

УДК 537.534:541.64

## ФОРМИРОВАНИЕ ВИСКЕРОПОДОБНОЙ МОРФОЛОГИИ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ

© 2023 г. Н. Н. Андрианова<sup>a, b</sup>, А. М. Борисов<sup>a, b, c</sup>, А. С. Метель<sup>c</sup>, М. А. Овчинников<sup>a, \*</sup>,  
В. В. Слепцов<sup>b</sup>, Р. А. Цырклов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова,  
Москва, 119997 Россия

<sup>b</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, 125993 Россия

<sup>c</sup>Московский государственный технологический университет “СТАНКИН”, Москва, 127055 Россия

\*e-mail: ov.mikhail@gmail.com

Поступила в редакцию 14.01.2023 г.

После доработки 22.03.2023 г.

Принята к публикации 22.03.2023 г.

Экспериментально изучено воздействие облучения ионами водорода, гелия, азота и неона со средней энергией 0.8 кэВ на морфологию поверхности при магнетронном распылении высокомодульного углеродного волокна из полиакрилонитрила. Во всех случаях на поверхности формировался вискероподобный рельеф. Наибольшая высота вискерообразных структур получалась при облучении ионами азота и неона, наименьшая высота и пониженная плотность вискерообразных структур была при облучении ионами водорода. Сравнение с облучением углеродного волокна из полиакрилонитрила ионами инертных газов и азота с энергией 10–30 кэВ показывает, что вискероподобная морфология дополняет разнообразие ионно-индуцированных морфологий поверхности волокна. Полученные результаты обсуждены в рамках существующих моделей образования ионно-индуцированных морфологических элементов на поверхности графитоподобных материалов. Предполагается наличие порога по числу радиационных смещений, создаваемых в поверхностном слое, приводящего к наблюдаемому качественному различию ионно-индуцированной морфологии при низких и высоких энергиях ионов. Проведенные оценки профилей смещений для случая облучения ионами водорода показывают кратно меньшее число смещений, чем для других ионов, что коррелирует с наблюдаемыми в проведенном эксперименте различиями вискеризации выбранными ионами и факторами развития вискерообразных структур.

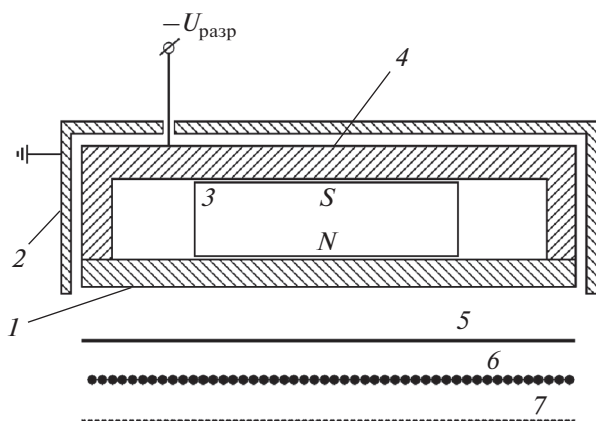
**Ключевые слова:** углеродное волокно, облучение ионами водорода, инертных газов, азота, магнетронное распыление, морфология поверхности, вискеры, гофры.

**DOI:** 10.31857/S1028096023110043, **EDN:** FRIUAG

### ВВЕДЕНИЕ

Модификация поверхности углеродных волокон является актуальной проблемой при создании новых композиционных материалов [1–3]. Механические свойства композитов зависят в большой степени от адгезии между волокном и матрицей, которая, в свою очередь, определяется свойствами поверхности волокна. Для улучшения совместимости матрицы и армирующих волокон применяют вискеризацию волокон, позволяющую значительно увеличивать удельную площадь поверхности и положительно влияющую на межфазные прочностные характеристики [4, 5]. Перспективным методом вискеризации является выращивание на поверхности углеродного волокна нанотрубок и нановолокон [5–7]. Вместе с тем, известно, что вискеры эффективно формируются на графитовых материалах при распылении ионами низких (около 1 кэВ) энергий [8, 9].

Можно предположить, что вискеризация углеродного волокна ионным облучением может стать серьезной альтернативой сложным и дорогим методам прививки и синтеза на поверхности нанотрубок. В настоящей работе экспериментально изучено воздействие на морфологию поверхности облучения ионами водорода, гелия, азота и неона при магнетронном распылении высокомодульного углеродного волокна из полиакрилонитрила (ПАН). Средняя энергия ионов при магнетронном разряде составляет несколько сотен эВ [10]. Полученные результаты сравниваются с модифицированием волокна ионами более высоких энергий 10–30 кэВ, когда высокодозное облучение углеродного волокна из ПАН



**Рис. 1.** Схема экспериментальной магнетронной разрядной ячейки: 1 — катод; 2 — анод; 3 — постоянный магнит; 4 — ферромагнитный корпус; 5 — титановая фольга; 6 — углеродное волокно; 7 — вольфрамовая сетка.

при температурах выше температуры динамического отжига радиационных нарушений (выше  $150^{\circ}\text{C}$ ) приводит к поперечному или продольному относительно оси волокна гофрированию поверхности высотой не более  $1\ \mu\text{м}$  [11–15]. Ионно-лучевое гофрирование углеродных волокон из ПАН удалось получить также на высокопроизводительных технологических ускорителях с анодным слоем при высокодозном облучении ионами гелия со средней энергией  $3\ \text{кэВ}$  [16]. Высокую производительность можно также получить для систем магнетронного распыления за счет большой площади облучаемой мишени-катода и значительной плотности ионного потока на катод [17].

### ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мишенями в эксперименте служили образцы из высокомодульных углеродных волокнистых материалов марок Кулон и ВМН-4, производимые из ПАН-волокна. Ионное облучение проводили на стенде напыления проводящих покрытий SPI Module Sputter\Carbon coater 12157EQ-AX с использованием магнетронной разрядной приставки. На катод магнетрона устанавливали пластинку из титана и образец волокна, который закрепляли с помощью вольфрамовой сетки (рис. 1). Низкая теплопроводность титана обеспечивала теплоизоляцию углеродного волокна и его нагрев в процессе магнетронного разряда до температуры не менее  $100^{\circ}\text{C}$ . Напряжение разряда  $U_p$  составляло  $1.1\text{--}1.4\ \text{кВ}$  при токах разряда  $20\text{--}25\ \text{мА}$ . Давление рабочих газов (водорода, гелия, азота и неона) в разрядной камере не превышало  $2 \times 10^{-1}\ \text{Па}$ . Время облучения составляло  $1\text{--}2\ \text{ч}$ . Анализ морфологии поверхности углеродного волокна до и после об-

лучения проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ).

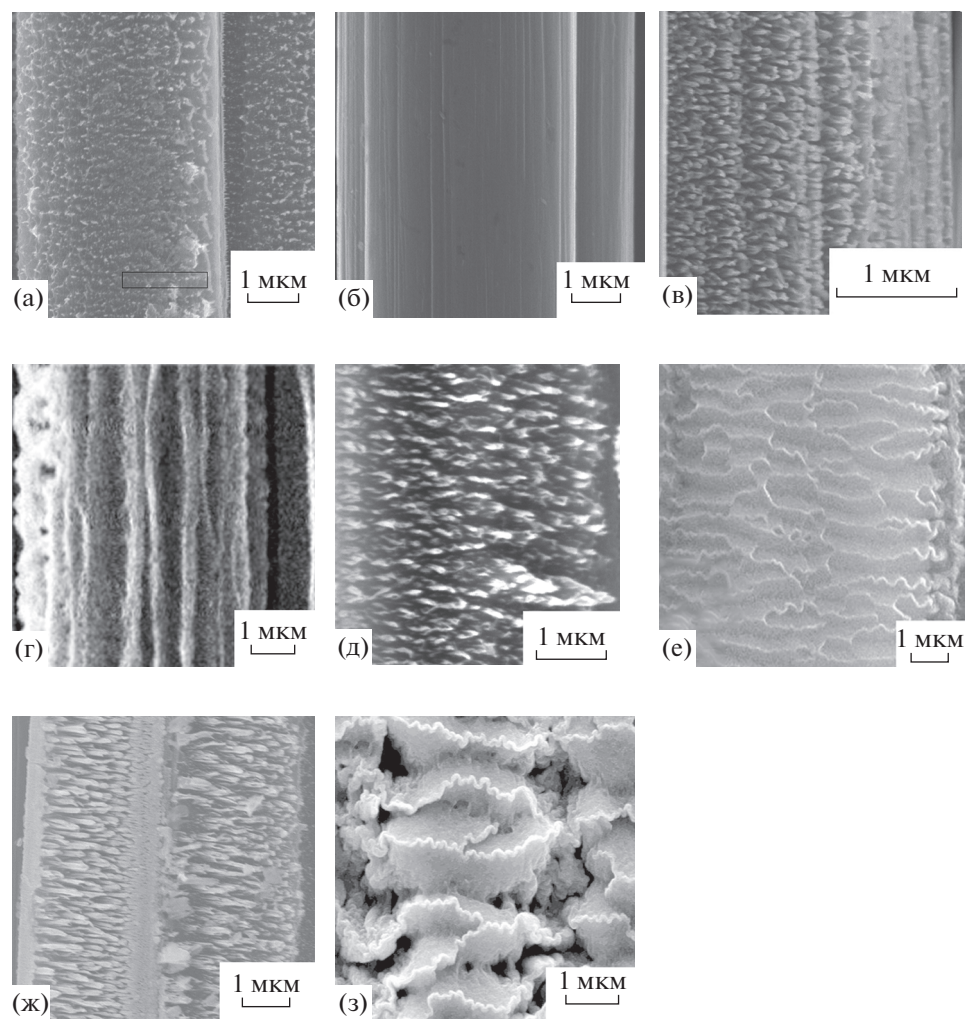
Для сравнения результатов высокодозного облучения разными ионами с различными энергиями использовали универсальную дозовую характеристику радиационного воздействия — уровень радиационных смещений  $\nu$  в числе смещенных атомов на атом мишени (СНА) [18]. Расчеты профиля  $\nu(x)$  по глубине  $x$  проводили согласно [19].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные РЭМ-изображения углеродных волокон до и после ионного облучения в магнетронной распылительной системе представлены на рис. 2. Видно, что исходно гладкий рельеф поверхности волокна (рис. 2б) для всех случаев ионного облучения становится столбчато-игольчатым, вискероподобным. Наибольшая высота вискеров до  $1\ \mu\text{м}$  с диаметром основания не более  $0.1\ \mu\text{м}$  наблюдается при облучении ионами неона и азота (рис. 2д, 2ж). Вискеры при облучении ионами гелия получаются по высоте несколько меньшими  $\sim 0.3\ \mu\text{м}$  (рис. 2в). Еще меньшими по высоте, не более  $0.1\ \mu\text{м}$ , получаются вискеры при облучении ионами водорода (рис. 2а). В последнем случае плотность расположения вискеров на поверхности оказалась существенно меньшей, чем для других ионов. На выделенном участке рис. 2а видно, что вискеры группируются в цепочки, перпендикулярные оси волокна. Надо отметить, что помимо столбчато-игольчатых образований на поверхности наблюдали также типичный для наклонного падения ионов на мишени волнообразный нанорельеф.

Для сравнения на рис. 2г, 2е, 2з приведены результаты воздействия ионов  $\text{He}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{Ne}^+$  с энергией  $30\ \text{кэВ}$  при температуре  $\geq 400^{\circ}\text{C}$  и флуэнсе  $\geq 3 \times 10^{18}\ \text{см}^{-2}$ , когда высокодозное облучение углеродного волокна из ПАН приводит поперечному или продольному относительно оси волокна гофрированию поверхности [11–15]. Кардинальное различие морфологии при облучении ионами низких ( $\leq 1\ \text{кэВ}$ ) и более высоких ( $10\text{--}30\ \text{кэВ}$ ) энергий показывает, что вискероподобная морфология, качественно дополняя разнообразие ионно-индуцированных изменений на поверхности углеродного волокна из ПАН, предполагает существенные различия в механизмах их формирования. Рассмотрение существующих моделей показывает, что все они основаны на фундаментальном процессе образования пар Френкеля смещенный атом—вакансия в каскадах упругих атомных соударений при торможении ионов.

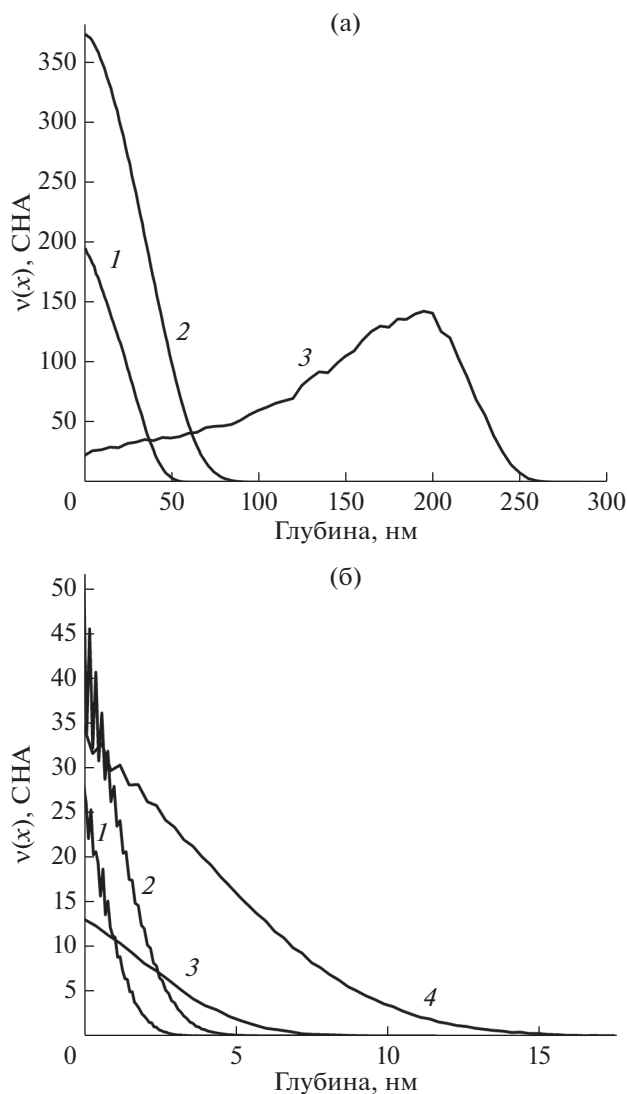
Закономерности и механизмы образования ионно-индуцированных вискеров на поверхно-



**Рис. 2.** РЭМ-изображения углеродного волокна из ПАН до (б) и после облучения ионами  $\text{H}_2$  после 2-х часов магнетронного распыления (а), ионами  $\text{He}$  (в), ионами  $\text{N}_2$  (д) и ионами  $\text{Ne}$  (ж) после первого часа магнетронного распыления. Для сравнения приведены данные по облучению ионами  $\text{He}^+$  (г),  $\text{N}_2^+$  (е),  $\text{Ne}^+$  (з), с энергией 30 кэВ при температуре  $\geq 400^\circ\text{C}$  и флуэнсе  $\geq 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  [8, 10, 11].

сти твердых тел при низких (около 1 кэВ) энергиях ионов анализировали в [8, 9, 20]. Для графитовых материалов в [8, 9] рассматривали механизмы образования за счет движения атомов мишени в электрическом поле, диффузионного роста кристалла на внутренних дефектах и релаксации напряжений при рекристаллизации. Процесс роста вискерообразования на графите представляли как двухстадийный, с быстрым ростом на отдельных дефектах вплоть до критической длины и диаметра и последующим ростом за счет миграции атомов углерода на поверхности. Эксперимент показал, что примеси значительно уменьшают плотность расположения вискерообразования на поверхности. Образование и рост вискерообразования на поверхности при ионно-лучевом воздействии на полупроводники исследовали в [20]. Проводили сравнение морфологии поверхности  $\text{InP}$  при распылении монокристаллическими

пучками ионов аргона с энергией от 0.1 до 15 кэВ. Было обнаружено, что уменьшение энергии ионов до  $\sim 1$  кэВ приводит к образованию вискероподобной структуры образца. Увеличение энергии до 15 кэВ приводило к образованию конусов на поверхности. В целом, наблюдаемая вискеризация поверхности углеродного волокна при магнетронном распылении соответствует закономерностям образования вискерообразования на графитовой поверхности при облучении ионами с энергией около 1 кэВ в [8, 9], а разработанные в [9, 20] модели процесса могут использоваться для определения условий получения, заданного вискерообразного рельефа. Следует учесть, что при магнетронном распылении ионный поток на катод характеризуется сплошным спектром энергий с максимумом при  $0.7 eU_p$  и ограниченной энергией ионов  $eU_p$ , где  $e$  – заряд электрона.



**Рис. 3.** Профили радиационных смещений на атом  $v(x)$  для случаев облучения с энергией 30 кэВ (а) ионами  $N_2^+$  (1)  $Ne^+$  (2)  $He^+$  с флуенсом  $6 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (3) и с энергией 0.8 кэВ (б) ионами  $N_2$  (1),  $Ne$  (2),  $H_2$  (3),  $He$  (4).

Проведенное выше, на рис. 2, сравнение показывает, что десятикратное увеличение энергии ионов приводит к качественному изменению ионно-индуцированного рельефа. Вместо нановискеров при низких энергиях ионов при больших энергиях ионов формируются гофры высотой не более 1 мкм с поперечной или продольной ориентацией ребер относительно оси волокна в зависимости от сорта ионов. Согласно [11–15], образование гофрированной поверхности углеродных волокон из ПАН обусловлено анизотропными изменениями размеров облучаемых графитовых кристаллитов, проводящими к механиче-

ским напряжениям в поверхностном слое и их последующей релаксации с участием пластической деформации двойникованием [14, 21–23]. Характер механических напряжений (сжатие или растяжение) и их релаксация определяются формой профиля радиационных смещений в числе смещений на атом  $v(x)$ . На рис. 3а приведены профили смещений  $v(x)$ , соответствующие случаям гофрирования, показанным на рис. 2. При облучении ионами неона и азота с энергией 30 кэВ максимум смещений приходится на поверхность образца. Это приводит к поперечному гофрированию с ребрами гофров, перпендикулярными оси волокна. При продольном гофрировании ионами гелия с энергией 30 кэВ с ребрами гофров, параллельными оси волокна, максимум  $v(x)$  находится под поверхностью образца на расстоянии, близком к проективному пробегу ионов. Явление гофрирования имеет порог по энергии ионов, ниже которой гофрирование поверхности не происходит. Соответствующее значение порога по числу смещений  $v$  в интервале температур облучаемой мишени 200–600°C приходится на интервал 50–75 CHA [13]. Можно предположить, что существование порога по числу  $v$  обуславливает наблюдаемое качественное различие ионно-индуцированной морфологии при низких и высоких энергиях. В пользу этого предположения говорят оценки профилей смещений, соответствующие различным условиям магнетронного распыления, представленные на рис. 3б. Видно, что максимум смещений  $v$  во всех случаях меньше пороговых значений гофрирования. Видно также, что число смещений для случая облучения ионами водорода кратно меньше, чем для других ионов. Это коррелирует как с наблюдаемыми в настоящем эксперименте различиями вискеризации выбранными ионами, так и с факторами развития вискеро-ов, описанными в [9, 18].

Таким образом, можно заключить, что фундаментальный процесс радиационных смещений при ионном облучении в зависимости от профиля смещений  $v(x)$  может приводить к формированию либо нановискеров на поверхности углеродного волокна, либо к его гофрированию.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучено воздействие на морфологию поверхности облучения ионами водорода, гелия, азота и неона при магнетронном распылении высокомолекулярного углеродного волокна из полиакрилонитрила. Средняя энергия ионов составляла 0.8 кэВ. Во всех случаях наблюдали формирование на поверхности вискероподобного рельефа. Наибольшая высота вискеро-ов получалась при облучении ионами азота и неона,



наименьшая высота и пониженная плотность расположения вискерообразных структур была при облучении ионами водорода.

Вискерообразная морфология дополняет гофрированные виды ионно-индуцированной морфологии поверхности углеродного волокна, характерные для облучения ионами с энергиями 10–30 кэВ.

Рассмотрение образования ионно-индуцированных морфологических элементов на поверхности графитоподобных материалов в рамках существующих моделей показывает, что фундаментальный процесс радиационных смещений при ионном облучении может в зависимости от профиля смещений приводить к формированию как наноразмерных вискерообразных структур, так и к субмикронному гофрированию.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнялось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности, проект № FSFS-2021-0006. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования МГТУ «СТАНКИН».

**Конфликт интересов:** Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: САИН-ПРЕСС, 2007. 192 с.
2. Gibson R.F. // Compos. Struct. 2010. V. 92. Iss. 12. P. 2793. <https://www.doi.org/10.1016/j.compstruct.2010.05.003>
3. Virgil'ev Yu.S., Kalyagina I.P. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. Suppl. 1. P. S33. <https://www.doi.org/10.1023/B:INMA.0000036327.90241.5a>
4. Romanov V.S., Lomov S.V., Verpoest I., Gorbatikh L. // Carbon. 2015. V. 82. P. 184. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.061>
5. Sager R.J., Klein P.J., Lagoudas D.C., Zhang Q., Liu J., Dai L. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. Iss. 7–8. P. 898. <https://www.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.12.021>
6. Galan U., Lin Y., Ehlert G.J., Sodano H.A. // Compos. Sci. Technol. 2011. V. 71. Iss. 7. P. 946. <https://www.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.02.010>
7. Liu Y., Liu X., Ma Z., He Y., Zhang X. // Carbon. 2022. V. 196. P. 128. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2022.04.069>
8. Floro J.A., Rossnagel S.M., Robinson R.S. // J. Vacuum Sci. Technol. A. 1983. V. 1. P. 1398. <https://www.doi.org/10.1116/1.572029>
9. Van Vechten J.A., Solberg W., Batson P.E., Cuomo J.J., Rossnagel S.M. // J. Crystal Growth 1987. V. 82. Iss. 3. P. 289. [https://www.doi.org/10.1016/0022-0248\(87\)90316-2](https://www.doi.org/10.1016/0022-0248(87)90316-2)
10. Rogov A.B., Мартыненко Ю.В., Белова Н.Е., Шульга В.И. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. термоядерный синтез. 2011. № 4. С. 65.
11. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S., Virgiliev Yu.S. // Horizons in World Physics. 2013. V. 280. P. 171.
12. Andrianova N.N., Borisov A.M., Virgil'ev Yu.S., Mashkova E.S., Nemov A.S., Pitirimova E.A., Timofeev M.A. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2008. V. 2. № 3. P. 376. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451008030099>
13. Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A., Makunin V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. // Bull. RAS: Physics. 2020. V. 84. № 6. P. 707. <https://www.doi.org/10.3103/S1062873820060039>
14. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Timofyev M.A., Vysotina E.A. // Vacuum. 2021. V. 188. P. 110177. <https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110177>
15. Andrianova N.N., Borisov A.M., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1396. P. 012003. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1396/1/012003>
16. Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M., Gorina V.A., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Cheblakova E.G., Sleptsov V.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1313. P. 012001. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1313/1/012001>
17. Барченко В.Т., Колгин Е.А. Ионно-плазменные технологии в электронном производстве / Под ред. Ю.А. Быстрова. СПб.: Энергоатомиздат. Санкт-Петербургское отд-ние, 2001. 332 с.
18. Ehrhart P., Schilling W., Ullmaier H. // Encyclopedia Appl. Phys. 1996. V. 15. P. 429. <https://www.doi.org/10.1002/3527600434.eap373>
19. Avilkina V.S., Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. // Bull. RAS. Phys. 2012. V. 76. P. 520. <https://www.doi.org/10.3103/S106287381205005X>
20. Сошников И.П., Лунев А.В., Гаевский М.Э., Нестеров С.И., Кулагина М.М., Роткина Л.Г., Барченко В.Т., Калмыкова И.П., Ефимов А.А., Горбенко О.М. // ЖТФ. 2001 № 7. С. 106.
21. Bacon D.J., Rao A.S. // J. Nucl. Mater. 1980. V. 91. P. 178. [https://www.doi.org/10.1016/0022-3115\(80\)90045-8](https://www.doi.org/10.1016/0022-3115(80)90045-8)
22. Liu D., Cherns D., Johns S., Zhou Y., Liu J., Chen W.-Y., Griffiths I., Karthik C., Li M., Kuball M., Kane J., Windes W. // Carbon. 2021. V. 173. P. 215. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.086>
23. Niwase K., Tanabe T. // J. Nucl. Mater. 1991. V. 179–181. P. 218. [https://www.doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90065-F](https://www.doi.org/10.1016/0022-3115(91)90065-F)

## Formation of Whisker-Like Morphology on the Surface of Carbon Fiber under Magnetron Sputtering

N. N. Andrianova<sup>1, 2</sup>, A. M. Borisov<sup>1, 2, 3</sup>, A. S. Metel<sup>3</sup>, M. A. Ovchinnikov<sup>1, \*</sup>,  
V. V. Sleptsov<sup>2</sup>, and R. A. Tsyrov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics of Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup>*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia*

<sup>3</sup>*Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, 127055 Russia*

\**e-mail: ov.mikhail@gmail.com*

The effect of irradiation with hydrogen, helium, nitrogen and neon ions with an average energy of 0.8 keV on the surface morphology under magnetron sputtering of a high-modular carbon fiber made of polyacrylonitrile was studied experimentally. In all cases, a whisker-like relief was formed on the surface. The greatest height of whiskers was obtained under irradiation with nitrogen and neon ions, the lowest height and lower density of whiskers was obtained under irradiation with hydrogen ions. Comparison with irradiation of polyacrylonitrile carbon fiber with noble gas and nitrogen ions with energies of 10–30 keV shows that the whisker-like morphology complements the variety of types of ion-induced fiber surface morphology. The results obtained are discussed within the framework of existing models of formation of ion-induced morphological elements on the surface of graphite-like materials. It is assumed that there is a threshold in the number of radiation displacements created in the surface layer, leading to the observed qualitative difference in ion-induced morphology at low and high energies. The evaluations of the displacement profiles for the case of irradiation with hydrogen ions show several-fold fewer displacements than for other ions, which correlates with the observed differences in whiskering by selected ions and whisker growth factors observed in the experiment performed.

**Keywords:** carbon fiber, irradiation with hydrogen ions, inert gases, nitrogen, magnetron sputtering, surface morphology, whiskers, corrugations.