

# ФТОРУГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ: ПРИМЕНЕНИЕ И СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
г. Минск, Республика Беларусь

Гиль Г. С.

Телеш Е. В. – ст. преподаватель

Углерод-фторсодержащая связь представляет собой полярную ковалентную связь между углеродом и фтором, которая является компонентом всех фторорганических соединений. Это третья самая сильная связь в органической химии (в среднем энергия связи около 480 кДж/моль) после односвязных Si-F и HF и относительно короткая из-за ее частичного ионного характера. Связь также усиливается и сокращается по мере добавления большего количества фтора к одному углероду. Фторалканы, такие как тетрафтор-метан (тетрафторид углерода), являются одними из наиболее неактивных органических соединений.

Графен считается многообещающим материалом в развивающейся электронике. Способность адаптировать свои свойства, особенно открытие разрыва в его зонной структуре является главной причиной его большого потенциала. Хотя значительный прогресс был сделан с использованием квантового удержания в нанотрубах и химической модификации катиона графеновой плоскости путем окисления и гидрирования, остаются проблемы при изготовлении высококачественных материалов, подходящих для электроники. Даже графеновые нанотрубки, выполненные с использованием современных литографических технологий, показывают переменную ширину запрещенной зоны. Полное фторирование графена может образовывать двумерный кристалл – графеновый фторид, который имеет ширину запрещенной зоны ~ 3,5 эВ, что можно использовать в мощной электронике и светоизлучающих устройствах. Проводимость фторированных углеродов изучена очень слабо. Природного графенового фторида пока ещё не было получено [1].

Фторид графена обладает гексагональной кристаллической решёткой в плоскости, которая примерно на 4,5% больше чем у графена, и проявляет сильные изоляционные свойства с очень высоким сопротивлением при комнатной температуре, что объясняется большой запрещенной зоной. Многослойный графен, регенерированный путем восстановления графен-фторида, имеет удельное сопротивление менее 100 кОм/□ при комнатной температуре. Положение ковалентно-связанного фтора, где атомы чередуются между положениями «вверх» и «вниз», в результате чего происходит сгибание связей C-C в плоскости. Кристаллическая структура фторида графита приведена в рисунке 1, а.

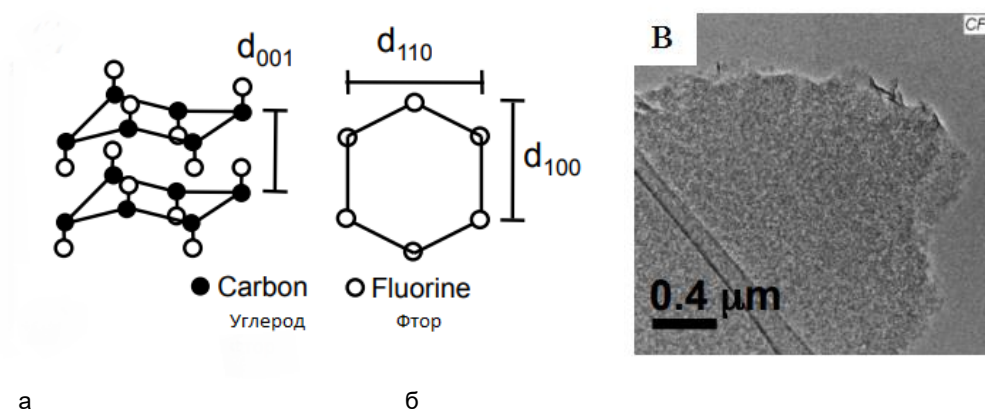


Рис. 1. – Структура фторид – графена (а) и внешний вид пленки CF

В отличие от гладкой поверхности и прямых краёв графена, покрытия из CF показывают нерегулярные края и пятнистый контраст. Эта контраст может быть обусловлен различной толщиной, плотностью или вариацией состава. Такой внешний вид согласуется с частичным фторированием образца в его верхней половине (рисунок 1,б), где могут сосуществовать области CF<sub>x</sub> с разным x.

В настоящий момент приобрели достаточно большую популярность не только в техническом применении, но и в повседневной жизни такие виды покрытий из соединений CF, как политетрафторэтилен (фторопласт-4, фторлон-4, тефлон), который применяется в посуде с антипригарным покрытием, или где нужно хорошее скольжение и отсутствия прилипания. Также соединения с фтором и углеродом часто применяются в медицине, особенно в стоматологии. Такие соединения особенно полезны для прочности зубной эмали, при нанесение которого на поверхности зубов образуется минерал намного прочнее, чем сама эмаль, замедляется образование кариеса и снижается чувствительность зубов.

Широкое применение в промышленности получили тонкопленочные фторсодержащие покрытия, получаемые из растворов фторсодержащих олигомеров, известных под торговыми марками «Фолеокс» и «Эпилам»[2]. Для придания тонкопленочным покрытиям повышенных эксплуатационных характеристик

применяют методы, основанные на переводе полимерных покрытий в активное состояние с последующим осаждением на поверхности твердого тела. Для этого применяют методы предварительной активации поверхности на которую наносится покрытие (термообработка, рентгеновское, лазерное излучение, коронный и тлеющий разряд,  $\beta$ -излучение, механо-химическая обработка).

Проведено исследование металлополимерных систем, включающих металлический и олигомерный компоненты. Для получения композиционных покрытий применяли 1–2 % раствор в хладоне–137 фторсодержащих олигомеров (ФСО), выпускаемых под торговой маркой «Фолеокс», имеющих общую структурную формулу  $R_f-R_n$  ( $R_f$ – фторсодержащий радикал,  $R_n$ – концевая группа). Исследуемые олигомеры имели различную молекулярную массу от 2000 до 5000 ед. и строение концевых групп. В качестве подложек использовали нитрид титана, электролитический хром, модифицированный нанодисперсными частицами углерода. Одной из широко применяемых на производстве технологических операций является термическая обработка материалов, включающих в себя различные методы: отпуск, отжиг, закалка и т.п. Термообработка фторсодержащих покрытий, сформированных на активных подложках нитрида титана и хромового покрытия, модифицированного нанодисперсными кластерами алмаза (УДА) приводит к существенным изменениям в структуре фторсодержащих покрытий, что проявляется в интенсификации хемосорбционного взаимодействия фторсодержащих покрытий с подложкой, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полос поглощения  $1773\text{ см}^{-1}$ ,  $1668\text{ см}^{-1}$ . Увеличение температуры термообработки фторсодержащих покрытий приводит к перераспределению интенсивностей, исчезновению или появлению новых полос поглощения в ИК-спектрах фторсодержащих олигомеров, что свидетельствует об интенсивных структурных трансформациях, происходящих в матрице фторсодержащего олигомерного покрытия, сформированного на подложках, содержащих нанодисперсные частицы. Покрытия, полученные на подложках, содержащих в своей структуре нанокластеры, характеризуются более высокой стойкостью к воздействию температур ( $T \approx 673\text{ K}$ ), при которых происходит полная деструкция олигомерного покрытия на металлических подложках, не содержащих нанодисперсные частицы. Структурные изменения в покрытии фторсодержащих олигомеров, сформированных на активных подложках, сопровождаются трансформированием морфологии поверхностных слоев, как показано на рисунке 2.

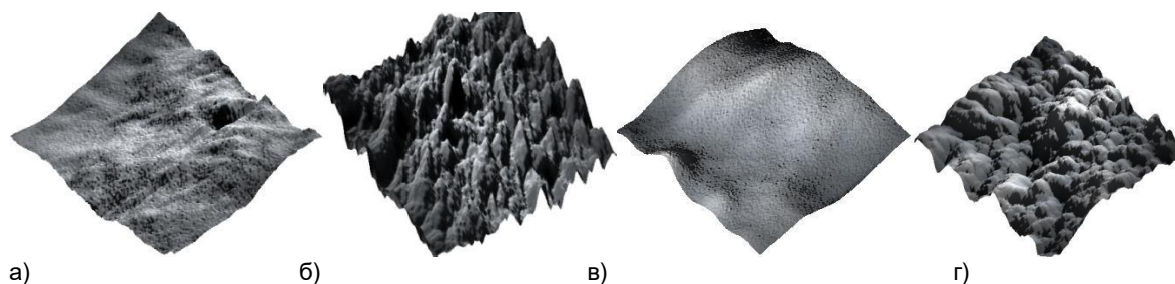


Рис. 2. – Морфология поверхности покрытий фторсодержащих олигомеров, подвергнутых термической обработке: а, б – покрытие, сформированное из фторсодержащего олигомера В1 (подложка TiN); в, г – покрытие, сформированное из фторсодержащего олигомера Ф1 (подложка электролитический хром, модифицированный нанодисперсными частицами алмаза детонационного синтеза); а, в – исходное покрытие фторсодержащего олигомера; б, г – термообработка при  $T = 523\text{ K}$  в течении 60 мин.

Список использованных источников:

1. Cheng, S.-H. Reversible Fluorination of Graphene: towards a Two-Dimensional Wide Bandgap Semiconductor/ S.-H. Cheng, K. Zou, H. R. Gutierrez, A. Gupta, N. Shen, P. C. Eklund, J. O. Sofo, and J. Zhu / Department of Physics, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802.
2. Патент РФ 2041249, 05.10.2004 (МПК C09D177/00).