

УДК 621.039.6

## МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

© 2025 г. Л. Б. Беграмбеков<sup>a</sup>, Н. А. Пунтаков<sup>a,\*</sup>, А. В. Грунин<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

<sup>b</sup>Акционерное общество “Ордена Ленина Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники им. Н.А. Доллежалы”, Москва, 101000 Россия

\*e-mail: np9293@my.bristol.ac.uk

Поступила в редакцию 28.09.2024 г.

После доработки 30.11.2024 г.

Принята к публикации 30.11.2024 г.

В работе было проведено исследование воздействия потоков ионов дейтерия высокой интенсивности (порядка  $10^{24}$  ион/м<sup>2</sup>·с) на поверхность анизотропных материалов на основе углерода — пиролитического графита и углеродного композита с нитями на основе полиакрилонитрилового волокна со структурой типа “onion-skin”. Показано, что фрагментация поверхностных графеновых слоев во время облучения интенсивными потоками ионов дейтерия и возникающие при этом сжимающие напряжения приводят к изгибу оторвавшихся поверхностных графеновых слоев и формированию системы холмов. При дальнейшем облучении происходит обратный процесс образования на склонах холмов параллельных поверхностей слоев графена, а на их вершинах — кристаллов со слоями, также параллельными поверхности. При облучении боковой поверхности углеродных волокон со структурой типа “onion-skin” на ней образовывались гофры, перпендикулярные оси волокна, если ионы, внедряющиеся в поверхность, провоцировали сжимающие напряжения, приводящие к фрагментации и изгибу приповерхностных слоев, а степень разрушения структуры волокна оказывалась достаточной для повторной эмиссии ионов. Параллельные оси волокна складки получались в случае, если при большой длине пробега облучающих ионов максимум напряжений создавался на определенной глубине, а степень разрушения поверхностных слоев была недостаточной для выхода внедренных ионов. В данном случае механизм деформации поверхности волокна схож с механизмом образования блистеров. Ионное облучение торцов волокон приводило к их возвышению над поверхностью матрицы и рекристаллизации торчащих участков. Графеновые плоскости кристаллов имели ориентацию, перпендикулярную оси волокна. Результаты работы позволяют сделать заключение, что, независимо от оригинальной ориентации графеновых слоев образца и направления ионного потока, мишень при облучении претерпевает последовательное взаимно перпендикулярное превращение.

**Ключевые слова:** углеродные материалы, анизотропная структура, пиролитический графит, углеродный композит, углеродные нити, полиакрилонитриловое волокно, ионное облучение, модификация поверхности, блистеринг, рекристаллизация.

DOI: 10.31857/S1028096025010084, EDN: ABBLHZ

### ВВЕДЕНИЕ

Исследованию взаимодействия ионов и плазмы с графитом и углеграфитовым композитами посвящено большое количество работ [1, 2] в связи с их использованием в качестве контактирующих с плазмой материалов в научных

и технологических установках, в частности, в термоядерных установках. Использование графита и углеграфитовых композитов в термоядерных установках прошлого поколения позволило добиться значительного улучшения параметров плазмы и степени понимания процессов на облучаемых плазмой поверхностях.

Графиты выполняют такую же роль в ряде современных термоядерных установок и будут использоваться как защитный материал первой стенки плазменной камеры в некоторых действующих и создаваемых термоядерных установках, в частности, в токамаках “Т-15МД” [3], “КТМ”, “ТРТ”, “ГЛОБУС-3” [4].

Вместе с тем следует отметить, что лишь в некоторых случаях эксперименты по изучению взаимодействия с поверхностью плазмы проводились на таких материалах, как пиролитический графит [5–9] и углеродные волокна, а также широко используемые углеграфитовые композиты [10–14]. Движущие силы, процессы и закономерности изменения подобных образцов при ионно-плазменном облучении остаются в значительной степени невыясненными. Это обстоятельство затрудняет понимание сущности процессов, инициируемых ионно-плазменным облучением в поликристаллических и композитных углеграфитовых материалах и в тонких углеродных слоях.

В настоящей работе исследовано воздействие ионов плазмы на пиролитический графит и углеграфитовое волокно. Показано, каковы и как меняются процессы и механизмы модификации структуры образцов и морфологии поверхности при различных параметрах ионного облучения.

## ПОДГОТОВКА И ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали образцы пиролитического графита марки ПГВ и образцы углеродного волокна углеграфитового композита марки СFC Type N-11 [2]. Максимальный угол отклонения графеновых плоскостей пиролитического графита от плоскости поверхности не превышал 10°. Углеродные волокна состояли из свернутых коаксиально расположенных графеновых слоев (структура вида “onion-skin”, рис. 1а). Диаметр волокон составлял примерно 10 мкм. Образцы промывали в ультразвуковой ванне с этиловым спиртом и затем прогревали в течение 1 ч при температуре 600 К для удаления из них молекул воды и спирта.

Эксперименты проводили на установке “СОПТМАТ” [15] (рис. 1б). Образцы облучали импульсным сфокусированным пучком ионов дейтериевой плазмы. Длительность каждого импульса составляла 5 с, продолжительность интервала между импульсами равнялась 15 с. Максимальное количество импульсов равнялось 39. Давление остаточного газа в установке не превышало  $1 \times 10^{-6}$  Торр. Энергия облуча-

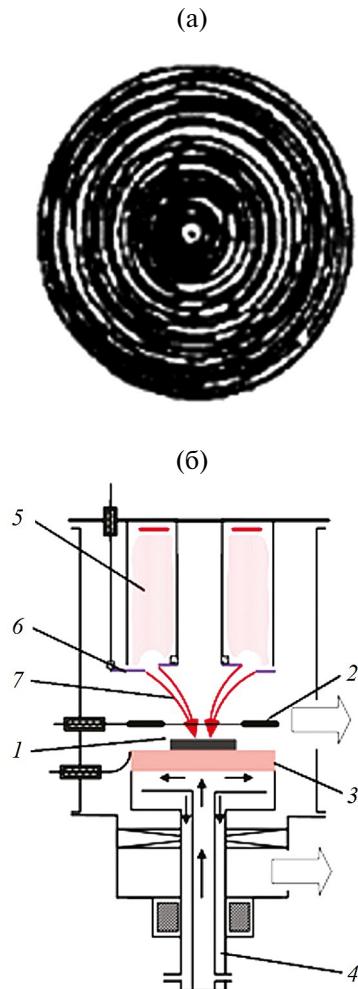


Рис. 1. Схематичное изображение поперечного сечения углеграфитового волокна со структурой типа “onion-skin” (а); схема блока ионно-плазменного облучения установки “СОПТМАТ” (б): 1 — облучаемый образец; 2 — антидинатронный электрод; 3 — подвижный охлаждаемый столик; 4 — ввод образца; 5 — плазма в цилиндрической вакуумной камере; 6 — подвижная диафрагма, формирующая и фокусирующая ионный поток на образец; 7 — сфокусированный ионный поток ионов плазмы.

ющих ионов ( $D_2^+$ ) составляла  $E = 14$  кэВ/ион, плотность тока ионов  $j = 1.4 \times 10^{22}$  ион/( $m^2 \cdot s$ ). Облучение пиролитического графита проводили перпендикулярно графеновым слоям, формирующими его поверхность. Графеновые волокна облучали параллельно и перпендикулярно осям волокон. Температура образцов графита во время облучения составляла 2600 К, а образцов волокон 2000 К. После нескольких циклов облучения поверхность образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) TESCAN VEGA 3 для определения изменений в морфологии поверхности под ионным воздействием.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Модификация пиролитического графита при ионном облучении

РЭМ-изображение поверхности пиролитического графита после его облучения одним импульсом показано на рис. 2. Видно, что в процессе облучения произошла фрагментация поверхностного слоя графита. Края фрагментов, в свою очередь, разделившись на отдельные слои, оторвались от поверхности и возвышаются над ней.

Толщина одного слоя составляла около 200 нм и значительно превышала длину пробега иона  $D_2^+$  с энергией 14 кэВ/ион, равную примерно 120 нм. За первый цикл облучения от поверхности в разных областях образца отделилось до трех таких слоев.

Можно предположить, что большие расстояния (0.52 нм) между графеновыми слоями пиролитического графита препятствовали распространению радиационных вакансий в глубину графита и стимулировали их накопления в зоне внедрения облучающих ионов (т. е. на длине пробега  $D_2^+$ ). Это обстоятельство приводило к развитию сжимающих напряжений в приповерхностных слоях пиролитического графита. Следствием этого, в свою очередь, было растрескивание, а затем изгиб краев образовавшихся фрагментов приповерхностного слоя для уменьшения появившихся напряжений.

Продолжение облучения приводит к изгибу все более близких к центру фрагмента областей по-

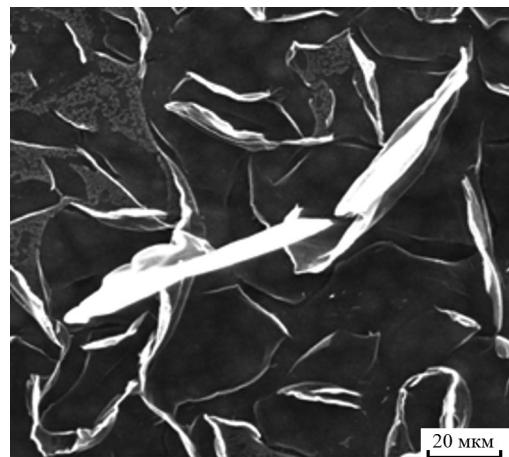


Рис. 2. Разделение на фрагменты и загиб слоев образца пиролитического графита после первого цикла облучения ( $\Phi = 7 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>).

верхностных слоев, следствием чего оказывается сближение над поверхностью противоположных краев каждого слоя. Вместе с тем загиб периферийных частей первого слоя делает возможным облучение ионами и поднятие над поверхностью краевых участков второго слоя. Продолжение этой тенденции в модификации поверхности пиролитического графита при ионном облучении приводит, как указывалось выше, к поднятию до трех слоев отдельных фрагментов при первом облучении.

Во время второго и третьего циклов ионного облучения закономерности изменения поверхности слоя заметно не изменяются (рис. 3а). Количество поднявшихся над поверхностью слоев каждого фрагмента увеличивается с дозой

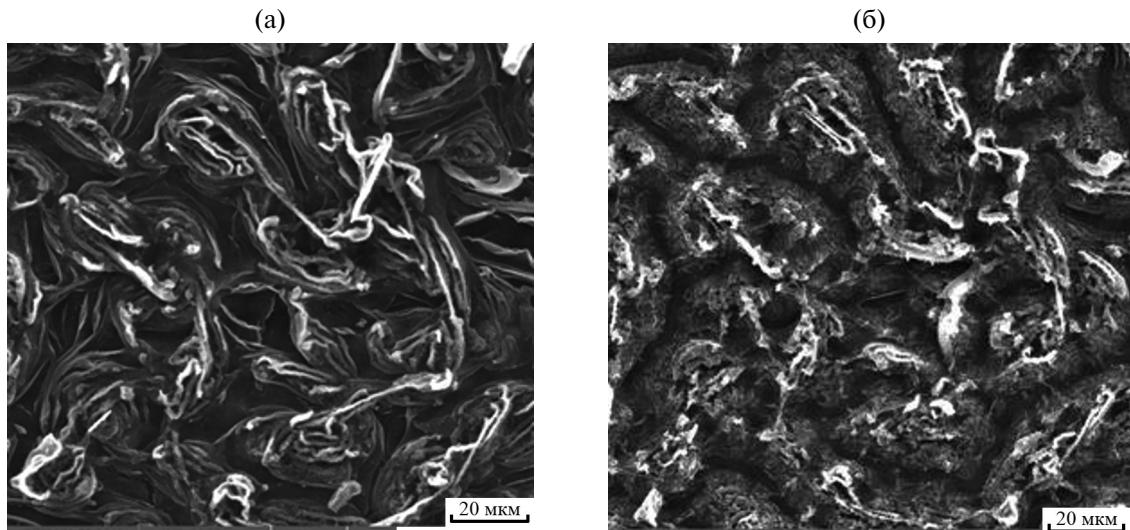


Рис. 3. Поверхность образца пиролитического графита после 3 ( $\Phi = 2.1 \times 10^{23}$  ион/м<sup>2</sup>) (а) и 12 циклов облучения ( $\Phi = 8.4 \times 10^{23}$  ион/м<sup>2</sup>) (б).

облучения, и после трех циклов облучения можно заметить до восьми загнутых слоев одного фрагмента. Первые из слоев, поднявшихся над поверхностью с противоположных сторон одного из того же фрагмента, стали смыкаться над его поверхностью (рис. 3а).

После следующих девяти циклов облучения (рис. 3б) между отдельными группами слоев, поднявшихся с соседних фрагментов, можно отчетливо различить щели шириной до 2 мкм. По-видимому, их появление является результатом того, что большинство фрагментов формировалось в пределах одного кристаллического зерна пирографита. Рис. 3б позволяет утверждать, что глубина щелей достигает, по меньшей мере, нескольких мкм, и, следовательно, на такой глубине при 12 циклах облучения края слоев соседних кристаллических зерен испытывали воздействие ионного облучения и, изгибаясь, отдалялись друг от друга.

Конфигурации совокупности поднятых слоев каждого фрагмента изменяются с тенденцией к форме холмов. Вместе с тем можно отметить, что облучаемые ионами кромки слоев, располагающиеся теперь под малыми углами к поверхности, не представляются после облучения ровными и однородными по ширине на всем своем протяжении. На РЭМ-изображении они выглядят более яркими (рис. 3б).

После следующих 12 циклов облучения вершины холмов проявляются отчетливее. По-видимому, вершины холмов вытянуты в одном направлении, если они образовывались в области сближения краев поверхностных слоев, отде-

лившихся с противоположных краев участка поверхности (рис. 4б). Если же холмы образовались несколькими краями графеновых слоев, то их перечные размеры, уменьшаясь по мере приближения к вершине, слабо различаются в различных направлениях (рис. 4а).

Поверхностные слои склонов холмов становятся все более разупорядоченными. В ряде мест можно отметить следующий этап трансформации графеновых слоев. Разрушаемые ионной бомбардировкой приповерхностные части слоев, которые на склонах холмов располагаются под небольшими углами к облучающему ионному потоку, в процессе очередной рекристаллизации превращаются в графеновые слои, параллельные поверхности образца (рис. 4б).

В вершинах холмов, где плотность граней поднявшихся слоев наиболее высокая, процесс их рекристаллизации под действием ионного облучения проявляется наиболее ярко, образуются объемные кристаллы с параллельными поверхности образца графеновыми слоями. Их формы оказываются самыми разнообразными. В то же время новообразования в вершинах, вытянутых в одном направлении холмов, формируются рядом сросшихся кристаллов конической формы (рис. 4а).

При следующих шести циклах облучения разрушения структуры холмов образование перпендикулярных направлению облучения графеновых слоев на склонах холмов и рост в их вершинах кристаллов с такой же ориентацией графеновых слоев продолжаются и постепенно распространяются практически на всю облучаемую поверхность (рис. 5а).

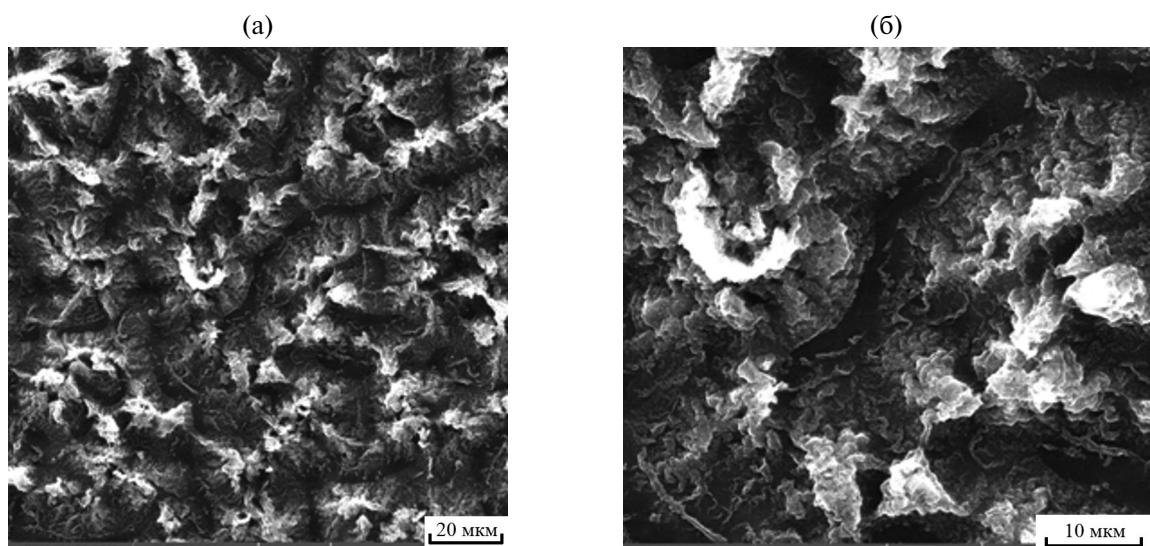


Рис. 4. Изображения поверхности образца пиролитического графита после 24 циклов облучения ( $\Phi = 1.68 \times 10^{24}$  ион/м<sup>2</sup>), полученные по нормали к поверхности при различном увеличении.

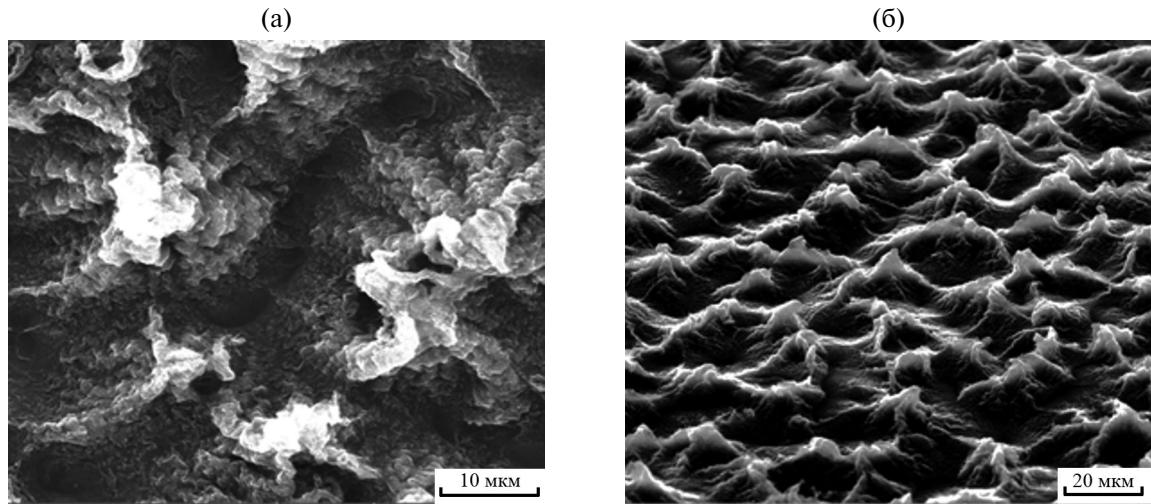


Рис. 5. Изображения участка образца после 30 ( $\Phi = 2.05 \times 10^{24}$  ион/м<sup>2</sup>) (а) и 39 циклов облучения ( $\Phi = 2.73 \times 10^{24}$  ион/м<sup>2</sup>) (б), полученные под углом 50° к поверхности.

После следующих девяти циклов стало очевидным, что очередная трансформация параллельных поверхности образца слоев в перпендикулярные в процессе облучения происходила на фоне заметного разрушения холмов и кристаллов в их вершинах. Между соседними холмами проявились плоские участки поверхностных графеновых слоев нижележащих кристаллических зерен (рис. 5б). Этот факт свидетельствует об исчерпании источника материала для роста и модификации холмов, что и объясняет наблюдаемые с холмами изменения.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что ионно-плазменное облучение пиролитического графита стимулирует процессы, приводящие в итоге к разрушению параллельных поверхностей графеновых слоев и формированию новых слоев вдоль направления ионного облучения. При наличии в приповерхностной области образца графеновых слоев, ориентированных параллельно ионному облучению, стимулируемые ионным облучением процессы приводят к обратному превращению. В обоих случаях следствием радиационно-индуцированных процессов оказываются значительные изменения структуры и морфологии поверхности пиролитического графита.

#### Модификация углеродных волокон при ионном облучении

**Ионное облучение перпендикулярно оси волокна.** В работе [11] при ионном облучении углеродных волокон со структурой типа “onion skin” наблюдали образование на облучаемой поверхности goof с гребнями, перпендикулярными оси волокон (рис. 6а). Эксперименты проводили

с ионами неона, аргона, и азота с энергией 3 кэВ (доза  $\Phi$  до  $1 \times 10^{23}$  ион/м<sup>2</sup>), а также с ионами аргона с энергией 30 кэВ (доза до  $1 \times 10^{23}$  ион/м<sup>2</sup>) при температуре волокон, равной 650 К.

Большое сходство условий ионного облучения и особенностей изменений под его воздействием поверхностных слоев пиролитического графита и углеродного волокна позволяет предположить также и сходство движущих сил и закономерностей формирования goof, перпендикулярных оси волокна (рис. 6а), и поднятия поверхностных слоев пиролитического графита (рис. 2). Можно полагать, что создание большой концентрации вакансий в приповерхностной области волокна в процессе ионной имплантации приводит к росту латеральных сжимающих напряжений в поверхностном слое. Напряжения, в свою очередь, стимулируют фрагментацию облучаемой области поверхностных слоев волокна, а затем изгиб слоев фрагментов над поверхностью волокна — образование goof. В результате происходит снижение уровня напряжений и уменьшение или даже предотвращение возможности их нарастания в дальнейшем.

Толщины goof и расстояний между ними на поверхности облучаемого углеродного волокна в среднем меньше толщин и расстояний между краями слоев графена, загибающихся над поверхностью облучаемого пиролитического графита. Это, по-видимому, объясняется более слабыми, чем в пиролитическом графите, связями между составляющими углеродные волокна графеновыми слоями с разными радиусами.

При облучении углеродного волокна со структурой типа “onion-skin” радиационные вакансии

могли диффундировать к краям зоны облучения и стимулировать описанные выше процессы и на необучаемых участках волокна. Это может объяснить тот факт, что в работе [10] гофрирование наблюдали со всех сторон подвергшегося облучению волокна. Условия нашего эксперимента не позволяли исследовать морфологию необучаемой стороны волокон.

В другом эксперименте, описанном в той же работе [10], при облучении волокон ионами углерода ( $E = 30$  кэВ,  $\Phi \leq 3 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>, при  $T = 650$  и  $850$  К) и ионами гелия ( $E \leq 30$  кэВ,  $\Phi \leq 8 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>, при  $T = 650$  К) наблюдали образование вытянутых вдоль волокон складок, не потенцирующих своей целостности (рис. 6б).

Табл. 1 показывает, что вытянутые вдоль волокон складки образовывались при облучении ионами с меньшей массой, меньшими дозами и образующими меньше вакансий на большей глубине волокна (ионы с большим пробегом в волокне). Совокупность этих обстоятельств приводила к тому, что поверхность волокна разрушалась/распылялась меньше, а глубина внедрения ионов оказывалась большей, чем в условиях, обуславливающих образование гофр. В этих условиях максимум концентрации внедренных атомов, образование их пузырьков и формирование максимума латеральных сжимающих напряжений происходило примерно на глубине внедрения ионов, соответственно, 85.1 и 128.7 нм для ионов  $C^+$  и  $D_2^+$  (табл. 1).

Релаксация напряжений такого рода при облучении ионами газов, чаще всего ионами гелия и водорода, происходит, как показано в работе [18], благодаря возникновению параллельной поверхности образца трещины и вспучивания напряженного поверхностного слоя.

Образование складок — отслоений с формированием пустот (blistering) на облучаемой поверхности при температурах, меньших порога активации диффузии и скольжения дислокаций, — хорошо известное явление. Отслоившиеся области на поверхности изотропных материалов обычно имеют округлую форму, но могут быть вытянутыми в одном направлении, например, после выраженной направленности механических воздействий на поверхностный слой материала до ионного облучения.

В работе [19] отслоение наблюдали при облучении образцов углеродных материалов ионами гелия с энергией 20 кэВ при дозе  $1 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>, то есть в условиях, близких к условиям эксперимента в работе [16]. Поэтому мы предполагаем, что появление наблюдавшихся авторами работы [16]

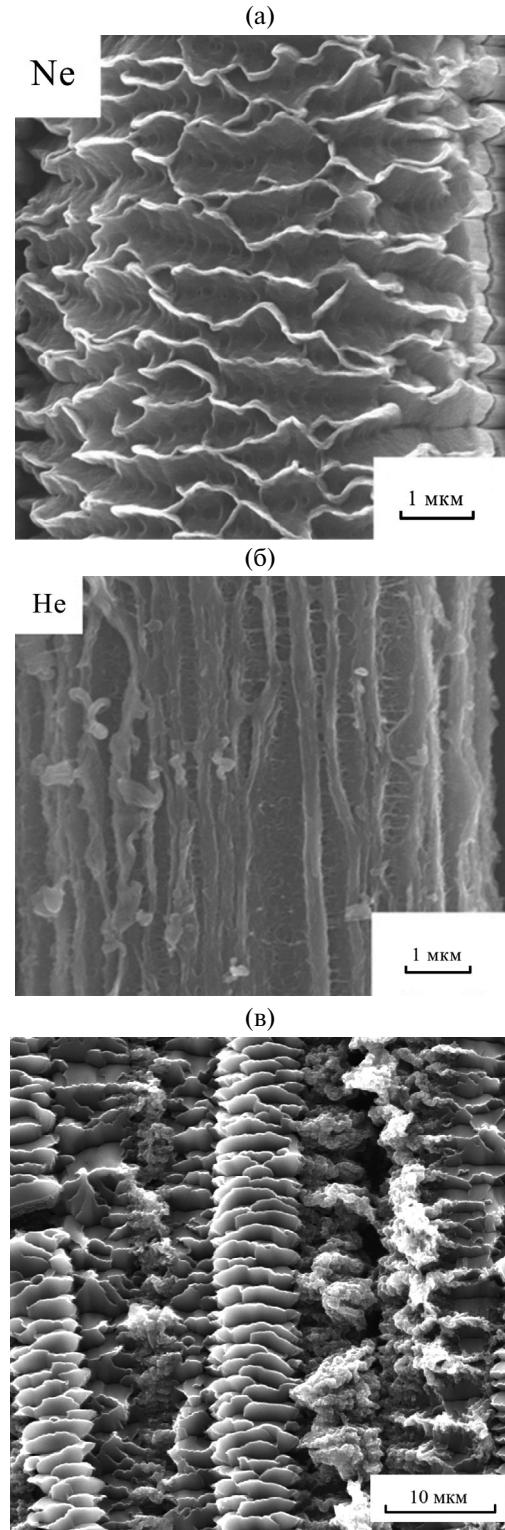


Рис. 6. Гофры на поверхности волокна, облученного нормально к его оси ионами  $Ne^+$  с энергией  $E = 30$  кэВ/ион при  $\Phi > 3,0 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>,  $j \sim 2 \times 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup>,  $T = 400^\circ\text{C}$  (а) [16]; ионами  $He^+$  с энергией  $E = 30$  кэВ/ион при  $\Phi > 3,0 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>,  $j \sim 2 \times 10^{19}$  ион/м<sup>2</sup>,  $T = 400^\circ\text{C}$  (б) [16]; ионами  $D_2^+$  с энергией  $E = 14$  кэВ/ион при  $\Phi = 7.4 \times 10^{24}$  ион/м<sup>2</sup>,  $j = 1,4 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>,  $T = 1750^\circ\text{C}$  (в).

**Табл. 1.** Средние значения глубины проникновения  $L$  и количества вакансий  $N_v$ , образуемых ионами с энергией  $E$ , облучение которыми при дозе облучения  $\Phi$  создает параллельные оси углеграфитового волокна складки и перпендикулярные оси волокна гофры. Рассчитано с использованием данных из работ [10, 16] в программной среде SRIM [12]

Морфология поверхности волокна после облучения	Ионы	$E$ , кэВ	$\Phi, \times 10^{22}$ ион/м <sup>2</sup>	$L$ , нм	Отношение количества созданных вакансий $N_v$ и внедренных атомов	$N_v, \times 10^{22}$ м <sup>-3</sup>
Складки	He <sup>+</sup>	30	8	225.1	41.2	1.45
	C <sup>+</sup>	30	3	81.1	127.3	4.70
Гофры	N <sup>+</sup>	3	10	9.2	24.1	29.46
	Ne <sup>+</sup>	3	10	7.7	27.7	35.9
	Ar <sup>+</sup>	3	10	5.9	28	47.45
	Ar <sup>+</sup>	30	10	32.5	224.8	69.17
	D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14	740	128.7	18.5	1063.7

вытянутых вдоль оси волокна складок (рис. 6б) являлось следствием последовательного развития описанных выше процессов, приводящих к появлению складок на поверхности. Появление не округлых, как на изотропных материалах, а вытянутых вдоль оси волокна складок могло явиться следствием анизотропного развития напряжений в облучаемом ионами волокне. Следует отметить, что нам неизвестны сообщения о развитии отслоений при облучении ионами твердого тела. В тоже время мы не можем исключить возможность развития сжимающих напряжений при внедрении атомов углерода в объем волокна.

В нашем эксперименте (рис. 6в) облучение углеродных волокон того же типа перпендикулярно их оси проводили импульсами ионов дейтерия. Небольшая глубина внедрения ионов, высокая температура облучаемого волокна и импульсный характер облучения препятствовали накоплению внедренных атомов дейтерия и развитию сжимающих напряжений в приповерхностных слоях волокна, а следовательно, оказывалось невозможным появления складок вдоль волокон.

В то же время доза облучения и количество вакансий, создаваемых в волокне, были более чем на порядок выше, чем в экспериментах, приведших к формированию на волокне гофр, перпендикулярных оси волокна (табл. 1). Это обстоятельство обеспечивало степень разрушения структуры волокна (концентрацию радиационных вакансий) в приповерхностных слоях, достаточную для повторной эмиссии внедренных ионов, развития сжимающих латеральных напряжений и в конечном итоге формирования гофр, перпендикулярных оси волокна.

Можно заключить, что описанные в настоящей работе условия облучения волокон являются необходимыми для формирования гофр, перпендикулярных оси волокна. В противном случае возникают параллельные оси волокна складки.

**Ионное облучение параллельно оси волокна.** РЭМ-изображения (рис. 7а, 7б) показывают, что торцы волокон после облучения возвышаются над окружающей матрицей. В некоторых случаях перепад высоты рельефа образца может достигать 10 мкм (рис. 7б). По крайней мере, возвышающиеся части волокон трансформировались, и теперь они представляют собой кристаллы, графеновые слои которых ориентированы перпендикулярно оси волокна. Большая энергия связи между поверхностными атомами и, соответственно, меньшая величина поверхностной энергии объясняют формирование такой структуры поверхности волокон при рекристаллизации разрушенных облучением торцов волокон.

Рост кристаллов (вискеров) на облучаемой ионами поверхности металлов, графита и диэлектриков — хорошо известное явление [20]. Вискеры появляются как признак релаксации латеральных сжимающих напряжений, создаваемых в приповерхностных слоях облучаемого материала за счет атомов поверхности, внедренных в него потоком ионов. Они растут в результате скольжения к поверхности дислокаций, развивающихся, в свою очередь, за счет диффузии атомов из окружающей среды.

Большая энергия связи между поверхностными атомами и, соответственно, меньшая величина поверхностной энергии объясняют формирова-

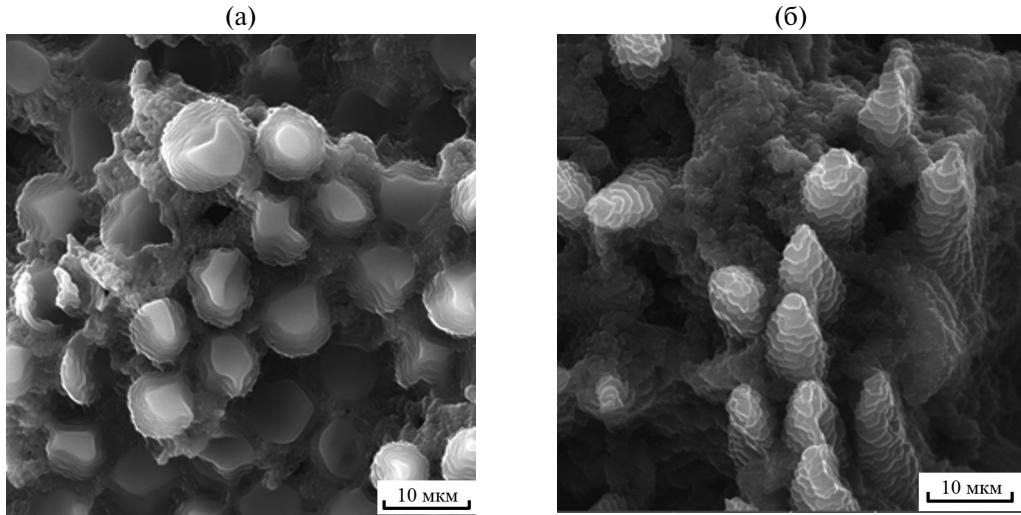


Рис. 7. Изображения торцов углеродных волокон после облучения ионами  $D_2^+$  с энергией  $E = 14$  кэВ при  $j = 1.4 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>с,  $\Phi = 8.4 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>, полученное нормально к поверхности (а); при  $j = 1.4 \times 10^{23}$  ион/м<sup>2</sup>с,  $\Phi = 1.4 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>, полученное под углом 60° к поверхности (б).

ние параллельных поверхности графеновых слоев при рекристаллизации разрушенных облучением торцов волокон так же, как и при рекристаллизации разрушенных торцов графеновых волокон пиролитического графита, рассмотренной выше (рис. 4б).

Параллельные поверхности волокна графеновые слои в силу большой длины ретрансляции между ними затрудняли диффузию межузельных атомов на поверхность, но облегчали зарождение и скольжение к поверхности дислокаций, формирующих растущий над поверхностью кристалл. Углубления, заметные рядом с растущими вискесами, указывают на преимущественный источник атомов, обеспечивающих их рост. Рис. 7б свидетельствует о том, что указанные выше особенности структуры кристаллов графита способствовали образованию параллельных поверхности волокна графеновых слоев также и при кристаллизации под действием ионной бомбардировки практически аморфной матрицы, окружающей углеродные волокна.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты экспериментов и выявлены закономерности и механизмы процессов, инициированных ионным облучением в высокоориентированном пиролитическом графите ПГВ и в углеродных волокнах на основе полиакрилонитрилового волокна, входящих в состав композитного материала СFC Type N 11.

Показано, что наблюдавшиеся в экспериментах фрагментация поверхностных графеновых

слоев, их изгиб над поверхностью и формирование ими системы холмов стимулированы сжимающими напряжениями, развивающимися в приповерхностных слоях при ионном облучении.

Дальнейшее облучение сопровождалось обратным процессом образования на склонах холмов графеновых слоев, параллельных поверхности образца. Этот же процесс приводил к формированию в вершинах холмов кристаллов с графеновыми слоями также параллельными поверхности.

Ионное облучение боковой поверхности углеродных волокон со структурой типа “onion-skin” приводило к образованию на поверхности волокон гофр, перпендикулярных оси волокна, если внедряющиеся в волокно ионы стимулировали развитие сжимающих латеральных напряжений в приповерхностных слоях волокна, а степень разрушения структуры волокна (концентрация радиационных вакансий) в приповерхностных слоях оказывалась достаточной для повторной эмиссии внедренных ионов. Появление гофр явились следствием фрагментации поверхностного слоя под действием напряжений и изгиба над поверхностью частей образовавшихся фрагментов.

Деформация приповерхностных слоев волокна происходила по схеме образования блистеров [18]. В условиях волокна блистеры принимали форму холмов, вытянутых вдоль оси волокон по линиям с одинаковым уровнем напряжений.

Ионное облучение торцов углеродных волокон со структурой типа “onion-skin” привело к их возвышению над окружающей матрицей в неко-

торых случаях до 10 мкм. Распыление заострило торцы, но не смогло воспрепятствовать их росту. Структура, по крайней мере возвышающихся частей волокон, трансформировалась в процессе облучения. Они превратились в кристаллы, и их графеновые слои перпендикулярны направлению облучения.

Появление кристаллов (вискеров), как было показано в работе [20], является фактором релаксации латеральных сжимающих напряжений, создаваемых в приповерхностных слоях облучаемого материала за счет атомов поверхности, внедренных в него потоком ионов. Они растут в результате скольжения к поверхности дислокаций, развивающихся, в свою очередь, за счет диффузии атомов из окружающей среды.

Большая энергия связи между поверхностными атомами и, соответственно, меньшая величина поверхностной энергии может объяснить формирование параллельных поверхности волокон графеновых слоев при рекристаллизации разрушенной облучением структуры их торцов. В свою очередь, параллельные поверхности графеновые слои, в силу большой длины ретрансляции между ними, затрудняли диффузию междузельных атомов на поверхность, но облегчали образование и скольжение дислокаций, формирующих растущий над поверхностью кристалл. Эта же последовательность процессов обеспечивала развитие параллельных поверхности графеновых слоев на склонах холмов на пиролитическом графите и кристаллов с такой же структурой в их вершинах.

Результаты работы позволяют заключить, что при любой ориентации относительно направления ионного облучения графитовые и углеродные материалы претерпевают последовательные взаимно перпендикулярные превращения.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Begrambekov L., Brosset C., Bucalossi J., Delchambre E., Gunn J.P., Grisolia C., Lipa M., Loarer T., Mitteau R., Moner-Garbet P., Pascal J.-Y., Shigin P., Titov N., Tsitrone E., Vergazov S., Zakharov A.* // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 363–365. P. 1148.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.147>
2. *Lipa M., Chappuis Ph., Chaumat G., Guilhem D., Mitt eau R., Ploechl L.* // *Fusion Technology*. 1996. P. 439.  
<https://www.doi.org/10.1016/B978-0-444-82762-3.50080-X>
3. *Беграмбеков Л.Б., Пунтаков Н.А., Айрапетов А.А., Грунин А.В., Довганюк С.С., Захаров А.М., Саввин Н.О., Грашин С.А., Архипов И.И.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2023. № 12. С. 101.  
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096023080058>
4. *Минаев В.Б., Минеев А.Б., Сахаров Н.В., Петров Ю.В., Бахарев Н.Н., Бондарчук Э.Н., Бондарь А.В., Варфоломеев В.И., Воронова А.А., Гусев В.К., Дьяченко В.В., Кавин А.А., Кедров И.В., Конин А.Ю., Кудрявцева А.М., Курскиев Г.С., Лабусов А.Н., Мирошников И.В., Родин И.Ю., Танчук В.Н., Трофимов В.А., Филатов О.Г., Щеголев П.Б.* // *Физика плазмы*. 2023. Т. 49. № 12. С. 1375.  
<https://www.doi.org/10.31857/S0367292123600851>
5. *Андианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Шульга В.И.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2016. № 4. С. 51.  
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352816040041>
6. *Андианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Севостьянова В.С., Шульга В.И.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2013. № 3. С. 103.  
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352813030050>
7. *Kaguchi Y., Meguro T., Hida A., Takai H., Maeda K., Yamamoto Y., Aoyagi Y.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. B*. 2003. V. 206. P. 202.  
[https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00727-4](https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00727-4)
8. *Hecht E., Bohdansky J.* // *J. Nucl. Mater.* 1986. V. 141–143. P. 139.  
[https://www.doi.org/10.1016/S0022-3115\(86\)80023-X](https://www.doi.org/10.1016/S0022-3115(86)80023-X)
9. *Jeong S.H., Lim D.C., Boo J.-H., Lee S.B., Hwang H.N., Hwang C.C., Kim Y.D.* // *Appl. Catalysis A: General*. 2007. V. 320. P. 152.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.026>
10. *Andrianova N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Makunin A.V., Vysotina E.A.* // *Vacuum*. 2022. V. 205. P. 111477.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111477>
11. *Jimbo R., Nakamura K., Bandourko V., Okumura Y., Akiba M.* // *J. Nucl. Mater.* 1998. V. 258–263. P. 724.  
[https://www.doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00252-9](https://www.doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00252-9)
12. *Андианова Н.Н., Аникин В.А., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Савушкина С.В.* // *Известия РАН. Серия физическая*. 2018. Т. 82. № 2. Р. 140.  
<https://www.doi.org/10.7868/S0367676518020023>
13. *Андианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинникова М.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 3. С. 20.  
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096020030036>
14. *Авилинина В.С., Андианова Н.Н., Борисов А.М., Борисов В.В., Машкова Е.С., Тимофеев М.А., Виргильев Ю.С.* // *Прикладная физика*. 2010. № 3. С. 42.
15. *Azizov E., Barsuk V., Begrambekov L., Buzhinsky O., Eysin A., Gordeev A., Grunin A., Klimov N., Kurnaev V., Mazul I., Otroshchenko V., Putric A., Sadovskiy Ya., Shigin P., Vergazov S., Zakharov A.* // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 463. P. 792.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.015>

16. Andrianova N.N., Borisov A.M., Vorobyeva E.A., Ovchinnikov M.A., Sleptsov V.V., Tsyrkov R.A. // Phys. Atomic Nuclei. 2023. V. 86. Iss. 10. P. 2191. <https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110177>
17. James F. Ziegler, M.D. Ziegler, Biersack J.P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. V. 268. Iss. 11–12. P. 1818. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
18. Мартыненко Ю.В. Теория блистеринга. Москва: ИАЭ им. И.В. Курчатова, 1979. 41 с.
19. Гусева М.И., Мартыненко Ю.В. // Успехи физических наук. 1981. Т. 135. Вып. 4. Р. 671. <https://www.doi.org/10.1070/PU1981v024n12ABEH004758>
20. Беграмбеков Л.Б. Процессы в твердом теле под действием ионного и плазменного облучения. Учебное пособие. Москва: МИФИ, 2008. 196 с.

## Modification of the Surface Structure of Carbon-Based Materials under Ion Irradiation

**L. B. Begrambekov<sup>1</sup>, N. A. Puntakov<sup>1,\*</sup>, A. V. Grunin<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, 115409 Russia*

<sup>2</sup>*N.A. Dollezhal Research and Development Institute of Power Engineering, Joint Stock Company, Moscow, 101000 Russia*

*\*e-mail: np9293@my.bristol.ac.uk*

Research on the influence of a high intensity (by the order of magnitude of  $10^{24}$  ion/(m<sup>2</sup>s)) deuterium ion beam on the surface of anisotropic carbon-based materials — pyrolytic graphite and carbon fiber composite with polyacrylonitrile fiber onion-skin fibers — was conducted in this work. Characteristics of material modification is discussed, and the results are compared to the results obtained in the works conducted by other authors. It is shown that the fragmentation of surface-level graphene layers during irradiation by high intensity deuterium ion flux and the corresponding compressive stress leads to the bending of the exfoliated surface layers and the formation of the hill system-like structure. Further irradiation leads to a reverse process of the formation of graphene layers oriented parallel to surface on the slopes of the hills, and crystals with the similarly oriented layers on the top of the hills. During the irradiation of onion-skin type carbon fibers from the side, folds perpendicular to the axis of the fiber were formed on them when the ions implanted into the surface induced compressive stress that led to fragmentation and bending of the surface layers, and the degree of structural destruction of the lattice was sufficient enough for the re-emission of ions to occur. Folds that are parallel of the axis of the fiber were formed in cases where maximum stress was formed at a certain depth of the material due to high ion path length, and the degree of destruction was insufficient for the re-emission of ions. In this particular case, the surface deformation mechanism is similar to that of blistering. Ion irradiation of the fibers' ends led to them protruding from the composite matrix and recrystallization of exposed parts, with the graphene layers of crystals oriented perpendicular to the axis of the fiber. The results of this work allow to conclude that irradiation of the carbon-based structures leads to transformation into a formation that is perpendicular to the original independently of the original's orientation or the direction of the ion beam.

**Keywords:** Carbon-based materials, anisotropic structures, pyrolytic graphite, carbon-based composite, carbon fibers, polyacrylonitrile fibers, ion irradiation, surface modifications, blistering, recrystallisation.