

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.С. Руденков, М.А. Ярмоленко, А.Н. Купо

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

INFLUENCE OF ION-PLASMA NITROGEN ON THE STRUCTURE OF COMPOSITE COATINGS BASED ON CELLULOSE AND CARBON NANOTUBES

A.S. Rudenkov, M.A. Yarmolenko, A.N. Kupo

F. Scorina Gomel State University

Рассмотрены особенности структуры покрытий, формируемых методом электронно-лучевого диспергирования механической смеси на основе целлюлозы и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Установлено влияние низкоэнергетического ионно-плазменного азотирования и содержания нанотрубок в исходной мишени на морфологические особенности композиционных покрытий на основе целлюлозы. Средствами спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что ионно-плазменная обработка приводит к частичному восстановлению структуры МУНТ, релаксации дефектов внутренних и внешних стенок, изменению степени кристалличности системы в целом.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, целлюлоза, морфология, спектры.

The features of the structure of coatings formed by the method of electron-beam dispersion of a mechanical mixture based on cellulose and multilayer carbon nanotubes (MWCNTs) are considered. The effect of low-energy ion-plasma nitriding and the content of nanotubes in the initial target on the morphological features of cellulose-based composite coatings have been established. It has been shown by means of Raman spectroscopy that ion-plasma treatment can lead to partial restoration of the structure of MWCNTs, relaxation of defects in the inner and outer walls, and a change in the degree of crystallinity of the system as a whole.

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

Введение

Композиционные покрытия на основе углерода, армированные углеродными наноструктурами, характеризуются высокими эксплуатационными свойствами [1]–[3]. В настоящее время они рассматриваются как наиболее перспективные материалы для работы в условиях ударных динамических воздействий [2], [3]. Использование методов ионно-плазменных технологий значительно расширяет возможности по регулированию фазового состава, структуры, распределению ингредиентов по толщине слоя, что определяет их высокую перспективность при решении различных технических задач. Армирование покрытий наноструктурами позволит увеличить модуль упругости (снизить хрупкость), повысить износостойкость, адгезионную прочность и расширить температурный диапазон применения [2]. При этом повышение физико-химических, механических свойств таких материалов в значительной степени зависит от условий и режимов осаждения, степени активационной обработки ингредиентов, как на стадии формирования, так и нанесенного покрытия. В связи с этим практический интерес представляет изучение возможности эффективного использования различных физических методов модифицирования таких

композиционных материалов, в частности, применения ионно-плазменной обработки, которая активно применяется для модифицирования поверхности многослойных нанотрубок (МУНТ) [4]–[8]. В [4] показано, что модифицирование поверхности МУНТ пучком ионов аргона с энергией до 5 кэВ приводит к изменению кристаллической структуры углерода, аморфизации стенок МУНТ, изменению соотношения атомов углерода с различной гибридизацией, окислению МУНТ, на что указывает наличие кислородсодержащих групп различного состава. В [5] приведены сведения, указывающие на то, что насыщенные углерод-кислородные группы, расположенные на поверхности МУНТ, могут выступать в качестве активных центров ковалентного взаимодействия с металлами и их оксидами.

Целью работы является определение влияния ионно-плазменного азотирования на морфологию, структуру и фазовый состав композиционных покрытий, формируемых методом электронно-лучевого диспергирования механической смеси на основе целлюлозы и МУНТ.

1 Методика эксперимента

Покрытия на основе целлюлозы и МУНТ осаждались на кремниевую подложку при помощи

электронно-лучевого испарения. Плотность потока электронов равнялась $10 \div 30 \text{ А/см}^2$, энергия которых не превышала 1,5 кэВ. Осаждение покрытий осуществлялось при давлении остаточных газов порядка $5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$. Мишень, диспергируемая потоком электронов, представляла собой смесь целлюлозы и МУНТ с весовым соотношением компонент 100:1 и 200:1. Размеры МУНТ – диаметр 40–60 нм, длина менее 2 мкм. Ионно-плазменная обработка осуществлялась при помощи ионного источника «АИДА» (рабочий газ – азот, $P = 10^{-2} \text{ Па}$, ток – 2 А, ускоряющее напряжение – 450 В, ток соленоида – 0,8 А, энергия ионов не более 0,3 кэВ). Обработка осуществлялась в течение 5 и 10 минут.

Для изучения структуры и свойств покрытий, содержащих МУНТ, были использованы следующие методы: растровая электронная микроскопия (РЭМ); атомно-силовая микроскопия (АСМ); спектроскопия комбинационного рассеяния или КР спектроскопия.

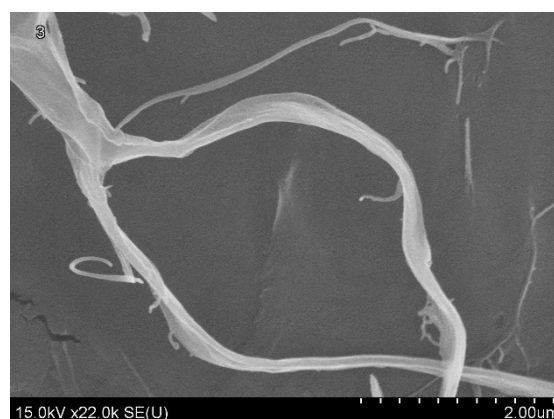
Исследования структуры покрытий осуществлялось при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Zeiss Libra 200FE, оснащенного высокоэффективным автоэмиссионным эмиттером и энергетическим ОМЕГА-фильтром для выполнения прецизионных измерений с высоким разрешением кристаллической решетки и химического состава наноразмерных объектов. Основные характеристики микроскопа: ускоряющее напряжение – 200 кВ, 80 кВ, 120 кВ, увеличение $8x - 1\,000\,000x$.

Изучение морфологии покрытий проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режимах измерения топографии и фазового контраста с помощью прибора Solver Pro производства NT-MDT (Москва, Россия) в полуконтактном режиме, позволяющем с высокой достоверностью исследовать морфологические и относительные механические характеристики поверхностей различных покрытий. Анализ данных осуществлялся специализированной программой Gwyddion.

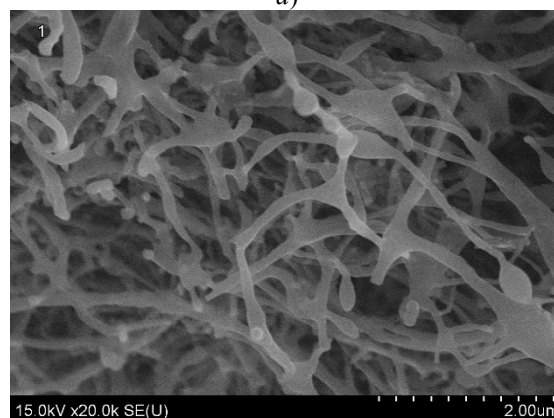
Определение изменений фазового состава углеродных покрытий, содержащих планарные наноструктурные функциональные слои, осуществлялось посредством анализа спектров комбинационного рассеяния, полученных на спектрометре Senterra с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, мощностью 0,2–10 мВт.

2 Результаты и их обсуждение

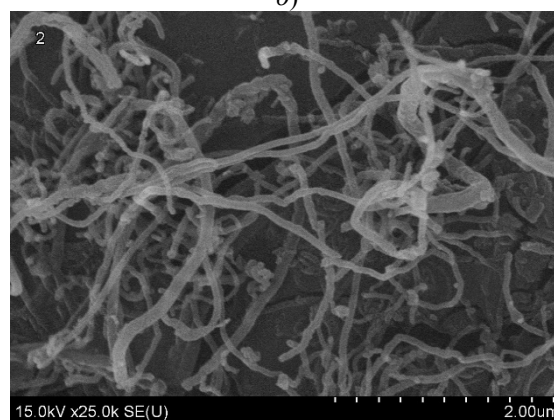
Средствами РЭМ установлено, что покрытия, осажденные методом электронно-лучевого диспергирования целлюлозы, содержат помимо сплошного слоя микро-, и наноразмерные волокна (рисунок 2.1, а). Их образование наиболее вероятно происходит в зоне диспергирования и затем они переносятся на поверхность подложки под действием сил электрического поля.



а)



б)



в)

Рисунок 2.1 – РЭМ изображения покрытий на основе целлюлозы (а), целлюлозы и МУНТ (100:1) (б), целлюлозы и МУНТ (200:1) (в)

При диспергировании смеси целлюлозы и МУНТ, сформированное покрытие представляет собой аморфную матрицу, армированную МУНТ и волокнами целлюлозы. При этом нанотрубки, в зависимости от размеров волокон целлюлозы, могут переплетаться с ними. Также необходимо отметить, что аморфные области целлюлозы могут выступать в качестве связующего элемента между нанотрубками, а также между нанотрубками и волокнами целлюлозы (рисунок 2.1, б, в).

Морфология покрытий до и после ионной обработки (рисунки 2.2 и 2.3) изучалась средствами

атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме (поле сканирования 4×4 мкм).

Углеродные нанотрубки и волокна целлюлозы имеют малые размеры, неупорядоченно

расположены в объеме и на поверхности покрытия, поэтому средствами АСМ детектировать их в аморфной матрице достаточно сложно.

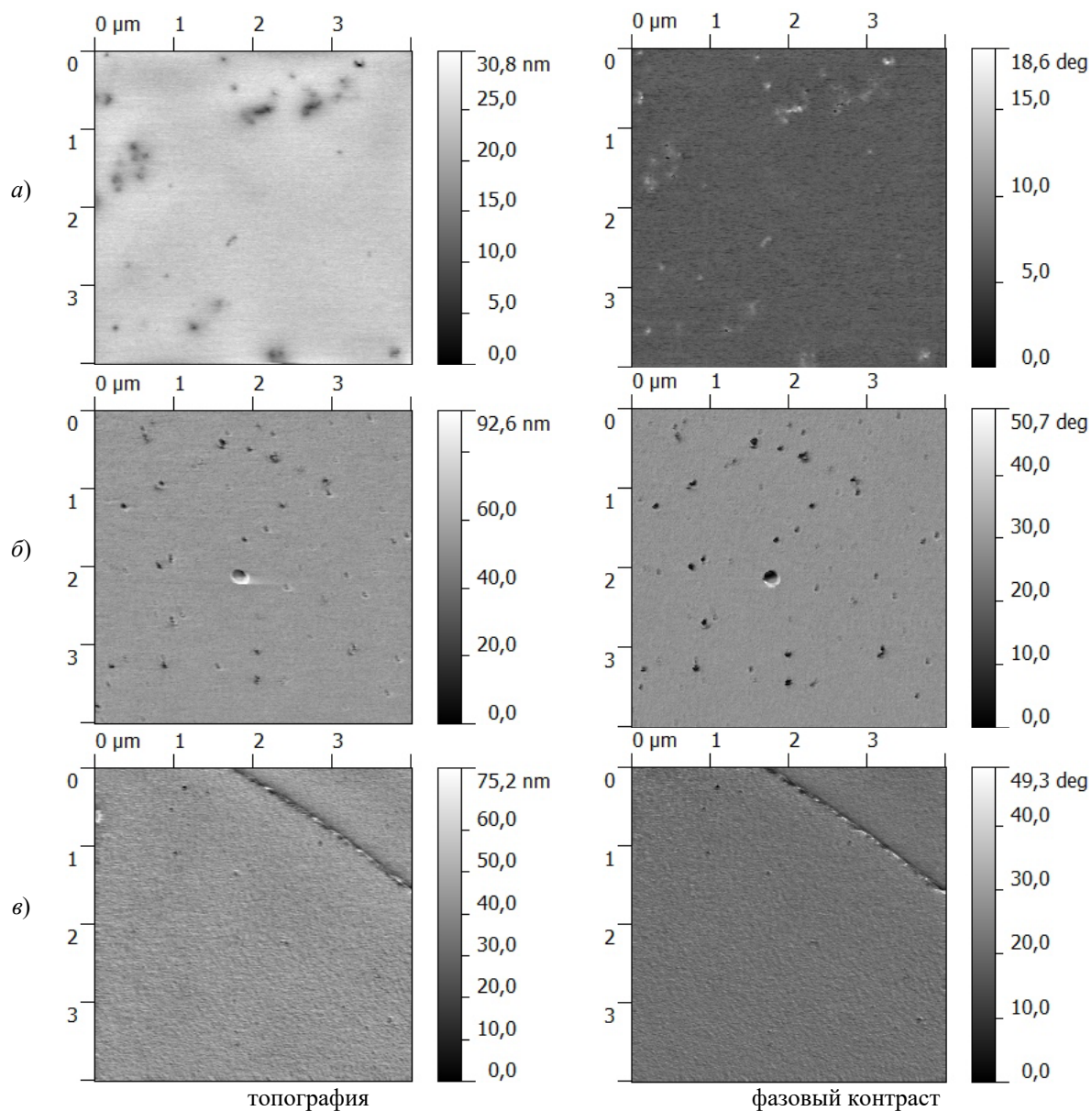


Рисунок 2.2 – АСМ изображения размером 4×4 мкм покрытий ионно-плазменного азотирования (5 минут): а) целлюлоза, б) целлюлоза + МУНТ(100:1); в) целлюлоза + МУНТ(200:1)

Таблица 2.1 – Статистическая обработка результатов АСМ

Покрытие	Длительность ионно-плазменной обработки, мин	Средняя высота, нм	Ra, нм	Rms, нм
Целлюлоза	–	2,9	0,4	0,6
	5	23,0	1,0	1,6
	10	61,3	3,2	5,0
Целлюлоза+МУНТ (100:1)	–	7,7	1,6	2,0
	5	53,6	2,9	4,3
	10	37,9	2,1	2,9
Целлюлоза+МУНТ (200:1)	–	15,3	2,0	3,2
	5	43,3	3,4	4,5
	10	19,5	2,4	3,1

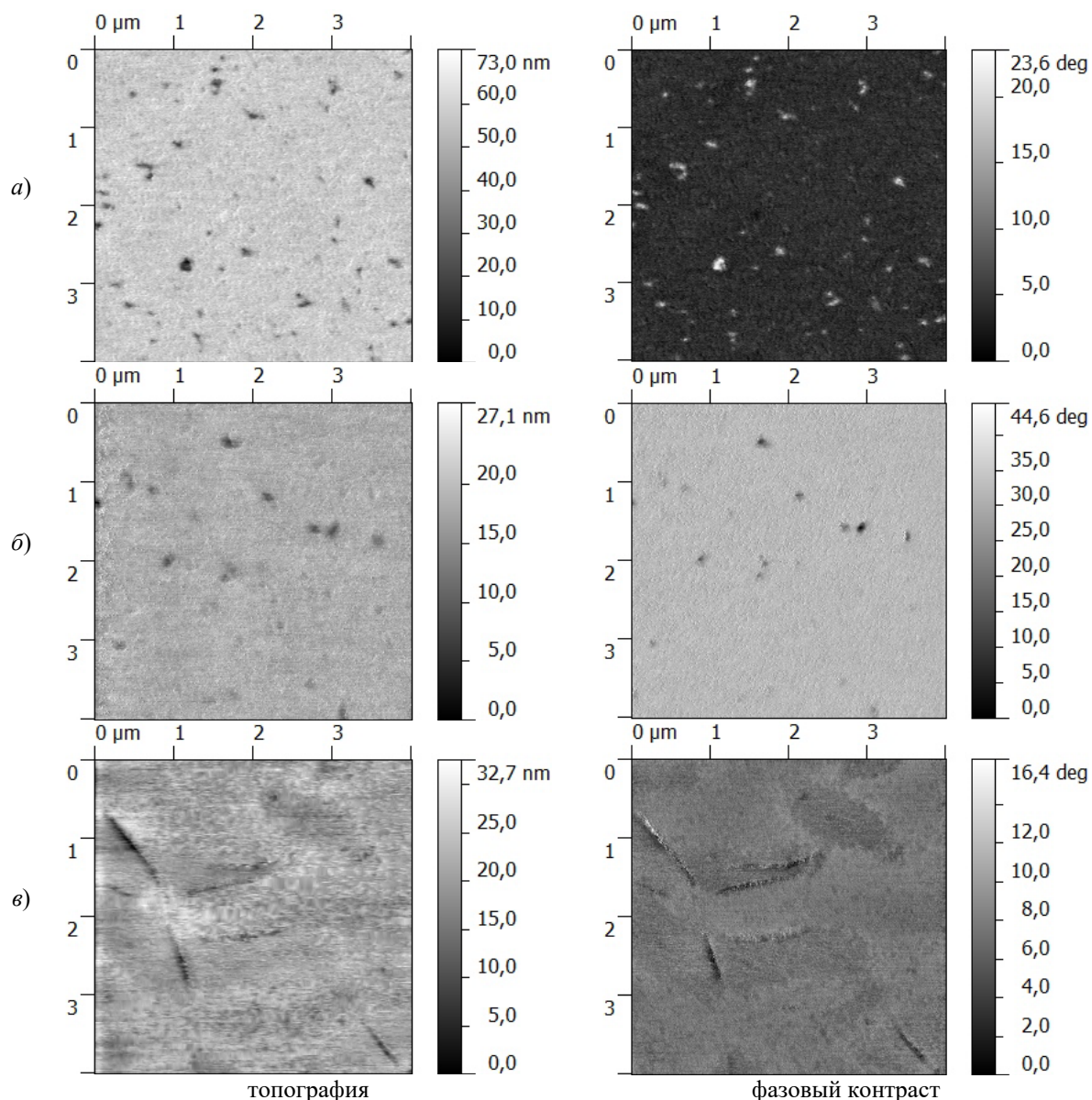


Рисунок 2.3 – АСМ изображения размером 4×4 мкм покрытий после ионно-плазменного азотирования (10 минут): а) целлюлоза, б) целлюлоза + МУНТ(100:1); в) целлюлоза + МУНТ(200:1)

Вместе с тем можно отметить, что увеличение длительности ионно-плазменной обработки покрытий заметно изменяет топографию поверхностного слоя, приводит к увеличению их шероховатости (рисунок 2.4) и средней высоты отдельных структурных образований (таблица 2.1). При этом если шероховатость однокомпонентного покрытия целлюлозы изменяется линейно с ростом длительности обработки, то изменение размера морфологических образований композиционного слоя является немонотонным.

Монотонный рост шероховатости однокомпонентных покрытий на основе целлюлозы может быть обусловлен процессами термодеструкции и различной скоростью травления кристаллической и аморфной фазы.

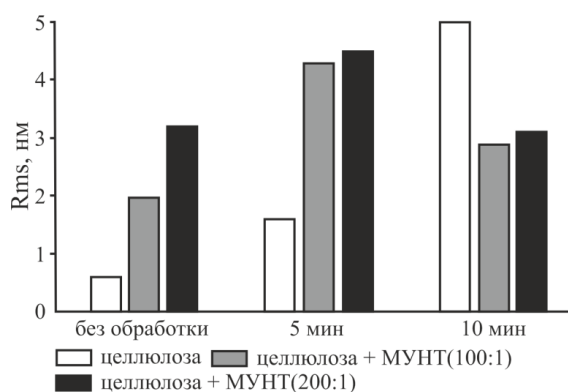


Рисунок 2.4 – Влияние длительности ионно-плазменного азотирования на морфологию покрытий на основе целлюлозы, целлюлозы и МУНТ

Таблица 2.2 – Анализ КР спектров покрытий на основе целлюлозы и МУНТ

Покрытие	Длительность ионно-плазменной обработки, мин	D-пик		G-пик		I_D / I_G
		Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	
Целлюлоза	-	1390	222	1588	120	0,51
	5	1432	184	1645	267	0,49
	10	1440	179	1649	286	0,43
Целлюлоза +МУНТ (100:1)	-	1396	208	1590	124	0,49
	5	1479	220	1660	252	0,66
	10	1446	216	1656	274	0,57
Целлюлоза +МУНТ (200:1)	-	1366	113	1580	109	0,66
	5	1433	152	1652	176	0,71
	10	1443	236	1693	304	0,61

Субшероховатость композиционных покрытий на основе целлюлозы и МУНТ после ионно-плазменного азотирования в общем случае возрастает. Однако, субшероховатость при обработке в течении 10 минут ниже, чем при обработке в течении 5 минут. Данный факт может быть обусловлен более существенным нагревом покрытия вследствие большей длительности ионной бомбардировки. Такой нагрев, согласно [7], [8], может приводить к частичному восстановлению структуры МУНТ, релаксации дефектов внутренних и внешних стенок, изменению степени кристалличности системы в целом, что подтверждается результатами спектроскопии комбинационного рассеяния (таблица 2.2).

Известно, что G-пик (1575 см⁻¹) соответствует колебаниям E_{2g} графитовой решетки кристаллической фазы, а значение D-пик (1355 см⁻¹) обусловлено A_g модой, соответствующей радиальным колебаниям шестиатомных колец [9], [10]. Появление D-пика при анализе КР спектров углеродных наноструктур вызвано наличием дефектов и ярко выраженных границ нанокристаллических кластеров [11].

В случае покрытий на основе углерода соотношение интенсивностей D- и G-пигов обратно пропорционально размерам кластеров нанокристаллического углерода [12]. В случае анализа спектров наноструктур (нанотрубок, нановолокон) изменение соотношения D- и G-пигов обусловлено высоким содержанием дефектов и большим числом межфазных границ [11]. Поэтому в случае наноструктурированных объектов значение отношения интенсивностей I_G и I_D обычно используется для определения степени дефектности структур [13].

В связи с вышеизложенным, уменьшение отношения I_D / I_G (рисунок 2.5) после ионно-плазменной обработки в случае однокомпонентного покрытия на основе целлюлозы вызвано увеличением размеров кластеров нанокристаллического углерода, что подтверждается данными атомно-силовой микроскопии. Смещение

D-пика в сторону больших волновых чисел вызвано возрастанием степени разупорядоченности структуры, что подтверждается увеличением ширины G-пика, свидетельствующим об увеличении степени разупорядоченности sp^2 -кластеров.

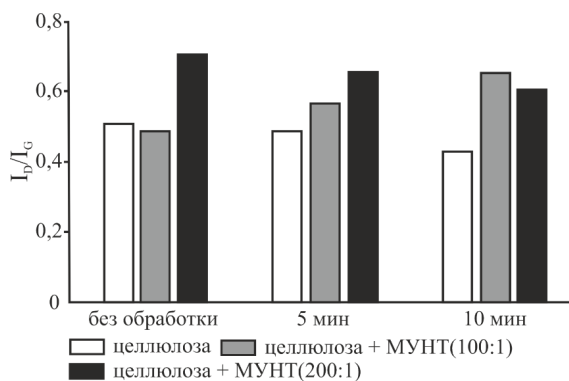


Рисунок 2.5 – Влияние ионно-плазменного азотирования на соотношение интенсивностей D- и G- пигов КР спектров покрытий на основе целлюлозы и МУНТ

Изменение соотношения I_D / I_G после ионно-плазменного азотирования в случае покрытий армированных углеродными нанотрубками не может являться следствием изменения лишь геометрических размеров кластеров нанокристаллического углерода. Такое изменение обусловлено, в первую очередь, нарушением дальнего порядка и наличием неупорядоченных областей (рост ширины G-пика). Помимо этого, ионно-плазменная обработка приводит к вытравлению аморфных областей и фазовым переходам $sp^2 \rightarrow sp^3$ углеродной матрицы и изменению структуры стенок нанотрубок.

Увеличение длительности обработки приводит к более существенному нагреву армированного покрытия и к релаксации дефектов внутренних и внешних стенок, что определяет нелинейное изменение соотношения I_D / I_G .

Выводы

Показано, что ионно-плазменное азотирование композиционных покрытий на основе

целлюлозы и МУНТ в общем случае приводит к увеличению субшероховатости. С ростом длительности обработки субшероховатость однокомпонентного покрытия целлюлозы изменяется линейно, изменение же размера морфологических образований композиционного слоя является немонотонным, что может быть связано с изменением теплового режима обработки.

Установлено, что изменение соотношения I_D / I_G КР спектров армированных углеродными нанотрубками покрытий в результате ионно-плазменного азотирования обусловлено, в первую очередь, нарушением дальнего порядка и наличием неупорядоченных областей (рост ширины G-пика). Помимо этого, ионно-плазменное азотирование приводит к вытравлению аморфных областей и фазовым переходам $sp^2 \rightarrow sp^3$ углеродной матрицы и изменению структуры стенок нанотрубок. Увеличение длительности обработки приводит к более существенному нагреву армированного покрытия, что вызывает релаксацию дефектов внутренних и внешних стенок МУНТ и подтверждается нелинейной зависимостью отношения I_D / I_G от времени обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры: Новые материалы XXI века / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
2. Колокольцев, С.Н. Углеродные материалы: свойства, технологии, применения / С.Н. Колокольцев. – Долгопрудный: Интеллект, 2012. – 296 с.
3. Витязь, П.А. Наноматериаловедение: учеб. пособие для студентов вузов / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис. – Минск: Вышэйшая школа, 2015. – 511 с.
4. Модифицирование углеродных нанотрубок ионным пучком аргона / К.Е. Ивлев, С.Н. Несов, П.М. Корусенко, С.Н. Порозвнюк, В.В. Болотов // Динамика систем, механизмов и машин. – 2018. – Т. 6. – С. 186–190.
5. Несов, С.Н. Применение ионно-лучевой обработки для предварительной активации поверхности многостенных углеродных нанотрубок при формировании композитов с оксидом

олова методом химического газофазного осаждения / С.Н. Несов // Омский научный вестник. – 2018. – № 3. – С. 102–104.

6. *The decoration of multi-walled carbon nanotubes with nickel oxide nanoparticles using chemical method* / S. Sahebian, S.M. Zebarjad, J. Vahdati Khaki, A. Lazzeri // International Nano Letters. – 2016. – Vol. 6. – P. 183–190.

7. *Ионная функционализация углеродной матрицы при получении композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксидов металлов* / К.Е. Ивлев [и др.] // Динамика систем, механизмов и машин. – 2019. – Т. 7, № 1. – С. 195–201.

8. *Модифицирование структуры многостенных углеродных нанотрубок с использованием непрерывного и импульсного ионных пучков* / П.М. Корусенко [и др.] // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – P. 2437–2444.

9. *Density, sp^3 fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy* / A.C. Ferrari [et al.] // Physical Review B. – 2000. – Vol. 62. – P. 11089–11103.

10. *Hybrid carbon-TiO₂ spheres: investigation of structure, morphology and spectroscopic studies* / E. Kusiak-Nejman [et al.] // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 469. – P. 684–690.

11. *Комбинационное рассеяние света в нанопористом углероде, получаемом из карбида кремния и титана* / А.М. Данишевский [и др.] // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – С. 132–149.

12. *Tuinstra, F. Raman spectrum of graphite* / F. Tuinstra, J.L. Koenig // Journal of Chemical Physics. – 1970. – Vol. 53. – P. 1126–1130.

13. *Formation of carbon nanotubes catalyzed by rare earth oxides* / J.I. Song [et al.] // New Carbon Materials. – 2013. – Vol. 28. – P. 191–198.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках договора №Т20М-002 «Структура и свойства углеродных покрытий, армированных углеродными нанотрубками».

Поступила в редакцию 23.10.2020.