— ФИЗИКА —

УДК 539.234

DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_38

МОРФОЛОГИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОДСЛОЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН И ФОРМИАТ СВИНЦА

А.С. Руденков

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF NANOSTRUCTURED CARBON COATINGS, FORMED ON THE SUBLAYER BASED ON POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND LEAD FORMATE

A.S. Rudenkov

Francisk Skorina Gomel State University

Аннотация. Определены особенности морфологии, фазового состава углеродных покрытий, осажденных на подслои на основе политетрафторэтилена и формиата свинца различного состава. Установлено влияние массового соотношения компонентов исходной мишени, используемой для осаждения подслоя, и термообработки углеродных покрытий на их морфологию и фазовый состав. Оценена эффективность использования оксидов металлов и карбонизированных полимерных слоев для заданного изменения фазового состава, рельефа углеродных покрытий.

Ключевые слова: углеродные покрытия, свинец, политетрафторэтилен, карбонизация, морфология, фазовый состав.

Для цитирования: *Руденков, А.С.* Морфология и фазовый состав наноструктурированных углеродных покрытий, формированных на подслое, содержащем политетрафторэтилен и формиат свинца / А.С. Руденков // Проблемы физики, математики и техники. – 2021. – № 4 (49). – С. 38–44. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_38

Abstract. The features of the morphology and phase composition of carbon coatings deposited on sublayers based on polytetrafluoroethylene and lead formate of various compositions have been determined. The effect of the mass ratio of the components of the initial target used for the deposition of the sublayer and the heat treatment of carbon coatings on their morphology and phase composition has been established. The efficiency of using metal oxides and carbonized polymer layers for a given change in the phase composition and relief of carbon coatings is estimated.

Keywords: carbon coatings, lead, polytetrafluoroethylene, carbonation, morphology, phase composition.

For citation: Rudenkov, A.S. Morphology and phase composition of nanostructured carbon coatings, formed on the sublayer based on polytetrafluoroethylene and lead formate / A.S. Rudenkov // Problems of Physics, Mathematics and Technics. $-2021. - N_{\odot} 4$ (49). $-P. 38-44. - DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4 49_38$ (in Russian)

Введение

Наноматериалы, наноструктурированные покрытия в настоящее время являются предметом широкого спектра исследований в связи с их уникальными физико-химическими, механическими, триботехническими, электрофизическими свойствами, эффективным применением при решении проблем машиностроения, электроники, химических отраслей, медицинской техники [1]-[8]. Существует два основных подхода к формированию наноструктурированных покрытий: обработка поверхности ранее осажденных покрытий с помощью лазерного излучения и направленных плазменных потоков [3], [5], [6] и формирование текстурированного рельефа в процессе образования наноструктур различной природы на поверхности либо в объеме матрицы [1], [2], [7]. Благодаря ряду преимуществ, в первую очередь относительно низкой температуре процесса, большое распространение получили импульсные лазерные и плазменные технологии [5], [6].

© Руденков А.С., 2021 38 Благодаря относительной простоте процесса синтеза, сочетанию уникальных физико-химических и механических свойств углеродные покрытия находятся в центре внимания ученых [9]– [12], а работы по их физическому и химическому модифицированию характеризуются высокой актуальностью [1], [3], [7]. Например, авторы [3] значительно улучшили триботехнические свойства углеродных покрытий путем создания на их поверхности сетки лунок при помощи фемтосекундного лазера.

Большой актуальностью, по нашему мнению, характеризуются исследования, направленные на разработку комбинированных технологий формирования планарно-структурированных углеродных покрытий на микрогетерогенных подслоях, содержащих, например, наноразмерные компоненты с различной пластичностью и каталитической активностью по отношению к углероду. При осаждении на такие слои углеродного покрытия создаются условия для образования поверхностных структур с различным фазовым составом и, соответственно, механическими свойствами. Пластичные участки подслоев инициируют процессы релаксации внутренних напряжений, что в итоге приводит к созданию определенной текстуры углеродного покрытия.

Целью настоящей работы является определение особенностей морфологии, фазового состава углеродных покрытий, осажденных на подслои на основе политетрафторэтилена и формиата свинца различного состава, а также влияния на них последующей термообработки.

1 Методика эксперимента

Экспериментальные образцы наноструктурированных углеродных покрытий с подслоем на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и формиата свинца (Pb(HCOO)₂) были сформированы на кремниевой подложке при помощи методики, сочетающей лазерное диспергирование композиционной мишени на основе ПТФЭ + Pb(HCOO)₂ и осаждение углеродных слоев из плазмы импульсного катодно-дугового разряда.

При формировании подслоя ПТФЭ + Pb(HCOO)₂ методом лазерного диспергирования использовался L-2137U+HG-5 (длина волны лазерного излучения – 532 нм; длительность импульса накачки в режиме модулированной добротности – 6 нс; энергия импульса – 450 мДж; диаметр пятна лазерного импульса – 450 мДж; диаметр пятна лазерного излучения – 6 мкм). Осаждение углеродных слоев осуществлялось из углеродной плазмы импульсного катодно-дугового разряда (2500 импульсов, частота следования импульсов 5 Гц, напряжение разряда 350 В).

В дальнейшем образцы подвергались термообработке на воздухе в течение 1 часа при температуре 250° С. Выбранное значение температуры позволяет избежать плавления ПТФЭ (температура плавления ПТФЭ – 327° С) [13] и интенсивной графитизации углеродного слоя (свыше 350° С) [14], но при этом обеспечивается разложение формиата свинца ($T_{post} = 190^{\circ}$ С) [15]. Молекулярный состав формируемых покрытий определялся при помощи инфракрасного (ИК) Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bru-ker): диапазон сканирования 4000–300 см⁻¹, разрешение 4 см⁻¹. В качестве внутреннего стандарта выступали спектры углеводородных покрытий по полосе δ (С – Н) при 1465 см⁻¹.

Топография и морфологические особенности полученных покрытий были изучены методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при использовании Solver Pro (NT-MDT, Москва, Россия) в полуконтактном режиме, область сканирования 4×4 мкм. Анализ полученных данных был выполнен при помощи специализированного программного комплекса Gwyddion, позволяющего рассчитать среднее арифметическое отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки (R_a); параметр оценки рельефа поверхности (R_{ms}) , определяемый как корень квадратный из среднего квадрата расстояний вершин неровностей профиля до его средней линии; количество, среднюю высоту, диаметр и распределение по размеру отдельных структурных образований (зерен).

Фазовый состав наноструктурированных углеродных покрытий определялся методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) при помощи спектрометра Senterra (Bruker, Германия) (длина волны возбуждающего излучения 532 нм, мощность 5 мВт).

2 Результаты и их обсуждение

Установлено, что вновь образованные композиционные слои на основе ПТФЭ и формиата свинца интенсивно сорбируют влагу. На это указывает присутствие в ИК-спектрах покрытий (рисунок 2.1) широкой полосы поглощения в области 3600–3000 см⁻¹ (валентные колебания ОН-групп). Наиболее высокие значения оптической плотности характерны для полос поглощения при 1590 и 1370 см⁻¹. Отмеченные полосы указывают на присутствие в молекулярной структуре композиционного слоя ионизированных карбоксильных групп (СОО⁻) [16], [17].



Рисунок 2.1 – ИК-спектры подслоя ПТФЭ+ Рb(HCOO)₂, сформированного путем лазерного диспергирования композиционной мишени с различным массовым соотношением компонентов: *a* – 1:1, *б* – 1:2, *в* – 2:1



Рисунок 2.2 – АСМ изображения углеродных покрытий (*a*) и углеродных покрытий, сформированных на подслое ПТФЭ+ Pb(HCOO)₂, полученном путем лазерного диспергирования композиционной мишени с различным массовым соотношением компонентов: *б* – 1:1, *в* – 1:2, *г* – 2:1

Поглощение в области волновых чисел (3000– 2770 см⁻¹) вызвано валентными колебаниями С – Н связей. Все отмеченное выше является следствием присутствия в составе покрытия неразложившейся соли. Полосы поглощения при 1210 и 1150 см⁻¹ обусловлены валентными и деформационными колебаниями С – С и С – F (CF₂) связей [18].

В дальнейшем соотносили значения оптической плотности полос поглощения при 1590 и 1210 см⁻¹. Это необходимо для количественного анализа соотношения соли и фторсодержащего компонента. С этой целью составную полосу с максимумом при 1210 см⁻¹ раскладывали на составляющие полосы поглощения. Связано это с тем, что в области волновых чисел 1250–1200 см⁻¹, помимо полос, характерных для фторуглерода, присутствуют полосы поглощения СН₃ групп. Соотношение D₁₅₉₀ / D₁₂₁₀ равно 11,0, 3,0 и 3,1 для покрытий с исходным соотношением ПТФЭ и формиата свинца 1:2, 1:1 и 2:1 соответственно. Увеличение доли фторопласта в исходной мишени не сопровождается прогнозируемым снижением величины указанного соотношения. Следует отметить, что полоса при 1210 см-1 в ИКспектре ПТФЭ обусловлена валентными колебаниями C – C и C – F (CF₂) связей [17]. Лазерное воздействие способствует разрушению С – F связей, что и повышает долю углеродных структур (карбонизированных) в составе осаждаемого слоя. Таким образом, при увеличении в мишени доли фторопластового компонента, в зоне воздействия лазерного излучения в наибольшей степени реализуются процессы карбонизации фторуглеродного компонента.

Результаты ACM (рисунок 2.2) свидетельствуют о том, что углеродные покрытия, сформированные на подслое ПТФЭ + Pb(HCOO)₂, обладают более развитой морфологией, чем углеродные покрытия без подслоя.

Статистический анализ данных АСМ (таблица 2.1) позволяет сделать вывод о том, что

основной вклад в структурирование углеродных покрытий вносит формиат свинца. Установлено, что углеродные покрытия, сформированные на подслое ПТФЭ + Pb(HCOO)₂, осаждаемом путем лазерного диспергирования исходной композиционной мишени с меньшим содержанием формиата свинца, характеризуются меньшими значениями субшероховатости, средней высоты и диаметра отдельных структурных образований.

Вышеуказанный вывод подтверждают и результаты атомно-силовой микроскопии углеродных покрытий после отжига. Наибольшим структурным изменениям вследствие термообработки оказались подвержены покрытия, формирование подслоя ПТФЭ + Pb(HCOO)₂ для которых осуществлялось путем лазерного диспергирования композиционной мишени с более высоким содержанием формиата свинца. После отжига субшероховатость снижается в 2 раза, количество зерен на площади сканирования увеличивается в 5-6 раз, диаметр отдельных структурных образований снижается почти в 3 раза, что может объясняться дальнейшим разложением формиата свинца:

 $Pb(HCOO)_2 \rightarrow PbO + CO + CO_2 + H_2.$

Наличие неразложившегося формиата свинца в подслое подтверждается приведенными выше данными ИК-спектроскопии.

При этом необходимо отметить, что, несмотря на выделение газов в результате реакции, отслаивания покрытия не наблюдается. Данный факт может объясняться пористостью покрытия, а также высокой сорбционной активностью карбонизированного подслоя на основе ПТФЭ.

Таким образом, использование $\Pi T \Phi \Im + Pb(HCOO)_2$ в качестве подслоя в сочетании с последующей термообработкой позволяет структурировать углеродные покрытия и повысить их дисперсность.

Образец	Соотношение ПТФЭ к Рb(HCOO) ₂ в исходной мишени	Средняя высота, нм	<i>R_a</i> , нм	<i>R_{ms}</i> , нм	Плотность зерен, шт.	Средний диаметр зерен, нм			
С	—	11,9 / 21,08	0,4 / 0,7	1,5 / 2,9	48 / 34	62 / 66			
ПТФЭ + Рb(HCOO) ₂ / С	1:1	253,8 / 94,4	37,2 / 18,2	51,3 / 25,3	35 / 198	345 / 113			
ПТФЭ + Рb(HCOO) ₂ / С	1:2	235,8 / 165,3	29,6 / 13,3	39,3 / 19,5	28 / 185	358 / 116			
$\frac{\Pi T \Phi \Im +}{Pb(HCOO)_2 / C}$	2:1	92,2 / 66	15,4 / 13,4	20,8 / 19,2	101 / 297	178 / 102			
* до / после термообработки									

Таблица 2.1 – Анализ морфологии углеродных покрытий, сформированных на подслое ПТФЭ + Pb(HCOO)₂

Problems of Physics, Mathematics and Technics, № 4 (49), 2021

Образец	Соотношение ПТФЭ к Рb(HCOO) ₂ в исходной мишени	D-пик		G-пик		1			
		Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	Положение, см ⁻¹	Ширина, см ⁻¹	I_D / I_G			
С	—	1410 / 1417	194 / 200	1580 / 1585	214 / 206	0,33 / 0,37			
$\frac{\Pi T \Phi \Im +}{Pb(HCOO)_2 / C}$	1:1	1451 / 1475	226 / 243	1567 / 1570	191 / 188	0,42 / 0,69			
$\frac{\Pi T \Phi \Im +}{Pb(HCOO)_2 / C}$	1:2	1461 / 1472	243 / 238	1569 / 1572	184 / 186	0,55 / 0,72			
$\frac{\Pi T \Phi \Im +}{Pb(HCOO)_2 / C}$	2:1	1434 / 1435	229 / 244	1566 / 1575	192 / 187	0,36 / 0,41			
* до / после термообработки									

Таблица 2.2 – Анализ КР спектров углеродных покрытий, сформированных на подслое ПТФЭ + Pb(HCOO)₂

Анализ спектров комбинационного рассеяния углеродных покрытий (таблица 2.2), характеризующихся наличием широкого пика в диапазоне от 1800 см⁻¹ до 1000 см⁻¹, был выполнен по стандартной методике [19], [20], согласно которой углеродный пик раскладывается на две гауссианы – D- и G-пик. D-пик (1450 см⁻¹ – 1350 см⁻¹) соотносится с матрицей, представляющей собой сетку sp²-гибридизированных атомов углерода с включениями sp³-кластеров. G-пик расположен вблизи 1580 см⁻¹ и соответствует sp²-кластерам углерода [20]–[22].

Показано, что предварительное формирование подслоя на основе ПТФЭ + Pb(HCOO)₂, в общем случае, способствует сужению G-пика (рисунок 2.3) и его смещению в область низких волновых чисел, что свидетельствует об увеличении степени упорядоченности sp²-кластеров и снижении уровня внутренних напряжений, соответственно [20].



Рисунок 2.3 – Влияние термообработки на ширину G-пика углеродных покрытий (*a*) и углеродных покрытий, сформированных на подслое ПТФЭ + Pb(HCOO)₂, полученном путем лазерного диспергирования композиционной мишени с различным массовым соотношением компонентов: $\delta - 1:1, e - 1:2, c - 2:1$

Термообработка не вызывает существенных изменений ширины G-пика, т. е. степень структурной упорядоченности sp²-кластеров практически не изменяется. Смещение положения D-пика в область более высоких волновых чисел в случае формирования углеродных покрытий на подслое $\Pi T \Phi \mathcal{P} + Pb(HCOO)_2$ и после термообработки может свидетельствовать о росте содержания нанокристаллического графита [21], что может быть следствием карбонизации подслоя в процессе лазерного диспергирования. Кроме того, такое смещение может быть обусловлено наличием С – Н связей, источником которых может являться фторопласт.

Соотношение интенсивностей I_D/I_G углеродных покрытий, сформированных на подслое ПТФЭ + Pb(HCOO)₂ выше (рисунок 2.4), чем у углеродных покрытий без подобного подслоя. Кроме того, показано, что указанное соотношение возрастает с увеличением содержания формиата свинца в составе композиционной мишени, используемой при осаждении подслоя. Более высокие значения I_D/I_G в случае покрытий с подслоем могут быть обусловлены воздействием карбонизированных слоев ПТФЭ и наличием частиц оксида свинца, выступающих в роли активных центров для образования кластеров нанокристаллического графита [4].



Рисунок 2.4 – Влияние термообработки на соотношение интенсивностей I_D / I_G углеродных покрытий (*a*) и углеродных покрытий, сформированных на подслое ПТФЭ + Pb(HCOO)₂, полученном путем лазерного диспергирования композиционной мишени с различным массовым соотношением компонентов: $\delta - 1:1, \epsilon - 1:2, \epsilon - 2:1$

Проблемы физики, математики и техники, № 4 (49), 2021

Последующая термообработка углеродных покрытий, сформированных на подслое ПТФЭ+ Pb(HCOO)₂, приводит к дальнейшему росту соотношения I_D / I_G , а значит и росту содержания sp²-кластеров. Однако температура отжига недостаточна для термоактивации интенсивных процессов графитизации [14]. На основании вышесказанного можно предположить, что оксид свинца, являющийся продуктом разложения формиата свинца при термообработке и в результате лазерного воздействия на мишень, может способствовать образованию sp²-кластеров как на стадии осаждения углеродных слоев, так и инициировать фазовые трансформации при отжиге, понижая температуру графитизации. Кроме того, высокому содержанию sp²-гибридизированных связей в углеродных покрытиях может способствовать карбонизация ПТФЭ в процессе лазерного диспергирования исходной мишени.

Выводы

Показано, что при формировании слоев ПТФЭ + Pb(HCOO)₂ методом лазерного диспергирования при увеличении в мишени доли фторопластового компонента в зоне воздействия лазерного излучения в наибольшей степени реализуются процессы карбонизации фторуглеродного компонента.

Установлено, что основной вклад в структурирование углеродных покрытий, нанесенных на подслой ПТФЭ + Pb(HCOO)₂, вносит формиат свинца. Углеродные покрытия, осаждаемые на подслои, сформированные путем лазерного диспергирования композиционной мишени с более высоким массовым содержанием формиата свинца, характеризуются бо́льшими значениями субшероховатости, средней высоты и диаметра отдельных структурных образований. Последующая термообработка позволяет существенно повысить дисперсность покрытий вследствие разложения формиата с образованием оксида свинца.

Формирование углеродных покрытий на подслое $\Pi T \Phi \Im + Pb(HCOO)_2$ и последующая термообработка полученной бислойной системы приводит к росту соотношения интенсивностей I_D / I_G , сужению G-пиков их KP-спектров, а значит, к росту содержания sp²-кластеров и к увеличению степени их упорядоченности соответственно. Сделан вывод о том, что частицы оксида свинца могут способствовать формированию углеродных наноструктур и приводить к снижению температуры графитизации углеродных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nanostructured carbon materials for enhanced nitrobenzene adsorption: Physical vs. chemical surface properties / A. Dasgupta [et al.] // Carbon. – 2018. – Vol. 139. – P. 833–844.

2. Features of the formation of nanoparticles based on copper inthin-layer systems / A.V. Rogachev [et al.] // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 317. – P. 449–456.

3. Tribological behavior of hard carbon coatings on steel substrates / F.E. Kennedy [et al.] // Wear. - 2003. - Vol. 255. - P. 854-858.

4. Recent advances and future perspectives for carbon nanostructures reinforced organic coating for anti-corrosion application / A. Hosseinpour [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 23. – Article 100994.

5. Dependence of the specific features of two PAPVD methods: Impulse Plasma Deposition (IPD) and Pulsed Magnetron Sputtering (PMS) on the structure of Fe – Cu alloy layers / K. Nowakowska-Langier [et al.] // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 275. – P. 14–18.

6. Wang, Z. Friction reduction of steel by laserinduced periodic surface nanostructures with atomic layer deposited TiO_2 coating / Z. Wang, Q-Z. Zhao // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol. 344. – P. 269–275.

7. A double layer nanostructure SiC coating for anti-oxidation protection of carbon/carbon composites prepared by chemical vapor reaction and chemical vapor deposition / X. Yang [et al.] // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P. 5053– 5062.

8. Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase / A.A. Rogachev [et al.] // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 351. – P. 811–818.

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

10. *Ferrari*, *A.C.* Diamond-like carbon for magnetic storage disks / A.C. Ferrari // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 180–181. – P. 190–206.

11. Yang, W. Catalytic chemical vapor deposition of methane to carbon nanotubes: copper promote defect of Ni / MgO catalysts / W. Yang, Y. Feng, W. Chu // Journal of Nanotechnology. – 2014. – Vol. 8. – P. 547030–547035.

12. Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotubes on Iron – Copper Catalyst and Chirality Studies by Electron Diffraction / M. He [et al.] // Chemistry Materials. – 2012. – Vol. 24. – P. 1796– 1801.

13. Паншин, Ю.А. Фторопласты / Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. – Москва: Химия, 1978. – 231 с.

14. Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon / A.C. Ferrari [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 85. – P. 7191–7197.

15. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by J. Rumble. – Taylor & Francis Group, 2021. – 1624 p.

16. Growth feature of PTFE coatings on rubber substrate by low-energy electron beam dispersion / Zhubo Liu, Bing Zhou, A.V. Rogachev, M.A. Yarmolenko // Polymers for Advanced Technologies. – 2016. – Vol. 27. – P. 823–829.

17. Features of electron beam deposition of polymer coatings with the prolonged release of the drug component / Beibei Li [et al.] // Materials Science & Engineering C. – 2020. – Vol. 110. – Article 110730.

18. Инфракрасная спектроскопия полимеров; под ред. И. Деханта. – Москва: Химия, 1972. – 472 с.

19. *Robertson*, *J.* Electronic and atomic structure of amorphous carbon / J. Robertson, E.P. O'Reilly // Physical Review B. – 1987. – Vol. 35. – P. 2946–2957.

20. 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.

21. Raman spectroscopy on amorphous carbon films / J. Shwan [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 80. – P. 440–447.

22. Ultraviolet Raman spectroscopy characterizes chemical vapor deposition diamond film growth and oxidation / R.W. Bormett [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 77. – P. 5916– 5923.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках НИР «Разработка основ комбинированной технологии формирования планарно-структурированных углеродных покрытий из импульсной катодной углеродной плазмы и продуктов лазерного диспергирования полимерных материалов», комплексное 1.12 задание «Синтез нанокомпозиционных пленочных структур, формирование материалов с высокими функциональными свойствами с использованием электронно-лучевых, ионных, лазерных методов обработки» ГПНИ «Фотоника и электроника для инновации», подпрограмма «Фотоника и ее применения».

Поступила в редакцию 17.09.2021.

Информация об авторах

Руденков Александр Сергеевич – к.т.н., доцент