

УДК 537.534

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОГЛОБУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СТЕКЛОУГЛЕРОДА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ И ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

© 2019 г. Н. Н. Андрианова<sup>1</sup>, А. М. Борисов<sup>1, \*</sup>, В. А. Казаков<sup>2</sup>,  
А. В. Макунин<sup>3</sup>, Е. С. Машкова<sup>3</sup>, М. А. Овчинников<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),  
121552 Москва, Россия

<sup>2</sup>Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, 125438 Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: anatoly\_borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2019 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 25.01.2019 г.

Приводятся и обсуждаются результаты сравнительных экспериментальных исследований структуры и морфологии высокотемпературного стеклоуглерода марки СУ-2500 после высокодозного ( $10^{18}$  см<sup>-2</sup> и более) облучения ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ в диапазоне температур 60–600°C и стеклоуглеродов после обработки при температурах 850, 1300, 2000 и 2500°C. Спектры комбинационного рассеяния света облученного СУ-2500 показывают аморфное состояние поверхностного слоя в случае облучения ниже температуры динамического отжига радиационных нарушений, определяемой по температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии, графитоподобное состояние после обработки при  $T = 150–250^\circ\text{C}$ , а при  $250^\circ\text{C} < T \leq 600^\circ\text{C}$  – структуру, типичную для стеклоуглеродов при увеличении температуры обработки. Ионное облучение в условиях динамического отжига радиационных нарушений приводит к сетчатой топографии – наностенкам, объединенным узлами. Размеры ячеек структуры составляют около 150 и 300 нм после облучения при температурах 250 и 600°C соответственно.

**Ключевые слова:** высокодозное ионное облучение, стеклоуглерод, коэффициент ионно-электронной эмиссии, спектроскопия комбинационного рассеяния света, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.1134/S0207352819090038

### ВВЕДЕНИЕ

Стеклоуглерод получают путем карбонизации сетчатых полимеров. Процесс включает последовательные стадии отверждения, пиролиза и температурной обработки. По структурной классификации стеклоуглерод относят к так называемым неграфитирующимся углеродным материалам, прошедшим в процессе изготовления термообработку до температуры начала графитации ( $\sim 3000^\circ\text{C}$ ) и маркируются соответственно температуре обработки [1]. Они отличаются от других углеродных материалов высокой твердостью, прочностными характеристиками, стойкостью к термическому воздействию, низкой газопроницаемостью и химической инертностью по отношению к большинству агрессивных сред [1, 2]. Структура стеклоуглерода сложная, и существует несколько моделей ее описания [1, 3–5]. Согласно модели Дженкинса и Кавамуры [3] стеклоуглерод пред-

ставляет собой глобулярно-ячеистую или сотовую конструкцию, первичными элементами которой являются изотропные глобулы размером 10–30 нм с турбостратной структурой и порой внутри. Эти глобулы покрыты высокоориентированной пленкой толщиной 10–15 нм, образующей изогнутые углеродные ленты, содержащие микрокристаллиты графита. Более конкретные сведения о наноструктуре стеклоуглерода были получены с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и компьютерного моделирования [5]. В результате была предложена модель структуры, которая содержит фуллереноподобные частицы. Установлена разница в микроструктуре стеклоуглеродов после обработки при “высокой” и “низкой” температурах. Микроструктура “низкотемпературных” стеклоуглеродов состоит из плотно свернутых отдельных графеновых слоев и нанопор диаметром  $\sim 1$  нм. В случае “высокотемпературных”

стеклоуглеродов наблюдаются поры большего диаметра с ограниченными или закругленными наностенками, содержащими от двух до четырех графеновых слоев.

Стеклоуглероды применяют в металлургии, электрохимии, медицине. Перспективные области их использования – утилизация отходов ядерных материалов [6, 7] и создание автоэмиссионных катодов [8, 9]. В частности, изготовление автоэмиссионных катодов на основе стеклоуглеродов обусловлено интересом к структурированию поверхности с целью выявления возможностей образования углеродных наностенок или микроострий с помощью ионного облучения [8–12]. Так, в [8] исследовали влияние высокодозного ионного облучения при температуре 250°C и наклонном падении ионов  $Ag^+$  с энергией 30 кэВ на полевою эмиссию стеклоуглерода СУ-2000. Найдено, что (как и в случае пиролитического графита УПВ-1Т) ионное облучение приводит к появлению низковольтной полевой эмиссии с пороговой напряженностью поля около 4 В/мкм.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование влияния динамического отжига радиационных нарушений на морфологию и структуру модифицированного слоя стеклоуглерода СУ-2500 при высокодозном облучении ионами  $Ag^+$  с энергией 30 кэВ при температурах от комнатной до 600°C.

### ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали образцы (пластины с размерами 15 × 30 × 2 мм) стеклоуглерода марок СУ-850, 1300, 2000 и 2500 (производство “НИИ-графит”, Москва) после термообработки при 850, 1300, 2000 и 2500°C. В составе шихты для изготовления изделий из стеклоуглерода содержатся фенолоформдегильдная смола, уротропин и стеарат цинка в количественном соотношении 90 : 9 : 1. Облучение образцов стеклоуглерода марки СУ-2500 ионами  $Ag^+$  с энергией 30 кэВ проводили на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [13] по методике, аналогичной [14, 15]. Плотность ионного тока составляла 0.3–0.4 мА/см<sup>2</sup> при поперечном сечении пучка 0.3 см<sup>2</sup>, флуенсы облучения 10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup> и более. Температуру мишени варьировали от 60 до 600°C и измеряли при помощи хромель-алюмелевой термопары, спай которой укрепляли на облучаемой стороне мишени вне зоны облучения. Мониторинг ионного облучения проводили, периодически регистрируя ток ионов и вторичных электронов для определения флуенса облучения и коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$ , который определяли как отношение электронного и ионного токов. Погрешность измерения  $\gamma$  не превышала 2.5%. Термообработку (отжиг) после

ионного облучения СУ-2500 при комнатной температуре проводили в вакууме с нагревом до 600°C в течение ~1 ч, выдерживая в течение 1 ч при этой температуре и охлаждая до комнатной температуры (~1 ч) после выключения нагревательного элемента.

Модифицирование поверхности оценивали путем сравнения структуры и морфологии облученных и исходных образцов. Исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа Lyra 3 TESCAN и спектрометра комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000 при комнатной температуре с лазерным излучением с длиной волны 514 нм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно (например, [16]), что эффективным методом мониторинга *in situ* структурных и морфологических изменений облучаемой поверхности углеродных материалов является измерение зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  от температуры  $T$  облучаемой мишени. Соответствующая температурная зависимость  $\gamma(T)$ , измеренная для СУ-2500 в интервале температур 60–600°C, приведена на рис. 1. Видно, что она имеет сложный характер и содержит как участки монотонного изменения  $\gamma$ , так и участки скачкообразного увеличения и уменьшения  $\gamma$ . В [14, 15] установлено, что зависимость  $\gamma(T)$  отражает три температурных режима облучения, приводящих к различным типам структуры и морфологии модифицированного слоя. 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  $T > T_a$  [16]. Для стеклоуглерода 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  $\gamma$  вплоть до 600°C. Исходя из такого поведения зависимости  $\gamma(T)$ , установление закономерностей ионно-лучевого модифицирования и сопоставление структуры и морфологии поверхности стеклоуглерода проводили при отмеченных пунктиром на рис. 1 фиксированных температурах облучаемых мишеней, приходящихся на три интервала:  $T < T_a$ ,  $T_a \leq T \leq 250^\circ\text{C}$  и  $250^\circ\text{C} < T \leq 600^\circ\text{C}$ .

Отметим, что три температурных режима облучения стеклоуглерода, приводящие к различным структурам поверхностного слоя, в практически тех же интервалах температур установлены в случае облучения стеклоуглерода ионами  $C^+$  с энергией 50 кэВ [17]. Результаты интерпретируются в рамках динамического отжига и радиаци-

онно-стимулированной диффузии. При комнатной температуре накопление радиационных нарушений приводит к аморфизации. При температуре от 30 до 300°C подвижность междоузлий во время облучения приводит к динамическому отжигу, который предотвращает аморфизацию. В результате ионного облучения образуется сильно разупорядоченный, но по существу графитоподобный углерод. При  $T > 300^\circ\text{C}$  подвижность вакансий становится достаточно высокой, так что большинство дефектов, индуцированных облучением, динамически отжигаются, и при  $T > 500^\circ\text{C}$  сохраняется исходная микроструктура стеклоглериода. Облучение “несобственными” ионами (аргона, азота) при  $T < T_a$ , как уже отмечалось, также приводит к аморфизации [14–16]. Что касается накопленных данных после облучения при  $T > T_a$ , то они допускают различную интерпретацию конечных структур [14, 15], включающую и выводы [17] в случае облучения “собственными” ионами углерода. Более определенные выводы о конечной структуре облученного ионами аргона слоя стеклоглериода позволяют сделать приводимые ниже сравнительные исследования методом комбинационного рассеяния света (КРС).

Ионно-лучевое модифицирование стеклоглериода в [17] ограничивалось ионными флуенсами  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Используемое в настоящей работе ионное облучение стеклоглериода при высоких флуенсах, порядка единиц  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ , приводит к кардинальным изменениям морфологии поверхности, хорошо наблюдаемым с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) [16]. Типичные примеры РЭМ-изображений поверхности до и после высокодозного облучения стеклоглериода СУ-2500 ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ при выбранных выше температурах приведены на рис. 2. Исходная зернистая структура поверхности в виде округлых гладких бугорков с диаметром основания от 50 до 100 нм соответствует глобулярной, фуллереноподобной наноструктуре высокотемпературного стеклоглериода [5, 18].

После ионного облучения при температуре  $60^\circ\text{C}$  ( $T < T_a$ ), когда накопление радиационных нарушений приводит к аморфизации, формируются воронкообразные ямки травления с гладкими наклонными стенками (рис. 2б). Характерный поперечный размер ямок около 500 нм. Облучение в условиях динамического отжига радиационных нарушений при  $T \geq T_a$  приводит к сетчатой топографии – наностенкам, объединенным узлами (рис. 2в, 2г). Размеры ячеек структуры составляют около 150 и 300 нм после облучения при температуре 250 и  $600^\circ\text{C}$  соответственно. Из рис. 2 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

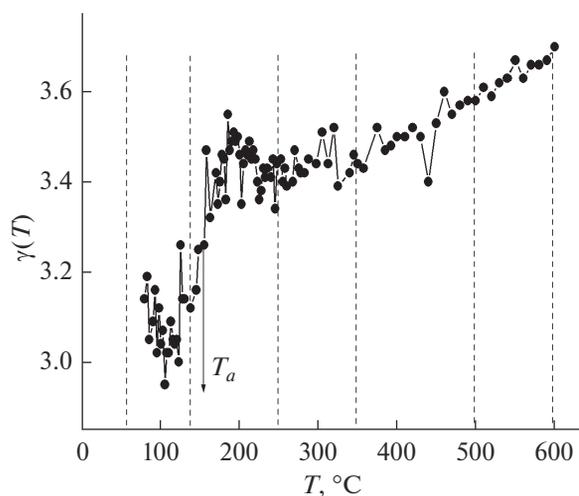
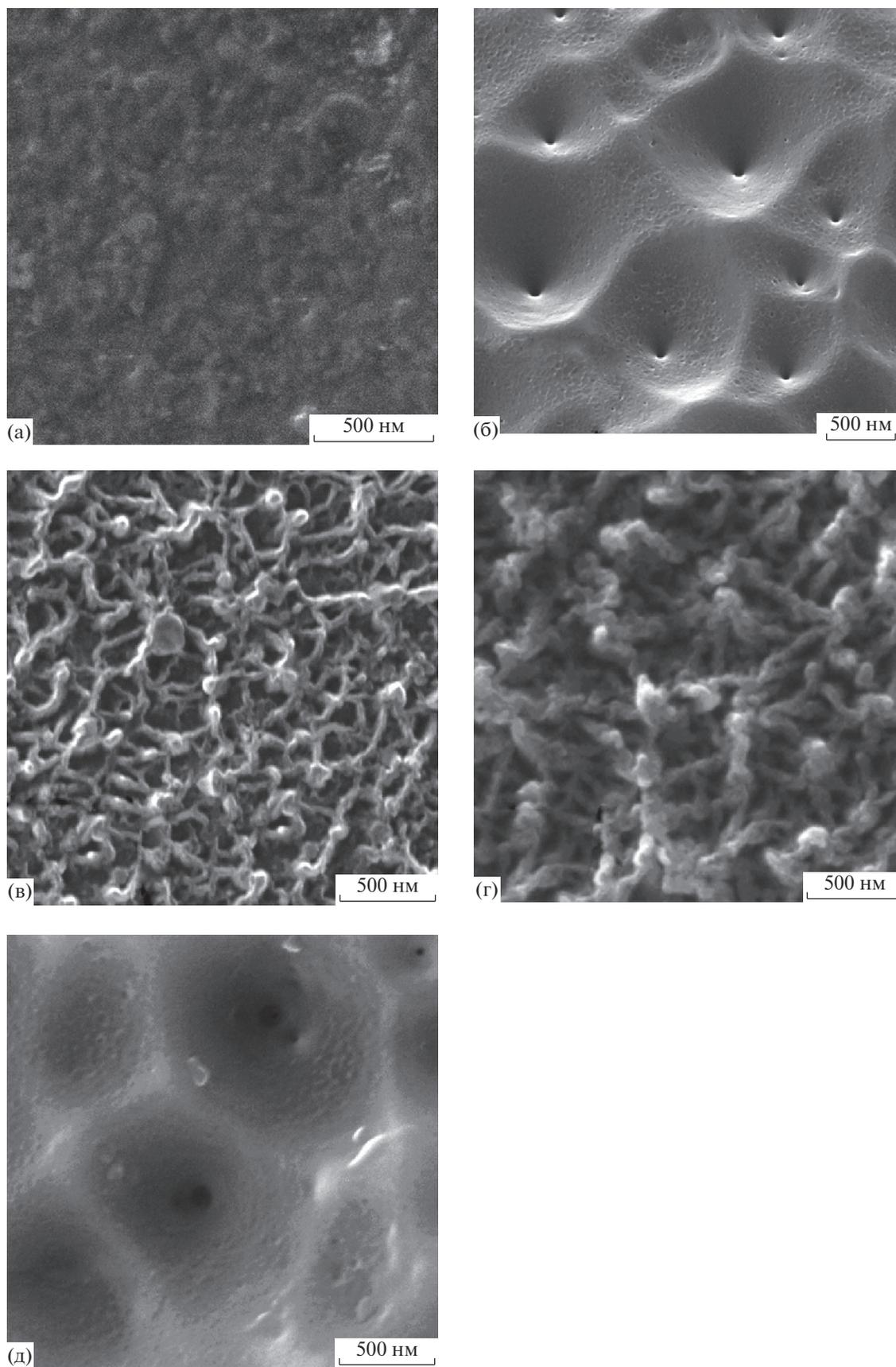


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии  $\gamma$  при облучении стеклоглериода СУ-2500 ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ. Пунктиром отмечены температуры облучения для последующего исследования методами РЭМ и КРС.

от наноячейистой морфологии, формирующейся при ионном облучении в условиях динамического отжига радиационных нарушений при  $T = 600^\circ\text{C}$ .

Столь сильное влияние температуры облучаемого стеклоглериода на его эрозию может быть связано с рядом факторов, среди которых основными представляются физическое распыление и характерные для углеродных материалов радиационно-индуцированные размерные изменения [2]. Так, физическое распыление шероховатой поверхности может приводить к характерным ямкам травления [19]. 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 стеклоглериода СУ-2000 ионами аргона с энергией 30 кэВ при комнатной и повышенной температурах [20] это подтверждают. Таким образом, для объяснения наблюдаемого влияния температуры облучаемого стеклоглериода на эрозию его поверхности учета ионного распыления недостаточно. Характерное проявление радиационно-индуцированных размерных изменений в стеклоглериоде – его усадка с соответствующим уплотнением поверхностного слоя при ионном облучении [2, 17]. Можно предположить, что именно усадка отвечает за образование пор на дне ямок травления (рис. 2б) при ионном облучении при  $T < T_a$ , когда накопление радиационных нарушений приводит к аморфизации.

При облучении в условиях динамического отжига радиационных нарушений при  $T \geq T_a$  необ-



**Рис. 2.** РЭМ-изображения поверхности СУ-2500 до (а) и после ионного облучения при температуре 60 (б) [14], 250 (в), 600 (г) и 60°C с последующим отжигом при 600°C (д).

ходимо учесть анизотропию радиационных размерных изменений в графитах, а именно фундаментальные процессы сжатия кристаллитов графита в базисной плоскости и расширение в направлении, перпендикулярном базису [21]. Это может привести к укрупнению толщины пачек графеновых слоев в структуре стеклоглерода, увеличению размеров глобул и пор внутри них. Физическое распыление обеспечивает формирование стационарных профилей пор с отвесными стенками [19]. И, наконец, наличие при  $T \geq T_a$  двух температурных режимов ионно-лучевого модифицирования наноструктуры стеклоглерода может быть причиной различия морфологии после облучения при  $T_a \leq T \leq 250^\circ\text{C}$  (рис. 2в) и  $250^\circ\text{C} < T \leq 600^\circ\text{C}$  (рис. 2г).

Для определения структуры морфологических элементов облученной поверхности использовали метод КРС. Спектр КРС необлученного стеклоглерода СУ-2500 приведен на рис. 3а вместе со спектрами образцов стеклоглерода используемой серии марок СУ после термообработки при различных температурах. Спектры содержат два основных пика первого порядка: *G*-пик (пик графита) при смещении  $\Delta k \approx 1590 \text{ см}^{-1}$  и *D*-пик, обусловленный дефектностью кристаллической структуры, при  $\Delta k \approx 1345 \text{ см}^{-1}$  [15, 17, 18, 22, 23]. Наблюдаются также обертоны в области смещений  $2500\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ . Из рис. 3а видно, что температура обработки оказывает сильное влияние на спектры КРС. Систематические исследования [22, 23] показали, что эволюция спектров КРС с температурой обработки отражает структуру и свойства стеклоглерода. В частности, увеличение интенсивности *D*-пика по отношению к интенсивности *G*-пика с температурой обработки обусловлено ростом количества графеноподобных слоев в базисной плоскости. Слабо выраженные обертоны малой интенсивности характерны для низкотемпературных стеклоглеродов (температура обработки менее  $1300^\circ\text{C}$ ). В спектрах КРС высокотемпературных стеклоглеродов наблюдается интенсивный обертон — пик  $2D$ . На зависимости его интенсивности от температуры обработки, согласно [22], наблюдается максимум при  $2000^\circ\text{C}$ , обусловленный увеличением числа графеновых слоев в наностенках фуллереноподобной структуры стеклоглерода. Отметим, что аналогичной многослойной графеновой структурой обладают углеродные наностенки, получаемые методами плазмохимического осаждения [11]. Сравнение показывает, что спектры КРС таких наностенок (например, [24]), оказываются практически такими же, как и спектры КРС высокотемпературных стеклоглеродов.

Спектры КРС стеклоглерода СУ-2500 после облучения ионами аргона с энергией 30 кэВ при различных температурах приведены на рис. 3б.

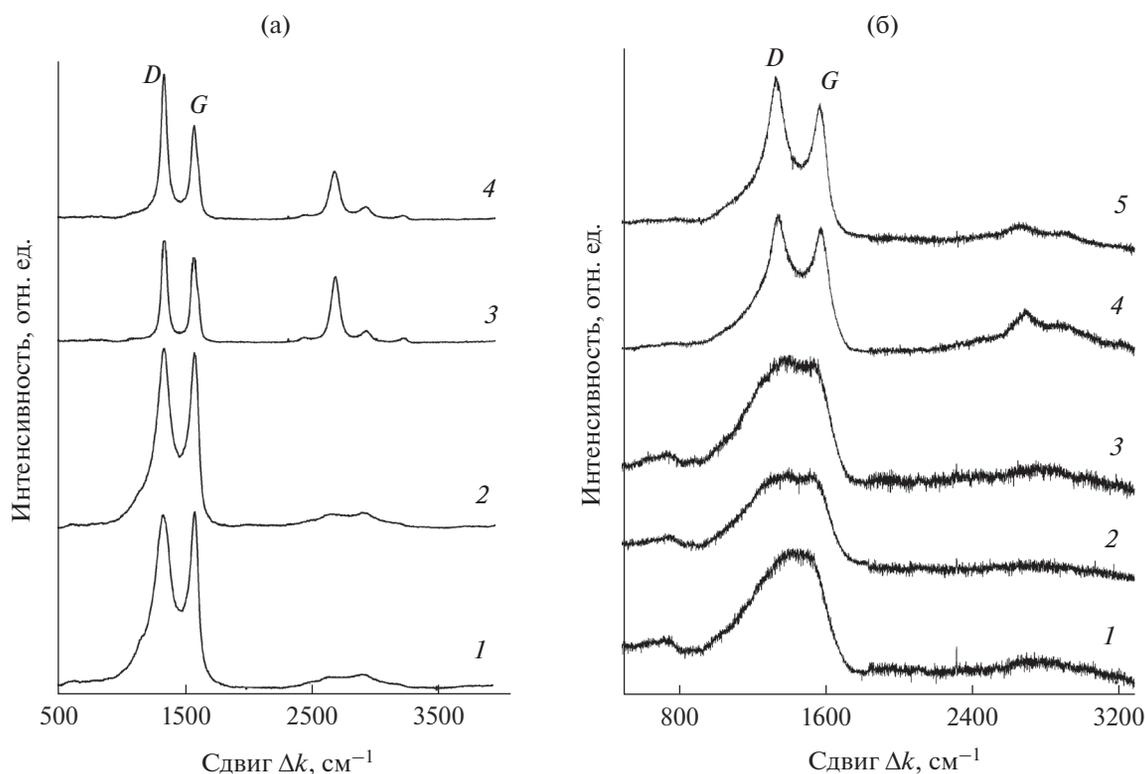
Их эволюция с увеличением температуры облучаемой поверхности отражает три температурных режима облучения в интервалах, выделенных выше на температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии (рис. 1):  $T < 150^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C} \leq T \leq 250^\circ\text{C}$  и  $250^\circ\text{C} < T \leq 600^\circ\text{C}$ .

Модифицированный слой облученного при комнатной температуре стеклоглерода проявляется в спектрах КРС в виде широкой полосы в области смещений  $1000\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$  и соответствует аморфному углероду. Это состояние поверхностного слоя термически нестабильно. Отжиг приводит к его графитизации, разделению аморфной полосы в спектрах КРС на пики *D* и *G* и доминированию *G*-пика с увеличением температуры отжига (рис. 4).

При температуре облученного стеклоглерода  $T \geq 150^\circ\text{C}$  в спектрах КРС наблюдаются характерные для графитоподобных материалов *D*- и *G*-пики. В интервале  $150\text{--}250^\circ\text{C}$  это проявляется в виде неглубокой лунки, разделяющей широкие *D*- и *G*-пики приблизительно одинаковой высоты. Такая картина в спектрах КРС характерна для графитов со значительным уровнем радиационных нарушений [25]. Можно предположить, что это состояние модифицированного слоя, так же как и аморфное состояние после облучения при комнатной температуре, не является термостабильным и его отжиг будет приводить к последующей графитизации.

И, наконец, в интервале  $250^\circ\text{C} < T \leq 600^\circ\text{C}$  температура облучаемого стеклоглерода становится достаточной для динамического отжига возникающих при ионном облучении радиационных нарушений [17]. Спектры КРС при таких температурах приближаются по форме и положению пиков к спектрам КРС необлученного стеклоглерода (рис. 3а), в которых пик *D* выше пика *G*. Различие термического и динамического отжигов при одной и той же температуре наглядно демонстрируют спектры КРС облученного стеклоглерода после отжига при температуре  $600^\circ\text{C}$  (доминирует пик *G*) и после облучения в режиме динамического отжига (доминирует пик *D*) (рис. 4). Соответственно, термический отжиг приводит к графитизации поверхностного слоя, тогда как облучение при динамическом отжиге сохраняет структуру стеклоглерода.

Анализ полученных данных показывает практически одну и ту же эволюцию спектров КРС с температурой стеклоглерода при облучении ионами аргона в настоящей работе и ионами углерода в [17]. Такое сходство процессов динамического отжига структуры материала при облучении разными ионами не является удивительным и характерно, например, для полупроводников Si, Ge [13]. Однако сходство процессов динамического отжига углеродных материалов при облуче-

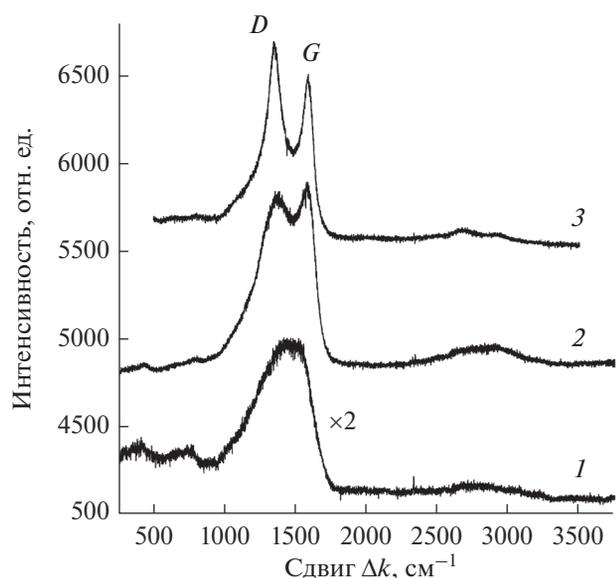


**Рис. 3.** Спектры КРС образцов стеклоуглерода СУ-850 (1), СУ-1300 (2), СУ-2000 (3), СУ-2500 (4) (а) и СУ-2500 ( $\times 2$  при  $\Delta k = 1800\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ ) (б) после облучения ионами аргона с энергией 30 кэВ при температуре: 60 (1); 140 (2); 250 (3); 350 (4); 600°C (5).

нии разными ионами 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, в случае других ионов происходит ионно-индуцированная графитизация [26]. Поэтому обобщение в [17] известной модели аморфизации кремния [27] представляется обоснованным для стеклоуглерода и проблематичным для алмаза.

Из рис. 3б видно, что спектры КРС стеклоуглерода, облученного в режиме динамического отжига при температурах 350 и 600°C, отличаются соотношением высот пиков *D* и *G*, а также формой пиков обертонов в высокочастотной области 2600–3300  $\text{см}^{-1}$ . Согласно исследованиям воздействия температуры обработки на структуру и свойства стеклоуглерода [22, 23] различия в спектрах КРС отражают, соответственно, различия в структуре и свойствах ионно-модифицированного слоя стеклоуглерода после динамического отжига при различных температурах. Сравнивая спектры КРС облученного стеклоуглерода СУ-2500 (рис. 3б) и стеклоуглеродов, полученных при различных температурах обработки (рис. 3а), можно наблюдать аналогичные изменения спектров по-

сле облучения при  $T \geq 350^\circ\text{C}$  и спектров стеклоуглеродов, полученных при различной температуре отжига. С возрастанием как температуры облучения, так и температуры отжига увеличивается интенсивность *D*-пика относительно *G*-пика, а обертоны в высокочастотной области 2600–3300  $\text{см}^{-1}$  достигают максимума (СУ-2000). С последующим увеличением температуры термообработки их интенсивность уменьшается (СУ-2500). Такое соответствие позволяет предположить, что при увеличении температуры динамического отжига при ионном облучении микроструктура модифицированного слоя испытывает качественно такие же изменения, как при увеличении температуры обработки. Так, например, если микроструктуру модифицированного слоя при температуре динамического отжига  $T = 600^\circ\text{C}$  принять близкой к микроструктуре исходного стеклоуглерода СУ-2500, то при  $T = 350^\circ\text{C}$  она близка к структуре стеклоуглерода, получаемого при более низких температурах (СУ-2000). Учитывая высокую термостойкость стеклоуглеродов, следует ожидать, что получаемая в процессе высокодозного ионного облучения наностеночная структура и ее морфология будут характеризоваться такой же высокой термостойкостью.



**Рис. 4.** Спектры КРС образцов стеклоглерода СУ-2500 после облучения ионами аргона с энергией 30 кэВ при температуре: 1 – 60; 2 – 60 и отжиг при 600°C; 3 – 600°C.

Найденные закономерности изменения морфологии и структуры поверхности стеклоглерода при высокодозном ионном облучении необходимо учитывать при анализе потенциальных возможностей применения ионно-модифицированных поверхностей, например, в качестве автоэлектронных эмиттеров, электродов суперконденсаторов и наноразмерных электронных устройств [8, 11, 12]. Полученные данные могут быть также полезными при использовании стеклоглерода в качестве модели матрицы углерод-углеродных композитов для исследования ее поведения в радиационных полях различной природы [2].

## ВЫВОДЫ

Экспериментально изучено модифицирование морфологии поверхности и структуры стеклоглерода СУ-2500 при высокодозном облучении ионами аргона с энергией 30 кэВ при температуре мишени от комнатной до 600°C и стеклоглеродов, полученных при температуре обработки 850, 1300, 2000 и 2500°C.

Установлены три температурных режима высокодозного облучения, проявляющихся в температурной зависимости ионно-электронной эмиссии, в существенных различиях РЭМ-изображений и спектров КРС облученной поверхности.

Ионное облучение в условиях динамического отжига радиационных нарушений при повышенных температурах (150°C и выше) приводит к сетчатой топографии – наностенкам, объединенным узлами. Размеры ячеек структуры составля-

ют около 150 и 300 нм после облучения при температуре 250 и 600°C соответственно.

Эволюция спектров КРС с температурой облучаемого стеклоглерода отражает аморфное состояние поверхностного слоя при  $T < 150^\circ\text{C}$ , радиационно нарушенное графитоподобное состояние при  $T = 150\text{--}250^\circ\text{C}$  и структуру стеклоглерода при  $250^\circ\text{C} < T \leq 600^\circ\text{C}$ . В последнем случае при увеличении температуры динамического отжига микроструктура модифицированного слоя испытывает качественно такие же изменения, как и при увеличении температуры обработки стеклоглерода.

Предполагается, что получаемая при высокодозном ионном облучении наностеночная структура будет такой же термостойкой, как в случае высокотемпературных стеклоглеродов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI57717X0275).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фалков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
2. *Виргильев Ю.С., Лебедев И.Г.* // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 7. С. 810. (Virgil'ev Yu.S., Lebedev I.G. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. P. 668.)
3. *Jenkins G.M., Kawamura K.* // Nature. 1971. V. 231. P. 175.
4. *Pesin L.A., Baitinger E.M.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 295.
5. *Harris P.J.F.* // Phil. Mag. 2004. V. 84. № 29. P. 3159.
6. *Malherbe J.B., Odutemowo O.S., Njoroge E.G. et al.* // Vacuum. 2018. V. 149. P. 19.
7. *Ismail M.Y.A., Malherbe J.B., Odutemowo O.S. et al.* // Vacuum. 2018. V. 149. P. 74.
8. *Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Борисов В.В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 4. С. 5. (Andrianova N.N., Borisov A.M., Borisov V.V. et al. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. № 2. P. 299.)
9. *Плешкова Л.С., Шестеркин В.И.* // Журн. Техн. физики. 2016. Т. 86. № 11. С. 142.
10. *Kiselev N.A., Hutchison J.L., Roddatis V.V. et al.* // Microscop. 2005. V. 36. P. 81.
11. *Hiramatsu M., Hori M.* Carbon Nanowalls: Synthesis and Emerging Applications. Springer Science & Business Media, 2010. 161 p.
12. *Sviridova L.N., Krivchenko V.A., Mironovich K.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 304.
13. *Mashkova E.C., Molchanov V.A.* Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.

14. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2013. V. 315. P. 240.
15. *Андреанова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др.* // Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 3. С. 28. (*Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron. Neutron Tech. 2015. V. 9. № 2. P. 237.)
16. *Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С.* // Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтр. исслед. 2008. № 1. С. 58. (*Borisov A.M., Virgil'ev Yu.S., Mashkova E.S.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron. Neutron Tech. 2008. V. 2. № 1. P. 52.)
17. *McCulloch D.G., Prawer S.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 3040.
18. *Бехтерев А.Н., Шабиев Ф.К., Мавринский В.В. и др.* // Вестн. Челяб. гос. ун-та. Физика. 2012. Вып. 13. Т. 268. № 14. С. 70.
19. *Sputtering by Particle Bombardment II.* / Ed. Behrisch R. Springer-Verlag, 1983. 391 p.
20. *Андреанова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С. и др.* // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 1. С. 24.
21. *Burchell T.D.* // MRS Bull. 1997. V. 22. P. 29.
22. *Jurkiewicz K., Pawlyta M., Zygadło D. et al.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 3509.
23. *Bukalov S.S., Zubavichus Ya.V., Leites L.A.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2014. V. 5. P. 186.
24. *Ni Z.H., Fan H.M., Feng Y.P. et al.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 204703.
25. *Niwase K.* // Int. J. Spectrosc. 2012. V. 2012. P. 2.
26. *Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S. et al.* // Vacuum. 2018. V. 148. P. 195.
27. *Morehead F.F., Crowder B.L.* // Rad. Eff. 1970. V. 6. P. 27.

## Modification of NanoGlobular Structure of Glassy Carbon during Thermal Treatment and Ion Irradiation

N. N. Andrianova, A. M. Borisov, V. A. Kazakov, A. V. Makunin, E. S. Mashkova, M. A. Ovchinnikov

The results of the comparative experimental studies of structure and morphology of high-temperature glassy carbon (grade SU-2500) after high-fluence ( $10^{18} \text{ cm}^{-2}$  and more) irradiation with 30 keV  $\text{Ar}^+$  ions in a temperature range 60–600°C and glassy carbons at final treatment temperatures of 850, 1300, 2000, and 2500°C are reported and discussed. The Raman spectra of irradiated SU-2500 show an amorphous state of a surface layer at irradiation temperatures below the temperature of dynamic annealing of radiation damage, which is assigned by temperature dependent ion-induced electron emission yield, a graphite-like state at irradiation temperatures 150–250°C, and, at irradiation temperatures  $250^\circ\text{C} < T \leq 600^\circ\text{C}$ , a structure which is typical of glassy carbons when the final treatment temperature increases. Ion irradiation under dynamic annealing of radiation damage results in reticulate topography, i.e., nanowalls connected by nodes. The sizes of structure cells is about 150 and 300 nm after irradiation at the temperatures of 250 and 600°C, respectively.

**Keywords:** high-fluence ion irradiation, glassy carbon, ion-induced electron emission yield, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy.