

УДК 544.556.1:546.26:620.3

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, АРМИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

А.С. Руденков, Д.Г. Пилипцов, М.А. Ярмоленко, А.С. Побияха

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

INFLUENCE OF FORMATION MODES ON MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF CARBON COATINGS REINFORCED WITH MULTILAYER CARBON NANOTUBES

A.S. Rudenkov, D.G. Piliptsov, M.A. Yarmolenko, A.S. Pobiyaha

Francisk Skorina Gomel State University

Рассмотрены морфологические особенности и фазовый состав углеродных покрытий, армированных углеродными нанотрубками и сформированных с различной частотой следования импульсов катодно-дугового источника углеродной плазмы. Показано, что армированные углеродные покрытия характеризуются большей субшероховатостью и перепадами рельефа (до 500 нм) по сравнению с неармированными нанотрубками покрытиями, что обусловлено присутствием агломератов МУНТ и их случайным распределением по поверхности. Установлено, что агломераты МУНТ вносят существенный вклад в формирование итогового КР-спектра, что, по всей видимости, обусловлено увеличением числа дефектов и аморфизацией стенок МУНТ в результате воздействия потока углеродной плазмы.

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

The morphological features and phase composition of carbon coatings reinforced with carbon nanotubes and formed with different pulse repetition rates of a cathode-arc carbon plasma source are considered. It is shown that reinforced carbon coatings are characterized by greater sub-roughness and relief differences (up to 500 nm) as compared to coatings unreinforced with nanotubes, which is due to the presence of MWCNT agglomerates and their random distribution over the surface. It was found that agglomerates of MWCNTs make a significant contribution to the formation of the final Raman spectrum, which is most likely due to an increase in the number of defects and amorphization of the MWCNT walls as a result of the action of a carbon plasma flow.

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

Введение

Наноконпозиционные углеродные покрытия характеризуются уникальными физико-химическими и механическими свойствами, что определяет их высокую перспективность и эффективность при модифицировании поверхности различных функциональных материалов [1]–[3]. Свойства углеродных покрытий в значительной степени определяются их фазовым составом и структурой, которые, в свою очередь, зависят от выбора методов синтеза и технологических режимов генерации углеродной плазмы [3]–[5]. Одним из эффективных технологических приемов воздействия на фазовый состав углеродных покрытий является введение в их состав легирующих элементов (металлов) [6], а также наноструктур [7]. Необходимо отметить, что на стадии формирования наноконпозиционных покрытий, а также в процессе их эксплуатации на границе раздела фаз протекают сложные химические и диффузионные процессы, кинетика и механизм которых изучены недостаточно.

Армирование углеродных покрытий наноразмерными объектами, в частности многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ),

позволяет нивелировать их основные недостатки (низкая термостойкость, высокий уровень внутренних напряжений), поскольку благодаря высокой прочности углерод-углеродных связей и рекордно большой плотности упаковки атомов модуль Юнга МУНТ может варьироваться от 0,45 до 2,0 ТПа [8], а коэффициент теплопроводности при 100 К достигает 37 Вт / (м·К) [9].

Однако, интеграция технологий армирования наноструктурами и формирования углеродных слоев ионно-плазменными методами, является сложной технологической задачей. Влияние параметров потока углеродной плазмы, генерируемого импульсным катодно-дуговым источником, на структуру покрытий, содержащих углеродные нанотрубки, изучено недостаточно.

Целью настоящей работы является определение влияния режимов генерации углеродной плазмы на морфологические особенности и фазовый состав углеродных покрытий, армированных многослойными нанотрубками.

1 Методика эксперимента

Процесс синтеза экспериментальных образцов проходил в два этапа. На первом этапе была

подготовлена суспензия на основе этилового спирта и нанотрубок (диаметр 40–60 нм, длина не более 2 мкм), которая помещалась в ультразвуковую ванну и обрабатывалась в течение 10 минут с целью снижения доли крупных агломератов МУНТ. Затем полученная смесь помещалась в ультразвуковую ячейку (УЗ). Генерация паро-газового потока, направляемого на кремниевую подложку, осуществлялась при частоте УЗ равной 1,7 МГц. Воздействие ультразвука на подобные растворы является комплексным и характеризуется разделением частиц с различной массой, капиллярно-акустическим и тепловым эффектами, активацией диффузии, протеканием своеобразных химических и физико-химических процессов [10].

После нанесения МУНТ образцы подвергались сушке при комнатной температуре. На втором этапе на кремниевую подложку с МУНТ и на чистую кремниевую подложку из плазмы импульсного катодно-дугового разряда осаждались углеродные покрытия при частоте следования импульсов 1 Гц, 3 Гц, 5 Гц (напряжение разряда во всех случаях – 350 В).

Морфологические особенности покрытий, содержащих МУНТ, были изучены средствами атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью прибора Solver Pro производства NT-MDT (Москва, Россия). Исследования осуществлялись в полуконтактном режиме. Изображения в режиме топографии и фазового контраста позволяют с высокой степенью достоверности оценить морфологические особенности и относительные механические параметры поверхности покрытий различной природы. Статистический анализ полученных результатов выполнялся в программе Gwydion.

Анализ фазового состава углеродных покрытий, армированных МУНТ осуществлялся методами спектроскопии комбинационного рассеяния средствами программного обеспечения OPUS при помощи спектрометра Senterra с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, мощностью 0,2–10 мВт.

Оптические изображения поверхности экспериментальных образцов были получены при помощи оптического микроскопа КР-спектрометра Senterra с 400-кратным увеличением (поле 340×250 мкм).

2 Результаты и их обсуждение

Показано, что полученные образцы углеродных покрытий, содержащих углеродные нанотрубки (МУНТ + С), характеризуются большей степенью неоднородности по сравнению с однокомпонентными углеродными покрытиями (С) и представляют собой аморфную углеродную матрицу с включениями агломератов МУНТ различных размеров (рисунок 2.1).

Для покрытий МУНТ + С, сформированных с частотой следования импульса 1 Гц, характерно наличие деформированных участков, вызванных, вероятно, высоким уровнем внутренних напряжений. Известно [4], [11], [12], что частота следования импульсов источника углеродной плазмы оказывает существенное влияние на фазовый состав и механические свойства покрытий на основе углерода. При увеличении частоты следования импульсов усиливается тепловая нагрузка на катод и на подложку, что способствует увеличению содержания графитовой фазы и снижению уровня внутренних напряжений.

Результаты атомно-силовой микроскопии подтверждают данные оптической микроскопии, свидетельствующие о наличии ярко выраженных структурных неоднородностей у покрытий МУНТ + С.

Для неармированных углеродных покрытий характерно снижение значения субшероховатости и средней высоты отдельных структурных образований при увеличении частоты следования импульсов (таблица 2.1), что, по всей видимости, связано с ростом интенсивности процессов миграции адсорбированных атомов и частиц по поверхности подложки вследствие увеличения ее температуры.

Углеродные покрытия, содержащие углеродные нанотрубки, имеют более высокие значения субшероховатости и перепады высот (рисунок 2.2) отдельных структурных образований (до 500 нм) по сравнению с неармированными нанотрубками покрытиями, что обусловлено присутствием агломератов МУНТ и их случайным распределением по поверхности. При этом зависимость геометрических параметров покрытия от частоты следования импульсов является немонотонной.

Таблица 2.1 – Статистическая обработка результатов АСМ углеродных покрытий (числитель) и покрытий, содержащих МУНТ (знаменатель)

Частота следования импульсов при осаждении углеродных слоев, Гц	Средняя высота, нм	Ra, нм	Rms, нм
1	$\frac{24,3}{248,7}$	$\frac{1,3}{45,2}$	$\frac{3,6}{62,2}$
3	$\frac{9,0}{199,4}$	$\frac{0,8}{14,9}$	$\frac{1,9}{28,9}$
5	$\frac{4,0}{210,3}$	$\frac{0,5}{29,5}$	$\frac{1,2}{43,3}$

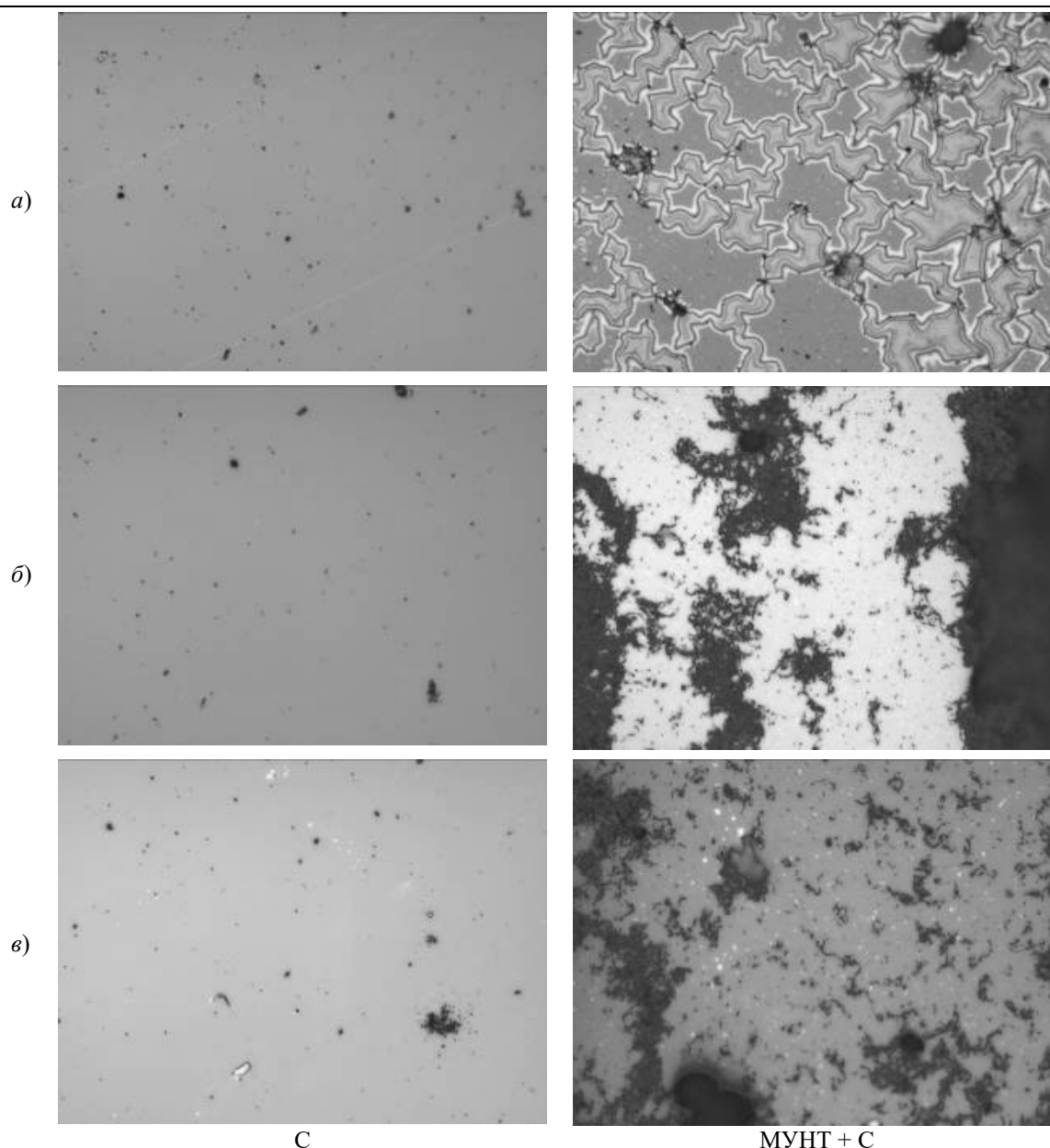


Рисунок 2.1 – Оптические изображения (340×250 мкм) углеродных покрытий (С) и углеродных покрытий, осажденных на МУНТ (МУНТ + С), с различной частотой следования импульсов: *a* – 1 Гц; *б* – 3 Гц; *в* – 5 Гц

Анализ фазового состава углеродных покрытий, содержащих МУНТ, подтверждает результаты оптической и атомно-силовой микроскопии и свидетельствует о том, что покрытия содержат в себе крупные агломераты МУНТ (рисунок 2.3), способные вызывать появление пиков, характерных только для МУНТ.

На спектре 1 представлено три характерных для МУНТ пика (рисунок 2.3). G-пик вблизи 1570 см^{-1} обусловлен наличием «правильных» графеновых слоев и колебаниями sp^2 -гибридизированных атомов углерода в плоскости графенового слоя [13]. D-пик вблизи $1450 - 1300\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о степени структурной неупорядоченности, обусловленной образованием

sp^3 -гибридизированных связей, дефектами стенок МУНТ, представляющих собой слои графена, а также наличием аморфного углерода [13], [14]. Возникновение пика вблизи 2700 см^{-1} одни авторы [15] объясняют наличием C – H связей, другие [13] – модой G' спектра рассеяния второго порядка и связывают с окислением стенок МУНТ.

Соотношение I_D / I_G в случае МУНТ используется для оценки степени дефектности их стенок [13], [16]. В общем случае значение этого соотношения обусловлено следующими факторами: количеством дефектов, количеством включений аморфной фазы, диаметром нанотрубок.

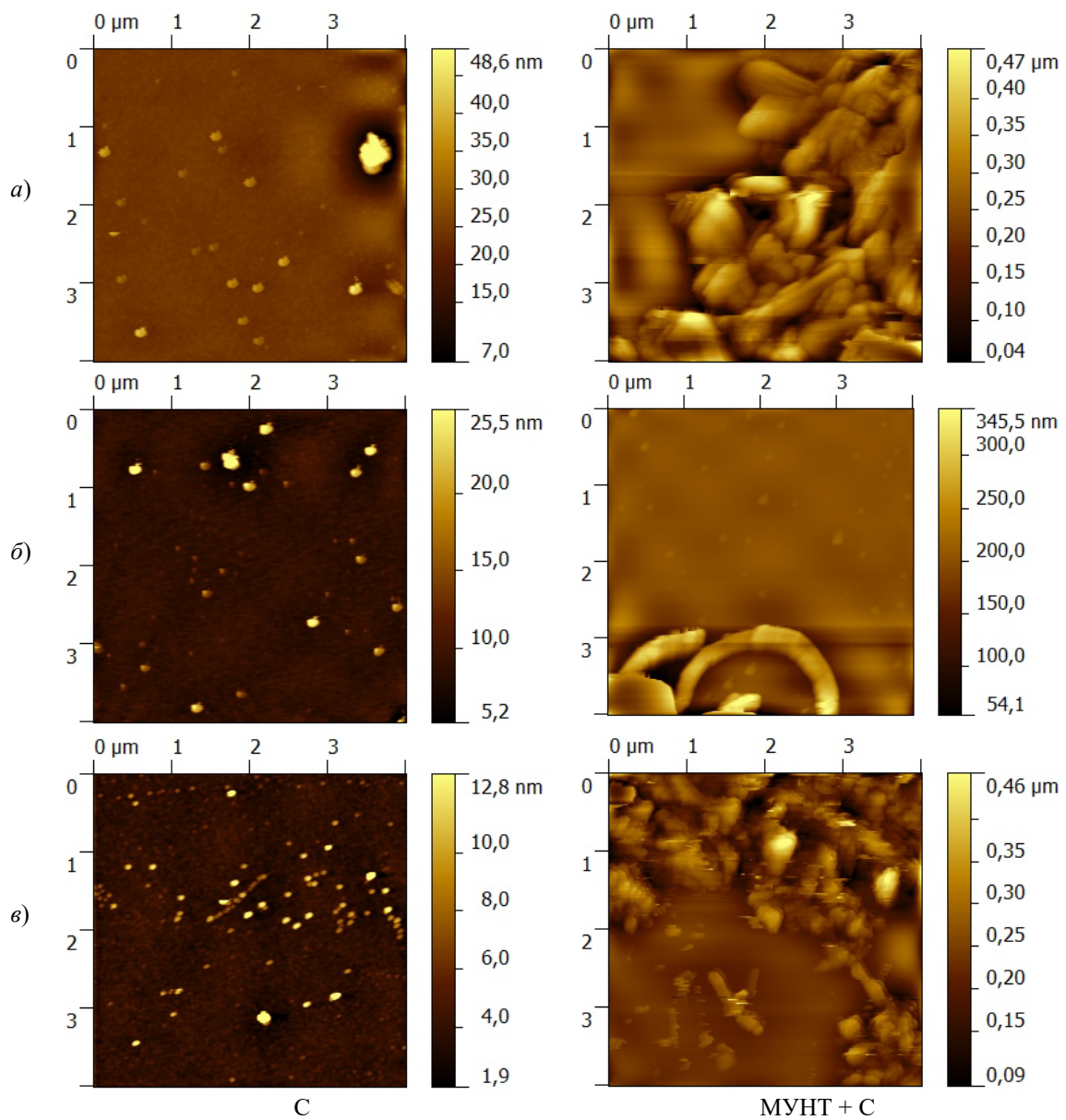


Рисунок 2.2 – АСМ изображения (4×4 мкм) углеродных покрытий (С) и углеродных покрытий, осажденных на МУНТ (С+МУНТ), с различной частотой следования импульсов: а – 1 Гц; б – 3 Гц; в – 5 Гц

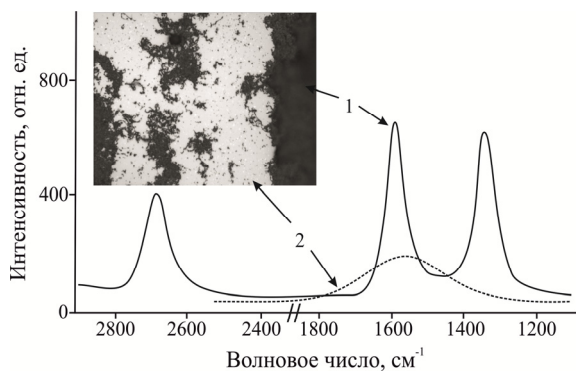


Рисунок 2.3 – КР спектр характерных областей углеродного покрытия, содержащего МУНТ

Спектр 2 (рисунок 2.3) является классическим для углеродных покрытий, сформированных из плазмы импульсного катодно-дугового разряда [2]–[4]. Для дальнейшего анализа фазового состава пик в интервале 1800–1000 см⁻¹ раскладывался на две составляющих посредством функции Гаусса (G-пик около 1570 см⁻¹ и D-пик около 1400–1385 см⁻¹). Соотношение I_D / I_G связано с размером отдельных кластеров следующей зависимостью [17]:

$$I_D / I_G = c(\lambda) / L_a, \quad (2.1)$$

где I_D и I_G – интенсивности соответствующих пиков; L_a – размер зерен графита (нм); $c(\lambda)$ – коэффициент пропорциональности, зависящий от длины волны возбуждающего излучения (нм).

Таблица 2.2 – Параметры КР спектров углеродных покрытий (числитель) и углеродных покрытий, содержащих МУНТ (знаменатель)

Частота следования импульсов при осаждении углеродных слоев, Гц	D-пик		G-пик		I_D / I_G
	Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	
1	1393	176	1559	216	0,16
	1435	188	1578	190	0,47
3	1399	185	1561	215	0,17
	1464	197	1590	188	0,54
5	1431	164	1576	194	0,28
	1384	180	1569	168	0,56

Из анализа спектров (таблица 2.2, рисунок 2.4) углеродных покрытий следует, что с ростом частоты следования импульсов катодно-дугового разряда соотношение I_D / I_G возрастает. Данный факт согласно формуле (2.1) свидетельствует об уменьшении размеров отдельных структурных образований и согласовывается с результатами атомно-силовой спектроскопии (таблица 2.1).

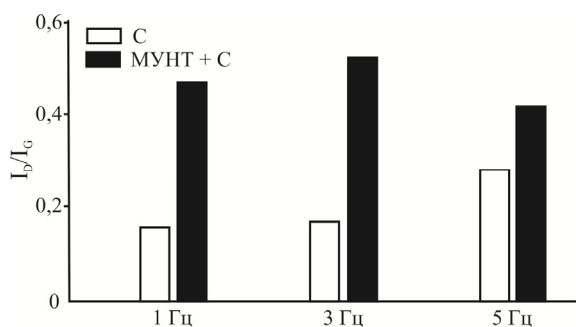


Рисунок 2.4 – Влияние частоты следования импульсов источника углеродной плазмы на соотношение интенсивностей D- и G- пиков КР спектров углеродных покрытий (С) и углеродных покрытий, содержащих МУНТ

Соотношение I_D / I_G КР-спектров углеродных покрытий, содержащих МУНТ в 2–3 раза выше, чем аналогичное соотношение для углеродных покрытий без МУНТ, что, по всей видимости, вызвано вкладом дефектов стенок МУНТ в интенсивность D-пика, поскольку размер отдельных структурных образований в случае введения МУНТ в состав углеродных слоев согласно данным атомно-силовой микроскопии возрастает, что противоречит формуле (2.1).

Более высокое значение соотношения I_D / I_G , по сравнению с углеродными покрытиями, в случае покрытий с МУНТ может быть вызвано аморфизацией стенок нанотрубок вследствие воздействия потоков углеродной плазмы, генерируемых импульсным катодно-дуговым источником.

Необходимо отметить, что с ростом частоты следования импульсов соотношение I_D / I_G КР спектров покрытий с МУНТ также возрастает.

Данный факт может быть вызван ростом степени дефектности стенок МУНТ вследствие изменения интенсивности ионной бомбардировки из-за увеличения плотности потока углеродной плазмы.

С ростом частоты следования импульсов и для углеродных покрытий без МУНТ, и для углеродных покрытий, содержащих МУНТ, характерно уменьшение ширины G-пика, что свидетельствует об увеличении содержания графитовой фазы вследствие роста температуры подложки, возрастания плотности потока углеродной плазмы.

Выводы

Показано, что углеродные покрытия, содержащие углеродные нанотрубки, характеризуются большей степенью неоднородности по сравнению с неармированными углеродными покрытиями и представляют собой аморфную углеродную матрицу с включениями агломератов МУНТ различных размеров

Средствами спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что с увеличением частоты следования импульсов катодно-дугового источника наблюдается рост соотношения I_D / I_G как в случае углеродных покрытий без МУНТ, так и содержащих МУНТ. В первом случае такой рост, в первую очередь, обусловлен уменьшением размеров кластеров sp^2 -гибридизированных атомов углерода и графитизацией покрытия вследствие увеличения температуры подложки из-за увеличения плотности потока углеродной плазмы. Во-втором случае такой рост связан с увеличением числа дефектов и аморфизацией стенок МУНТ вследствие ионной бомбардировки, что также объясняет более высокие, по сравнению с неармированными покрытиями, значения I_D / I_G КР-спектров покрытий, содержащих нанотрубки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы / Д.Г. Филиппов, А.С. Руденков, П.А. Лучников, А.В. Рогачев, Цзян Сяо Хун, Чжоу Бин. – М.: Радиотехника, 2020. – 283 с.

2. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // *Material Science and Engineering: Elsevier Science*. – 2002. – Vol. R, № 37. – P. 129–281.
 3. *Structure and mechanical properties of Ni and Cr binary doped amorphous carbon coatings deposited by magnetron sputtering and pulse cathodic arc* / Z. Bingbing [et. al.] // *Thin Solid Films*. – 2020. – Vol. 701. – Article 137942.
 4. *Influences of pulse frequency on the structure and anti-corrosion properties of the a-C:Cr films* / Y. Zhuang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 351. – P. 1197–1203.
 5. *The Structure and Mechanical Properties of Multilayer Metal-Carbon Coatings Deposited in Pulse Plasma of Arc Discharge* / D.G. Piliptsov, A.V. Rogachev, A.S. Rudenkov, E.A. Kulesh, A.P. Luchnikov // *Key Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 781. – P. 53–57.
 6. Руденков, А.С. Влияние концентрации металла на фазовый состав, структуру и свойства углерод-металлических покрытий / А.С. Руденков // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2015. – № 3 (24). – С. 26–32.
 7. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы: производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.
 8. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры: Новые материалы XXI века / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
 9. Колокольцев, С.Н. Углеродные материалы: свойства, технологии, применения / С.Н. Колокольцев. – Долгопрудный: Интеллект, 2012. – 296 с.
 10. *Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности* / В.Н. Хмелев [и др.]. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 203 с.
 11. *Influences of pulse frequency on structure and mechanical properties of DLC films synthesized by pulsed cathodic arc evaporation* / B. Ye [et al.] // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 670–671. – P. 560–564.
 12. *A comparison study between atomic and ionic nitrogen doped carbon films prepared by ion beam assisted cathode arc deposition at various pulse frequencies* / B. Zhou [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 287. – P. 150–158.
 13. *Исследование спектров комбинационного рассеяния функционализированных углеродных нанотрубок* / Т.П. Дьячкова [и др.] // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 9, Ч. 3. – С. 444–449.
 14. *A Review of the Application and Performance of Carbon Nanotubes in Fuel Cells* / C. Luo [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. – 2015. – Vol. 2015. – P. 1–10.
 15. *Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system* / H.-B. Zhang [et al.] // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – P. 2429–2436.
 16. *Spectroscopic investigation of the carbon nanotubes and polysiloxane coatings on titanium surface* / J. Marchewka [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2020. – Vol. 1212. – Article 128176.
 17. Tuinstra, F. Raman spectrum of graphite / F. Tuinstra, J.L. Koenig // *Journal of Chemical Physics*. – 1970. – Vol. 53. – P. 1126–1130.
- 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 19.03.2021.