

3. Donlan R.M. Biofilms: Microbial life on surface. *Emerg. Infect. Dis.*, 2002, 8, 1-20.
4. L.V. Didenko, G.A. Avtandilov, T.A. Smirnova, N.V. Shevlyagina, V.N. Tsarev, I. Yu. Lebedenko, V.M. Elinson, I.G. Tiganova, Yu.M. Romanova. Study of the processes for colonization and persistence of microorganisms on artificial materials of medical appointment. *Russian J. of Microbiology, epidemiology and immunobiology*, 2015, 5, с. 64-69
5. Зайченко О.Ю., Илин В.К., Воложин А.И., Новикова Н.Д., Лебеденко И.Ю., Дешева Е.А. Испытания акриловых полимеров на стойкость в отношении искусственной биодетрукции в имитационной модели с использованием микробных ассоциаций. *Российский стоматологический журнал*, 2002, 3, 19-24.
6. Elinson V.M., Didenko L.V., Shevlyagina N.V., Avtandilov G.A., Ghaidarova and Lyamin A.N. Colonization by *Staphylococcus aureus* of Nano-Structured Fluorinated surfaces, Formed by Different Methods of Ion-Plasma Technology. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, vol. 162, #1, November, Microbiology and Immunology.
7. Elinson V.M., Didenko L.V., Shevlyagina N.V., Avtandilov G.A., Lyamin A.N., O.A. Silnitskaya. The chapter “Nanostructured fluorine-containing surfaces: physicochemical properties and resistance to biodestruction” in the book “Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects”, Formatex Research Center, Madrid, Spain, 2016, pp. 342-347 (A. Mendez-Vilas, A. Solano Eds). ISBN-13: 978-84-942134-8-9
8. Yanglood J.P., Andruzzi I., Senaratne W., Ober C.k., Callow M.E., Callow J.A., Finlay J.A. New materials for marine biofouling resistance and release: semi-fluorinated and pegylated block copolymer bilayer coating. *Polym Mater. Sci. Eng.*, 2003, 88, pp. 608-609/

Исследование процесса формирования и физико-химических характеристик углеродных покрытий, полученных при помощи НЧ-плазматрона атмосферного давления

А.В. Шведов, А.Н. Лямин, В.М. Елинсон

*«Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»,
125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4
e-mail: seriousash@yandex.ru*

В данной работе представлены результаты исследований характеристик углеродных покрытий, полученных при помощи низкочастотного плазматрона атмосферного давления. Показана возможность локального формирования покрытий. Исследовано влияние технологических характеристик процесса осаждения из газовой фазы на получаемые покрытия. Методом РФЭС установлен химический состав полученных покрытий. Исследованы спектры фотопоглощения и рассчитана ширина запрещенной зоны по методу Тауца.

The study of the formation process and physical - chemical characteristics of carbon coatings, produced by low frequency plasmatron of atmospheric pressure. A.V. Shvedov, A.N. Lyamin, V.M. Elinson. This paper demonstrates the results of the study of properties of carbon coatings produced by low frequency plasmatron at atmospheric pressure. The possibility of local formation of coatings is revealed. The relations of technological parameters of PECVD to carbon coatings forming are studied. The chemical composition of obtained coatings is being revealed by X-ray photoelectron spectroscopy. Spectra of photo-absorption are investigated and the width of band gap is calculated by means of the Tautz method.

Развитие высоких технологий во многом зависит от использования новых материалов и способов их получения. В настоящее время, всё больше внимания уделяется материалам, которые способны обеспечить защиту различных изделий, начиная от обычных деталей

автомобилей, заканчивая изделиями, используемыми в аэрокосмической отрасли, биомедицине, а так же в условиях агрессивной окружающей среды.

Использование углерода, в качестве защитного материала, позволяет создавать необходимые покрытия с заданными характеристиками для придания поверхностям изделий необходимых свойств, в том числе повышенной трещиностойкости [1] и защиты от агрессивных веществ [2]. Особое внимание уделяется защитным структурам на полимерных материалах, которые часто подвергаются биодеструкции и негативному влиянию повышенной влажности. Выбор углерода обусловлен тем, что он может существовать в виде множества гетерофазных систем, некоторые из которых могут иметь полностью компенсированные валентные связи [3]. Это означает, что свойства получаемых покрытий могут изменяться в широком диапазоне в зависимости от технологических параметров и методов нанесения.

За последние десятилетия наиболее эффективным методом формирования покрытий специального назначения были вакуумные методы ионно-плазменной технологии для нанесения тонкоплёночных материалов. Данная группаметодов позволяет формировать покрытия с заданными характеристиками без существенного увеличения массогабаритных параметров самого изделия благодаря высокой разрешающей способности вакуумных установок и точным контролем технологических параметров нанесения. Однако в последнее время, всё больше работ посвящается использованию газовых разрядов, работающих при атмосферном давлении, а так же установкам, работающим на их основе. Благодаря отсутствию необходимости создания и поддержания вакуума, доступному оборудованию и простому контролю за процессами обработки, газовые разряды при атмосферном давлении являются актуальным решением для широкого спектра задач: обработка поверхностей композитных материалов [4], использование в медицинских стерилизаторах [5] и др. Среди множества видов газовых разрядов стоит отметить низкочастотный (НЧ) газовый разряда атмосферного давления, который позволяет производить локальное низкотемпературное осаждение из газовой фазы без существенной термической деструкции полимерных материалов.

Поскольку в научной литературе практически не описаны труды, посвящённые возможности формирования углеродных покрытий при помощи НЧ газового разряда, то рассмотрение данного метода для нанесения углеродных покрытий является актуальной задачей. Поэтому целью данной работы является процесса формирования и физико-химических характеристик углеродных покрытий, полученных при помощи НЧ-плазматрона атмосферного давления.

Работа проводилась на экспериментальной установке, основанной на использовании НЧ-плазматрона атмосферного давления (рис. 1). Краткие технические характеристики представлены в таблице 1.

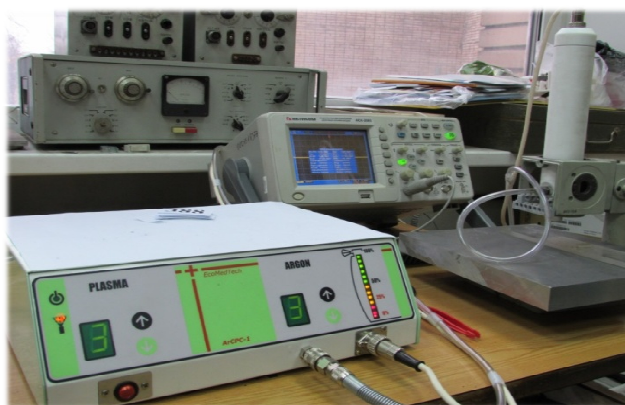


Рис. 1. НЧ-плазматрон атмосферного давления.

Данная установка доказала свою эффективность для инактивации различных микроорганизмов при использовании инертных газов [6]. Особенностью данного НЧ-плазматрона атмосферного давления является использование нескольких потоков газов.

Таблица 1. Характеристика НЧ-плазматрона.

Потребляемая мощность	100
Питание, В/Гц	220 / 50
Расход газа, л/с	3 – 15
Рабочая частота, кГц	50 – 150
Выходное напряжение, кВ	10 – 15

Для формирования углеродных покрытий в качестве плазмообразующего и транспортного газа использовался инертный газ – гелий (He). Основным плёнкообразующим газом были пары циклогексана (C₆H₁₂) в количестве до 2,5% от суммарного газового потока. Суммарный поток газов составлял 7,1 ± 0,1 л/мин.

В качестве материала подложки были выбраны пластины монокристаллического кремния (Si), полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полистирол.

Полученные углеродные покрытия были исследованы основные технологические характеристики. Скорость роста углеродных покрытий значительно зависит от расстояния плазматрон-подложка и времени нанесения. По всей видимости, это связано с увеличенным энерговыделением в газовый разряд между соплом плазматрона и заземлённой поверхностью, и увеличением диффузии частичек газа из плазменной струи в окружающую среду (рис. 2). Так же на рост покрытий значительно влияет концентрация циклогексана в газовой смеси, однако при этом скорость роста покрытий имеет менее линейный характер, что говорит о более значительном влиянии процесса формирования газового разряда в атмосфере и более неоднородном потоке смеси. Следует учесть, что при увеличении концентрации плёнкообразующего газа наблюдается увеличение содержания неактивированной («капельной») фазы в потоке, ухудшающей процесс нанесения углеродного покрытия. Основная причина увеличения неактивированной фазы потока газа – ограниченный энергетический вклад в плазменную струю, что связано с ограниченной мощностью данного плазматрона.

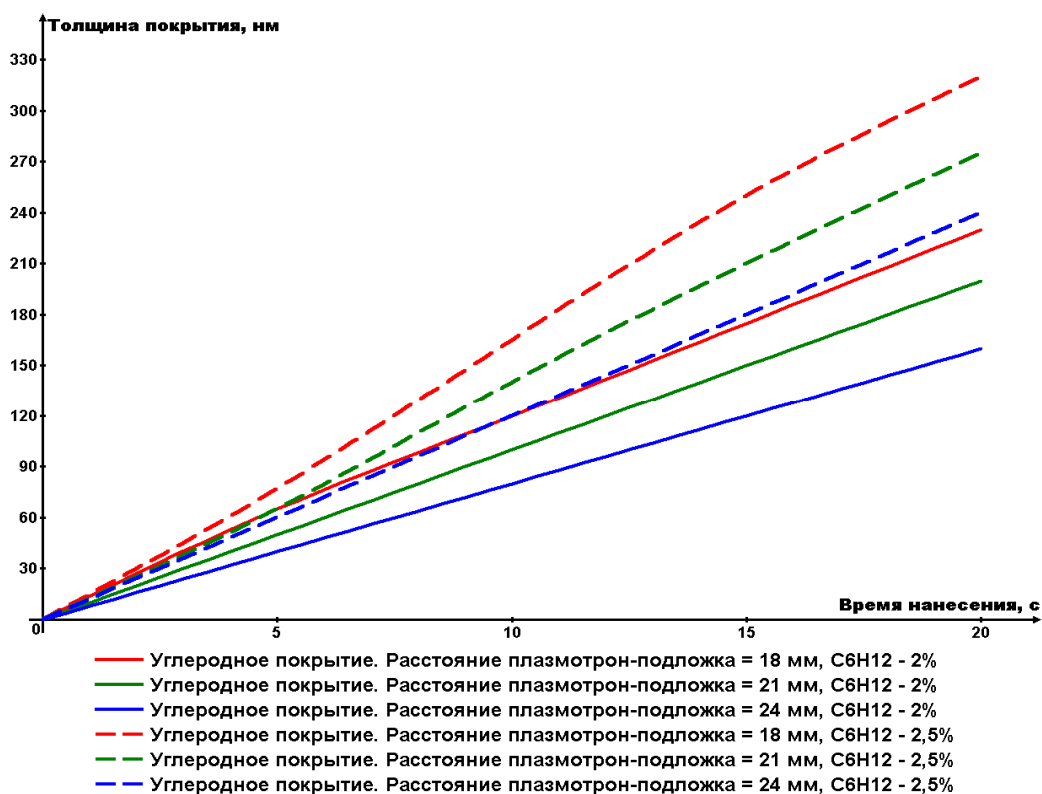


Рис. 2. Зависимость толщины углеродных покрытий от времени нанесения при различных расстояниях плазматрон-подложка и различных концентрациях плёнкообразующего газа.

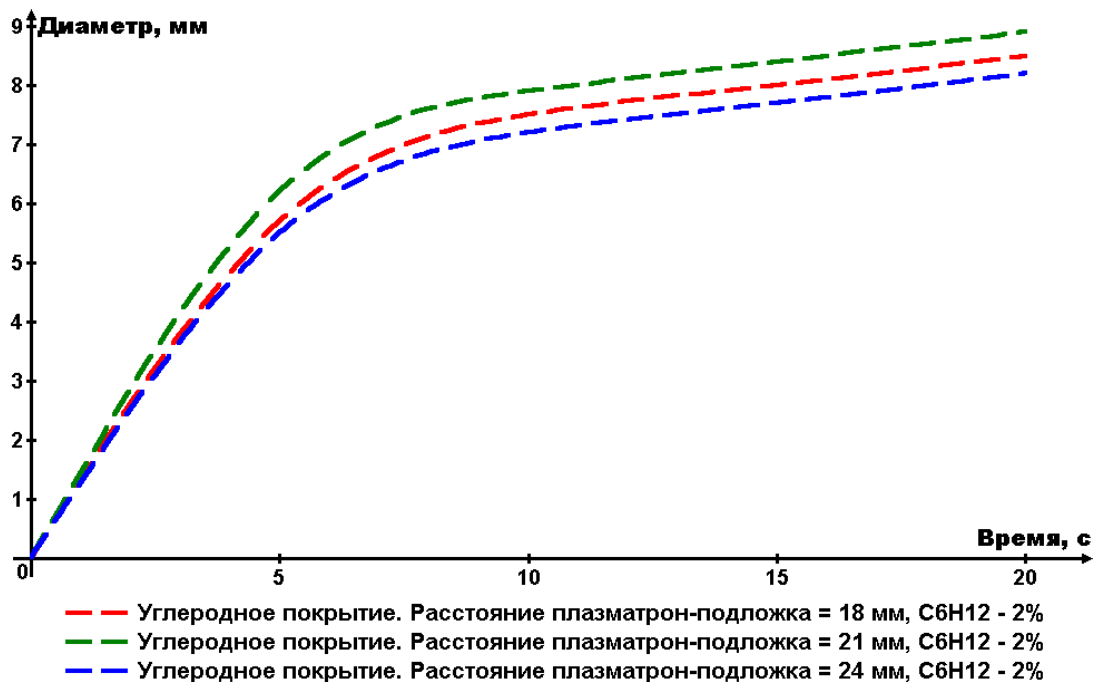


Рис.3 Зависимость диаметра углеродных и фторуглеродных покрытий от времени нанесения при различных расстояниях плазматрон-подложка и одинаковых концентрациях плёнкообразующего газа 2%.

Диаметр полученных покрытий незначительно зависит от расстояния «плазматрон-подложка», но в большей степени зависит от времени нанесения покрытия (менее 10 с). Данный характер зависимости обусловлен особенностями горения газового разряда в атмосфере и его распространением по поверхности подложки, а так же диаметра сопла плазматрона. После 10 с скорость роста диаметра покрытия резко снижается и имеет линейный характер (рис. 3).

Химический состав был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при помощи прибора KratosAxisUltra DLD (KratosAnalyticalLimited, Великобритания). Исследование проводилось при следующих параметрах: энергия пропускания – 160 эВ, съемка – AlKα₁ с нейтрализатором, калибровка – по C1s (285.0 эВ). Обзорные РФЭС спектры исследованных образцов приведены на рис. 4. В спектрах наблюдаются линии углерода, кислорода, и азота.

Спектры поглощения были исследованы при помощи PhotoLab 6600 (WTW, Германия). На рис. 5 показаны спектры полученных покрытий полученных при разных технологических параметрах формирования: расстояние плазматрон-подложка, концентрация C₆H₁₂ и время нанесения. Как видно из показанных спектров, до 310 нм углеродные покрытия имеют разный набор пиков поглощения, что связано с влиянием технологических параметров на сами покрытия. В то же время после 310 нм спектры полученных покрытий имеют практически одинаковый характер, что говорит об одинаковой интенсивности пропускания излучения видимого диапазона. Так же был произведен расчёт запрещённой зоны по методу Тауца, которая составила в среднем $4,09 \pm 0,02$ эВ. Данная ширина запрещённой зоны соответствует диэлектрическому материалу. Влияние технологических параметров на ширину запрещённой зоны незначительно.

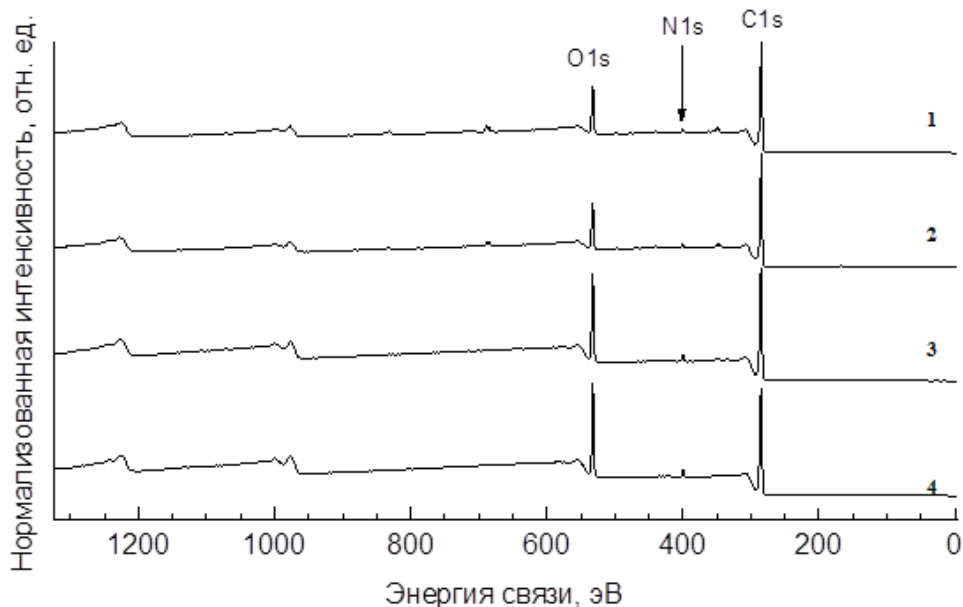


Рис. 4. Обзорные спектры исследованных углеродных покрытий.

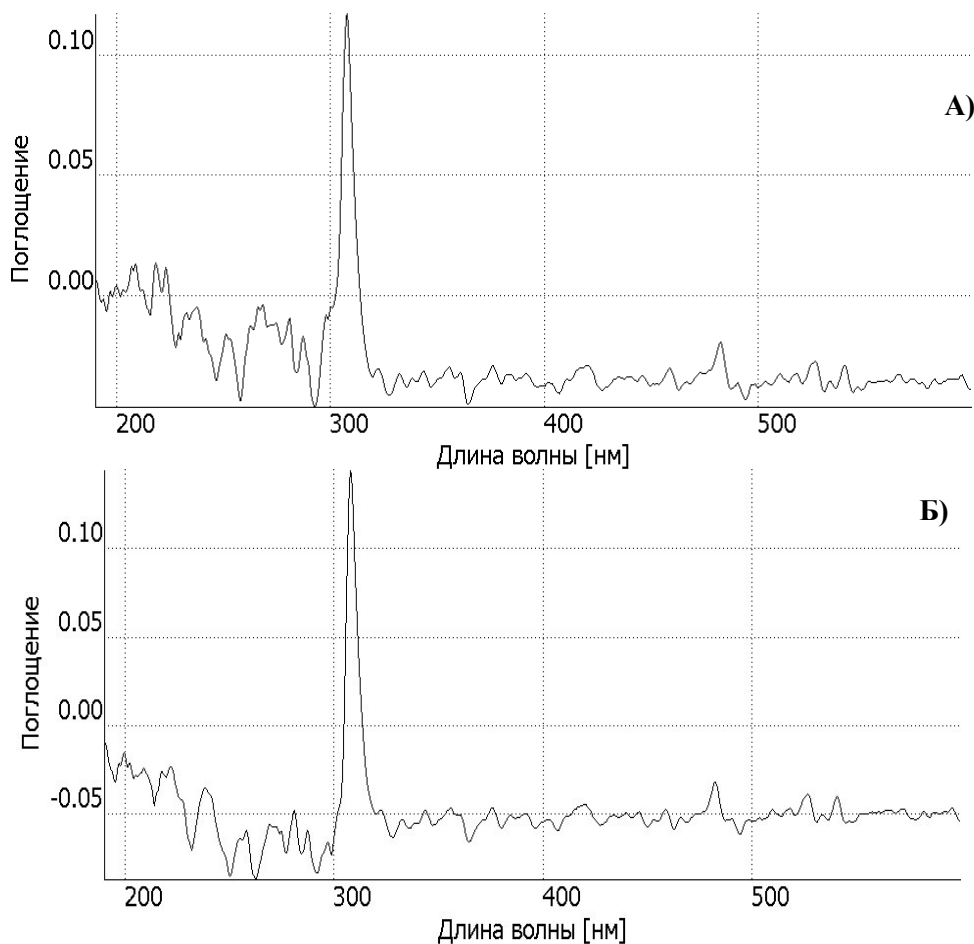


Рис. 5 Спектры поглощения углеродных покрытий. А) – образец с параметрами нанесения расстояние плазматрон-подложка = 15 мм, время нанесения = 20 с, C_6H_{12} – 2%; Б) – образец с параметрами нанесения расстояние плазматрон-подложка = 18 мм, время нанесения = 15 с, C_6H_{12} – 2,5%.

Таким образом, на основании проведенной работы, были установлены основные зависимости формирования углеродных покрытий от технологических параметров нанесения НЧ-плазмотроном атмосферного давления. Было отмечено влияние концентрации плёнкообразующего газа циклогексана на толщину получаемых покрытий.

Был проведён анализ РФЭС и установлен химический состав получаемых покрытий. Наличие кислорода и азота в покрытии говорит о влиянии атмосферы на процесс нанесения углеродных покрытий.

Определена степень фотопоглощения и установлена ширина запрещённой зоны по методу Тауца, которая составила в среднем $4,09 \pm 0,02$ эВ и соответствует диэлектрическому материалу.

Литература

1. Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Суджанская И.В., Сафронова О.В. «Модифицирование поверхности кремния легированными углеродными покрытиями нанметровой толщины» // Упрочняющие технологии и покрытия. "Инновационное машиностроение". М. 2006, №10, С. 53 – 56.
2. М.С. Зибров, А.А. Писарев, Г.В. Ходаченко, Д.В. Мозгрин «Создание тонких защитных углеродных покрытий на алюминии» // Успехи прикладной физики, 2013, т. 1, № , с.167 – 172.
3. И.П. Суздаев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов // М.: КомКнига, 2006, 592 с.
4. Amsarani Ramamoorthy, Joseph Mohan, Greg Byrne, Neal Murphy, Alojzlvankovic and Denis P. Dowling, Achieving Enhanced Fracture Toughness of Adhesively Bonded Cured Composite Joint Systems Using Atmospheric Pressure Plasma Treatments // Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers. 2013, p. 383 – 395.
5. Слепцов В.В., Бердник В.И., Иванов А.В, Шведов А.В. «Исследование и разработка импульсного устройства формирования коронного разряда с субмикросекундным временем нарастания» // Приборы и техника эксперимента. 2015. №2, С. 122.
6. В.М. Елинсон, В.А. Петров, В.И. Смирнов, Т.С. Кузнецова, В.П. Холоденков «Использование холодной плазмы атмосферного давления для инактивации вегетативных и спорных форм микроорганизмов» // XVIII Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России. Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники», М. 2012, С. 351 – 355.