•ФИЗИКА•

УДК 544.556.1:546.26:620.3

# ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И ПОЛИАКРИЛАМИДА, ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ИХ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ

### А.С. Руденков, М.А. Ярмоленко

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

# FORMATION OF STRUCTURED COATINGS BASED ON CARBON AND POLYACRYLAMIDE, INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON THEIR PHASE COMPOSITION AND MORPHOLOGY

## A.S. Rudenkov, M.A. Yarmolenko

F. Scorina Gomel State University

Рассмотрены морфологические особенности двухслойных покрытий на основе полиакриламида и углерода, сформированных в едином технологическом цикле электронно-лучевым и катодно-импульсным методами соответсвенно. Установлено влияние термообработки на воздухе на морфологию, фазовый состав и структурные превращения в таких двухслойных системах. Показано, что термообработка слоя полиакриламида на воздухе (300° С, 60 минут) приводит к полному исчезновению нитрильных групп, что может являться следствием процессов циклизации.

Ключевые слова: полиакриламид, углеродные покрытия, морфология, фазовый состав.

The morphological features of two-layer coatings based on polyacrylamide and carbon, formed in a single technological cycle by electron beam and cathode-pulse methods, respectively, are considered. The effect of heat treatment in air on the morphology, phase composition, and structural transformations in such two-layer systems is established. It was shown that heat treatment of a polyacrylamide layer in air (300° C, 60 minutes) leads to the complete disappearance of nitrile groups, which may be a consequence of cyclization.

Keywords: polyacrylamide, carbon coatings, morphology, phase composition.

#### Введение

Наноразмерные углеродные покрытия являются метастабильной формой аморфного (a-C) или гидрогенизированного аморфного углерода (a-C:H). Такие покрытия можно представить как трехмерную сетку ковалентно связанных атомов углерода с различным типом гибридизации, расположенных случайным образом [1]. Структура и фазовый состав углеродных покрытий (содержание водорода, гибридизация, доля С – H, С – С связей) зависят от выбора методов и технологических параметров формирования и определяют их механические, тепло- и электрофизические свойства [1], [2].

Основными недостатками углеродных покрытий являются высокий уровень внутренних напряжений и низкая термостойкость (< 350° C) [3]. Высокий уровень внутренних напряжений ограничивает толщину покрытий (не более 1 мкм), препятствует нанесению их на полимерные подложки, механические характеристики (модуль Юнга, коэффициент Пуассона и др.) которых заметно отличаются от аналогичных характеристик углеродных слоев. Это ограничивает область практического использования углеродных покрытий, в частности в области модифицирования изделий медицинского назначения на основе высокомолекулярных соединений.

© Руденков А.С., Ярмоленко М.А., 2020

Внутренние напряжения можно снизить легированием или формированием многослойных структур, состоящих из чередующихся мягких и твердых слоев [4]. В качестве углеродного слоя перспективно использование гидрогенизированных углеродных покрытий, характеризующихся более низкой температурой диффузии водорода и способностью к трансформации в нанокристаллический графит при отжиге на воздухе при температуре 300° С [5]. В качестве подслоя, обеспечивающего взаимодействие подложки с углеродным слоем, впервые предложено использовать покрытие на основе полиакриламида (ПАА). Органическое покрытие осаждали в результате воздействия потока низкоэнергетических электронов на порошок полиакриламида. Предварительные исследования показали схожесть молекулярной структуры осаждаемого слоя с молекулярной структурой полиакрилонитрила (ПАН). Это позволило предположить возможность возникновения циклических углеродных структур при термообработке нанесенного покрытия [6]. Возникновение циклических углеродных структур способно приводить к повышению адгезионного взаимодействия между углеродным и органическим слоями, а также между органическим слоем и эластичной подложкой. Следует отметить, что структурирование органического покрытия при термообработке может сопровождаться растрескиванием верхнего углеродного слоя. Известно, что вследствие специфических механизмов деформации наноструктурные материалы обладают одновременно высокими прочностью и пластичностью и, благодаря этому, могут соединять края зарождающихся трещин, тем самым повышая прочность системы [7]. При этом в настоящее время отсутствует информация о методах формирования, морфологических особенностях и свойствах гибридных систем, представляющих собой чередующиеся полимерные и наноструктурированные углеродные слои, что связано со сложностью интеграции различных методик синтеза в едином технологическом цикле.

Целью работы является определение влияния подслоя на основе полиакриаламида, формируемого методом электронно-лучевого диспергирования, на морфологию и фазовый состав углеродных покрытий, осаждаемых из плазмы импульсного катодно-дугового разряда.

### 1 Методика эксперимента

Полимерные слои осаждали из газовой фазы, генерируемой методом электронно-лучевого диспергирования полиакриаламида потоком электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см<sup>2</sup> при давлении остаточных газов в вакуумной камере  $\approx 4 \cdot 10^{-3}$  Па. Затем в едином технологическом цикле наносились углеродные слои (УП) при напряжении разряда 250–300 В в течение 2500 импульсов с частотой следования 5 Гц.

Для проведения анализа процессов фазовых трансформаций отдельные углеродные и полимерные слои, а также бислойные системы на их основе (ПАА / УП), подвергались термообработке на воздухе при температуре 300° С в течение 1 часа.

Морфологические особенности осаждаемых слоев были изучены средствами атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи прибора Solver Pro (NT-MDT, Россия). По способу фиксации силового взаимодействия зонда и образца исследования проводились по полуконтактной методике. Поле сканирования – 4×4 мкм.

Анализ фазового состава углеродных покрытий и слоев на основе ПАА осуществлялся средствами спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью спектрометра Senterra с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, мощностью 5 мВт. Молекулярная структура ПАА определялась методом ИК-спектроскопии.

Ширина запрещенной зоны рассчитывалась на основании данных УФ-ВИД спектроскопии по методу Таунца [8].

#### 2 Результаты и их обсуждение

На рисунке 2.1 представлены изображения поверхности покрытий, полученные при помощи оптического микроскопа с 400-кратным увеличением (поле 340×250 мкм). Термообработка покрытий ПАА приводит к структурированию их поверхности (рисунок 1, б), что вызвано, по всей видимости, процессами циклизации с участием нитрильных групп. Установлено, что для углеродных слоев, нанесенных на ПАА, также характерно образование системы связанных между собой поверхностных локальных образований (рисунок 2.1, в, г), в том числе и для образцов не подвергнутых термообработке. Такие морфологические изменения могут быть вызваны существенным различием механических и теплофизических свойств слоев, образующих рассматриваемую систему: более мягкий слой ПАА деформируется при нагреве на стадии нанесения углеродного слоя и под действием возникающих в нем внутренних напряжений. Структурированные области имеют микрометровый размер.

Результаты АСМ показывают (рисунок 2.2), что данные морфологические особенности сохраняются и на более низкоразмерном уровне (таблица 2.1). Большая субшероховатость бислойных систем ПАА / УП обусловлена морфологическими особенностями промежуточного слоя ПАА. Основными изменениями морфологии, вызванными термообработкой, как углеродных слоев так и систем ПАА / УП, являются увеличение числа отдельных структурных образований (далее зерен) и уменьшение их размера (таблица 2.1), что объясняется следствием фазовой трансформации  $sp^3 \rightarrow sp^2$ . Увеличение размера зерен ПАА при термообработке объясняется слиянием кластеров графита, образующихся в результате карбонизации полимера.

Общей тенденцией для всех рассматриваемых образцов является возрастание средней высоты в результате термообработки на воздухе при температуре 300° С, что обусловлено окислительными процессами и последующей частичной деструкцией покрытия.

Покрытие	Средняя высота, нм	Ra, нм	Rms, нм	Плотность	Средний диаметр			
				зерен, шт.	зерен, нм			
ПАА	46,6 / 78,5	10,2 / 14,3	12,8 / 18,5	241 / 102	100 / 172			
УП	5,3 / 6,7	0,3 / 0,3	0,7 / 0,9	22 / 34	56 / 53			
ПАА / УП	108,5 / 117,0	20,9 / 26,0	26,2 / 35,4	42 / 121	309 / 159			
*до / после термообработки								

Таблица 2.1 – Статистическая обработка результатов АСМ

Формирование структурированных покрытий на основе углерода и полиакриламида, влияние термообработки на их фазовый ...



Рисунок 1 – Оптическая микроскопия поверхности: *a*) – ПАА, *б*) – ПАА после термообработки, *в*) – ПАА / УП, *г*) – ПАА / УП после термообработки



a) - ПАА; b) - ПАА после термообработки; <math>b) - ПАА / УП; c) - ПАА / УП после термообработки

Карбонизация покрытия на основе ПАА в результате термообработки косвенно подтверждается данными УФ-ВИД спектроскопии. Показано, что ширина запрещенной зоны для покрытия на основе ПАА составляет 3,3 эВ (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Зависимость (D hv)<sup>2</sup> от энергии кванта падающего излучения

В то же время после термообработки ширину запрещенной зоны покрытий ПАА определить не удалось, что может объясняться увеличением содержания sp<sup>2</sup>-кластеров и улучшением проводящих свойств покрытия.

Анализ ИК-спектров порошка ПАА показывает, что полосы поглощения с максимумами при 1660 и 1560 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре (ПАА) соответствуют карбонильному поглощению амидных групп [8] (полосы «амид І» и «амид ІІ») (рисунок 2.4). Поглощение в области волновых чисел 3600-3000 см<sup>-1</sup> может быть обусловлено валентными колебаниями ОН- и NH-групп. В ИКспектре ПАА поглощение в области волновых чисел 3000-2800 см<sup>-1</sup> является следствием валентных колебаний С-Н связей [8]. При этом наибольшие значения оптических плотностей характерны для полос поглощения, располагающихся в области 1200-800 см<sup>-1</sup> ИК-спектра. В отмеченной области проявляются колебания простых и сложных эфирных связей (С – О – С) [9]. Наличие эфирных связей в молекулярной структуре полимера указывает на его сшитую структуру. Такая структура обуславливает высокие гелеобразующие свойства полимера.



В ИК-спектре покрытия, в отличие от ИКспектра исходного полимера ПАА, присутствует полоса поглощения при 2236 см<sup>-1</sup>, обусловленная валентными колебаниями нитрильных групп  $(C \equiv N)$  [8]. Значение оптической плотности отмеченной полосы поглощения является максимальным в ИК-спектре покрытия на основе ПАА. ИК-спектр покрытия характеризуется присутствием интенсивного поглощения при 1430 см<sup>-1</sup>. В ИК-спектре исходного полимера полоса поглощения при 1430 см<sup>-1</sup> присутствует, но является слабовыраженной. Принимая во внимание наличие в ИК-спектре покрытия поглощения в области 1600-1500 см<sup>-1</sup>, полосу при 1430 см<sup>-1</sup> можно связать с присутствием в структуре покрытия ионизированных карбоксильных групп [9]. В ИК-спектре покрытия полосы поглощения эфирных групп не являются наиболее выраженными. Их значения оптических плотностей могут заметно уступать значениям оптической плотности большинства полос поглощения, образующих ИК-спектр покрытия. Таким образом, воздействие потока низкоэнергетических электронов на ПАА инициирует ряд химически сложных превращений. В частности, происходит разрушение амидной группы с возникновением нитрильной. Появляются карбоксильные группы, что является следствием отщепления от молекулы ПАА аминогруппы. Частичному разрушению подвергаются и эфирные связи.

Термообработка покрытия на воздухе (300° С, 60 минут) приводит к полному исчезновению нитрильных групп. Подобное изменение может являться следствием процессов циклизации. В этом случае должны образовываться С = N связи. В ИК-спектре валентные колебания С = N связей проявляются в области поглощения амидных и карбоксильных групп (1660–1590 см<sup>-1</sup>). Это существенно затрудняет их идентификацию. Термообработка дополнительно сопровождается окислением покрытия. На это указывает рост значения оптической плотности полосы при 1130 см<sup>-1</sup> [8].

Из-за малой информативности ИК-спектров углеродных покрытий анализ фазового состава углеродных слоев и бислойных покрытий ПАА / УП до и после термообработки осуществлялся средствами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) (таблица 2.2). КР-спектры углеродных покрытий содержат характерный пик в интервале 1000–1800 см<sup>-1</sup> [10]. Общепринятым является разложение такого пика на два (D-пик между 1300–1500 см<sup>-1</sup> и G-пик около 1580 см<sup>-1</sup>) посредством функции Гаусса, что позволяет провести детальный анализ фазового состава углеродных покрытий [11].

Анализ КР спектров, с одной стороны, подтверждает данные атомно-силовой микроскопии: рост соотношения  $I_D / I_G$  свидетельствует об уменьшении размеров sp<sup>2</sup>-кластеров, а уменьшение ширины G-пика – об увеличении степени их упорядоченности [11]. С другой стороны,

Проблемы физики, математики и техники, № 2 (43), 2020

таолица 2.2 – Апализ результатов КГ спектроскопии									
Образец	D-пик		G-пи	т / т					
	Положение, см <sup>-1</sup>	Ширина, см <sup>-1</sup>	Положение, см <sup>-1</sup> Ширина, см <sup>-1</sup>		$I_D / I_G$				
УП	1444 / 1379	189 / 161	1573 / 1565	211 / 180	0,25 / 0,31				
ПАА / УП	1413 / 1404	165 / 186	1546 / 1576	149 / 100	0,51 / 0,64				

Таблица 2.2 – Анализ результатов КР спектроскопии

согласно результатам ACM размер sp<sup>2</sup>-кластеров однослойных углеродных покрытий меньше, чем у системы ПАА / УП, а соотношение  $I_D / I_G$  ниже. Такое противоречие объясняется деформацией углеродных слоев, расположенных на ПАА, поскольку, согласно [12], рост  $I_D / I_G$  может указывать на наличие дефектов и напряженно-деформированных состояний.

#### Выводы

Воздействие потока низкоэнергетических электронов на полиакриаламид инициирует ряд химически сложных превращений. В частности, происходит разрушение амидной группы с возникновением нитрильной. Показано, что термообработка слоя полиакриламида на воздухе (300° С, 60 минут) приводит к полному исчезновению нитрильных групп, что может являться следствием процессов циклизации. Нанесение подслоя полиакриламида является эффективным технологическим приемом формирования микроструктурированных углеродных покрытий с развитой морфологией. Структурирование углеродных покрытий вызвано существенным различием механических свойств слоев, образующих рассматриваемую систему: более мягкий слой полиакриамида деформируется вследствие нагрева на стадии осаждения углеродного покрытия и под действием возникающих в нем внутренних напряжений. Наличие напряженно-деформированных областей подтверждается результатами КР-спектроскопии. Показано, что термообработка системы ПАА / УП приводит к уменьшению размеров sp<sup>2</sup>-кластеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Donnet*, *C*. Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications / C. Donnet, A. Erdemir. – Springer Science & Business Media, 2007. – 680 p.

2. Mechanical properties and thermomechanical stability of diamond-like carbon films synthesized by pulsed vacuum arc plasma deposition / Y.X. Leng [et al.] // Suraface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 173. – P. 67–73.

3. *Donnet*, *C*. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review / C. Donnet // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 100–101. – P. 180–186.

4. Effect of vacuum arc deposition parameters on the properties of amorphous carbon thin films / S. Anders [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1994. – Vol. 68–69. – P. 388–393.

5. *The thermal stability of diamond-like carbon /* D.R. Tallant [et al.] // Daimond and Related Materials. – 1995. – Vol. 4. – P. 191 – 199.

6. Effect of amorphous carbon on the tensile behavior of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers / F. Yang [et al.] // J. Mater. Sci. – 2019. – Vol. 54. – P. 8800–8813.

7. Витязь, П.А. Наноматериаловедение: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по техническим специальностям / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис. – Минск: Вышэйшая школа, 2015. – 511 с.

8. Chemical composition, morphology and optical properties of zincsulfide coatings deposited by low-energy electron beam evaporation / A.V. Rogachev [et al.] // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 303. – P. 23–29.

9. *Беллами, Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Мир, 1963. – 592 с.

10. *Shirakawa*, *H*. Infrared Spectra of Poly (acetylene) / H. Shirakawa, S. Ikeda // Polymer Journal. – 1971. – Vol. 2, № 2. – P. 231–244.

11. Long-term stability of hydrogenated DLC coatings: Effects of aging on the structural, chemical and mechanical properties / M. Cloutier [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2014. – Vol. 48. – P. 65–72.

12. *Ferrari*, *A.C.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61. – P. 4095–4107.

13. *Haque*, *A*. Synthesis of diamond nanostructures from carbon nanotube and formation of diamond-CNT hybrid structures / A. Haque // Carbon. – 2019. – Vol. 150. – P. 388–395.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 2.64 «Физико-химические основы осаждения и механические свойства углеродных покрытий, содержащих планарные наноструктурные функциональные слои».

Поступила в редакцию 16.03.2020.