

УДК 539.21

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ C_{60} ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ НА СТРУКТУРУ И СВЯЗИ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2022 г. А. А. Бельмесов^а*, Г. В. Нечаев^а, В. Е. Пуха^а,
Е. Н. Кабачков^а, И. И. Ходос^б, П. А. Карасев^с

^аИнститут проблем химической физики РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

^сСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербурге, 195251 Россия

*e-mail: belmesovaa@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2021 г.

После доработки 19.08.2021 г.

Принята к публикации 28.08.2021 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы углеродные пленки, полученные при осаждении ускоренных ионов C_{60} . Показано, что при энергии пучка ионов 7 кэВ и температуре подложки 100–200°C формируются аморфные углеродные пленки. Повышение температуры подложки до 300°C приводит к формированию нанокompозитных пленок, содержащих нанокристаллы графита и аморфную углеродную матрицу. Присутствие в пучке двух- и трехзарядных ионов с энергией 14 и 21 кэВ, соответственно, приводит к снижению температуры формирования нанокompозитов до 200°C. В результате анализа данных, собранных методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и оже-электронной спектроскопии с разной информационной глубины, установлено, что соотношение sp^3/sp^2 в поверхностных слоях выше, чем в глубинных слоях, как в случае пучка с энергией 7 кэВ, так и при наличии в пучке многозарядных ионов высоких энергий. Если в пучке присутствуют высокоэнергетические ионы, то соотношение sp^3/sp^2 больше и сложным образом зависит от температуры осаждения. Максимальное количество sp^3 -связей в поверхностных слоях обнаружено при температуре осаждения 350°C и составляет 88%. Угол смачивания для этой пленки 96°, что близко к углу смачивания алмазной поверхности.

Ключевые слова: углеродные пленки, ускоренные ионы C_{60} , углеродные нанокompозиты, нанокристаллы графита, алмазоподобная матрица, просвечивающая электронная микроскопия, sp^3 - и sp^2 -связи, деконволюция спектра C1s, оже-спектры, смачивание.

DOI: 10.31857/S1028096022040021

ВВЕДЕНИЕ

Свойства пленок аморфного углерода и, следовательно, область их применения во многом определяются соотношением sp^3 - и sp^2 -гибридизированных связей. Сверхтвердые покрытия на основе углерода, в том числе гидрогенизированные, получили общее название аморфный алмазоподобный углерод — некристаллический углеродный материал с высокой долей алмазоподобных (sp^3 -гибридизированных) связей. Аморфные пленки, состоящие только из атомов углерода с высоким содержанием sp^3 -связей, обозначаются как *ta-C* [1]. Обычно такие сверхтвердые пленки получают при осаждении частиц плазменных и ионных пучков, главным компонентом которых

являются ионизированные атомы углерода с энергией от десятков до сотен эВ.

Пленки алмазоподобного углерода, и в частности *ta-C*, благодаря высокой твердости, низкому коэффициенту трения и химической пассивности находят все большее применение в промышленности в качестве защитных и упрочняющих покрытий [1–4]. Они не вызывают коагуляцию крови и могут служить эффективным барьером, предотвращающим диффузию ионов металлов из имплантатов в окружающие ткани, что обеспечивает биосовместимость и возможность использования в медицине [5]. Кроме того, известна способность углеродных материалов быстро срастаться с окружающими тканями, а также стимулировать остеогенез [6, 7].

Помимо соотношения sp^3/sp^2 -связей, на механические, трибологические и оптические свойства влияют другие структурные особенности углеродных пленок. В частности, это упорядочение sp^2 -гибридизированных связей в кластеры и их ориентация по поверхности, наличие слоистых структур и так далее [8, 9]. В результате повышенного содержания sp^2 -фракции появляются нанокристаллы графита, которые обычно наблюдаются при высоких температурах подложки (T_s). Это обычно увеличивает на несколько порядков проводимость углеродных пленок, но сильно ухудшает механические и трибологические свойства.

Наличие двух фаз, одна из которых (матрица) охватывает другую (наночастицы) [10], приводит к образованию пленок с нанокompозитной структурой. Такие композиты с матрицей из аморфного алмазоподобного углерода и наночастицами в виде кристаллов графита получены в определенных условиях при осаждении ускоренных ионов C_{60} [11]. В частности, использование молекулярных ионов фуллерена C_{60} с энергией в диапазоне кэВ при осаждении углеродных пленок позволяет получать сверхтвердые углеродные пленки нового типа, которые практически не изменяют механические свойства при переходе от аморфного состояния к нанокompозитному [11–14]. Следует отметить, что соотношение sp^3/sp^2 в этом случае остается практически неизменным, а твердость как аморфных пленок (полученных при T_s менее 300°C), так и нанокompозитных ($T_s \sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$) составляет ~ 50 ГПа [12]. Электропроводность углеродных нанокompозитов увеличивается на шесть порядков по сравнению с аморфными пленками и составляет $\sim 10^3$ См \cdot м $^{-1}$ [13–15].

Существенное отличие структуры и свойств сверхтвердых углеродных пленок, полученных при осаждении ускоренных ионов C_{60} , по сравнению с пленками аморфного алмазоподобного углерода, полученными при осаждении атомарных ионов, в первую очередь связано с процессами, происходящими при передаче энергии от многоатомной молекулы к поверхности растущей пленки. Если атомарный ион углерода передает энергию поверхностным слоям в парных столкновениях с атомами пленки (глубина пробега при энергии иона 100 эВ составляет 1–1.5 нм [16]), то ускоренные кластеры и большие молекулы передают свою энергию более тонким поверхностным слоям. При их попадании возникают коллективные взаимодействия, в результате которых в ограниченной области возникают высокие давление и температура, а также возможно появление ударной волны, которая распространяется вглубь вещества [17].

Осаждение углеродных пленок под действием пучка ускоренных ионов фуллерена можно рас-

сматривать в две стадии. Первую стадию формирования структуры можно описать как процессы на поверхности, включающие в себя развал молекулы фуллерена с частичной передачей кинетической энергии иона поверхностным атомам углерода с распылением или испарением растущей пленки, возникновение на поверхности перегретой зоны высокого давления и формирование ударной волны [18]. Окончательное формирование структуры пленок под действием ускоренных ионов C_{60} происходит не только на поверхности роста, но и затрагивает подповерхностные слои, глубина которых зависит от энергии иона. В [19] показано, что в результате удара иона C_{60} с энергией в диапазоне кэВ возникает ударная волна и так называемый “тепловой пик”, которые подвергают уже сформированную структуру углеродной пленки нижележащих слоев барическому и тепловому воздействию. Причем давление в десятки ГПа и температуры в несколько тысяч градусов по расчетам, приведенным в [19], испытывают слои, лежащие на глубине несколько нанометров (при энергии иона C_{60} 5 кэВ на глубине 6 нм давление при прохождении ударной волны составит порядка 40 ГПа). Эти явления позволяют предположить, что структура и химические связи могут меняться по глубине пленки, причем эти изменения связаны как с энергией основной доли ионов, формирующих пленку, так и с присутствием в пучке некоторой доли двух- и трехзарядных ионов, имеющих более высокую энергию.

Авторы [11–15] исследовали связь между энергией ионов C_{60} , T_s и структурой покрытий, а также их механическими, оптическими и электрическими свойствами. Покрытия изготавливали с использованием моноэнергетических масс-сепарированных пучков ионов C_{60} . Однако большинство плазменных ионных источников, которые могут найти применение для формирования мощных пучков ионов C_{60} , кроме однозарядных ионов генерируют двух- и трехзарядные ионы, энергия которых, соответственно, в два и три раза больше, чем однозарядных. Так, по данным [20], при использовании источника с седловидным электрическим полем количество ионов C_{60}^{2+} составляет 22%. Влияние этих ионов при осаждении на структуру пленок и химические связи между атомами углерода систематически не исследовано.

В настоящей работе углеродные пленки наносили как из масс-сепарированного пучка C_{60} с энергией 7 кэВ, так и пучка ионов, полученного без применения энерго-масс-сепаратора, в котором кроме ионов с энергией 7 кэВ присутствовали ионы с энергией 14 и 21 кэВ (смешанный пучок). Было исследовано влияние этих ионов на кристаллическую структуру пленок и химические связи между атомами углерода. В частности, изу-

Таблица 1. Параметры осаждения углеродных покрытий под действием ионного пучка C₆₀

Серии образцов	Сепарированный пучок	Смешанный пучок
Рабочее давление, Па	$(1-1.5) \times 10^{-4}$	$(1-1.5) \times 10^{-4}$
Ток пучка ионов C ₆₀ , мкА	20	20
Состав пучка, заряд ионов	100% C ₆₀ ⁺	71.8% C ₆₀ ⁺ , 22% C ₆₀ ²⁺ , 1.5% C ₆₀ ³⁺ , 4.7% (C ₆₀) ₂ ⁺
Энергия на молекулу C ₆₀ , кэВ	7	7, 14, 21, 7/2
Ускоряющее напряжение, кВ	8	8
Скорость осаждения, нм/с	~0.1	~0.1
Температура подложки (T _s), °С	100, 200, 300, 400	100, 200, 250, 300, 350, 400
Толщина покрытия, нм	80	80

чено соотношение sp^3/sp^2 в поверхностных и глубинных слоях покрытия как в случае пучка с энергией 7 кэВ, так и в случае присутствия в пучке многозарядных ионов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

В качестве исходного материала для осаждения углеродных нанокompозитных покрытий был использован порошок фуллерена C₆₀ (чистота 99.5%, НПК “НеоТехПродукт”, Санкт-Петербург, Россия). Углеродные покрытия были нанесены на подложки из титана VT1-0 (основные компоненты Ti 99%, Fe 0.25%). Выбор материала подложки обусловлен тем, что титан и его сплавы широко используются в авиационной и космической технике, в химической промышленности и медицине [21, 22]. Сплавы на основе титана являются в настоящее время основными материалами для медицинских имплантатов в ортопедии, травматологии и стоматологии. Углеродные аморфные алмазоподобные и нанокompозитные покрытия титана могут расширить его функциональные возможности при изготовлении изделий медицинского назначения, в частности прецизионных пар трения, например, при формировании искусственных суставов, электродных систем для измерения биопотенциалов либо управления бионическими протезами [23, 24].

Осаждение покрытий

Пучок ионов генерировали с использованием источника с седловидным электрическим полем. Пары фуллерена из двух эффузионных ячеек подавали через отверстия в аноде непосредственно в седловидную область электрического поля. На электроды ионного источника подавали ускоряющее напряжение 8 кВ. В парах фуллерена при подаче высокого напряжения на электроды ис-

точника возникал электрический разряд, из которого формировались два противоположно направленных пучка ионов. Один использовался для мониторинга разряда и тока пучка, а второй – для осаждения покрытия. Из ионного источника пучок направляли через систему электростатических линз в магнитный энерго-масс-сепаратор и далее на подложку. Для осаждения в случае смешанного пучка после электростатических линз пучок вместо масс-сепаратора направляли на электростатическое зеркало, где отсеивался нейтральный компонент, затем на подложку. Более подробно характеристики ионного источника описаны в [12, 20]. Рабочее давление в камере во время осаждения составляло $\sim 10^{-4}$ Па. Осаждение покрытий проводили в оригинальной вакуумной установке с гетероионной безмасляной откачкой и базовым давлением 5×10^{-6} Па. Нагрев подложек осуществляли с помощью галогеновых ламп. Покрытия формировались при T_s в интервале 100–400°С. Контроль температуры подложек осуществляли с помощью хромель-алюмелевых термопар, приваренных непосредственно к титановым подложкам точечной сваркой. Для одновременного измерения ионного тока на подложку и термоэдс показания термопар фиксировали с помощью мультиметра СЕМ DT-9969 с батарейным питанием и передачей данных по Bluetooth каналу.

Энергетическое распределение ионов и состав пучка для источника с седловидным полем этого типа приведены в [20]. Ионный пучок в этом случае состоит в основном из однозарядных, двухзарядных и трехзарядных ионов C₆₀ со средними значениями энергии 7, 14 и 21 кэВ соответственно. Количество ионов C₆₀²⁺ составляет около 22%, ионов C₆₀³⁺ – около 1.5%. Кроме того, в пучке присутствуют однозарядные димеры 2C₆₀⁺. Параметры осаждения сведены в табл. 1.

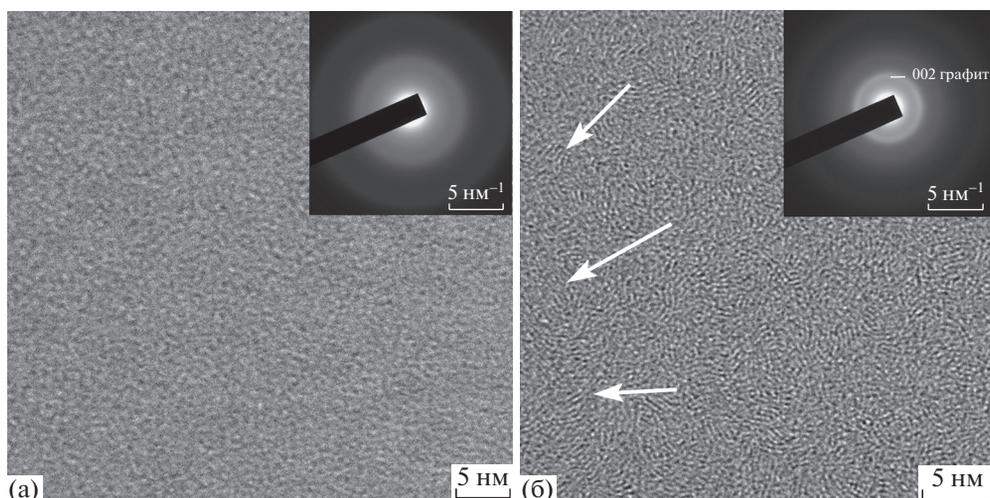


Рис. 1. ПЭМ-изображения углеродных пленок, полученных при $T_s = 200^\circ\text{C}$ в результате облучения подложки моноэнергетическим (7 кэВ, с использованием масс-сепарации) (а) и смешанным пучком ионов C_{60} (без использования масс-сепарации, энергия ионов в пучке 7, 14 и 21 кэВ) (б). На вставках показаны соответствующие картины микродифракции.

Методы исследования покрытий

Структуру полученных покрытий исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM-2100. Подложку удаляли путем химического травления в смеси кислот $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 10$. Затем свободные пленки промывали в деионизированной воде и помещали на медную электронно-микроскопическую сеточку. Химические связи в покрытии определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре для химического анализа Specs RHOIBOS 150 MCD ($\text{MgK}\alpha$ -излучение, энергия 1253.6 эВ). Мощность источника составляла 225 Вт. При регистрации спектров вакуум в камере спектрометра составлял 3×10^{-10} Торр. Спектры регистрировали в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий — с шагом 0.03 эВ.

Для определения угла смачивания использовали метод лежащей капли. Угол смачивания θ для дистиллированной воды измеряли на воздухе при комнатной температуре с помощью горизонтального микроскопа с десятикратным увеличением. Диаметр капли составлял 0.5–1 мм. Средние значения углов контакта были определены в пяти независимых экспериментах для одного образца (каждый раз на новой поверхности) с точностью $\pm 3^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПЭМ-исследования

Исследование методом ПЭМ продемонстрировало, что структура покрытия зависит не только от температуры подложки T_s , но и от присутствия в пучке многозарядных ионов. При энергии ионов 7 кэВ и $T_s = 100$ и 200°C для покрытий характерна аморфная структура (рис. 1а). На ПЭМ-изображениях визуализируется типичный контраст аморфных пленок. На картине микродифракции наблюдается гало с максимумами, характерными для аморфного углерода и соответствующими межплоскостным расстояниям 0.112 и 0.207 нм [25].

При $T_s = 300^\circ\text{C}$ (рис. 2а) на картине микродифракции хорошо различается отражение в виде размытого кольца, соответствующее межплоскостному расстоянию ~ 0.33 нм, которое близко к межплоскостному расстоянию в графите $d_{002} = 0.338$ нм. Дальнейшее повышение T_s до 400°C приводит к формированию на картине микродифракции ярких тонких колец, соответствующих отражениям 002 и 004 графита, т.е. в пленке формируются более крупные и совершенные нанокристаллы графита. Тем не менее при $T_s = 400^\circ\text{C}$ гало от аморфного углерода также присутствует на картине микродифракции.

Использование смешанного пучка приводит к формированию нанокристаллов графита уже при $T_s = 200^\circ\text{C}$ (рис. 1б). На ПЭМ-изображениях появляются характерные полосчатые структуры, которые связаны с нанокристаллами графита (на рисунке показаны стрелками). На картине микродифракции хорошо различается отражение

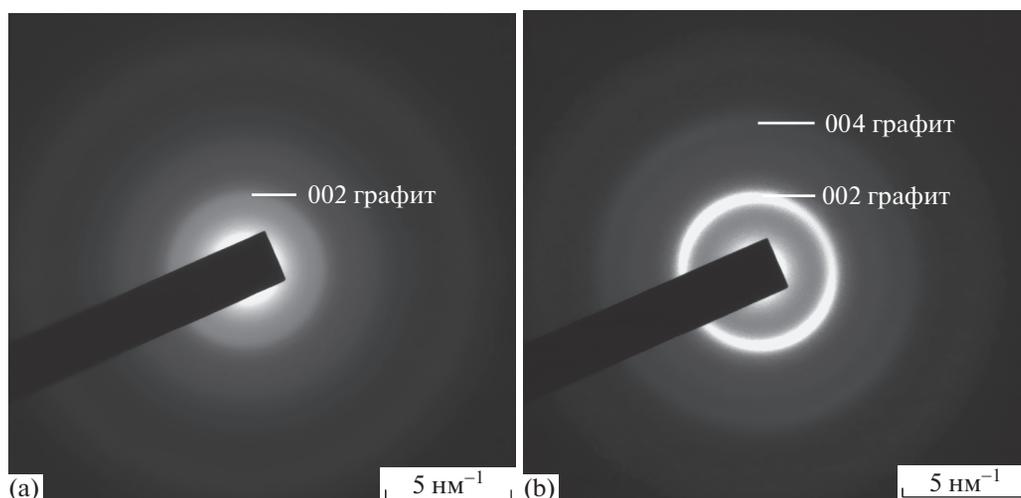


Рис. 2. Микродифракция в углеродных пленках, полученных под действием пучка ионов C₆₀ с энергией 7 кэВ при температуре подложки: а – 300; б – 400°C.

в виде размытого кольца, соответствующего межплоскостному расстоянию ~ 0.33 нм, которое появляется в случае пучка с энергией 7 кэВ только вблизи $T_s = 300^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение T_s , так же как и в случае моноэнергетического пучка, ведет к проявлению на картине микродифракции признаков роста размеров и совершенства структуры нанокристаллов (рис. 3). Вместо гало видно кольцо, соответствующее отражениям 002 графита. На электронограмме различимо и отражение второго порядка 004.

Кроме того, на рис. 3 наблюдаются два текстурных максимума. Как показано в [26], в нанокompозитных пленках, полученных при осаждении частиц под действием пучка ускоренных ионов C₆₀, существует специфическая текстура: нормаль к плоскостям (001) нанокристаллов графита параллельна плоскости подложки, небольшой наклон пленки в колонне микроскопа вызывает появление новых текстурных максимумов. Такая же ориентация плоскостей (001) наблюдается в углеродных пленках, осажденных при термическом разложении углеродсодержащих газов [27].

В покрытиях, выращенных при T_s в интервале 300–400°C, как в случае моноэнергетического, так и смешенного пучков, формируется структура, в которой присутствуют нанокристаллы графита и аморфная составляющая, т.е. проявляется нанокompозитное строение пленки.

Структура химических связей (РФЭС)

Известно, что на свойства аморфного углерода существенно влияет гибридизация атомных орбиталей. В частности, проводимость, твердость и модуль Юнга углеродного покрытия во многом

определяется концентрацией sp^3 -связей. Для определения соотношения sp^2 - и sp^3 -гибридизированных связей использовали РФЭС. Структуру химических связей традиционно определяют путем деконволюции пика C1s гауссовыми кривыми. В случае углеродных материалов он обычно состоит из двух основных пиков, один из которых расположен вблизи 284.5 эВ, обусловлен связями sp^2 , а второй, при 285.5 эВ, — связями sp^3 . Меньшие боковые пики с энергией связи около 286.5 и

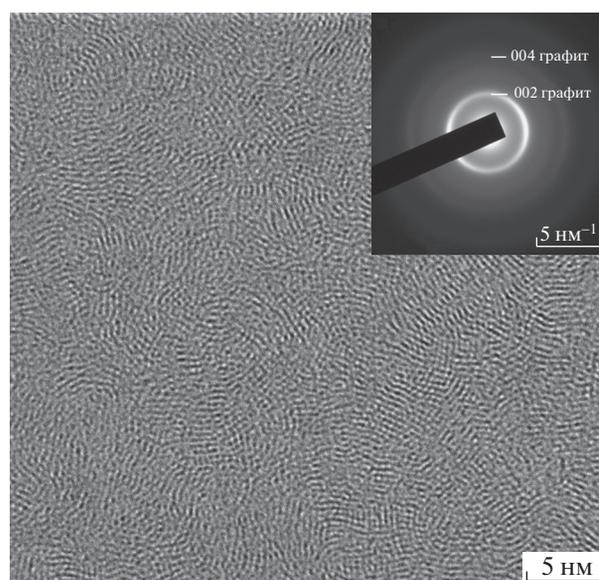


Рис. 3. ПЭМ-изображение и картина микродифракции от углеродной пленки, полученной при $T_s = 350^\circ\text{C}$ под действием смешанного пучка (без использования энерго-масс-сепарации), энергия ионов C₆₀ в пучке 7, 14 и 21 кэВ.

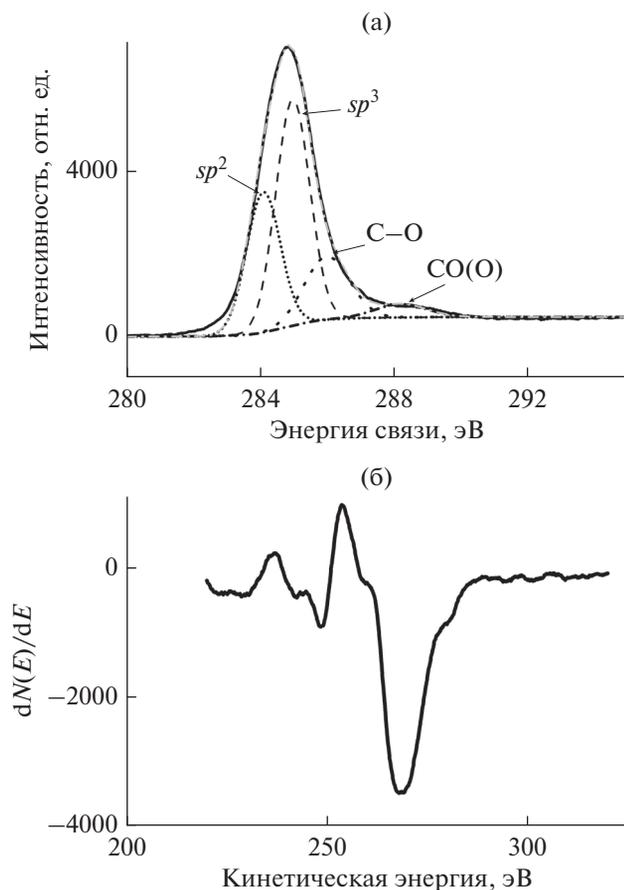


Рис. 4. Деконволюция пика C1s образца, полученного при осаждении ионов смешанного пучка при $T_s = 350^\circ\text{C}$ (а), и первая производная оже-спектра SKLL этого же образца (б).

288 эВ возникают из-за наличия связей C–O и C=O соответственно [28].

Альтернативой деконволюции спектров C1s для определения соотношения sp^3/sp^2 является анализ формы оже-спектра KLL (KVV) [29]. Форма оже-спектра KLL углеродных наноструктур (СКЛЛ) отражает плотность электронных состояний и содержит вклады гибридизированных связей sp^2 (графит) и/или sp^3 (алмаз). РФЭС является методом исследования поверхностных слоев, который позволяет определить толщину слоя – информационную глубину, с которой регистрируют сигнал – выход (P) электронов. Эта величина определяется по длине свободного пробега электронов с определенной кинетической энергией при неупругом взаимодействии. Из-за меньшей кинетической энергии оже-электронов СКЛЛ, чем фотоэлектронов C1s, таким методом исследуют близкие к поверхности слои.

При использовании рентгеновского излучения MgK_α и углеродной мишени, по данным [28], для регистрации пика C1s и оже-спектра СКЛЛ

информационная глубина ($P = 99\%$) будет равна 8.2 и 3.3 нм соответственно. В случае спектра СКЛЛ содержание sp^2 - и sp^3 -связей оценивают по параметру D , который определяется как разность значений энергии между максимумом и минимумом первой производной спектра, где зависимость параметра D от отношения sp^3/sp^2 -связей считают линейной между значениями для графита и алмаза.

Сравнение соотношения sp^3/sp^2 для компонент пиков C1s и полученного по параметру D показало, что количество sp^3 -связей уменьшается с глубиной покрытия как в случае пучка с энергией 7 кэВ, так и смешанного пучка. В поверхностном слое покрытия (параметр D), полученного при осаждении частиц под действием пучка ионов C_{60} с энергией 7 кэВ количество sp^3 -связей повышается с ростом T_s до максимума (~62%) при $T_s = 300^\circ\text{C}$, а затем понижается до 58% при $T_s = 400^\circ\text{C}$. В более глубоких слоях деконволюция пика C1s показывает, что количество sp^3 -связей равномерно понижается от ~42% при 100°C до 33% при 400°C .

При осаждении в случае смешанного пучка, несмотря на появление нанокристаллов графита уже при температуре 200°C , количество sp^3 -связей в поверхностном слое и в глубине пленки больше, чем в случае сепарированного пучка с энергией 7 кэВ. Количество sp^3 -связей, определенное по параметру D , повышается с ростом T_s и достигает 88% при 350°C (рис. 4), а затем снижается до ~86%. Деконволюция спектра C1s пленок показала, что количество sp^3 -связей также имеет максимум при $T_s = 350^\circ\text{C}$, когда количество sp^3 -связей достигает 62%. Данные о количестве sp^3 -связей для всех полученных пленок представлены на рис. 5.

Контактный угол смачивания

Исследование поверхностных слоев методом РФЭС показало, что максимальное количество sp^3 -связей в поверхностных слоях наблюдается при получении пленок под действием смешанного пучка. Это подтверждено характеристиками смачивания. Так, угол смачивания всех пленок, полученных в случае смешанного пучка, равен приблизительно 96° (рис. 6). Высокий угол смачивания характерен для граней алмаза и алмазоподобных структур с высоким содержанием sp^3 -связей [30]. Для пленок, полученных под действием пучка с энергией ионов 7 кэВ, угол смачивания также почти не зависит от T_s и равен 90° .

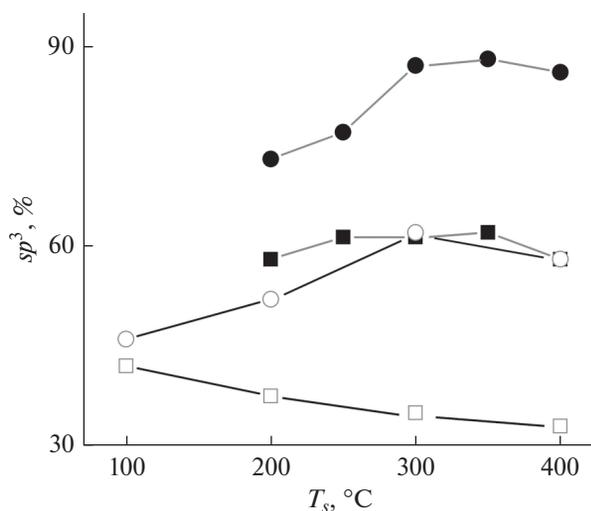


Рис. 5. Зависимость процентного содержания sp^3 -связей от T_s для образцов, полученных под действием масс-сепарированного (7 кэВ) (открытые символы) и смешанного пучка (закрашенные символы). Расчет содержания проведен по D -параметру (кружки) и деконволюции спектра C1s (квадраты).

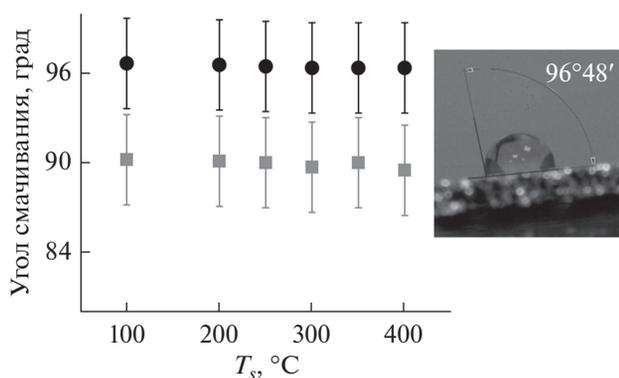


Рис. 6. Зависимость угла смачивания от температуры осаждения T_s для пленок, полученных под действием масс-сепарированного (7 кэВ) (квадраты) и смешанного пучка (кружки) и капли дистиллированной воды на поверхности углеродной пленки, полученной в случае смешанного пучка при $T_s = 350^\circ\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы углеродные пленки, полученные под действием фильтрованного пучка ускоренных ионов C₆₀ со средней энергией 7 кэВ и смешанного пучка, непосредственно генерируемого ионным источником и содержащего ионы C₆₀ с энергией 7, 14 и 21 кэВ. Обнаружено, что присутствие в пучке ионов высокой энергии приводит к формированию нанокompозитной структуры при более низких температурах. Признаки нанокompозитной

структуры – нанокристаллы графита – методами ПЭМ обнаруживаются уже при температуре осаждения 200°C и выше (в случае пучка с энергией 7 кэВ нанокompозитная структура проявляется в температурном интервале $T_s \sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$). Исследование методом РФЭС показало, что во всех пленках, полученных под действием смешанного пучка, содержание sp^3 -связей выше и достигает 88% в поверхностных слоях при $T_s = 350^\circ\text{C}$. Максимальное содержание sp^3 -связей в случае моноэнергетического пучка (7 кэВ) составляет 62% и наблюдается в поверхностных слоях при $T_s = 300^\circ\text{C}$. Следует отметить, что количество sp^3 -связей в обоих случаях уменьшается с глубиной исследуемых слоев углеродной пленки и имеет сложную зависимость от T_s с максимумом в районе 300–350°C. Причины появления максимума концентрации sp^3 -связей в углеродных пленках при повышенных температурах пока не вполне ясны. Этот вопрос требует дополнительных исследований.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-58-51016), а также частично в рамках Госзаданий ИПХФ РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5, темкарта 0089-2019-007) и ИПТМ РАН (№ 075-00355-21-00) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Центра коллективного пользования Черноголовского научно-го центра РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson J. // Mater. Sci. Eng. R. 2002. V. 37. P. 129. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
2. Donnet C., Erdemir A. Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Fundamentals and Applications. New York: Springer, 2008. 664 p.
3. Love C.A., Cook R.B., Harvey T.J., Dearnley P.A., Wood R.J.K. // Tribology Int. 2013. V. 63. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.09.006>
4. Shi W.L. // Appl. Mech. Mater. 2017. V. 864. P. 14. Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.864.14
5. Bewilogua K., Bräuer G., Dietz A., Gäbler J., Goch G., Karpuschewski B., Szyszka B. // CIRP Ann. 2009. V. 58. Iss. 2. P. 608. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2009.09.001>
6. Derakhshandeh M.R., Eshraghi M.J., Javaheri M., Khamseh S., Sari M.G., Zarrintaj P., Mozafari M. // Surf. Innovations. 2018. V. 6. Iss. 4–5. P. 266. <https://doi.org/10.1680/jsuin.18.00002>
7. Narayan R. Diamond-Based Materials for Biomedical Applications. Elsevier, 2013. 296 p.

8. Carey J.D., Silva S.R. // *Phys. Rev.* 2004. V. 70. P. 235417.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.235417>
9. Carey J.D. // *Thin Solid Films.* 2006. V. 515. P. 996.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.078>
10. Cho N.H., Veirs D.K., Ager J.W., Rubin M.D., Hopper C.B., Bogy D.B. // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71. P. 2243.
<https://doi.org/10.1063/1.351122>
11. Pukha V.E., Zubarev E.N., Drozdov A.N., Pugachov A.T., Jeong S.H., Nam S.C. // *J. Phys. D.* 2012. V. 45. P. 335302.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/33/335302>
12. Penkov O.V., Pukha V.E., Zubarev E.N., Yoo S.S., Kim D.E. // *Tribol. Int.* 2013, V. 60. P. 127.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.11.011>
13. Pukha V., Popova J., Khadem M., Kim D.-E., Khodos I., Shakhmin A., Mishin M., Krainov K., Titov A., Karaseov P. // *Springer Proceed. Phys.* 2021. V. 255. P. 131.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-58868-7_15
14. Pukha V.E. // *Mater. Res. Express.* 2014. V. 1. № 3. P. 035049.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035049>
15. Pukha V.E. // *J. Phys. D.* 2013. V. 46. № 48. P. 485305.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/48/485305>
16. Lifshitz Y. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. № 15. P. 10468.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.10468>
17. Popok V.N. // *Surf. Sci. Rep.* 2011. V. 66. № 10. P. 347.
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.05.002>
18. Postawa Z. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 23. P. 7831.
<https://doi.org/10.1021/jp049936a>
19. Pukha V.E. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007. V. 7. № 4–5. P. 1370.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2007.458>
20. Малеев М.В., Зубарев Е.Н., Пуха В.Е., Дроздов А.Н., Вус А.С. // *Металлофизика и новейшие технологии.* 2015. Т. 37. № 6. С. 777. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/112255>
21. Chatterjee B., Bhowmik S. // *Sustainable Engineering Products and Manufacturing Technologies.* Academic Press, 2019. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816564-5.00009-8>
22. Kaur M., Singh K. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2019. V. 102. P. 844.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>
23. Kaivosoja E., Sainio S., Lyytinen J., Palomäki T., Laurila T., Kim S.I., Koskinen J. // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 259. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.056>
24. Thompson C.H. // *J. Neural Eng.* 2020. V. 17. № 2. P. 021001.
<https://doi.org/10.1088/1741-2552/ab7030>
25. Dawson J.C., Adkins C.J. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1995. V. 7. P. 6297.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/31/013>
26. Pukha V.E., Pugachov A.T., Churakova N.P., Zubarev E.N., Vinogradov V.E., Nam S.C. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012. V. 12. Iss. 6. P. 4762.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4925>
27. Matveev V.N., Volkov V.T., Levashov V.I., Khodos I.I. // *Inorgan. Mater.* 2018. V. 54. № 3. P. 229.
<https://doi.org/10.1134/S002016851803010X>
28. Chen X., Wang X., Fang D. // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures.* 2020. V. 28. № 12. P. 1048.
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1794851>
29. Lesiak B. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 452. P. 223.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.269>
30. Ostrovskaya L.Y. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009. V. 9. № 6. P. 3665.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2009.NS48>

Impact of High-Energy C₆₀ Ions on the Structure and Bonding of Carbon Coatings

A. A. Belmesov^{1,*}, G. V. Nechaev¹, V. E. Pukha¹, E. N. Kabachkov¹, I. I. Khodos², P. A. Karasyov³

¹*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

²*Institute of Problems of Microelectronics Technology RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

³*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint-Petersburg, 195251 Russia*

*e-mail: belmesovaa@mail.ru

Carbon films obtained by the deposition of accelerated C₆₀ ions have been studied by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that amorphous carbon films are formed at ion beam energy of 7 keV and a substrate temperature 100–200°C. Increasing the substrate temperature up to 300°C leads to the formation of nanocomposite films containing graphite nanocrystals and an amorphous carbon matrix. The presence in the beam of two- and three-charge ions with energies of 14 and 21 keV, respectively, leads to a decrease in the temperature of nanocomposite formation to 200°C. As a result of analyzing the data collected by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy from different information depths, it is found that the sp^3/sp^2 ratio in the surface layers is higher than in the deep layers, both for 7 keV beam and in the presence of high-energy multiply charged ions in the beam. If the beam contains high-energy ions, the sp^3/sp^2 ratio is larger and depends in a complex way on the deposition temperature. The maximum number of sp^3 bonds in the surface layers is found at a deposition temperature of 350°C and is 88%. The wetting angle for this film is 96°, which is close to the wetting angle of the diamond surface.

Keywords: carbon films, accelerated C₆₀ ions, carbon nanocomposites, graphite nanocrystals, diamond-like matrix, transmission electron microscopy, sp^3 and sp^2 bonds, C1s-spectrum deconvolution, Auger spectra, wetting.