

УДК 539.21

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ ФТОРИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}(CF_3)_{12}$

© 2024 г. В. Е. Пуха^{a, b, *}, А. А. Бельмесов^a, Е. Н. Кабачков^{a, c}, Г. В. Нечаев^a, И. Н. Лукина^d,
Е. И. Дроздова^d, О. П. Черногорова^d

^aФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^bООО “Центр Водородной Энергетики”(ПАО АФК “Система”), Черноголовка, 142432 Россия

^cИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^dИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119334 Россия

*e-mail: pve@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 20.01.2024 г.

Принята к публикации 20. 01.2024 г.

Представлены первые результаты осаждения покрытий из ускоренных ионов фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}^+$. Покрытия формировали на подложке Si при комнатной температуре из пучка однозарядных ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ с энергией 5 кэВ, а также из пучка ионов, содержащего также двухзарядные ионы $C_{60}(CF_3)_{12}^{2+}$ и некоторое количество ионизированных фрагментов молекул. Свойства и структуру покрытий, полученных из ускоренных ионов фторированного фуллерена, сравнивали со свойствами и структурой покрытий, полученных из ускоренных ионов фуллерена C_{60} , в тех же условиях. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии покрытия, полученные из ионов фторированного фуллерена, содержат около 4% фтора. Исследование структуры и химических связей методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и комбинационного рассеяния показало, что присутствие фтора приводит к снижению содержания sp^3 -гибридизованных связей в покрытии и образованию из атомов, между которыми сформировались связи с sp^2 -гибридизацией, графитоподобной структуры. Твердость покрытия (H) и модуль Юнга (E) по сравнению с покрытиями, полученными из ионов C_{60} , снижаются с 34 до 18 ГПа и с 245 до 133 ГПа соответственно. Следует отметить, что отношение H/E осталось тем же (~ 0.14). Трибологические испытания показали для всех покрытий коэффициент трения близкий к 0.1. Также было показано, что для всех покрытий характерен очень низкий износ, менее 10^{-7} мм³/Н·м. Для покрытий, полученных из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}$, контактный угол равен $\sim 76^\circ$ – 78° . При отсутствии фтора в покрытии, полученном из C_{60} ионов, он составляет $\sim 90^\circ$.

Ключевые слова: углеродные покрытия, ускоренные ионы, структура пленок, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, комбинационное рассеяние, механические свойства, смачивание, коэффициент трения, износ.

DOI: 10.31857/S1028096024060106, EDN: DUXGFU

ВВЕДЕНИЕ

Покрытия из алмазоподобного углерода (АП, тетраэдрального аморфного углерода, ta-C) широко применяют для уменьшения трения и износа деталей машин и механизмов в промышленности [1, 2]. Кроме того, алмазоподобные покрытия являются отличными кандидатами для использования в качестве износостойких покрытий на биомедицинских имплантатах благодаря низкому коэффициенту трения и превосходной биосовместимости [3]. Они могут служить эффек-

тивным барьером, предотвращающим диффузию ионов металлов из имплантатов в окружающие ткани, а также не вызывают коагуляцию крови, что обеспечивает возможность использования их в медицине [4, 5]. Несмотря на широкое применение алмазоподобных покрытий, состоящих только из углерода, используют также введение других элементов, таких как Si, F, N и металлов [2]. Добавление карбидообразующих металлов (например, Cr, Ti, и W) [6–8] может приводить к образованию нанокompозитных систем с углеродом. Легирование алмазоподобного углерода

и создание нанокompозитов на его основе в первую очередь связано со снижением внутренних напряжений в покрытиях, увеличением адгезии к основе и согласованием механических свойств покрытия и подложки.

В особый класс можно выделить покрытия, получаемые из ускоренных молекулярных ионов фуллерена C_{60} с энергией в диапазоне 1–10 кэВ, поскольку они обладают рядом уникальных свойств, обычно не характерных для сверхтвердых алмазоподобных покрытий, полученных из элементарных ионов углерода. Это сверхтвердые углеродные (СТУ) покрытия с твердостью $H \sim 50$ ГПа, имеющие относительно низкое содержание sp^3 -гибридизованных связей (отношение количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 — от 0.5 до 1.5 в зависимости от условий осаждения [9–11]), и аморфную либо композитную структуру, в которой нанокристаллы графита внедрены в алмазоподобную матрицу.

К особым свойствам сверхтвердых углеродных покрытий относятся высокое отношение твердости H к модулю Юнга E ($H/E \sim 0.13$ и выше [10]), высокая проводимость, на несколько порядков превышающая проводимость сверхтвердых алмазоподобных покрытий. Проводимость сверхтвердых углеродных покрытий, осажденных на подложки при высоких температурах (300–400°C) и имеющих нанокompозитное строение, близка к проводимости графита [12]. Следует отметить, что в отличие от атомарно-гладких алмазоподобных, сверхтвердые углеродные покрытия имеют свой поверхностный рельеф высотой не более 1 мкм [13], обладают не только биосовместимостью, но и биоактивностью (возникает прилегающая межповерхностная связь материала и живой ткани) [14]. Как и алмазоподобные, сверхтвердые углеродные покрытия являются гидрофобными и подходят для ряда трибологических приложений, поскольку обладают низким коэффициентом трения (0.1 и ниже) и высокой износостойкостью [10, 14, 15].

Существенное отличие структуры и свойств сверхтвердых углеродных покрытий, полученных из ускоренных ионов C_{60} , по сравнению с алмазоподобными покрытиями, в первую очередь, связано с процессами, происходящими при передаче энергии от многоатомной молекулы к поверхности растущего покрытия. Если атомарный ион углерода передает энергию поверхностным слоям в парных столкновениях с атомами покрытия (глубина пробега при энергии иона 100 эВ составляет 1–1.5 нм [16]), то при ударе ускоренного кластера или большой молекулы энергия

передается сразу многими атомами налетающей частицы поверхностным атомам покрытия. В результате такого коллективного взаимодействия в ограниченной области возникают высокое давление и температура, а также возможно появление ударной волны, которая распространяется вглубь вещества [17]. Формирование структуры покрытия в этих условиях будет зависеть как от энергии и атомной массы налетающей молекулы, так и от химической природы составляющих ее атомов. Также важна атомная плотность молекулы, которая обеспечивает высокую концентрацию энергии в месте удара. С этой точки зрения для формирования новых материалов, кроме фуллерена C_{60} , интересны его соединения, в частности, фторированный фуллерен $C_{60}(CF_3)_{12}$. Это компактная молекула (12 групп CF_3 присоединены к каждому второму атому углерода фуллереновой “корзины” C_{60} [18]) с молекулярной массой 1548, не разлагается при испарении и легко ионизируется с минимальным количеством фрагментов [19]. Как показано в работах [19, 20], после ионизации фуллерена электронным ударом в масс-спектре максимальным пиком является сигнал, соответствующий однозарядному молекулярному иону $C_{60}(CF_3)_{12}^+$. Потенциал ионизации для образования однозарядного иона (8.7 эВ) близок к потенциалу ионизации C_{60} (7.57 эВ). Энергетический сдвиг между энергией ионизации $C_{60}(CF_3)_{12}$ и появлением первого фрагмента иона $C_{60}(CF_3)_n$ составляет 8.8 эВ для однозарядных и 8.3 эВ для двухзарядных ионов [20]. Таким образом, $C_{60}(CF_3)_{12}$ является стабильным соединением, молекулярная масса которого более чем в два раза превышает молекулярную массу фуллерена C_{60} , и из которого можно сформировать пучок ускоренных ионов для осаждения покрытий.

Отдельно необходимо рассмотреть присутствие фтора, которого в молекуле $C_{60}(CF_3)_{12}$ более 33 ат. %. По сравнению с другими элементами фтор имеет особые химические свойства. Фтор проявляет чрезвычайно высокую реакционную способность и самую высокую электроотрицательность среди всех элементов периодической таблицы. Введение фтора в углеродную матрицу существенно влияет на структуру и свойства алмазоподобных покрытий, так как фтор может образовывать только одинарную связь с углеродом [21]. В частности, алмазоподобные покрытия, легированные фтором, можно рассматривать, фактически, как сверхтвердый фторопласт. Такое покрытие может стать оптимальным материалом на основе углерода для узлов трения во многих областях техники, включая автомобильную, аэрокосмическую и медицинскую [22, 23].

В настоящей работе представлены первые результаты по получению покрытий из ускоренных ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$. Определены механические свойства покрытий и контактный угол смачивания. Проведено сравнение структуры и свойств покрытий, полученных из ионов фторированного фуллерена, и покрытий, полученных из ускоренных ионов C_{60} в тех же условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

Фторированный фуллерен $C_{60}(CF_3)_{12}$ был синтезирован на химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова. Для сравнительных экспериментов был использован порошок фуллерена C_{60} (чистота 99.5%; НПК “НеоТекПродакт”, Санкт-Петербург, Россия). В качестве подложек использовали кремниевые шайбы КЭФ 7.5/7.5 с ориентацией поверхности параллельно кристаллографической плоскости (100).

Осаждение покрытий

Осаждение покрытий проводили в вакуумной установке с гетероионной откачкой и базовым давлением 5×10^{-6} Па. Для генерации ионных пучков использовали ионный источник с седловидным электрическим полем. Схема осаждения покрытий приведена на рис. 1. Соединение $C_{60}(CF_3)_{12}$ загружали в два испарителя ионного источника типа эффузионных ячеек. Пары фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ из двух испарителей подавали через отверстия в аноде непосредственно в седловидную область электрического поля. При подаче напряжения 6 кВ на электроды источника поджигали электрический разряд, из которого формировали два противоположно направленных пучка ионов. Один из пучков формировали электростатическими линзами, он проходил через систему щелей и магнитный масс-спектрометр и направлялся на подложку. В этом случае покрытия формировались из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ с энергией 5 кэВ. Второй пучок после выхода из ионного источника направляли на электростатическое зеркало (отражатель), с помощью которого была исключена нейтральная компонента пучка (незаряженные частицы), и после этого пучок попадал на подложку. При использовании первого и второго пучков одновременно, кроме ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$, в потоке, попадающем на подложку, присутствовали двухзарядные ионы $C_{60}(CF_3)_{12}^{2+}$ и некоторое количество ионизированных фрагментов молекул. Осаждение проводили на подложки при комнатной температуре в вакууме не хуже 5×10^{-5} Па.

При загрузке испарителей ионного источника порошком фуллерена C_{60} в тех же условиях, как для фторированного фуллерена, получались чисто углеродные покрытия, которые ниже названы контрольными образцами. Состав пучка ионов фуллерена C_{60} для ионного источника с седловидным электрическим полем приведен в работе [9].

Методы исследования покрытий

Толщину покрытия определяли с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-MDT Solver Open в контактном режиме съемки путем измерения высоты ступеньки, образованной на части подложки за счет затенения Si маской. Состав покрытий и структура химических связей исследованы при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Specs RHOIBOS 150 MCD (излучение MgK_{α} , энергия 1253.6 эВ). Измерение спектров комбинационного рассеяния света (КР) углеродных фаз проводили на спектрометре inVia Reflex “Renishaw” (объектив с пятидесятикратным увеличением, Nd:YAG DPSS лазер, длина волны излучения 532 нм, мощность менее 0.3 мВт, диаметр пятна около 2 мкм). Механические характеристики определяли с помощью Nano-Hardness Tester фирмы CSM (Швейцария) в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011. Трибологические испытания образцов проводили на воздухе машиной трения фирмы CETR (США), с использованием возвратно-поступательного движения под нагрузкой 0.5 Н по схеме “шарик–пластина”. Параметры испытаний были следующие: длина дорожки 4 мм; максимальная скорость движения 0.40 см/с; пробег – 4000 циклов; контртело – шарик из нержавеющей стали твердостью 8 ГПа, диаметром 6.3 мм. Объем износа материала покрытия опре-

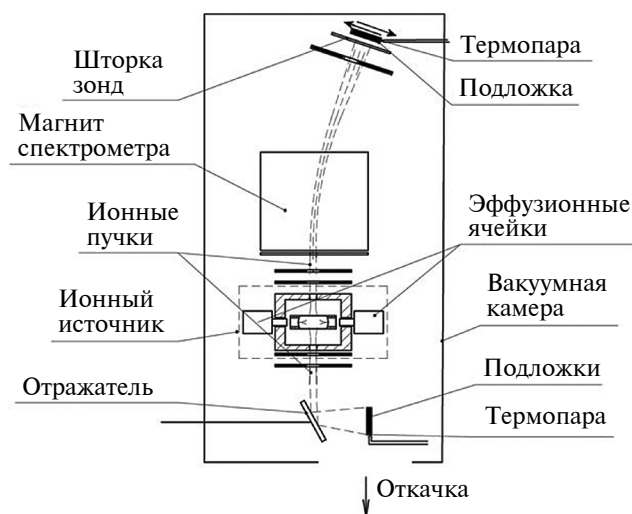


Рис. 1. Схема получения покрытий.

деляли профилометрией образовавшегося трека с помощью лазерного оптического профилометра (WYKO 1100NT, Veeco). Приведенный износ рассчитывали, используя потерю объема материала на величину пробега и приложенную нагрузку.

Для измерения угла смачивания использовали прибор ОСА 20 (Data Physics Instruments GmbH, Германия). Угол смачивания для дистиллированной воды измеряли на воздухе при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование покрытий: режимы испарения и осаждения

На рис. 2 приведена зависимость тока ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ на подложку, расположенную после масс-спектрометра, от температуры испарителей ионного источника. Ионный ток в интервале температур 463–543 К экспоненциально зависит от температуры, что показывает пропорциональность тока давлению паров фторированного фуллерена. Измерения толщины покрытий с помощью атомно-силовой микроскопии показало, что она пропорциональна току ионов на подложку. Максимальные толщины покрытий, полученных с использованием масс-сепарированного и не масс-сепарированного пучков, составили ~200 и ~500 нм соответственно.

Состав покрытия и структура химических связей

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Обзорный спектр фотоэлектронов и состав полученных покрытий приведен на рис. 3. Пики азота и кислорода мы связываем с поверхностными загрязнениями при переносе образцов в спектрометр. Они также присутствуют на контрольных образцах покрытий, полученных с помощью пучков ускоренных ионов фуллерена C_{60} . В покрытиях, полученных как из масс-сепарированного пучка, состоящего только из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$, так и непосредственно из ионов, генерируемых ионным источником, содержится около 4 ат. % фтора, хотя содержание его в молекуле $C_{60}(CF_3)_{12}$ более 33 ат. %.

Потери фтора, по-видимому, происходят в момент столкновения ускоренной молекулы с поверхностью осаждения. Хотя при столкновении разрушается вся молекула, механизм потерь фтора, возможно, связан с потерей групп CF_3 в начальный момент столкновения и аналогичен процессам, происходящим при ионизации молекул электронным ударом. Этот вопрос требует дальнейшего изучения, кроме того, потери фтора могут сильно коррелировать с энергией молекул.

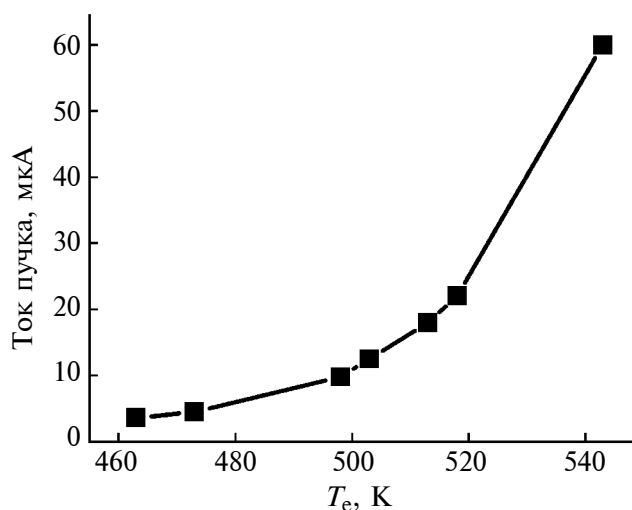


Рис. 2. Зависимость тока пучка от температуры испарителей ионного источника T_e .

Известно, что на свойства углеродных материалов существенно влияет гибридизация связей между его атомами [2]. В частности, проводимость, твердость и модуль Юнга углеродного покрытия во многом определяются концентрацией sp^3 -гибридизованных связей. Для определения соотношения количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. Структуру химических связей традиционно определяли деконволюцией пика $C1s$ гауссовыми кривыми. Для углеродных материалов обычно он состоит из двух основных пиков, один из которых расположен вблизи 284.5 эВ и обусловлен связями с sp^2 -гибридизацией, а второй (285.5 эВ) — связями с sp^3 -гибридизацией. Меньшие боковые пики, соответствующие энергии связи около 286.5 и 288 эВ, возникают из-за наличия групп $C-O$ и $C=O$ соответственно [24]. Для фторированных алмазоподобных покрытий появляются дополнительные пики, отвечающие энергии связи 286.6 ($C-CF$), 288.9 ($C-F$) и 291.6 эВ ($C-F_2$) [22, 25].

Деконволюция пика $C1s$ для покрытий, осажденных из фторированного фуллерена, обнаружила присутствие боковых пиков, соответствующих энергии связи $C-CF$, $C-F$, $C-F_2$ (рис. 4а, 4б). Сравнение соотношения количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 для компонентов $C1s$ пика для покрытий, осажденных из пучков фторированного фуллерена (рис. 4а, 4б), и контрольных образцов, полученных из ускоренных ионов C_{60} (рис. 4в, 4г), показывает, что для фторированного фуллерена это соотношение уменьшается почти в два раза. Так, для пучка ионов C_{60}^+ , пропущенных через масс-спектрометр, это соотношение близко

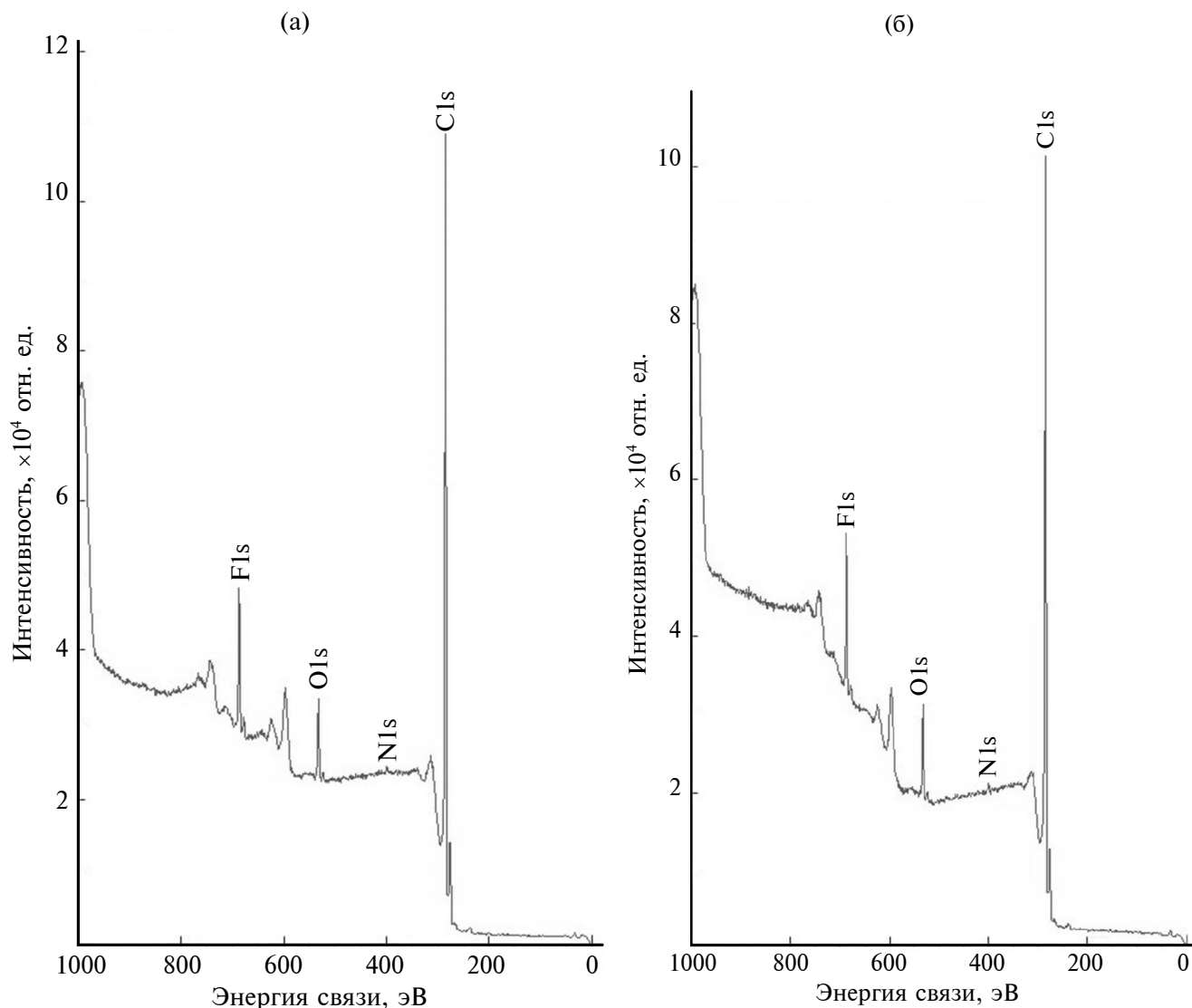


Рис. 3. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры покрытий, полученных из пучков ионов фторфуллере-на после сепарации (а) и без нее (б).

к единице, а для пучка $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ ~ 0.56 . Изменения в соотношении количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 для покрытий, осажденных из пучка $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ и из пучка без сепарации весьма существенны (уменьшается от 0.56 до 0.36) и аналогичны изменениям в контрольных образцах. Так, для ионов C_{60} это соотношение уменьшается от единицы до 0.71. Уменьшение соотношения количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 , по-видимому, связано с присутствием в обоих случаях в несепарированном пучке двухзарядных ионов.

Комбинационное рассеяние. Спектры комбинационного рассеяния для всех покрытий представлены широкой полосой сдвига волнового числа (Δk) от 1000 до 1800 cm^{-1} (рис. 5), которая является

типичным спектром для аморфного углерода [26]. Эта широкая полоса интерпретируется обычно как два пика (известных как *D*- и *G*-компоненты). Для аппроксимации спектров и определения точного положения *D*- и *G*-компонент использовали функцию Гаусса.

Результаты моделирования, включая параметры *D*- и *G*-компонентов для каждого образца, приведены в табл. 1. *D*-компонента в спектре соответствует колебаниям “дышащего” бензольного кольца, в котором изменяется диаметр. *G*-компонента отвечает режиму “растяжения”, который возникает при колебаниях углеродных цепей с sp^2 -гибридизованными связями и бензольных колец, растягивающихся в одном направлении и сжимающихся в другом. Эти процессы связаны с

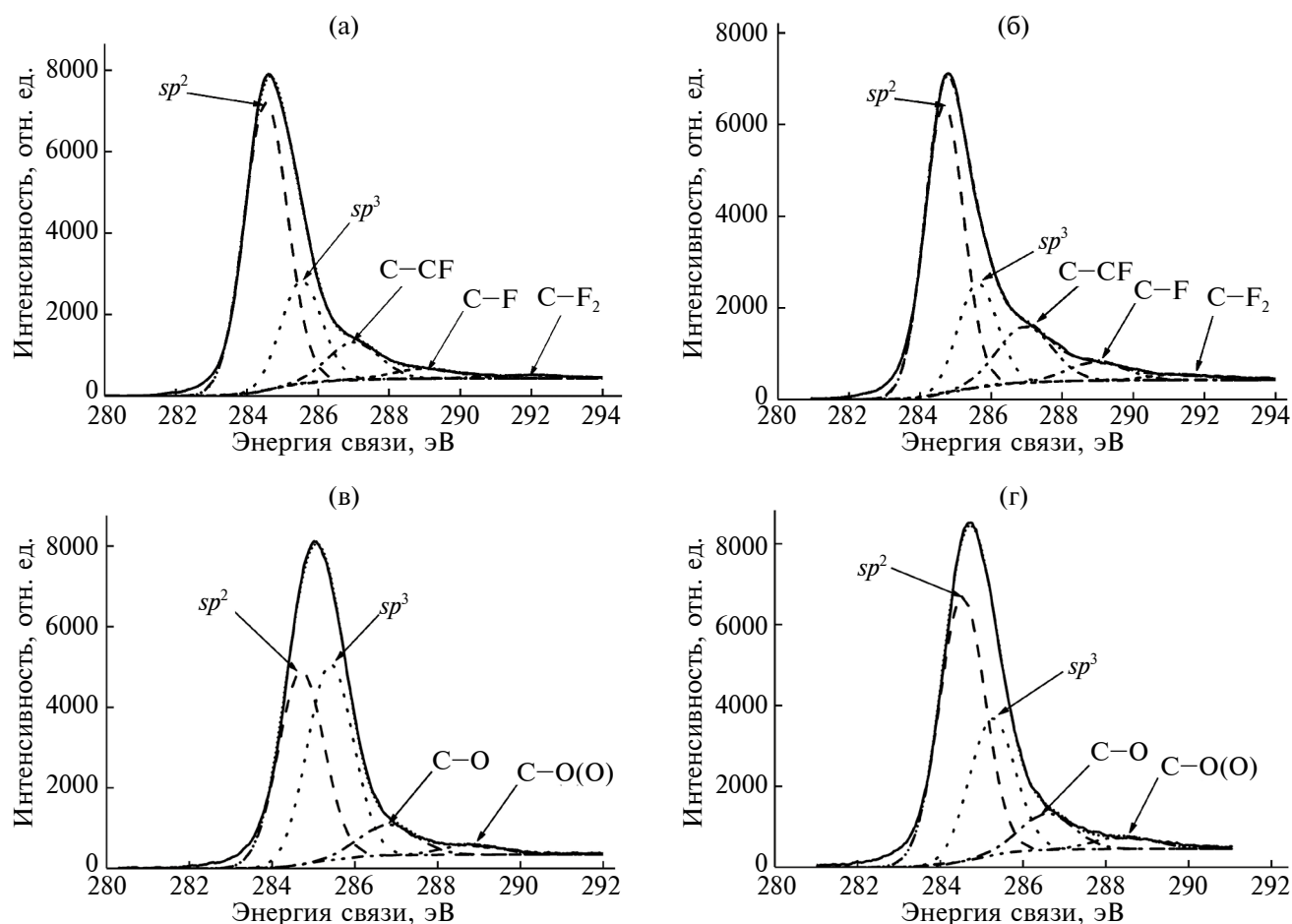


Рис. 4. Деконволюция пика C1s образцов, полученных из пучка ионов фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ (а, б) и из пучка ионов C_{60} (в, г) после сепарации (а, в), без нее (б, г).

Таблица 1. Параметры пиков D и G в спектре комбинационного рассеяния и корреляционная длина L_a . $FWHM(G)$ – полная ширина пика G на половине высоты максимума

Состав ионного пучка	$I(D)$	$I(G)$	Положение G , cm^{-1}	$FWHM(G)$, cm^{-1}	$I(D)/I(G)$	L_a , нм
$C_{60}(CF_3)_{12}^+$	6999	12183	1556	219	0.57	0.95
$C_{60}(CF_3)_{12}^+$, $C_{60}(CF_3)_{12}^{2+}$ и фрагменты $C_{60}(CF_3)_{12}$	12564	13671	1553	178	0.92	1.2
C_{60}^+	1509	4718	1572	221	0.31	0.7
C_{60}^+ , C_{60}^{2+} , C_{60}^{3+} , $(C_{60})_2^+$	4150	8706	1547	218	0.48	0.9

состоянием sp^2 -гибридизации связей. Положение G -пика зависит от нескольких структурных факторов, таких как степень беспорядка, наличие цепей с sp^2 -гибридизованными связями и кластеризации. Эти же факторы связаны с концентрацией sp^3 -гибридизованных связей в алмазоподобных покрытиях, осажденных из ускоренных атомов

углерода при комнатной температуре [26]. В этом случае, основываясь на модели, впервые предложенной Феррари и Робертсоном, концентрацию sp^3 -гибридизованных связей в покрытиях можно было оценить, исходя из соотношения интенсивностей пиков D и G и сдвига положения пика G . В случае покрытий, нанесенных из ионного пучка

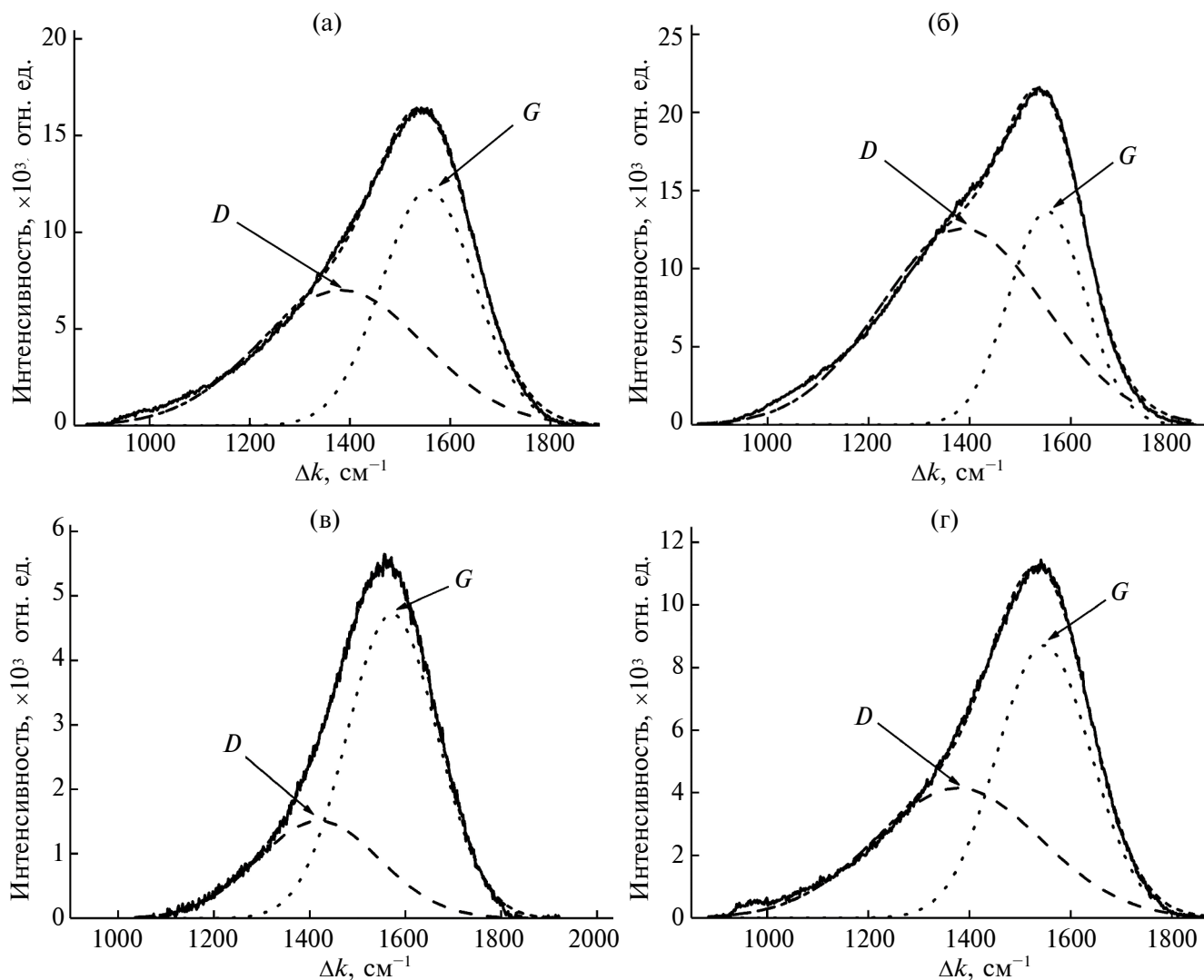


Рис. 5. Деконволюция спектров комбинационного рассеяния образцов, полученных из пучка ионов фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ (а, б) и из пучка ионов C_{60} (в, г) после сепарации (а, в), без нее (б, г).

C_{60} , связь между содержанием sp^3 -гибридизованных связей и параметрами пиков D и G является более сложной и неоднозначной [11].

Для правильной интерпретации полученных результатов необходимо учесть, что при возбуждении видимым светом параметры пиков D и G однозначно характеризуют только состояние фракции с sp^2 -гибридизованными связями. Ширина пика G на половине высоты максимума ($FWHM(G)$) характеризует степень беспорядка в покрытии, и уменьшение этого параметра позволяет говорить о возможной кластеризации sp^2 -гибридизованных связей, формировании и росте нанокристаллов. При значении ширины G -пика на половине высоты свыше 100 см^{-1} корреляционная длина L_a в плоскости нанокристалла графита (диаметр) менее 2 нм [27]. Как показано в [26], размер

L_a в этом случае можно оценить с помощью уравнения:

$$I(D)/I(G) = L_a 2C'(\lambda).$$

Постоянная $C'(\lambda)$ зависит от длины волны возбуждающего лазерного излучения, и ее легко можно вычислить при использовании соотношений, приведенных в [26] и [28]. Для длины волны $\lambda = 532\text{ нм}$ постоянная $C'(532\text{ нм}) = 0.625\text{ нм}^{-2}$. Параметры $I(D)$ и $I(G)$ и результаты расчетов приведены в табл. 1.

Анализ спектров комбинационного рассеяния показывает, что структура покрытий, полученных из фуллерена C_{60} , близка к структуре алмазоподобных покрытий (ширина G -пика на половине высоты максимума $>200\text{ см}^{-1}$ с $L_a \approx 1\text{ нм}$), исследованных в [27]. Присутствие

фтора приводит к увеличению размера L_a и количества графитоподобной составляющей покрытия, что хорошо коррелирует с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Контактный угол смачивания

На контактный угол смачивания в углеродных материалах в значительной мере оказывает влияние соотношение количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 . Высокий угол смачивания ($\sim 90^\circ$) характерен для граней алмаза и алмазоподобных материалов с высоким содержанием sp^3 -гибридизованных связей [29]. Легирование фтором для алмазоподобных покрытий также увеличивает угол смачивания. Так, в работе [30] показано, что для алмазоподобного покрытия при повышении содержания фтора от 0 до 4 ат. % контактный угол повышается от 98.8° до 117.5° . С другой стороны, легирование фтором повышает содержание sp^2 -гибридизованных связей, что может понизить угол смачивания в зависимости от образованной структуры покрытия. В нашем случае угол смачивания составляет 76° для покрытия, осажденного из несепарированного ионного пучка, и 78° для покрытия, полученного при использовании ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$. Для покрытий, созданных с помощью пучков C_{60} , эти углы равны 90° и 87° соответственно. По данным работы [31], угол смачивания высокоориентированного пиролитического графита дистиллированной водой на поверхности, параллельной базальной плоскости, составляет 82° , а на поверхности, расположенной нормально к ней, 54° . Таким образом, угол смачивания лежит в промежутке между этими величинами. Углы смачивания, полученные при осаждении покрытий из фторированного фуллерена, позволяют предположить, что в них присутствуют нанокристаллы графита с ориентацией графеновых плоскостей перпендикулярно поверхности покрытия.

Механические и трибологические свойства покрытий

Механические характеристики удалось определить только у покрытий с большей толщиной, полученных без использования сепарации пучков. Твердость покрытия H и модуль Юнга E по сравнению с покрытиями, полученными из ионов C_{60} , снижается с 34 до 18 ГПа и с 245 до 133 ГПа соответственно. Отношение H/E остается близким к 0.14.

Зависимость коэффициента трения покрытий μ , осажденных только из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ и только из ионов C_{60}^+ , приведены на рис. 6. Зависимость μ от количества циклов для этих покрытий имеет подобный характер. Стадия притирки заканчива-

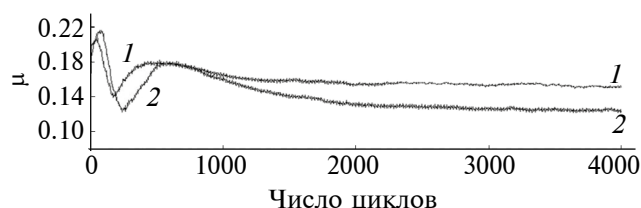


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения μ от числа циклов возвратно-поступательного движения в паре трения для образцов, полученных из пучков ионов фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ (1) и ионов C_{60}^+ (2) после сепарации.

ется в пределах 1000 циклов при $\mu \sim 0.18$, и затем μ понижается с выходом на постоянную величину ($\mu \sim 0.15$ для покрытий, полученных из пучков ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$, и $\mu \sim 0.12$ — из ионов C_{60}^+). Покрытия, полученные с помощью несепарированного ионного пучка, ведут себя аналогичным образом, с коэффициентом трения на конечном этапе испытаний $\mu \sim 0.14$ для покрытий из фторированного фуллерена и $\mu \sim 0.13$ — для C_{60} .

Таким образом, трибологические испытания показали для всех покрытий коэффициент трения близкий к 0.1. Также для всех покрытий характерен очень низкий износ, менее 10^{-7} мм³/Н·м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены покрытия из ускоренных ионов фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ и исследованы их состав, структура и свойства. При средней энергии ионов 5 кэВ значительная часть фтора теряется. В покрытии содержится около 4 ат. % фтора, хотя содержание его в молекуле $C_{60}(CF_3)_{12}$ более 33 ат. %. Так как покрытия формировали из пучка однозарядных ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$, пропущенных через масс-спектрометр, то потери фтора происходят во время осаждения покрытий. Сравнительные исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии химических связей в покрытиях, осажденных в одинаковых условиях из $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ и C_{60}^+ , показали, что для первого соотношение количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 в покрытии уменьшается почти в два раза. Так, для пучка ионов C_{60}^+ , пропущенных через масс-спектрометр, это соотношение близко к единице, а для пучка $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ — к 0.56. Для покрытий, полученных из ионов фторированного фуллерена и ионов C_{60} без сепарации, соотношения количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 равны 0.36 и 0.71 соответственно. Уменьшение этого соотношения, по-видимому, связано с присутствием в обоих случаях в несепарированном пучке двухзарядных

ионов. Увеличение доли sp^2 -гибридизованных связей в покрытии подтверждается ростом корреляционной длины L_a (диаметра) нанокристаллов графита, обнаруженном при анализе спектров комбинационного рассеяния покрытий, полученных из фторированного фуллерена. Низкие углы смачивания покрытий, полученных при осаждении из фторированного фуллерена (76° и 78° для покрытий, полученных из пучка без сепарации ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ и с ней соответственно), позволяют предположить, что эти покрытия содержат в структуре нанокристаллы графита с ориентацией графеновых плоскостей перпендикулярно поверхности покрытия. Трибологические испытания показали перспективы использования для узлов трения покрытий, осажденных из ионов фторированного фуллерена (низкий износ, менее 10^{-7} мм³/Н·м, и коэффициент трения ~ 0.1).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность Романовой Наталье Андреевне за синтез соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$. Исследование выполнено частично в соответствии с Государственным заданием, № государственной регистрации 124013000692-4 (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и Государственного задания 075-00320-24-00 (ИМЕТ РАН). Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Центра коллективного пользования Черноголовского научного центра РАН.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rajak D.K., Kumar A., Behera A., Menezes, P.L. // Appl. Sci. 2021. V. 11 (10). P. 4445. <https://doi.org/10.3390/app11104445>
2. Schultrich B. Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I: Basics, Structure and Preparation. Springer, 2018. P. 263.
3. Bewilogua K., Bräuer G., Dietz A., Gäbler J., Goch G., Karpuschewski B., Syszka B. // CIRP Annals. 2009. V. 58. Iss. 2. P. 608. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2009.09.001>
4. Narayan R. Diamond-based materials for biomedical applications. Elsevier, 2013.
5. Malisz K., Świeczko-Żurek B., Sionkowska A. // Materials. 2023. V. 16 (9). P. 3420. <https://doi.org/10.3390/ma16093420>
6. Santiago J.A., Fernández-Martínez I., Sánchez-López J.C., Rojas T.C., Wennberg A., Bellido-González V., Molina-Aldareguia J.M., Monclús M.A., González-Arrabal, R. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 382. P. 124899. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124899>
7. Zhang, S., Yan, M., Yang, Y., Zhang, Y., Yan, F., Li, H. // Carbon. 2019. V. 151. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.031>
8. He D., Shang L., Li W., Cheng B., Zhai H., Zhang, X., Lu Z. Zhang G. // Mater. Design. 2023. V. 226. P. 111640. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111640>
9. Belmesov A. A., Nechaev G. V., Pukha V. E., Kabachkov E. N., Khodos I. I., Karaseov P. A. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2021. V. 15 (Suppl 1), P. 112. <https://doi.org/10.1134/S1027451022020240>
10. Penkov O., Kim H.J., Kim H.J., Kim D.E. // Int. J. Precision Engineer. Manufact. 2014. V. 15. P. 577. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.11.011>
11. Pukha V.E., Zubarev E.N., Drozdov A.N., Puga-chov A.T., Jeong S.H., Nam S.C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V. 45 (33). P. 335302. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/33/335302>
12. Pukha V.E., Karbovskii V.L., Rudchenko S.O., Drozdov A.N., Maleev M.V., Starikov V.V., Pugachov A.T. // Mater. Res. Exp. 2014. V. 1 (3). P. 035049. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035049>
13. Pukha V.E., Karbovskii V.L., Drozdov A.N., Puga-chov A.T. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46 (48). P. 485305. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/48/485305>
14. Penkov O.V., Pukha V.E., Starikova S.L., Khadem M., Starikov V.V., Maleev M.V., Kim D.E. // Biomaterials. 2016. V. 102. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.06.029>
15. Khadem M., Pukha V.E., Penkov O.V., Khodos I.I., Belmesov A.A., Nechaev G.V., Kabachkov E.N., Karaseov P.A., Kim, D.E. // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 424. P. 127670. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127670>
16. Lifshitz Y., Kasi S.R., Rabalais J.W., Eckstein W. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41 (15). P. 10468. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.10468>
17. Popok V.N., Barke I., Campbell E.E., Meiwe-Broer K.H. // Surf. Sci. Rep. 2011. V. 66 (10). P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.05.002>
18. Troyanov S.I., Dimitrov A., Kemnitz E. // Angewandte Chemie. 2006. V. 118 (12). P. 2005. <https://doi.org/10.1002/ange.200503964>
19. Gruzinskaya N.I., Aleshina V.E., Borshchevskii A.Ya., Troyanov S.I., Sidorov L.N. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. P. 312. <https://doi.org/10.1134/S003602440702029X>
20. Khatymov R.V., Markov V.Y., Tuktarov R.F., Ioffe I.N., Muftakhov M.V., Avdoshenko S.M., Pogulay A.V., Sidorov L.N. // Int. J. Mass Spectrometry. 2008. V. 272. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.01.007>
21. Wang J., Zhang K., Zhang L., Wang F., Zhang J., Zheng W. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 457. P. 388. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.249>
22. Wang J., Ma J., Huang W., Wang L., He H., Liu, C. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 316. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.065>
23. Zhang L., Wang F., Qiang L., Gao K., Zhang B., Zhang, J. // RSC Advances, 2015. V. 5(13), P. 9635. <https://doi.org/10.1039/C4RA14078H>

24. *Chen X., Wang X., Fang D.* // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020. V.28 (12), P. 1048. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1794851>
25. *Lin Y.H., Syue Y.C., Lin H.D., Chen U.S., Chang Y.S., Chen J.R., Shih H.C.* // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 255. P. 2139. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.084>
26. *Ferrari A.C., Robertson J.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 14095. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
27. *Ferrari A.C.* // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 180. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.146>
28. *Mallet-Ladeira P., Puech P., Toulouse C., Cazayous M., Ratel-Ramond N., Weisbecker P., Vignoles G.L., Monthieux M.* // *Carbon*. 2014. V. 80. P. 629. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.006>
29. *Ostrovskaya L.Y.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009. V. 9. P. 3665. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.NS48>
30. *Zhang L., Zong X., Guo F., He B., Yuan X.* // *Coatings*. 2020. V. 10. P. 878. <https://doi.org/10.3390/coatings10090878>
31. *Bhattacharyya D., Depci T., Assemi S., Prisbrey K., Miller J.D.* // *ECS Transactions*. 2015. V. 66 (14). P. 45. <https://doi.org/10.1149/06614.0045ecst>

Formation of coatings from accelerated ions of fluorinated fullerene $C_{60}(CF_3)_{12}$

V. E. Pukha^{1,2,*}, A. A. Belmesov¹, E. N. Kabachkov^{1,3}, G. V. Nechaev¹, I. N. Lukina⁴,
E. I. Drozdova⁴, O. P. Chernogorova⁴

¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

²Hydrogen Energy Center, ltd. (PJSC JFC "Sistema"), Chernogolovka, 142432 Russia

³Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

⁴Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, 119334 Russia

*e-mail: pve@icp.ac.ru

The first results of the deposition of coatings from accelerated ions of fluorinated fullerene $C_{60}(CF_3)_{12}$ are presented. The coatings were formed at room temperature on Si substrates from a beam of singly charged $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ ions with an energy of 5 keV, as well as from an ion beam, which also contained doubly charged $C_{60}(CF_3)_{12}^{2+}$ ions and a certain amount of ionized fragments of molecules. The properties and structure of coatings obtained from accelerated ions of fluorinated fullerene are compared with the properties and structure of coatings obtained from accelerated C_{60} fullerene ions under the same conditions. According to X-ray photoelectron spectroscopy, fluorinated fullerene coatings contain about 4% fluorine. Investigations of the coatings structure and chemical bonds by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering showed that the presence of fluorine leads to decrease in the content of sp^3 bonds and the formation of graphite-like sp^2 structures. Coating hardness (H) and Young's modulus (E) compared to C_{60} ion coatings decrease from 36 to 18 GPa and from 245 to 133 GPa, respectively. The H/E ratio remained the same (~ 0.14). Tribological tests have shown for all coatings a friction coefficient close to 0.1. Also, all coatings are characterized by very low wear, less than 10^{-7} mm³/N·m for coatings obtained from $C_{60}(CF_3)_{12}$ ions, the contact angle is $\sim 76^\circ$ – 78° . In the absence of fluorine, for the coating obtained from C_{60} ions, it is $\sim 90^\circ$.

Keywords: carbon coatings, accelerated ions, film structure, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman scattering, mechanical properties, wetting, friction coefficient, wear.