики. В интервале  $150 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$  это проявляется в виде неглубокой лунки разделяющей широкие  $D$  и  $G$  пики приблизительно одинаковой высоты. Такая картина в спектрах КРС является характерной для графитов со значительным уровнем радиационных нарушений [218]. Можно предположить, что такое состояние модифицированного слоя, также, как и аморфное состояние после облучения при комнатной температуре, не является термостабильным и его отжиг будет приводить к последующей графитизации [51].

И, наконец, в интервале  $250 < T \leq 600^\circ\text{C}$  температура облучаемого стеклоуглерода становится достаточной для динамического отжига вносимых ионным облучением радиационных нарушений, ср. [242]. Спектры КРС при таких температурах становятся близкими по форме и положению пиков к спектрам КРС для необлученного стеклоуглерода (рис. 4.11а) с более высокой интенсивностью пика  $D$ , по сравнению с пиком  $G$ . Различие термического и динамического отжига при одной и той же конечной температуре наглядно демонстрирует сравнение спектров КРС для облученного стеклоуглерода после термического отжига при температуре  $600^\circ\text{C}$  с доминированием пика  $G$  и после облучения в режиме динамического отжига с доминированием пика  $D$ , см. рис. 4.12. Соответственно термический отжиг приводит к графитизации поверхностного слоя, тогда как облучение при динамическом отжиге структура стеклоуглерода сохраняется.

Анализ полученных данных показывает практически полную идентичность эволюции спектров КРС с температурой облучаемого стеклоуглерода для ионов аргона в настоящей работе и ионов углерода в работе [242]. Такое сходство процессов динамического отжига структуры материала при облучении разными ионами не является удивительным и характерно, например, для полупроводников Si, Ge [141,143 138,141]. Вместе с тем, сходство динамического отжига углеродных материалов для разных ионов наблюдается не всегда. Исследования облучения алмаза ионами углерода, азота, неона и аргона с энергией 10 – 30 кэВ показали, что динамический отжиг радиационных нарушений наблюдается только при облучении «собственными» ионами углерода, для других ионов происходит ионно-индуцированная графитизация [247]. Поэтому обобщение в [242] известной модели аморфизации кремния [248] представляется обоснованным для стеклоуглерода и проблематичным для алмаза.

Из рис. 4.11б видно, что спектры КРС для стеклоуглерода, облученного в режиме динамического отжига при температурах  $T = 350$  и  $600^\circ\text{C}$  отличаются по соотношениям высот  $D$  и  $G$  пиков, а также по форме обертоновых пиков в высокочастотной области

2600-3300  $\text{см}^{-1}$ . Согласно исследованиям воздействия конечной температуры термообработки на структуру и свойства стеклоглерида [175,219], такие различия в спектрах КРС отражают, соответственно, различия в структуре и свойствах ионно-модифицированного слоя стеклоглерида при различных температурах динамического отжига. Сравнивая спектры КРС для облученного стеклоглерида СУ-2500 и стеклоглерида, полученных при различных температурах термообработки, можно видеть соответствия в изменениях спектров после облучения при  $T \geq 350^\circ\text{C}$  и для стеклоглерида с различной температурой термообработки. А именно, с возрастанием как температуры облучения, так и температуры термообработки увеличивается интенсивность  $D$  пика относительно  $G$  пика, а пики обертонов в высокочастотной области 2600-3300  $\text{см}^{-1}$  достигают максимума интенсивности (СУ-2000) и, с последующим увеличением температуры термообработки, их интенсивность уменьшается (СУ-2500) [51]. Такое соответствие позволяет предположить, что при увеличении температуры динамического отжига при ионном облучении микроструктура модифицированного слоя испытывает качественно такие же изменения, как при увеличении конечной температуры термообработки. Так, например, если микроструктуру модифицированного слоя при температуре динамического отжига  $T = 600^\circ\text{C}$  принять близкой к микроструктуре исходного стеклоглерида СУ-2500, то при  $T = 350^\circ\text{C}$  она близка к структуре стеклоглерида, получаемого при более низких температурах (СУ-2000). Учитывая высокую термостойкость этих материалов, следует ожидать, что получаемая высокодозным ионным облучением наностеночная структура и морфология будет иметь такую же высокую термостойкость [51].

Найденные закономерности изменения морфологии и структуры поверхности стеклоглерида при высокодозном ионном облучении необходимо учитывать при анализе потенциальных возможностей ионно-модифицированной поверхности для применения, например, в качестве автоэлектронных эмиттеров, электродов суперконденсаторов и наноразмерных электронных устройств [30,172,241]. Полученные данные могут быть также полезными при использовании стеклоглерида в качестве модели матрицы углерод-углеродных композитов для исследования ее поведения в радиационных полях различной природы [214].

## Выводы по Главе 4

Проведены измерения температурных и энергетических зависимостей коэффициента ионно-электронной эмиссии для поликристаллических графитов МПГ-8 и РОСО-AXF-5Q и стеклоглерода при высоких флюенсах облучения ионами инертных газов и азота.

Теоретически и экспериментально обоснована методика определения порогового уровня радиационных нарушений, приводящих к аморфизации углеродных материалов, которая позволяет оценивать радиационную стойкость углеродных материалов путем анализа данных высокодозного облучения ионами с энергией порядка десятков кэВ. Проведена апробация методики и сделаны оценки критического уровня радиационных повреждений, ответственного за аморфизацию графитов. Найдено, что значение критического уровня радиационных повреждений составляет  $\langle v_a \rangle \approx 60$  СНА для поликристаллических графитов и совпадает для разных сортов ионов инертного газа. Полученные значения критического уровня с учетом различий по эффективности разупорядочения различными атомными частицами сопоставимы с критическими уровнями радиационных повреждений, приводящими к деструкции РОСО-AXF-5Q нейтронным облучением.

При облучении графита МПГ-8 ионами азота соответствующий критический уровень аморфизации  $\langle v_a \rangle \approx 40$  СНА (в предположении диссоциации молекул). Меньшая устойчивость графита при облучении азотом вероятно связана с одной стороны с созданием химических связей C-N, препятствующих диффузионным процессам при отжиге дефектов, а с другой стороны можно предположить влияние молекулярного эффекта на нелинейное накопление радиационных дефектов, поскольку выход электронов на один атом азота является меньшим в случае молекулы.

Сделаны оценки пороговых значений процессов аморфизации и рекристаллизации стеклоглерода СУ-2500 при высокодозном облучении ионами аргона с энергией 30 кэВ. Показано, что при достаточном уровне радиационных нарушений ионное облучение может привести к разным структурным состояниям поверхностного слоя рентгеноаморфных стеклоглеродов. Например, изменению исходной наноглубулярной структуры до аморфной при относительно низких температурах ( $T < T_a$ ) и к упорядочению или рекристаллизации поверхностного слоя при повышенных температурах. Найдено, что процесс аморфизации начинается с уровня радиационных нарушений  $v$  около 50 СНА, с ростом уровня  $v$  увеличивается доля аморфной фракции, которая достигает 100% при  $v \approx 75$  СНА. С этого же уровня  $v \approx 75$  СНА начинается процесс рекристаллизации или восстановления исходной структуры при  $T > 250$  °С.

Экспериментально изучено модифицирование морфологии и структуры стеклоглерода СУ-2500 при высокодозном облучении ионами аргона с энергией 30 кэВ при температуре мишени от комнатной до 600 °С и стеклоглеродов с конечной температурой обработки 850, 1300, 2000 и 2500 °С. Установлены три температурных режима высокодозного облучения проявляющиеся в температурной зависимости ионно-электронной эмиссии, в существенных различиях РЭМ-изображений и спектрах КРС облученной поверхности.

Найдено, что ионное облучение в условиях динамического отжига радиационных нарушений при повышенных температурах  $\geq 150^\circ\text{C}$  приводит к сетчатой топографии из наностенок, объединенных узлами. Размеры ячеек структуры составляют около 150 и 300 нм после облучения при температуре 250 и 600 °С, соответственно.

Найдено также, что эволюция спектров КРС с температурой облучаемого стеклоглерода отражает аморфное состояние поверхностного слоя при  $T < 150^\circ\text{C}$ , нанокристаллическое или радиационно-нарушенное графитоподобное состояние при  $150 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$  и структуру стеклоглерода при  $250 < T \leq 600^\circ\text{C}$ . В последнем случае при увеличении температуры динамического отжига микроструктура модифицированного слоя испытывает качественно такие же изменения, какие она испытывает при увеличении температуры термообработки стеклоглерода.

Предполагается, что получаемая высокодозным ионным облучением наностеночная структура и морфология будет такой же термостойкой, как у высокотемпературных стеклоглеродов.

## Глава 5. Высокодозные ионно-индуцированные процессы для углеродных композиционных материалов

Настоящая глава посвящена исследованиям закономерностей ионно-индуцированных структурных изменений углерод-углеродных композиционных материалов при высоких флюенсах ионного облучения с энергией порядка десятков кэВ, включающих, исследования эмиссионных процессов, структуры и морфологии поверхностного слоя материалов, и формирования ионно-индуцированной гофрированной структуры углеродных волокон углерод-углеродных композитов.

### 5.1. Объекты исследования

Исследование радиационной стойкости углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) представляет несомненный интерес в связи с их использованием в качестве материалов элементов конструкций термоядерных и радиохимических устройств, аэрокосмических аппаратов [4,6,249]. В качестве мишеней использовали образцы УУКМ: однонаправленного (1D) композиционного материала КУП-ВМ (производство НИИГрафит) с продольным и поперечным срезом (армирующие волокна соответственно параллельны и перпендикулярны поверхности), и четырех-армированного композита (4D) Десна 4 на основе волокна УКН-5000, в котором трехмерный ортогональный каркас дополнительно связан по одной из диагоналей. Для сравнения использовали также образцы изотропного поликристаллического графита марки РОСО-AXF-5Q (производство США) и поликристаллического графита МПГ-8. Толщина мишеней составляла 3 мм, ширина 15 мм, длина образцов РОСО и КУП-ВМ с продольным срезом – 30 и 42 мм, а КУП-ВМ с поперечным срезом – 8 мм. Подготовка образцов к облучению состояла в ультразвуковой очистке, промывке в этаноле и вакуумном отжиге при температуре ~ 300°C.

Основным элементом углерод-углеродных композиционных материалов являются углеродные волокна. Композит КУП-ВМ армирован углеродным волокном ВМН-4 на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна с матрицей из бакелитового лака, фенольной смолы и пироуглерода. Температура высокотемпературной обработки материала составляла 2800°C, плотность 1.4 г/см<sup>3</sup>. Углеродное волокно на основе ПАН представляет собой несовершенное ядро с турбостратной структурой и высокосовершенную текстурированную оболочку. Последняя образована слоями графита, ориентированными базисными плоскостями по поверхности волокна, так что кристаллографическая ось *c* направлена по радиусу.

## 5.2. Физико-химические закономерности ионно-индуцированных изменений структуры и морфологии углерод-углеродных композиционных материалов

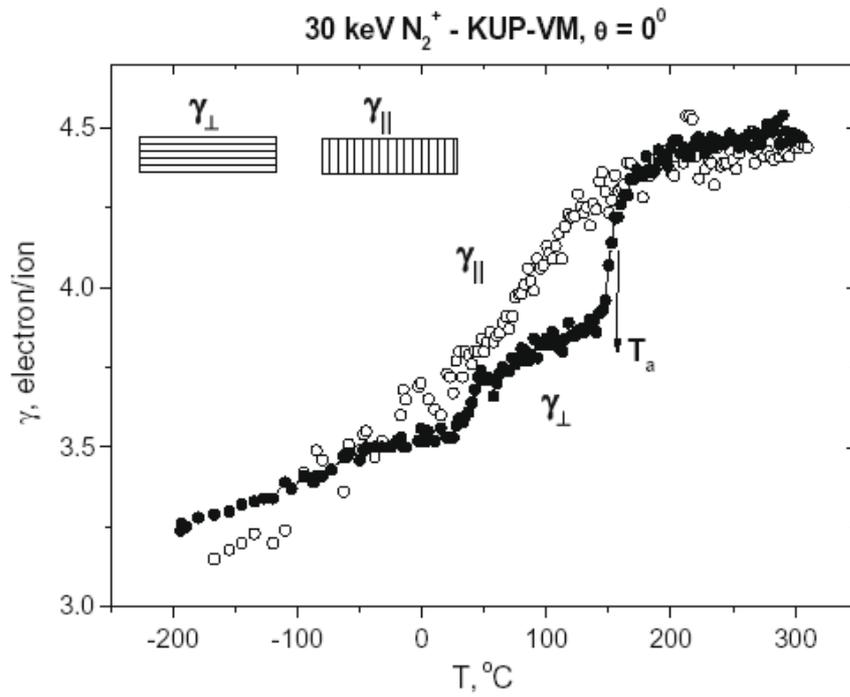
Данные по влиянию облучения на структуру и свойства волокон, содержащиеся в ряде публикаций, свидетельствуют о значительной радиационно-индуцированной модификации морфологии волокон [250-253]. Так, в работах [251-253] при импульсном и непрерывном облучении волокна ВМН-4 ионами  $C^+$  с энергий 30 и 40 кэВ с дозами  $10^{17}$  –  $10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> найдены изменения морфологии в направлении, параллельном оси волокон, а при облучении импульсными пучками однозарядных ионов азота ( $N^+$ ) энергии 30 кэВ с дозами до  $10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> – в направлении, перпендикулярном оси волокна, с формированием дисковой структуры волокна. Данные о влиянии ионного облучения на морфологию однонаправленного (1D) композита КУП-ВМ на основе ПАН волокна, обладающего наибольшей анизотропией среди УУКМ, содержатся в работах [6,13,254]. В частности, исследования композита КУП-ВМ при высоких флюенсах облучения ионами  $N_2^+$  энергии 30 кэВ показали, что происходит потеря анизотропии структуры поверхностного слоя композита: аморфизация при комнатной температуре и рекристаллизация при температуре, большей температуры  $T_a$  динамического отжига радиационных нарушений, определяемой по скачку коэффициента ионно-электронной эмиссии [13,254]. При  $T < T_a$  облучение приводит к растравливанию волокон, появлению продольных впадин и выступов, заострению кромок оборванных волокон. При температурах, превышающих температуру  $T_a$ , характерной становится уплощенная гофрированная структура с ребрами гофров, перпендикулярными оси волокна.

### 5.2.1 Структура поверхностного слоя

Анализ кристаллического состояния поверхностного слоя облучаемых материалов производился с использованием измерений температурных зависимостей коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  (рис.5.1, 5.2) и с помощью дифракции быстрых электронов на отражение (рис. 5.3). Как уже отмечалось, при высокодозном облучении ионами азота поликристаллических графитов, пирографита и стеклоуглеродов наблюдается скачок выхода электронов при температуре отжига радиационных нарушений  $T_a$  при переходе от разупорядоченной структуры поверхностного слоя при комнатной и более низких температурах облучения к более упорядоченной при  $T > T_a$  [110]. В [254] было установлено, что температура  $T_a$  динамического отжига радиационных нарушений в углерод-углеродных материалах также определяется по скачку выхода электронов в температурной зависимости  $\gamma(T)$ . Результаты измерений зависимостей коэффициента

ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  от температуры при непрерывном облучении с интегральным флюенсом  $> 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> образцов КУП-ВМ представлены на рис.5.1а [254].

**а**



**б**

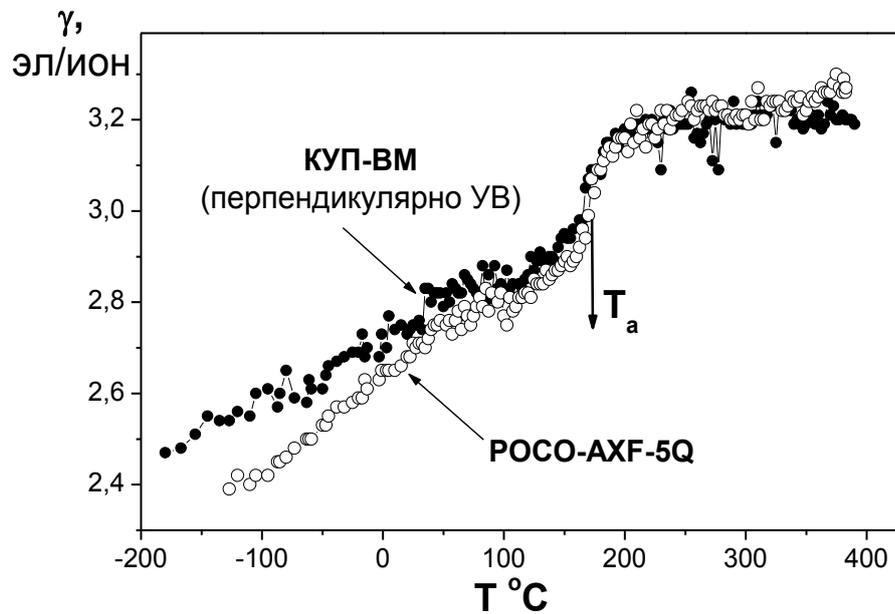


Рисунок 5.1. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  композита КУП-ВМ при нормальном падении на мишень ионов  $N_2^+$  [13] (а) и  $Ar^+$  [14] (б) энергии 30 кэВ.

Видно, что для обоих срезов композита КУП-ВМ  $\gamma_{\perp}(T)$  и  $\gamma_{\parallel}(T)$  близки друг другу ниже и выше температуры  $T_a$  ионно-индуцированного структурного перехода и являются возрастающими. Вблизи температуры  $T_a \approx 150^{\circ}\text{C}$  наблюдаются резкие изменения величины  $\gamma$ , двухступенчатая структура  $\gamma_{\parallel}(T)$  менее выражена, чем  $\gamma_{\perp}(T)$ . Отметим, что общий ступенчатый характер температурных зависимостей  $\gamma(T)$  остается, несмотря на различия в развивающейся топографии поверхности, которые будут рассмотрены ниже. Таким образом, как и для других углеродных материалов, в поверхностном слое КУП-ВМ при температуре  $T_a$  происходят существенные ионно-индуцированные изменения структуры [254].

Мониторинг температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  [14], как и в случае облучения ионами  $\text{N}_2^+$ , показывает наличие скачка выхода электронов при  $T_a \approx 170^{\circ}\text{C}$ , см. рис.5.1б. Для сравнения проведены измерения  $\gamma$  для поликристаллического графита марки РОСО-АХF-5Q. Видно, что в исследованном диапазоне температур, как абсолютные значения  $\gamma$ , так и значения  $T_a$  для КУП-ВМ близки к соответствующим значениям для РОСО-АХF-5Q [13,14,254].

Результаты исследования ионно-электронной эмиссии композиционного материала Десна 4 наряду с данными для композита КУП-ВМ и поликристаллического графита МПГ-8 приведено на рис. 5.2.

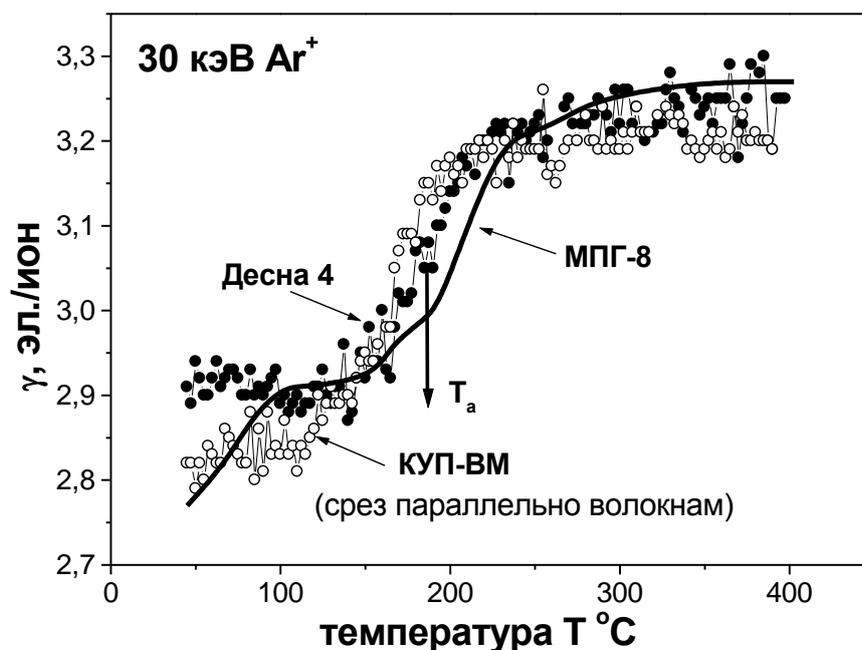


Рисунок 5.2. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  углеродных материалов при нормальном падении ионов  $\text{Ar}^+$  [56].

Видно, что температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  при облучении перпендикулярно поверхности ионами  $Ag^+$  композита Десна 4, как и в случае облучения образцов КУП-ВМ, вырезанных параллельно волокнам, показывают наличие скачка выхода электронов при  $T_a \approx 170^\circ C$ . Отметим, что в случае композита Десна 4 из-за его специфической архитектуры, в отличие от КУП-ВМ, облучению одновременно подвергаются как волокна, лежащие на поверхности, так и торцы волокон. Сравнение с данными для изотропного графита МПГ-8 показывает лишь небольшую разницу в значении  $T_a$  [14].

На рис.5.3. приведены результаты анализа структуры образцов КУП-ВМ с помощью дифракции быстрых электронов на отражение.

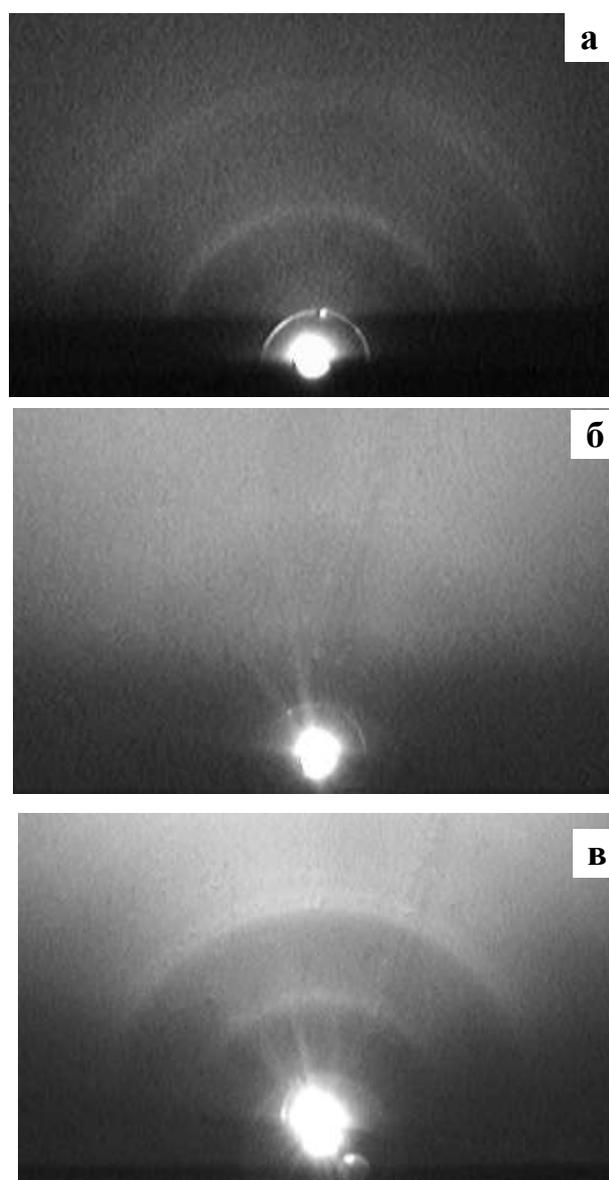


Рисунок 5.3. Электронограммы для КУП-ВМ [14]: (а) – до облучения (направление пучка электронов перпендикулярно углеродным волокнам); (б) и (в) – после облучения ионами  $Ag^+$  энергии 30 кэВ при комнатной температуре и при  $T = 350^\circ C$ .  $\varphi t \approx 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>.

Электроннограммы необлученных образцов КУП-ВМ показывают, что наблюдаемая система дифракционных колец является характерной для решетки графита, см. рис. 5.3а. При облучении ионами азота анализ электроннограмм показал, что для обоих типов мишеней (с продольным и поперечным срезом) ионное облучение приводит к потере анизотропии структуры поверхностного слоя, а именно либо к его аморфизации при комнатной температуре ( $T < T_a$ ), либо к изотропной рекристаллизации при повышенных ( $T > T_a$ ) температурах облучаемой мишени [14]. Облучение КУП-ВМ ионами  $Ag^+$  (как и ионами  $N_2^+$ ) при  $T < T_a$  приводит к разупорядочению структуры, дифракционная картина представляет собой аморфное гало. На рис. 5.3б в качестве примера приведены результаты, соответствующие облучению при комнатной температуре. Картины дифракции для образцов, облученных при температурах выше скачка на зависимости  $\gamma(T)$ , представляют собой систему слегка размытых колец, характерных для поликристаллических графитов (рис. 5.3в).

### **5.2.2. Морфология поверхности композитов КУП-ВМ и Десна 4 после высокодозного облучения**

Температурные интервалы исследования эрозии поверхности КУП-ВМ, вызываемой процессом облучения, также как и кристаллической структуры, были выбраны, на основе измерения температурных зависимостей коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$ .

Электронно-микроскопические исследования поверхности до и после облучения показали, что характер изменения морфологии КУП-ВМ сильно зависит от температуры облучения и ориентации мишени. На микрофотографиях поверхности мишеней до облучения с продольным (рис.5.4а) и поперечным срезом (рис.5.4б) хорошо видны армирующие материал углеродные волокна. Облучение продольного среза материала при комнатной температуре приводит к растравливанию волокон (рис.5.4г), которое можно связать с разной скоростью эрозии компонентов углеродного волокна из-за существенно различия атомной плотности ядра и высокоориентированной оболочки углеродного волокна. Облучение при повышенных  $T > T_a$  температурах, когда поверхностный слой композита характеризуется трехмерным упорядочением углерода, приводит к гофрированной морфологии с ребрами гофров, перпендикулярными оси волокна. На увеличенном изображении (вставка на рис.5.4д) видна правильная призматическая форма гофров, с наклоном граней  $\sim 42^\circ$ , согласно данным ЛГФ [21,254]. Отметим, что близкие к описанным морфологические изменения наблюдали в работах [251-253] при ионном облучении высокомодульного углеродного волокна ВМН-4.

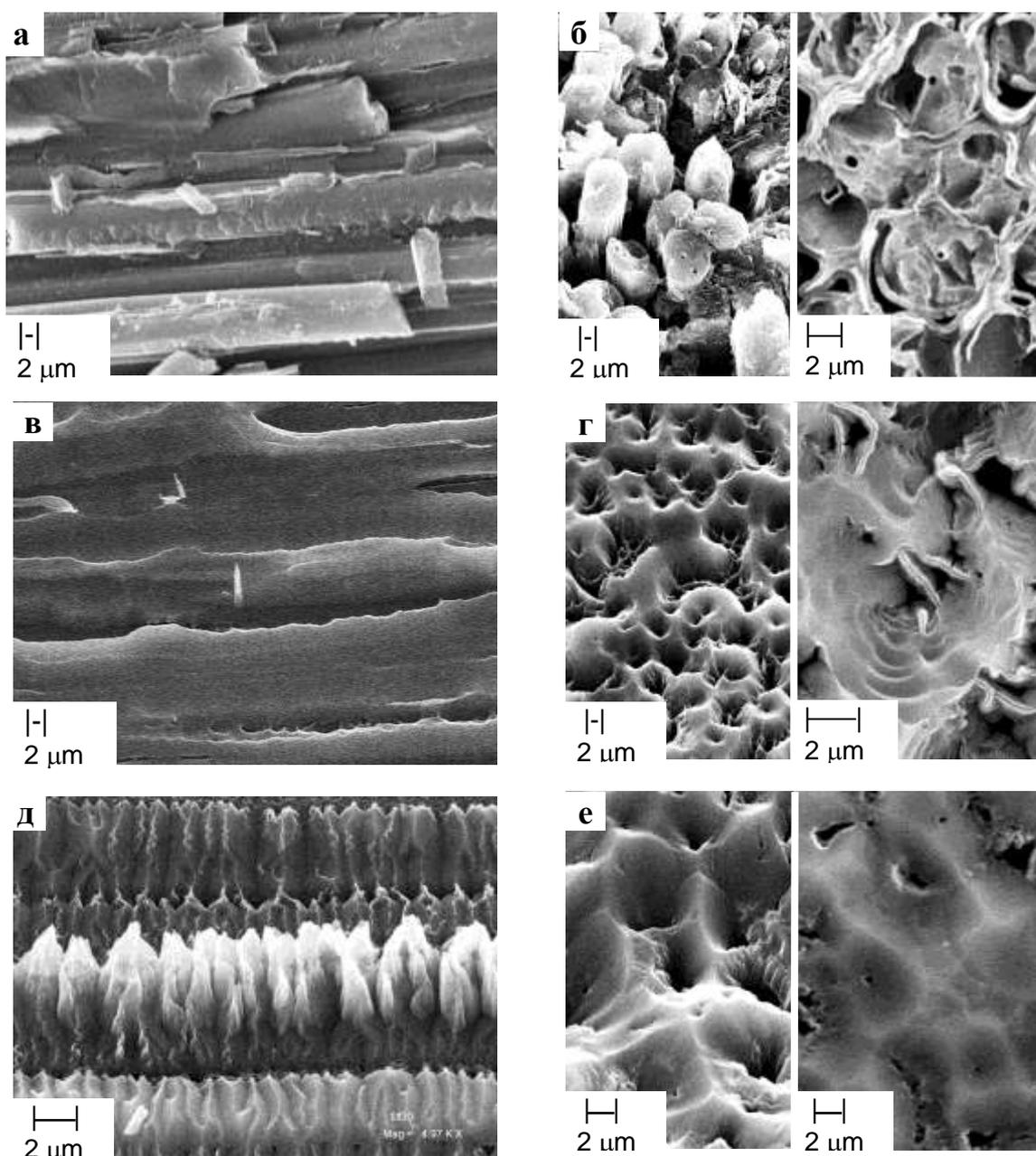


Рисунок 5.4. Микрофотографии поверхности КУП-ВМ до (а,б) и после облучения ионами  $N_2^+$  с энергией 30 кэВ при RT (в,г) and 330°C (д,е) [13].

Ионное облучение поперечного среза КУП-ВМ, когда направление ионов было параллельным оси волокон, также приводит к сильному изменению исходной морфологии поверхности, но с меньшим их различием при  $T < T_a$  и  $T > T_a$ , рис. 5.4(г,е). На поверхности образуются воронкообразные кратеры, обусловленные, по-видимому, ионно-лучевой эрозией торцов волокна.

На рис.5.5. приведены микрофотографии поверхности КУП-ВМ после облучения ионами  $Ar^+$  [14].

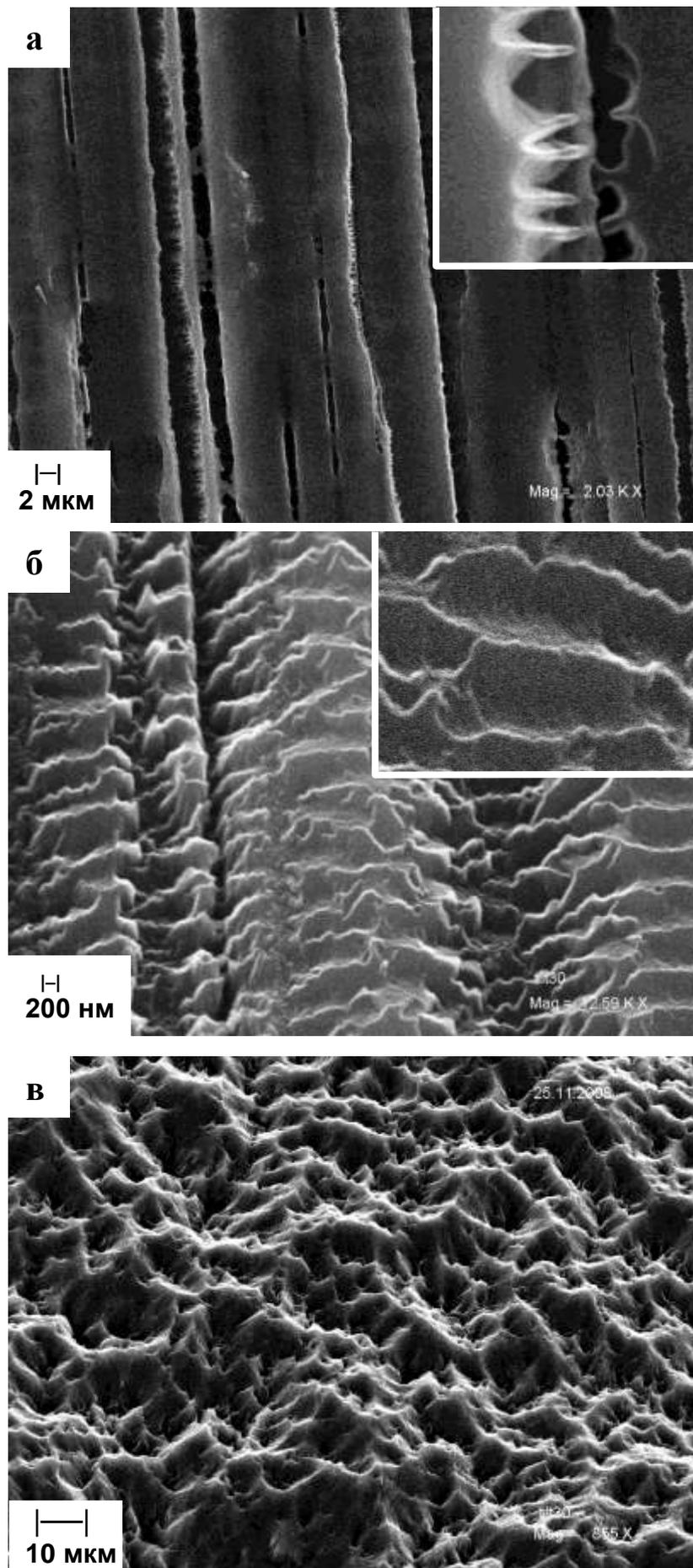


Рисунок 5.5. Микрофотографии поверхности КУП-ВМ после облучения ионами  $Ar^+$ .

Флюенс на приведенных на рис.5.5. микрофотографиях поверхности КУП-ВМ составлял  $\phi t \approx 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>: (а) – параллельный срез, комнатная температура облучения, на вставке увеличенное (x10) изображение; (б) – параллельный срез,  $T = 350^\circ\text{C}$ , наклон образца при съемке в РЭМ  $30^\circ$ , на вставке увеличенное (x2) изображение; (в) – перпендикулярный срез, комнатная температура облучения, наклон образца при съемке в РЭМ  $30^\circ$ . Исследования морфологии поверхностей КУП-ВМ, изменяющейся в результате облучения ионами аргона показали, что при относительно низких температурах ( $T < T_a$ ) исходно однонаправленная волокнистая морфология КУП-ВМ сохраняется. Однако наблюдается растравливание волокон с образованием продольных впадин и выступов [14], см. рис.5.5а. Также наблюдается и образование nanoострий на кромках оболочки волокон (отмеченное и при облучении молекулярными ионами азота [254]), которые могут быть предпосылками особенностей эрозии волокон, проявляющихся при повышенных температурах [14,254].

Действительно, волокнистая структура поверхностного слоя при  $T > T_a$  сильно изменяется, рис. 5.5б. Характерной, как и в случае облучения ионами  $\text{N}_2^+$ , становится гофрированная структура с ребрами гофров, перпендикулярными оси волокна. В отличие от облучения ионами  $\text{N}_2^+$  форма краев гофров более сложная. На увеличенном изображении видна призматическая форма гофров, угол наклона граней которых определяли при помощи лазерной гониофотометрии. Можно предположить, что формирующиеся в результате физического распыления в условиях динамического отжига радиационных нарушений ( $T > T_a$ ) регулярные призматические топографические элементы отражают высокосовершенную мозаичную структуру поверхностного слоя волокна. Типичный пример эродированной поверхности образцов КУП-ВМ с поперечным срезом приведен на рис. 5.5в. Торцы волокон трансформируются в кратеры при всех исследованных температурах [14].

Количественный анализ микрогеометрии поверхности КУП-ВМ проводили методом лазерной гониофотометрии. Распределение локальных углов наклона  $f(\beta)$  поверхности КУП-ВМ с продольным срезом проводили в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, нормальных к поверхности мишени, аналогично [254]. В плоскости, образованной нормалью к поверхности мишени и осью волокна, распределение локальных углов наклона  $f(\beta)$  до облучения представляет собой узкий пик, рис.5.6а. Облучение с флюенсом  $\phi t \sim 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> при температуре, близкой к комнатной, приводит к небольшому уширению распределения  $f(\beta)$ , ср. с соответствующими РЭМ-данными (рис.5.6а) [14].

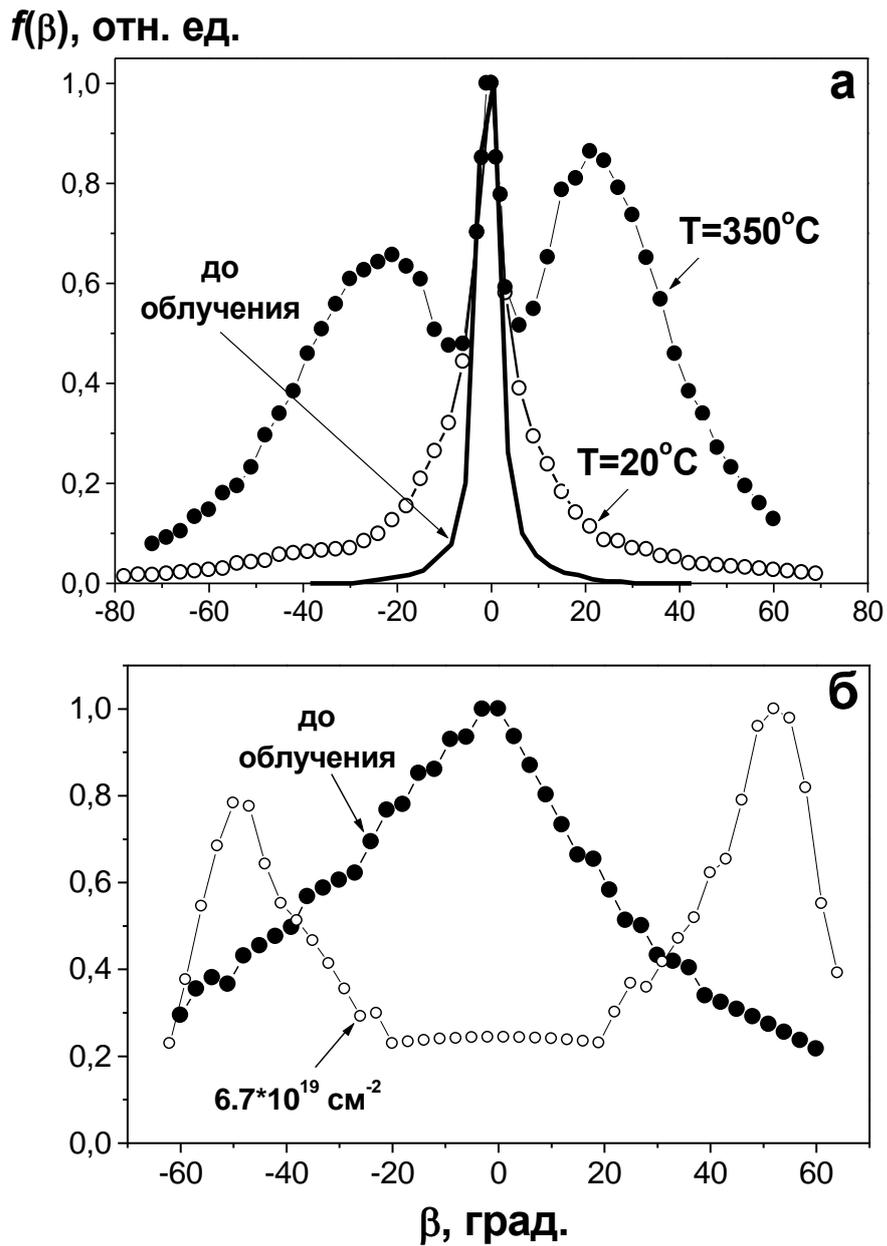


Рисунок 5.6. Распределения локальных углов наклона  $f(\beta)$  микрограней рельефа поверхности [14]: (а) – влияние температуры при облучения ионами  $\text{Ar}^+$  энергии 30 кэВ параллельного среза КУП-ВМ (ЛГФ-исследование параллельно углеродным волокнам), и (б) – после облучения перпендикулярного среза КУП-ВМ при комнатной температуре.  $\varphi t \approx 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>.

При температуре облучения  $T > T_a$  на поверхности углеродных волокон появляется гофрированная структура и распределения  $f(\beta)$  содержат симметричные боковые максимумы ( $\pm\beta \approx 23^\circ$ ), определяющие наклон боковых стенок призматических элементов (гофров). Распределение  $f(\beta)$  в плоскости, перпендикулярной направлению углеродных волокон, до облучения являлось широким куполообразным, с полушириной  $\sim 90^\circ$ .

Облучение приводит к сужению  $f(\beta)$ , их полуширина уменьшается до  $\sim 30^\circ$  после облучения при  $T < T_a$  и до  $\sim 50^\circ$  при  $T > T_a$  [14].

Исследование микрогеометрии поверхностного слоя КУП-ВМ с поперечным срезом показало, что широкое до облучения распределение локальных углов наклона микрограней рельефа  $f(\beta)$  трансформируется, как и при облучении молекулярными ионами азота, см., например, [13], в распределение с двумя симметричными максимумами при  $\pm\beta \approx 50^\circ$ , см. рис.5.6в.

Исследования морфологии ионно-индуцированных поверхностей образцов композита Десна 4 при облучении ионами  $Ar^+$  показало, что при  $T > T_a$  наблюдается аналогичная гофрированная структура, см. рис.5.7.

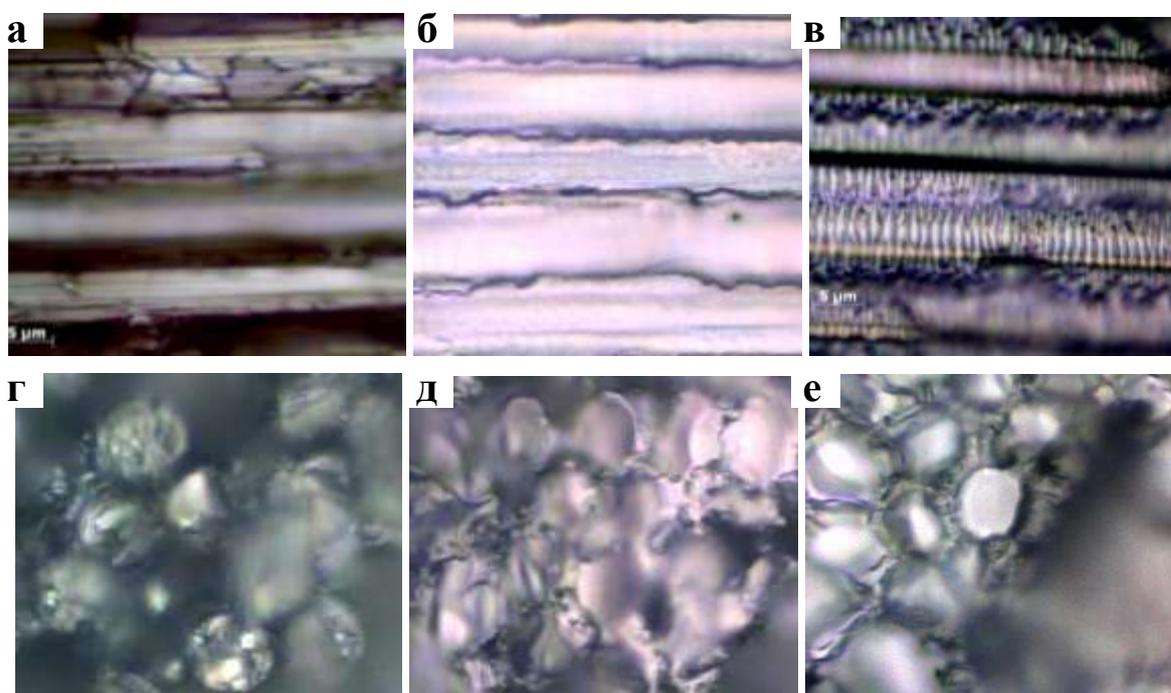


Рисунок 5.7. Фотографии поверхности композита Десна 4, полученные при помощи оптического микроскопа AxioStar plus, до (а,г) и после облучения ионами  $Ar^+$  при комнатной температуре (б,д) и  $T = 400^\circ C$  (в,е) [19].

Можно предположить, что формирующиеся в результате физического распыления в условиях динамического отжига радиационных нарушений ( $T > T_a$ ) регулярные призматические топографические элементы отражают высокосовершенную мозаичную структуру поверхностного слоя ПАН волокна, независимо от его марки. Торцы волокон на поверхности композита Десна 4 трансформируются в кратеры при всех исследованных температурах, аналогично картине, наблюдавшейся при облучении поперечного среза КУП-ВМ.

### 5.3. Высокодозное распыление углерод-углеродных композиционных материалов

Измерение коэффициентов распыления  $Y$  производили при температуре  $T \sim 50-70^\circ\text{C}$  и последовательном облучении образцов композита с общим флюенсом  $\sim 5 \cdot 10^{19}$  ион/ $\text{cm}^2$ , см., [14,19]. Для образцов КУП-ВМ с продольным срезом величина  $Y$  лежит в интервале от 2.2 до 3.2 ат./ион, см. рис. 5.8. Для образцов КУП-ВМ с поперечным срезом  $Y$  растет с флюенсом от 2.1 до 2.9 ат./ион. Значения  $Y$  для Десны 4 при  $\phi t > 3 \cdot 10^{19}$  ион/ $\text{cm}^2$  близки к значениям для КУП-ВМ. Сравнение с данными для других углеродных материалов показывает, что коэффициенты распыления композита КУП-ВМ являются близкими к соответствующим значениям  $Y$  для изотропных поликристаллических графитов и стеклоуглерода [77,245]. Отметим при этом, что измеренные при высоких флюенсах коэффициенты распыления в 2 раза превышают значения, которые дает моделирование распыления гладкой поверхности [77]. Расхождение с результатами моделирования связано с формированием ионно-индуцированного рельефа, см., например, [7].

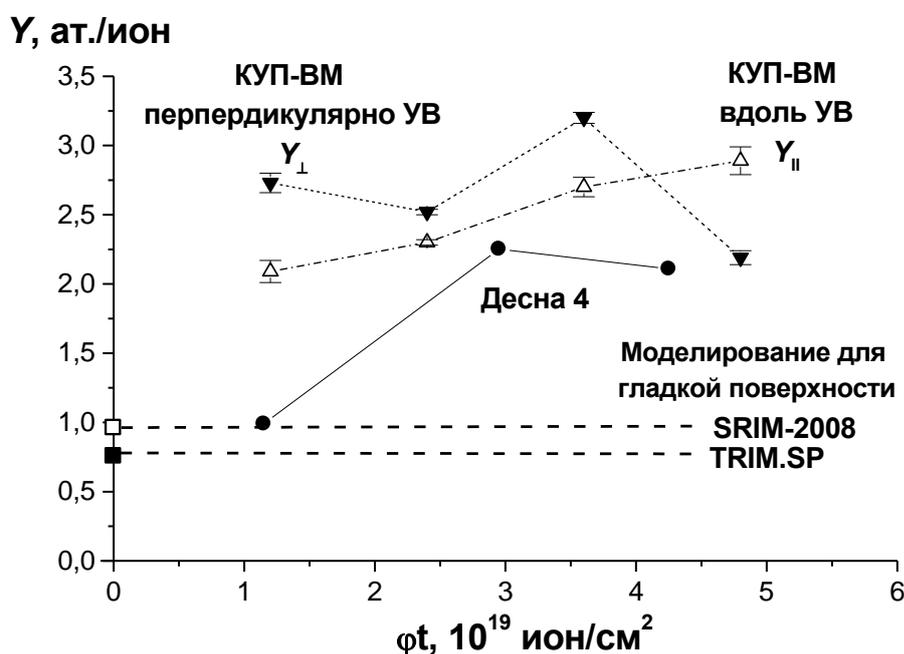


Рисунок 5.8. Зависимости коэффициента распыления  $Y$  композиционных углеродных материалов КУП-ВМ и Десна 4 от флюенса ионного облучения [56].

В связи с наличием высокосовершенной текстурированной оболочки углеродных волокон интересным представляется также сравнение распыления КУП-ВМ с распылением базисной плоскости высокорезориентированного пирографита УПВ-1Т, которое

показывает, что для КУП-ВМ значения  $Y$  в 1.5 раза превышают значения коэффициента распыления УПВ-1Т [11]. Результаты экспериментальных исследований зависимостей коэффициента распыления  $Y$  от угла падения ионов как для графитов, так и для композиционного материала КУП-ВМ приведены на рис.5.9. Видно, что экспериментальные исследования угловых зависимостей коэффициента распыления  $Y(\theta)$  как для поликристаллических графитов, так и для высокоориентированного пиролитического графита при  $T < T_a$  являются характерными для физического распыления неупорядоченных твердых тел [76].

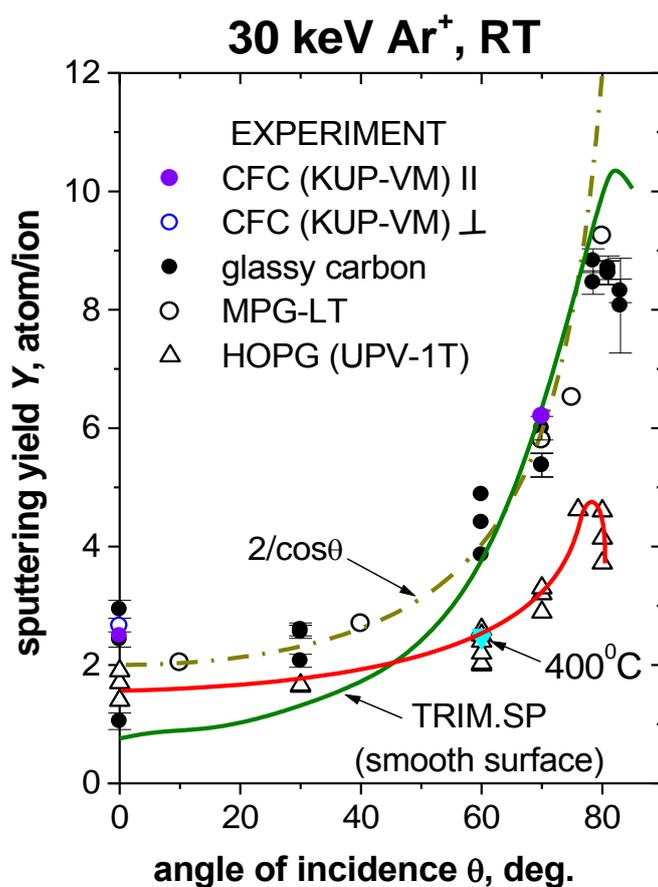


Рисунок 5.9. Угловые зависимости коэффициента распыления  $Y$  для композиционного материала КУП-ВМ с продольным и поперечным срезом, стеклоглерода СУ-2500, поликристаллического графита МПГ-ЛТ [77] и высокоориентированного графита УПВ-1Т [19]. Результаты моделирования по программе TRIM.SP взяты из [256].

А именно, по мере увеличения угла падения ионов коэффициент распыления увеличивается в соответствии с  $Y \sim (\cos \theta)^{-1}$  до  $\theta_{\max}$ , а затем уменьшается. Это подтверждается сравнением экспериментальных результатов с данными компьютерного

моделирования по программе TRIM.SP [79,256]. Видно также, что коэффициенты распыления для поликристаллических графитов при температурах выше температуры  $T_a$  не отличаются от значений  $Y$  при комнатной температуре ( $T < T_a$ ) в пределах погрешности измерения. Количественные различия в представленных зависимостях  $Y(\theta)$  в основном связаны с различиями в топографии, развивающейся при облучении, см. также [19,45]. Для композиционного материала КУП-ВМ значения коэффициентов распыления, измеренные для образцов, вырезанных как перпендикулярно, так и параллельно направлению волокон, практически равны и близки к данным для поликристаллических графитов.

#### 5.4. Ионно-индуцированная аморфизации оболочки волокна и оценки порога ее радиационного разупорядочения

Определение уровня первичных радиационных нарушений в поверхностном слое углерод-углеродных композиционных материалов при высоких флюенсах ионного облучения проводили с помощью разработанных в диссертации аналитических оценок и результатов *in situ* мониторинга ионно-электронной эмиссии.

Максимальное значение уровня радиационных повреждений  $v_0$ , на поверхности, когда  $x = 0$ , согласно формуле (2.22) в общем случае определяется как

$$v_0 = \frac{R_d}{\Delta x} \cdot \frac{5.26}{\alpha(M_2 / M_1)} \cdot \frac{E_c}{E_d} \cos^f \theta. \quad (5.1)$$

Отметим, что величина  $R_d$  (глубина дефектообразования), которая зависит от энергии бомбардирующих ионов, может быть оценена с помощью эмпирически найденной линейной аппроксимации, связывающей безразмерные пробег и энергию соотношением [257]:

$$\rho_d = 1.92\varepsilon, \quad (5.2)$$

с

$$\rho_d = \pi a^2 \Lambda R_d, \quad (5.3)$$

и величиной безразмерной энергии, определяемой как отношение

$$\varepsilon = E/E_L, \quad (5.4)$$

где  $E_L$  – энергия Линдхарда. Радиус экранирования Фирсова в формуле (5.3), определяется по формуле

$$a = 0.8853 a_0 (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3}, \quad (5.5)$$

$$\Lambda = 4M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2. \quad (5.6)$$

Линейная зависимость (5.2) справедлива для энергий  $0,1 \leq \varepsilon \leq 5$ , что достаточно для рассматриваемого диапазона энергий от 10 до 30 кэВ.

Средний уровень радиационных повреждений  $\nu_0/2$  в углеродных материалах этого диапазона, согласно (5.1) изменяется от десятков до сотен СНА. Такой же широкий ряд величин  $\nu_0/2$  достигается и в результате эксперимента. Следует отметить, что время жизни материала на основе углерода при нейтронном облучении приходится на этот диапазон СНА [258].

Типичная зависимость уровня радиационных нарушений  $\nu_0(\theta)/\nu_0(\theta=0)$  от локального угла падения  $\theta$  для ионного облучения цилиндрического волокна представлена на рис. 5.10.

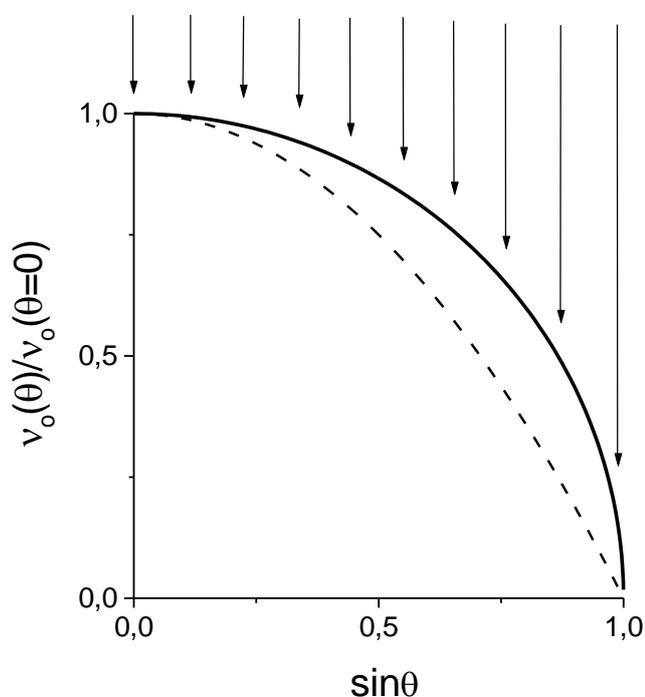


Рисунок 5.10. Схема углеродного волокна (сплошная линия) и зависимость уровня радиационных повреждений  $\nu_0(\theta)/\nu_0(\theta=0)$  от локального угла падения.

Отметим, что при  $f > 1$  зависимость степени радиационных повреждений от угла падения является более сильной, чем  $\cos\theta$ . Показатель степени  $f = 2$  как у угловой зависимости коэффициента распыления  $Y \sim \cos^{-2}\theta$  подходит для ионов аргона с энергией 10-30 кэВ и не скользящих углах падения ионов на мишень.

Как отмечалось выше температура отжига радиационных нарушений  $T_a$  зависит от типа ионов и при  $E = 30$  кэВ для композита КУП-ВМ составляет для ионов  $\text{Ar}^+ \sim 180^\circ$  [21],

для  $N_2^+$   $T_a \sim 160^\circ\text{C}$  [254] и  $140^\circ\text{C}$  для ионов  $Ne^+$  [31]. Температурные зависимости  $\gamma(T)$  для КУП-ВМ, как и для поликристаллических графитов, показывают при уменьшении  $E$  переход от ступенчатой зависимости со скачком  $\gamma$  при температуре  $T_a$  отжига радиационных нарушений к зависимостям  $\gamma(T) = const$  в исследованном диапазоне температур, см. рис.5.11.

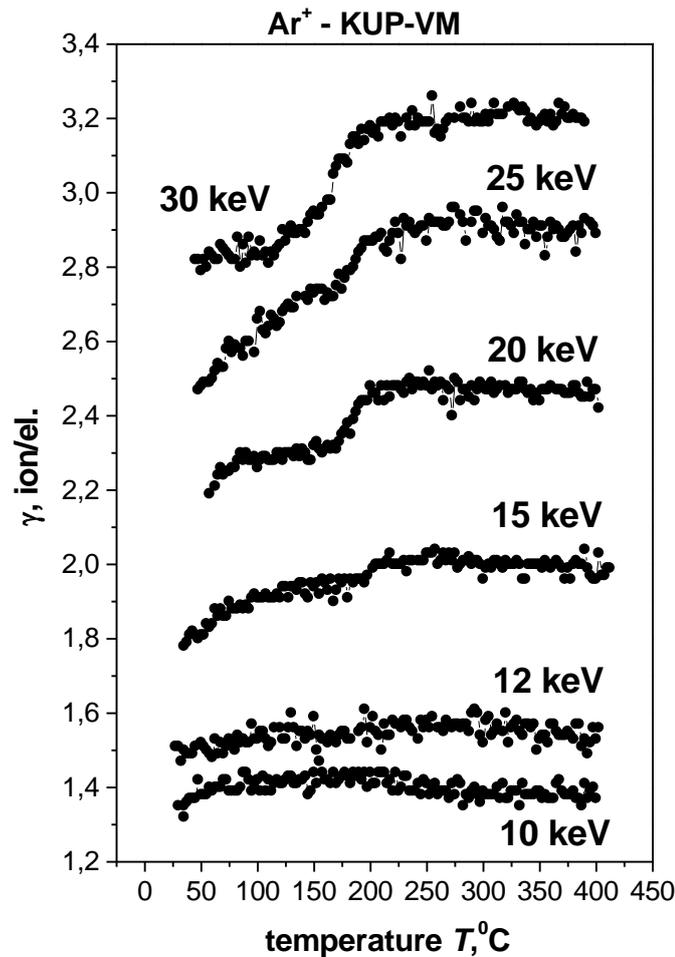


Рисунок 5.11. Температурные зависимости  $\gamma(T)$  для композиционного материала КУП-ВМ при нормальном падении ионов  $Ar^+$  с энергией от 10 до 30 кэВ. Общий флюенс для каждой кривой  $\sim 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>.

Исследование возможности использования ионно-индуцированной электронной эмиссии для оценки порогового значения уровня радиационных нарушений  $\nu_d$  для разупорядочения графитовой структуры и апробация метода для ионного облучения 6-30 кэВ  $Ne^+$ ,  $Ar^+$  и  $N_2^+$  были представлены выше в Главе 4, а также в работах [22,28,31]. Практически полное сходство эволюции зависимостей  $\gamma(T)$  с энергией ионов для

поликристаллического графита [22] и для УУКМ КУП-ВМ позволяет предположить наличие некоторого порогового уровня радиационных повреждений или критической дозы аморфизации  $\nu_a$  для разупорядочения оболочки углеродных волокон, армирующих композиционный материал.

На рис. 5.12 экспериментально полученные зависимости отношения  $\gamma(T > T_a)/\gamma(T < T_a)$  от энергии бомбардирующих частиц  $E$  представлены в виде зависимости  $\frac{\gamma_{HT}}{\gamma_{RT}}(E)$ , где  $\gamma_{HT}$  – значения коэффициента ионно-электронной эмиссии, взятые при  $T = 400^\circ\text{C}$  ( $T > T_a$ ) и  $\gamma_{RT}$  – значения, взятые при комнатной температуре ( $T < T_a$ ). Эти зависимости сравниваются с функциями, рассчитанными с помощью ионно-индуцированной кинетической теории электронной эмиссии и рассмотренными выше в разделе 1.2.

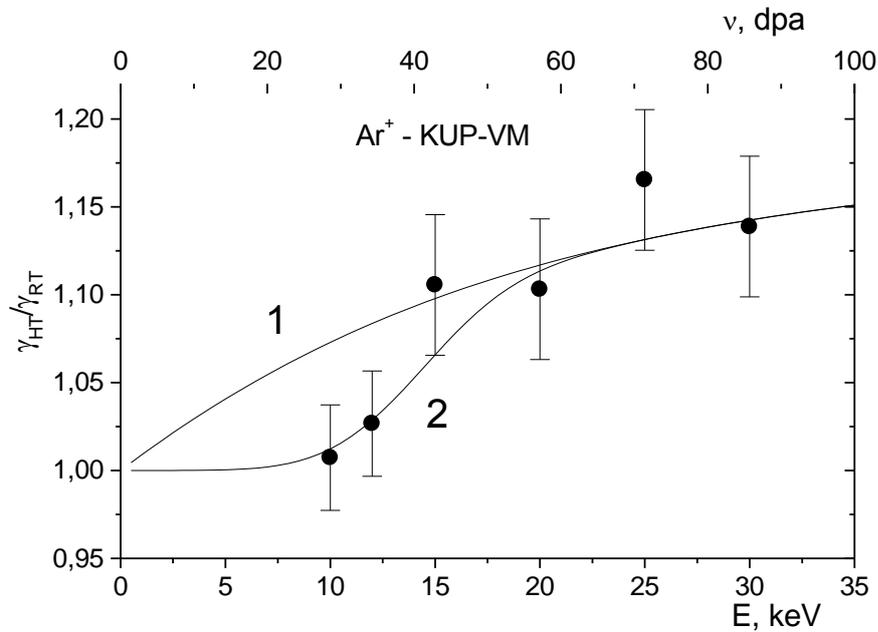


Рисунок 5.12. Экспериментальная (точки) и расчетная (1,2) зависимости отношения  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT}$  от энергии ионов  $E$  для случая облучения КУП-ВМ ионами  $\text{Ar}^+$  при  $\theta = 0$ .

Для полуцилиндрической поверхности

$$\frac{\gamma_{HT}}{\gamma_{RT}} = \frac{\int_0^{\pi/2} \lambda_{HT} [1 - \lambda_{HT} / R_e \cos\theta (1 - \exp(-R_e \cos\theta / \lambda_{HT}))] d\theta}{\int_0^{\pi/2} \lambda_{RT} [1 - \lambda_{RT} / R_e \cos\theta (1 - \exp(-R_e \cos\theta / \lambda_{RT}))] d\theta}. \quad (5.7)$$

Расчетные значения энергетических зависимостей  $\gamma_{HT} / \gamma_{RT}$  были получены (аналогично расчетам для поликристаллического графита) на основе данных, взятых из [199]. А именно:  $\lambda_{HT} = \lambda_{cr} = 4.6$  нм,  $\lambda_{RT} = \lambda_{am} = 3.8$  нм. Напомним, что энергетическая зависимость  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT}$  обусловлена энергетической зависимостью  $R_e \propto E$ . Когда  $\lambda/R_e \ll 1$ , то  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT} \approx \lambda_{HT}/\lambda_{RT}$ . Когда  $\lambda/R_e \gg 1$ , то отношение  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT} \approx 1$ . Из рис. 5.12 видно, что расчетная кривая 1 зависимость  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT}(E)$  отражает экспериментальные данные только качественно. Можно предположить, что в исследуемом диапазоне температур  $T < T_a$ , когда уровень  $v$  меньше некоторого порогового значения  $v_a$  ( $v < v_a$ ), кристаллическая решетка оболочки углеродных волокон в составе композита практически не нарушена.

Для оценки порогового значения  $v_a$  была получена, аналогично расчетам для поликристаллических графитов, энергетическая зависимость  $v = \frac{1}{2}v_0$ , см. также [22,28,31], которая наряду с результатами эксперимента изображена на рис. 5.12. Можно отметить, что уровень  $v = \frac{1}{2}v_0$  достигается при локальном угле падения ионов  $\theta = 45^\circ$ , см. рис.5.10. Уровень  $v$ , измеренный в США, уменьшается с уменьшением энергии бомбардирующих ионов  $E$ . Соответствующая оценка зависимости  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT}$  от энергии ионов с учетом  $v_a$  была произведена для композита КУП-ВМ при  $\theta = 45^\circ$ . Как видно из рис. 5.10, такая оценка учитывает большую верхнюю часть волокна.

Аналитические расчеты критического уровня радиационных повреждений или дозы аморфизации  $v_a$  проводили аналогично поликристаллическим графитам согласно выражению (4.1), где длина пробега электронов в графите при комнатной температуре облучения (RT) определяется согласно (4.5).

Расчеты отношения  $\gamma_{HT} / \gamma_{RT}$  показали, что существуют подходящие параметры для  $\lambda_{RT}(v)$  в erf-функции при облучении при комнатной температуре, дающие хорошее согласие расчетов с экспериментами, см. рис.5.12. Значения дозы аморфизации  $v_a$  для КУП-ВМ при облучении ионами  $Ar^+$  составляют 40 США, то есть близки для поликристаллического графита в аналогичных условиях облучения, см. также [22,28,31]. Анализируя соответствующие зависимости  $\gamma_{HT}/\gamma_{RT}$  от  $v$  для поликристаллического графита, приведенных в представленной работе и в [32] и SEM-данные, представленные в следующем разделе, можно констатировать, что соответствующая пороговая энергия ионов для облучения ионами  $Ar^+$  больше, чем для облучения неоном и азотом., т.е. влияние энергии  $E$  ионов и соответственно уровня радиационных нарушений  $v$  сказывается сильнее для более тяжелых ионов инертных газов. Масштабный коэффициент  $k = 14$  учитывает не только типичную границу размытия перехода порядок-беспорядок, но и цилиндрическую форму углеродного волокна.

## 5.5. Процессы и механизмы формирования ионно-индуцированной гофрированной структуры углеродного волокна УУКМ

Накопленные данные по влиянию облучения на структуру и свойства волокон говорят о значительной радиационно-индуцированной модификации их морфологии [7,13,21,254]. Нейтронное облучение углеродных волокон приводит к их значительным размерным изменениям [4]. При ионном облучении высокими флюенсами композиционных материалов КУП-ВМ и Десна 4 с армирующими углеродными волокнами, как было показано выше, происходит потеря анизотропии структуры поверхностного слоя композитов: аморфизация при комнатной температуре и рекристаллизация при температуре, большей температуры  $T_a$ , см. также [13,21,254]. Облучение при  $T < T_a$  приводит к растравливанию волокон, появлению продольных впадин и выступов, заострению кромок оборванных волокон. При  $T > T_a$  на поверхности волокон формируется гофрированная структура с ребрами гофров, перпендикулярными оси волокна в случае нормального падения. Такие призматические элементы развиваются как при облучении ионами азота, так и при облучении ионами аргона и неона.

На рис.5.13 приведена температурная зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  композита КУП-ВМ при облучении ионами  $Ne^+$  энергии 30 кэВ по нормали к поверхности мишени.

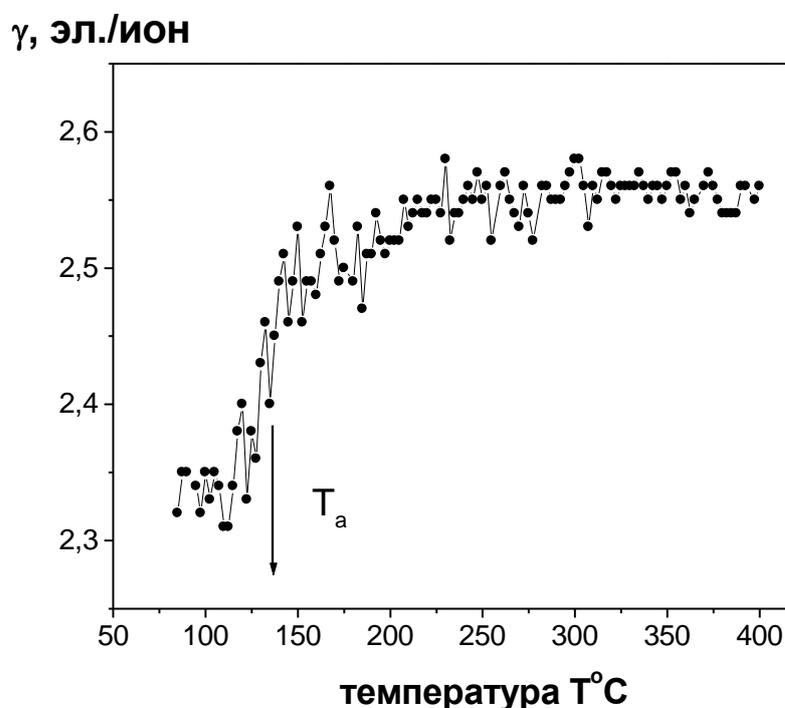


Рисунок 5.13. Температурная зависимость коэффициента  $\gamma$  ионно-электронной эмиссии для ионов  $Ne^+$  энергии 30 кэВ при нормальном падении.

Как уже отмечалось, зависимость  $\gamma(T)$  испытывает скачок при температуре динамического отжига радиационных нарушений в материале также как для случаев облучения ионами азота и аргона, ср. рис. 5.1 и 5.11. В рассматриваемом случае  $T_a \approx 140^\circ\text{C}$ . Облучение при  $T < T_a$  приводит к сильному, вплоть до аморфизации, разупорядочению поверхностного слоя материала.

Анализ и сопоставление данных по высокодозному ( $\phi t \sim (4 - 8) \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>) облучению композитов КУП-ВМ и Десна 4 ионами азота, аргона и неона показывает, что явление гофрирования углеродных волокон происходит при  $T \geq T_a$ , причем величина  $T_a$  зависит от сорта и энергии ионов. При облучении ионами неона энергии 30 кэВ развитая гофрированная структура фиксируется, начиная с температуры 120°C. Типичные примеры для композита КУП-ВМ приведены на рис.5.14, 5.15, а для композита Десна 4 на рис. 5.16.

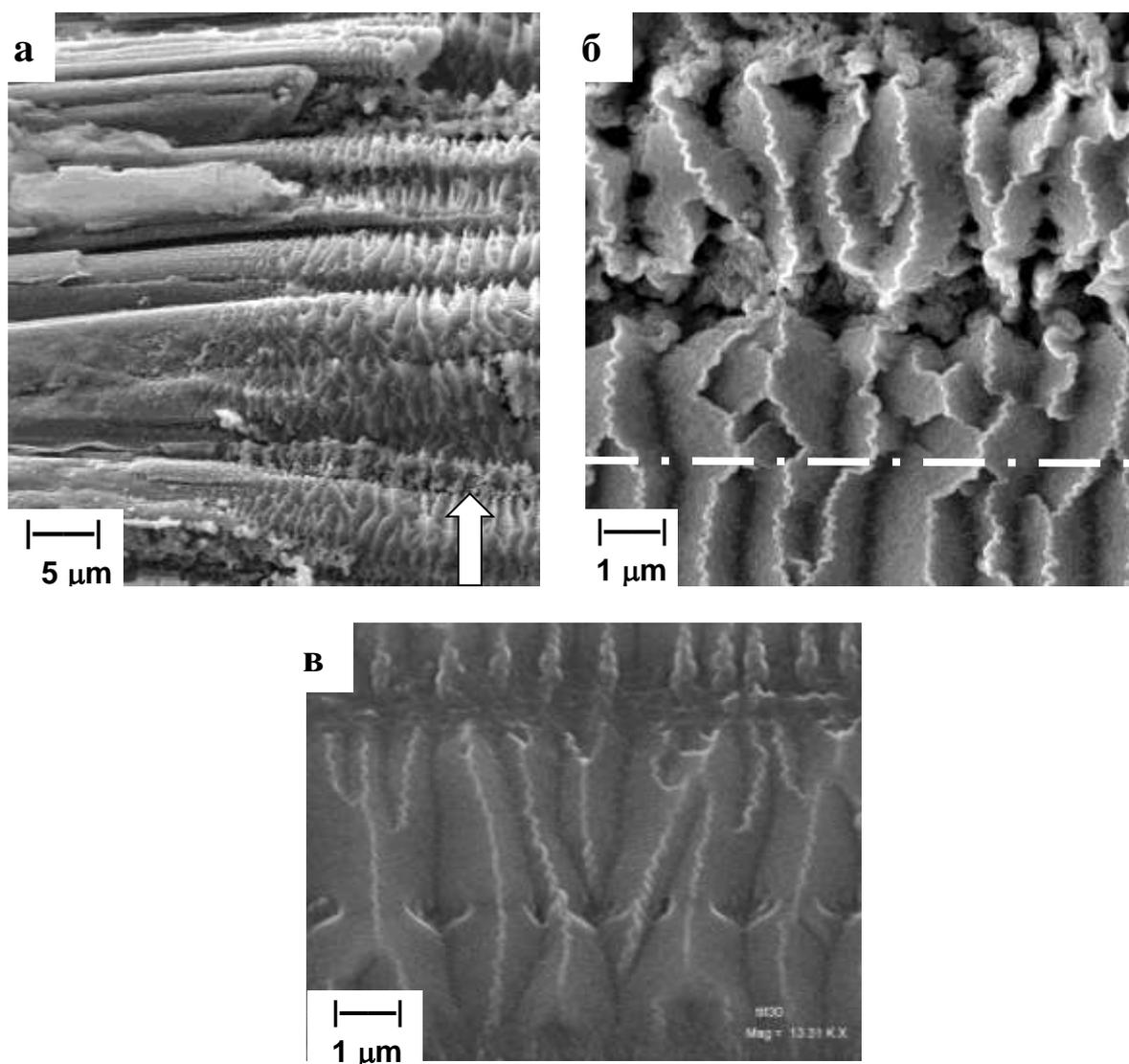


Рисунок 5.14. РЭМ – изображение поверхности КУП-ВМ после облучения при  $T=360^\circ\text{C}$  ионами:  $\text{Ne}^+$  (а) – с маской,  $\theta = 45^\circ$  и (б) –  $\theta = 0^\circ$ , (в)  $\text{N}_2^+$  –  $\theta = 0^\circ$ . Штрих-пунктир указывает направление оси углеродных волокон. Флюенс составлял  $\phi t \approx 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>.

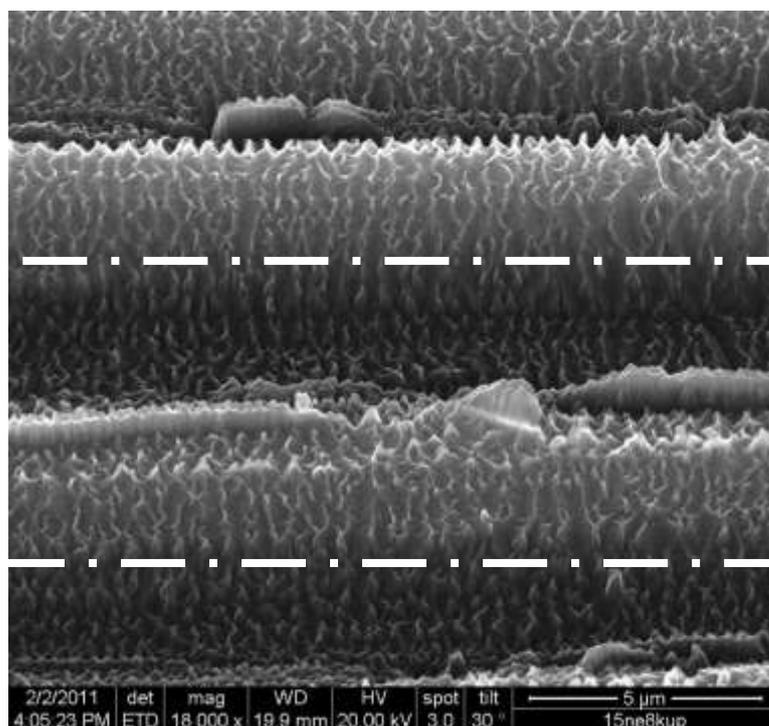


Рисунок 5.15. РЭМ – изображение поверхности КУП-ВМ после облучения ионами  $\text{Ne}^+$  с энергией 15 кэВ при  $T \sim 380^\circ\text{C}$ ,  $\varphi t \sim 8 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>, нормальное падение ( $\theta = 0^\circ$ ). Штрих-пунктир указывает направление оси углеродных волокон.

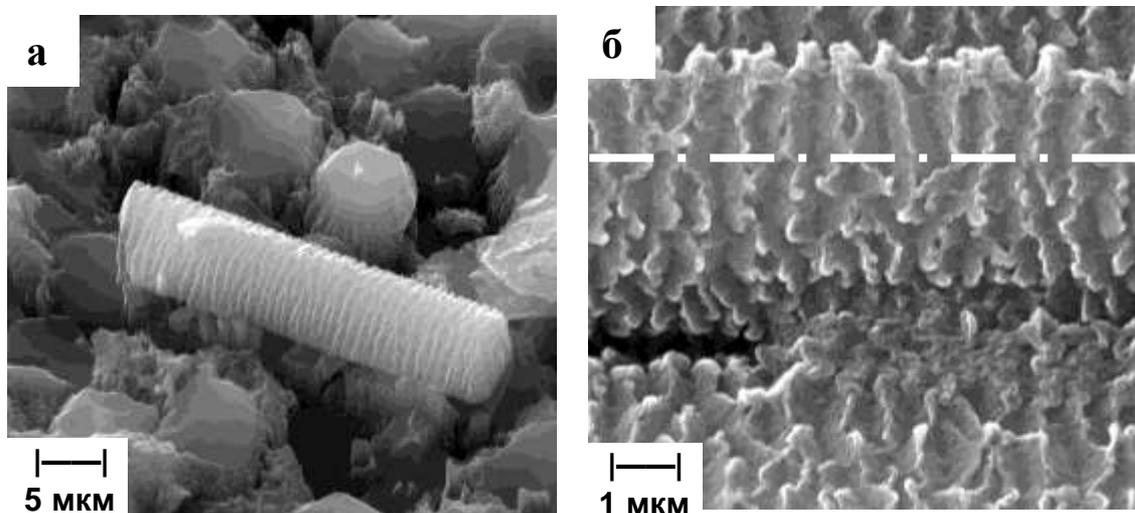


Рисунок 5.16. РЭМ – изображение поверхности композита Десна 4 после облучения ионами  $\text{Ne}^+$  с энергией 30 кэВ при  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $\varphi t \sim 8 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>, нормальное падение ( $\theta=0^\circ$ ). Направление волокон параллельно (а) и перпендикулярно (б) ионному пучку. Штрих-пунктир указывает направление оси углеродных волокон.

На рис.5.14 приведён пример типичного гофрирования волокна при облучении ионами  $Ne^+$  с энергией 30 кэВ при  $T > T_a$  композита КУП-ВМ с маской. Здесь же представлены РЭМ – изображения поверхности КУП-ВМ после облучения ионами  $N_2^+$  в большом увеличении.

Согласно данным дифракции на отражение [254], облучение при температурах, превышающих температуру  $T_a$  высокотемпературного скачка на зависимости  $\gamma(T)$ , поверхностный слой композита характеризуется трехмерным упорядочением углерода и наблюдается кардинальная модификация исходной морфологии углеродных волокон [37].

Схема облучения композита представлена на рисунке 5.17. Показана система координат, в которой направление оси волокна соответствует оси  $x$ . Угол  $\theta$  падения ионов на мишень отсчитывается относительно нормали к поверхности волокна (плоскости  $(x, y)$ ) относительно оси  $z$  [37].

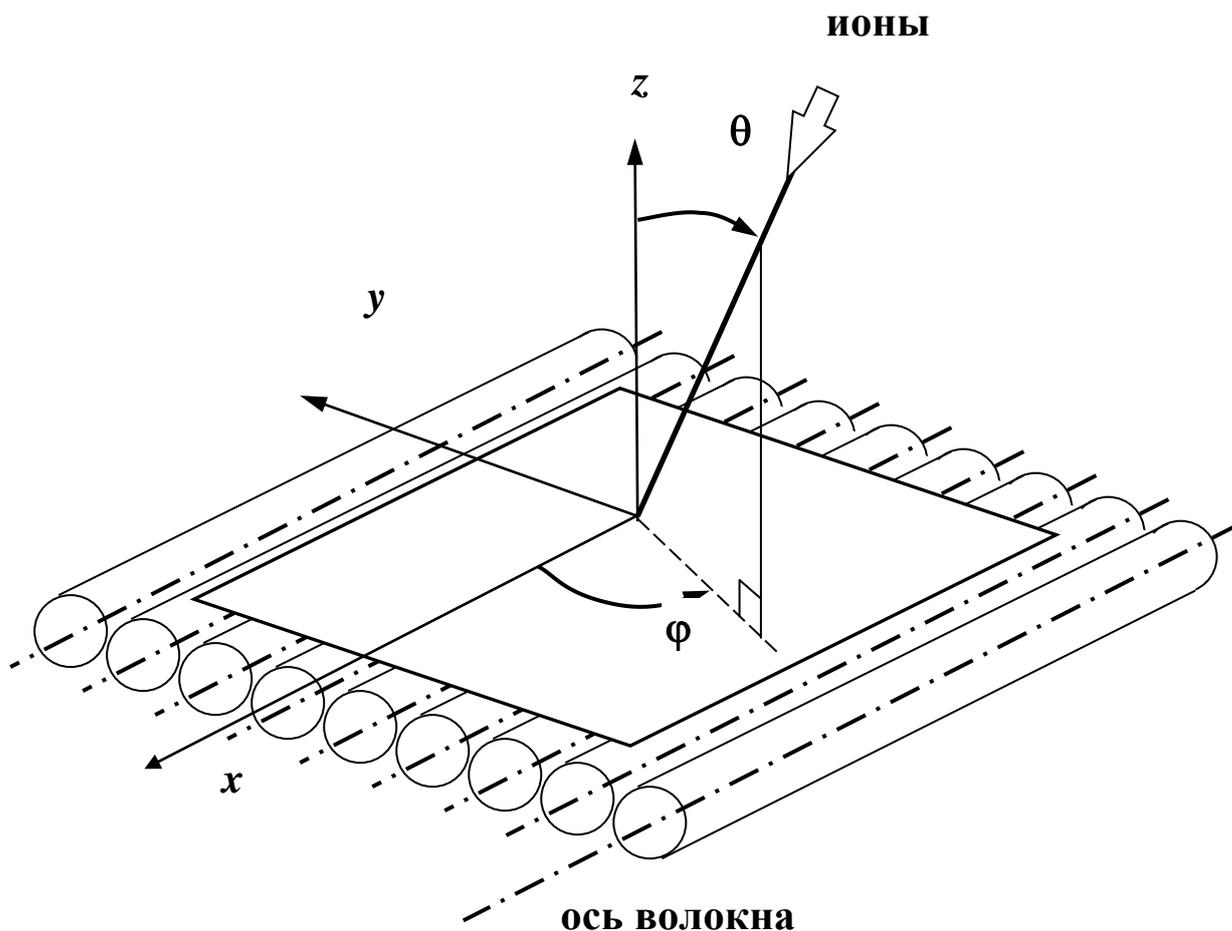


Рисунок 5.17. Схема эксперимента:  $\theta$  - угол падения ионов на мишень относительно нормали (ось  $z$ ) к макроскопической поверхности мишени, азимутальный угол поворота мишени  $\phi$  - угол в плоскости  $(x, y)$  между проекцией направления ионного пучка и осью  $x$  [37].

Азимутальный угол поворота мишени  $\phi$  – угол в плоскости  $(x,y)$  между проекцией направления ионного пучка и осью  $x$ . Угол  $\phi = 0$  соответствует облучению в плоскости  $(x,z)$ , угол  $\phi = 90^\circ$  – облучению в плоскости  $(y,z)$  [37].

При нормальном относительно оси волокон падении ионов гофрированную морфологию можно представить в виде квазипериодической последовательности симметричных гофров с ребрами, перпендикулярными оси волокна. Наклонное к оси волокна облучение приводит к нарушению симметрии гофров и изменению их ориентации. Ориентация ребер гофров оказывается связанной не с осью волокон, а с направлением ионного пучка. В частности, при наклонном падении ( $\theta = 60^\circ$ ) и повороте образца по азимуту на угол  $\phi = 45^\circ$  угол между направлением ребер призматических структур и направлением оси углеродных волокон также становится равным  $45^\circ$ , рис. 5.18 [37].

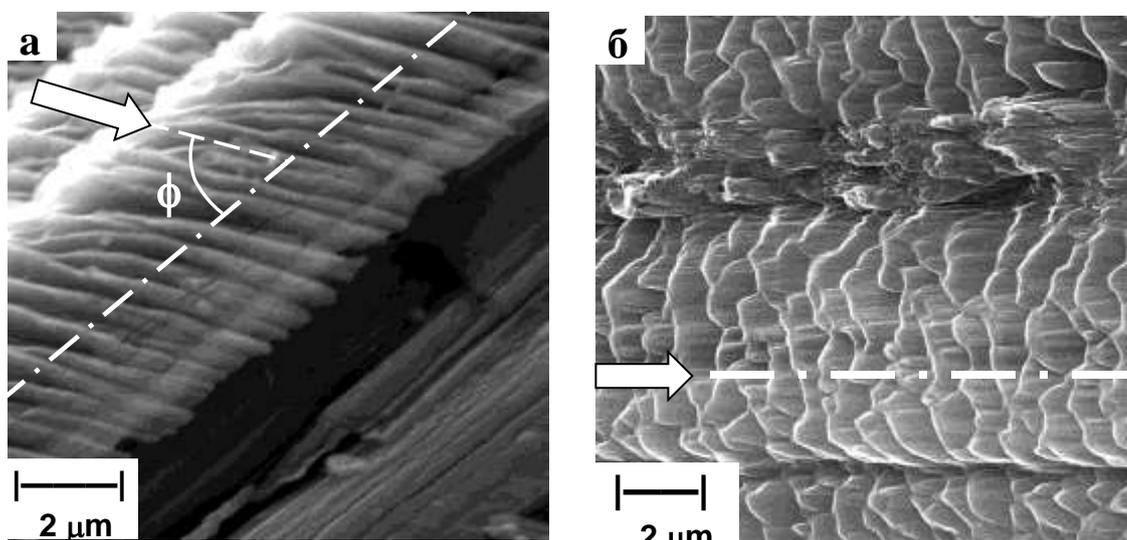


Рисунок 5.18. РЭМ – изображение поверхности КУП-ВМ после облучения ионами  $Ne^+$  энергии 30 кэВ при  $T \sim 400^\circ C$ ,  $\phi t \sim 4 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>,  $\theta = 60^\circ$ ,  $\phi = 45^\circ$ (а) и  $\phi = 0^\circ$  (б). Штрих-пунктир указывает направление оси углеродных волокон, стрелка – проекция направления ионного пучка на поверхность мишени.

Основными параметрами гофрированной структуры могут служить линейный период гофров  $L$  и углы наклона граней гофров  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , см. схему на рис. 5.19. Данные электронной микроскопии позволяют провести количественные оценки периода  $L$  гофров, данные лазерной гониофотометрии оценить характерные углы наклона граней. Для симметричных гофров  $\beta_1 \approx \beta_2 = \beta$ . Высота гофров  $H \approx \frac{1}{2} L \cdot \text{tg } \beta$ .

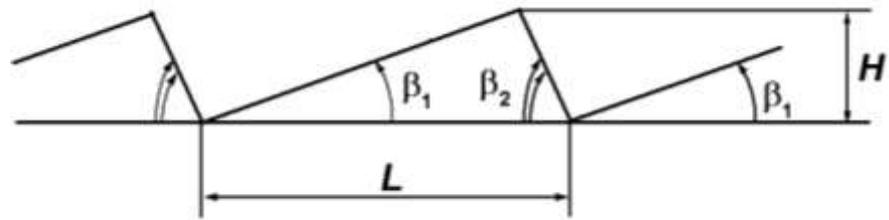


Рисунок 5.19. Схема гофрированной структуры.

Основными факторами ионного облучения, влияющими на развитие гофрированной структуры, являются энергия бомбардирующих ионов и температура мишени.

### ***Влияние энергии бомбардирующих ионов***

Установлено, что уменьшение энергии ионов оказывает принципиальное влияние на создание гофрированной структуры. Это влияние сильнее для более тяжелых ионов благородных газов. Влияние энергии при облучении ионами  $\text{Ne}^+$  изучали при температуре  $380^\circ\text{C}$ . Так, установлено, что при двукратном уменьшении энергии ионов  $\text{Ne}^+$  от 30 до 15 кэВ с флюенсом  $8 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> параметры гофрирования уменьшаются незначительно и, в пределах разброса данных, перекрываются.

Для облучения ионами аргона картина существенно другая – квазипериодический рельеф практически прекращается вблизи оси волокна, но остается нетронутым на периферии. Данные, приведенные на рис.5.20 показывают, что при уменьшении энергии  $E$  бомбардирующих ионов в случае нормального падения ионов ( $\theta = 0$ ) квазипериодический рельеф (гофры) постепенно сглаживается в приосевой области поверхности волокна, но наблюдается на периферии, т.е. при больших локальных углах падения ионов на поверхность волокна. Уменьшение развития гофрированной структуры в приосевой области поверхности УВ на основе ПАН с уменьшением энергии  $E$  иона может быть связано с наличием порогового уровня радиационных нарушений, вызывающих гофрирование волокна. Хорошей иллюстрацией этого являются данные, полученные с помощью лазерной гониофотометрии. На рисунке 5.21 приведены распределения локальных углов наклона ( $\beta$ ) для стенок гофров при температуре облучения  $T > T_a$ . Видно, что при энергии бомбардирующих частиц  $E = 30$  кэВ распределения  $f(\beta)$  содержат симметричные боковые максимумы при углах наклона  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , определяющих наклон боковых стенок призматических элементов (гофров). С уменьшением энергии  $E$  относительная доля гофров уменьшается, и при  $E = 10$  кэВ максимумы  $\beta_{1,2}$  отсутствуют.

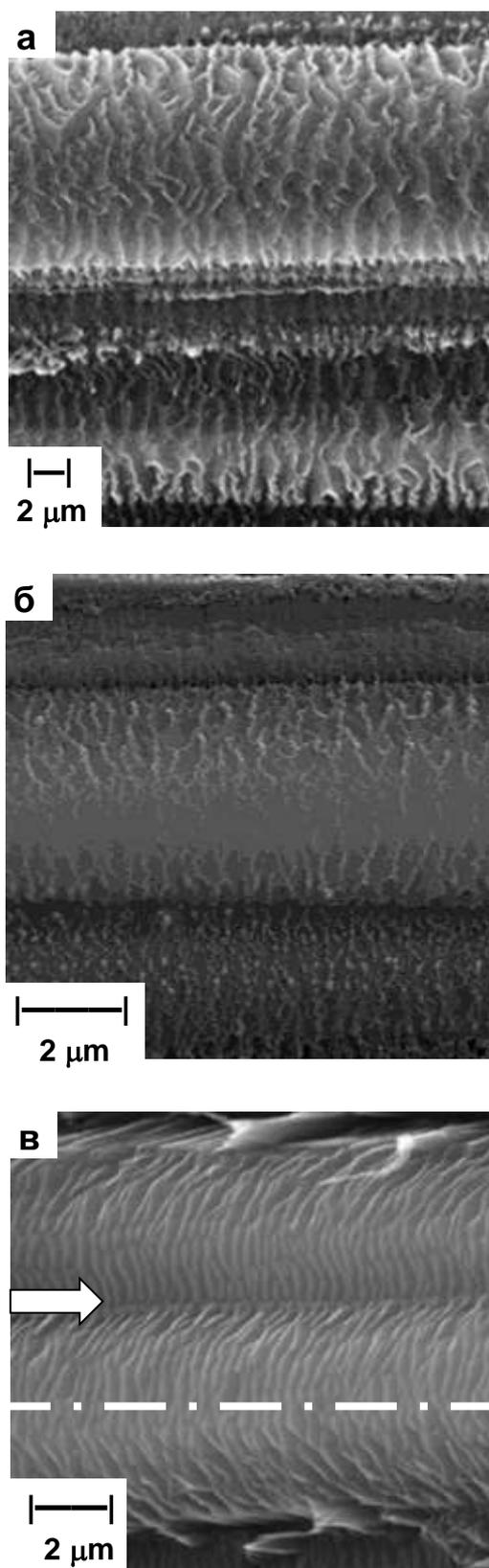


Рисунок 5.20. РЭМ-изображения композита КУП-ВМ (срез параллельно волокнам) после облучения ионами  $Ag^+$  при температуре  $T \sim 400$  °С: (а) – 30 кэВ, (б) – 10 кэВ,  $\theta = 0^\circ$  и (в) – 10 кэВ  $\theta = 40^\circ$ . Флюенс составлял  $8 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>.

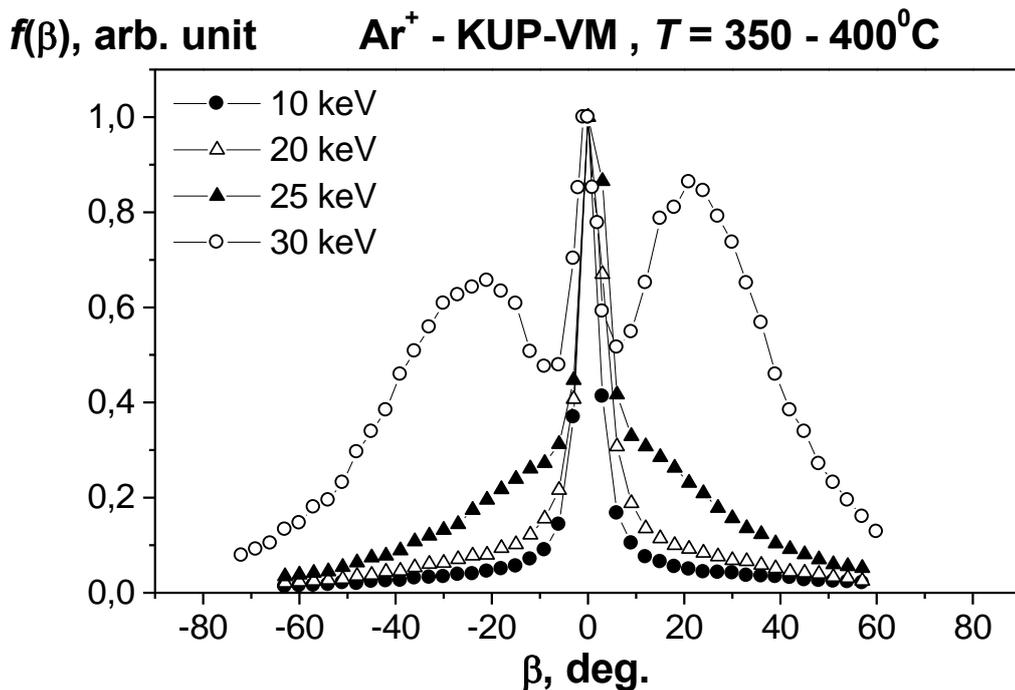


Рисунок 5.21. Влияние энергии ионов на микрогеометрию волокна при облучении композита КУП-ВМ (срез параллельно волокнам) ионами  $\text{Ar}^+$  при температуре мишени  $T = 350-400^\circ\text{C}$ . Флюенс составлял  $8 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> [37].

Анализ микрогеометрии с помощью лазерной гониофотометрии позволил определить пороговый уровень радиационных нарушений, ответственных за образование гофров при температуре облучения  $T_a \approx 400^\circ\text{C}$ . При облучении по нормали ( $\theta = 0^\circ$ ) ионами  $\text{Ar}^+$  пороговый уровень  $v_{cr} \approx 55$  СНА при пороговой энергии  $E_{cr} \approx 20$  кэВ. Эта пороговая энергия больше соответствующей пороговой энергии  $\sim 15$  кэВ ( $\sim 40$  СНА) для аморфизации при комнатной температуре, см. рис. 5.12. Поэтому, гофрирование волокна происходит, когда уровень радиационного повреждения достаточен для того чтобы преобразовать структуру оболочки волокна в условиях рекристаллизации [37].

Можно было бы предположить, что в формирование квазипериодической гофрированной структуры на поверхности углеродных волокон вносят свой вклад те же механизмы неустойчивости поверхности при ионно-лучевом распылении, которые приводят к волнообразным структурам на многих материалах [205]. Для углеродных материалов такого рода данные имеются для высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [11,259,260].

Найдено, что энергетические и температурные зависимости периода и амплитуды волнообразной структуры, а также ее ориентация и зависимость от флюенса облучения ионами аргона и ксенона с энергиями от 5 до 50 кэВ описываются механизмом нестабильности Бредли-Харпера [261]. Данные сравнительных экспериментов для ВОПГ, алмаза и аморфной алмазоподобной пленки, проведенные в работе [207] говорят о том, что необходимым для развития волнообразного рельефа на поверхности углерода является наличие совершенной слоистой структуры. Волнообразный рельеф с ориентацией по Бредли-Харперу наблюдался только для ВОПГ. Можно предположить, что аналогичный эффект роли структуры материала проявляется в экспериментах с композиционными материалами для исходно совершенной текстурированной структуры оболочки углеродного волокна.

Одним из основных признаков нестабильности Бредли-Харпера является связь и зависимость ориентации волнового рельефа с направлением и углом падения ионного пучка. При скользящих углах падения гребни волн ориентируются параллельно плоскости падения ионов. Такая ориентация гребней гофров в настоящем эксперименте наблюдается на периферии углеродных волокон, т.е. в областях волокон, облучаемых под большими углами падения (см. рис.5.17), а также [7,13,21,27,254]. Однако, характерного для этого механизма поворота ориентации на  $90^\circ$  гребней гофров на поверхности исходно цилиндрического волокна в области небольших углов падения (т.е. вблизи нормального падения ионов) не происходит. Эксперимент с азимутальным поворотом ионного пучка относительно мишени на угол  $\phi = 45^\circ$  относительно направления оси углеродных волокон и наклонном падении ( $\theta = 60^\circ$ ) показал, что направление ребер гофрированных структур является связанным с направлением ионного пучка, а не с осью волокон. Отмеченное выше отсутствие поворота ориентации гребней на  $90^\circ$  может быть связано с тем, что выводы теории Бредли-Харпера относятся к распылению исходно плоской поверхности и не в полной мере применимы для рассматриваемой цилиндрической поверхности углеродных волокон.

### ***Влияние флюенса при высокодозном ионном облучении***

Влияние флюенса облучения ионами  $\text{Ne}^+$  также изучали при температуре  $380^\circ\text{C}$ . Соответствующее распределение локальных углов наклона  $f(\beta)$  приведено на рис.5.22. При энергии ионов 30 кэВ и двукратном уменьшении флюенса облучения от  $8 \cdot 10^{18}$  до  $4 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> геометрические размеры гофрированной структуры являются близкими, несмотря на двукратное уменьшение толщины распыленного слоя.

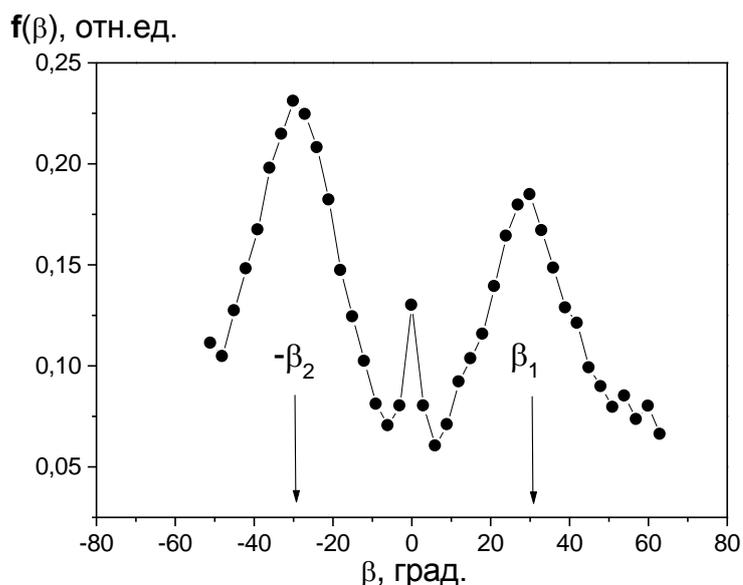


Рисунок 5.22. Распределения локальных углов наклона  $f(\beta)$  микрограней рельефа поверхности при облучении ионами  $\text{Ne}^+$  энергии 30 кэВ композита КУП-ВМ (данные ЛГФ).  $\varphi t \sim 4 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>,  $T = 380^\circ\text{C}$ .

Это свидетельствует о том, что указанные флюенсы соответствуют квазистационарным условиям ионно-лучевой эрозии поверхности за счет распыления.

### ***Влияние температуры при ионном облучении.***

#### ***Ионно-индуцированные изменения гофрированных структур при распылении ионами инертных газов***

Температура, при которой производится облучение, оказывает наибольшее влияние на параметры гофрированной структуры. Отметим, что ионно-индуцированное гофрирование на порядок величины увеличивает удельную поверхность облученного волокна и модифицированное волокно, согласно [48,60], является наиболее подходящим для армирования углерод-углеродных и углерод-керамических жаростойких композиционных материалов.

Анализ данных РЭМ показывает, что развитая гофрированная структура волокон при облучении ионами неона фиксируется, начиная с температуры  $\sim 125^\circ\text{C}$ , для аргона  $\sim 250^\circ\text{C}$ , т.е. с соответствующих температур динамического отжига радиационных нарушений [7,27]. Анализ зависимостей параметров гофрирования от температуры облучения в диапазоне от комнатной до  $600^\circ\text{C}$  показал следующее. На рис.5.23 приведены примеры распределений локальных углов наклона  $f(\beta)$  микрограней рельефа поверхности при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  и соответствующие данные ЛГФ для необлученного образца [7,27,298].

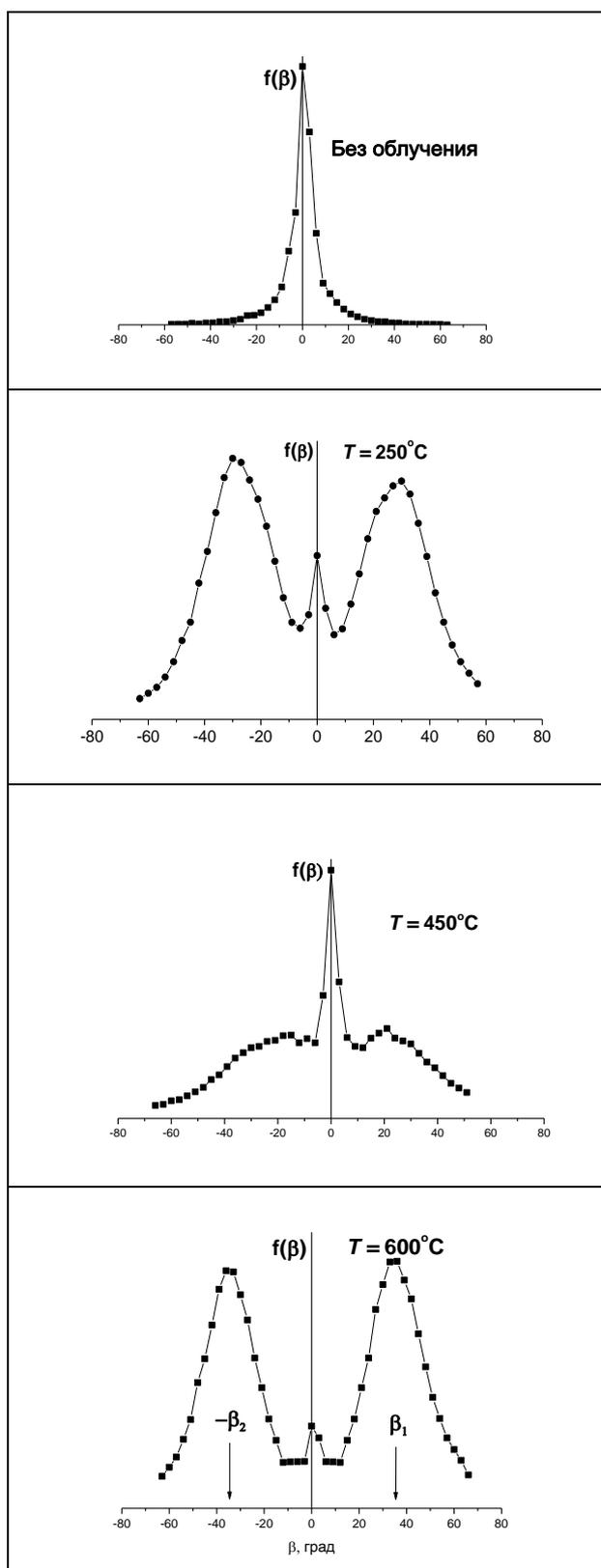


Рисунок 5.23. Распределения локальных углов наклона  $f(\beta)$  микрограней рельефа поверхности при высокодозном облучении композита КУП-ВМ при различных температурах ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 30 кэВ [28].

Гофрированная структура в распределениях  $f(\beta)$  проявляется в виде симметричных относительно  $\beta = 0$  максимумов при  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Доля гофрированной структуры тем больше, чем больше отношение максимумов распределений  $I_{1,2}$  при  $\beta_{1,2}$  к максимуму  $I_0$  при  $\beta = 0$ . Аналогичные данные были получены и при облучении ионами неона. Найдено, что в исследованном диапазоне температур облучения температурные зависимости локального угла наклона гофров имеют немонотонный характер, обнаруживая минимум при температуре  $\sim 400^\circ\text{C}$ , рис. 5.24а. При облучении ионами неона температурная зависимость более слабая [49,298].

Для неона наиболее сильное гофрирование наблюдается при температуре динамического отжига радиационных нарушений  $\sim 125^\circ\text{C}$ , а для аргона при температуре  $600^\circ\text{C}$ . При этом доля гофрированной поверхности волокна является доминирующей по сравнению с долей гладкой поверхности, дающей пик в распределении  $f(\beta)$  при  $\beta = 0$ . Иная картина наблюдается после облучения при  $400^\circ\text{C}$ . В этом случае доминирует гладкая поверхность волокна в виде пика при  $\beta = 0$ . Зависимость отношений максимумов распределений  $I_{1,2}$  при  $\beta_{1,2}$  к максимуму  $I_0$  при  $\beta=0$  показывает минимум в области температур облучаемого волокна  $400 - 500^\circ\text{C}$ , рис. 5.24б [49].

Оценки периода  $L$  гофрообразной структуры при облучении ионами  $\text{Ne}^+$  и  $\text{Ar}^+$  приведены на рис.5.24в. Видно, что в пределах разброса данных значения этого параметра составляет около 1 мкм как для ионов неона, так и аргона. С ростом температуры облучаемой мишени проявляется тенденция к уменьшению периода  $L$ . Таким образом, выбор сорта иона и температуры высокодозного облучения позволяет управлять желательной геометрией создаваемой гофрированной структуры волокна [49].

Высокодозное ионное облучение может приводить не только к изменениям морфологии, но и к значительным структурным изменениям оболочки ПАН-волокна. Для анализа структурных изменений использовали спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) лазерного излучения. КР-спектры углеродных материалов отражают соотношение порядок–беспорядок в материале и содержат два основных пика:  $G$ -пик (пик графита) при смещениях частоты  $\Delta k$  близких к  $1580 \text{ см}^{-1}$ , и  $D$ -пик, обусловленный дефектностью кристаллической структуры при  $\Delta k \approx 1350 \text{ см}^{-1}$ . Типичным примером является КР-спектр композита КУП-ВМ до облучения на рис.5.25. Высокодозное ионное облучение может значительно, вплоть до аморфизации изменять структуру углеродных материалов. Для углеродных волокон аморфизация поверхности оболочки (область температур облучения от комнатной до температуры динамического отжига радиационных нарушений  $T_a$ ) приводит к качественному изменению КР-спектра –  $D$ - и  $G$ -пики не разделяются, образуя одну широкую полосу, см. также [57].

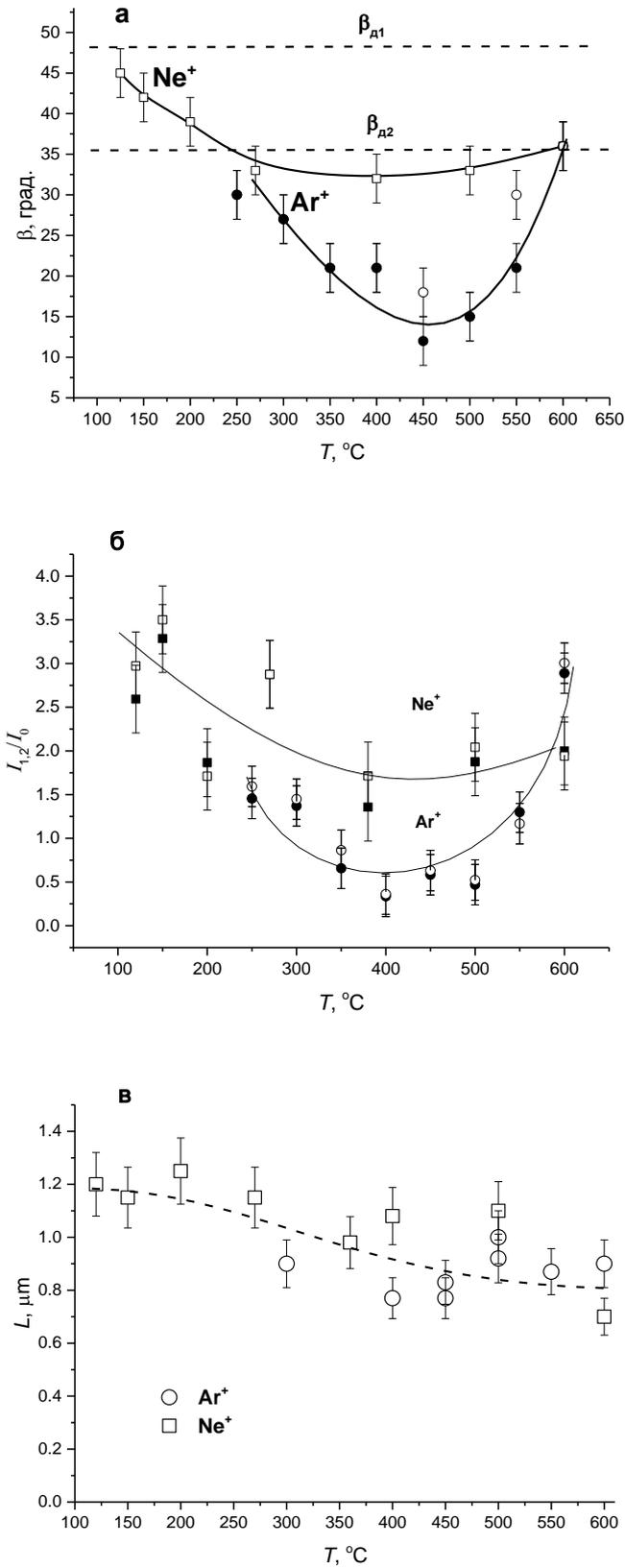


Рисунок 5.24. Температурные зависимости угла наклона граней  $\beta$  (а), относительной доли  $I_{1,2}/I_0$  (б) и периода  $L$  (в) гофрообразной структуры при облучении ионами  $Ne^+$  и  $Ar^+$  с энергией 30 кэВ композита КУП-ВМ.  $\beta_{A1} = 48^\circ 18'$  и  $\beta_{A2} = 35^\circ 12'$  углы двойникования в графите [49].

При рекристаллизации и гофрировании сохраняется двухпиковая структура спектра. Разложение КР-спектров облученных образцов, в отличие от случая КР-спектра до облучения, требует введения кроме G- и D-пиков также аморфного пика (A) при  $1500\text{ см}^{-1}$ , учитывающего радиационные нарушения структуры ближнего порядка при аморфизации углеродных материалов [218]. Отметим, что в случае гофрирования вклад аморфной составляющей в КР-спектре является наименьшим. Как видно из рис.5.25 температура композита при ионно-индуцированном гофрировании оказывает заметное влияние на КР-спектры. Согласно [218] возрастающая с температурой облучения интенсивность D пика и сдвиг G пика к более высоким частотам указывают на формирование при достаточно высоких температурах нанокристаллического графита [49].

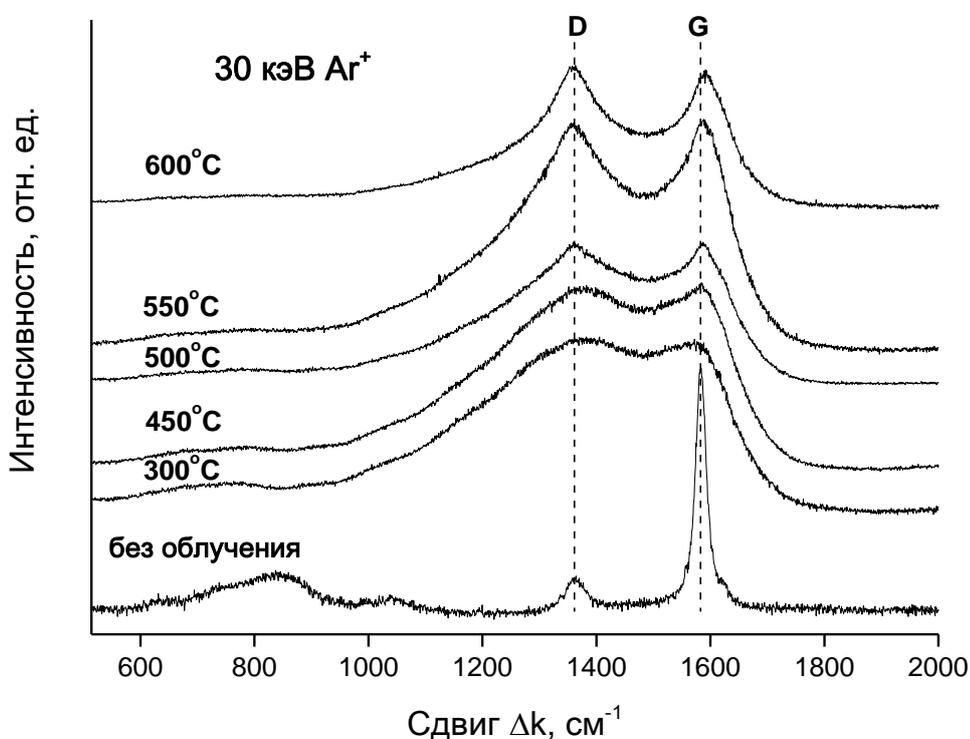


Рисунок 5.25. КР-спектры до и после облучения ионами аргона энергии 30 кэВ композита КУП-ВМ при различной температуре [49].

Можно предположить, что наблюдаемые закономерности ионно-индуцированного гофрирования углеродного волокна могут быть связаны с общими закономерностями радиационно-индуцированных размерных изменений [4,5,262]. В частности, нейтронное облучение композита КУП-ВМ приводит к значительному сжатию вдоль оси волокна и расширению поперек оси, а с ростом температуры скорость размерных изменений уменьшается и при температурах выше  $350^{\circ}\text{C}$  с увеличивающейся скоростью происходит

сжатие в двух направлениях [4]. Радиационно-стимулированные пластические процессы, включая радиационную ползучесть, препятствуют потере целостности облучаемого волокна в результате размерных изменений [49].

При ионном облучении воздействие производится только на тонкий поверхностный слой, порядка величины нескольких десятков нанометров. Именно в этом слое происходят фундаментальные радиационные процессы расширения в направлении оси  $c$  и сжатия в направлении оси  $a$ . Это приводит к большим механическим напряжениям между облучаемым слоем и остальной частью волокна. Если бы не было пластических процессов, аккомодирующих ионно-индуцированные напряжения, оболочка волокна потеряла бы целостность и отслоилась от остальной части волокна. Если при нейтронном облучении радиационное формоизменение происходит для всего образца графитового материала, то при ионном облучении макроразмеры волокна измениться не могут, и аккомодация напряжений в оболочке путем пластической деформации вызывает ее гофрирование. Пластическая деформация в гексагональной решетке графита происходит путем только двойникования [2]. В частности, двойникование с изломом базисных плоскостей может происходить только на углы  $35^{\circ}12'$  или  $48^{\circ}18'$  [49].

Согласно закономерностям радиационного формоизменения при нейтронном облучении скорость процесса, т.е. отношение изменения размеров к флуенсу облучения, сильно зависит от температуры облучения и проявляет глубокий минимум при  $400 - 500^{\circ}\text{C}$  [200]. При ионном облучении дополнительно происходит распыление поверхности, скорость которого (отношение изменения толщины распыленного материала к флуенсу) определяется коэффициентом распыления и сильно возрастает с углом падения. Угловая зависимость скорости распыления обуславливает, согласно макроскопической теории эрозии, выравнивание шероховатой поверхности [69]. Таким образом, ионное облучение оболочки углеродного волокна приводит к гофрированию с одной стороны, и выравниванию рельефной поверхности (сглаживанию гофров) с другой стороны. Зависимость первого процесса от температуры с наличием минимума при  $400-500^{\circ}\text{C}$  и практическое отсутствие зависимости физического распыления от температуры приводит к наблюдаемому при  $400-500^{\circ}\text{C}$  минимуму на зависимостях локального угла наклона граней гофров от температуры. Для аргона, коэффициент распыления графита, которого больше чем для ионов неона, эффект уменьшения угла наклона граней гофров проявляется больше. Выравнивание поверхности распылением приводит к понижению углов наклона граней гофров и при других температурах облучаемого волокна. Это понижение опять же значительнее для ионов аргона по сравнению с ионами неона, для которых угол наклона граней гофров близок к углам излома базисных плоскостей при

пластической деформации путем двойникования. Таким образом, наибольшее сглаживание граней гофров наблюдается для аргона, меньшее сглаживание для неона [49].

### ***Особенности гофрирования поверхности углеродного волокна при высокодозном облучении ионами азота***

После высокодозного облучения ионами азота при температурах облучаемой мишени 100 – 600 °С, аналогично облучению инертными газами, поверхность представляет собой квазипериодическую последовательность симметричных призматических образований (гофров) с ребрами, перпендикулярными оси волокна. Таким образом, при падении ионов по нормали гофрированную поверхность можно рассматривать как квазипериодическую последовательность призматических образований, соответствующая схема для которых приведена на рис. 5.26.

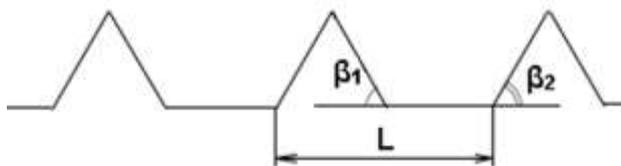
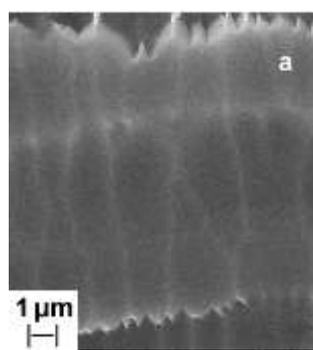
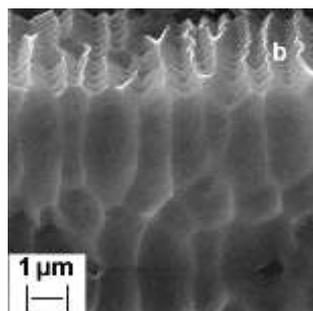
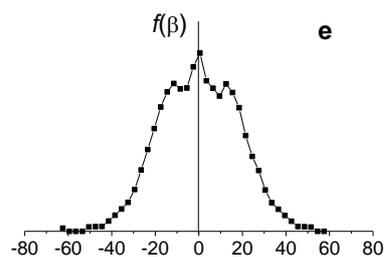


Рисунок 5.26. Схема и обозначения параметров гофрированной структуры при падении ионов по нормали к оси волокна.

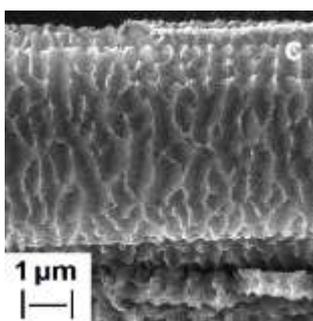
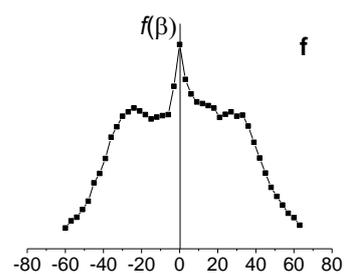
На рис.5.27 приведены примеры типичных РЭМ-изображений и распределений локальных углов наклона микрограней  $f(\beta)$ , полученных с помощью ЛГФ. Период  $L$  гофров определяли по РЭМ-изображениям, углы наклона граней  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , соответственно, по распределениям  $f(\beta)$ . Анализ полученных данных показывает, что температурная зависимость локального угла наклона гофров  $\beta(T)$  имеет немонотонный характер. В интервале температур от 100 до 275 °С угол наклона  $\beta$  возрастает с температурой облучения, достигает максимальных значений  $\beta > 40^\circ$ , и при дальнейшем увеличении температуры до 600 °С остается на этом уровне, см. рисунок 5.28а. Различия роли температуры облучения в интервалах от 100 до 275 °С и от 275 до 600 °С можно видеть также на рисунке 5.27 при сравнении РЭМ-изображений гофрированных структур и распределений  $f(\beta)$  для температур из этих интервалов. В частности, для интервала от 100 до 275°С в РЭМ-изображениях гофрированная структура на периферии волокна проявляется более отчетливо, чем на вершинной части волокна. Различия интервалов температур облучения проявляется также и в периодах гофрированной структуры, составляя 1 и 0.6 мкм в интервалах от 100 до 275°С и от 275 до 600°С, см. рис.5.28б.



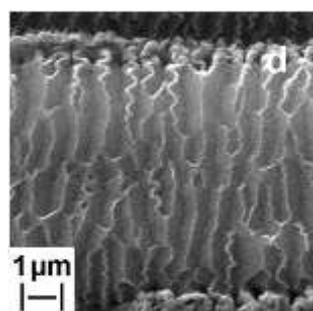
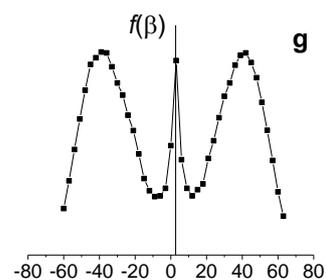
$T = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$



$T = 230 \text{ } ^\circ\text{C}$



$T = 275 \text{ } ^\circ\text{C}$



$T = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$

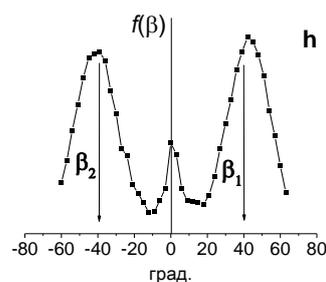


Рисунок 5.27. РЭМ-изображения углеродного волокна (a,b,c,d) и распределения локальных углов наклона  $f(\beta)$  микрограней рельефа поверхности (e,f,g,h) после высокодозного облучения композита КУП-ВМ при различных температурах ионами  $\text{N}_2^+$  с энергией 30 кэВ [50].

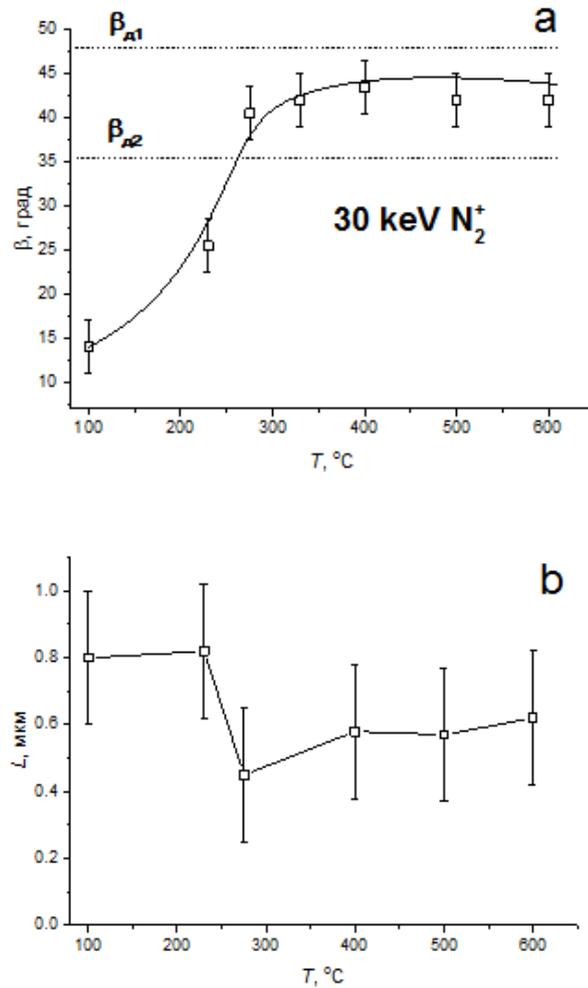


Рисунок 5.28. Температурные зависимости угла наклона граней  $\beta$  (а) и периода (б) при облучении ионами  $N_2^+$  с энергией 30 кэВ композита КУП-ВМ. На рисунке (а)  $\beta_{d1} = 48^\circ 18'$  и  $\beta_{d2} = 35^\circ 12'$  – углы двойникования в графите [50].

Наблюдаемые при температурах облучения от 275 до 600 °С углы наклона гофров 40-45° близки к углам двойникования  $\beta_{d1} = 48^\circ 18'$  и  $\beta_{d2} = 35^\circ 12'$  при пластической деформации кристаллитов графита оболочки углеродного волокна. Отметим, что такие же углы наклона граней ионно-индуцированных гофров наблюдали и в случае облучения ионами инертных газов [49]. Однако, в отличие от облучения ионами азота зависимость  $\beta(T)$  для ионов инертных газов проявляла минимум при 400-500 °С.

Полученные закономерности, вместе с ранее установленными, позволяют связать явление ионно-индуцированного гофрирования в случае облучения ионами азота не только с анизотропными радиационно-индуцированными пластическими процессами формоизменения углеродных материалов с учетом распыления поверхности, но и с образованием в модифицированном слое C-N соединений.

Можно предположить, что химическая активность азота накладывает дополнительные условия на рекристаллизацию графита и соответственно размерные изменения модифицированного слоя. По данным резерфордского обратного рассеяния содержание имплантированного азота в модифицированном слое составляет: для  $T < T_a$  - 16%, для  $T > T_a$  - 11% [13]. Такая концентрация атомов азота после ионного облучения ведет к неизбежному образованию большого количества C-N связей [62,121]. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывают, что доля имплантированного азота, участвующего в образовании C-N связей может достигать 92% [263]. В работе [264] теоретически показано, что при концентрации внедренных атомов азота в графитоподобные материалы ниже 20% ат. атомы азота занимают вакансии в графеновых плоскостях с сохранением планарной структуры. В целом, облучение ионами азота приводит к уменьшению дефектности модифицируемого слоя за счет химических связей, образующихся между ионами азота и атомами углерода [265], что отражается в развитии гофрирования при меньших температурах облучения по сравнению с гофрированием ионами инертных газов [50].

***Температурные зависимости параметров ионно-индуцированного гофрирования поверхности высокомодульного углеродного волокна***

В качестве доли гофров  $L_{\text{гоф}}/L$  брали отношение  $f_{1,2}/(f_0 + f_{1,2})$ , где  $f_{1,2} = (f_1 + f_2)/2$ , поскольку доля гофрированной структуры  $L_{\text{гоф}}/L$  тем больше, чем больше отношения максимумов распределений  $f_{1,2}$  при  $\beta_{1,2}$  к максимуму  $f_0$  при  $\beta = 0$ . Результаты анализа температурных зависимостей гофрирования углеродного высокомодульного волокна под действием ионов инертных газов и химически активного азота приведены на рис. 5.29. Видно, что углы наклона гофров 40-45° в случае распыления ионами азота близки, как уже отмечалось, к углам двойникования  $\beta_{д1}$  и  $\beta_{д2}$ . Температурная зависимость доли гофрированной поверхности волокна в отличие от ионов инертных газов показывает монотонное увеличение в исследуемом температурном диапазоне, см. рис. 5.29б. Период гофрированной структуры слабо уменьшается с ростом температуры и приблизительно равен сотням нанометров для всех использованных ионов.

Таким образом, для ионов инертных газов найдено, что углы  $\beta$  наклона гофров и их доля обнаруживают сильные температурные зависимости с минимумом вблизи  $T \sim 400^\circ\text{C}$ , соответствующей минимуму радиационно-индуцированных размерных изменений графитовых материалов [63]. Глубина минимума определяется конкуренцией уровня радиационных нарушений и коэффициента распыления.

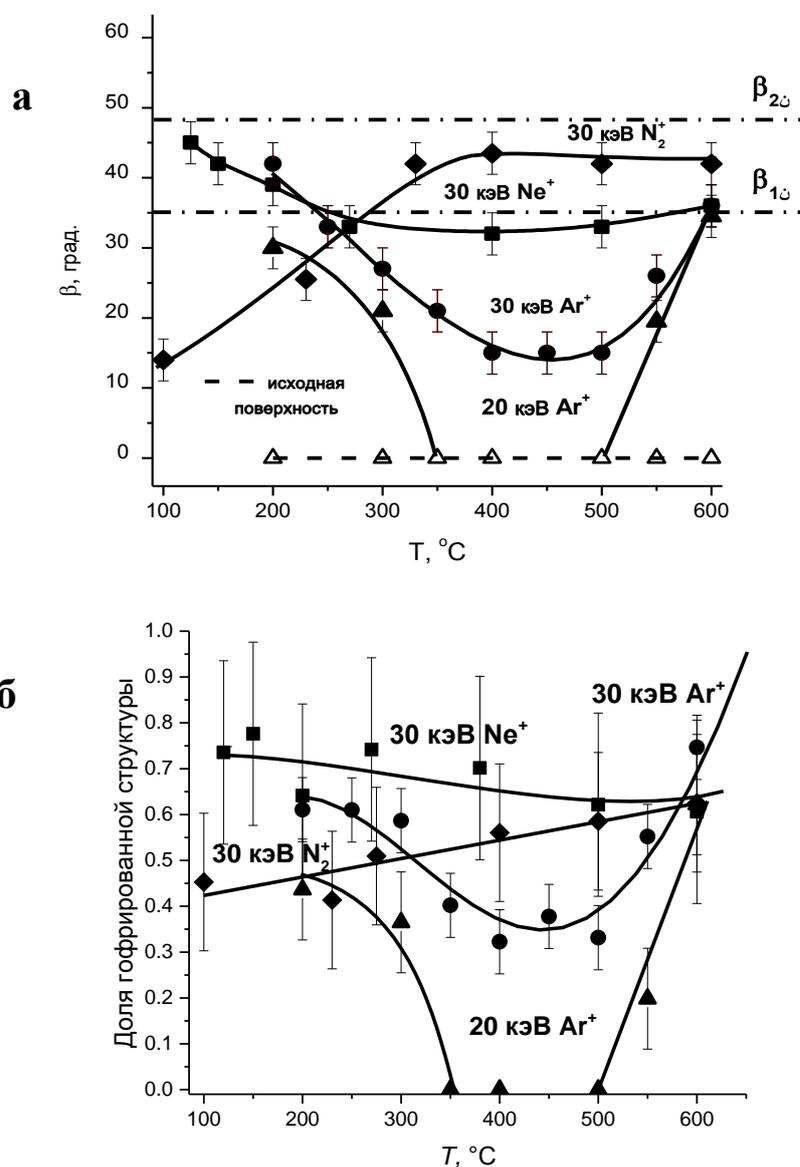


Рисунок 5.29. Температурные зависимости углов  $\beta$  наклона (а) и доли гофрированной структуры (б) для углеродного волокна, армирующего композит КУП-ВМ [62].

Подавление гофрирования при облучении ионами Ar энергии 20 кэВ связано с более низким уровнем радиационных нарушений по сравнению с облучением ионами энергии 30 кэВ при почти том же коэффициенте распыления. Для ионов азота найдено, что углы  $\beta$  и их доля монотонно возрастают с увеличением температуры, достигая максимальных значений, соответствующих облучению ионами инертных газов. Гофрирование при более низких температурах по сравнению с гофрированием ионами инертных газов может быть связано с уменьшением радиационных дефектов модифицированного слоя за счет химических C-N связей.

## Выводы по Главе 5

Исследования закономерностей ионно-индуцированных структурных изменений углерод-углеродных композиционных материалов при высоких флюенсах ионного облучения показали, что при облучении ионами аргона однонаправленного композиционного материала КУП-ВМ температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma(T)$  проявляют, как и ряда других углеродных материалов, ступенчатый характер, обусловленный процессами динамического отжига радиационных нарушений. При температурах  $T < T_a = 170^\circ\text{C}$  ионное облучение приводит к аморфизации поверхностного слоя. Однонаправленная волокнистая морфология КУП-ВМ сохраняется при ионном облучении. Характер изменения морфологии сильно зависит от температуры, при которой производится облучение.

Различия в коэффициентах распыления  $Y$  продольного и поперечного срезов композита КУП-ВМ найдены незначительными, а сами значения  $Y$  близкими к соответствующим значениям для изотропных углеродных материалов. Так, при температуре  $T \sim 50-70^\circ\text{C}$  и последовательном облучении образцов с общим флюенсом  $\sim 5 \cdot 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>, для образцов КУП-ВМ с продольным срезом величина  $Y$  лежит в интервале от 2.2 до 3.2 ат./ион. Для образцов КУП-ВМ с поперечным срезом  $Y$  растет с флюенсом от 2.1 до 2.9 ат./ион. Значения  $Y$  для Десны 4 при  $\Phi t > 3 \cdot 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> близки к значениям для КУП-ВМ. Отметим при этом, что измеренные при высоких флюенсах коэффициенты распыления в 2 раза превышают значения, которые дает моделирование распыления гладкой поверхности. Расхождение с данными моделирования связано с формированием ионно-индуцированного рельефа.

Для выявления закономерностей ионно-индуцированного гофрирования углеродных волокон углерод-углеродных композиционных материалов наряду с воздействием ионов аргона и азота проведены эксперименты с облучением однонаправленного композита КУП-ВМ ионами неона при температурах мишени от комнатной до  $400^\circ\text{C}$ , различных энергии, геометрии и флюенсе облучения. Установлено, что ионно-индуцированное гофрирование характеризуется температурным порогом, значение которого является близким к температуре динамического отжига радиационных нарушений, приводящих при пониженных температурах к аморфизации высокосовершенной структуры оболочки углеродных волокон.

С помощью компьютерного моделирования найдено, что средний уровень радиационных повреждений  $\nu_0/2$  в углеродных материалах кэВ-ного диапазона энергий изменяется на порядок. Также широкий диапазон значений  $\nu_0/2$  достигается в результате эксперимента.

Аналитические расчеты критического уровня радиационных повреждений или дозы аморфизации  $v_a$  проводили аналогично по предложенной в диссертационной работе методике. Соответствующие расчеты показали, что значения дозы аморфизации  $v_a$  для КУП-ВМ при облучении ионами  $Ar^+$  составляют 40 СНА, то есть близки для поликристаллического графита в аналогичных условиях облучения. Отметим, что соответствующая пороговая энергия ионов для облучения ионами  $Ar^+$  больше, чем для облучения неоном и азотом.

Анализ микрогеометрии позволил определить пороговый уровень радиационных нарушений, ответственных за образование гофров при температуре облучения  $T_a \approx 400^\circ\text{C}$ . При облучении по нормали ( $\theta = 0^\circ$ ) ионами  $Ar^+$  пороговый уровень  $v_{cr} \approx 55$  дпа при пороговой энергии  $E_{cr} \approx 20$  кэВ. Эта пороговая энергия больше соответствующей пороговой энергии  $\sim 15$  кэВ ( $\sim 40$  СНА) для аморфизации при комнатной температуре, поэтому гофрирование волокна происходит, когда уровень радиационного повреждения достаточен для того чтобы преобразовать структуру оболочки волокна в условиях рекристаллизации.

Исследования закономерностей ионно-индуцированного гофрирования оболочки углеродного волокна ВМН-4 из полиакрилонитрила однонаправленного композита КУП-ВМ при высокодозном облучении ионами  $Ne^+$  и  $Ar^+$  с энергией 30 кэВ в интервале температур от комнатной до  $600^\circ\text{C}$  показали, что образование гофрообразных субмикронных структур при ионно-лучевом воздействии на величину проективного пробега ионов (30-60 нм) при повышенных температурах облучаемого композита  $\geq 125^\circ\text{C}$  для неона и  $\geq 250^\circ\text{C}$  для аргона проявляет особенность при температурах  $400-500^\circ\text{C}$ . Температурные зависимости углов наклона граней гофров и их доли на поверхности волокна проявляют минимумы, более глубокие для ионов аргона.

Диапазон углов наклона граней ионно-индуцированных гофров приходится на углы двойникования при пластической деформации кристаллитов графита оболочки углеродного волокна. Полученные закономерности, вместе с ранее установленными, позволяют связать явление ионно-индуцированного гофрирования с анизотропными радиационно-индуцированными пластическими процессами формоизменения углеродных материалов с учетом распыления поверхности ионной бомбардировкой.

Ионное облучение приводит к значительным структурным изменениям поверхностного слоя композита, зависящим от температуры облучения. Наблюдаемое смещение G-пика в спектрах комбинационного рассеяния света в область высоких частот после облучения при температурах  $T \geq 400^\circ\text{C}$  предполагает ионно-индуцированное формирование нанокристаллического графита.

Исследования закономерностей ионно-индуцированного гофрирования оболочки полиакрилонитрильного углеродного волокна ВМН-4 однонаправленного композита КУП-ВМ при высокодозном облучении ионами  $N_2^+$  с энергией 30 кэВ в интервале температур от 100 до 600 °С показали, что образование гофрообразных субмикронных структур при ионно-лучевом воздействии на величину проективного пробега ионов (~40 нм) начинается с температуры  $T \sim 100$  °С. С ростом температуры углы наклона граней гофров монотонно возрастают и при температурах  $T > 275$  °С достигают максимальных значений  $\beta_1 = \beta_2 > 40^\circ$ . Период гофрированной структуры, составляет 1 и 0.6 мкм в интервалах температур облучения (100 - 275 °С) и (275 - 600 °С), соответственно.

Проявление эффекта гофрирования при температурах 100 - 275 °С можно связать с анизотропными ионно-индуцированными пластическими процессами в модифицированном слое, содержащем С-N соединения.

## **Глава 6. Ионно-лучевые методы модифицирования и исследования материалов на основе углерода и кремния**

Разработки новых конструкционных материалов, способных обеспечить облегчение конструкций, повышение их жаропрочности и жесткости являются одной из основных задач совершенствования современных аппаратов ракетной и аэрокосмической отрасли. При температурах выше 1100°C жаропрочные сплавы и композиты с металлической матрицей не обладают необходимой прочностью, а углеволокнистые углерод-углеродные композиционные материалы в присутствии окисляющей среды имеют низкую окислительную стойкость [2,266]. Применение конструкционной керамики осложняется ее природной хрупкостью, чувствительностью к концентрации напряжений, и значительным разбросом прочностных характеристик. В тоже время, использование керамик в качестве матричного материала и армирование их углеродными волокнами, жаростойкость которых в условиях неокисляющей среды превосходит все известные волокнистые материалы, позволяет получить ударопрочные углерод-углеродкерамические композиты.

Взаимодействие ускоренных ионов с композиционными керамическими материалами также представляет большой интерес, как для технических применений таких материалов, так и для уточнения представлений о физических процессах, происходящих при ионной бомбардировке многокомпонентных и многофазных соединений [67,76,256]. С точки зрения процессов взаимодействия ускоренных частиц с композиционными керамическими материалами интерес представляет изучение структуры и морфологии, ионно-лучевого модифицирования, физико-химических закономерностей распыления и ионно-электронной эмиссии углерод-керамических композиционных материалов и стеклокерамики.

### **6.1 Объекты исследования**

В диссертационной работе в качестве мишеней углерод-керамического композиционного материала (УККМ) использовали образцы композита ФЭБУС с карбидокремниевой матрицей и армирующими углеродными волокнами на основе вискозы (гидратцеллюлозы) и его передельческих полуфабрикатов [4,266,267] разработки «НИИГрафит» и силицированного графита марки СГ-П-0.1 (производство НИИГрафит). Состав СГ-П-01: SiC- 75%, Si – 10%, остальное углерод и примеси в составляющих композиционного материала. Толщина мишеней составляла 3-5 мм, ширина 15-20 мм, длина 15-40 мм.

Важной особенностью этого материала является формирование в приповерхностной области облучаемой мишени нескольких неупорядоченных фаз, основными из которых являются карбид кремния SiC и фазы с преобладанием атомов Si и C. Размеры зерен, соответствующих этим фазам, достигают микронных размеров, что превосходит размеры каскадов столкновений, инициируемых ионами аргона энергий порядка десятков кэВ. При моделировании это позволяет разделить задачу на три более простых – воздействие потока ионов на кремниевую, углеродную и SiC мишени.

В качестве мишеней стеклокерамики использовали образцы оптического ситалла в виде шайб диаметром 22 мм и толщиной 5 мм. Исходная шероховатость поверхности после механической полировки составляла  $R_a = 0.9 - 1.2$  нм. Очистку поверхности проводили с помощью петролейного эфира. Образцы монтировались на нагреваемом держателе мишени, позволяющем варьировать угол  $\theta$  падения ионов на образец, а также осуществлять азимутальное вращение образца. При облучении угол  $\theta$  выбирали в интервале 75 – 87 градусов и применяли азимутальное вращение образца (скорость вращения составляла  $\sim 1$  об./мин.). Для облучения образцов ионами  $Ar^+$  энергии 10 - 30 кэВ использовали дуговой источник с продольным магнитным полем установки масс-монохроматор НИИЯФ МГУ [144]. Выбранные в качестве бомбардирующих частиц ионы аргона обеспечивают высокие скорости физического распыления и не приводят к нежелательным химическим реакциям на поверхности. Плотность ионного тока составляла  $\sim 0.3$  мА/см<sup>2</sup>, флюенсы облучения  $\varphi t > 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> ( $\varphi$  – плотность потока падающих ионов,  $t$  – время облучения). Для решения проблемы компенсации положительного заряда диэлектрической мишени, вносимого ионным облучением, применяли алюминиевую оправку образца с тем, чтобы использовать вторичные электроны с алюминиевой поверхности для нейтрализации поверхностного заряда.

## **6.2. Исследования структуры, морфологии и элементного состава углерод-керамического композита на основе углеродного волокна из вискозы**

Результаты исследований морфологии поверхности образцов УККМ ФЭБУС с помощью растрового электронного микроскопа Lyra 3 TESCAN после механической шлифовки алмазным инструментом в режимах вторичной эмиссии и отраженных электронов (z-контраст) приведены на рис. 6.1 и в [35]. Видно, что углеродные волокна сохраняют свою форму в объеме композиционного материала, жгуты углеродных волокон образуют геометрический рисунок исходной углеродной ткани, рис. 6.1а. На микрофотографии в режиме отраженных электронов жгуты углеродных волокон проявляются темными участками по сравнению с окружающими их более светлыми

областями. С учетом z-контраста можно заключить, что пропитка преформы УККМ кремнием не приводит к силицированию армирующего углеродного волокна. Сохранение качественной морфологии углеродных волокон диаметром  $\sim 5$  мкм можно видеть на рис. 6.1б при большем увеличении.

**а**



**б**

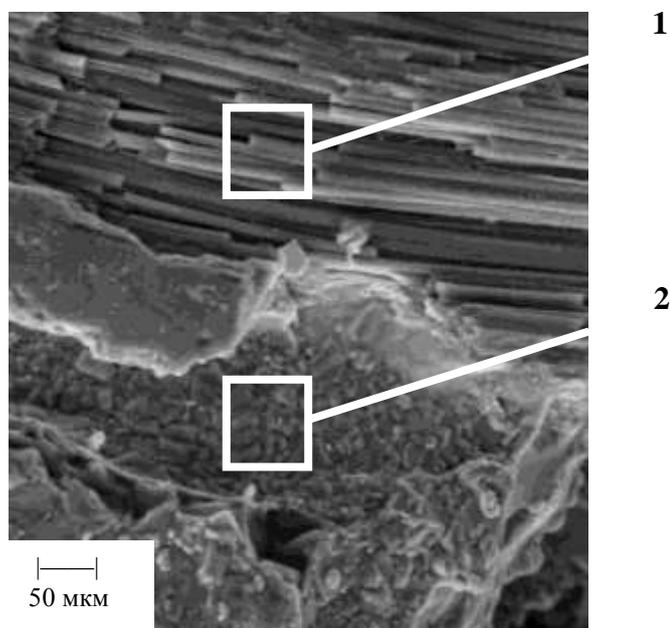


Рисунок 6.1. РЭМ-изображения поверхности УККМ ФЭБУС после механической шлифовки в режимах: (а) – вторичной эмиссии (слева) и отраженных электронов (справа), (б) – вторичной эмиссии с большим увеличением и отмеченными областями энергодисперсионного анализа.

Полученные для отмеченных на рис. 6.1б локальных областей данные по составу проявляют характерное для электронного микроанализа повышенное содержание углерода, см., например, [171]. Вместе с тем, относительная концентрация кремния в области 2 более чем в три раза превышает его значение в области 1.

На рис. 6.2 приведены микрофотографии в режиме вторичных и отраженных электронов сложной гетерогенной матрицы композита. Усредненный энергодисперсионный анализ с помощью дополнительного модуля EDA к микроскопу Луга 3 TESCAN позволяет предположить наличие в матрице карбида кремния, чистого кремния и его оксида  $\text{SiO}_2$ . Концентрация Si может достигать  $\sim 50$  ат.%, кислорода – до 10 ат.%. Включения чистого кремния проявляются на микрофотографиях в z-контрасте наиболее светлыми областями, стеклофаза  $\text{SiO}_2$  – гладкими более темными участками, карбидокремниевые включения – в виде правильных многогранников, ср. [268].

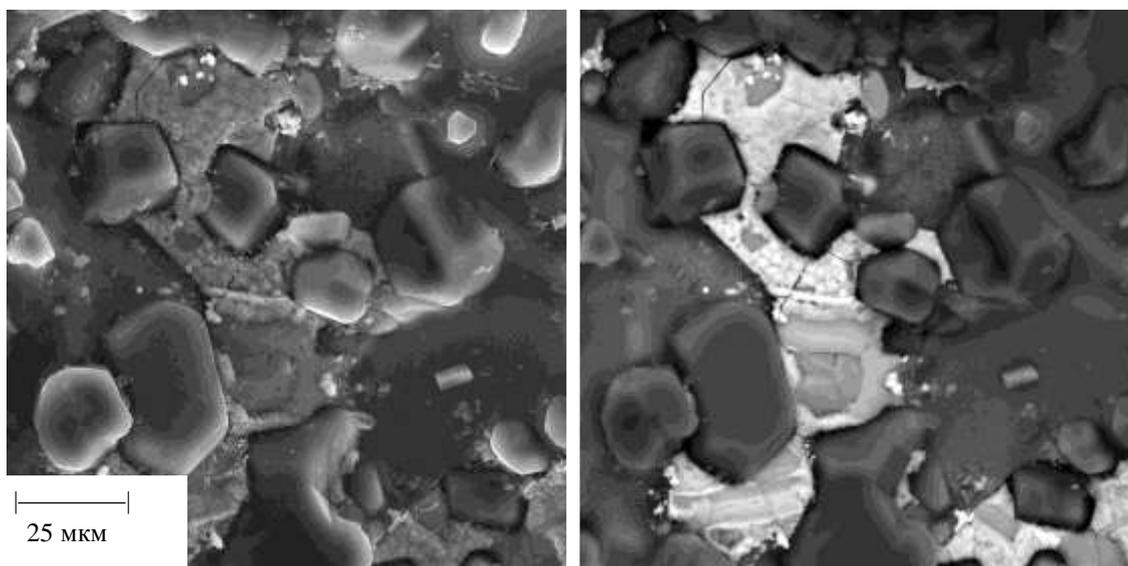


Рисунок 6.2. РЭМ-изображения карбидокремниевой области УККМ ФЭБУС в режимах вторичной эмиссии (слева) и отраженных электронов (справа) [35].

Количественные данные по составу УККМ ФЭБУС и его передельческих полуфабрикатов получали с помощью спектрометрии ЯОР протонов энергии 7.5 МэВ по методике, аналогичной в работах [35,269]. На рис. 6.3 представлены спектры ЯОР для препрега на основе вязкой ткани ТГН-2М, преформы после карбонизации препрега и графита РОСО-АХФ-5Q. Спектры нормированы по выходу обратно рассеянных протонов при энергии, соответствующей сотому каналу энергоанализатора частиц. Спектр для РОСО-АХФ-5Q соответствует рассеянию протонов на мишени, содержащей 100% углерода. Спектр для препрега на основе ткани ТГН-2М кроме составляющей,

соответствующей рассеянию на углероде, содержит составляющую рассеяния протонов на азоте с концентрацией около 30 ат.%. Спектры ЯОР не отражают наличие водорода в мишени, поскольку, рассеяние протонов на водороде ограничивается углом  $90^\circ$ , а угол рассеяния при измерениях составлял  $160^\circ$ . Таким образом, данные спектрометрии ЯОР не противоречат данным разработчика о значительном, до 45% содержании в препреге органической составляющей [267]. Карбонизация пластин препрега с конечной температурой обработки  $800^\circ\text{C}$  приводит практически к полному удалению органической составляющей, см. рис.6.3. Кроме углерода в преформе композита регистрируется кислород с концентрацией не более 3 ат.%. Его наличие может быть связано с адсорбцией паров воды в пористой, от 40 до 50% по данным разработчика, структуре материала.

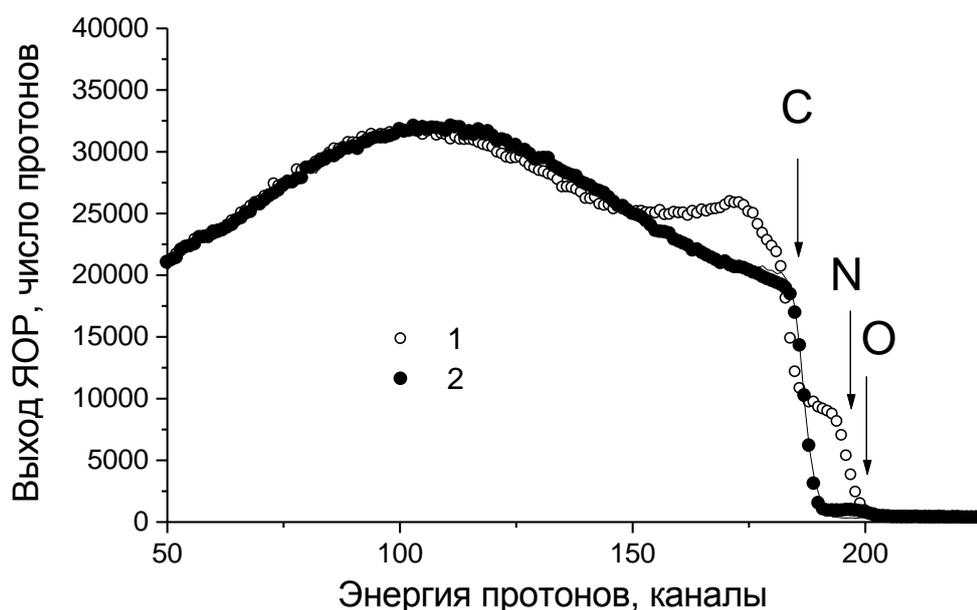


Рисунок 6.3. Спектры ЯОР для препрега на основе ткани ТГН-2М (1), преформы после карбонизации препрега (2) и поликристаллического графита РОСО-АХФ-5Q (сплошная линия)

На рис. 6.4 и 6.5 также представлены данные спектрометрии ЯОР. На рис. 6.4 приведены результаты спектрометрических исследований для преформы УККМ после карбидообразующей обработки преформы с осаждением карбидокремниевое покрытия и конечной температурой термообработки  $1300^\circ\text{C}$  [35]. Основное назначение такой обработки – это создание барьерного покрытия, предохраняющего углеродные волокна от силицирования при последующей пропитке в расплаве кремния [266]. Измерения проводили как для поверхности преформы, так и для внутренней стороны скола пластин вдоль слоев углеродной ткани.

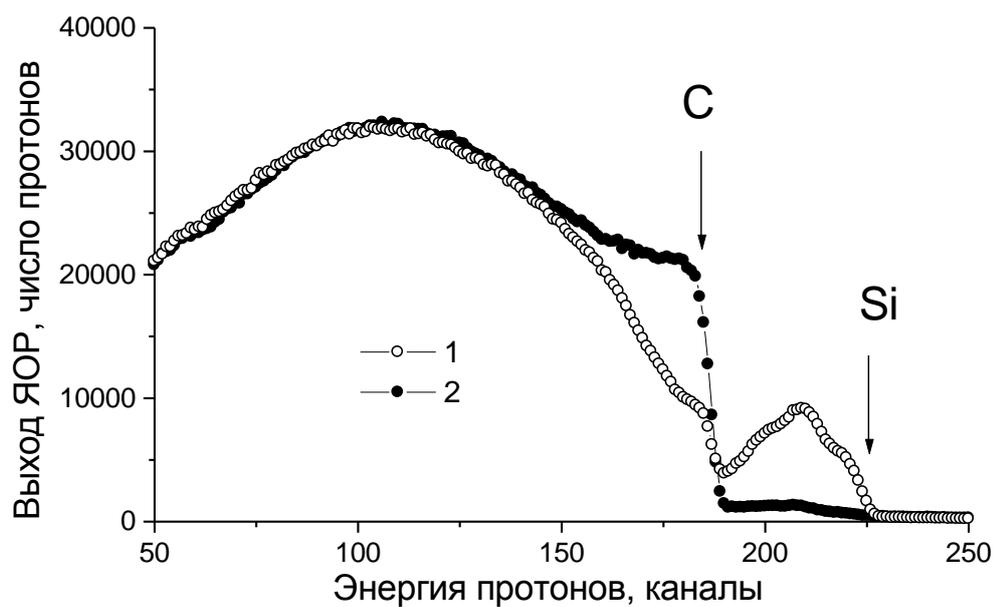


Рисунок 6.4. Спектры ЯОР для исходной (1) поверхности и скола (2) преформы для УККМ ФЭБУС после карбидообразующей пропитки [35].

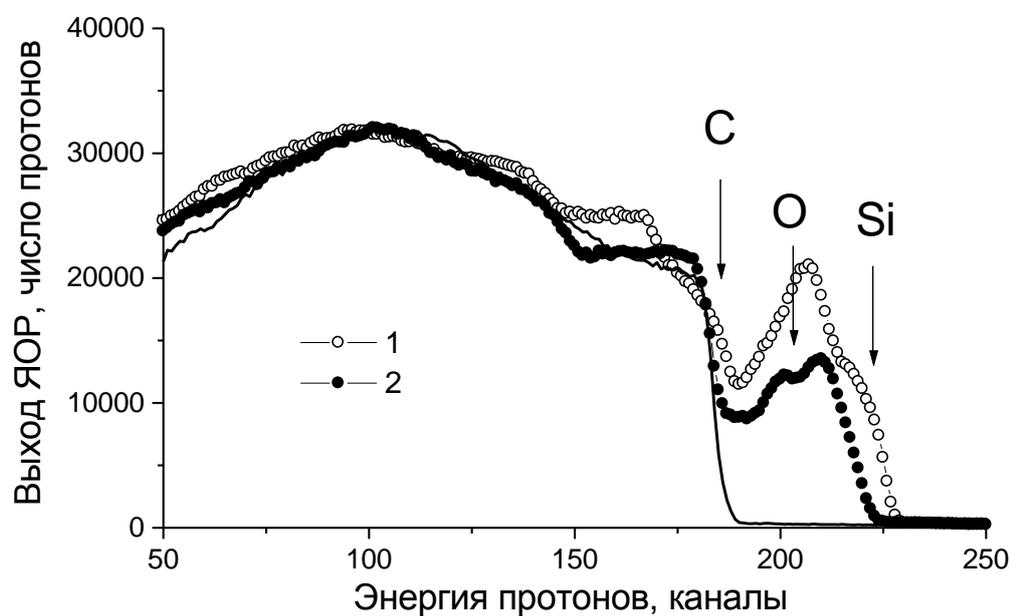


Рисунок 6.5. Спектры ЯОР для исходной поверхности (1) и после механической шлифовки (2) УККМ ФЭБУС и поликристаллического графита РОСО-АХФ-5Q для сравнения (сплошная линия) [35].

Спектры ЯОР показывают наличие в поверхностном слое материала кремния в обоих случаях, но с большой разницей по концентрации на поверхностях исходной пластины и скола. Исходная поверхность практически полностью покрыта слоем кремния, тогда как на внутренней поверхности скола его содержание не превышает 5 ат.%. Этот уровень концентрации кремния характеризует объемный элементный состав материала преформы.

Элементный анализ методом спектрометрии ЯОР образца УККМ ФЭБУС проводили как для поверхности в состоянии поставки, так и после его шлифовки алмазным инструментом [35]. Соответствующие спектры ЯОР приведены на рис. 6.5. Анализ данных показывает, что поверхность в состоянии поставки обогащена кремнием, с концентрацией на поверхности доходящей практически до 100%. Данные для шлифа, соответствующие элементному составу объема образца существенно другие. Усредненная по площади зондирующего пучка протонов диаметром 3 мм концентрация кремния составляет около 30 ат.%. Учитывая стехиометрию SiC, можно оценить долю карбидной составляющей в материале. Она составляет около 40%. Остальная доля – 60% приходится на углеродную составляющую УККМ. Это находится в качественном согласии с данными РЭМ с энергодисперсионным анализом состава, согласно которым пропитка материала кремнием практически не приводит к силицированию армирующего углеродного волокна. Отмеченное выше наличие стеклофазы SiO<sub>2</sub> в объеме композита по данным РЭМ, в спектрах ЯОР проявляется в небольшом локальном максимуме с положением по энергии соответствующему упругому рассеянию протонов на ядрах кислорода, см. рис.6.5.

### **6.3. Ионно-лучевое модифицирование силицированного графита**

Известно, что графиты широко применяют для изготовления энергонагруженных деталей космических аппаратов, ракетных двигателей и термоядерных реакторов. Однако в ряде случаев они имеют недостаточную стойкость против окисления и эрозионного воздействия. Эти недостатки устраняют использованием защитных покрытий из вольфрама или тугоплавких соединений переходных металлов [270]. Из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения и модулей упругости материалов покрытия и основы, вследствие возникновения внутренних напряжений, толщина покрытий ограничивается и определяется прочностью сцепления покрытия с подложкой. Поэтому перспективными являются углерод-керамические композиционные материалы, которые в значительной степени лишены недостатков, характерных для чистого графита. Эти материалы изготавливают методами пропитки (силицированный графит, боросилицированный графит, цирконированный графит) и горячим прессованием смесей порошков углерода и соответствующего тугоплавкого металла и кремния. Так,

силицированные графиты очень стойки к агрессивным средам, они могут работать в соляной, серной, азотной, плавиковой и других кислотах, а также в едком натре, этилацетате, метилхлориде и др. [268,270]. Широкая область применения силицированных графитов включает необходимость их исследования в радиационных полях различной природы [271]. Поэтому в ходе экспериментальных исследований и моделирования процессов при изучении углерод-керамических композитов с помощью ионно-пучковых методов большое внимание было уделено силицированному графиту марки СГ-П-0.1.

### ***Исследование микроструктуры СГ-П-0.1***

Композиционный материал СГ-П относят к силицированным графитам. Их изготавливают путём пропитки пористой графитовой основы жидким кремнием. Структура композита представляет собой графитовый каркас, поры которого заполнены композицией Si-SiC, причём в крупных порах сохраняется свободный кремний. В исследованиях микроструктуры композиционных материалов для получения достаточно высокого контраста составляющих композита применяют различные методы травления шлифов материала. В работе проанализированы возможности ионно-лучевого травления (ИЛТ) поверхности углерод-керамического композита СГ-П-0.1 путем физического распыления поверхности пучком ионов аргона энергии 30 кэВ.

Физическое распыление как никакой другой процесс является универсальным методом травления поверхности, но при его применении необходимо учитывать возможные радиационные нарушения в поверхностном слое [272]. Согласно литературным данным, ионное облучение при комнатной температуре может приводить к значительному разупорядочению вплоть до аморфизации кремния [110], графита [273] и карбида кремния [274], т.е. всех основных составляющих исследуемого композита. Кристаллическая структура в описанных случаях сохраняется, если ионное облучение проводится при температурах, выше температуры динамического отжига радиационных нарушений  $T_a$ . Как уже отмечалось, значение температуры  $T_a$  зависит как от материала и его кристаллической структуры, так и от условий ионной бомбардировки. В частности, для углеродных материалов при облучении ионами аргона энергии 30 кэВ в зависимости от сорта материала  $T_a$  принимает значения от 150 до 200°C [110]. Для монокристаллического кремния в таких же условиях облучения  $T_a \approx 340^\circ\text{C}$  [273]. Для монокристаллического карбида кремния  $T_a \approx 230^\circ\text{C}$  [274].

Для определения температуры  $T_a$  в исследуемых условиях ионно-лучевого травления (ИЛТ) композита СГ-П-0.1 облучение ионами аргона проводили при изменении температуры мишени от комнатной до 700°C с измерением температурной зависимости

коэффициента  $\gamma$  ионно-электронной эмиссии, аналогично экспериментам с УУКМ, см. также [13,31,254]. Как уже говорилось, измерение зависимости  $\gamma(T)$  является эффективным методом мониторинга ионно-индуцированных структурных изменений. Для большинства углеродных материалов, в том числе и углерод-углеродных композиционных материалов (КУП-ВМ, Десна 4), при высокодозном облучении ионами  $Ar^+$  энергии 30 кэВ наблюдается скачок выхода вторичных электронов при температуре динамического отжига радиационных нарушений  $T_a$ , разделяющий области кристаллического ( $T > T_a$ ) и аморфизированного ( $T < T_a$ ) состояния поверхностного слоя.

Измеренная для композита СГ-П-0.1 зависимость  $\gamma(T)$  приведена на рис.6.6. Видно, что выход электронов с ростом температуры облучаемой мишени испытывает ступенчатое возрастание, свидетельствующее о происходящих с повышением температуры процессах динамического отжига радиационных нарушений [18]. Видно, в частности, что ступенчатое возрастание  $\gamma(T)$  для СГ-П-0.1 в интервале температур 350 – 450°C коррелирует со скачком на зависимости  $\gamma(T)$  для монокристаллического кремния, взятой из работы [273]. Можно предположить, что при температуре облучения композита  $T > 600^\circ\text{C}$  вносимые ионным облучением радиационные нарушения отжигаются и аморфизации составляющих композита не происходит. Именно такие условия ИЛТ длительным облучением ионами аргона энергии 30 кэВ были использованы для последующего анализа структуры композита. Ионно-лучевое травление поверхности композита ионами аргона позволило получить высококонтрастные картины микроструктуры материала с помощью оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ). На микрофотографиях на рис. 6.7, полученных в РЭМ в отраженных электронах (z-контраст), хорошо выделяются три составляющих композита – карбид кремния, графит и свободный (не связанный) кремний. Их идентификацию проводили по данным электронного энерго-дисперсионного микроанализа элементного состава, примеры которого также приведены на рис. 6.7. Сам энергодисперсионный анализ, аналогично исследованиям УККМ ФЕБУС, проводили с помощью дополнительного модуля EDA к микроскопу LEO 1430-вр [18].

Соотношение площадей, занимаемых фазами SiC, Si и C составляют 69, 13 и 18% соответственно. С учетом плотности фаз эти соотношения близки к массовому содержанию фаз в композите СГ-П-0.1. Отметим, что массовая доля карбида кремния 75% существенно выше 35%, начиная с которой карбид кремния в силицированном графите образует сплошной карбидный каркас [273,274]. Его наличие в композите СГ-П-0.1 вполне допускает видимая на рис.6.7 морфология карбида кремния [18].

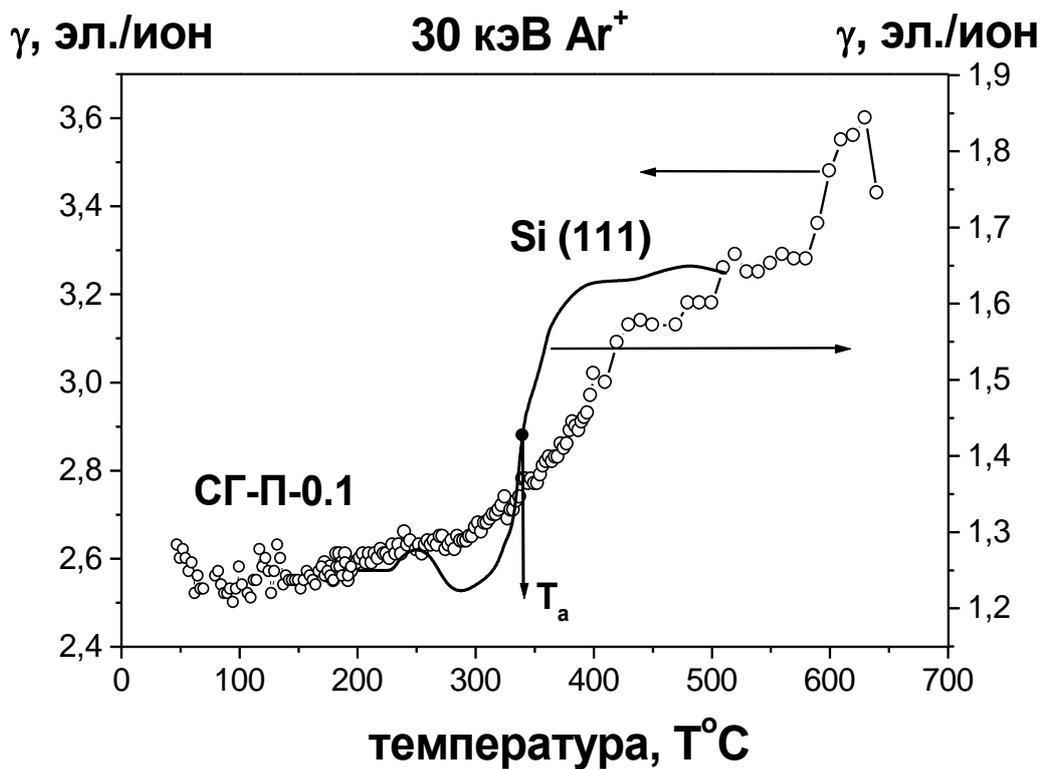


Рисунок 6.6. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  углерод-керамического композита СГ-П-0.1 при нормальном падении на мишень ионов  $\text{Ar}^+$  энергии 30 кэВ [18]. Данные для Si (111) взяты из [273].

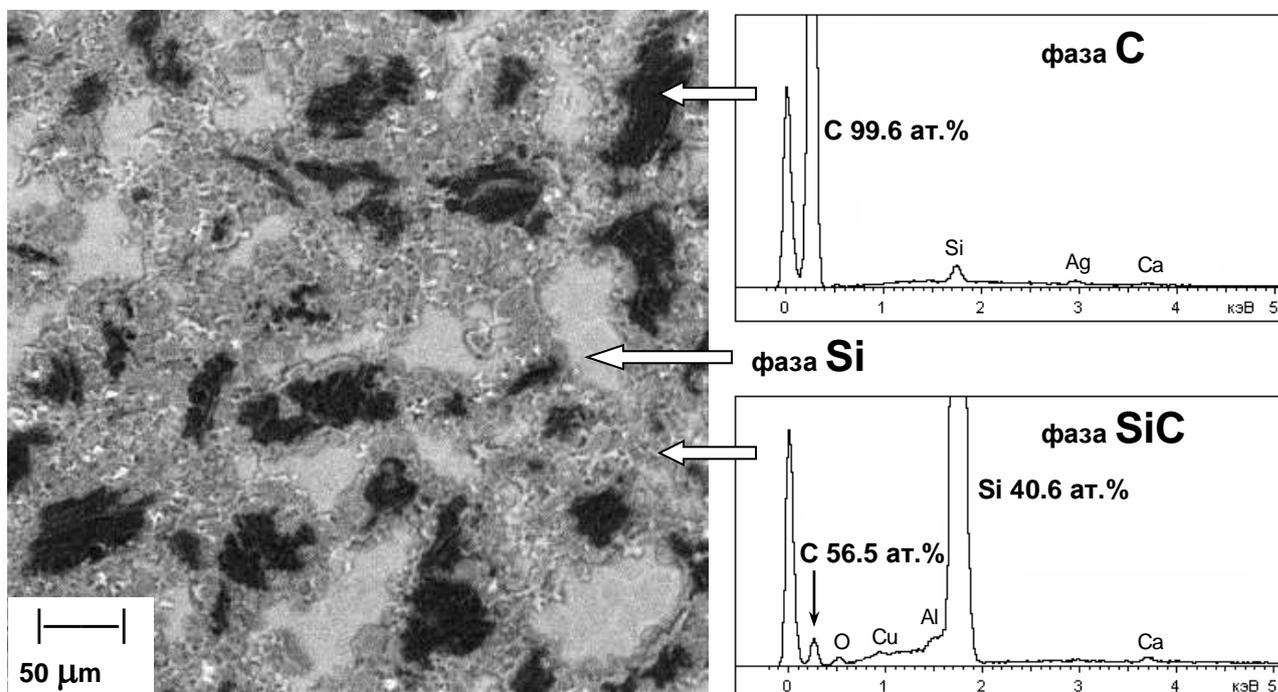


Рисунок 6.7. Микрофотографии поверхности углерод керамического композита СГ-П-0.1 после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  и данные энергодисперсионного анализа элементного состава в составляющих композита [18].

Данные электронного микроанализа следует рассматривать при использованных в измерениях эталонах как ориентировочные. Поэтому приведенный на рис.6.7 состав карбида кремния не соответствует его стехиометрии. Количественный анализ состава композита проводили с помощью не требующего эталонов метода спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния. Элементный анализ проводили с помощью РОР ионов  $\text{He}^+$  энергии 2 МэВ на угол  $160^\circ$ . Диаметр анализирующего пучка 1-2 мм в спектрометрии РОР во много раз больше линейных размеров исследуемых фаз. Поэтому данные РОР являются усредненными. Компьютерное моделирование спектров РОР проводили с помощью программы NBS [275]. На рис. 6.8 приведены спектры РОР облученной и необлученной областей поверхности композита СГ- П-0.1[18].

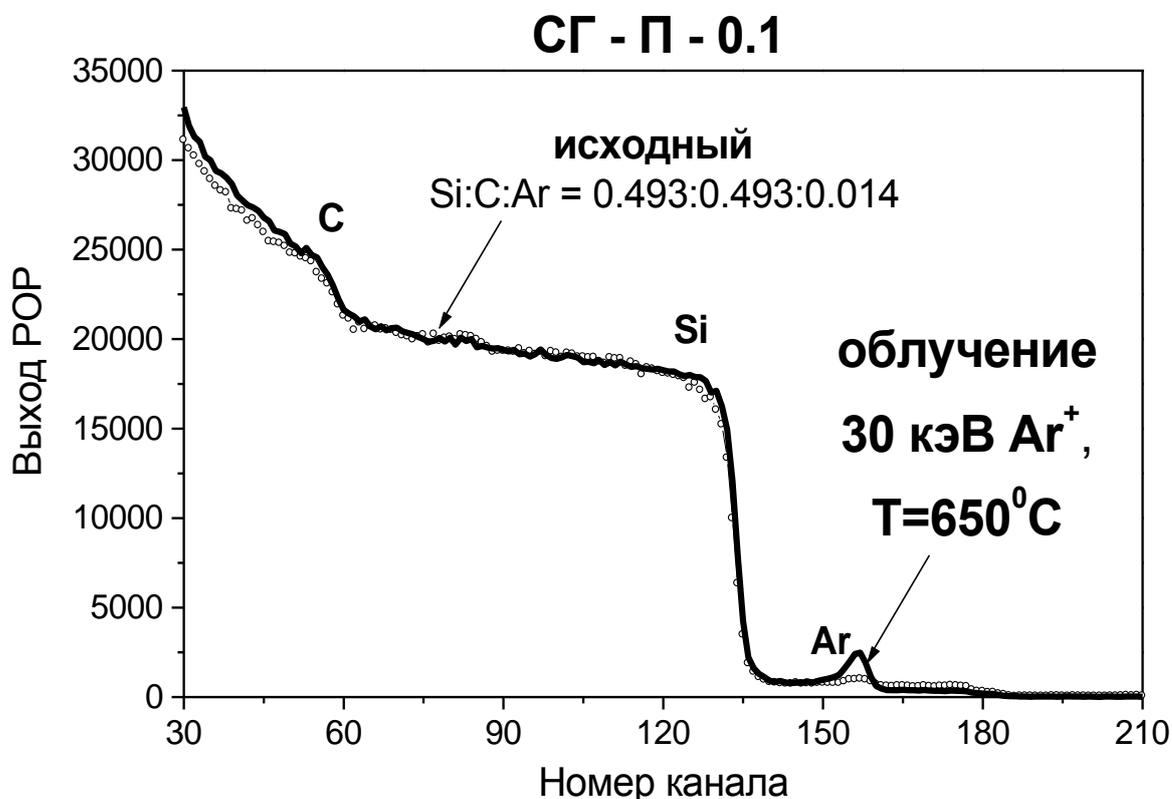


Рисунок 6.8. Спектры РОР на угол  $160^\circ$  ионов  $\text{He}^+$  энергии 2 МэВ композита СГ-П-0.1 до и после облучения по нормали ионами аргона энергии 30 кэВ.

Найдено, что до облучения в поверхностном слое концентрации углерода и кремния примерно равны 49.3%, кроме того, в состав входит аргон  $\sim 1.4\%$  [18].

Экспериментальные данные и результаты компьютерного моделирования распыления ионами аргона энергии 30 кэВ поликристаллических графитов и кремния свидетельствуют о том, что коэффициенты распыления кремния выше коэффициентов

распыления графитов (углерода) [77,276]. Моделирование распыления углерода и кремния по отдельности и в процентном соотношении их в композите проводили с помощью программы SRIM-2008 [185]. Моделирование распыления SiC ионами аргона энергии 30 кэВ показало наличие преимущественного распыления кремния. Однако, изменения в поверхностном слое обуславливаются рядом процессов, оказывающих противоположное действие в отношении изменения его состава для многокомпонентного вещества [67].

В частности, поверхность может быть обогащена одним компонентом вследствие его сегрегации вблизи поверхности, тогда этот компонент будет преимущественно удаляться при распылении. В результате состав на поверхности не будет измененным при равновесном распылении. В рассматриваемом нами случае об этом свидетельствуют приведенные на рис. 6.8 спектры РОР, см. также [18]. Высокодозное облучение ионами аргона композита практически не изменяет в нем соотношение кремния и углерода [18].

Таким образом, исследования, включающие ионно-лучевое травление, спектрометрию Резерфордского обратного рассеяния, оптическую и растровую электронную микроскопию являются достаточными для количественного анализа микроструктуры углерод-керамических композиционных материалов.

### ***Модифицирование поверхности композита ионной имплантацией***

Для уменьшения содержания свободного кремния и повышения эксплуатационных характеристик в ряде случаев в кремний добавляют бор (боросилицированный графит) или другие элементы. С этой же целью в настоящей работе проводили имплантацию ионов азота. Этот метод является альтернативой нанесения нитридных покрытий. Отметим также, что ионная имплантация азота в кремний является одним из методов получения нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в микроэлектронике [119].

Облучение механически шлифованной поверхности образца СГ-П-0.1 проводили молекулярными  $\text{N}_2^+$  и атомарными  $\text{N}^+$  ионами азота энергии 30 кэВ при комнатной температуре. Флюенс облучения составлял  $\sim 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>.

Результаты исследования элементного состава поверхностного слоя в виде спектров РОР представлены на рис. 6.9. Их анализ показывает образование поверхностного слоя, обогащенного азотом на глубину порядка величины проективного пробега ионов. Глубина слоя при имплантации ионами  $\text{N}_2^+$  30 кэВ примерно в два раза меньше, чем при имплантации ионами  $\text{N}^+$  энергии 30 кэВ. Это соответствует модели диссоциации молекулярных ионов при их взаимодействии с поверхностью мишени. При отсутствии молекулярных эффектов имплантация молекулярных ионов является эквивалентной имплантации атомарных с энергией в два раза меньшей [18].

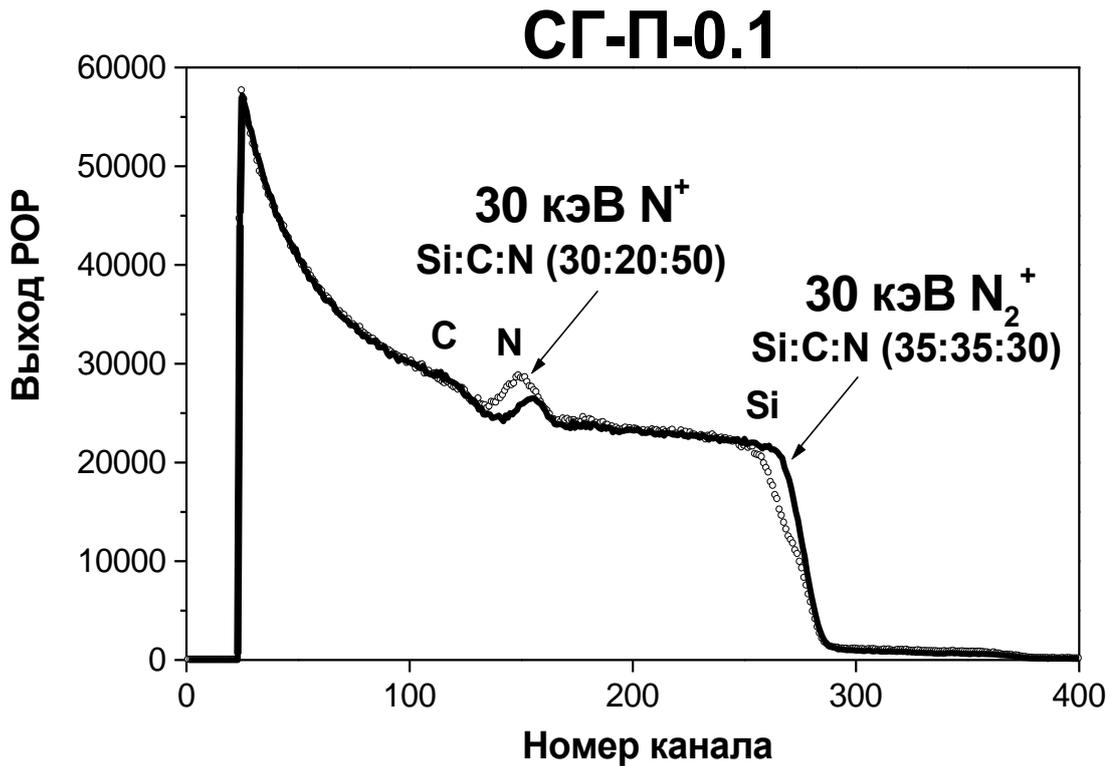


Рисунок 6.9. Спектры ROP на угол  $160^\circ$  ионов  $He^+$  энергии 2 МэВ композита СГ-П-0.1 после облучения по нормали молекулярными и атомарными ионами азота энергии 30 кэВ [18].

Моделирование спектров резерфордовского обратного рассеяния с помощью программы NBS и сопоставление расчетных спектров ROP с экспериментальными позволило рассчитать состав Si, C и N в имплантированном слое. При имплантации ионов  $N_2^+$  энергии 30 кэВ этот слой содержит Si - 35%, C - 35% и N - 30%. При имплантации ионов  $N^+$  энергии 30 кэВ возрастает содержание азота - Si - 30%, C - 20% и N - 50% [18].

Данные ROP, как уже отмечалось, являются усредненными по всем составляющим композита. Для выявления различий в имплантации азота в структурные составляющие композита – графит, кремний и карбид кремния использовали данные электронного микроанализа. Он показал, что захват азота происходит, в основном, в составляющие композита, содержащие кремний, т.е. в свободный кремний и в карбид кремния. С вычетом доли поверхности, занимаемой графитом, и в предположении образования  $Si_3N_4$  при высокодозной имплантации кремния получают следующие составы имплантированного слоя в карбид-кремниевой составляющей композита:  $SiC_{0.92}N_{0.77}$  при имплантации ионов  $N_2^+$  энергии 30 кэВ и  $SiC_{0.52}N_{1.73}$  при имплантации ионов  $N^+$  энергии 30 кэВ [18].

Система  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  может быть представлена как содержащая в определенных пропорциях карбид кремния  $\text{SiC}$ , нитриды кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и углерода  $\text{C}_3\text{N}_4$ , см., например, [277]. Расчет комбинаций указанных соединений (в [18]) показал для выше найденных систем  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  следующие процентные составы в имплантированном слое:  $\text{SiC}$  - 78%,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - 13%,  $\text{C}_3\text{N}_4$  - 9% для ионов  $\text{N}_2^+$  энергии 30 кэВ и  $\text{SiC}$  - 20%,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - 55%,  $\text{C}_3\text{N}_4$  - 25% для ионов  $\text{N}^+$  энергии 30 кэВ. Обращает на себя внимание значительное отличие состава имплантированного слоя от карбида кремния, предположительное образование нитрида углерода и влияние на состав энергии имплантируемых атомов азота – 15 и 30 кэВ при имплантации ионов  $\text{N}_2^+$  и  $\text{N}^+$  энергии 30 кэВ соответственно [18].

#### **6.4. Распыление углерод-керамического композита СГ-П-0.1**

Изучение закономерностей распыления УККМ СГ-П-0.1 ионами представляет большой интерес точки зрения процессов взаимодействия ускоренных частиц с композиционными керамическими материалами. Наличие нескольких неупорядоченных фаз в приповерхностной области облучаемой мишени, а именно, карбида кремния  $\text{SiC}$  и фаз с преобладанием атомов Si и C, позволяет при моделировании разделить задачу на три более простых – воздействие потока ионов на кремниевую, углеродную и  $\text{SiC}$  мишени. Распыление двухкомпонентного  $\text{SiC}$  и особенно моноатомных Si и C моделировалось в большом числе работ [18,25,67,76,79,256,278,279]. Большинство расчетов проведено с использованием программы TRIM.SP [79], основанной на приближении парных столкновений атомов в неупорядоченной (аморфной) среде. Заметим, однако, что большая часть расчетов распыления Si, C и  $\text{SiC}$  по этой программе были выполнены для гладкой поверхности. Наиболее сильное расхождение расчета с экспериментом было получено для графита [77]. Учет влияния гребневидной топографии привел к уменьшению расхождения между экспериментом и результатами моделирования [75].

В диссертационной работе мониторинг ионного облучения силицированного графита марки СГ-П-0.1 проводили с периодической регистрацией тока ионов и вторичных электронов, по методике, описанной в Главе 2. Коэффициент распыления  $Y$  определяли по потере массы облучаемой мишени с учетом процентного соотношения углерода и кремния в исследуемом композите. Предварительные эксперименты показали, что вес силицированного графита при его помещении в вакуум практически не изменяется. Пример стабильности сохранения массы образца между последовательными облучениями представлен на рис. 6.10 [25].

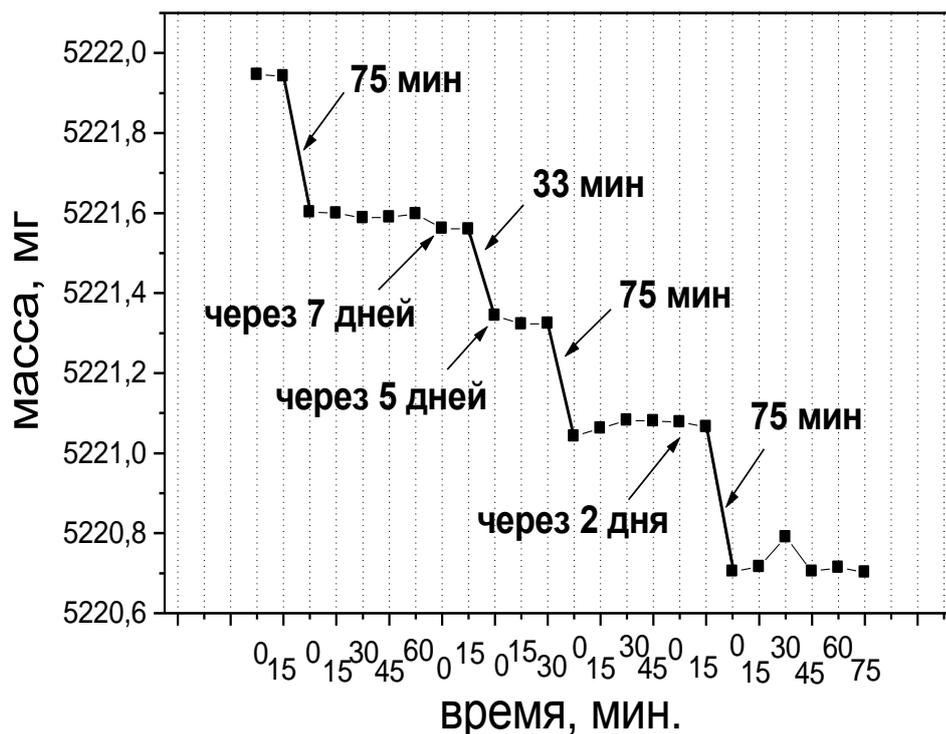


Рисунок 6.10. Зависимость потери массы образца СГ-П-0.1 от времени облучения и между облучениями ионами  $Ar^+$  энергии 30 кэВ.

Значительные изменения ионно-электронной эмиссии в начале каждого последующего облучения образца говорят о вероятных процессах гидратации поверхностного слоя материала на воздухе. Длительное ионное облучение приводит к удалению измененного слоя и ионно-электронная эмиссия становится стационарной, см. рис.6.11 [25].

Элементный анализ проводили с помощью резерфордовского обратного рассеяния (POP) ионов  $He^+$  энергии 2 МэВ на угол  $160^\circ$ . Компьютерное моделирование спектров POP проводили с помощью программы NBS [275]. Установлено, что до облучения в поверхностном слое концентрации углерода и кремния примерно равны 49.3%, кроме того, в состав входит аргон  $\sim 1.4\%$ , и аналогичная ситуация сохраняется и после облучения [18,25].

Для расчетов коэффициента распыления применяли компьютерную программу OKSANA [183], основанную на приближении парных столкновений и предусматривающая учет слабых одновременных взаимодействий на больших расстояниях. Неупорядоченная (аморфная) мишень моделировалась путем вращения соответствующего монокристаллического блока, процедура вращения повторялась для

каждой новой бомбардирующей частицы. В качестве межатомных потенциалов использованы экранированные кулоновские потенциалы Циглера-Бирзака-Литтмарка (ZBL), Вильсона-Хагтмарка-Бирзака (WHB), потенциалы с функцией экранирования Мольера и длиной экранирования Фирсова (MF), Робинсона (MR) и Ямамуры (MY) [25].

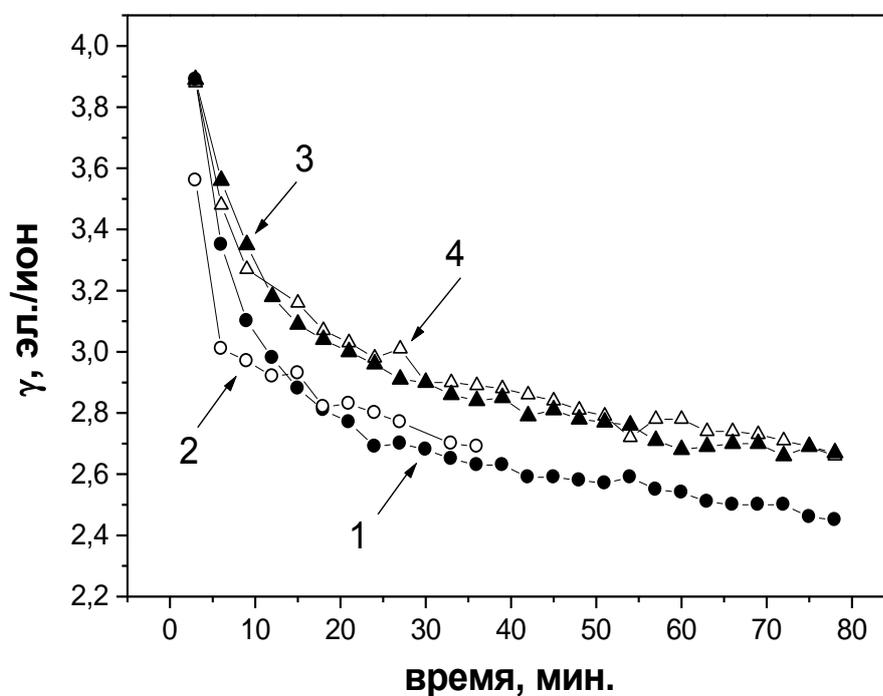


Рисунок 6.11. Зависимость коэффициента  $\gamma$  ионно-электронной эмиссии от времени облучения в четырех последовательных циклах облучения (1, 2, 3, 4) [25].

Указанные потенциалы являются усредненными и не учитывают оболочечную структуру атомов. Исключение составляет MY-потенциал, в котором длина экранирования берется с учетом корректирующего фактора, рассчитанного на основе оболочечной модели Хартри-Фока. Неупругие потери энергии рассчитывались по формуле Фирсова. Тепловые колебания атомов мишени считались некоррелированными и рассматривались по модели Дебая (температура мишени 300 К). Для вылетающих атомов – кандидатов на распыление – на поверхности мишени задавался или плоский потенциальный барьер, имитирующий эффект дальнедействующих сил притяжения, или – сферический (изотропный) барьер, учитывающий торможение частицы при отлете от поверхности, но не учитывающий преломление ее траектории. Значения поверхностной энергии связи  $E_s$  взяты равными энергии сублимации (табл. 6.1 работы [79]). Направление падения пучка ионов задавалось в прямоугольной системе координат, в которой оси X и Y лежат на поверхности распыляемой мишени, а ось Z направлена

внутри твердого тела. Плоскостью падения ионов считалась плоскость XOZ, угол падения ионов отсчитывается от нормали к распыляемой поверхности [25].

Важной особенностью программы OKSANA является то, что она позволяет проводить расчеты с учетом рельефа поверхности. Поверхность задается в виде нанометрического волнообразного рельефа, моделируемого синусоидой в плоскости XOZ (период синусоиды  $2x_s$ , амплитуда  $2z_s$ ), в плоскости YOZ (период синусоиды  $2y_s$ , амплитуда  $2z_s$ ), либо одновременно в обеих плоскостях. В последнем случае вместо волнообразного двумерного рельефа программа моделировала трехмерную систему выступов и впадин, которая рассматривалась как модель сильно нарушенной поверхности. Периоды синусоид и их амплитуда могли варьироваться в широких пределах (от единиц до сотен нм), значения  $z_s = 0$  соответствует плоской поверхности. При моделировании угловых зависимостей коэффициентов распыления кремния и графита с различными потенциалами, плотности атомов полагались  $2.321 \text{ г/см}^3$  (Si) и  $2.266 \text{ см}^3$  (C). При моделировании угловых зависимостей для графита с МУ-потенциалом с учетом и без учета рельефа плотность графита полагалась  $1.7 \text{ г/см}^3$  [25].

Результаты четырех последовательных измерений коэффициента распыления образца силицированного графита СГ-П-0.1 приведены на рис. 6.12. Среднее значение коэффициента распыления составляет  $Y = 2.9$  ат./ион, см. также [25]. Сравнение с данными компьютерного моделирования по программе OKSANA показало, что экспериментально полученные значения коэффициента распыления почти в 3 раза превышают значения, полученные при моделировании распыления гладкой поверхности SiC, также как и поверхностей углерода и кремния [25].

Наиболее вероятной причиной этого является развитие ионно-индуцированного рельефа. Типичная картина морфологии модифицированной облучением ионами аргона поверхности силицированного графита представлена на рис.6.7 [18]. Известно, что наличие рельефа поверхности наиболее сильно сказывается на угловых зависимостях коэффициента распыления. Учитывая это обстоятельство, прежде всего было произведено моделирование с учетом рельефа поверхности угловых зависимостей коэффициента распыления.

Для кремния и углерода зависимости  $Y(\theta)$ , полученные с помощью компьютерной программы OKSANA, показаны на рис. 6.13 и 6.14. Данные для кремния (Si (111), аморфизированный бомбардировкой ионами  $\text{Ar}^+$  энергии 30 кэВ) взяты из работы [276]. Расчеты проводились при разных потенциалах. Как следует из рис. 6.13, зависимость  $Y$  от потенциала взаимодействия довольно слабая, особенно по сравнению с угловой зависимостью. Это связано с тем, что одновременное изменение потенциала для пар ион-

атом и атом-атом ведет к уменьшению или увеличению тормозных способностей  $(dE/dx)_{\text{ion}}$  и  $(dE/dx)_{\text{atom}}$  [25].

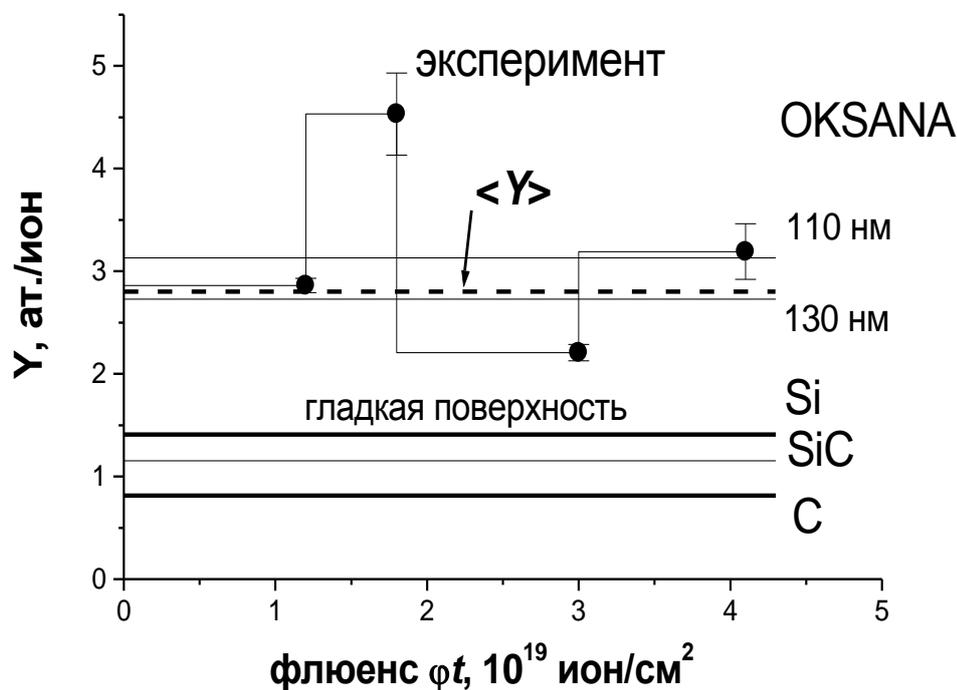


Рисунок 6.12. Коэффициенты распыления образца СГ-II-0.1, полученные в четырех последовательных циклах облучения (●). Пунктир – среднее значение коэффициента распыления. Сплошные линии – результаты моделирования распыления гладкой поверхности Si, C и SiC и распыления поверхности SiC с двумя различными нанорельефами (110 и 130 нм) [25].

При этом отношение указанных характеристик, определяющее коэффициент распыления, изменяется сравнительно слабо (эффект компенсации [280]). Для углерода в случае гладкой поверхности наблюдается хорошее согласие с расчетами по программе TRIM.SP, в которой был использован WBZ-потенциал [77]. Для более точного описания результатов эксперимента [77] в программе OKSANA использовался потенциал, в котором сделана поправка на оболочечную структуру атомов путем введения корректирующих множителей к длине экранирования Фирсова пары Ag-C и пары C-C. Расчет проведен без учета ( $z_s = 0$ ) и с учетом поверхностного рельефа ( $x_s = y_s = z_s = 110$  нм). Для гладкой поверхности использовался плоский потенциальный барьер с учетом преломления траектории атома, для волнообразной поверхности – сферический (изотропный) барьер, поскольку значительная часть частиц распыляется из куполообразных вершин рельефа поверхности [25].

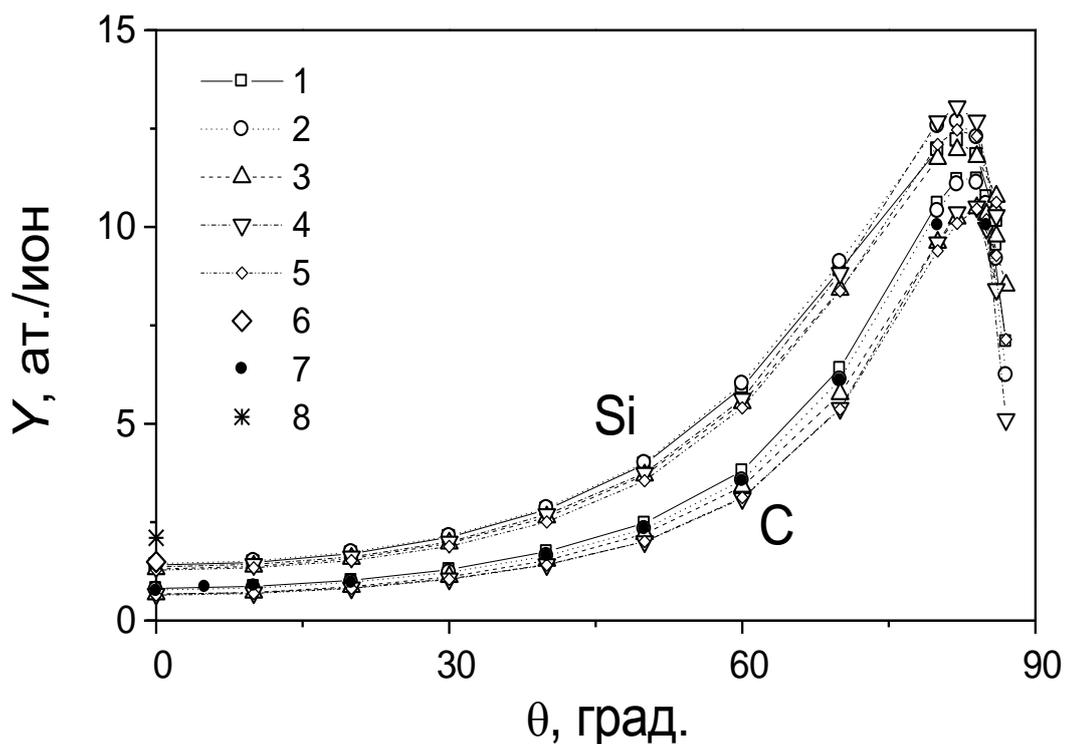


Рисунок 6.13. Угловые зависимости коэффициентов распыления кремния и графита, полученные при расчетах с разными потенциалами: 1 – ZBL, 2 – WHB, 3 – MR, 4 – MF, 5 – MY, 6 – Si, сплайн экстраполяция, 7 – C, TRIM.SP [77], 8 – Si [276].

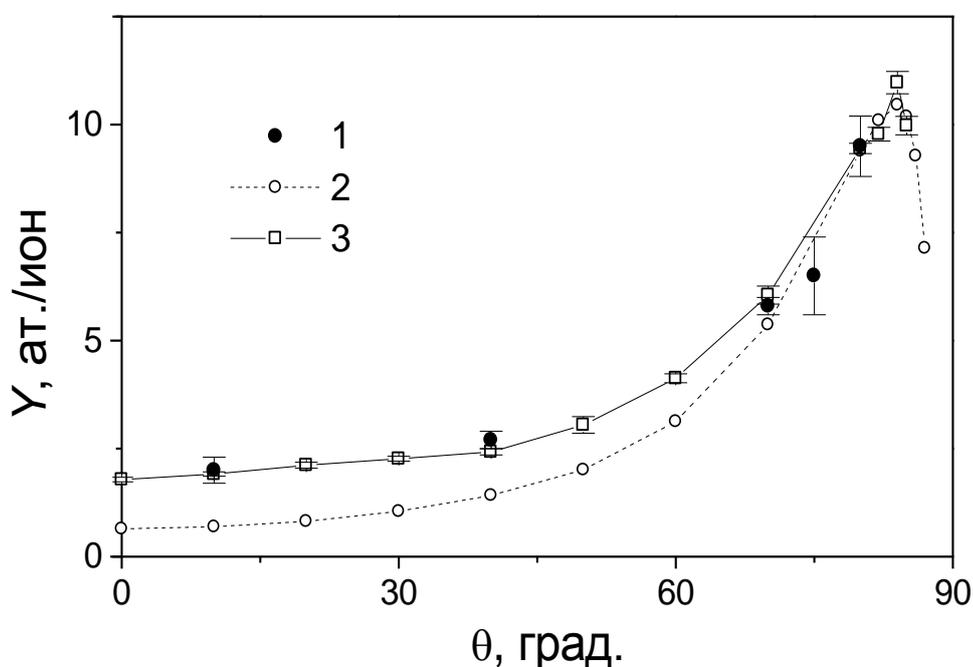


Рисунок 6.14. Угловые зависимости коэффициента распыления графита: 1 – эксперимент [219], 2 и 3 – расчет по программе OKSANA без ( $x_s = y_s = z_s = 0$ ) и с учетом рельефа ( $x_s = y_s = z_s = 110$  нм), полученные при расчете с MY-потенциалом [25].

Из рис.6.14 видно, что учет рельефа улучшает согласие с экспериментом, особенно в области не слишком высоких углов падения ионов. В результате удалось описать теоретически сильную угловую зависимость коэффициента распыления графита ионами аргона в широкой области углов падения [25].

Расчет распыления двухкомпонентных материалов более сложен не только потому, что увеличивается число компонент, которые необходимо учитывать при моделировании каскадов столкновений. В таких материалах при больших флюенсах облучения наблюдается изменение соотношения концентраций компонент в пользу какой-то одной компоненты за счет эффекта преимущественного распыления. Обычно преимущественно распыляется легкая компонента, поэтому поверхностные слои на глубину порядка  $2R_p$ , где  $R_p$  – средний проективный пробег ионов, оказываются обогащены более тяжелыми атомами. Поверхностная сегрегация атомов может существенно усложнить картину распыления, однако метод компьютерного моделирования помогает ее прояснить и дает возможность извлечь из эксперимента данные о концентрации атомов с послойным разрешением в 1 монослой, т.е. примерно  $\frac{1}{4}$  нм [281,282]. Подтверждением сильного влияния на коэффициент распыления модифицированного ионной бомбардировкой рельефа поверхности являются результаты, представленные выше на рис.6.12. Видно, что учет рельефа (и изменение формы барьера) приводит к почти трехкратному увеличению коэффициента распыления [25]. Отметим, что согласие расчета с экспериментом наблюдается при тех же параметрах рельефа, что и в случае распыления моноатомного графита (рис. 6.14) [25].

### **6.5. Ионно-лучевая полировка оптического ситалла**

При ионно-лучевом воздействии наблюдается развитие морфологии поверхности. Формирование рельефа и его эволюция при облучении было и остается предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [64,67,70,261]. Отметим, что почти для всех материалов обнаружены ситуации, когда на поверхности образуется наноразмерный волнообразный рельеф [205,261]. Аналогичных данных, относящихся к оптическим материалам, опубликовано не слишком много. Тем не менее, в ряде работ изучали и обсуждали возможность уменьшения шероховатости и полировки поверхности оптических материалов (кварца и стекол) с помощью ионной бомбардировки [283,284]. Интенсивно обсуждаются и возможные механизмы формирования топографии поверхности и полировки в процессе ионной бомбардировки, роль таких параметров, как энергия ионов, угол падения ионов на мишень, флюенс облучения, температура облучения, вращение образца [24,283].

Морфологию поверхности до и после облучения исследовали с помощью зондового микроскопа FemtoScan в атомно-силовом режиме. Чувствительность зондов позволяет получать изображение поверхностей с предельным разрешением по горизонтали до 0.05 нм и по вертикали – 0.01 нм. Измерения проводили на различных участках поверхности с размерами областей сканирования 2x2 мкм, 1x1 мкм и 0.5x0.5 мкм. Программное обеспечение микроскопа позволяет рассчитывать основные параметры шероховатости поверхности. В настоящей работе сравнение шероховатости поверхности до и после облучения проводили по среднему арифметическому значению шероховатости поверхности  $R_a$  [24].

Анализ литературных данных и закономерностей развития и сглаживания рельефа поверхности материалов при ионной бомбардировке позволяет выбрать наиболее перспективные режимы ионного облучения для полировки поверхностей [70,283]. Обычно при полировке используют ионы инертных газов, чтобы избежать различных химических взаимодействий на поверхности материалов. В настоящей работе облучение производили ионами аргона, наиболее часто используемыми для целей полировки. Немаловажным фактором с точки зрения оптимизации процесса полировки является величина энергии ионов, определяющая в значительной степени величину скорости эрозии. С этой целью энергия ионов была выбрана достаточно большой, а именно 10-30кэВ. Чтобы минимизировать развитие под действием ионного облучения топографических элементов микронных размеров, таких, например, как различные конусообразные и пирамидальные структуры [64,67], а также глубину, на которой образуются радиационные дефекты, облучение производят при достаточно больших углах падения ионов на мишень [24].

Однако, при скользящем падении ионов возможно развитие такой топографической особенности, как нанометрический волнообразный рельеф [205,261,283,284]. В рассматриваемом нами случае показано, что в результате облучения поверхностей ситалловых образцов ионами аргона под скользящими углами формируется волнообразный рельеф с характеристической длиной волны  $\lambda$  от 30 до 100 нм и амплитудой 5-7 нм с волновым вектором перпендикулярным плоскости падения ионного пучка [24]. Типичный пример такого рельефа, обнаруженного при исследовании поверхности облученного образца оптического ситалла с помощью АСМ, приведен на рис.6.15. Здесь также отмечена характеристическая длина волны  $\lambda$ . Развитие волнообразного рельефа может значительно увеличить шероховатость поверхности образца. Действительно, в случае, представленном на рис. 6.15 параметр шероховатости  $R_a$  оказался примерно в три раза больше параметра, соответствующего образцу после механической обработки поверхности и составил 2.8 нм, см. также [24].

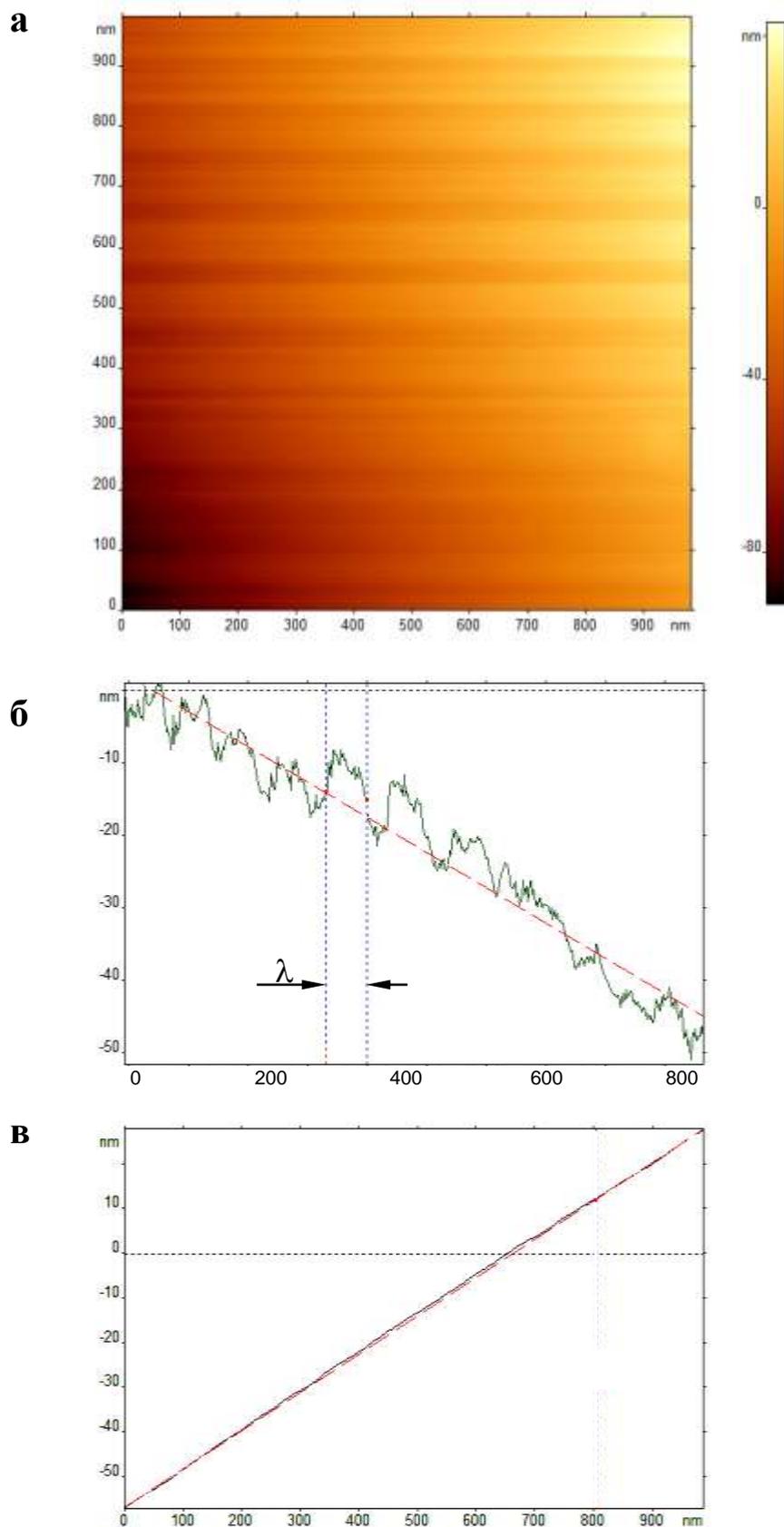


Рисунок 6.15. АСМ-изображение поверхности образца оптического ситалла (а) и профили волнообразного рельефа поверхности перпендикулярно (б) и параллельно (в) плоскости падения ионов. Стрелкой отмечено направление падения ионов при  $\theta = 87^\circ$ . Пунктир – средняя линия профиля [24].

Для устранения развития характерной для скользящего облучения волнообразной структуры в настоящей работе производили азимутальное вращение образца вокруг оси, перпендикулярной поверхности образца. Атомно-силовая микроскопия показала на отсутствие развития регулярного рельефа поверхности. Результаты измерений шероховатости, полученные при варьировании параметров облучения (энергии, угла падения ионов и времени облучения, температуры мишени) приведены на рис. 6.16. Оказалось, что определяющими факторами для полировки являются температура мишени и угол падения ионов. При температуре мишени  $T \approx 200^\circ\text{C}$  двукратное уменьшение шероховатости до значений  $R_a = 0.5$  нм найдено при угле падения  $\theta = 79^\circ$  [24]. Сильное влияние температуры мишени на  $R_a$  обусловлено диффузионными процессами, приводящими к сглаживанию поверхности при ионном распылении [24,205,261].

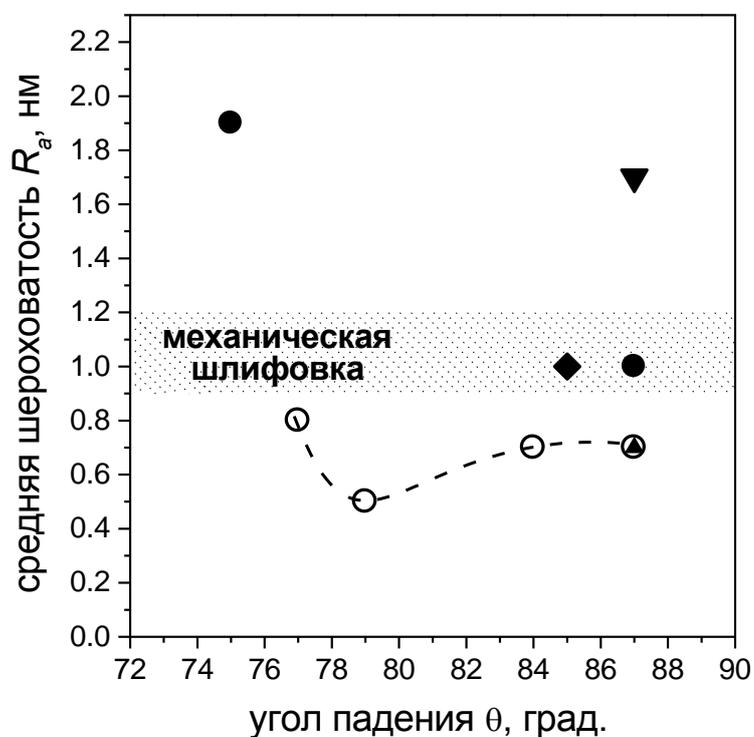


Рисунок 6.16. Зависимость средней шероховатости поверхности оптического ситалла от угла падения ионов на образец. Параметры облучения: (○) 30 кэВ,  $T \sim 200^\circ\text{C}$ ,  $t \sim 6$  мин., (▲) 30 кэВ,  $T \sim 200^\circ\text{C}$ ,  $t \sim 30$  мин., (▼) 30 кэВ,  $t \sim 30$  мин., (●) 20 кэВ,  $t \sim 6$  мин., (◆) 10 кэВ,  $t \sim 60$  мин [24].

Имеющиеся на сегодня данные по полировке поверхности оптических материалов говорят о возможности уменьшения шероховатости поверхности путем оптимизации параметров ионного облучения вплоть до 0.1 нм [24,283-285].

## Выводы по Главе 6

Проведено исследование структуры и состава образцов углерод-керамического композита ФЕБУС с армирующим углеродным волокном на основе вискозы и его передельческих полуфабрикатов. Показано, что органическая составляющая в препреге композита проявляется в наличии в спектрах ядерного обратного рассеяния азота с концентрацией около 30 ат. % Карбонизация с конечной температурой обработки 800°C приводит к отсутствию органической составляющей в преформе композита. Пропитка преформы композита расплавом кремния не приводит к силицированию армирующего волокна. Электронный микроанализ подтверждает, что подавление силицирования обеспечивается карбидообразующей обработкой преформы УККМ с осаждением карбидокремниевое покрытие. По данным спектрометрии ЯОР средняя концентрация кремния в композите ФЭБУС составляет ~30 ат.%. С учетом стехиометрии SiC доля карбидной составляющей в материале ~40%. Остальная доля – ~60% приходится на углеродную составляющую.

Показано, что высокодозное ионное облучение приводит к структурным изменениям поверхностного слоя углерод-керамических композиционных материалов. Мониторинг ионно-индуцированных структурных изменений в силицированном графите с помощью измерения температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии показывает наличие скачка выхода электронов при температуре динамического отжига радиационных повреждений  $T_a \sim 340^\circ\text{C}$ .

Высокодозное ионно-лучевое травление ионами аргона является эффективным методом обработки поверхности для выявления микроструктуры углерод-керамических композиционных материалов. Для минимизации влияния радиационных нарушений процесс ионно-лучевого травления необходимо осуществлять при температуре образца выше температуры  $T_a$  динамического отжига радиационных повреждений.

Высокодозная имплантация азотом углерод-керамического композита СГ-П-0.1 при комнатной температуре приводит к образованию азотированного слоя толщиной, близкой к проективному пробегу ионов азота, с концентрацией азота до 50 ат.%. Захват азота происходит, в основном, в составляющие композита, содержащие кремний.

Экспериментально измерены потеря массы и коэффициент распыления углеродного керамического композита – силицированного графита СГ-П-0.1 при высокодозном облучении ионами аргона энергии 30 кэВ. Сравнение данных компьютерного моделирования по программе OKSANA показало, что при нормальном падении экспериментально полученные значения коэффициента распыления примерно в 3 раза превышают значения, полученные при моделировании распыления гладкой

поверхности. Путем компьютерного моделирования получена угловая зависимость коэффициента распыления графита, количественно описывающая экспериментальные данные в широкой области углов падения ионов аргона на мишень. Показано, что более сильная, чем в эксперименте, угловая зависимость связана с влиянием поверхностного нанорельефа.

Проведенные компьютерные расчеты позволили уточнить коэффициенты распыления Si, C и SiC, что может быть использовано при анализе эрозионной способности композиционных керамических материалов, создаваемых на основе кремния и углерода.

Обработка оптических деталей из стеклокерамики с начальной шероховатостью  $R_a = 0.9 - 1.2$  нм пучком ионов аргона с энергиями 10 - 30 кэВ показала, что при скользящем облучении на поверхности ситалла формируется волнообразный рельеф с характеристической длиной волны от 30 до 100 нм в зависимости от условий облучения. Азимутальное вращение и нагрев облучаемой мишени приводит к подавлению развития волнообразной структуры на поверхности и дают эффект полировки.

## **Глава 7. Ионно-плазменные методы модифицирования и исследования углеродных и композиционных материалов**

В аэрокосмической и ракетной технике, в реакторостроении широко используют различные композиционные материалы, в том числе углерод-углеродные (УУКМ) и углерод-керамические (УККМ) [4,258]. При радиационном воздействии на них, в частности, высокодозного ионного облучения, их свойства в большой степени зависят как от времени облучения, т.е. от флюенса, так и от температуры, при которой происходит облучение. Во многих композитах несущим (армирующим) элементом, определяющим радиационную стойкость и ряд других свойств, являются углеродные волокна. В свою очередь, свойства волокна определяются сырьем, например, полиакрилонитрил или вискоза, технологией производства. В частности, известно, что степень упорядочения волокна зависит сильно от температуры обработки, причем она лучше у полиакрилонитрильных волокон, обладающих достаточно совершенной текстурированной оболочкой, и хуже у вискозных и искусственных целлюлозных волокон [4,286].

Характерным признаком модификации армирующих углеродных волокон на основе ПАН при высокодозном ионном облучении является гофрирование оболочки, наблюдающееся при повышенных температурах облучения и при уровне радиационных повреждений, превышающем некоторый пороговый уровень [19,31,49,58]. Гофрирование волокон можно считать следствием вторичного радиационного распухания углеродных материалов, которое используют в качестве критерия их радиационной стойкости при нейтронном облучении [233]. В данной главе описываются разработки ионно-плазменных методов модифицирования и исследования углеродных и композиционных материалов, основанные на результатах проведенных исследований.

### **7.1. Физические и механические свойства модифицированного ионным облучением высокомодульного углеродного волокна**

Определение механических свойств модифицированного путем гофрирования волокна проводили для мишеней из углеродных нитей и ленты шириной 40 мм из высокомодульного волокна марки Кулон. Облучение проводили по нормали к оси нити и к плоскости углеродной ленты на установках Масс-монохроматор НИИЯФ МГУ [144] и МИМ-50 МАИ [154], описание которых приведено в Главе 2. Мишени изготавливали в виде отрезка ленты длиной 50 мм из волокна Кулон и устанавливали в проволочной рамке на пути ионного пучка (из-за малого теплоотвода мишень в процессе облучения нагревалась до температуры не менее 150 °С). Отметим, что применение

несепарированного широкоапертурного пучка более чем в 40 раз увеличивает производительность гофрирования по сравнению с сепарированным пучком.

Морфологию поверхности волокон до и после облучения исследовали на растровых электронных микроскопах Lyra 3 TESCAN и Quanta 600. На рис.7.1 приведены РЭМ изображения поверхности ПАН-волокна Кулон до и после модифицирования ионами  $Ag^+$  с энергией 30 кэВ при температуре 250°C [60]. Период и высота гофров составляют 0.5 – 1 мкм.

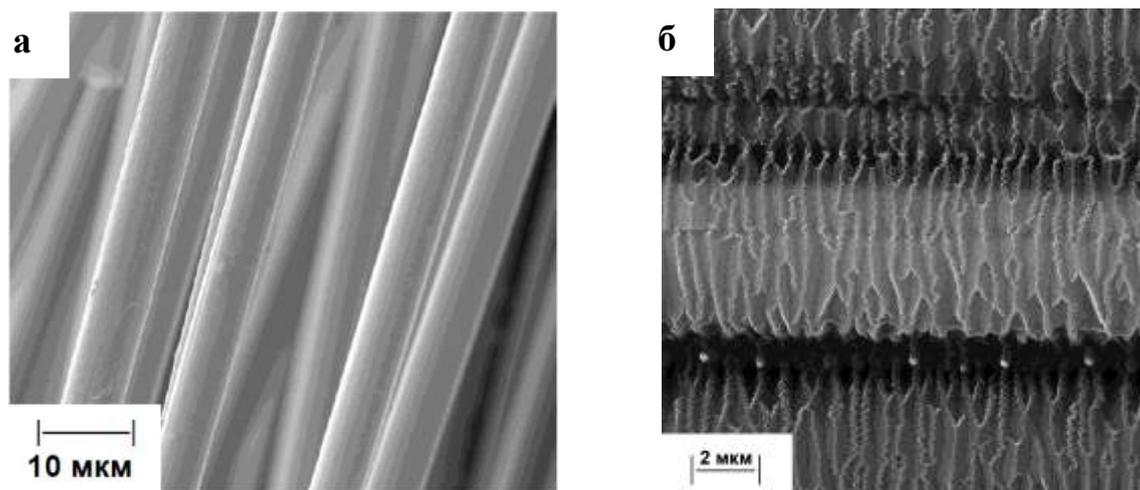


Рисунок 7.1. РЭМ изображения волокна Кулон до облучения (а) и после облучения (б) ионами  $Ag^+$  энергии 30 кэВ при  $T = 250^{\circ}C$ .

Аналогичное гофрирование поверхности волокна наблюдается при облучении ионами азота, см. рис.7.2, где увеличенное изображение (рис. 7.2б) демонстрирует призматическую форму ионно-индуцированных гофров на поверхности углеродного волокна, аналогичную наблюдаемой при облучении одномерного композиционного материала КУП-ВМ, армированного волокном ВМН-4, см., например, [31,287]. Видно также, что грани гофров призматической формы имеют наноразмерную шероховатость [60]. Можно предположить, что происходящее при ионном облучении наноструктурирование поверхности обеспечивает наблюдаемое в эксперименте более чем стократное увеличение удельной поверхности волокна. Увеличение удельной поверхности волокна только за счет микрогеометрии гофров, как показывают оценки, не превышает несколько крат. Из рис.7.3 видно, что ионно-индуцированная гофрированная структура при последующем отжиге практически не изменяется. Таким образом, можно предполагать, что в термических процессах при получении УУКМ на основе высокомодульных ПАН-волокон с модифицированной поверхностью гофрированная структура будет сохраняться.

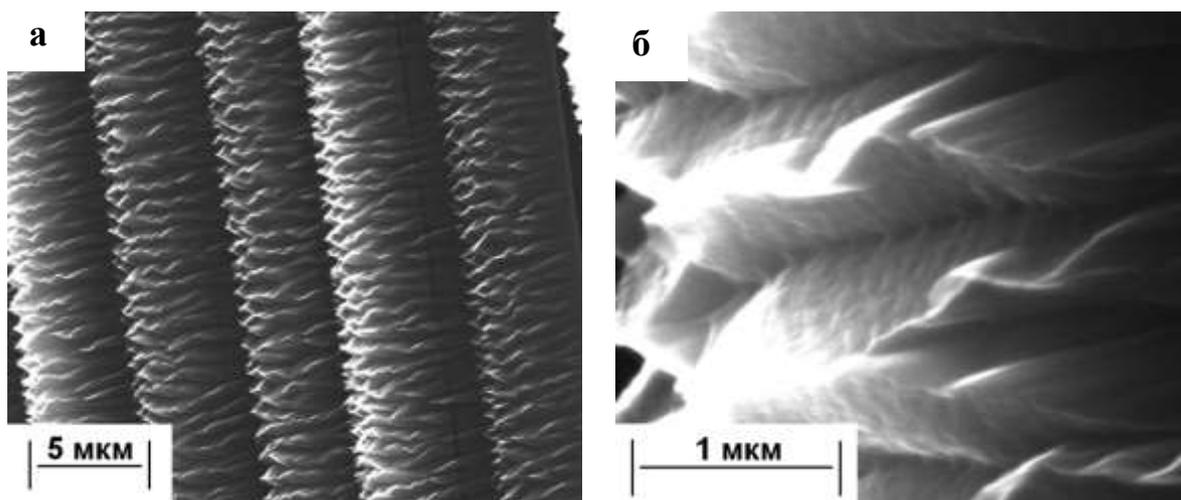


Рисунок 7.2. РЭМ изображение волокна Кулон после облучения несепарированным пучком ионов азота энергии 30 кэВ.

Из-за переплетения волокон в углеродных нитях, приводящего к взаимному маскированию при облучении, на РЭМ-изображениях имеются участки углеродных волокон с резкой границей зоны облучения. Анализ таких участков позволяет заключить, что при ионно-индуцированном гофрировании происходит усадка поверхности волокна. Усадка поверхности волокна Кулон при гофрировании несепарированным пучком ионов азота хорошо видна и на рис.7.4. На приведенных РЭМ-изображениях вершины гофров расположены не выше уровня неподверженной облучению исходной поверхности волокна с гладкой поверхностью.

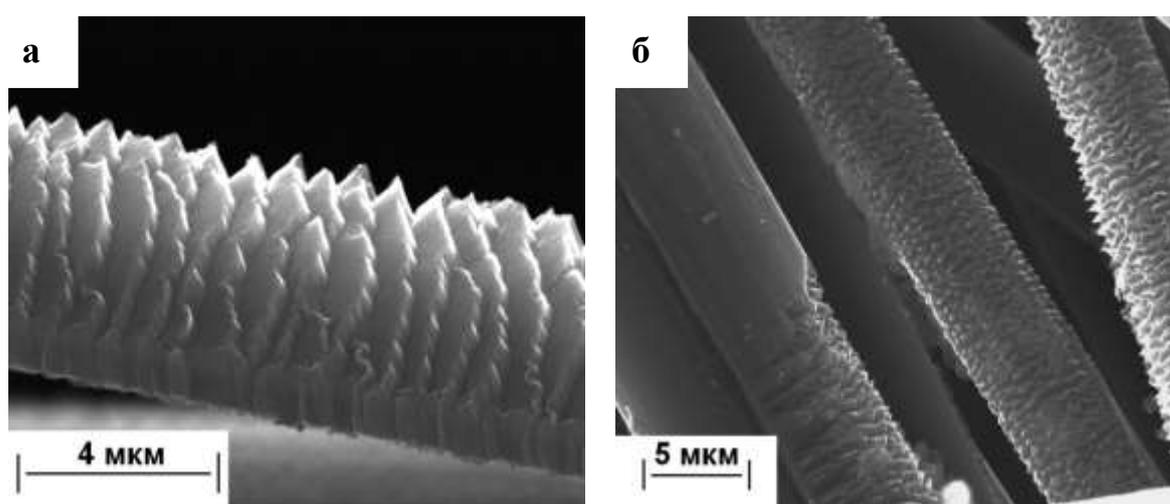


Рисунок 7.3. РЭМ изображения волокна Кулон после облучения ионами  $Ne^+$  энергии 30 кэВ при  $T = 160^\circ C$  (а) и при последующем отжиге при  $2400^\circ C$  (б) [48].

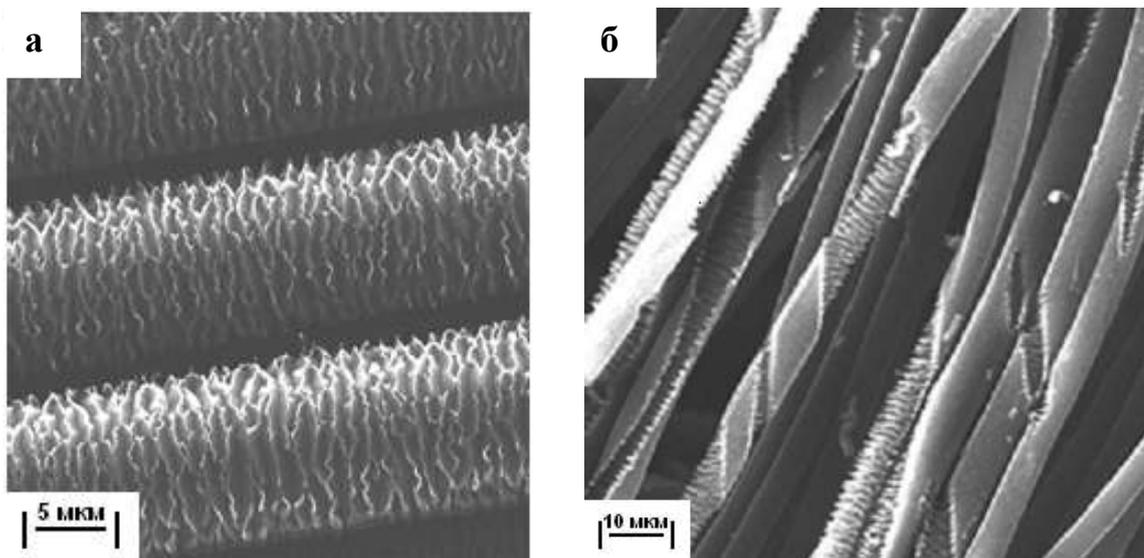


Рисунок 7.4. РЭМ изображение волокна Кулон после облучения несепарированным пучком ионов азота энергии 30 кэВ.

Измерения удельной поверхности и механические испытания необлученных и облученных ПАН-волокон марки Кулон проводили для образцов, облученных ионами аргона с энергией 30 кэВ. Измерения механических свойств проводили на испытательной машине Zwick при температуре 20 - 22°C и относительной влажности 35 - 39%. Скорость нагружения составляла 1 мм/мин при рабочей длине образцов 10 мм. Приведенные в таблице данные механических свойств являются усредненными результатами измерений для 20-25 образцов волокон. Измерения удельной поверхности проводили по адсорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micrometrics, США) с расчётом по методу БЭТ.

Таблица 7.1. Диаметр, предел прочности ( $\sigma$ ), модуль Юнга ( $E$ ), относительное удлинение ( $\varepsilon$ ) и удельная поверхность ПАН-волокна Кулон до и после высокодозного облучения ионами аргона энергии 30 кэВ при температуре 250°C

Углеродное ПАН-волокно	Диаметр, мкм	$\sigma$ , ГПа	$E$ , ГПа	$\varepsilon$ , %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
До облучения	4.6±0.3	4.4±0.6	(4.6±0.5)·10 <sup>2</sup>	1.0±0.1	0.5-1.5
После облучения	4.9±0.3	4.2±0.7	(4.5±0.4)·10 <sup>2</sup>	0.9±0.1	107*

\*Согласно оценкам в [288] это соответствует для 5-7% облученного волокна в величине исследованного образца.

Сравнение данных для необлученных и облученных образцов высокомодульного ПАН-волокна показывает, что при стократном увеличении удельной поверхности прочность углеродных волокон при ионном облучении практически не изменяется [48,60].

Известны различные методы повышения уровня адгезионного взаимодействия путем модифицирования поверхностей углеродных волокон вискеризацией, при которой на поверхность углеродного волокна пиролитически осаждают пленки, выращивают усы из углерода, карбидов и окислов кремния, циркония. Среди них способ модификации поверхности углеродных волокон путем плазменной обработки в высоковольтном разряде и аргоне увеличивает в 2-3 раза удельную поверхность углеродного волокна. Вместе с тем, получаемые при высокодозным ионном облучении физические и механические свойства высокомодульных углеродных ПАН-волокон представляются, согласно [53], наиболее подходящими для армирования углерод-углеродных и углерод-керамических жаростойких композиционных материалов.

## **7.2. Углеродное высокомодульное волокно с модифицированной поверхностью и способ ее модификации**

Запатентованное нами изобретение «Углеродное высокомодульное волокно с модифицированной поверхностью и способ ее модификации» [53] относится к технологии получения углеродных волокон в виде нитей, жгутов и касается углеродного высокомодульного волокна с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способа ее модификации. Волокно имеет поверхность с гребневидными образованиями в виде гофров, трапецеидальных в сечении вдоль оси волокна высотой до 1,0 мкм с вершинами округлой формы, которые упорядоченно расположены на образующей поверхности волокна и сопрягаются в основаниях своими образующими по окружностям с радиусом закругления не более 50 нм. Высокомодульное углеродное волокно получают модификацией поверхности, заключающейся в изменении топографии и удельной поверхности волокон, подвергают ионному облучению при непрерывном транспортировании ионами инертных газов.

Углеродные волокнистые материалы применяются в качестве армирующих наполнителей композиционных материалов с полимерной, углеродной и керамической матрицами различного назначения (конструкционные материалы, теплозащита летательных аппаратов, высокотемпературного термического оборудования, производства спортивных изделий, в медицине) [53].

Известна углеродная текстурированная нить с содержанием углерода не менее 94%, имеющая в свободном состоянии 30-100 извитков на длине 10 см и степень

извитости в интервале значений 35-90%, линейной плотностью в растянутом положении ( $135\pm 10$ ) текс, с прочностью при разрыве 10-30 гс/текс при разрывном удлинении ( $1,0\pm 0,5$ )%. Способ получения углеродной текстурированной нити включает вязание трикотажного полотна из гидратцеллюлозной нити, с обеспечением определенного соотношения количества извитков к количеству петельных столбиков и петельных рядов, пропитку его катализатором, химико-термическую обработку с разными скоростями нагрева при температурах в интервалах от 250°C до 400°C и от 400 до 950°C [53]. Данная углеродная нить и способ ее получения в качестве аналога имеет недостатки при использовании ее в качестве наполнителя композиционного материала. Поверхность волокон в составе углеродной текстурированной нити является гладкой без выраженной топографии с удельной поверхностью, не превышающей 1-1,5 м<sup>2</sup>/г. При использовании углеродной нити-аналога в качестве наполнителя композиционного материала на основе полимерной или углеродной матриц адгезионное взаимодействие между ними очень низкое, что свойственно для углеродных волокнистых армирующих наполнителей. Величины прочностных показателей композиционных материалов, армированных углеродной нитью-аналогом, не столь значительны. Этому способствует и та характерная особенность нити-аналога, что она обладает невысокой удельной прочностью, что вообще свойственно для углеродных волокон, полученных из гидратцеллюлозных волокон, а по форме она обладает извитостью, что приводит к хаотичному распределению нити в композиционном материале и, следовательно, к дополнительному уменьшению прочности композита [53].

Способ получения рассматриваемой углеродной нити обладает недостатками, связанными с тем, что к сложному комплексному процессу получения углеродного волокна из гидратцеллюлозного волокнистого сырья дополнительно добавлены операции распускания трикотажного полотна для получения текстурированной извитой нити, из которой впоследствии изготавливаются текстильные и трикотажные изделия, применяемые в качестве армирующих наполнителей композиционных материалов. Данный способ не позволяет в должной степени получить углеродное волокно с модифицированной развитой поверхностью, позволяющей улучшить адгезионное взаимодействие углеродного волокна с матричным материалом, так как при карбонизации исходного гидратцеллюлозного волокна в форме трикотажного полотна происходит фиксация извитков и изгибов на получаемом углеродном волокне, но поверхность волокна при этом остается гладкой, а ее удельная величина – очень низкой [53].

Известна углеродная крученая нить для армирования композиционных материалов, характеризующаяся тем, что она выполнена на основе полиакрилонитрильной

комплексной нити, имеет удельную поверхность 0,6-1,5 м<sup>2</sup>/г и крутку 15-80 кр/м. Способ получения полиакрилонитрильной углеродной нити заключается в окислении некрученной нити с вытяжкой на 1–40 %, а при карбонизации усаживают на 0,5–20 % [53]. Данная углеродная нить так же, как и углеродная нить предыдущего аналога, не свободна от недостатков, которые для обеих нитей имеют общий характер: отсутствие топографических образований, неразвитая удельная поверхность, уровень значений показателей механической прочности нити недостаточен для увеличения прочности композиционных материалов, особенно композитов, жесткость матрицы которых превосходит модуль упругости армирующих волокон [53].

Способ позволяет получить углеродную нить, которая имеет очень низкий показатель удельной поверхности в пределах 0,6÷1,5 м<sup>2</sup>/г, и направлен на фиксацию крутки нити. Наличие крутки нити приводит к снижению прочности композита из-за разориентации направления армирования по отношению к направлению прилагаемого силового воздействия [53].

Одним из широко используемых приемов улучшения адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз углеродного армирующего волокна и матрицы композиционного материала является нанесение на поверхность углеродных волокон различных аппретов, имеющих хорошую адгезию к волокнам и совместимых с полимерной матрицей. В качестве таких аппретов используют, см., напр., [53,289,290]:

- дисперсию или раствор смеси, включающей 20-80 % винилового мономера с глицидными группами и 80-20 % амина (этилендиамина, диэтилентетрамина, метафенилендиамина). Масса нанесенного аппрета составляет 0,1÷2,5 % от массы волокна;
- составы на основе поливинилового спирта, эпоксидных смол, полиимида;
- водный раствор диацетакриламид, содержащий 0,5 % массы (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в количестве (0,5±0,1) %;
- тонкие металлические покрытия из серебра, свинца, меди, карбидов, наносимые на поверхность волокон гальваническим или химическим способом;
- кремнийорганические полимеры в количестве до 1,5 % от массы волокна.

Кроме того, осуществляют прививки органических мономеров или олигомеров и капсулирование волокон, путем полимеризации органических соединений в присутствии углеродного наполнителя или полимеризации на поверхности наполнителя, предварительно активированной для увеличения удельной поверхности каким-либо методом окисления или электролиза [53,291].

Известны способы повышения уровня адгезионного взаимодействия путем модифицирования поверхностей углеродных волокон вискеризацией, при которой на

поверхность углеродного волокна пиролизически осаждают пленки, выращивают усы из углерода, карбидов и окислов кремния, циркония и др. Среди них способ модификации поверхности углеродных волокон путем плазменной обработки в высоковольтном разряде и аргоне увеличивает в 2-3 раза удельную поверхность углеродного волокна [53].

Способ модификации поверхности углеродных волокон путем плазменной обработки наиболее близок предлагаемому техническому решению, поэтому выбран в качестве прототипа. Как недостаток этого способа модифицирования поверхности углеродных волокон следует отметить все же не очень развитую удельную поверхность, обработанных в плазме углеродных волокон (не более 5 м<sup>2</sup>/г). В результате адгезионное взаимодействие полимерной матрицы с волокном за счет образования редких водородных связей с активными группами, привитых на поверхности по месту дефектов при плазменной обработке, не столь значительно увеличивается. Эффект увеличения адгезии наблюдается только для полимерных матричных материалов, а для углеродных и углеродкерамических композитов этот эффект незаметен. Для последних двух материалов более действенен эффект увеличения адгезионной связи между волокнистым наполнителем и углеродной, и карбидной матрицами за счет механического сцепления в случае присутствия на поверхности волокна относительно больших по размерам высот топографических рельефных образований [53].

Цель предлагаемого в нашем патенте технического решения – повысить адгезионное взаимодействие высокомодульных углеродных волокон, преимущественно получаемых на основе полиакрилонитрильного сырья, как армирующего компонента с матричными материалами композитов, в том числе композитов с углеродной и/или керамической матрицами [53].

Поставленная цель достигается за счет того, что в предлагаемом способе модифицирования поверхности указанных углеродных волокон путем изменения топографии и удельной поверхности, углеродное волокно подвергают непрерывному облучению. При этом облучение волокон проводят ионами инертных газов (неона, аргона), молекулярного азота, с флюенсом облучения не менее 10<sup>18</sup> ион/см<sup>2</sup>, при температуре от 150°С до 250°С; при непрерывном транспортировании через камеру облучения в вакууме ~10<sup>-4</sup> Па со скоростью, определяемой по эмпирической формуле

$$V = 6 I/d, \quad (7.1)$$

где  $V$  - скорость транспортирования, см/с;  $I$  - ток ионного пучка, А;  $d$  - диаметр ионного пучка, см. [53].

Углеродное высокомодульное волокно для армирования композитов, полученное в соответствии с предлагаемым изобретением, обладает модифицированной поверхностью,

которая характеризуется гребневидными образованиями, в виде гофров, трапецеидальных в сечении вдоль оси волокна, высотой до 1 мкм, с вершинами округлой формы, упорядоченно расположенными на образующей поверхности волокна, сопрягаясь в основаниях своими образующими по окружностям с радиусами закругления не более 50 нм. Заявляемые характеристики поверхности волокна получены опытным путем при проведении модификации ионным облучением [53].

Физико-механическая необходимость в создании предлагаемого углеродного высокомодульного волокна с модифицированной поверхностью, отличительные признаки которого являются предметом защиты, как армирующего наполнителя композиционных материалов с жесткими матрицами, предопределена закономерностью создания композита, необходимая прочность которого формируется в том случае, если при реализации процесса его получения происходит совместимость основных его компонентов: армирующих углеродных волокон и матричного материала. Оптимальное адгезионное взаимодействие, сцепление между матрицей и волокном позволяет максимально нагружать полученный композит [53].

Упрочнение композита с хрупкой жесткой матрицей предполагает прочное сцепление наполнителя с матрицей. Только при таком условии наполнитель осуществляет силовое взаимодействие с матрицей. Применение всевозможных аппретов, замазливателей, проведение активации поверхности волокон с целью обеспечения более сильной адгезии между поверхностью волокна и замазливателем или аппретом и матрицей имеет эффект повышения прочности композитов с полимерной матрицей, эксплуатируемой при невысоких температурах. Композиты на основе углеродной и/или керамической матриц получают при высоких температурах, на порядок превышающих термостойкость применяемых аппретов и замазливателей. Поэтому их применение для модифицирования поверхности волокон при армировании жаростойких композитов теряет смысл [53].

Упрочнение жаростойких композитов возможно, когда несвязанный армирующий наполнитель подвержен сжатию со стороны жесткой хрупкой матрицы, будь это термическое сжатие или остаточные напряжения как постэффект химико-термических превращений материала в процессе изготовления [292].

Однако, если армирующее волокно равномерно распределено в композите по всему объему, ориентировано в одном с прилагаемой нагрузкой направлении и жестко сцепляется с матрицей так, что на поверхности раздела между армирующим волокном и матрицей не происходит никакого проскальзывания, то для получения эффекта

упрочнения и повышения вязкости разрушения необходимо, чтобы модуль углеродного волокна в несколько раз превосходил модуль упругости матрицы [53].

Физическая сущность первого отличительного действия по предлагаемому способу модификации поверхности углеродных высокомодульных волокон заключается во взаимодействии облучающих ионов с энергиями в несколько десятков кэВ с материалом анизотропной структуры, который при определённых условиях облучения испытывает радиационный рост. Углеродные высокомодульные волокна относятся к данному типу материалов [53].

Возникающий в результате воздействия на волокно облучения ускоренными ионами эффект модификации поверхности вызван гетерофазностью структуры углеродного волокна, для которой характерно наличие ярко выраженных кристаллитных элементов, находящихся в непосредственном сопряжении с практически аморфными структурными участками - а именно, наличие высокосовершенной текстурированной оболочки, образованной слоями графита, ориентированными базисными плоскостями вдоль поверхности волокна и несовершенного ядра с турбостратной структурой. Кристаллитные области имеют очень высокую степень ориентации вдоль оси волокна, в результате которой волокно приобретает анизотропию свойств. При этом кристаллитные и неупорядоченные участки структуры углеродных волокон существенно различаются по своим физико-механическим, энергетическим и теплофизическим свойствам [53].

Для получения эффекта изменения топографии поверхности волокна при реализации предлагаемого способа важно наличие у него высокотекстурированной оболочки. Анизотропия радиационных размерных изменений в графите приводит к тому, что кристаллитные участки, удлиняющиеся в направлении оси волокна, вынуждены размещаться практически на том же самом по длине расстоянии между неизменившимися по длине внутренними участками волокна, располагающимися на глубине большей, чем глубина радиационного воздействия ионов. Этот эффект модификации структуры высокотекстурированной оболочки волокна проявляется для исходно гладкой оболочки в виде развитой гофрированной топографии поверхности волокна [53].

Сущность операции облучения углеродного высокомодульного волокна ускоренными ионами, как отличительного признака предлагаемого способа модификации поверхности, заключается так же и в том, что уровень эффекта и величины структурных изменений зависят не только от флюенса облучения, но и от типа бомбардирующих частиц. Облучение углеродного волокна потоком ускоренных ионов, обладающих сечением взаимодействия с атомами углерода большим, чем, например, нейтроны или электроны, производит только поверхностное воздействие на волокно, которое и приводит

к эффекту модификации поверхности. При воздействии частиц с большим пробегом в углероде и проникающих в объём волокна, например, нейтронов, эффект гофрирования поверхности не наблюдается. Лучший технический результат получен в том случае, когда облучение волокон проводят ионами инертных газов (неона, аргона), молекулярного азота с энергией от 15 до 30 кэВ, флюенсом облучения не менее  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> при температуре от 150 до 250°C [53].

Ускоренные ионы инертных газов и молекулярного азота, предлагаемых в качестве высокоэнергетических частиц для облучения углеродного волокна относятся к относительно тяжелым ионам со средним зарядом ядра. При энергиях порядка единиц десятков килоэлектронвольт их торможение в углероде обусловлено, в основном, ядерными потерями энергии, приводящими к высокому уровню радиационных нарушений и длине пробега, соизмеримой с толщиной текстурированной оболочки волокна, что способствует возникновению эффекта гофрирования поверхности [53].

Энергетические характеристики облучения определяли эмпирически. В опытах при установлении минимального значения энергии ионов исходили из того, что при энергии ионов меньше 10 кэВ уровень радиационных нарушений невелик, и топография поверхности облучённого волокна практически остаётся без изменений. Облучение с энергией ионов больше 30 кэВ вызывает начальные признаки размерных изменений всего волокна. Отличительная особенность способа, заключающаяся в непрерывности транспортирования облучаемого волокна через камеру облучения в вакууме, разработана эмпирически. Исходные данные определены путём сопоставления особенностей процессов облучения периодическим и непрерывным методами [53].

Непрерывный метод имеет экономические преимущества перед периодическим методом и обеспечивает возможность наработки больших количеств облучённого высокомодульного волокна для армирования композиционных материалов. Кроме того, периодическим методом не удаётся облучить большое количество углеродного волокна в виде рулона из-за экранирования верхними слоями волокон нижних слоёв в рулоне. При проведении экспериментов по облучению волокон установлено, что режим облучения целесообразно задавать, определяя скорость транспортирования облучаемого волокна по предлагаемой эмпирической формуле (7.1) [53].

Предлагаемая обработка исходных параметров облучения по эмпирической формуле удобна и даёт количественную характеристику воздействия излучения на углеродное волокно в виде величины скорости транспортирования в зависимости от тока пучка, связывая параметры облучения и качество поверхности облучённого волокна [53].

Для лучшего понимания сущности предложения ниже приведены примеры реализации способа. Величины предела прочности при разрыве и модуля упругости высокомодульного углеродного волокна на основе ПАН до и после облучения во всех приведенных примерах статически одинаковы, удельная поверхность облученного волокна составляет  $106 \text{ м}^2/\text{г}$  против  $0,8 \text{ м}^2/\text{г}$  до облучения [53].

Пример 1. Облучение высокомодульного ПАН-волокна, РЭМ изображение которого до ионного воздействия приведено на рис.7.5, проводили ионами аргона с энергией 30 кэВ с флюенсом непрерывного облучения  $10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> при температуре волокна 250°C. Диаметр ионного пучка составлял 0.6 см, ток - 0.15 мА, длительность облучения – 1 час. Видно, что растровая электронная микроскопия поверхности волокна до и после ионного облучения демонстрирует эффект заявляемой модификации в виде гофрирования поверхности. На рис. 7.6 показано ПАН-волокно после облучения по данным примера 1 соответственно [53].

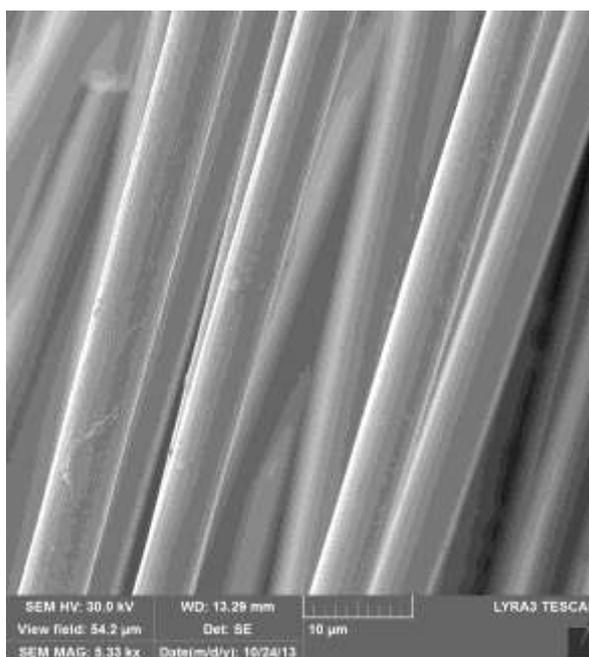


Рисунок 7.5. ПАН-волокно до облучения по данным примера 1.

Пример 2. Облучение высокомодульного ПАН-волокна проводили ионами неона с энергией 30 кэВ с флюенсом непрерывного облучения  $10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> при температуре волокна 160°C. Диаметр ионного пучка составлял 0.6 см, ток ионного пучка 0.08 мА. Облучение проводили непрерывным способом со скоростью транспортирования, определенной по приведенной эмпирической формуле, необходимой для обеспечения длительности облучения - 1 ч. Растровая электронная микроскопия поверхности после

ионного облучения демонстрирует эффект заявляемой модификации в виде гофрирования поверхности, см. рис.7.7 [53].

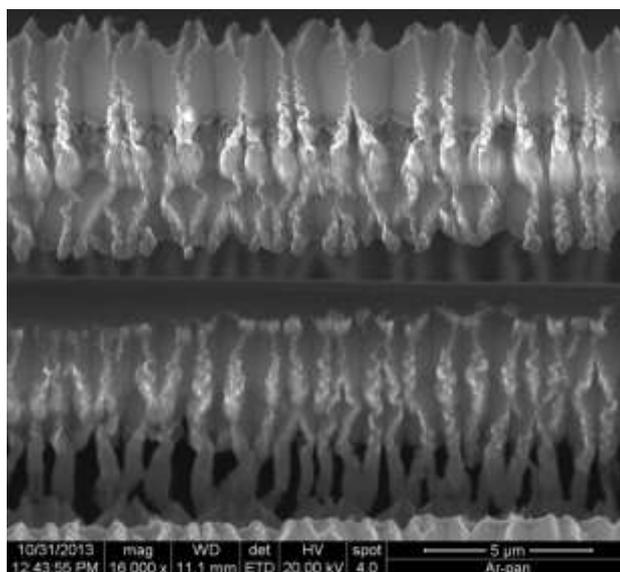


Рисунок 7.6. ПАН-волокно после облучения по данным примера 1.

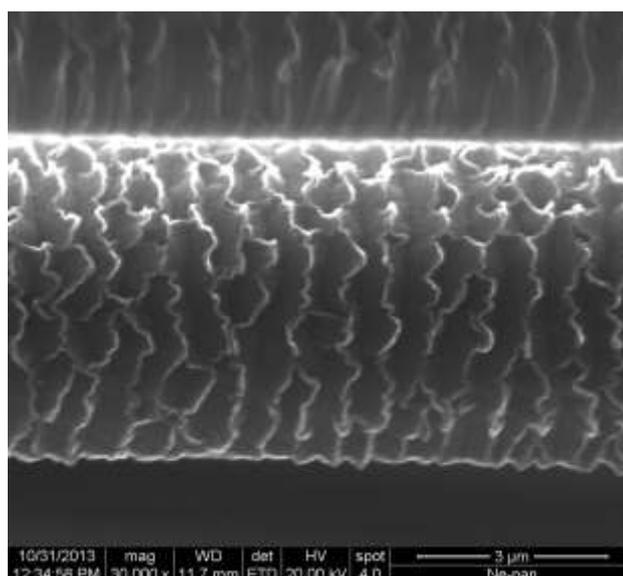


Рисунок 7.7. ПАН-волокно после облучения по данным примера 2.

Пример 3. Облучение ПАН-волокон проводили ионами неона с энергией 30 кэВ с флюенсом непрерывного облучения  $10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> при температуре волокна 65°C. Диаметр ионного пучка составлял 0.6 см, ток ионного пучка 0.08 мА. Длительность облучения – 1 час. Растровая электронная микроскопия поверхности после ионного облучения демонстрирует влияние температуры на эффект заявляемой модификации, рис. 7.8. Видно, что при недостаточно высоких температурах гофрирование практически не происходит [53].

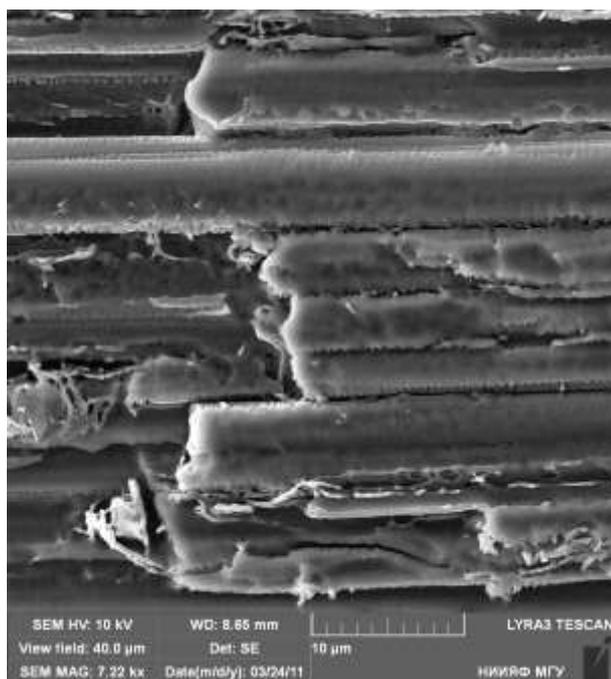


Рисунок 7.8. ПАН-волокно после облучения по данным примера 3.

Пример 4. Облучение ПАН-волокна проводили ионами аргона с энергией 10 кэВ с флюенсом непрерывного облучения  $10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> при температуре волокна 250°C. Диаметр ионного пучка составлял 0.6 см, ток ионного пучка 0.1 мА. Длительность облучения – 1 час. Растровая электронная микроскопия поверхности после ионного облучения демонстрирует влияние энергии ионов на эффект заявляемой модификации, рис. 7.9 [53].

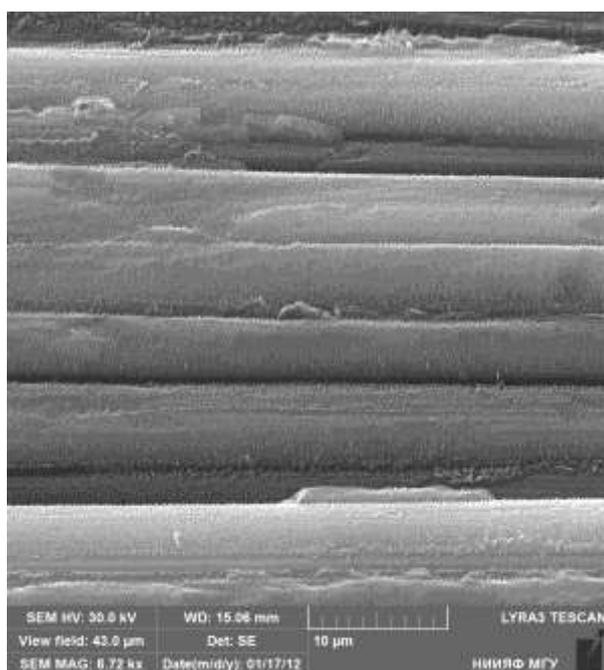


Рисунок 7.9. ПАН-волокно после облучения по данным примера 4.

Видно, что при недостаточно высоких энергиях ионов гофрирование практически не происходит.

Таким образом, в ходе подготовки диссертационной работы был получен патент на изобретение [53], формула которого включает:

1. Углеродное высокомодульное волокно с модифицированной поверхностью для армирования композитов, отличающееся тем, что поверхность характеризуется гребневидными образованиями в виде гофров, трапецеидальных в сечении вдоль оси волокна высотой до 1,0 мкм с вершинами округлой формы, упорядоченно расположенными на образующей поверхности волокна, сопрягаясь в основаниях своими образующими по окружностям с радиусом закругления не более 50 нм.

2. Способ модификации поверхности высокомодульных углеродных волокон для армирования композитов, заключающийся в изменении топографии и удельной поверхности волокон, отличающийся тем, что углеродное волокно подвергают ионному облучению при непрерывном транспортировании.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что облучение волокон проводят ионами инертных газов (неона, аргона), молекулярного азота с энергией от 10 кэВ до 30 кэВ, с флюенсом облучения не менее  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> при температуре от 150°C до 250°C.

4. Способ по п.2 или 3, отличающийся тем, что облучение проводят при непрерывном транспортировании через камеру облучения в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па со скоростью, определяемой по эмпирической формуле (7.1).

### **7.3. Моделирование нейтронного воздействия и оценка радиационной стойкости углеродного волокна на основе вискозы в углерод-углеродных и углерод-керамических композитах**

Моделирование нейтронного воздействия и определение радиационной стойкости углеродного волокна на основе вискозы в углерод-углеродных и углерод-керамических композитах проводили при высокодозном облучении ионами  $Ar^+$  с энергиями в десятки кэВ. В качестве мишеней использовали образцы преформы композита марки «ФЭБУС» (производство НИИГрафит), несущим элементом которых являются углеродные волокна на основе вискозы [266]. Определение критических уровней радиационных повреждений, обуславливающих как аморфизацию, так и графитацию углеродных волокон при ионном облучении производили на основании температурных и энергетических зависимостей  $\gamma$ , аналогично методике, представленной в Главе 5, см. также [7,33].

Композиционный материал марки ФЭБУС представляет собой карбидокремниевую матрицу, армированную углеродными волокнами на основе вискозы [266]. Как было

показано в разделе 6.2, согласно данным сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, пропитка материала кремнием практически не приводит к силицированию армирующего углеродного волокна, хотя исходная поверхность обогащена кремнием с концентрацией, достигающей примерно до 100%, см. также [35]. На рис. 7.10а приведено РЭМ-изображение поверхности композита марки ФЭБУС после шлифовки алмазным инструментом, демонстрирующее как волокна, так и силицированную матрицу. Типичная при повышенных температурах ионно-модифицированная поверхность волокна композита марки ФЭБУС представлена на рис. 7.10б. Видно, что образуется пористая губчатая структура с тонкими стенками, аналогичная наблюдавшейся при облучении стеклогуглеродов при тех же условиях облучения [7]. Такого типа морфология кардинально отличается от соответствующей тем же условиям облучения морфологии ПАН-волокон композита марки КУП-ВМ (рис. 7.10в), а также соответствующие РЭМ-изображения приведенные в Главе 5 [36].

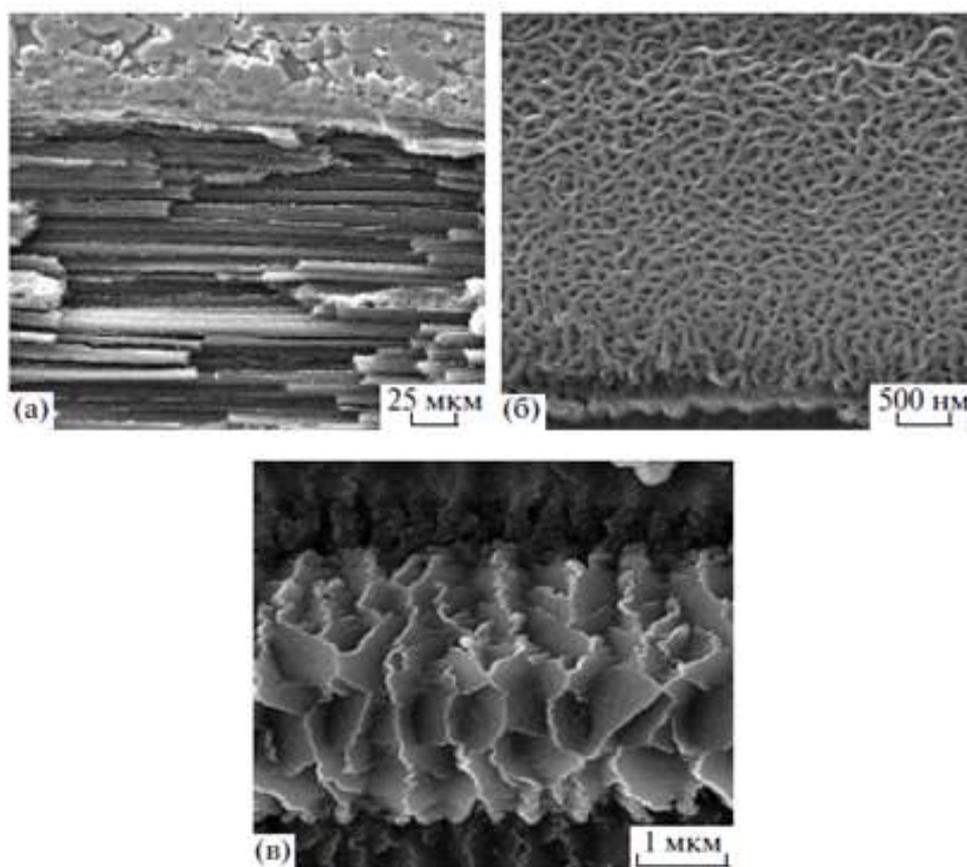


Рисунок 7.10. РЭМ-изображения шлифованной поверхности УККМ марки ФЭБУС (а), волокон УККМ марки ФЭБУС после облучения ионами  $Ag^+$  с энергией 30 кэВ при температуре 400°C (б) и ПАН-волокон УУКМ марки КУП-ВМ при аналогичных условиях облучения (в) [36].

Действительно, в этом случае при аналогичных условиях облучения на поверхности ПАН-волокон происходит резкая деструкция волокон – формируется гофрированная структура с ребрами гофров, перпендикулярными оси волокна [36].

Для преформы композита марки ФЭБУС (т.е. до силицирования) наблюдается ионно-модифицированная морфология, такая же, как и для шлифа композита (рис. 7.11). На этом рисунке представлены РЭМ-изображения волокон преформы УККМ композита «ФЭБУС» как до облучения (рис.7.11а), так и после облучения ионами аргона энергии 30 и 15 кэВ при комнатной (RT) температуре (рис.7.11б,в), а также при температуре 400°C и энергии ионов 15 кэВ (рис.7.11г). При комнатных температурах развивающиеся топографические элементы сильно сглажены, и этот процесс проявляется сильнее при уменьшении энергии ионов. Аналогичная ситуация наблюдалась и при облучении композита марки КУП-ВМ, см Главу 5, а также [19,31].

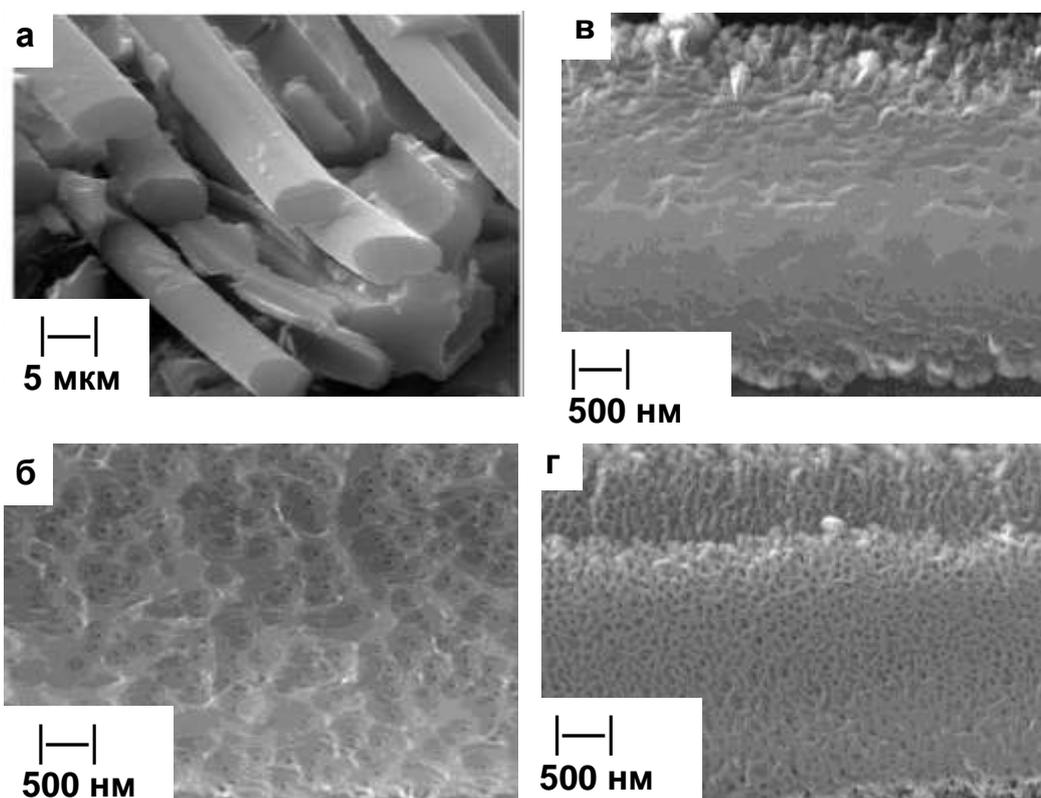


Рисунок 7.11. РЭМ-изображения волокон преформы УККМ «ФЭБУС»: (а) – до облучения, (б) – после облучения ионами  $Ar^+$  энергии 30 кэВ при комнатной (RT) температуре, (в) – после облучения ионами  $Ar^+$  энергии 15 кэВ при комнатной (RT) температуре, (г) ионами  $Ar^+$  энергии 15 кэВ при температуре 400°C [36].

При повышенных температурах образуется губчатая пористая структура с тонкими стенками, аналогичная наблюдавшейся при облучении стеклоуглеродов при тех же условиях облучения [7,33]. Такого типа морфология кардинально отличается от ионно-индуцированной морфологии ПАН-волокон композита КУП-ВМ, для которых при аналогичных условиях облучения формируется гофрированная структура с ребрами гофров, перпендикулярными оси волокна, см., например, [31,36].

Исследование кристаллической структуры образцов методом дифракции электронов на отражение показывает, что при температурах, близких к комнатной, как для волокон на основе вискозы преформы композита марки ФЭБУС (рис. 7.12а), так и ПАН-волокон композита марки КУП-ВМ на электронограммах наблюдаются гало, типичные для разупорядоченных (аморфизованных) поверхностей. При повышенных температурах наблюдается картина, типичная для поликристаллического графита. Однако для волокон на основе вискозы степень графитации поверхности меньше (рис. 7.12б), чем для ПАН-волокон (рис. 7.12в). При исследовании искусственных целлюлозных волокон [286] отмечается их неполная графитация, хотя степень графитации и растет с увеличением температуры обработки [36].

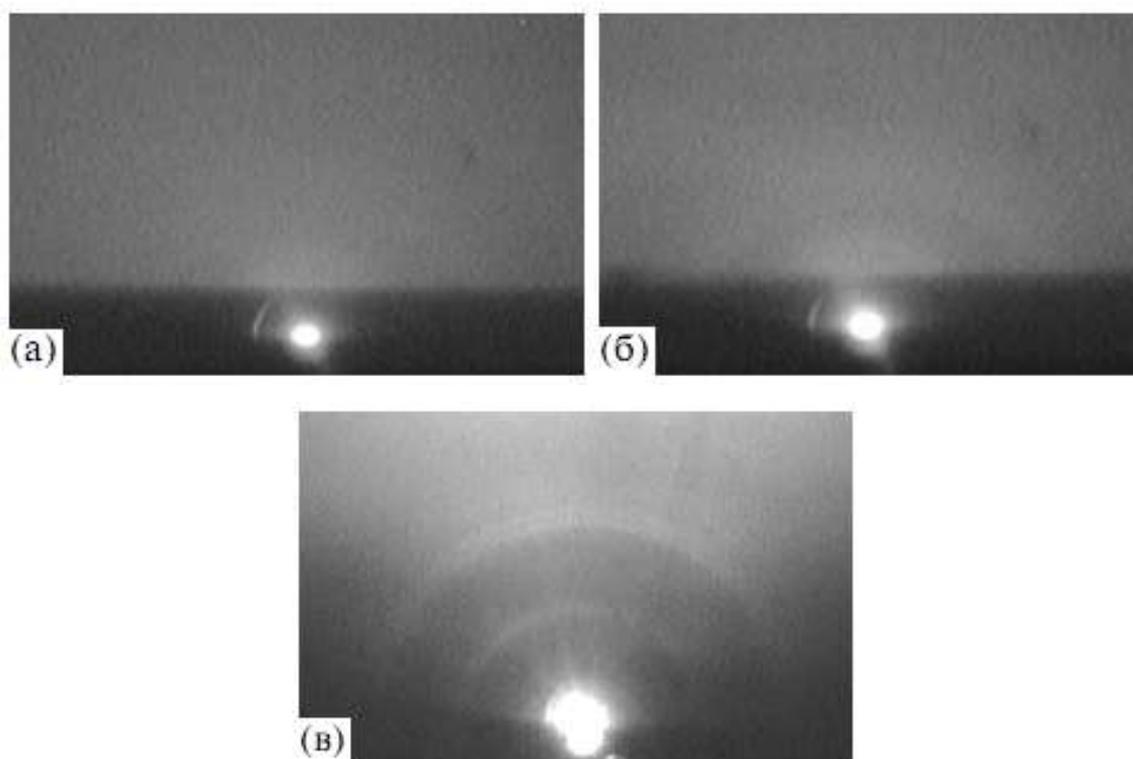


Рисунок 7.12. Картины ДБЭО для волокон преформы УККМ марки ФЭБУС: а – до облучения; б – после облучения при температуре 400°С; в – для ПАН-волокон УУКМ марки КУП-ВМ при аналогичных условиях облучения [36].

Как уже отмечалось в Главах 4 и 5, для анализа структурных изменений в углеродных материалах эффективно использование температурных и энергетических зависимостей ионно-электронной эмиссии, см. также [7,31,33]. Так, отжиг радиационных нарушений в углеродных материалах приводит к переходу поверхностного слоя, разупорядоченного высокодозным ионным облучением при температурах, близких к комнатным, в относительно упорядоченное состояние, например, в поликристаллическую фазу при температуре  $T$ , большей температуры аморфизации  $T_a$ . Характерный пример такого поведения представлен для композита КУП-ВМ на рис. 7.13, см. также [31,36].

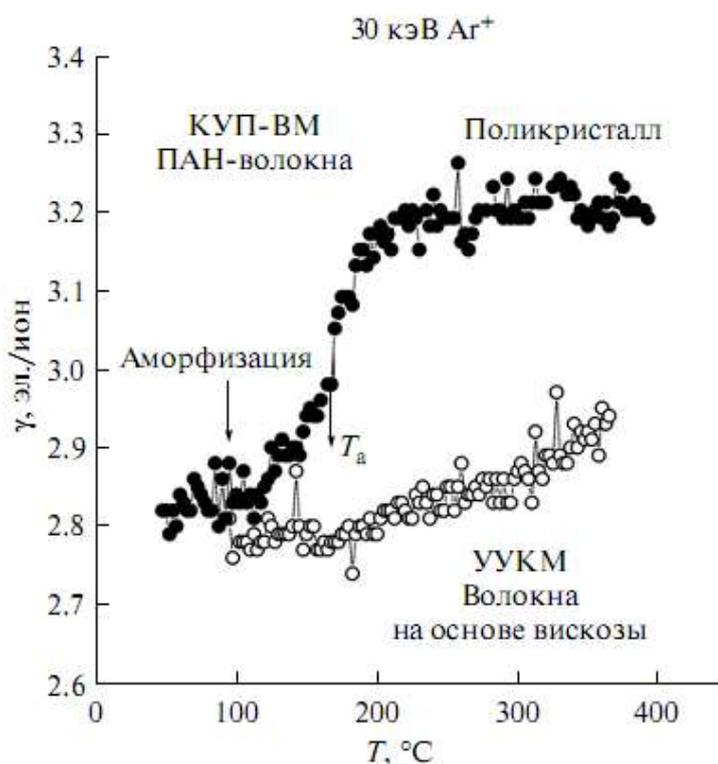


Рисунок 7.13. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии для композита КУП-ВМ и для преформы УУКМ «ФЭБУС» при облучении ионами Ag<sup>+</sup> энергии 30 кэВ [36].

Согласно, представленной в разделах 4.1 и 5.4, методике определения уровня радиационных нарушений в поверхностном слое углеродных и композиционных материалов при высоких флюенсах ионного облучения были сделаны соответствующие оценки для композита на основе вискозного волокна. Для углеродных материалов с учетом распыления поверхности среднее значение среднего уровня радиационных повреждений  $\langle v \rangle = 25.6 + 2.45E$ , где  $E$  выражено в кэВ [33]. Ранее проведенные исследования показали, что уровень (доза) аморфизации для КУП-ВМ при облучении

ионами  $\text{Ar}^+$  близки для поликристаллического графита в аналогичных условиях облучения и составляет  $\langle v_{\text{am}} \rangle \approx 40$  СНА, а пороговый уровень гофрирования углеродных ПАН-волокон согласно данным РЭМ и ЛГФ при температуре облучения  $T_a \approx 400^\circ\text{C}$  составляет  $v_{\text{cr}} \approx 55$  dpa при пороговой энергии  $E_{\text{cr}} \approx 20$  кэВ. Эта пороговая энергия больше соответствующей пороговой энергии  $\sim 15$  кэВ ( $\sim 40$  СНА) для аморфизации при комнатной температуре, см. рис. 5.12. Поэтому, гофрирование волокна происходит, когда уровень радиационного повреждения достаточен для того чтобы преобразовать структуру оболочки волокна в условиях рекристаллизации. Что касается приведенной на рис. 7.9 зависимости  $\gamma(T)$  для преформы композита «ФЭБУС» при энергии ионов аргона  $E = 30$  кэВ, то видно, что при температурах, близких к комнатной, значения  $\gamma$  близки к значениям для композита КУП-ВМ с ПАН-волокнами, соответствующим аморфизированному состоянию поверхности волокон. При увеличении температуры наблюдается постепенный рост выхода вторичных электронов. Построение энергетической зависимости отношения  $\gamma(\text{HT} = 350^\circ\text{C}) / \gamma(\text{MT} = 100^\circ\text{C})$  (рис.7.14) показывает излом на этой зависимости при  $E_{\text{gr}} \sim 22$  кэВ, который можно связать с уровнем начальной графитации волокон на основе вискозы  $\langle v_{\text{gr}} \rangle \sim 80$  dpa [36].

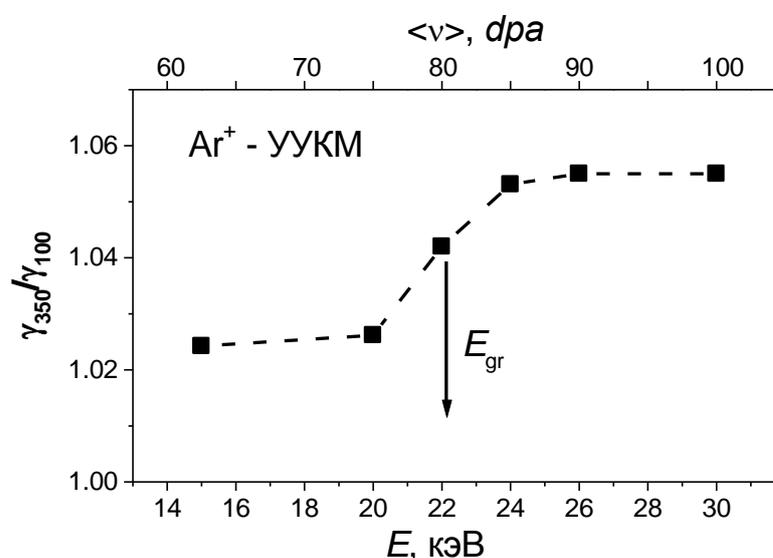


Рисунок 7.14. Энергетические зависимости отношения коэффициентов ионно-электронной эмиссии при различных температурах облучения преформы УККМ «ФЭБУС» ионами аргона [36].

Этот уровень примерно в полтора раза выше уровня радиационных нарушений, ответственного за гофрирование углеродных ПАН-волокон, что свидетельствует о большей радиационной стойкости углеродных волокон на основе вискозы [36].

#### 7.4 Метод модифицирования углеродного волокна пучком ионов гелия плазменного ускорителя

На основе анализа закономерностей ионно-лучевого модифицирования поверхности углеродного волокна и физических механизмов гофрирования предложен, научно обоснован и апробирован высокопроизводительный способ ионно-индуцированного модифицирования углеродных волокон с применением технологических плазменных ускорителей ионов гелия, на который был получен патент [54].

Известно, что процесс эрозии материалов при физическом распылении ионами инертных газов приводит к значительным морфологическим изменениям поверхности, обусловленными как явлением неустойчивости поверхности при распылении, так и структурными радиационными нарушениями [70]. На процесс эрозии углерод-углеродных композитов может существенно влиять анизотропия углеродного волокна, армирующего композит [6,49]. Согласно выводам Главы 5 явление гофрирования поверхности волокна возникает, когда уровень первичных радиационных нарушений в оболочке волокна достигает не менее 50 смещений на атом (СНА). Предельный уровень СНА определяется пробегом ионов и составляет для  $v = 50$  СНА величину 10 нм, рис. 2.15. Для тяжелых ионов азота, неона и аргона такой пробег требует их ускорения до энергий, превышающих 10 кэВ. Для легких ионов гелия пробег 10 нм достигается уже при энергии 1 кэВ. Это позволяет использовать для гофрирования ионные источники класса технологических плазменных ускорителей, генерирующих широкоапертурные пучки ионов с энергией ионов порядка единиц кэВ с сечением пучка не менее  $100 \text{ см}^2$ , плотностью тока не менее  $2 \text{ мА/см}^2$  [54].

Существенным отличием облучения материалов легкими и тяжелыми ионами является также следующее известное обстоятельство [54].

Торможение ионов в веществе обусловлено электронными потерями энергии, приводящими, в основном, к нагреву и ядерными потерями, приводящими к радиационным нарушениям, и, в данном случае, к гофрированию оболочки углеродного волокна. При малых энергиях ионов доминируют ядерные потери. С увеличением энергии растут электронные потери, которые начинают доминировать при энергиях ионов, превышающих число  $t$ , кэВ, где  $t$  атомная масса ионов в а.е.м. Таким образом, для доминирования радиационных нарушений необходимо проводить облучение при энергиях меньших числа  $t$  [кэВ]. Для гелия верхний предел энергии ионов составляет 4 кэВ. Облучение ионами гелия с более высокими энергиями нецелесообразно, так как значительная доля энергии ионов будет расходоваться на нагрев поверхности волокна и не производить радиационных нарушений, вызывающих гофрирование [54].

В Таблице 7.2. приведены параметры высокодозового облучения ионами аргона (когда наблюдается гофрированная поверхность) и неона [52,59] с близкими величинами стационарного уровня радиационных нарушений, а также соответствующие этим условиям величины проективного пробега и коэффициента распыления.

Таблица 7.2. Характеристика взаимодействия ионов аргона и гелия с углеродной мишенью.

	30 кэВ Ar <sup>+</sup>	3 кэВ He <sup>+</sup>
$R_p, \text{Å}$	300	300
$Y, \text{ат./ион}$	0.8	0.1
$\nu, \text{дра}$	194	~ 200

Эксперимент показывает, что повышенные энергии легких ионов гелия, порядка единиц десятков кэВ, в отличие от тяжелых ионов (азот, неон, аргон) дают уменьшенные по амплитуде гребневидные гофры (рис. 7.15 и 7.16).

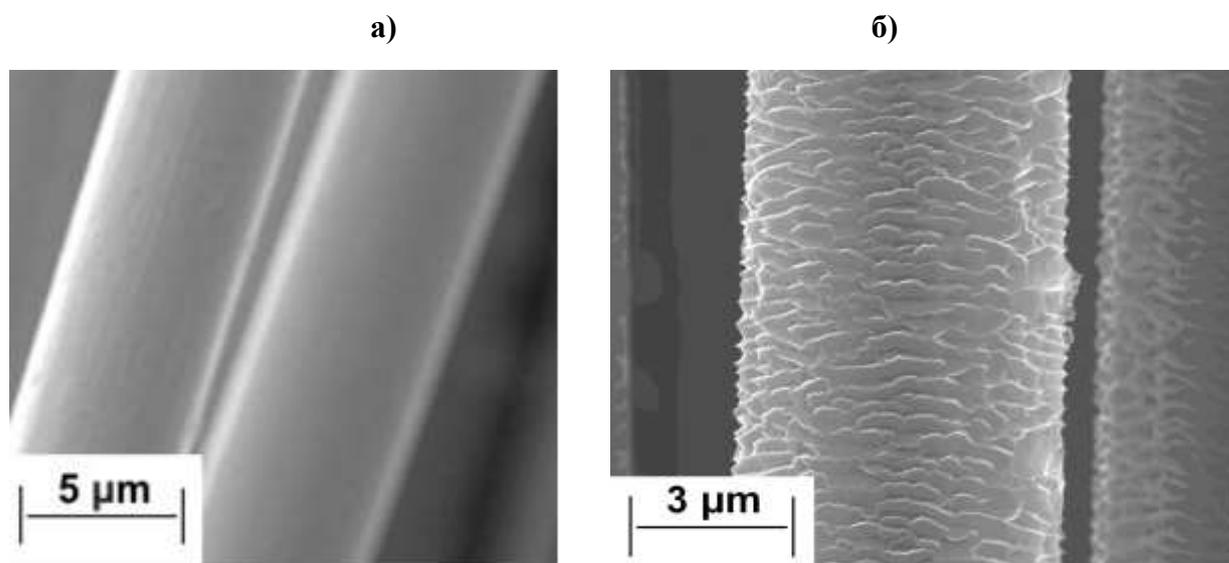


Рисунок 7.15. РЭМ-изображения углеродного волокна «Кулон» на основе ПАН-волокна до (а) и после облучения ионами гелия со средней энергией не более 3 кэВ (б).

Для обеспечения производительности и обработки большой площади материала предлагается применение широкоапертурных ионных источников, позволяющих получать интенсивные ионные пучки в непрерывном режиме. Полиэнергетические широкоапертурные ионные пучки со средней энергией ионов порядка единиц кэВ

обеспечивают ионные источники класса технологических плазменных ускорителей [272,293-296]. Сечение генерируемых такими источниками пучков составляет не менее  $100 \text{ см}^2$  при плотности тока  $2 - 3 \text{ мА/см}^2$ . Реализация данных параметров облучения легкими ионами гелия от источника ионов «Радикал», обеспечивает необходимый уровень первичных радиационных нарушений исходной структуры для гофрирования поверхности углеродного волокна при напряжении разряда  $3.5 - 4.5 \text{ кВ}$ , токе разряда  $200 \text{ мА}$ , времени облучения  $2 \text{ часа}$  [54]. Структура гофрированной поверхности высокомодульного углеродного волокна в виде гребневидных гофров представлена на микроснимке, рис.7.15 [54].

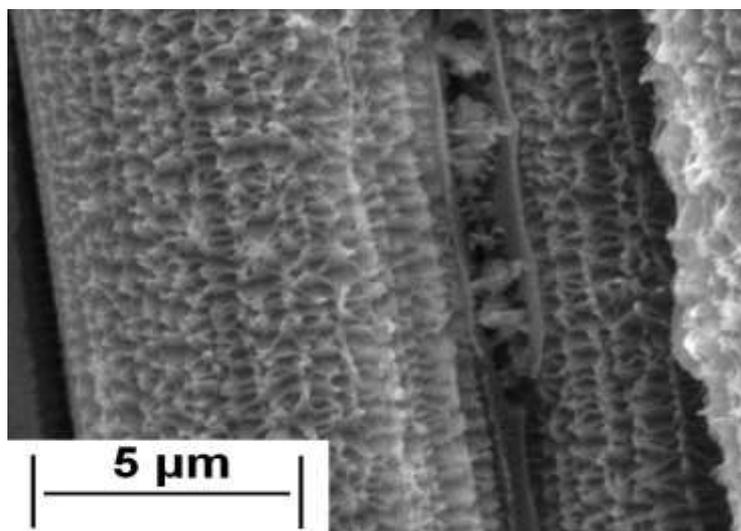


Рисунок 7.16. РЭМ-изображения поверхности высокомодульного углеродного волокнистого материала «Кулон» на основе ПАН-волокна после облучения ионами гелия с энергией  $25 \text{ кэВ}$  при повышенной (более  $150^\circ\text{C}$ ) температуре волокна [54].

Таким образом, реализация предлагаемого способа модифицирования поверхностей высокомодульного углеродного волокнистого материала облучением широкоапертурным полиэнергетическим пучком ионов гелия со средней энергией не более  $3 \text{ кэВ}$  позволяет получить значительное увеличение удельной поверхности (на два порядка) при эффективном изменении топографии поверхности облученного высокомодульного углеродного волокнистого материала при не менее чем на порядок уменьшении энергии ускоренных ионов и увеличении площади сечения пучка и площади одновременно облучаемого волокнистого материала, а также, увеличении производительности получения облученного высокомодульного углеродного волокнистого материала с модифицированной поверхностью [54].

производительности получения облученного высокомодульного углеродного волокнистого материала с модифицированной поверхностью [54].

### Выводы по Главе 7

Проведены эксперименты по определению механических свойств модифицированного путем гофрирования высокомодульного углеродного волокна. Показано, что величина удельной поверхности высокомодульного ПАН-волокна возрастает после облучения на два порядка, в то же время прочность углеродных волокон при ионном облучении практически не изменяется. Показано, что грани гофров призматической формы также имеют наноразмерную шероховатость, и согласно оценкам увеличения удельной поверхности волокна только за счет микрогеометрии гофров, это наноструктурирование поверхности после ионного облучения обеспечивает наблюдаемое в эксперименте более чем стократное увеличение удельной поверхности волокна. Вместе с тем, получаемые при высокодозным ионном облучении физические и механические свойства высокомодульных углеродных ПАН-волокон представляются, наиболее подходящими для армирования углерод-углеродных и углерод-керамических жаростойких композиционных материалов.

Получен патент на изобретение, формула которого включает:

1. Углеродное высокомодульное волокно с модифицированной поверхностью для армирования композитов, отличающееся тем, что поверхность характеризуется гребневидными образованиями в виде гофров, трапециевидных в сечении вдоль оси волокна высотой до 1,0 мкм с вершинами округлой формы, упорядоченно расположенными на образующей поверхности волокна, сопрягаясь в основаниях своими образующими по окружностям с радиусом закругления не более 50 нм.

2. Способ модификации поверхности высокомодульных углеродных волокон для армирования композитов, заключающийся в изменении топографии и удельной поверхности волокон, отличающийся тем, что углеродное волокно подвергают ионному облучению при непрерывном транспортировании.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что облучение волокон проводят ионами инертных газов (неона, аргона), молекулярного азота с энергией от 10 кэВ до 30 кэВ, с флюенсом облучения не менее  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> при температуре от 150°С до 250°С.

4. Способ по п.2 или 3, отличающийся тем, что облучение проводят при непрерывном транспортировании через камеру облучения в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па со скоростью, определяемой по эмпирической формуле.

Проведены эксперименты по имитации радиационного воздействия и определению радиационной стойкости углеродного волокна на основе вискозы в углерод-углеродных и углерод-керамических композитах. Эксперименты с высокодозовым облучением преформы композита «ФЭБУС» ионами аргона энергии 10-30 кэВ показали, что при температурах, близких к комнатной, значения коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  близки к значениям для композита КУП-ВМ, соответствующим аморфизированному состоянию поверхности волокон. При увеличении температуры наблюдается постепенный рост выхода вторичных электронов. Оцененный уровень начальной графитации волокон на основе вискозы  $\langle v_{gr} \rangle \sim 80$  СНА примерно в полтора раза выше уровня радиационных нарушений, ответственного за гофрирование углеродных волокон на основе ПАН-волокон.

На основе анализа физических механизмов гофрирования предложен, научно обоснован и апробирован высокопроизводительный способ ионно-индуцированного модифицирования углеродных волокон с применением технологических плазменных ускорителей ионов гелия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена решению актуальных проблем высокодозного модифицирования поверхности углеродных и композиционных материалов ускоренными частицами, включающих исследования эрозии (распыления) и морфологии поверхности, эмиссионных свойств, стойкости к радиационному воздействию, и развития методик их анализа, диагностики и обработки для обеспечения функциональных свойств материалов. Наиболее существенные научные результаты работы состоят в следующем.

1. Разработана и теоретически обоснована методика оценки радиационной стойкости углеродных материалов на основе анализа температурных и энергетических изменений коэффициента ионно-электронной эмиссии при высокодозном облучении ионами с энергией 10 – 30 кэВ. Определены пороговые уровни первичных радиационных нарушений в числе смещений на атом, приводящих к аморфизации образцов графита, стеклоуглерода и углеродных композитов. Меньший порог радиационных нарушений 40 СНА при облучении графита МПГ-8 ионами азота по сравнению с порогом 60 СНА при облучении ионами инертных газов связывается с созданием химических связей C-N, препятствующих диффузионным процессам при отжиге дефектов.

2. Впервые экспериментально и с использованием компьютерного моделирования исследовано распыление высокоориентированного пиролитического графита УПВ-1Т, углерод-углеродного композиционного материала КУП-ВМ и Десна-4, углерод-керамического композиционного материала СГ-П-0.1 при высоких флюенсах облучения ионами  $Ag^+$  в интервале температур от комнатной до 400 °С. Полученные данные позволяют прогнозировать и обеспечивать ионно-лучевую эрозионную стойкость материалов. Установлено, что двукратно повышенный коэффициент распыления высокоориентированного пиролитического графита при температурах 300 – 400 °С, по сравнению с облучением при температуре, ниже температуры ионно-индуцированного текстурного перехода (150 °С), обусловлен кардинальным различием динамически равновесного рельефа поверхности: наноразмерного рельефа с отношением амплитуды к половине его периода  $< 0.4$  и микрорельефа при температурах ниже и выше температуры текстурного перехода.

3. Исследовано влияние радиационных нарушений на микроструктуру и ионно-электронную эмиссию пиролитических графитов при высокодозном ионном и нейтронном облучении. Выявлено сходство процесса накопления радиационных повреждений в объеме при нейтронном облучении и в поверхностном слое при ионном облучении, показано, что ионно-индуцированная текстурная перестройка в поверхностном слое высокоориентированного пирографита аналогична происходящей в

объеме при нейтронном облучении.

4. Показано, что высокодозное ионное облучение наиболее близкого к монокристаллическому графиту высокоориентированного пирографита может приводить к эффектам глубокого модифицирования, зависящим от температуры облучения и заключающимся как в структурных, так и в морфологических изменениях на глубину до 1000 нм, что более чем на порядок превышает проективный пробег ионов. Доказано, что гистерезис температурных зависимостей ионно-электронной эмиссии при высокодозном ионном облучении обусловлен эффектами глубокого модифицирования. Проведены оценки критического уровня первичных радиационных нарушений, вызывающих эффекты глубокого модифицирования высокоориентированного пирографита.

5. Показано, что ионное облучение стеклоглеродов может приводить в зависимости от температуры облучения к разупорядочению их наноглобулярной структуры при температурах, близких к комнатной, нанокристаллической структуре при температурах 140 – 250 °С с развивающейся при температурах выше 140 °С наностеночной морфологией, проявляющей низковольтные автоэмиссионные свойства. Показано также, что образование новых структур имеет пороговый характер по уровню первичных радиационных нарушений.

6. Экспериментально исследовано модифицирование грани (111) синтетического алмаза при высокодозном облучении ионами  $Ar^+$  энергии 30 кэВ. С помощью метода КРС показано, что ионное облучение при температуре 400 °С приводит к появлению проводящего графитоподобного слоя, сравнимого по глубине с проективным пробегом ионов. Высокодозное ионное облучение приводит к подавлению исходной фотолюминесценции алмаза и к появлению слабой фотолюминесценции со спектром, характерным для ювелирных алмазов.

7. Впервые проведены систематические экспериментальные исследования эмиссионных процессов, структуры и морфологии и углерод-углеродных композиционных материалов КУП-ВМ (1D) и Десна (4D), армированных углеродными волокнами из полиакрилонитрила при облучении ионами с энергией 10 - 30 кэВ при углах падения ионов в диапазоне 0 - 82°. Показано, что особенности высокодозной ионно-индуцированной модификации как высокотекстурированных графитов, так и слабо графитизированного стеклоглерода обуславливают особенности модификации углерод-углеродных композиционных материалов, у которых оболочка углеродных волокон является текстурированной, а ядро по своей структуре близко с стеклоглероду.

8. Установлено, что модифицирование углеродного волокна с текстурированной оболочкой при высокодозном облучении ионами аргона, неона и азота

с энергией 10 – 30 кэВ приводит к её аморфизации при нагреве ниже температуры динамического отжига радиационных нарушений или рекристаллизации при нагреве выше этой температуры и сопровождается формированием изотропной структуры. Показано, что в процессе рекристаллизации происходит деформация поверхности углеродных волокон с образованием «гофров». Явление гофрирования проявляет пороговый характер по уровню первичных радиационных нарушений.

9. Установлена связь явления ионно-лучевого гофрирования углеродных волокон с радиационными размерными изменениями углеродных материалов при нейтронном облучении. Предложен и экспериментально подтвержден механизм процесса гофрирования за счет релаксации ионно-индуцированных механических напряжений в оболочке волокна и пластической деформации двойникованием. Обнаруженное различие процесса гофрирования при облучении ионами инертных газов и азота связывается с анизотропными пластическими процессами в модифицированном слое, содержащем C-N соединения.

10. Впервые проведены эксперименты по моделированию нейтронного воздействия и оценке радиационной стойкости углеродного волокна на основе вискозы в углерод-углеродных и углерод-керамических композитах при ионном облучении и установлены возможности ионно-индуцированной графитизации углеродного волокна на основе вискозы. Оцененный уровень графитизации волокон на основе вискозы в полтора раза выше уровня радиационных нарушений, ответственного за гофрирование углеродных волокон на основе ПАН-волокон.

11. Проведены исследования ионно-индуцированной морфологии поверхности оптических деталей из стеклокерамики с начальной шероховатостью  $Ra = 0.9 - 1.2$  нм после воздействия пучком ионов аргона с энергиями 10 - 30 кэВ. Показано, что при скользящем облучении на поверхности ситалла формируется волнообразный рельеф с характеристической длиной волны от 30 до 100 нм в зависимости от условий облучения. Азимутальное вращение и нагрев облучаемой мишени приводит к подавлению развития волнообразной структуры на поверхности и дают эффект полировки. Разработаны режимы ионно-лучевой полировки оптических деталей из стеклокерамики, обеспечивающие шероховатость  $Ra = 0.5$  нм.

12. Предложен способ ионно-лучевого модифицирования поверхности углеродного высокомодульного волокна, характеризующийся гребневидными образованиями, для технологии получения углерод-углеродных и углерод-керамических композитов. Облучение волокна проводится ионами инертных газов неона, аргона и молекулярного азота с энергией от 10 кэВ до 30 кэВ, с флюенсом облучения не менее  $10^{18}$

ион/см<sup>2</sup>. Показано, что ионная обработка увеличивает более чем на два порядка удельную поверхность волокна с высокой термической стойкостью модифицированной структуры.

13. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден эффект гофрирования углеродных волокон на основе полиакрилонитрила при высокодозном облучении ионами гелия с энергией 1-3 кэВ. Предложена методика модифицирования поверхности высокомодульных углеродных волокнистых наполнителей композитов, обеспечивающая высокопроизводительное получение волокна с гофрированной поверхностью.

Выражаю глубокую благодарность д.ф.-м.н. Борисову А.М. и д.ф.-м.н. Е.С. Машковой за неизменное внимание, постоянный интерес, всестороннюю помощь и поддержку.

Автор благодарен коллективам отдела физики атомного ядра НИИЯФ МГУ, кафедры «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» МАИ НИУ, своим коллегам и соавторам публикаций, вместе с которыми проводились исследования на разных этапах работы.

Автор признателен заведующему отдела физики атомного ядра НИИЯФ МГУ д.ф.-м.н. Чеченину Н.Г. и директору Института №12 «Аэрокосмические наукоемкие технологии и производства» МАИ НИУ к.т.н. Иосифову П.А. за внимание, поддержку и интерес к работе.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит
- ДОБЭ – дифракция отраженных быстрых электронов
- КРС – спектроскопия комбинационного рассеяния света
- ЛГФ – лазерная гониофотометрия
- МАИ (НИУ) – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»
- НИИЯФ МГУ - Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
- ПАН-волокна – полиакрилонитрильные волокна
- РОР – резерфордское обратное рассеяние
- РЭМ – растровая электронная микроскопия
- СНА – число смещений на атом
- СУ – стеклоуглерод
- УАС – плазменный ускоритель с анодным слоем
- УККМ – углерод-керамические композиционные материалы
- УУКМ – углерод-углеродные композиционные материалы
- ЭПР – спектрометрия электронного парамагнитного резонанса
- ЯОР – ядерное обратное рассеяние
- dpa* – displacements per atom
- HT – High temperature
- RT – Room temperature

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.
2. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. - М.: Аспект Пресс, 1997. - 718с.
3. Островский В.С. Основы материаловедения искусственных графитов – М.: Металлургиздат. 2011. – 111 С.
4. Virgil'ev Yu., Kalyagina I.P. Carbon-Carbon Composite Materails // Inorganic Materials. – 2004. – Vol. 40. – Suppl. 1. – P. 33-49.
5. Burchel T.D. Radiation Effects in Graphite and Carbon-Based Materials // MRS Bulletin. – 1997. – Vol. 22. – №4. – P. 29-35.
6. Begrambekov L., Brosset C., Bucalossi J., Delchambre E., Gunn J.P., Grisola C., Lipa M., Loarer T., Mitteau R., Moner-Garbet P., Pascal J.-Y., Shigin P., Titov N., Tsitrone E., Vergazov S., Zakharov A. Surface modification and hydrogen isotope retention in CFC during plasma irradiation in the Tore Supra tokamak // J. of Nuclear Materials. – 2007. – V. 363-365. – P. 1148-1152.
7. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. Модификация структуры и эмиссионные свойства углеродных материалов при высокодозном ионном облучении // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2008. – № 1. – С. 58-74.
8. Malherbe J.B., Odutemowo O.S., Njoroge E.G., Langa D.F., Hlatshwayo T.T., Theron C.C. Ion bombardment of glassy carbon // Vacuum. – 2018. – V. 149. – P. 19-22.
9. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов: Учебник / В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калинин, В.Л. Якушин; Под ред. Б.А. Калина, – М.: Круглый год, 2001. – 528с.
10. Андрианова Н.Н., Богомоллова Л.Д., Борисов А.М., Красильникова Н.А., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Тарасова В.В. Изучение поверхностных слоев углеродных материалов, модифицированных облучением ионами азота и аргона // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2009. – № 3. – С.11-14. ; Andrianova, N.N. Study of Carbon Material Surface Layers Modified by Nitrogen and Argon Ion Irradiation / Andrianova N.N., Bogomolova L.D., Borisov A.M., Krasilnikova N.A., Kulikauskas V.S., Mashkova E.S., Tarasova V.V. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2009. – V. 3. – No. 2. – P. 179-182.
11. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С. Распыление высокоориентированного пирографита ионами аргона энергии 30 кэВ // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2009. – № 4. – С.77-81. ; Andrianova, N.N. Sputtering

of Highly Oriented Pyrolytic Graphite with 30 keV Argon Ions / Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2009. – V. 3, No. 2. – P. 322-325.

12. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.C., Parilis E.C., Virgiliev Yu.S. Ion-induced electron emission monitoring the structure and morphology evolution in HOPG // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. – 2009. – V. 267. – P. 2761-2764.

13. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.C., Virgiliev Yu.S. The morphology and structure of one-dimensional carbon-carbon composite under high fluence ion irradiation // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. – 2009. – V. 267. – P. 2778-2781.

14. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Питиримова Е.А., Тимофеев М.А. Высокодозовое распыление и ионно-электронная эмиссия однонаправленного углерод-углеродного композита при облучении ионами аргона // Физика и химия обработки материалов. 2009. №5. С.21-25.

15. Андрианова Н.Н., Бецофен С.Я., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Питиримова Е.А., Семенова Н.Л. Влияние радиационных нарушений на микроструктуру и ионно-электронную эмиссию пиролитических графитов // Поверхность. – 2010. – №6. – С. 49-54. ; Andrianova, N.N. The Effect of Radiation Damage on Microstructure and Ion Electron Emission of Pyrolytic Graphites / Andrianova N.N., Betsofen S.Y., Borisov A.M., Virgilyev Yu.S., Mashkova E.S., Pitirimova E.A., Semenova N.L. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2010. V. 4, No. 3. P. 502-506.

16. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S., Pitirimova E.A., Timofeev M.A. Monitoring the structure-phase changes in graphites using temperature regularities of ion-induced electron emission // Vacuum. – 2010. – V.84. – P. 1033–1037.

17. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Борисов В.В., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Тимофеев М.А., Виргильев Ю.С. Ионно-индуцированная морфология и автоэлектронная эмиссия поверхности высокоориентированного пирографита // Прикладная физика. – 2010. – № 3. – С.42-46.

18. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Тимофеев М.А. Применение ионных пучков для исследования углерод-керамического композита // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – №6. – С.10-14.

19. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S. Erosion of Carbon-Based Materials under High-Fluence Heavy Ion Irradiation // J. Spacecraft and Rockets. – 2011. – V. 48. – P. 45-52.

20. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Пителимова Е.А. Температурные эффекты в ионно-электронной эмиссии квазикристалла графита // Поверхность. – 2011. – №3. – С. 18-22.
21. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S. Erosion of carbon fiber composites under high-fluence heavy ion irradiation // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. – 2011. – V. 269. – P. 861-864.
22. 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. Instrum. Methods in Phys. Res. B. – 2011. – V. 269. – P. 995-998.
23. Andrianova N.N., Avilkina V.S., Borisov A.M., Mashkova E.S. Temperature effects in high fluence ion modification of HOPG // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. – 2012. – V.273. – P.58-60.
24. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Боровская В.В., Машкова Е.С. Исследование процесса ионно-лучевой полировки поверхности оптических деталей приборов // Прикладная физика. – 2012. – № 2. – С. 36-39.
25. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Шульга В.И. Исследование физического распыления углерод-керамического композита ионной бомбардировкой // Поверхность. – 2012. – №3. – С. 24-28. ; Avilkina, V. S. Study of the Physical Sputtering of a Carbon Ceramic Composite by Ion Bombardment / V. S. Avilkina, N. N. Andrianova, A. M. Borisov, Yu. S. Virgiliev, E. S. Mashkova, and V. I. Shulga // Journal of Surface Investigation. X ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2012. – V. 6. – No. 2. – P. 212–216.
26. 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. ; Avilkina, V. S. Calculations of the level of primary radiation defects (displacements per atom) taking into account surface sputtering / V. S. Avilkina, N. N. Andrianova, A. M. Borisov, and E. S. Mashkova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2012. – V. 76. – No. 5. – P. 520–522.
27. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. Исследование ионно-индуцированного гофрирования волокон углерод-углеродных композитов // Поверхность. – 2012 – №8. – С. 3-7. ; V. S. Avilkina, N. N. Andrianova, A. M. Borisov, Yu. S. Virgil'ev, and E. S. Mashkova // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2012. – V. 6. – No. 4. – P. 631–634.
28. 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. – V.86. – P. 1630-1633.

29. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Севостьянова В.С., Шульга В.И. Влияние температуры на физическое распыление высокоориентированного пиролитического графита // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2013. – №3. – С.103-108. ; Andrianova, N.N. Effect of Temperature on the Physical Sputtering of Highly Oriented Pyrolytic Graphite / Andrianova N.N., Borisov A.M., Virgiliev Yu.S., Mashkova E.S., Sevostyanova V.S., Shulga V.I. // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2013. – V. 7. – No. 2. – P. 290–294.

30. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Борисов В.В., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Севостьянова В.С., Тимофеев М.А. Влияние ионной бомбардировки на автоэлектронную эмиссию углеродных материалов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2013. – №4. – С. 5-8. ; Andrianova, N.N. Effect of Ion Bombardment on the Field Emission of Graphite Materials / Andrianova N.N., Borisov A.M., Borisov V.V., Vergil'ev Yu.S., Mashkova E.S., Sevost'yanova V.S., Timofeev M.A. // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2013. – V. 7. – No. 2. – P. 299–302.

31. N.N. Andrianova, A.M. Borisov, E.S. Mashkova, E.S. Parilis and Yu.S. Virgiliev Ion-Induced Modification and Crimping of Carbon Composite Fibers // *Horizons in World Physics* / Ed.: Albert Reimer. – New-York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. – ISBN 978-1-62417-322-6 (eBook). – Volume 280. – Chapter 5. – P. 171-190.

32. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. Исследование радиационного разупорядочения графита при высоких флюенсах ионного облучения // *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Техническая физика и автоматизация*. – 2013. – Вып. 67. – Ч.1. – С. 119-125.

33. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S. Ion-induced Modification of Glassy Carbon Structure and Morphology // *Nucl. Instrum.Methods in Phys.Res. B*. – 2013. – V.315. – P. 240-243.

34. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Sevostyanova V.S., Virgiliev Yu.S. Anomalous Deep Ion-induced Modification of HOPG // *Nucl. Instrum.Methods in Phys.Res. B*. – 2013. – V.315. – P.117-120.

35. Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Борисов А.М., Востриков В.Г., Машкова Е.С., Петров Д.А., Ткаченко Н.В., Черненко Д.Н., Черненко Н.М. Исследование структуры углерод-керамического композита методами энергодисперсионного анализа и обратного

ядерного рассеяния // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – №1. – С. 62–66. ; Andrianova, N.N. Investigation of the Structure of Carbon-Ceramic Composite using of Electron Microscopy and Nuclear Backscattering Spectrometry / Andrianova N. N., Beilina N. Yu., Borisov A. M., Vostrikov V. G., Mashkova E. S., Petrov D. V., Tkachenko N. V., Chernenko D. N., Chernenko N. M. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2015. – V. 6. – No. 3. – P. 255–258.

36. Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Борисов А.М., Е.С. Машкова, 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. ; Andrianova, N.N. Study of the Radiation Resistance of a Carbon Fiber Based on Viscose in Carbon–Carbon and Carbon–Ceramic Composites / Andrianova N.N., Beylina N.Yu., Borisov A.M., Mashkova E.S., Chernenko D.N., Chernenko N.M. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2014. – V. 8. – No. 2. – P. 211–215.

37. 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. ; Andrianova, N.N. On the Ion-Beam Erosion of Carbon Fibers in Composites / Andrianova N.N., Borisov A.M., Virgil'ev Yu.S., Mashkova E.S., Petrov D.V. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2014. – V. 8. – No. 3. – P. 513–518.

38. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Севостьянова В.С. Эффекты глубокого ионно-индуцированного модифицирования высокоориентированного пиролитического графита // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 6. – С.723-728. ; Andrianova, N.N. Effects of the Deep Ion-Induced Modification of Highly Oriented Pyrolytic Graphite / Andrianova N.N., Borisov A.M., Virgil'ev Yu.S., Mashkova E.S., Sevost'yanova V.S. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2014. – V. 78. – No. 6. – P. 520–525.

39. Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Борисов А.М., Машкова Е.С., Черненко Д.Н., Черненко Н.М. Ионно-лучевое модифицирование поверхности полиакрилонитрильных и гидратцеллюлозных углеродных волокон // Вакуумная техника и технология. – 2014. – Т.23. – №1. – С. 85-86.

40. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Севостьянова В.С. Ионно-индуцированные структурно-морфологические изменения углеродных материалов // Вакуумная техника и технология. – 2014. – Т.24. – №2. – С. 113-114.

41. 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 стеклоуглеродом // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – №. 3. – С. 28–33. ; Andrianova, N.N. On the Influence of High\_Dose Ion Irradiation on Raman Scattering in Glassy Carbon / Andrianova N. N., Borisov A. M., Kazakov V. A., Mashkova E. S., Rizakhanov R. N., Sigalaev S. K. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9. – No. 2. – P. 237–242.
42. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Попов В.П., Пальянов Ю.Н., Ризаханов Р.Н., Сигалаев С.К. Высокодозовое ионно-лучевое модифицирование поверхности алмаза при повышенной температуре // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015, – №. 4, – С. 34–37. ; Andrianova, N.N. High-Fluence Ion-Beam Modification of a Diamond Surface at Elevated Temperature / Andrianova N. N., Borisov A. M., Kazakov V. A., Mashkova E. S., Popov V. P., Palyanov Yu. N., Rizakhanov R. N., Sigalaev S. K. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9. – No. 2. – P. 346–349.
43. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Shemukhin A.A., Shulga V.I., Virgiliev Yu.S. Relief evolution of HOPG under high-fluence 30 keV argon ion irradiation // Nucl. Instrum. Methods in Phys.Res. B. – 2015. – V.354. – P.146-150.
44. 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. – Вып. 71. – С. 129-136.
45. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Шульга В.И. Влияние гофрирования поверхности на распыление углеродных материалов при высокодозной ионной бомбардировке // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – №4. – С.51-55. ; Andrianova, N.N. Influence of Surface Corrugation on the Sputtering of Carbon Materials under High-Fluence Ion Bombardment / Andrianova N. N., Borisov A. M., Mashkova E. S., Shulga V. I. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – V. 10. – No. 2. – P. 412–416.
46. 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. Графитизация поверхности алмаза при высокодозной ионной бомбардировке // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т.80. – №2. – С. 175 – 180. ; Andrianova, N.N. Graphitization of a

Diamond Surface upon High-Dose Ion Bombardment / Andrianova N. N., Borisov A. M., Kazakov V. A., Mashkova E. S., Palyanov Yu. N., Pitirimova E. A., Popov V. P., Rizakhanov R. N., Sigalaev S. K. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2016. – V. 80. – No. 2. – P. 156 – 160.

47. Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Savushkina S.V., Chernenko N.M. Modification of polyacrylonitrile carbon fibers by high-fluence ion irradiation // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – V. 941. – P. 012028 (1-6).

48. Anikin V.A., Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Savushkina S.V., Chernenko D.N., Chernenko N.M. Physical and mechanical properties of high-modulus carbon fiber crimped by ion irradiation // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – V. 941. – P. 012029 (1-4).

49. Андрианова Н.Н., Аникин В.А. 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 // Известия РАН. Серия физическая. – 2018. – Т. 82. – № 2. – С. 140-145. ; Andrianova, N.N. Structural and morphological changes of carbon fiber surfaces, produced via sputtering by noble gas ions / Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Savushkina S.V. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – V. 82. – No. 2. – P. 122–126.

50. Andrianova N.N., Borisov A.M., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. Umarov F.F. Surface corrugation of carbon fiber via high-fluence nitrogen ion irradiation // Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – V. 1121. – P. 012002.

51. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А. Модифицирование наноглобулярной структуры стеклоглерода при термообработке и ионном облучении // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 9. – С. 20 – 27. ; Andrianova, N.N. Modification of the nanoglobular structure of glassy carbon by heat treatment and ion irradiation / Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2019. – V. 13. – No. 5. – P. 802 – 808.

52. Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M., Gorina V.A., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Cheblakova E.G., Slepsov V.V. Modifying the carbon fiber surface by helium ions bombardment // Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – V.1313. – Art № 012001 (4 pp.).

53. Патент № 2560362 Российская Федерация, МПК D01F 9/12 (2006.01). Углеродное высокомодульное волокно с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способ ее модификации : № 2014116089 : заявл. 23.04.2014. : опубл. 20.08.2015. : Бюл. № 23./ Черненко Н.М., Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Елизаров П.Г., Борисов А.М., Машкова Е.С., Андрианова Н.Н. – 12 с. <http://findpatent.ru/patent/256/2560362.html>

54. Патент РФ № 2689584 Российская Федерация, МПК D01F 9/12 (2006.01), D01F 11/16 (2006.01). Способ модифицирования поверхности высокомодульного углеродного волокнистого материала : № 2018135270 : заявл. 08.10.2018. : опубл. 28.05.2019. : Бюл. № 16 / Борисов А.М., Андрианова Н.Н., Аникин В.А., Машкова Е.С., Овчинников М.А. Черненко Д.Н., Черненко Н.М., Шульгина Ю.М. – 8 с. <https://findpatent.ru/patent/268/2689584.html>

55. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Парилис Э.С., Питиримова Е.А., Тимофеев М.А. Мониторинг ионно-индуцированных структурно-фазовых изменений в графитах с помощью температурных зависимостей ионно-электронной эмиссии // Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2009). Материалы 19 Межд. конф. 21-25 августа 2009г. – М.: МАТИ, 2009. Т. 1. – С.305-307.

56. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. Особенности ионно–лучевой эрозии углерод-углеродных композитов при физическом распылении // Быстрозакаленные материалы и покрытия. Труды 8-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции. 2-3 декабря 2008г. «МАТИ» - РГТУ им. К.Э. Циолковского: Сб. трудов. – М.: МАТИ, 2009. – С. 266-270.

57. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Попов В.П., Ризаханов Р.Н., Сигалаев С.К. Графитизация поверхности алмаза при высокодозовом ионном облучении // Труды 15 Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине». – М.: Университетская книга, 2014. С.126-129.

58. Андрианова Н.Н. Высокодозовые ионно-лучевые процессы модифицирования поверхности углеродных и композиционных материалов / Гагаринские чтения – 2016: XLII Международная молодежная научная конференция: Сборник тезисов докладов. – М.: Московский авиационный университет (национальный исследовательский университет). – 2016. – Т.3. – С. 236-237.

59. Андрианова Н.Н., Аникин К.А., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Савушкина С.В. Ионно-лучевое модифицирование поверхности

полиакрилонитрильного углеродного волокна // Быстрозакаленные материалы и покрытия. Материалы 14-й Международной научно-технической конференции 29-30 ноября 2016г. МАИ: Матер. конф. – М.: ПРОБЕЛ-2000, 2016. – С. 208–211.

60. Аникин В. А., Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Машкова Е. С., Овчинников М. А., Савушкина С. В., Черненко Д. Н., Черненко Н. М. Физические и механические свойства гофрированного ионным облучением высокомолекулярного углеродного волокна // Вакуумная техника и технологии – 2017: труды 24-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 6 июня – 8 июня 2017 г. / под ред. д-ра техн. наук А. А. Лисенкова. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. С. 132-135.

61. 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.

62. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Умаров Ф.Ф. Закономерности гофрирования поверхности углеродного волокна из полиакрилонитрила высокодозным ионным облучением // Быстрозакаленные материалы и покрытия. Материалы 15-й Международной научно-технической конференции 16-17 октября 2018г. МАИ: Матер. конф. – М.: ПРОБЕЛ-2000, 2018. – С. 175–179.

63. Андрианова Н.Н., Аникин В.А., Борисов А.М., Машкова Е.С., Овчинников М.А. Особенности эрозии поверхности углеродного волокна потоком ионов гелия пламенного ускорителя с анодным слоем // Материалы XXII конференции «Взаимодействие плазмы с поверхностью», Москва, 23-24 января 2019. М.: НИЯУ МИФИ, 2019. – С. 15-16.

64. Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: Сб. статей 1986 – 1987гг. / Сост. Е.С. Машкова. – М.: Мир, 1989. – 349с.

65. Распыление под действием бомбардировки частицами. Вып.3. Характеристики распыленных частиц, применения в технике. / Под ред. Р. Бериша и К. Витмака. – М.: Мир, 1998. – 551 с.

66. Энциклопедическая серия. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том. Книга 3. / Под ред. академика В.Е. Фортова. – М.: “Наука / Интерпериодика”, 2000. – 574 с.

67. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып.2. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
68. Картер Дж., Навиншек Б., Виттон Дж. Развитие рельефа на поверхности при бомбардировке тяжелыми ионами / Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып.2. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1986. – С. 310 – 359.
69. Картер Дж. Теория эрозии и роста поверхности / Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: Сб. статей 1986 – 1987гг.: Пер. с англ./ Сост. Е.С. Машкова. – М.: Мир, 1989. – С. 126 – 160.
70. Carter G. The physics and applications of ion beam erosion // J. Phys. D. – 2001. – V. 34. – P. R1-R22.
71. Сотников В.М. Влияние преломления на формирование угловых распределений вторичного излучения, эмитированного с рельефной поверхности // Поверхность. Хим. Физ. Механ. – 1988. – № 1. – С. 59 – 66.
72. Mischler J., Maurel B., Benazeth N. The influence of cone-covered surface structures on sputtering and secondary electron emission // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1989. – V. 108. – P. 147 – 159.
73. Жукова Ю.Н., Машкова Е.С., Молчанов В.А., Сидоров А.В., Экштайн В. Влияние текстуры мишени на пространственное распределение распыленного вещества // Поверхность. Хим. Физ. Механ. – 1992. – № 12. – С. 16 – 19.
74. Kustner M., Eckstein W., Dose V., Roth J. The influence of surface roughness on the angular dependence of sputter yield // Nucl.Instrum. and Meth. in Phys.Res. – 1998. – V. B145. – P.320 – 331.
75. Борисов А.М., Машкова Е.С., Немов А.С., Камнева С.А., Курнаев В.А., Трифонов Н.Н. Влияние ионно-индуцированного рельефа на высокодозное распыление графита // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2004. – Вып.2. – С. 65-72.
76. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физ. распыление одноэлементных твердых тел / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1984. – 336 с.
77. Машкова Е.С., Молчанов В.А., Фаязов И.М., Экштайн В. Экспериментальное и компьютерное изучение угловой зависимости коэффициента распыления графита // Поверхность. – 1994. – № 2. – С. 33 – 37.

78. Машкова Е.С. Современные тенденции в исследовании распыления твердых тел / Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: Сб. статей 1986 – 1987 гг.: Пер. с англ./ Сост. Е.С. Машкова. – М.: Мир, 1989. – С. 5 – 45.
79. Экштайн В. Компьютерное моделирование взаимодействия ионов с твердым телом. – М.: Мир, 1995. – 319 с.
80. Eckstein W., Fayazov I.M., Knizhnik G.S., Mashkova E.S., Molchanov V.A., Tolmachev A.I. Angular distributions of sputtered carbon at oblique ion incidence on graphite targets // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 1991. – V. 61. – P. 12-20.
81. Borisov A.M., Mashkova E.S., Nemov A.S., Virgiliev Yu.S. Sputtering of HOPG under high-dose ion irradiation // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2007. – V. 256. – P. 363–367.
82. Жукова Ю.Н., Машкова Е.С., Молчанов В.А., Сотников В.М., Экштайн В. Угловые зависимости коэффициента распыления рельефной поверхности поликристаллов // Изв. АН. Сер. физ. – 1994. – Т. 58. – С. 92 – 101.
83. Жукова Ю.Н., Машкова Е.С., Молчанов В.А., Сотников В.М., Экштайн В. Угловые зависимости коэффициента распыления рельефной поверхности поликристаллической меди // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1994. – № 8. – С. 107–115.
84. Борисов А.М., Железнов В.В., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Экштайн В. Распыление графита ионами азота энергии 15-30 кэВ. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2001. – № 5. – С. 58 – 61.
85. Борисов А.М., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Сафронов А.В. Ионно-электронная эмиссия при высокодозном облучении графита молекулярными ионами азота // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2001. – № 8. – С. 59 – 63.
86. Borisov A.M., Eckstein W., Mashkova E.S. Sputtering and ion induced electron emission of graphite under high dose nitrogen bombardment // J. of Nucl. Materials. – 2002. – V. 304/1. – P. 15-20.
87. Guseva M.I., Korhunov S.N., Gureev V.M. Martynenko Yu.V., Neumoin V.E., Stoljarova V.G. Investigation of beryllium self-sputtering // J. Nucl. Materials. - 1997. – V. 241-243. – P. 1117 – 1121.
88. Bogomolova L.D., Borisov A.M., Krasil'nikova N.A., Mashkova E.S., Nemov A.S., Tarasova V.V. Study of near surface layer of graphite produced by nitrogen ion bombardment at high doses // Rad. Eff. and Def. in Solids. – 2002. – V.157. – P. 493 – 508.
89. Богомолова Л.Д., Борисов А.М., Красильникова Н.А., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Немов А.С., Тарасова В.В. Парамагнитные дефекты в нитридах углерода,

получаемых методами ионно-лучевого синтеза // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2003. – №4. – С. 97 – 103.

90. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Жидкова И.И. Исследование поверхностного рельефа с использованием стенда лазерного гониофотометра // Труды НИИ РХТУ им. Д.И.Менделеева. Серия: "Инженерная механика, материаловедение и надежность оборудования" / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск. – 2002. – Вып. №4 (7). – С.14 – 18.

91. Курнаев В.А., Трифонов Н.Н. Программа моделирования взаимодействия ионов с твердым телом с учетом микро топографии поверхности // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2002. – Вып. 3 – 4. – С. 76 – 81.

92. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Немов А.С. Распыление высокоориентированного пирографита при высокодозной бомбардировке молекулярными ионами азота // Известия РАН. Серия Физическая. – 2006. – Т. 70. – № 6. – С. 820–824.

93. Брусиловский Б.А. Кинетическая ионно-электронная эмиссия – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 184 с.

94. Parilis E.S., Kishinevsky L.M., Turaev N.Yu., Baklitzky B.E., Umarov F.F., Verleger V.Kh., Nizhnaya S.L., Bitensky I.S. Atomic Collisions on Solid Surfaces – North-Holland: Elsevier, 1993. – Chap.11. – 663 p.

95. Svensson B., Holmen G., Buren A. Angular dependence of the ion-induced secondary electron yield from solids // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 24. – P. 3749 – 3755.

96. Машкова Е.С., Молчанов В.А., Одинцов Д.Д. Анизотропия коэффициента ионно-электронной эмиссии монокристаллов // ДАН СССР, сер. физическая. – 1963. – Т. 151. – С. 1074 – 1078.

97. Mischler J. Influence of surface roughness on electron emission and sputtering in charged beam-surface interactions // Radiation Effects. – 1987. – V. 105. – P. 133 – 149.

98. Mischler J., Banouni M., Benazeth C., Negre M., Benazeth N. Surface topography effects on energy-resolved polar angular distributions of electrons induced in heavy ion-Al collisions: Experiment and models // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1986. – V. 97. – P. 1 – 20.

99. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Немов А.С. Особенности ионно-индуцированного рельефа при высокодозном распылении поликристаллического графита // «Быстрозакаленные материалы и покрытия». Докл. 3-й Всероссийской научно-технической конференции, 23-24 ноября 2004г. М.: ИТЦ «МАТИ» - РГТУ им. К.Э.Циолковского. – 2004. – С. 225 – 230.

100. Borisov A.M., Mashkova E.S., Nemov A.S., Parilis E.S. Ion-induced electron emission – monitoring the structure transitions in graphite // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 2005. – V. 230/1-4. – P. 443 – 448.
101. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная электронная эмиссия. – М.: Наука, 1969. – 315с.
102. Борисов А.М., Машкова Е.С., Немов А.С., Питиримова Е.А. Особенности ионно-электронной эмиссии графита // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005. – № 3. – С. 70-76.
103. Борисов А.М., Крылова Е.А, Машкова Е.С., Немов А.С., Питиримова Е.А., Хохлов А.Ф. Исследование изменения кристаллической структуры поверхностных слоев графита при интенсивной ионной бомбардировке // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – №4. – С. 92 – 96.
104. Borisov A.M., Mashkova E.S., Nemov A.S. Angular and temperature dependencies of ion induced electron emission of polycrystalline graphite // VACUUM. – 2004. – V. 73/1. – P. 65 – 72.
105. Парилис Э.С., Кишиневский Л.М. К теории ионно-электронной эмиссии // Физика твердого тела. – 1961. – Т. 3. – С. 1219 – 1228.
106. Арифов У.А. Взаимодействие атомных частиц с поверхностью твердого тела. – М.: Наука, 1968. – 370 с., гл. 11.
107. Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S. The sweeping-out-electrons effect in electron emission under molecular ion bombardment // VACUUM – 2002. – V. 66. – P. 145 – 148.
108. Cernusca S., Diem A., Winter HP., Aumayr F., Ljčincik J., Sroubek Z. Kinetic electron emission from highly oriented pyrolytic graphite surfaces induced by singly charged ions // Nucl.Instrum. and Meth. in Phys.Res. B. – 2002. – V. 193. – P. 616 – 620.
109. Cernusca S., Winter HP., Aumayr F., Muino R. D., Juaristi J.I. Molecular projectile effects for kinetic electron emission from carbon- and metal-surfaces bombarded by slow hydrogen ions // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research B. – 2003. – V. 203. – P. 1 – 7.
110. Borisov A.M., Mashkova E.S. Ion beam-induced electron emission from carbon-based materials // Nucl. Instrum. Methods Phys.Res. B. – 2007. – V. 258. – № 1. – P. 109 – 115.
111. Зоммерфельдт Х, Машкова Е.С., Молчанов В.А. Об использовании явления аморфизации кристаллов для выяснения механизма катодного распыления // ДАН СССР, сер. физическая. – 1969. – Т. 188. – № 3. – С. 556 – 559.

112. Машкова Е.С., Молчанов В.А. Влияние тепловых колебаний решетки на анизотропию коэффициента ионно-электронной эмиссии монокристаллов // Физика твердого тела. – 1964. – Т. 6. – С. 3704 – 3705.
113. Одинцов Д.Д. О зависимости распыления монокристаллов от направления падения части // Физика твердого тела. – 1963. – Т. 56. – С. 1114 – 1120.
114. Машкова Е.С., Молчанов В.А., Одинцов Д.Д. Об анизотропии коэффициентов распыления и ионно-электронной эмиссии монокристаллов // Физика твердого тела. – 1963. – Т. 5. – С. 3426 – 3429.
115. Мартыненко Ю.В. К теории распыления монокристаллов // Физика твердого тела. – 1964. – Т. 6. – С. 2003 – 2009.
116. Martynenko Yu.V. On the angular dependence of sputtering and kinetic electron emission of single crystals // Physica Status Solidi. – 1966. – V. 15. – P. 767 – 776.
117. Onderdelinden D. Single-crystal sputtering including the channeling phenomenon // Canadian Journal of Physics. – 1968. – V. 46. – P. 739 – 743.
118. Sommerfeldt H., Mashkova E.S., Molchanov V.A. Die amorphisierung von kristallen durch ionenbeschuss und mechanismen von sekundärprozessen // Radiation Effects. – 1971. – V. 9. – P. 267 – 271.
119. Ion Implantation and Beam Processing / Edited by J.S. Williams and J. M. Poate. – New-York: Academic Press, 1984. – 438 p.
120. Богомолова Л.Д., Борисов А.М., Красильникова Н.А., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Экштайн В. Исследование измененного поверхностного слоя при высокодозном облучении графита ионами азота // Изв. АН, сер. физич. – 2002. – Т. 66. – №3. – С. 551 – 557.
121. Bogomolova L.D., Borisov A.M., Kurnaev V.A., Mashkova E.S. Modification of graphite surface layers by nitrogen ion irradiation // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2003. – V. 212. – P. 164 – 168.
122. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Немов А.С., Питиримова Е.А., Хохлов А.Ф. Ионно-индуцированные структурные изменения в стеклоуглероде // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2003. – Вып.1. – С. 8 – 14.
123. Виргильев Ю.С., Борисов А.М., Машкова Е.С., Немов А.С., Питиримова Е.А., Хохлов А.Ф. Ионно-индуцированные структурные изменения в высокоориентированном пирографите // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 4. – С. 13 – 17.

124. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Затекин В.В., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Немов А.С. Температурные эффекты при распылении стеклоглерода молекулярными ионами азота // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 4. – С. 6-12.
125. Богомолова Л.Д., Борисов А.М., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Немов А.С., Тарасова В.В. Исследование ионно-индуцированных структурных состояний в поликристаллическом графите // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005. – № 3. – С. 64–69.
126. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Немов А.С., Сорокин А.И. Влияние индуцированных ионным облучением структурных изменений в стеклоглеродах на температурные зависимости ионно-электронной эмиссии // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 1. – С. 27-30.
127. Borisov A.M., Mashkova E.S., Nemov A.S., Parilis E.S. Effect of radiation damage on ion-induced electron emission from highly oriented pyrolytic graphite // VACUUM – 2005. – V. 80. – P. 295 – 301.
128. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Немов А.С., Питиримова Е.А. Угловые и температурные зависимости ионно-электронной эмиссии высокоориентированного пирографита // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 1. – С. 7 – 13.
129. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Дьячковский А.П., Машкова Е.С., Немов А.С., Сорокин А.И. Влияние температуры термообработки стеклоглерода на ионно-индуцированные процессы // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 4. – С. 9-13.
130. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. – М.: Металлургия, 1990. – 216 с.
131. Борисов А.М., Машкова Е.С. Физические основы ионно-лучевых технологий. II. Распыление поверхности твердых тел: Учебное пособие. – М.: МАКС Пресс, 2013. – 196 с.
132. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Быцкевич В.М., Васин В.А., Крит Б.Л., Людин В.Б., Сорокин В.А., Суминов И.В., Франкевич В.П., Эпельфельд А.В. Учебно-методические материалы по направлению «Нанотехнологии и микросистемная техника»; под общ. ред. И.В.Суминова и В.А.Сорокина. – М.; СПб, 2011. 479с.
133. Soder D., Roth J., Moller W. Anisotropy of ion-beam-induced self-diffusion in pyrolytic graphite // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – № 2 – P. 815-825.

134. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. – М.: Атомиздат, 1979. - 296 с.
135. Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж. Ионное легирование полупроводников (Si и Ge); пер. с англ. В.М. Гусевой. – М.: Изд-во "Мир", 1973. – 296 с.
136. ASTM (American Society for Testing Materials), 1989. Standard Practice for Neutron Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation. - ASTM/E 521-89. - p.187.
137. Ehrhart P., Schilling W., Ullmaier H. Radiation Damage in Crystals // Encyclopedia of Applied Physics. – 1996. – V.15. – P. 429-457.
138. Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 243 с.
139. Niwase K., Tanabe T. Modification of graphite structure by D<sup>+</sup> and He<sup>+</sup> bombardment – II // J. Nucl. Mater. – 1991. – V. 179–181. – P. 218-222.
140. Gorodetsky A.E., Markin A.V., Chernikov V.N., Zakharov A.P., Burtseva T.A., Mazul I.V., Shirkov N.N., Tolstolutskaya G.D., Rybalko V.F. Deuterium trapping by carbon materials for tokamak plasma-facing components // Fusion Engineering and Design. – 1998. – V. 43. – P. 129–145.
141. Машкова Е. С., Молчанов В. А. Рассеяние ионов средних энергий поверхностями твердых тел. – М.: Атомиздат, 1980. – 255 с.
142. Беграмбеков Л.Б. Эрозия и трансформация поверхности при ионной бомбардировке // Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. Т. 7. – М.: ВИНТИ, 1993. – С. 4-53.
143. Telling R.H., Heggie M.I. Radiation defects in graphite // Philosophical Magazine. – 2007. – V. 87. – No. 31. – P.4797–4846.
144. Mashkova E.S., Molchanov V.A. Medium-energy ion reflection from solids – Amsterdam: North Holland, 1985. – 444 p.
145. Besmann T.M., Klett J.W. and Burchell T.D. Carbon composite for a pem fuel cell bipolar plate // MRS Proceedings. – 1997. – V.496. – P. 243-248.
146. Цыганов А.А., Хвостов В.И., Комаров Е.А., Котляревский С.Г., Павлюк А.О., Шаманин И.В., Нестеров В.Н. Проблемы утилизации реакторного графита остановленных промышленных уран–графитовых реакторов // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 2. – С.94–98.
147. Цыганов А.А., Савиных П.Г., Комаров Е.А., Котляревский С.Г., Павлюк А.О., Шаманин И.В., Нестеров В.Н. Запасенная энергия в графите кладок остановленных промышленных уран–графитовых реакторов // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312. – № 2 – С. 32–38.

148. Novikov L. S., Panasyuk M. I., and Voronina E. N. Space Model – A New Russian Handbook on Spacecraft/Environment Interaction // AIP Conference Proceedings of ICCMSE, Greek, Rhodes. – 2009. – V. 1087. – P. 637 – 644.
149. Eckstein, W. Sputtering Yields / Sputtering by Particle Bombardment. Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies; Eds. R. Behrisch, W. Eckstein – Topics Appl. Physics, V. 110. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. p. 33 – 188.
150. Gorodetsky A.E., Kanashenko S.L., Zakharov A.P., Wampler W.R., Doyle B.L. Trapping of deuterium in boron and titanium modified graphites before and after carbon ion irradiation // Journal of Nuclear Materials. – 1994. – V. 217. – № 3. – P. 250 – 257.
151. Вас Гэри С. Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы / Пер. с англ. Ланина А.Г., под ред. Власова Н.М., Челябиной О.И. – Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2014. – 992 с.
152. Андрианова Н.Н. Исследование эмиссионных процессов и структуры поверхностного слоя материалов при высоких флюенсах облучения пучками атомарных и молекулярных ионов: дис. ... канд. физ.-мат.: 01.04.08. / Андрианова Наталья Николаевна. – М., 2008 г. – 175 с. <http://rsl.ru/rsl01004102657.txt>
153. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Немов А.С., Сорокин В.И., Питиримова Е.А. Влияние плотности потока на температурные зависимости ионно-электронной эмиссии углеродных материалов // Изв. РАН. Сер. Физич. – 2008. – Т. 72. – №7. – С. 944 – 948.
154. Борисов А.М. Ионно-индуцированные процессы и методы исследования поверхностного слоя при высокодозном облучении металлов и углеграфитовых материалов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.01, 01.04.08 / Борисов Анатолий Михайлович. – М., 2005г. – 304 с. <http://rsl.ru/rsl01002900920.txt>
155. Симонов В.В., Корнилов Л.А., Шашелев А.В., Шокин Е.В. Оборудование ионной имплантации – М.: Радио и связь, 1988. – 184 с.
156. Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла Пер с англ.; под ред. Л.А. Арцимовича. – М.: Мир, 1967. – 506 с.
157. Неволин В.К. Зондовые технологии в электронике – М.: Техносфера, 2005. – 152с.
158. Лукьянов А.Е. Растровая электронная микроскопия // Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. Т. 3. – М.: ВИНТИ, 1990. – с. 56 - 97.

159. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: «Металлургия». 1982. – 632 с.
160. Топорец А.С. Оптика шероховатой поверхности. – Л.: Машиностроение, 1988. – 191с.
161. ГОСТ 2789-73 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. – М.: Стандартинформ, 2006 г. – 14 с.
162. Хусу А.П., Витенберг Ю.Р., Пальмов В.А. Шероховатость поверхностей, теоретико-вероятностный подход. – М.: Наука, 1975. – 344 с.
163. Бугер П. Оптический трактат о градации света / Пер. с франц. Н.А.Толстого и П.П. Феофилова. – М.: Изд-во АН СССР. 1950. – 485с.
164. Кошеляев Е. М., Бородулин В. П., Замбржицкий А. П., Пузанов А. А. Диффузное отражение света от шероховатых поверхностей // Вестник Московского Университета. Серия физика и астрономия. – 1977. – Т. 18. – № 5. – С. 25–34.
165. Vorburger T.V., Teague E.C., Scire F.E., McLay M.J., Gilsinn D.E. Surface Roughness Studies with DALLAS-Detector Array for Laser Light Angular Scattring // J. of Research of the National Bureau of Standards – 1984. – V. 89. – №1. – P. 3 – 16.
166. Суминов И.В. Лазерные приборы для контроля, диагностики и управления: Учеб. Пособие. – М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2001. – 156 с.
167. 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 – 93.
168. Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Немов А.С. Исследование шероховатой поверхности методами лазерной гониофотометрии, зондовой и электронной микроскопии // Приборы. – 2008. – №4 (94). – С. 11 – 14.
169. Фелдман Л. Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Пер. с англ. В.А. Аркадьева и Л.И. Огнева под ред. В.В. Белошицкого. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
170. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989. – 568 с.
171. Праттон М. Введение в физику поверхности – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2000. – 256с.
172. Hiramatsu M., Hori M. Carbon nanowalls: synthesis and emerging applications. – Springer Science & Business Media, 2010. – 161 p.
173. Lasithiotakis M., Marsden B.J., Marrow T.J. Annealing of ion irradiation damage in nuclear graphite // Journal of Nuclear Materials, Materials. – 2013 – V. 434. – P. 334 – 346.

174. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nature nanotechnology*. – 2013. – V. 8. – P. 235 – 246.
175. Jurkiewicz K., Pawlyta M., Zygałło D., Chrobak D., Duber S., Wrzalik R., Ratuszna A., and Burian A. Evolution of glassy carbon under heat treatment: correlation structure–mechanical properties // *J. Mater. Sci.* – 2018. – V. 53. – P. 3509 – 3523.
176. Busta H., Espinosa R., Rakhimov A., Suetin N., Timofeyev M., Bressler P., Schramme M., Fields J., Kordesch M., Silzars A. Performance of nanocrystalline graphite field emitters // *Solid-State Electronics*. – 2001. – Т. 45. – № 6. – С. 1039–1047.
177. Петров Н.Н., Аброян И.А. Диагностика поверхности с помощью ионных пучков. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. – 160 с.
178. Бурдель К.К., Чеченин Н.Г. Спектрометрия обратного рассеяния при исследовании поверхности твердых тел // *Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело*. – М.: ВИНТИ, 1990. – Т.1. – С.35-93.
179. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1982. – 399 с.
180. Борисов А.М., Востриков В.Г., Куликаускас В.С., Романовский Е.А., Серков М.В. Влияние водорода на энергетические спектры обратно рассеянных протонов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2006. – Т.70. – № 8. – С. 1210 – 1212.
181. Бирзак Й.П. Машинное моделирование распыления / В кн.: *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: Сб. статей 1986 – 1987гг./ Сост. Е.С.Машкова*. – М.: Мир, 1989. – С. 88-125.
182. Shulga V. I. Computer simulation of single-crystal and polycrystal sputtering. I // *Rad. Eff.* – 1983. – V. 70. – P. 65-83.
183. Shulga V.I. Angular distributions of atoms sputtered from amorphous and polycrystalline targets // *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*. – 2000. – V.164–165. – P.733 – 747.
184. Biersack J.P., Eckstein W. Sputtering Studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP // *Applied Physics A*. – 1984. – v. 34. – p. 73-94.
185. Ziegler J.F., Biersack J.P., SRIM, 2013. <http://www.srim.org>
186. Lindhard J., Nielsen V., Scharff M. Approximation method in classical scattering by screened Coulomb field // *Dan. Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd.* – 1968. – V. 36. – №10. – P.1 – 32.
187. Пранявичюс Л., Дудонис Ю. Модификация свойств твёрдых тел ионными пучками. – Вильнюс: Мокслас, 1980. – 242 с.

188. Ионная имплантация / Под ред. Хирвонена Дж. К. – М.: Металлургия, 1985. – 392 с.
189. Челябинский А.Р., Комаров Ф.Ф. Дефектно-примесная инженерия в имплантированном кремнии // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – №8. – С. 813 – 846.
190. Андрианова Н.Н., Борисов А.М. Моделирование дефектообразования в материалах при высоких флюенсах ионного облучения // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2008. – № 3. – С.23-26.
191. Valkealahti S., Nieminen R.M. Molecular Dynamics Simulation of the Damage Production in Al(110) Surface with Slow Argon Ions // Nucl. Instrum. and Methods in Physics Research B. – 1987. – V. 18. – P. 365 – 369.
192. Виргильев Ю.С., Гундорова Н.И., Куроленин Е.И., Лебедев Ю.Н., Макаренко В.Г. Непрошин Е.И., Попелюхина М.И., Харитонов А.В. Изменение структуры и свойств высокоориентированного пиролитического графита при нейтронном облучении // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16. – № 4. – С. 669 – 673.
193. Виргильев Ю.С., Гундорова Н.И., Куроленин Е.И., Непрошин Е.И., Харитонов А.В. Радиационные эффекты при облучении высокоориентированного пирографита // Физика и химия обработки материалов. – 1982. – № 2. – С. 3 – 8.
194. Jenkins G.M., Kawamura K. Structure of glassy carbon // Nature. - 1971. – V. 231. – P.175-176.
195. Pesin L.A., Baitinger E.M. A new structural model of glass-like carbon // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 295 – 306.
196. Harris P.J.F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons // Phil. Mag. – 2004. – V. 84. – № 29. – P. 3159 – 3167.
197. Харрис П. Углеродные нанотрубы и их родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
198. Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // Crystal Growth & Design. – 2010. – V.10 (7). – P.3169 – 3175.
199. Виргильев Ю.С. Конструкционные углеродные материалы для установок термоядерного синтеза // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30. – С. 903 – 916.
200. Виргильев Ю.С., Чугунова Т.К., Макаренко В.Г., Муравьева Е.В. Воздействие радиации на структуру и свойства пиролитического графита // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. - 1984. - т. 20, №8. - с.1378-1382.

201. Bacon D.J., Rao A.S. The structure of graphite bombarded with light, gaseous ions // *J. Nucl. Mater.* – 1980. – V.91. – P. 178-188.
202. Никольская И.Ф., Дигилов М.Ю., Бушуева Г.В., Набатников А.И., Демин А.В., Костиков В.И., Бетуганов М.А. Исследование структуры искусственных монокристаллов графита, подвергнутых ионной бомбардировке // *Физика и химия обработки материалов.* – 1980. – №5. – С. 44 – 47.
203. Schilling W., Ullmaier H. *Physics of Radiation Damage in Metals* // *Material Science and Technology* / Volume editor: B.R.T. Frost, Eds. Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., Ch.9. – VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994. – 241 p.
204. Sigmund P. A mechanism of surface micro-roughening by ion bombardment // *J. Mater. Sci.* – 1973. – V. 8. – P. 1545 – 1559.
205. Chan W.L., Chason E. Making waves: Kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – P. 121301-(1-46).
206. Rudy A.S., Bachurin V.I., Smirnov V.K. Nanoscale model of surface erosion by ion bombardment // *Radiation Effects & Defects in Solids.* – 2006. – V. 161. – №6. – P. 319 – 329.
207. Takahiro K., Zhang K., Rotter F., Schwen D., Ronning C., Hofsass H., Krauser J. Morphological change of carbon surface by sputter erosion // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* – 2007. – V. 256. – P. 378 – 382.
208. Ziegler J.F., Cuomo J.J., Roth J. Reduction of ion sputtering yield by special surface microtopography // *Appl. Phys. Letters.* – 1977. – V. 30. – P. 268 – 271.
209. Herbert M. Urbassek, R. Mark Bradley, Maureen L. Nietiadi and Wolfhard Möller Sputter yield of curved surfaces // *PHYSICAL REVIEW B.* – 2015. – V. 91. – Art. № 165418 (9pp).
210. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Бецофен С.Я., Виргильев Ю.С., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Немов А.С. Исследование измененного поверхностного слоя высокоориентированного пирографита при высоких флюенсах ионного облучения // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез.* – 2008. – Вып. 4. – С. 37 – 48.
211. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов – М.: Издательство МФТИ, 2001. – 100 с.
212. Stepanova A.N., Zhirnov V.V., Bormatova L.V., Givargisov E.I., Mashkova E.S., Molchanov V.A. Field emission from As-grown and ion-beam-sharpened diamond particles

deposited on silicon tips // Journal de Physique IV, Colloque C5. Suppl. Au Journal de Physique III. – 1996. – V. 6. – P. 103 – 106.

213. Рахимов А.Т. Автоэмиссионные катоды (холодные эмиттеры) на нанокристаллических углеродных и наноалмазных плёнках (физика, технология, применение) // Конференции и симпозиумы. УФН. – 2000. – Т.170. – №9. – С. 996 – 999.

214. Виргильев Ю.С., Лебедев И.Г. Поведение стеклоглерода при нейтронном облучении // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. - №7. – с. 810 – 816.

215. Баранов А. В., Бехтерев А. Н., Бобович Я. С., Петров В. И. О резонансных свойствах спектров КР графита и стеклоглерода // Оптика и спектр. – 1987. – Т. 62. – № 1. – С.1036 – 1043.

216. Букалов С.С., Михайлицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других  $sp^2$  углеродных материалов методами микро-спектрометрии КР и рентгеновской дифрактометрии // Рос. хим.ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – Т.1. – №1. – С.83-91.

217. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys.Rev. B. 2000. – V.61. – No. 20. – P.14095 – 14107.

218. Niwase K. Review Article. Raman Spectroscopy for Quantitative Analysis of Point Defects and Defect Clusters in Irradiated Graphite // International Journal of Spectroscopy. – 2012. – V. 2012. – Article ID 197609 (14 pp.).

219. Bukalov S.S., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Sorokin A.I., Kotosonov A.S. Structural changes in industrial glassy carbon as a function of heat treatment temperature according to Raman spectroscopy and X-ray diffraction data // Nanosystems: Physics, chemistry, mathematics. – 2014. – V. 5(1). – P. 186 – 191.

220. McCulloch D.G., Prawer S., Hoffman A. Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon // Phys. Rev. B. – 1994. – V.50. – No.9. – P. 5905-5917.

221. Odutemowo O., Malherbe J.B., Langa D.F., Botha A.J., van der Berg N.G., Prinsloo L., Wendler E., Wesch W., Chakraborty P., da Silveira E.F. Modification of glassy carbon under strontium ion implantation // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2013. Труды 21 Межд. конф. 22-26 августа 2013 г. Ярославль, Россия, – Изд-во. «Социально-политическая МЫСЛЬ», 2013. Т. 2. – С.170 – 173.

222. Sato K., Saito R., Oyama Y., Jiang J., Cancéado L.G., Pimenta M.A., Jorio A., Samsonidze Ge.G., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size // Chemical Physics Letter. – 2006. – V.427. – P. 117 – 121.

223. Olivero P., Rubanov S., Reichart P., B.C. Gibson, S.T. Huntington, J.R. Rabeau, Andrew. Greentree, J. Salzman, D. Moore, D.N. Jamieson, S. Praver. Characterization of three-dimensional microstructures in single-crystal diamond // *Diam. Relat. Mater.* – 2006. – V. 15. – № 10. – P. 1614–1621.
224. Fairchild B.A., Olivero P., Rubanov S., Greentree A.D., Waldermann F., Taylor R.A., Walmsley I., Smith J.M., Huntington S., Gibson B.C., Jamieson D.N., Praver S. Fabrication of Ultrathin Single-Crystal Diamond Membranes // *Advanced Materials.* – 2008. – V. 20. – № 24. – P. 4793–4798.
225. Rubanov S., Suvorova A. Ion implantation in diamond using 30 keV Ga<sup>+</sup> focused ion beam // *Diam. Relat. Mater.* – 2011. – V.20. – P.1160 – 1164.
226. Hickey D.P., Jones K.S., Elliman R.G. Amorphization and graphitization of single-crystal diamond - A transmission electron microscopy study // *Diamond and Related Materials.* – 2009. – V.18. – Issue 11. – P.1353 – 1359.
227. Popov V.P., Antonov V. A., Safronov L. N. Kupriyanov I.N., Pal'yanov Yu.N., Rubanov S. Fabrication of Ultra-Thin Diamond Films Using Hydrogen Implantation and Lift-off Technique // *AIP Conf. Proc.* – 2012. – V.1496. – P. 261-264.
228. Popov V.P., Safronov L.N., Naumova O.V., Nikolaev D.V., Kupriyanov I.N., Palyanov Yu.N. Conductive layers in diamond formed by hydrogen ion implantation and annealing // *Nucl.Instrum.Methods in Phys.Res. B.* – 2012. – V.282. – P.100-107.
229. Герасимов А.И., Зорин Е.И., Павлов П.В., Тетельбаум Д.И. Электронографическое исследование структурных превращений в алмазе при ионной бомбардировке и последующей термической обработке / В сб.: Физические основы ионно-лучевого легирования. Горький. Горьковский государственный университет им. Н.И.Лобачевского. – Н.-Новгород: ГИФТИ, 1972. – С. 116-121.
230. Kiselev N.A., Hutchison J.L., Roddatis V.V., Stepanova A.N, Aksenova L.L., Rakova E.V., Mashkova E.S., Molchanov V.A., Givargizov E.I. TEM and HREM of diamond crystals grown on Si tips: structure and results of ion-beam-treatment // *Micron.* – 2005. – V.36. – P.81 – 88.
231. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: a data handbook. – Berlin, etc.: Springer, 2001. – 500p.
232. Praver S., Nemanich R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond // *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* – 2004. – V. 362. – № 1824. – P. 2537 – 2565.
233. Burchell T.D., Eatherly W.P. The effects of radiation damage on the properties of GraphNOL N3M // *J. of Nucl. Mat.* – 1991. – V. 179 – 181. – P. 205-208.

234. Davies J.A. High Energy Density Collision Cascades and Spike Effects / Ion Implantation and Beam Processing; Edited by J.S. Williams and J. M. Poate, Academic, New York, 1984. – P. 81 – 97.
235. Sigmund P. On the number of atoms displaced by implanted ions or energetic recoil atoms // Appl.Phys. Letters. – 1969. – V. 14. – P. 114 – 117.
236. Parilis E. Sweeping-out-electrons effect under impact of large molecules and clusters // Physica Scripta. – 2003 – V. 68. – P. 33 – 36.
237. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Nemov A.S., Parilis E.S. The effect of crystalline structure on molecular effect in ion-induced electron emission // Vacuum. – 2008. – V. 82. – P. 906 – 910.
238. Cernusca S., Fursatz M., Winter HP., Aumayr F. Ion-induced kinetic electron emission from HOPG with different surface orientation // Europhys Letters. – 2005. – V.70 (6). – P. 768 – 774.
239. Ismail M.Y.A., Malherbe J.B., Odutemowo O.S., Njoroge E.G., Hlatshwayo T.T., Mlambo M., Wendler E. Investigating the effect of heat treatment on the diffusion behaviour of xenon implanted in glassy carbon // Vacuum. – 2018. – V. 149. – P. 74 – 78.
240. Плешкова Л.С., Шестеркин В.И. Влияние структуры стеклоглерода на аспектное отношение микроострий матричных автоэмиссионных катодов, изготовленных термохимическим травлением // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – №. 11. – С. 142 – 145.
241. Sviridova L. N., Krivchenko V. A., Mironovich K. V., Voronin P. V., Krivenko A. G., Stenina E. V. Adsorption-induced functionalization of carbon nanowalls // Mendeleev Communications. – 2014. – Т. 24. – № 5. – С. 304 – 305.
242. McCulloch D.G., Prawer S. The effect of annealing and implantation temperature on the structure of C ion beam irradiated glassy carbon // Journal of Applied Physics. – 1995. – V. 78. – P. 3040 – 3047.
243. Бехтерев А.Н., Шабиев Ф.К., Мавринский В.В., Рыжов А.М. Спектроскопические и структурные исследования нанокристаллического стеклоглерода / Физика наноструктур и наноматериалов. Вестник Челябинского государственного университета. Физика. – Вып. 13. – 2012. – Т. 268. – № 14. – С. 70 – 77.
244. Behrisch R. (ed.) Sputtering by Particle Bombardment II. Springer-Verlag, 1983. 391 p.
245. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Немов А.С., Сорокин А.И. Высокодозовое распыление стеклоглерода ионами аргона // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – №1. – С. 24 – 27.

246. Ni Z.H., Fan H.M., Feng Y.P., Shen Z.X., Yang B.J., Y. Wu H. Raman spectroscopic investigation of carbon nanowalls // J. Chem. Phys. – 2006. – V.124. – Art. no. 204703 (5p.).
247. Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. The regularities of high-fluence ion-induced graphitization of diamond // Vacuum. – 2018. – V.148. – P.195 – 200.
248. Morehead F.F., Crowder B.L. A model for the formation of amorphous Si by ion bombardment // Radiat. Eff. – 1970. – V. 6. – P. 27 – 32.
249. Афанасьев В.П., Будаев В.П., Варава А.Н., Дедов А.В., Комов А.Т., Федорович С.Д. Физико-технические проблемы управляемого термоядерного синтеза. – LAP Lambert Academic Publishing, 2018. – 136 с.
250. Пономарева Е.В., Виргильев Ю.С. Радиационное изменение структуры и свойств углеродных волокон // Физика и химия обработки материалов. – 1995. – №2. – С. 5 – 18.
251. Gavrilov N.V., Belyh T.A., Ligacheva E.A., Ligachev A.E., Sohoreva V.V. Influence of carbon and nitrogen ion irradiation of the structure and properties of carbon fibers // Proc. of the 15<sup>th</sup> Int.Conf. on BEAMS 2004, July 18-26 2004 / Sant-Petersburg, D.V. – Efremov Institute 2004. – P.572-574.
252. Ivanov M.V., Gavrilov N.V., Belyh T.A., Ligacheva E.A., Galijeva L.V., Ligachev A.E., Sohoreva V.V. Irradiation effects in carbon fibers after N<sup>+</sup>-ion irradiation // Surface and Coating Technology. – 2007. – V.201. – P. 8326 – 8328.
253. Лигачева Е.А., Галяева Л.В., Гаврилов Н.В., Белых Т.А., Лигачев А.Е., Сохорева В.В. Влияние ионного облучения на структуру и топографию поверхности углеродного волокна // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – №. 1. – С. 46 – 49.
254. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Немов А.С., Питиримова Е.А. Закономерности ионно-электронной эмиссии одномерного углерод-углеродного композиционного материала // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2008. – № 5. – С. 23 – 26.
255. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Немов А.С. Исследование рельефа, развивающегося на поверхности поликристаллической меди при высокодозном распылении ионами аргона // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2005. – №3. – С. 79 – 84.
256. Sputtering by Particle Bombardment III. Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies / Eds.: Behrish R. And Eckstein W. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. – 507p.

257. Kido Y., Kamamoto J. Universal expressions of projected range and damage distributions // *Applied Physics Letters*. – 1986. – V. 48 (3). – P.257 – 259.
258. Snead L.L., Burchell T.D., Qualls A.L Strength of neutron-irradiated high-quality 3D carbon fiber composite. // *J. of Nuclear Materials*. – 2003. – V. 321. – P. 165 – 169.
259. Habenicht S., Lieb K.P., Bolse W., Geyer U., Roccaforte F., Ronning C. Ion beam erosion of graphite surfaces studied by STM: Ripples, self-affine roughening and near-surface damage accumulation // *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B*. – 2000. – V. 161 – 163. P. 958 – 962.
260. Habenicht S. Morphology of graphite surfaces after ion-beam erosion // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63. – P. 125419 (1-7).
261. Bradley M.R., Harper J.M.E. Theory of ripple topography induced by ion bombardment // *J. Vac. Sci. Technol. A*. - Jul/Aug 1988. – V. 6, No 4. - P. 2390-2395.
262. Blackstone R. Radiation creep of graphite. An Introduction // *Journal of Nuclear Materials*. – 1977. – V.65. – P.72-78.
263. Gouzman I., Brener R. and Hoffman A. Electron spectroscopic study of C–N bond formation by low-energy nitrogen ion implantation of graphite and diamond surfaces // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1999. – V. 17. – P. 411-420.
264. Dos Santos M.C., Alvarez F. Nitrogen substitution of carbon in graphite: Structure evolution toward molecular forms // *Physical Review B*. – 1998. – V. 58. – P. 13918 – 13924.
265. Gouzman I., Brener R., Cytermann C., Hoffman A. Irradiation effects induced by reactive and non-reactive low energy ion irradiation of graphite: an electron spectroscopy study // *Surface And Interface Analysis*. – 1994. – V. 22. – P. 524 – 527.
266. Черненко Н.М. Методические особенности создания крупногабаритных интегральных конструкций авиакосмической техники из углерод-углеродокарбидокремниевого композиционного материала / В сб. науч. тр. Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции, Челябинск, «Библиотека А. Миллера». – 2000. – С. 217 – 219.
267. Черненко Н.М. Разработка преформы углерод-углерод-карбидокремниевого композиционного материала // *Перспективные материалы*. – 1999. – № 6. – С. 78 – 84.
268. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. – М.: Металлургия, 1977. – 208 с.
269. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г., Романовский Е.А., Серков М.В. Исследование покрытий и поверхностных слоев материалов методом спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов // *Ядерная физика*. – 2009. – Т.72. – С.1721-1729.

270. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / Под ред. Митина Б.С. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с.
271. Виргильев Ю.С. Радиационное изменение свойств силицированных графитов // Неорганические материалы. – 1997. – Т.33. – № 6. – С. 683 – 690.
272. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов – М: Энергоатомиздат, 1987. – 264 с.
273. Evdokimov I.N., Mashkova E.S., Molchanov V.A. On a new method of observing defects annealing in crystals // Phys. Letters., – 1967, – V. 25A, – No.8, – p. 619-620.
274. Weber W.J., Wang L.M., Yu N., Hess N.J. Structure and properties of ion-beam-modified (6H) silicon carbide // Mater. Sci. Eng. – 1998. – V. A 253, – P.62 – 70.
275. Romanovsky E.A., Bepalova O.V., Borisov A.M., Goryga N.G, Kulikauskas V.S, Sukharev V.G., Zatekin V.V. On carbon nitride synthesis at high-dose ion implantation // Nucl. Instrum. Methods in Phys.Res. B. – 1998. – V.139. – P. 355 – 358.
276. Sommerfeldt H., Mashkova E.S., Molchanov V.A. Sputtering of silicon and germanium by middle-energy heavy ions // Phys. Letters., – 1972, – V.38A, – No.4. – P. 237 – 238.
277. He Z., Carter G., Colligon J.S. Ion-assisted deposition of C-N and Si-C-N films // Thin Solid Films. – 1996. – V.283. – P. 90 – 96.
278. Fundamental Processes in Sputtering of Atoms and Molecules / Ed. Sigmund P. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., V. 43. – Berlin: Springer, 1993. – 675 p.
279. Eckstein W., Garcia-Rosales C., Roth J., Ottenberger W. Sputtering Data. / Report IPP 9/82. MPG, Garching, 1993.
280. Shulga V.I. Comparative study of silicon and germanium sputtering by 1-20 keV Ar ions // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B. – 2007. – V.254. – No. 2. – P.200 – 204.
281. Chernysh V.S., Patrakeev A.S., Shulga V.I. A reversion of atomic segregation under ion bombardment of Ni(x)Pd(y) alloys // Rad. Eff. and Defects in Solids. 2008. – V.163. – No.7. – P. 597 – 603.
282. Shulga V.I. Surface segregation of Ti atoms during NiTi alloy sputtering // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B. – 2009. – V.267. – No.21 – 22. – P. 3524-3527.
283. Frost F., Fechner R., Ziberi B., Vollner J., Flamm D., Schindler A. Large area smoothing of surfaces by ion bombardment: fundamentals and applications // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V.21. – Art. no 224026 (20pp)
284. Frost F., Ziberi B., Fechner R., Cornejo M., Vollner J., Schindler A., Rauschenbach B. Pattern formation by low-energy ion beam erosion: from ultra-smooth surfaces to hierarchical nanostructuring // Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-

2009) Материалы 19 Межд.конф. 21-25 августа 2009 г. – М.:МАТИ, 2009. Т.1. – С.195 – 200.

285. Vollner J., Ziberi B., Frost F., Rauschenbach B. Topography evolution mechanism on fused silica during low-energy ion beam sputtering // J. Appl. Phys. – 2011. – V.109. – Art. no 043501 (6pp).

286. Kong K., Deng L., Kinloch I.A., Young R.J., Eichhorn S.J. Production of carbon fibres from a pyrolysed and graphitised liquid crystalline cellulose fibre precursor // J. of Mater. Science. – 2012. – V. 47 (14). – P. 5402 – 5410.

287. 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. ; Andrianova, N.N. Regularities of Ion-Electron Emission of One-Dimensional Carbon-Based Material / Andrianova N.N., Borisov A.M. Virgil`ev Yu.S., Mashkova E.S., Nemov A.S., Pitirimova E.A., Timofeev M.A. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2008. – V. 2. – No. 3. – P. 376 – 379.

288. Borisov A.M., Gorina V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Cheblakova E.G., Chernenko D.N., Chernenko N.M. Sorption properties of PAN-based carbon fiber corrugated by ion irradiation // Materials Today: Proceedings. – 2018. – V. 5. – P. 26058–26061.

289. Bowen D.N. 100% increase in the work of fracture of composite made from the coated fiber and epoxy resin // Composites. – 1977. – V.8. – №1. – P. 9-16.

290. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян Б.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М: Химия, 1990. – 240 с.

291. Oazort J., Lang E.M., Riess Y. Yreffage de polymers sur fibres ole carbon // Bull. Inform. Sci. Tech., Commis Energ. At. – 1977. – V.155. – P. 31 – 41.

292. Кортен Г. Микромеханика и характер разрушения композиций / пер. с англ. – М.: Мир, 1970. – С. 41 – 141.

293. Энциклопедическая серия. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том. Книга 4. / Под ред. академика В.Е. Фортова. – М.: “Наука / Интерпериодика”, 2000. – 574с.

294. Плазменные эмиссионные системы с ненакаливаемыми катодами для ионно-плазменных технологий / Под общ. ред. Барченко В.Т. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012. – 208с.

295. Физика и технология источников ионов / Под ред. Брауна Я. (пер. с англ.) – М.: Мир. 1998. – 496с.
296. Барченко В.Т., Колгин Е.А. Ионно-плазменные технологии в электронном производстве / Под ред. Быстрова Ю.А. – СПб.: Энергоатомиздат. Санкт-Петербургское отделение, 2001. – 332 с.
297. Севостьянова В.С. Исследование структурно-морфологических изменений и эмиссионных свойств высокоориентированного пиролитического графита при высокодозовом ионном облучении: дис. ... канд. физ.-мат.: 01.04.08 / Севостьянова Варвара Сергеевна. – М., 2012 г. – 148 с. <http://rsl.ru/rsl01005525253.txt>
298. Аникин В.А., Борисов А.М., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А. Морфологические изменения поверхности полиакрилонитрильного углеродного волокна при наноглубинном ионно-лучевом модифицировании // Приборы. – 2017. – №12. – С. 46 – 49.
299. Немов, А.С. Исследование распыления и ионно-электронной эмиссии углеродных материалов при высокодозном облучении: дис. ... канд. физ.-мат.: 01.04.04 / Немов Алексей Сергеевич. – М., 2007 г. – 177 с. <http://rsl.ru/rsl01003361609.txt>

УТВЕРЖДАЮ

Директор Научно-исследовательского института  
ядерной физики имени Д.В.Скобельцына  
Московского государственного университета  
имени М.В.Ломоносова, профессор

М.И. Панасюк

2019 г.



Акт об использовании результатов диссертационной работы  
Андриановой Натальи Николаевны

Настоящий акт составлен в том, что выводы и рекомендации диссертационной работы Н.Н. Андриановой в части разработки методик определения и варьирования уровня радиационных нарушений для формирования гофрированной поверхности высокомодульных углеродных волокон при высоких флюенсах ионного облучения использованы в ОФАЯ НИИЯФ МГУ для исследования углеродных волокон, армирующих углерод-керамические и углерод-углеродные композиционные материалы, и выявления закономерностей ионно-индуцированных структурных изменений и гофрирования углеродных волокон на основе ПАН-волокна при выполнении НИР «Исследование свойств исходного сырья и получаемой продукции опытной технологической линии №1» по договору № 58-13 от 14 октября 2013г.

Заведующий ОФАЯ НИИЯФ МГУ,  
д.ф.-м.н., профессор

Н.Г. Чеченин

в.н.с. НИИЯФ МГУ,  
д.ф.-м.н., профессор

Е.С. Машкова

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО "Научно-исследовательский институт  
конструкционных материалов на основе графита



Акт

об использовании результатов диссертационной работы  
Андриановой Натальи Николаевны

Настоящий акт составлен в том, что выводы и рекомендации диссертационной работы Н.Н. Андриановой в части разработки методик определения и варьирования уровня радиационных нарушений для формирования гофрированной поверхности высокомодульных углеродных волокон и графитизации углеродного волокна на основе вискозы путем ионно-лучевой высокодозовой обработки, 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, к.т.н.

Д.Н. Черненко

УТВЕРЖДАЮ

Директор Научно-исследовательского института  
ядерной физики имени Д.В.Скобельцына  
Московского государственного университета  
имени М.В.Ломоносова, профессор

М.И. Панасюк

18 февраля 2019 г.



Акт об использовании результатов диссертационной работы  
Андриановой Натальи Николаевны

Настоящий акт составлен в том, что выводы и рекомендации диссертационной работы Н.Н. Андриановой в части экспериментальных исследований взаимодействия ионов с углерод-керамическими материалами, изучения их эмиссионных свойств, структуры и морфологии использованы при выполнении Государственного контракта № 02.740.11.0389 от 30 сентября 2009 г. по теме «Разработка методов создания, обработки и исследования радиационно-стойких композиционных керамических материалов для аэрокосмической техники» для разработки методов исследования ионно-индуцированной структуры углеродных волокон, углеродных тканей и углеродных композиционных материалов.

Заведующий ОФАЯ НИИЯФ МГУ,  
д.ф.-м.н., профессор

Н.Г. Чеченин

в.н.с. НИИЯФ МГУ,  
д.ф.-м.н., профессор

Е.С. Машкова