

МОРФОЛОГИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ДВУХСЛОЙНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

А.С. Руденков, А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, Д.Г. Пилипцов, Ю.В. Никитюк

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF CARBON COATINGS FORMED ON THE SURFACE OF TWO-LAYER SYSTEM BASED ON ETHYL CELLULOSE AND SULFURIC ACID

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

Francisk Skorina Gomel State University

Аннотация. Определено влияние архитектуры и структуры двухслойной системы на основе этилцеллюлозы и серной кислоты, а также режимов формирования на морфологию и фазовый состав углеродных покрытий, сформированных на их поверхности. Показано, что углеродные слои, осажденные на поверхности двухслойной системы ЭЦ/ H₂SO₄ с более высоким соотношением Csp³ / Csp², также характеризуются более высоким соотношением Csp³ / Csp², по сравнению с углеродными слоями, сформированными на поверхности H₂SO₄ / ЭЦ.

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

Для цитирования: Морфология и фазовый состав углеродных покрытий, сформированных на поверхности двухслойной системы на основе этилцеллюлозы и серной кислоты / А.С. Руденков, А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, Д.Г. Пилипцов, Ю.В. Никитюк // Проблемы физики, математики и техники. – 2024. – № 4 (61). – С. 30–39. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_4_61_30. – EDN: RIERVT

Abstract. The influence of the architecture and structure of the two-layer system based on ethyl cellulose and sulfuric acid, as well as the formation modes, on the morphology and phase composition of carbon coatings formed on their surface is determined. It is shown that, due to the epitaxial nature of growth, the carbon layers deposited on the surface of the two-layer system EC / H₂SO₄ with a higher Csp³ / Csp² ratio are also characterized by a higher Csp³ / Csp² ratio, compared to the carbon layers formed on the surface of H₂SO₄ / EC.

Keywords: carbon, sulfuric acid, ethyl cellulose, morphology, phase composition.

For citation: Morphology and phase composition of carbon coatings formed on the surface of two-layer system based on ethyl cellulose and sulfuric acid / A.S. Rudenkov, A.V. Rogachev, M.A. Yarmolenko, D.G. Piliptsov, Y.V. Nikityuk // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2024. – № 4 (61). – P. 30–39. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_4_61_30 (in Russian). – EDN: RIERVT

Введение

Применение современных вакуумных методов формирования наноструктурированных покрытий позволяет получить углеродные слои различного функционального назначения путем варьирования содержания sp³-, sp²- или sp¹-гибридизированных атомов углерода [1], а также путем введения в состав матрицы различных его аллотропных модификаций (фуллеренов, графена, углеродных нанотрубок и волокон) [2]–[4]. Природа прекурсора углерода, условия и режимы формирования в значительной степени влияют на физико-химические свойства осаждаемых углеродных покрытий [1]. Эффективными технологическими приемами управления фазовым составом и свойствами углеродных покрытий является их легирование и формирование на подслое из элементов различной природы [2],

[5], [6]. В частности, в работах [3], [5], [7] в качестве материала подслоев с целью синтеза фуллеренов, графена и углеродных слоев, содержащих фазы внедрения на основе базисных графеновых плоскостей, были использованы серосодержащие соединения. Также необходимо отметить, что серная кислота используется в процессе окислительной обработки углеродных волокон с целью химической модификации их поверхности [8]. При этом для синтеза углеродных волокон и нитей широко используется карбонизация производных целлюлозы [9].

Таким образом, разработка методики формирования углеродных слоев заданного фазового состава, которая бы сочетала подходы электрохимических методов карбонизации полимерных материалов и ионно-плазменные методы

осаждения наноструктурированных покрытий, является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является определение морфологических особенностей и фазового состава углеродных покрытий, полученных из плазмы импульсного катодно-дугового разряда при различных режимах осаждения на поверхности двухслойных систем на основе этилцеллюлозы и серной кислоты, сформированных путем электронно-лучевого диспергирования исходных компонент. Применение серной кислоты с целью карбонизации осаждаемых из газовой фазы покрытий достаточно перспективно, поскольку низкие значения давления насыщенных паров препятствуют ее быстрому испарению в условиях технологического вакуума (10^{-3} Па) [10]. Это позволяет использовать кислоту в качестве мишени при электронно-лучевом диспергировании. Нагрев мишени будет сопровождаться генерацией потока молекул воды, H_2SO_4 и SO_3 . Предварительные исследования установили образование на подложках тонкого слоя вещества, интенсивно сорбирующего влагу из атмосферы воздуха при разгерметизации вакуумной камеры

1 Методика эксперимента

Покрытия формировали в вакууме в результате воздействия потока низкоэнергетических электронов на мишень с последующим нанесением углеродных слоев из плазмы импульсного катодно-дугового разряда. Давление остаточных газов в вакуумной камере перед осаждением покрытий составляло $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па. Двухслойное покрытие на основе этилцеллюлозы и серной кислоты формировали в одном технологическом цикле без разгерметизации вакуумной камеры. В качестве материала мишеней были использованы порошки этилцеллюлозы (ЭЦ, N-100, CAS 9004-57-3, Sigma-Aldrich), серная кислота (H_2SO_4 , ОСЧ, ГОСТ 14262-78). Дополнительная очистка и сушка порошка ЭЦ перед нанесением покрытий не производилась. В качестве материала подложек для анализа средствами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии комбинационного рассеяния, атомно-силовой микроскопии были использованы кремниевые пластины; пластины NaCl – для исследования методами инфракрасной спектроскопии. Подложки перед нанесением подвергались стандартной процедуре очистки. Термообработку покрытий проводили в атмосфере воздуха при температуре $120^\circ C$ в течение 30 минут. В дальнейшем на поверхности двухслойных систем на основе ЭЦ и H_2SO_4 были сформированы углеродные слои с различной частотой следования импульсов источника углеродной плазмы (5 Гц, 10 Гц и 15 Гц) (3000 импульсов, напряжение разряда 350 В). Толщина полученных покрытий не превышала 250 нм.

Морфология поверхности сформированных покрытий была исследована методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Россия), работающего в режиме полуконтакта (область сканирования – 5×5 мкм), а также средствами сканирующего электронного микроскопа GeminiSEM 360 (Carl Zeiss, Германия). Основными параметрами изображений АСМ, характеризующими морфологические особенности поверхности, являются: параметр оценки рельефа поверхности, вычисляемый как корень квадратный из среднего квадрата расстояний вершин неровностей профиля до его средней линии – Rms; среднее арифметическое отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки – Ra; диаметр, средняя высота и количество отдельных структурных образований (далее – зерен).

Определение молекулярной структуры покрытий осуществлялось при помощи инфракрасного (ИК) Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker) с диапазоном сканирования $4000\text{--}300\text{ см}^{-1}$ и разрешением 4 см^{-1} .

Анализ химического состава и структуры химических связей трехслойных покрытий осуществлялся методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) средствами спектрометра PHI Quantera (Япония) в результате возбуждения исследуемого вещества $K\alpha$ -излучением алюминия при следующих параметрах: энергия кванта – 1486,6 эВ, мощность – 250 Вт.

Поверхностная энергия покрытий была определена на основании измерений краевых углов смачивания поверхности глицерином и дистиллированной водой фиксированного объема (5 мкл). Анализ изображения капли осуществлялся с помощью программно-аппаратного комплекса «Капля-2».

Изучение фазового состава покрытий осуществлялось средствами спектроскопии комбинационного рассеяния при помощи спектрометра Senterra (Bruker, Германия) при длине волны возбуждающего излучения 532 нм с мощностью 5 мВт.

2 Результаты и их обсуждение

Средствами РФЭС установлено, что двухслойные покрытия ЭЦ / H_2SO_4 содержат в 2 раза больше серы (1,6 ат. %) по сравнению с H_2SO_4 / ЭЦ покрытиями (0,8 ат. %).

Независимо от последовательности формирования слоев, ИК-спектры двухслойного покрытия на основе ЭЦ и H_2SO_4 после термической обработки при $120^\circ C$ в течение 30 мин практически идентичны (рисунок 2.1).

После термообработки двухслойная система теряет способность к интенсивному поглощению влаги из атмосферы воздуха. На это указывают малые значения оптической плотности полос в области валентных колебаний ОН-групп

(3600–3000 см⁻¹). Взаимодействие слоя этилцеллюлозы с серной кислотой не приводит к полной карбонизации молекул. На это указывают полосы поглощения в области валентных и деформационных колебаний С–Н связей (3000–2800 см⁻¹), (1500–1300 см⁻¹) [11]. Полосы поглощения при 1109 и 616 см⁻¹ характеризуются наиболее высоким значением оптической плотности. В области волновых чисел (1200–1000 см⁻¹) проявляются валентные колебания С–О, S=O связей. При этом на присутствие в тонком слое кислородсодержащих групп указывает поглощение при 1720 см⁻¹ (валентные колебания С=О). Однако поглощение при 616 см⁻¹ не может быть соотнесено с присутствием в молекулярной структуре двухслойной системы С–О связей. В данной области ИК-спектра могут проявляться серосодержащие связи. Таким образом, можно предположить, что наиболее интенсивными в ИК-спектре подобной двухслойной системы являются полосы поглощения серосодержащих соединений.

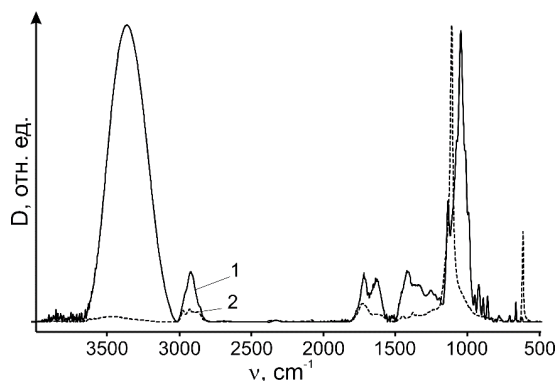


Рисунок 2.1 – ИК-спектры покрытий на основе ЭЦ и H₂SO₄ (1 – покрытие на основе этилцеллюлозы; 2 – двухслойная система ЭЦ и H₂SO₄ после термообработки)

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии трехслойные покрытия ЭЦ/H₂SO₄/C характеризуются более развитой морфологией, чем покрытия H₂SO₄/ЭЦ/C (рисунок 2.2), что, по всей видимости, вызвано воздействием летучих продуктов испарения серной кислоты на ранее сформированный слой этилцеллюлозы. Показано, что с увеличением частоты следования импульсов источника углеродной плазмы количество дефектов на поверхности также возрастает, что, вероятно, обусловлено увеличением температуры подложки. Известно [1], что с увеличением частоты следования импульсов происходит увеличение температуры подложки и рост плотности потока углеродной плазмы.

Результаты АСМ (рисунок 2.3) подтверждают данные СЭМ, свидетельствующие о более высокой дисперсности углеродных слоев, сформированных на покрытии ЭЦ/H₂SO₄.

Установлено, что покрытия ЭЦ/H₂SO₄ характеризуются большей субшероховатостью Rms

и в 7 раз большим числом отдельных структурных образований по сравнению с покрытиями H₂SO₄/ЭЦ (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Морфологические особенности двухслойных покрытий на основе этилцеллюлозы, серной кислоты и углеродных покрытий, сформированных на их поверхности (площадь 5×5 мкм)

Покрытие	Частота следования импульсов, 5 Гц	Средняя высота, нм	Rms, нм	Плотность зерен, шт.	Средний диаметр зерен, нм
H ₂ SO ₄ /ЭЦ	–	6,8	1,1	93	54
ЭЦ/H ₂ SO ₄	–	21,0	6,1	691	85
H ₂ SO ₄ /ЭЦ/C	5	16,1	4,4	55	119
	10	46,0	6,3	75	92
	15	74,6	13,6	35	128
ЭЦ/H ₂ SO ₄ /C	5	20,6	4,8	80	59
	10	29,5	6,3	93	81
	15	63,2	10,6	41	137

Вышеуказанные особенности сохраняются и для трехслойных систем с верхним углеродным слоем. При этом общей закономерностью является увеличение субшероховатости Rms покрытий с увеличением частоты следования импульсов. Наибольшей плотностью зерен на площади сканирования из рассматриваемых трехслойных систем обладают покрытия ЭЦ/H₂SO₄/C, у которых верхний углеродный слой сформирован с частотой следования импульсов равной 10 Гц.

Показано, что у покрытий ЭЦ/H₂SO₄ краевой угол смачивания для обеих жидкостей существенно ниже, чем в случае H₂SO₄/ЭЦ (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Значения краевого угла смачивания и поверхностной энергии и ее составляющих

Образец	H ₂ SO ₄ /ЭЦ	ЭЦ/H ₂ SO ₄
Угол смачивания (глицерин), градусы	68,9	53,1
Угол смачивания (вода), градусы	90,9	57,7
Дисперсионная составляющая, мДж/м ²	40,5	15,0
Полярная составляющая, мДж/м ²	0,7	27,9
Поверхностная энергия, мДж/м ²	41,3	42,9

Основной вклад в значение поверхностной энергии покрытий H₂SO₄/ЭЦ вносит дисперсионная составляющая, в то время как в случае ЭЦ/H₂SO₄ полярная составляющая преобладает, что свидетельствует о наличии химических соединений с сильно полярными связями у данного типа покрытий.

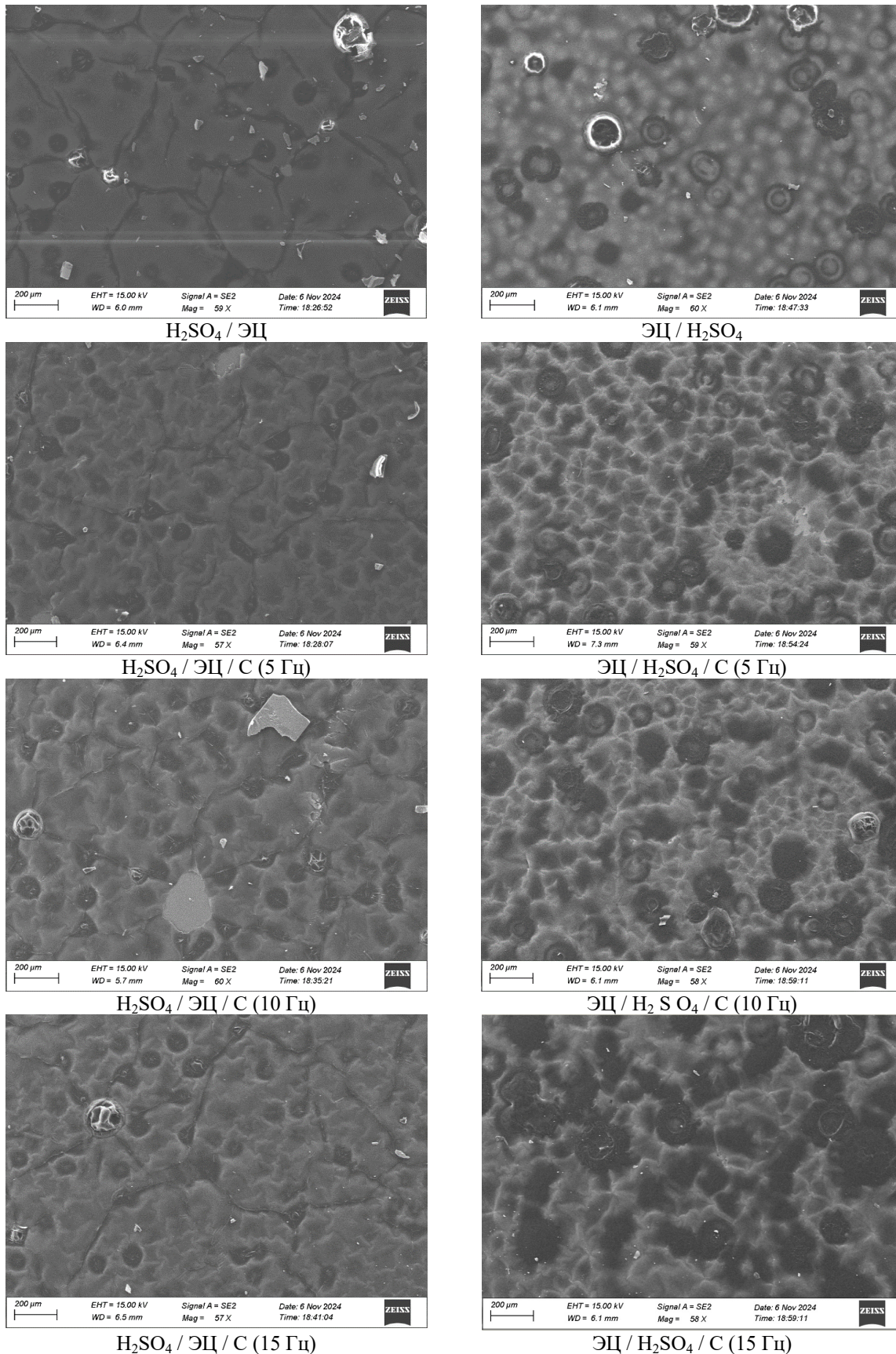


Рисунок 2.2 – СЭМ изображения покрытий без верхнего углеродного слоя и с углеродным слоем, сформированным при различной частоте следования импульсов

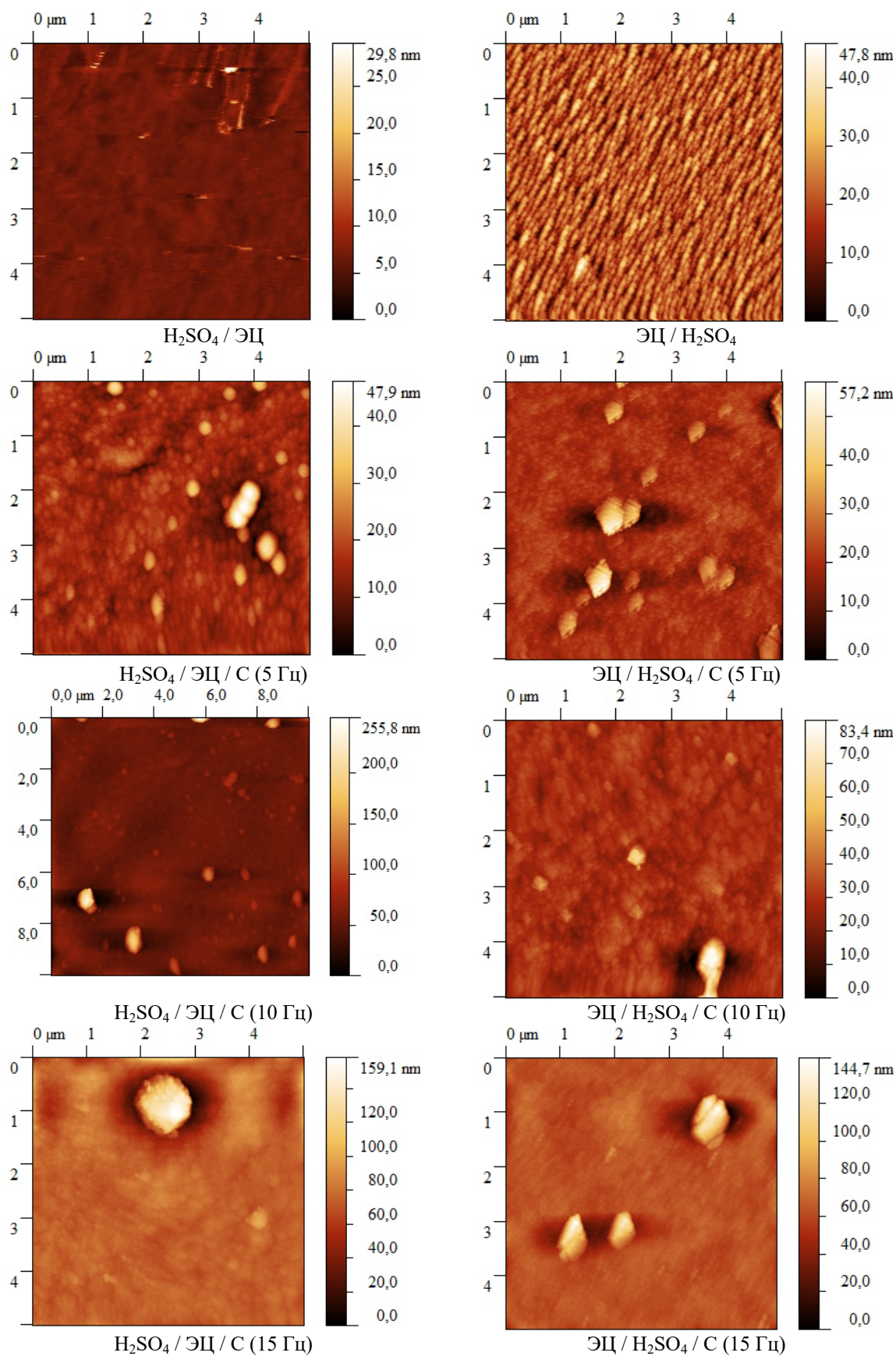


Рисунок 2.3 – АСМ изображения покрытий без верхнего углеродного слоя и с углеродным слоем, сформированным при различной частоте следования импульсов

В настоящей работе анализ спектров комбинационного рассеяния осуществлялся путем разложения исходных спектров на две гауссианы. В общем случае выделяют следующую двухфазную модель углеродного пика: первая фаза соответствует sp^2 -матрице, включающей в себя sp^3 -гибридизированные атомы углерода, и характеризуется D-пиком между 1300 см^{-1} и 1500 см^{-1} ; вторая фаза обусловлена sp^2 -кластерами и определяется при помощи G-пика около 1580 см^{-1} [12]–[14]. Также необходимо отметить, что D-пик обусловлен модой радиальных колебаний sp^2 -гибридизированных атомов углерода только в кольцах, а не в цепочках [14], [15].

Установлено, что углеродные слои, сформированные на двухслойных системах $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ЭЦ}$ и $\text{ЭЦ}/\text{H}_2\text{SO}_4$, характеризуются меньшими значениями соотношения I_D/I_G (таблица 2.3), по сравнению с данными КР-спектроскопии однокомпонентных углеродных покрытий, композиционных металл-углеродных покрытий и покрытий легированными неметаллами, полученными ранее [16]–[18].

Снижение интенсивности D-пика может быть обусловлено аморфизацией sp^2 -матрицы с одновременным ростом содержания расположенных в ней sp^3 -гибридизированных атомов [19]. Поскольку с увеличением содержания sp^3 -фазы углеродные кольца разрушаются на сегменты с цепочками $\text{C}=\text{C}$ групп, D-пик, вызванный модами ароматических sp^2 -колец, исчезает. Помимо этого, снижение интенсивности D-пика может быть обусловлено увеличением размера отдельных зерен [15], что, в целом, согласуется с результатами статистической обработки данных атомно-силовой спектроскопии.

D-пик спектров покрытий $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ЭЦ}$ сильно смещен к 1500 см^{-1} по сравнению с D-пиком $\text{ЭЦ}/\text{H}_2\text{SO}_4$ покрытий. Помимо этого, такое смещение в разной степени характерно для всех трехслойных систем, рассматриваемых в настоящей работе (наиболее выражено для углеродных слоев, сформированных на двухслойных

системах $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ЭЦ}$ и $\text{ЭЦ}/\text{H}_2\text{SO}_4$ при частоте 5 Гц и 15 Гц соответственно). При этом ширина G-пика $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ЭЦ}$ (105 см^{-1}) меньше, чем ширина G-пика (117 см^{-1}) $\text{ЭЦ}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Совокупность данных фактов, согласно [20], может быть обусловлена более высокой степенью упорядоченности графитовой фазы и образованием нанокристаллического графита вследствие окисления и интенсивной графитизации карбонизированного слоя этилцеллюлозы, вызванных последующей термообработкой при температуре 120°C на воздухе.

Также необходимо отметить, что все полученные трехслойные системы характеризуются высокой степенью упорядоченности sp^2 -кластеров, о чем свидетельствует относительно небольшая ширина G-пика (для всех образцов $100\text{--}110\text{ см}^{-1}$).

Средствами РФЭС установлены особенности химического и фазового состава двухслойных систем на основе $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ЭЦ}$ и $\text{ЭЦ}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (таблица 2.4) и углеродных покрытий, сформированных на их поверхности с различной частотой следования импульсов генератора углеродной плазмы (таблица 2.5).

C1s пик РФЭС расположен на интервале $280\text{--}290\text{ эВ}$ и раскладывается при помощи функции Лоренца – Гаусса на следующие компоненты (рисунки 2.4, 2.5): Csp^2 – пик с энергией связи $\sim 284,6\text{ эВ}$; Csp^3 – пик с энергией связи $\sim 285,4\text{ эВ}$; $\text{C}=\text{S}$ – пик с энергией связи $\sim 287\text{ эВ}$, $\text{C}=\text{O}$ – пик с энергией связи $\sim 287,5\text{ эВ}$. COOH/COOR – пик с энергией связи $288,3\text{--}289,4\text{ эВ}$ [5], [21]. S2p пик характеризуется наличием следующих компонентов (рисунок 2.4): спин-орбитальные составляющие $\text{S}2p_{3/2}$ и $\text{S}2p_{1/2}$ вблизи $163,7\text{ эВ}$ и $164,8\text{ эВ}$ соответственно; SO_3^{2-} – пик с энергией связи $167,4\text{ эВ}$; SO_4^{2-} [5], [7], [22], [23]. Поскольку метод РФЭС чувствителен только к поверхностному слою [24], для углеродных слоев, сформированных на поверхности двухслойных систем на основе этилцеллюлозы и серной кислоты, S2p-пик детектировать не удалось.

Таблица 2.3 – Параметры КР-спектров двухслойных систем на основе этилцеллюлозы и серной кислоты, а также углеродных покрытий, сформированных на их поверхности

Покрытие	Частота следования импульсов, Гц	D-пик		G-пик		I_D/I_G
		Положение, см^{-1}	Ширина, см^{-1}	Положение, см^{-1}	Ширина, см^{-1}	
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ЭЦ}$	–	1454	327	1581	105	0,37
$\text{ЭЦ}/\text{H}_2\text{SO}_4$	–	1381	286	1581	117	0,29
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ЭЦ}/\text{C}$	5	1461	275	1580	110	0,42
	10	1437	283	1578	108	0,34
	15	1441	280	1576	103	0,30
$\text{ЭЦ}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}$	5	1438	269	1577	110	0,37
	10	1422	284	1576	107	0,31
	15	1471	249	1581	107	0,27

Таблица 2.4 – Статистическая обработка результатов РФЭС двухслойных систем на основе этилцеллюлозы и серной кислоты

Покрытие	Пики РФЭС	Тип связи	Пик, эВ ± 0,3 эВ	Ширина, эВ	Доля площади, %	C_{sp^3} / C_{sp^2}	$C = S / C_{sp^3} + C_{sp^2}$	$S / S-O$
$H_2SO_4 / ЭЦ$	C1s	C_{sp^2}	284,6	1,2	55,3	0,63	0,068	0,19
		C_{sp^3}	285,5	2,0	34,9			
		$C = S$	286,9	1,4	6,1			
		COOH / COOR	288,9	1,3	3,7			
	S2p	$Sp^{3/2}$	163,4	1,1	4,4			
		$Sp^{1/2}$	164,9	1,7	11,8			
		SO_3	167,5	1,7	36,4			
		SO_4	168,8	1,8	47,4			
ЭЦ / H_2SO_4	C1s	C_{sp^2}	284,6	1,1	44,2	1,1	0,072	5,3
		C_{sp^3}	285,2	1,5	48,3			
		$C = S$	286,9	1,7	6,7			
		COOH / COOR	288,5	0,9	0,8			
	S2p	$Sp^{3/2}$	163,5	1,4	47,6			
		$Sp^{1/2}$	164,6	1,8	36,5			
		SO_3	167,4	1,4	5,5			
		SO_4	169,2	2,3	10,4			

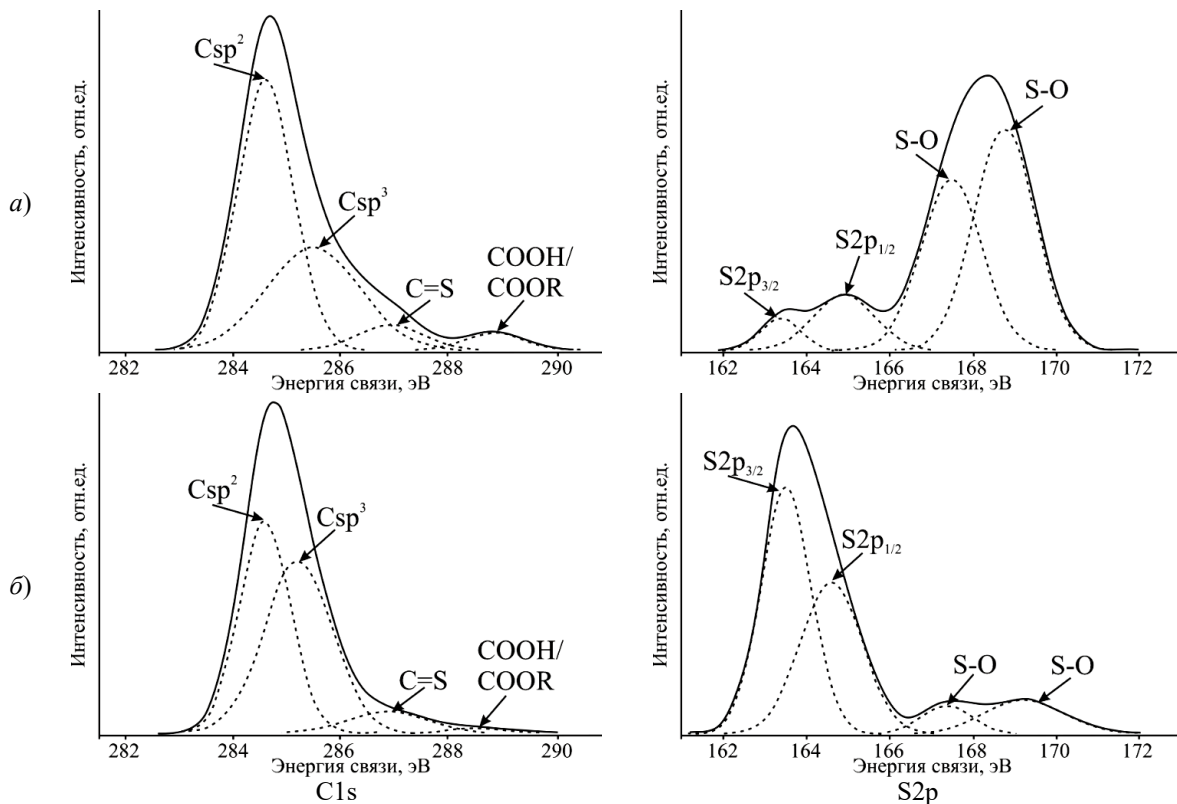


Рисунок 2.4 – Результаты РФЭС двухслойных покрытий: а) $H_2SO_4 / \text{ЭЦ}$; б) $\text{ЭЦ} / H_2SO_4$

Двухслойные системы $\text{ЭЦ} / H_2SO_4$ характеризуются более высоким соотношением C_{sp^3} / C_{sp^2} по сравнению с покрытиями $H_2SO_4 / \text{ЭЦ}$, что, вероятно, обусловлено более интенсивной карбонизацией при взаимодействии осаждаемых фрагментов H_2SO_4 с ранее сформированным слоем этилцеллюлозы с образованием широкого спектра различных аллотропных модификаций углерода. В частности, авторы [21] соотносят

окисление и образование «аморфного» графена с C_{sp^3} составляющей C1s пика РФЭС. С другой стороны, более высокое значение доли интегральной площади C_{sp^2} составляющей C1s пика РФЭС, а значит более низкое значение соотношения C_{sp^3} / C_{sp^2} , покрытий $H_2SO_4 / \text{ЭЦ}$ обусловлено более интенсивным окислением и графитизацией слоя целлюлозы вследствие термообработки.

Также необходимо отметить, что S2p-пик ЭЦ / H₂SO₄ характеризуется более высокими значениями долей интегральной площади компонентов, соответствующих S2p_{3/2} и S2p_{1/2}. Вышеуказанные составляющие S2p-пика РФЭС, согласно [5], обусловлены внедрением атомов серы в матрицу на основе sp²-гибридизированных атомов углерода. Кроме этого, авторы [22] соотносят компонент около 163,6 эВ с C-S-C связями.

Наличие химических связей атомов серы с атомами углерода также подтверждается выделением C = S составляющей в составе C1s пика. Однако, значения долей интегральной площади данного компонента C1s пика РФЭС обоих видов

двухслойных покрытий на основе целлюлозы и серной кислоты практически равны, что позволяет сделать вывод о том, что сера присутствует преимущественно в виде оксидов (покрытие H₂SO₄ / ЭЦ) либо в химически несвязанном состоянии (покрытие ЭЦ / H₂SO₄).

Результаты РФЭС углеродных покрытий (рисунок 2.5), сформированных на поверхности двухслойных систем на основе этилцеллюлозы и серной кислоты (таблица 2.5), свидетельствуют об увеличении соотношения Csp³ / Csp² с увеличением частоты следования импульсов генератора углеродной плазмы и согласуются с результатами КР-спектроскопии.

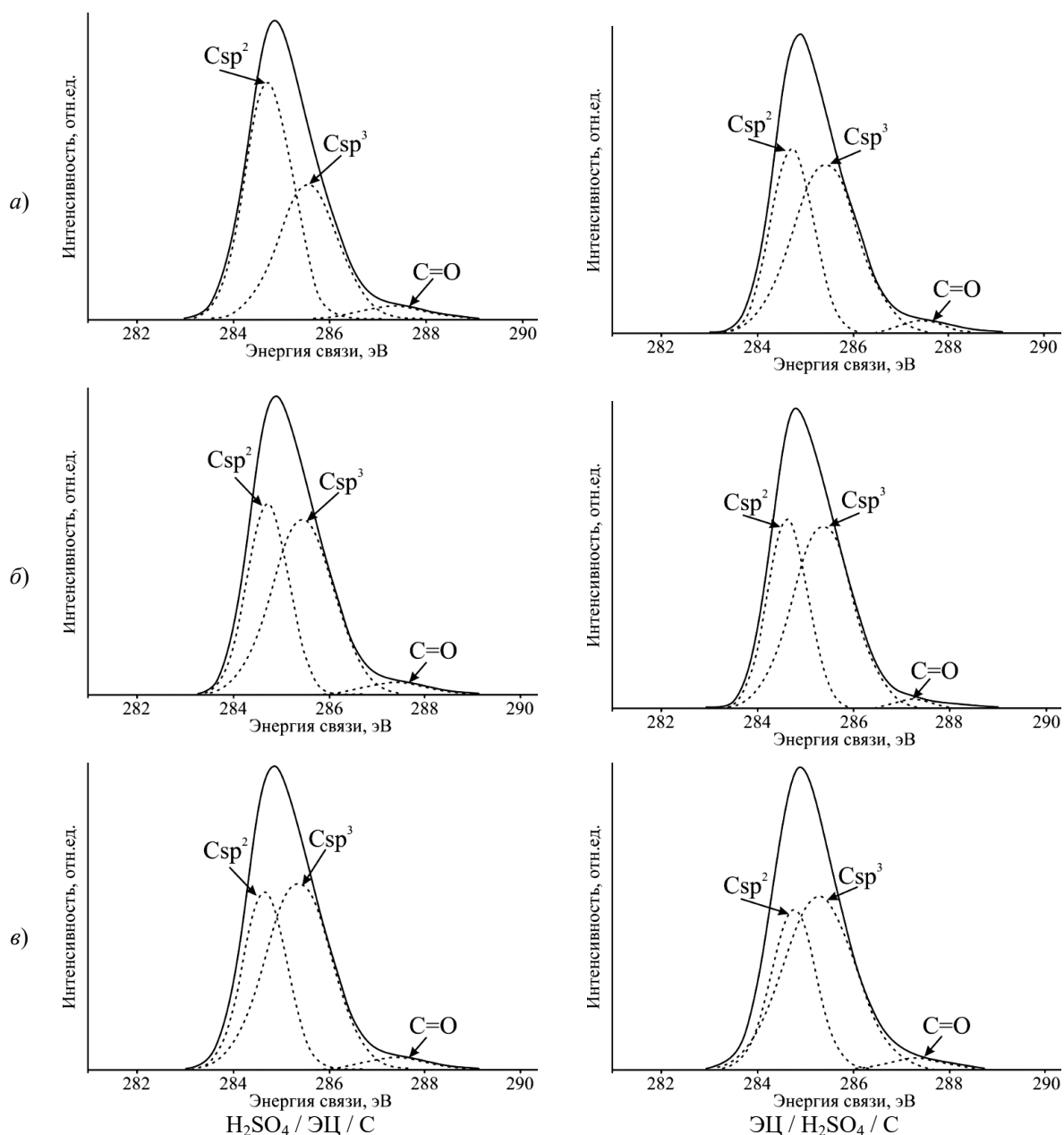


Рисунок 2.5 – Результаты РФЭС углеродных покрытий, сформированных на поверхности двухслойных систем на основе этилцеллюлозы и серной кислоты с различной частотой следования импульсов: а) 5 Гц; б) – 10 Гц; в) 15 Гц

Таблица 2.5 – Статистическая обработка результатов РФЭС углеродных покрытий, сформированных на поверхности двухслойных систем на основе этилцеллюлозы и серной кислоты

Покрытие	Частота следования импульсов, Гц	Пики РФЭС	Тип связи	Пик, эВ ± 0,3 эВ	Ширина, эВ	Доля площади, %	Csp ³ / Csp ²
H ₂ SO ₄ / ЭЦ / С	5	C1s	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	
	10	C1s	Csp ²	284,7	1,0	40,4	1,38
			Csp ³	285,4	1,6	55,8	
			C = O	287,4	1,5	3,9	
	15	C1s	Csp ²	284,6	1,1	37,5	1,58
			Csp ³	285,3	1,6	59,3	
			C = O	287,4	1,4	3,2	
ЭЦ / H ₂ SO ₄ / С	5	C1s	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	
	10	C1s	Csp ²	284,6	1,0	39,3	1,49
			Csp ³	285,4	1,5	58,5	
			C = O	287,2	1,0	2,2	
	15	C1s	Csp ²	284,8	1,1	35,4	1,74
			Csp ³	285,3	1,7	61,7	
			C = O	287,3	1,3	2,9	

Углеродные слои, осажденные на поверхности двухслойной системы ЭЦ / H₂SO₄ с более высоким исходным соотношением Csp³ / Csp², также характеризуются более высоким соотношением Csp³ / Csp², по сравнению с углеродными слоями, сформированными на H₂SO₄ / ЭЦ. Данный факт, по-видимому, обусловлен влиянием на фазовый состав ранее полученных двухслойных систем на основе серной кислоты и целлюлозы.

Таким образом, использование двухслойных систем на основе этилцеллюлозы и серной кислоты позволяет управлять фазовым составом осаждаемых на их поверхности углеродных слоев.

Выводы

Установлены особенности морфологии и фазового состава углеродных покрытий, осажденных на двухслойных подложках на основе этилцеллюлозы и серной кислоты. Показано, что при электронно-лучевом диспергировании серной кислоты и этилцеллюлозы формируются карбонизированные слои. Последующий отжиг при температуре 120° С приводит к их графитизации. Методами РФЭС и КР спектроскопии установлено, что степень графитизации покрытий H₂SO₄ / ЭЦ, в сравнении с покрытиями ЭЦ / H₂SO₄, существенно выше. Полученные таким образом двухслойные системы оказывают существенное влияние на фазовый состав углеродных покрытий, осаждаемых из плазмы импульсного катодно-дугового разряда. Углеродные слои, осажденные на поверхности двухслойной системы ЭЦ / H₂SO₄ с более высоким соотношением

Csp³ / Csp² также характеризуются более высоким соотношением Csp³ / Csp² по сравнению с углеродными слоями, сформированными на поверхности H₂SO₄ / ЭЦ. Таким образом, осаждение карбонизированных подслоев на основе целлюлозы и серной кислоты с различной степенью их графитизации является эффективным технологическим приемом управления фазовым составом углеродных покрытий, формируемых из плазмы импульсного катодно-дугового разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Композиционные углеродные покрытия, осажденные из импульсной катодной плазмы / Д.Г. Пилипцов, А.С. Руденков, П.А. Лучников, А.В. Рогачев, Цзян Сяо Хун, Чжоу Бин. – Москва: Радиотехника, 2020. – 283 с.
2. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene as Efficient Electrode Material for L-Cysteine Detection / C. Varodi [et al.] // Chemosensors. – 2021. – Vol. 9. – P. 146–173.
3. Fullerene-like CS_x: A first-principles study of synthetic growth / C. Goyenola [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2011. – Vol. 506. – P. 86–91.
4. Rogala-Wielgus, D. Preparation and properties of composite coatings, based on carbon nanotubes, for medical applications / D. Rogala-Wielgus, A.j Zieliński // Carbon Letters. – 2024. – Vol. 34. – P. 565–601.
5. Reactive sputtering of CS_x thin solid films using CS₂ as precursor / H. Hogberg [et al.] // Vacuum. – 2020. – Vol. 182. – Article 109775.
6. Synthesis of diamond-like carbon film on copper and titanium interlayer by vacuum cathode

arc evaporation / B. Zhou, Xiaohong Jiang, Zhubo Liu, A.V. Rogachev, Ruiqi Shen, D.G. Piliptsov // *Applied Mechanics and Materials*. – 2012. – Vol. 189. – P. 167–171.

7. *Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene as Efficient Electrode Material for L-Cysteine Detection* / C. Varodi [et al.] // *Chemosensors*. – 2021. – Vol. 9. – P. 146–173.

8. Сидорина, А.И. Модификация поверхности углеродных армирующих наполнителей для полимерных композиционных материалов электрохимической обработкой / А.И. Сидорина // *Труды ВИАМ*. – 2022. – № 4. – С. 61–75.

9. Колобков, А.С. Развитие технологий получения углеродных волокон / А.С. Колобков // *Труды ВИАМ*. – 2022. – № 8. – С. 123–131.

10. Амелин, А.Г. Технология серной кислоты: учебное пособие для вузов / А.Г. Амелин. – Москва: Химия. – 1983. – 360 с.

11. Беллами, А. Инфракрасные спектры сложных молекул / А. Беллами. – Москва: Мир, 1963. – 592 с.

12. *Long-term stability of hydrogenated DLC coatings: Effects of aging on the structural, chemical and mechanical properties* / M. Cloutier [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2014. – Vol. 48. – P. 65–72.

13. *Ferrari, A.C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy* / A.C. Ferrari // *Diamond and Related Materials*. – 2002. – Vol. 11. – P. 1053–1061.

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

15. *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.

16. Влияние ионного азотирования на фазовый состав, структуру и свойства углеродных покрытий / А.С. Руденков, А.В. Рогачев, Д.Г. Пилипцов, Н.Н. Федосенко, Сянь Хун Джанг // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2016. – № 1 (26). – С. 37–42.

17. Руденков, А.С. Морфология и фазовый состав легированных кремнием углерод-титановых покрытий / А.С. Руденков, А.В. Рогачев, Д.Г. Пилипцов // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2021. – № 3 (48). – С. 37–41.

18. *Морфология и фазовый состав кремний-углеродных покрытий* / А.С. Руденков, А.В. Рогачев, Д.Г. Пилипцов, А.Н. Купо, А.С. Побяха,

П.А. Лучников // «Наноматериалы и наноструктуры – XXI век». – 2019. – Т. 10, № 1. – С. 35–42.

19. *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.

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

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*. – Vol. 28. – P. 1048–1058.

22. *Pettifer, Z.E. Reconstruction of pyrrhotite fracture surfaces* / Z.E. Pettifer, J.S. Quinton, S.L. Harmer // *Minerals Engineering*. – 2022. – Vol. 184. – Article 107666.

23. *Использование эффекта дифференциальной зарядки в методе РФЭС для установления природы поверхностных соединений, образующихся при взаимодействии с SO_x модельного катализатора Pt / (BaCo₃ + CeO₂)* / М. Ю. Смирнов [и др.] // *Кинетика и катализ*. – 2011. – Т. 52. – С. 605–614.

24. Юдин, А.Л. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: учеб.-метод. пособие / А.Л. Юдин. – Кемерово, 2004. – 47 с.

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 нанокomпозиционных 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 02.09.2024.

Информация об авторах

Руденков Александр Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент
Рогачев Александр Владимирович – чл.-корр. НАН Беларуси, д.х.н., профессор
Ярмоленко Максим Анатольевич – д.т.н., профессор
Пилипцов Дмитрий Геннадьевич – к.т.н., доцент
Никитюк Юрий Валерьевич – к.ф.-м.н., доцент