

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ И РЕЖИМА ФОРМИРОВАНИЯ ПОДСЛОЯ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

А.С. Руденков, А.В. Рогачёв, М.А. Ярмоленко, Д.Г. Пилипцов

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

INFLUENCE OF CONDITIONS AND MODE OF FORMATION OF A SUBLAYER BASED ON ETHYL CELLULOSE AND SULFURIC ACID ON THE STRUCTURE OF CARBON COATINGS

A.S. Rudenkov, A.V. Rogachev, M.A. Yarmolenko, D.G. Piliptsov

Francisk Skorina Gomel State University

Аннотация. Определено влияние метода формирования слоя этилцеллюлозы, архитектуры двухслойных систем на основе этилцеллюлозы и серной кислоты на морфологию и фазовый состав углеродных покрытий, сформированных на их поверхности. Установлено, что в случае лазерного нанесения этилцеллюлозы углеродные слои, осажденные на поверхности H_2SO_4 / ЭЦ, характеризуются более высоким соотношением $\text{Csp}^3 / \text{Csp}^2$ по сравнению с покрытиями, сформированными на поверхности ЭЦ / H_2SO_4 . При этом в случае электронно-лучевого нанесения этилцеллюлозы наблюдается обратный эффект: в углеродном слое, осажденном на поверхности H_2SO_4 / ЭЦ, регистрируется более низкое соотношение $\text{Csp}^3 / \text{Csp}^2$ по сравнению со слоями на поверхности ЭЦ / H_2SO_4 , что обусловлено наличием капельной фазы при лазерном диспергировании этилцеллюлозы и, как следствие, различными процессами структурообразования слоя ЭЦ и его каталитического влияния на углеродное покрытие.

Ключевые слова: углерод, серная кислота, этилцеллюлоза, морфология, фазовый состав.

Для цитирования: Влияние условий и режима формирования подслоя на основе этилцеллюлозы и серной кислоты на структуру углеродных покрытий / А.С. Руденков, А.В. Рогачёв, М.А. Ярмоленко, Д.Г. Пилипцов // Проблемы физики, математики и техники. – 2025. – № 2 (63). – С. 35–43. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2025_2_63_35. – EDN: WCOOVW

Abstract. The influence of the method for forming the ethyl cellulose layer, the architecture of the two-layer systems based on ethyl cellulose and sulfuric acid on the morphology and phase composition of the carbon coatings formed on their surface is determined. It is established that in the case of laser deposition of ethyl cellulose, the carbon layers deposited on the H_2SO_4 / EC surface are characterized by a higher $\text{Csp}^3 / \text{Csp}^2$ ratio, compared to the coatings formed on the EC / H_2SO_4 surface. At the same time, in the case of electron beam deposition of ethyl cellulose, the opposite effect is observed: in the carbon layer deposited on the H_2SO_4 / EC surface, a lower $\text{Csp}^3 / \text{Csp}^2$ ratio is recorded, compared to the layers on the EC / H_2SO_4 surface, which is due to the presence of a droplet phase during laser dispersion of ethyl cellulose and, as a consequence, various processes of EC layer structure formation and its catalytic effect on the carbon coating.

Keywords: carbon, sulfuric acid, ethylcellulose, morphology, phase composition.

For citation: Influence of conditions and mode of formation of a sublayer based on ethyl cellulose and sulfuric acid on the structure of carbon coatings / A.S. Rudenkov, A.V. Rogachev, M.A. Yarmolenko, D.G. Piliptsov // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2025. – № 2 (63). – P. 35–43. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2025_2_63_35 (in Russian). – EDN: WCOOVW

Введение

Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств углеродные покрытия широко используются для повышения твердости, антифрикционных свойств контактных поверхностей [1], [2]. Однако, из-за высокого уровня внутреннего напряжения и относительно низкой термостойкости (до 350° С), сфера их применения ограничена [3], [4]. В настоящее время с целью повышения их свойств интенсивно развиваются технологии формирования композиционных покрытий различного функционального назначения, армированных углеродными

наноструктурами (фуллерены, углеродные волокна, графен, углеродные нанотрубки, наночастицы алмаза) [5]–[8] и наночастицами металлов (никель, серебро, золото и т. д.) [9]–[11]. При этом необходимо отметить, что для синтеза наноразмерных углеродных структур успешно используются процессы карбонизации полимерных материалов [12], в том числе с использованием в качестве катализатора серосодержащих соединений [13]. Инкорпорирование наноразмерных объектов в структуру покрытий на основе углерода позволяет повысить их износостойкость, снизить коэффициент трения и уровень внутренних

напряжений, улучшить адгезионную прочность и термостойкость [5]–[11]. В частности, путем внедрения фуллеренов в состав углеродных покрытий, удалось повысить их микротвердость от 21 ГПа до 27 ГПа и обеспечить термостойкость при температуре до 500°С [5]. В [6] показано, что при инкорпорировании углеродными нанотрубками (концентрация 0,13 масс. %) микротвердость углеродных покрытий возрастает от 10,6 до 13,3 ГПа, модуль Юнга – от 110 ГПа до 128 ГПа, а уровень внутренних напряжений снижается с 2,35 ГПа до 2,17 ГПа, значения коэффициента трения – с 0,11 до 0,02. Отметим, что вышеуказанные покрытия были получены плазмохимическими методами с использованием в качестве прекурсора углерода водородсодержащих газов. При этом в литературных источниках практически отсутствуют данные о структуре и свойствах углеродных покрытий, инкорпорированных нанообъектами и сформированных из твердых прекурсоров, осажденных, в частности, из совмещенных или последовательно генерируемых потоков импульсной углеродной плазмы и испаренных функциональных ингредиентов. Использование таких режимов и условий характеризуется более широкими технологическими возможностями, позволяя реализовать комбинированный синтез инкорпорированных наноструктурами углеродных покрытий с заданным распределением наноразмерных компонентов по поверхности и толщине слоя.

Так, в работе [14] при изучении углеродных покрытий, сформированных на двухкомпонентные подслои на основе этилцеллюлозы и серной кислоты, показано, что они характеризуются более высоким соотношением фаз Csp^3 / Csp^2 , зависящим от структуры подслоя. Данный эффект представляет научный и практический интерес и дальнейшее изучение закономерностей осаждения, фазового и химического состава, морфологии таких покрытия при различных условиях и режимах формирования промежуточного слоя составляет основную цель настоящей работы.

1 Методика эксперимента

Покрытия были сформированы вакуумными методами в два этапа. На первом этапе, в отличие от методики, используемой в [14], слой на основе этилцеллюлозы (ЭЦ, N-100, CAS 9004-57-3, Sigma-Aldrich) и серной кислоты H_2SO_4 осаждался лазерным (длина волны 532 нм, энергия в импульсе 430 мДж, длительность импульса 6 нс) или электронно-лучевым (энергия электронов 0,8–1,6 кэВ, плотность тока 10–30 мА/см²) диспергированием исходных компонентов. Полученные слои подвергались термообработке при температуре 120°С на воздухе в течение 30 минут. На втором этапе на поверхность полученного двухслойного покрытия из плазмы импульсного катодно-дугового разряда (3000 импульсов,

частота 5 Гц, напряжение 350 В) осаждались углеродные слои. Остаточное давление в вакуумной камере – 10^{-3} Па, толщина покрытий – не более 300 нм.

Морфологические особенности полученных покрытий были изучены с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) средствами микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме. Область сканирования составляла 4×4 мкм. В качестве параметров для анализа рельефа поверхности покрытий были выбраны: среднеквадратичная субшероховатость (Rms) – среднеквадратичное значение отклонений высоты профиля поверхности относительно базовой линии; количество, высота и диаметр отдельных структурных образований (зерен).

Для определения молекулярной структуры подслоев на основе этилцеллюлозы и серной кислоты применялся инфракрасный Фурье-спектрофотометр Vertex-70 (Bruker), работающий в диапазоне 300–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Химический состав и тип связей в покрытиях был определен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометра PHI Quantera (Япония). Возбуждение образцов осуществлялось К α -излучением с энергией квантов 1486,6 эВ и мощностью 250 Вт.

Фазовый состав углеродных слоев был изучен методами рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния) при помощи спектрометра Senterra (Bruker, Германия) с длиной волны и мощностью возбуждающего излучения – 532 нм и 5 мВт соответственно.

2 Результаты и их обсуждение

В ИК-спектрах покрытий этилцеллюлозы, сформированных потоком низкоэнергетических электронов и лазерным излучением ($\lambda = 532$ нм), присутствуют одни и те же полосы поглощения. ИК-спектры отличаются только величинами соотношений оптической плотности отдельных полос поглощения. В ИК-спектрах покрытий присутствуют все полосы поглощения, характерные для исходного порошка ЭЦ. В области волновых чисел 3000–2800 см⁻¹ проявляются валентные колебания С–Н связей: полоса при 2975 (–OC₂H₅), 2898, 2800 см⁻¹ – CH₃, при 2930 см⁻¹ – CH₂, при 2873 см⁻¹ – CH (третичный). В интервале 1200–900 см⁻¹ проявляются валентные колебания С–О, С–О–С, С–С, С–ОН связей. Наибольшее значение оптической плотности в интервале 1200–900 см⁻¹ характерно для валентных колебаний С–О–С связей (1111 и 1070 см⁻¹). При 1720 см⁻¹ проявляются валентные колебания С=О связей. Результаты ИК-спектроскопических исследований покрытий представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Параметры ИК-спектров материалов на основе ЭЦ

Образец	Соотношение			
	D_{2975} / D_{2875} OC_2H_5 / CH	D_{1111} / D_{2875} COC / CH	D_{1070} / D_{2875} COC / CH	D_{1720} / D_{2875} $C=O / CH$
Порошок ЭЦ	1,26 / 0,58	5,73 / 2,02	4,49 / 2,64	0,88 / 0,41
Электронно-лучевое диспергирование	1,88 / 1,54	3,48 / 3,39	4,15 / 2,85	0,75 / 0,61
Лазерное диспергирование	1,62 / 1,27	5,13 / 3,78	4,82 / 4,02	0,45 / 0,35
/ – соотношение с полосой при 2930 см^{-1}				

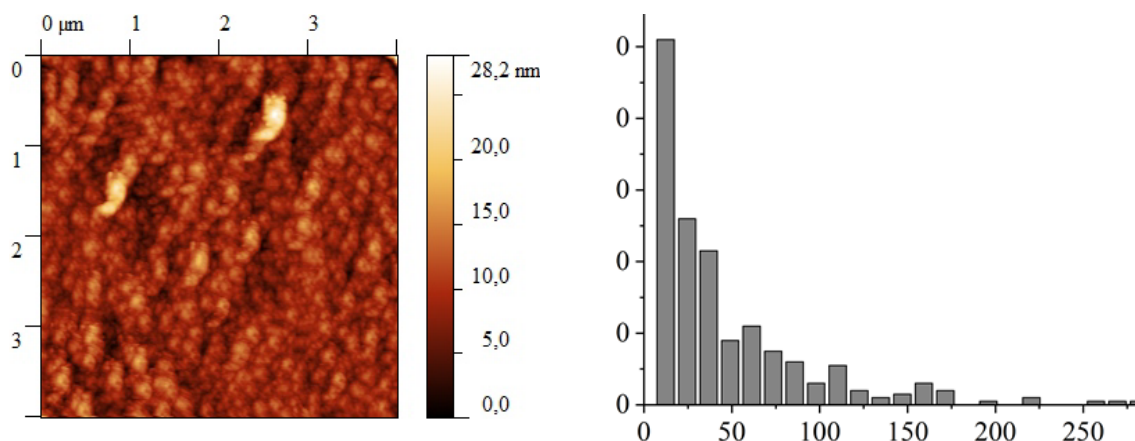


Рисунок 2.1 – АСМ изображения и распределение зерен углеродных покрытий, осажденных на подслое этилцеллюлозы, сформированном путем лазерного диспергирования

При проведении анализа значения оптической плотности полос соотносили с оптической плотностью полосы CH и CH_2 групп. Метиленовые группы входят в состав заместителей, а также могут образовываться в результате деструкции пиранозных циклов. Согласно данным ИК-спектроскопического анализа влияние лазерного воздействия в наибольшей степени проявляется в отщеплении от пиранозных циклов заместителей. При этом деструкция пиранозных циклов в наибольшей степени проявляется при электронно-лучевом воздействии.

ИК-спектроскопический анализ двухслойных систем ЭЦ + H_2SO_4 затруднен наложением на ИК-спектр ЭЦ полос поглощения при 1135 см^{-1} – колебания $R-SO-OR$, и при 1100 см^{-1} – $R-SO-OH$. Низкотемпературная обработка двухслойных систем (120°C) не приводит к заметному изменению ИК-спектра.

Таким образом, влияние лазерного воздействия на порошок ЭЦ в наибольшей степени проявляется в отщеплении от пиранозных циклов заместителей, а электронно-лучевого – в деструкции пиранозных циклов.

Средствами АСМ показано (рисунок 2.1, таблица 2.2), что углеродные покрытия, осажденные на подслое этилцеллюлозы, сформированном путем лазерного диспергирования, характеризуются низкой субшероховатостью ($R_{ms} - 2,9\text{ нм}$) и высокодисперсной структурой, около 30% отмаркированных зерен обладают диаметром менее 30 нм.

АСМ изображения, характер влияния архитектуры подслоя на основе этилцеллюлозы и серной кислоты, сформированных путем электронно-лучевого диспергирования исходных компонентов, на морфологию углеродных покрытий, рассмотрены нами ранее в работе [14].

Углеродные покрытия на подслое этилцеллюлозы и серной кислоты, сформированном с использованием лазерного диспергирования, характеризуются более высокими значениями субшероховатости, чем в случае электронно-лучевого нанесения подслоя, что обусловлено наличием капельной фазы в осаждаемом потоке при лазерном воздействии на этилцеллюлозу (таблица 2.2).

При этом углеродные покрытия, сформированные на подслое $H_2SO_4 / ЭЦ$, отличаются более высокодисперсной структурой (рисунки 2.2 и 2.3), в 2 раза меньшими значениями субшероховатости R_{ms} , чем покрытия, сформированные на подслое ЭЦ / H_2SO_4 .

Необходимо отметить, что характер влияния архитектуры подслоя на основе этилцеллюлозы и серной кислоты при электронно-лучевом и лазерном нанесении этилцеллюлозы различен (таблица 2.2, рисунок 2.3). При осаждении слоя целлюлозы электронно-лучевым методом дисперсность углеродных покрытий, сформированных на ЭЦ / H_2SO_4 , выше, чем у покрытий, осажденных на $H_2SO_4 / ЭЦ$ (рисунок 2.4, а). В случае же лазерного нанесения целлюлозы, наоборот, углеродные покрытия, сформированные

на подслое состава H_2SO_4 / ЭЦ, характеризуются более высокодисперсной структурой; более 50% отмаркированных зерен обладают диаметром менее 30 нм по сравнению с покрытиями, сформированными на ЭЦ / H_2SO_4 (рисунок 2.3, б).

Общей особенностью является тот факт, что субшероховатость и средняя высота отдельных структурных образований углеродных покрытий, нанесенных на подслои H_2SO_4 / ЭЦ, независимо от метода диспергирования этилцеллюлозы, ниже, чем в случае ЭЦ / H_2SO_4 .

Вышеуказанные различия рельефа поверхности углеродных покрытий могут быть обусловлены наличием капельной фазы и менее аморфной структурой в случае лазерного диспергирования этилцеллюлозы при нанесении подслоя, что, в свою очередь, может влиять на процессы карбонизации этилцеллюлозы при взаимодействии с серной кислотой, а также на процессы графитизации карбонизированных слоев при последующем отжиге.

В большинстве случаев спектр комбинационного рассеяния углеродных покрытий раскладывается на две гауссианы: D-пик в диапазоне между 1300 см^{-1} и 1500 см^{-1} , соответствующий матрице на основе sp^2 -гибридизованных атомов углерода, включающей в себя sp^3 -гибридизованные атомы углерода; обусловленный наличием sp^2 -кластеров G-пика около

1580 см^{-1} [15], [16]. Отметим, что спектры комбинационного рассеяния углеродных наноструктур могут характеризоваться несколькими дополнительными пиками [17], [18].

В настоящей работе спектр комбинационного рассеяния углеродных покрытий, осажденных на подслое целлюлозы, сформированном путём лазерного диспергирования, был разложен согласно стандартной двухфазной модели [15]. Для более достоверного анализа спектров комбинационного рассеяния углеродных покрытий на подслоях ЭЦ / H_2SO_4 и H_2SO_4 / ЭЦ потребовалось выделить из исходного спектра, помимо D- и G-пиков, два дополнительных пика (рисунок 2.4): T-пик около $1160\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, обусловленный наличием большого количества наноразмерных кластеров sp^3 -гибридизованного углерода с размерами менее 100 нм (нанокристаллический алмаз) [18] и D'-пик вблизи $1600\text{--}1620\text{ см}^{-1}$, обусловленный наличием мелких фрагментов искривленных базисных графеновых плоскостей [19]. При этом, по мнению авторов [19], оба этих пика указывают на высокое содержание sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Дело в том, что графен в чистом виде состоит из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, однако, в случае большого числа дефектов, деформации либо при гидрировании графена атомы углерода могут находиться в состоянии sp^3 -гибридизации [19].

Таблица 2.2 – Влияние метода формирования и архитектуры подслоя на основе ЭЦ и H_2SO_4 на морфологию углеродных покрытий

Покрытие	Метод формирования слоя ЭЦ*	Средняя высота, нм	Rms, нм	Плотность зерен, шт.	Средний диаметр зерен, нм
ЭЦ / С	ЛД	9,0	2,9	345	85
ЭЦ / H_2SO_4 / С	ЭЛД	20,6	4,8	80	59
	ЛД	47,2	12,4	56	254
H_2SO_4 / ЭЦ / С	ЭЛД	16,1	4,4	55	119
	ЛД	35,5	6,2	262	94

*ЛД – лазерное диспергирование;
ЭЛД – электронно-лучевое диспергирование

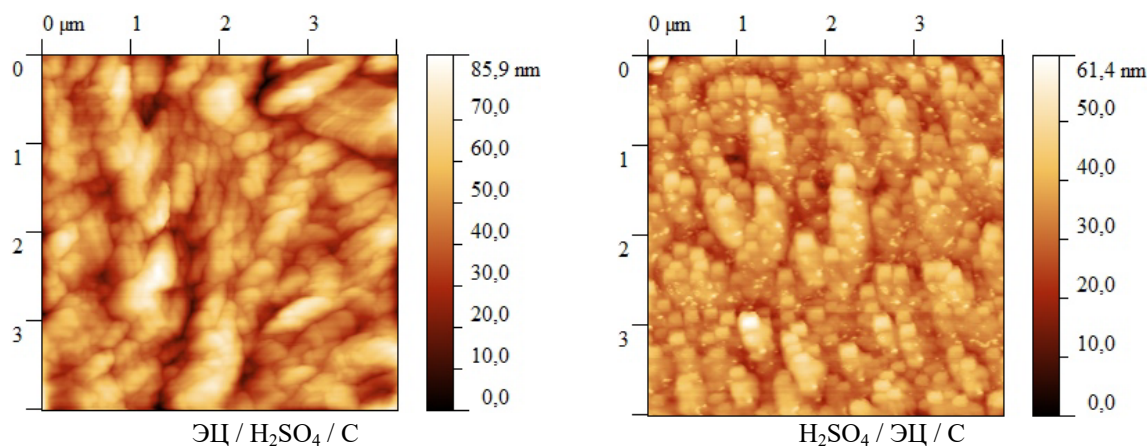


Рисунок 2.2 – АСМ изображения углеродных покрытий, осажденных на подслоях различной архитектуры методом лазерного диспергирования

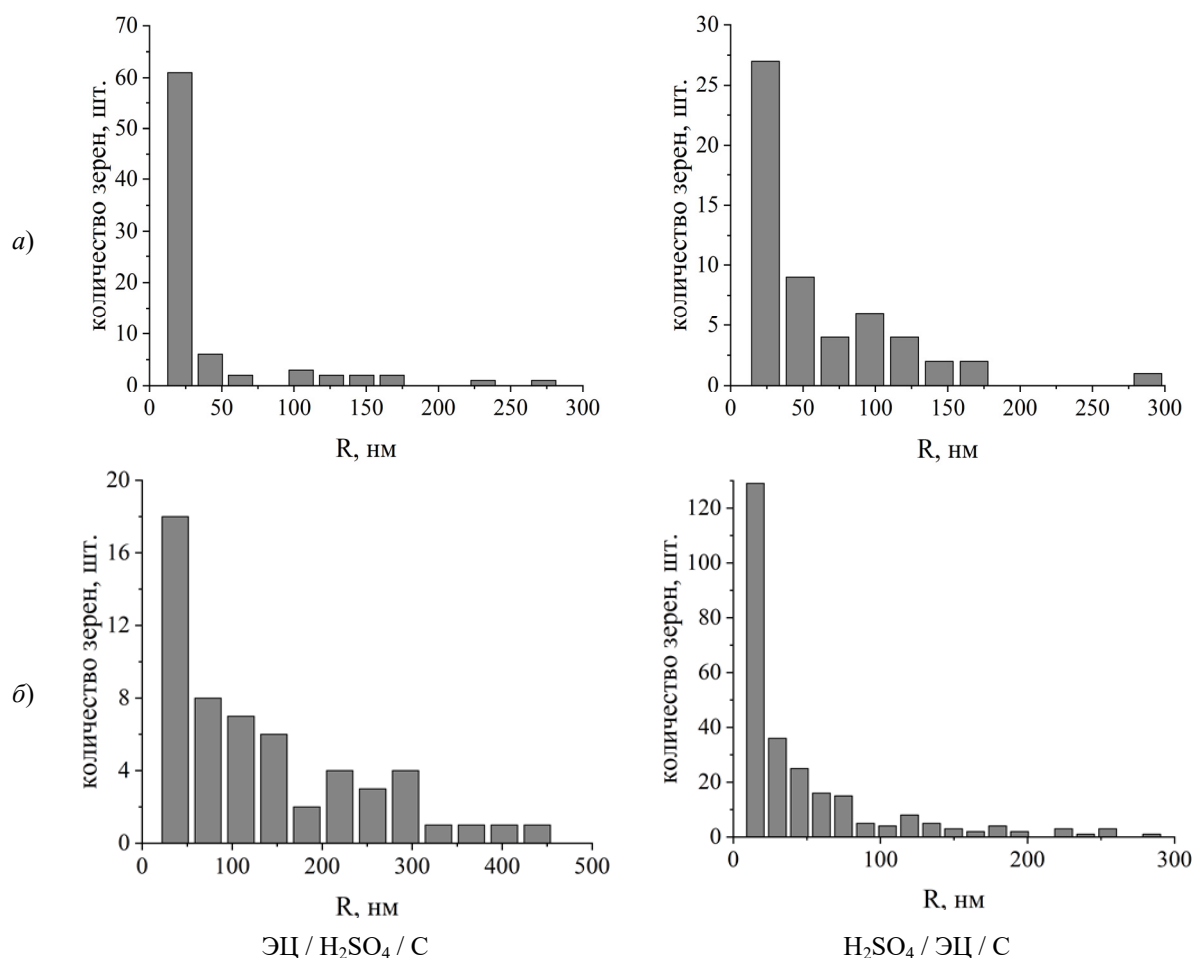


Рисунок 2.3 – Распределение зерен углеродных покрытий, осажденных на подслоях различной архитектуры и сформированных методом:

а) электронно-лучевого диспергирования ЭЦ, б) лазерного диспергирования ЭЦ

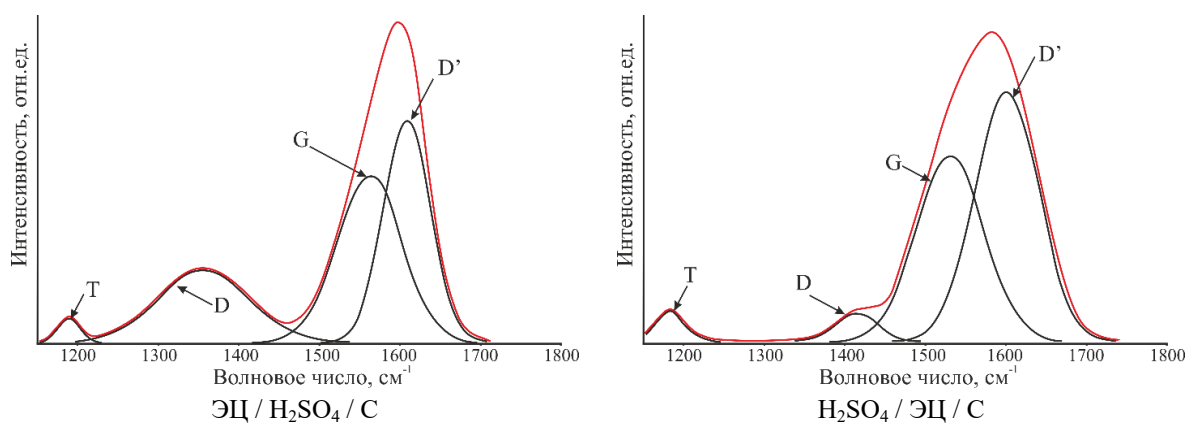


Рисунок 2.4 – Анализ КР-спектров углеродных покрытий, осажденных на подслоях различной архитектуры методом лазерного диспергирования

Необходимо отметить, что, ранее [14] в КР-спектрах углеродных покрытий на подслоях ЭЦ / H₂SO₄ и H₂SO₄ / ЭЦ, сформированных путем электронно-лучевого диспергирования, выделить Т- и D'-пик не удалось. Таким образом, можно предположить, что сочетание лазерного нанесения ЭЦ и электронно-лучевое нанесение серной кислоты создает необходимые условия для синтеза углеродных наноструктур вследствие

меньшей структурированности и упорядоченности слоя ЭЦ в сравнении с подобным слоем, сформированным электронно-лучевым методом.

Средствами спектроскопии комбинационного рассеяния показано (таблица 2.3), что архитектура подслоя на основе целлюлозы и серной кислоты в зависимости от метода формирования слоя целлюлозы различным образом влияет на соотношение интенсивностей D- и G-пиков.

Таблица 2.3 – Влияние метода формирования и архитектуры подслоя на основе ЭЦ и H_2SO_4 на параметры КР-спектров углеродных покрытий

Покрытие	Метод формирования слоя ЭЦ*	D-пик		G-пик		I_D / I_G
		Положение, см^{-1}	Ширина, см^{-1}	Положение, см^{-1}	Ширина, см^{-1}	
ЭЦ / С	ЛД	1469	222	1568	175	0,53
ЭЦ / H_2SO_4 / С	ЭЛД	1438	269	1577	110	0,37
	ЛД	1357	134	1563	94	0,44
H_2SO_4 / ЭЦ / С	ЭЛД	1461	275	1580	110	0,42
	ЛД	1414	62	1530	99	0,16

*ЛД – лазерное диспергирование;
ЭЛД – электронно-лучевое диспергирование

Таблица 2.4 – Влияние метода формирования и архитектуры подслоя на основе ЭЦ и H_2SO_4 на C1s пик РФЭС углеродных покрытий

Покрытие	Метод формирования слоя ЭЦ*	Тип связи	Пик, эВ $\pm 0,3$ эВ	Ширина, эВ	Доля площади, %	$\text{Csp}^3 / \text{Csp}^2$
ЭЦ / С	ЛД	Csp^2	284,6	1,2	55,7	0,77
		Csp^3	285,3	0,9	42,5	
		C – O	286,4	0,7	1,8	
ЭЦ / H_2SO_4 / С	ЭЛД	Csp^2	284,7	1,0	39,7	1,44
		Csp^3	285,4	1,6	57,3	
		C = O	287,4	1,1	3,1	
	ЛД	Csp^2	284,4	1,4	43,9	1,09
		Csp^3	285,2	1,6	47,7	
		C = O	287,7	0,9	1,0	
H_2SO_4 / ЭЦ / С	ЭЛД	Csp^2	284,7	1,2	55,9	0,72
		Csp^3	285,6	1,5	40,1	
		C = O	287,3	1,5	4,0	
	ЛД	Csp^2	284,4	1,1	39,9	1,44
		Csp^3	285,1	1,1	57,5	
		C – O	286,3	0,7	2,6	

*ЛД – лазерное диспергирование;
ЭЛД – электронно-лучевое диспергирование

В случае электронно-лучевого диспергирования этилцеллюлозы соотношение I_D / I_G для углеродных покрытий, сформированных на ЭЦ / H_2SO_4 , меньше, чем в случае покрытий, осажденных на H_2SO_4 / ЭЦ. При этом для углеродных покрытий, осажденных на двухслойных системах, в которых слой этилцеллюлозы был получен методом лазерного диспергирования, наоборот, соотношение I_D / I_G для покрытий на подслое H_2SO_4 / ЭЦ существенно ниже, чем для покрытий на ЭЦ / H_2SO_4 .

Низкие значения соотношения I_D / I_G могут быть обусловлены изменением размеров sp^2 -кластеров. Согласно [16] соотношение I_D / I_G обратно пропорционально размерам sp^2 -кластеров, если их значение более 2 нм, и прямо пропорционально, если их размеры менее 2 нм. Для обоих случаев, рассматриваемых в настоящей работе, с учетом данных атомно-силовой микроскопии, соотношение I_D / I_G снижается с уменьшением размеров отдельных структурных

образований, что может свидетельствовать как о высоком содержании sp^3 -гибридизированных атомов углерода, так и о присутствии кластеров менее 2 нм.

Снижение интенсивности D-пика может быть обусловлено более высоким содержанием sp^3 -гибридизированных атомов углерода, о чем также свидетельствует появление Т-пика и D'-пика, который, по мнению авторов [20], появляется при наличии дефектов и увеличении степени разупорядоченности sp^2 -матрицы.

Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (таблица 2.4) подтверждают результаты КР-спектроскопии и свидетельствуют о более высоком содержании sp^3 -гибридизированных атомов углерода в углеродных покрытиях, осажденных на подслое H_2SO_4 / ЭЦ, по сравнению с покрытиями, нанесенными на подслое ЭЦ / H_2SO_4 , в случае лазерного диспергирования этилцеллюлозы.

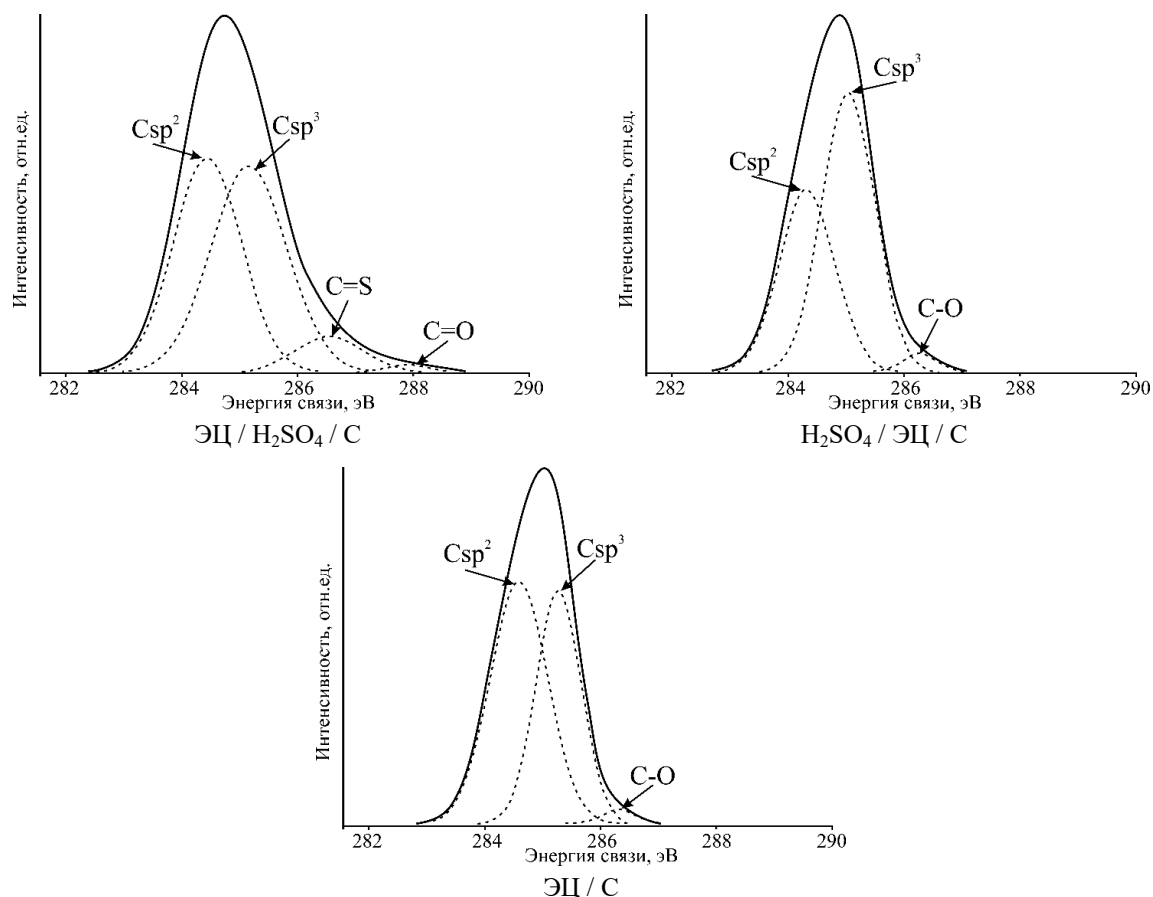


Рисунок 2.5 – C1s пик РФЭС углеродных покрытий, осажденных на подслоях различной архитектуры, сформированных путем лазерного диспергирования

C1s пик РФЭС спектра, находящийся в диапазоне 280÷290 эВ, был разложен при помощи функции Лоренца – Гаусса на следующие компоненты (рисунок 2.5): Csp^2 – пик с энергией связи ~284,6 эВ; Csp^3 – пик с энергией связи ~285,4 эВ [21]. Необходимо отметить, что для покрытий ЭЦ / H_2SO_4 / С был детектирован C = S пик с энергией связи ~287 эВ, существование которого подтверждается наличием четко выраженного S2p в спектре РФЭС и относительно высокой концентрацией серы – 3 ат. % (по сравнению с H_2SO_4 / ЭЦ / С, где содержание серы – 0,2 ат. %). В спектре РФЭС покрытий H_2SO_4 / ЭЦ / С из-за малого содержания серы в приповерхностных слоях пик S2p детектирован не был. Также данный пик не был детектирован для углеродных покрытий, сформированных на подслое этилцеллюлозы и серной кислоты при электронно-лучевом нанесении этилцеллюлозы. Детальный анализ РФЭС вышеуказанных покрытий рассмотрен нами ранее в работе [14].

В случае электронно-лучевого нанесения этилцеллюлозы, наоборот, содержание sp^3 -гибридизированных атомов углерода в углеродных покрытиях, осажденных на подслое H_2SO_4 / ЭЦ, ниже, по сравнению с покрытиями, нанесенными на подслое ЭЦ / H_2SO_4 .

Различия в морфологии и фазовом составе углеродных покрытий, сформированных на подслоях на основе этилцеллюлозы и серной кислоты, обусловлены особенностями процессов структурообразования слоя этилцеллюлозы при электронно-лучевом и лазерном нанесении. В случае электронно-лучевого нанесения слой этилцеллюлозы является более упорядоченным и менее пористым. При лазерном диспергировании вследствие наличия капельной фазы слой этилцеллюлозы характеризуется менее гладким рельефом и взаимодействие с серной кислотой происходит на границе капельной фазы, что подтверждается данными атомно-силовой микроскопии (таблица 2.2). Наличие пор и меньшая структурная упорядоченность подтверждается наличием S2p пика РФЭС, наличием серы в углеродных покрытиях, нанесенных на подслое ЭЦ / H_2SO_4 . Дефектность структуры слоя этилцеллюлозы при его лазерном нанесении приводит к более высокой степени разупорядоченности углеродных покрытий, нанесенных на его поверхность из плазмы импульсного катодно-дугового разряда. При этом взаимодействие атомов углерода с серной кислотой на границе капельной фазы этилцеллюлозы может приводить к механической деформации sp^2 -связей

с последующей трансформацией атомов углерода в sp^3 -гибридизированное состояние при последующем нанесении углеродных слоев из плазмы импульсного катодно-дугового разряда, о чем свидетельствует появление D'- и T-пииков в КР спектре и значения соотношения доли интегральной площади Csp^3 / Csp^2 компонентов пика C1s РФЭС. Кроме того, процессы карбонизации этилцеллюлозы под действием серной кислоты и последующего отжига, по всей видимости, протекают на границе капельной фазы, что также может приводить к появлению деформированных графеновых плоскостей, к которым могут прикрепляться свободные радикалы, образующиеся при лазерном диспергировании мишени.

Выводы

Углеродные покрытия, сформированные на подслое $H_2SO_4 / ЭЦ$ при лазерном нанесении целлюлозы, содержат большее количество отдельных структурных образований, на границе которых протекают процессы карбонизации и последующей графитизации целлюлозы, что приводит к более высоким значениям соотношения Csp^3 / Csp^2 и большей структурной разупорядоченности по сравнению с углеродными покрытиями, нанесенными на подслою $ЭЦ / H_2SO_4$. Показано, что углеродные покрытия, сформированные на подслоях на основе серной кислоты и этилцеллюлозы одинаковой архитектуры, но при различном методе нанесения полимерного слоя, характеризуются различными соотношениями Csp^3 / Csp^2 и особенностями топографии. Данный факт, по всей видимости, обусловлен наличием капельной фазы, присутствующей в осаждаемом потоке при лазерном диспергировании целлюлозы, и, как следствие, различными процессами структурообразования, протекающими на подложке. Отличия в структуре подслоев этилцеллюлозы, сформированных при лазерном и электронно-лучевом нанесении, приводят к различиям в морфологии и фазовом составе углеродных покрытий, осаждаемых на их поверхности.

Таким образом, осаждение карбонизированных подслоев на основе целлюлозы и серной кислоты различной архитектуры и принципиально иными методами нанесения могут стать эффективным технологическим приемом формирования углеродных покрытий с заданным фазовым составом и механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачев, А.В. Триботехнические свойства композиционных покрытий, осаждаемых вакуумно-плазменными методами / А.В. Рогачев // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 3. – С. 285–592.
2. Композиционные углеродные покрытия, осаждаемые из импульсной катодной плазмы / Д.Г. Пилипцов, А.С. Руденков, П.А. Лучников,

А.В. Рогачев, Цзян Сяо Хун, Чжоу Бин. – 2020. – Москва: Радиотехника. – 283 с.

3. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2002. – Vol. 37. – P. 129–281.

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

5. Heating induced nanostructure and superlubricity evolution of fullerene-like hydrogenated carbon films / Zh. Wang [et al.] // Solid State Sciences. – 2019. – Vol. 90. – P. 29–33.

6. The effect of CNT content on the surface and mechanical properties of CNTs doped diamond like carbon films / Ch. Wei [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 562–566.

7. Diamond-like carbon graphene nanoplatelet nanocomposites for lubricated environments / R. Brittain [et al.] // Carbon. – 2023. – Vol. 205. – P. 485–498.

8. CVD-diamond nanoparticle synthesis for DLC film application / R. Correia [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – Vol. 22. – Article 293.

9. Hussain, S. Incorporation of silver nanoparticles in DLC matrix and surface plasmon resonance effect / S. Hussain, R.K. Roy, A.K. Pal // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Vol. 99. – P. 375–381.

10. Modulation of residual stress in diamond like carbon films with incorporation of nanocrystalline gold / R. Paul [et al.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 10451–10458.

11. Nanostructured coatings of metal containing diamond-like carbon films deposited by femtosecond pulsed laser ablation / N. Benchikh [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 6272–6278.

12. Le, T. Strategies for fabricating versatile carbon nanomaterials from polymer precursors / T. Le, H. Yoon // Carbon. – 2019. – Vol. 152. – P. 796–817.

13. Fullerene-like CSx: A first-principles study of synthetic growth / C. Goyenola [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2011. – Vol. 506. – P. 86–91.

14. Морфология и фазовый состав углеродных покрытий, сформированных на поверхности двухслойных систем на основе этилцеллюлозы и серной кислоты / А.С. Руденков [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2024. – № 4 (61). – С. 30–39.

15. Resonant Raman scattering of amorphous carbon and polycrystalline diamond films / J. Wagner [et al.] // Physical Review B. – 1989. – Vol. 40. – P. 1817–4107.

16. 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.

17. *A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes* / V. Thapliyal [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2022. – Vol. 127. – Article 109180.

18. *The Raman spectrum of nanocrystalline diamond* / S. Prawer [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 332. – P. 93–97.

19. *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy* / M.A. Pimenta [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – Vol. 9. – P. 1276–1290.

20. *The influence of oxygen on the Raman spectrum of C60 films* / S. Duclos [et al.] // *Solid State Commun.* – 1991. – Vol. 80. – P. 481–484.

21. *Chen, X. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials* / X. Chen, X. Wang, D. Fang // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2020. – Vol. 28. – P. 1048–1058.

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 нанокмпозиционных 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 07.03.2025.

Информация об авторах

Руденков Александр Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент
Рогачёв Александр Владимирович – чл.-корр. НАН Беларуси,
д.х.н., профессор

Ярмоленко Максим Анатольевич – д.т.н., профессор

Пилипцов Дмитрий Геннадьевич – д.т.н., доцент