

## Оптические свойства наноструктурированных фторуглеродных пленок и многослойных пленочных структур

**С.В.Петрунин, В.М. Елинсон, В.И.Кузькин, О.А.Сильницкая**  
**МАИ (НИУ), Волоколамское ш.,4, г. Москва, 125993, [krotolov93@gmail.com](mailto:krotolov93@gmail.com)**

*Представлены типичные спектры оптического поглощения наноструктурированных фторуглеродных пленок и многослойных структур полиэтилентерефталата (ПЭТФ), модифицированного плазмообразующей газовой смесью  $CF_4+C_6H_{12}$  с различной концентрацией  $CF_4$  и энергией ионов 1 – 3 кэВ. Рассчитана ширина запрещенной зоны  $E_g$  по краю оптического поглощения образцов. Построены зависимости  $E_g$  от концентрации  $CF_4$ . Предложен механизм структурных изменений поверхности ПЭТФ*

**Optical properties of nanostructured fluorocarbon films and multilayer film structures.**  
**S.V.Petrunin, V.M.Elinson, V.I.Kuzkin, O.A.Silnitskaya.** *Typical spectra of the optical absorption fluorocarbon nanostructured films and multilayer structures of polyethylene terephthalate (PET) are presented. Their surface is modified by plasma-forming gas mixture  $CF_4+C_6H_{12}$  with different concentrations  $CF_4$  and ion energy 1 – 3 keV. The width of the gap  $E_g$  on the edge of the optical absorption of samples is calculated. The dependence of  $E_g$  on the concentration of  $CF_4$  is shown. A mechanism of structural changes in PET surface is offered.*

Применение полимерных материалов, модифицированных фторсодержащими тонкими пленками, улучшает функциональные возможности приборов и устройств интегральной оптики, что многие специалисты связывают с более низким поглощением в различных диапазонах длин волн и с изменяющимися электрофизическими характеристиками [1]. Кроме того, модификация поверхности фторуглеродными соединениями позволяет управлять свойствами полимеров в достаточно широких диапазонах величин в результате замены атома водорода в молекулах приповерхностных слоев на атомы фтора [2]. Насыщение поверхности полиэтилентерефталата (ПЭТФ) фтором приводит к более высокой термостабильности и гидрофобности, так как энергия связи C-F существенно выше, чем энергия связи C-H.

Особенностью плазмо-химического взаимодействия газового разряда с поверхностью полимера является то, что изменениям подвергается только поверхность полимерного материала на глубину слоя толщиной 10 – 1000 нм [3]. Структурная модификация приповерхностных слоев углеродными и фторуглеродными тонкими пленками приводит к формированию развитой топологии, морфологическим превращениям, что неизбежно влечёт за собой изменение спектров оптического поглощения и электрофизических параметров, в частности ширины запрещенной зоны [4].

В работе представлены спектры оптического поглощения многослойных структур модифицированного ПЭТФ с различными концентрациями  $CF_4$  в плазмообразующей смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$  и при различных режимах нанесения. Исследуемые образцы наносились в несколько этапов, и представляют собой многослойные структуры. Рассмотренные спектры поглощения измерялись на каждом этапе формирования многослойных образцов. Проведено сравнение их характеристик по этапам.

Спектры поглощения образцов ПЭТФ исследовались с помощью спектрофотометра PhotoLab UV-VIS (WTW, Германия). По результатам измерений были вычислены значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  образцов по краю поглощения и построены зависимости  $E_g$  от концентрации тетрафторметана  $CF_4$  в плазмообразующей смеси.

На первом этапе обработка исходного ПЭТФ проводилась в атмосфере  $CF_4$  с энергией ионов 2 кэВ в течение 30 минут (рис.1а). На втором этапе производилось нанесение углеводородной тонкой пленки в атмосфере циклогексана с энергией ионов 1кэВ (рис.1б), 2 кэВ (рис.1в) и 3 кэВ (рис.1г).



Рис.1а. Спектр поглощения ПЭТФ после обработки поверхности в атмосфере  $CF_4$  с энергией ионов 2 кэВ в течение 30 минут.

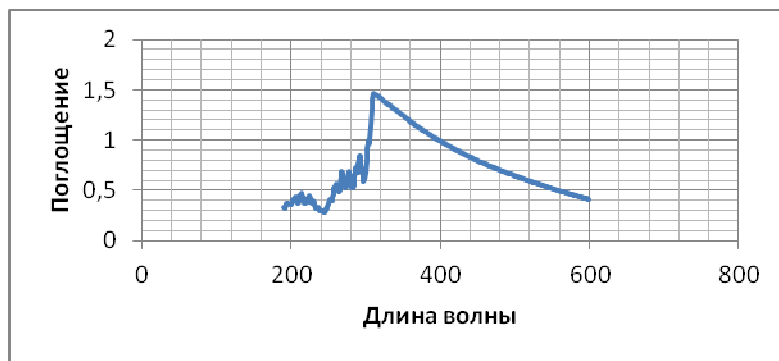


Рис.1б. Спектр поглощения ПЭТФ с обработанной поверхностью в атмосфере  $CF_4$  с энергией ионов 2 кэВ в течение 30 минут и после нанесения первого слоя в атмосфере  $C_6H_{12}$  с энергией ионов 1 кэВ.

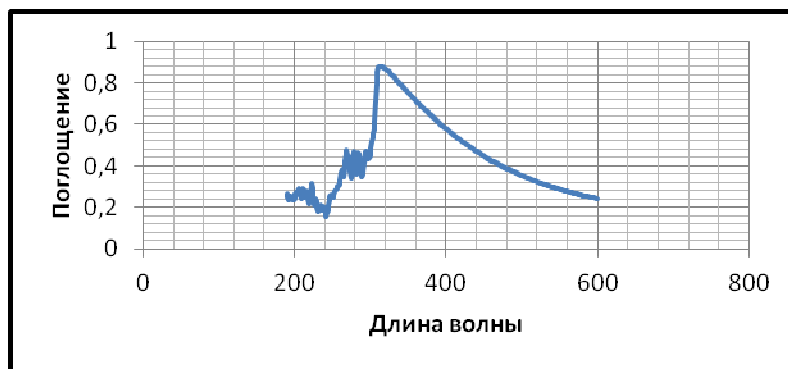


Рис.1в. Спектр поглощения ПЭТФ с обработанной поверхностью в атмосфере  $CF_4$  с энергией ионов 2 кэВ в течение 30 минут и после нанесения первого слоя в атмосфере  $C_6H_{12}$  с энергией ионов 2 кэВ.

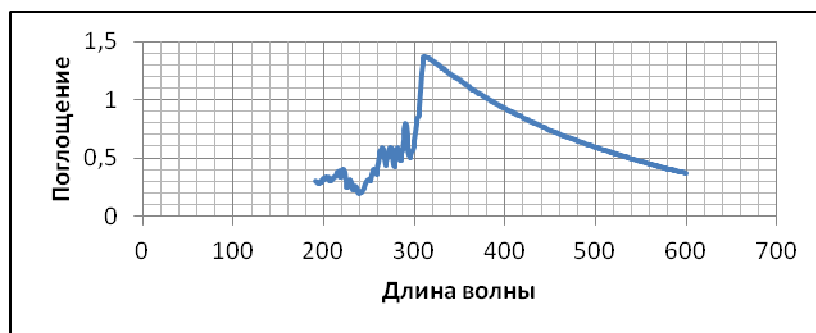


Рис.1г. Спектр поглощения ПЭТФ с обработанной поверхностью в атмосфере  $CF_4$  с энергией ионов 2 кэВ в течение 30 минут и после нанесения первого слоя в атмосфере  $C_6H_{12}$  с энергией ионов 3 кэВ.

Спектр поглощения заметно изменился при энергии ионов 2 кэВ.

На третьем этапе обработки на первый тонкий слой  $\alpha$ -СН, полученный осаждением из циклогексана при трёх различных условиях (1, 2 и 3 кэВ энергии пучка плазмы) напылялась тонкая фторуглеродная пленка из плазмообразующей смеси  $CF_4 + C_6H_{12}$  с концентрацией  $CF_4$  10%, 20%, 40%, 70% (всего 12 образцов).

Сравнительный анализ и результаты расчета ширины запрещенной зоны многослойных структур на основе полиэтилентерефталата приведены на рис. 2а, 2б, 2в.



Рис.2а. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации  $CF_4$  во втором слое для образцов с первым (нижним) слоем, полученным при энергии ионов  $C_6H_{12}$  1 кэВ.

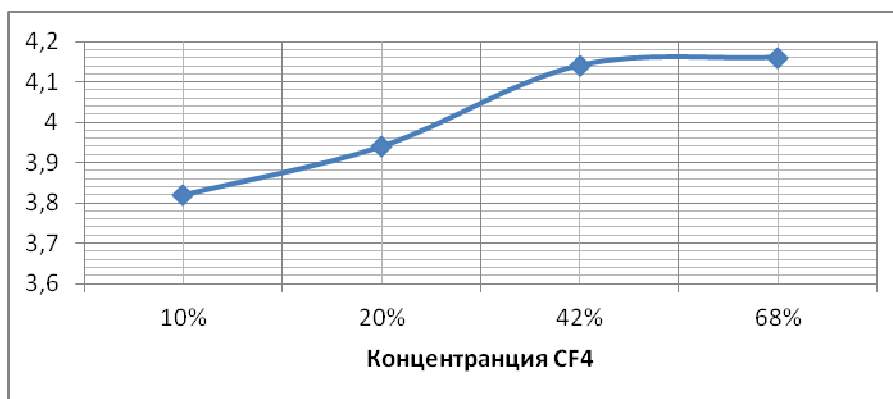


Рис.2б. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации  $CF_4$  во втором слое для образцов с первым (нижним) слоем, полученным при энергии ионов  $C_6H_{12}$  2 кэВ

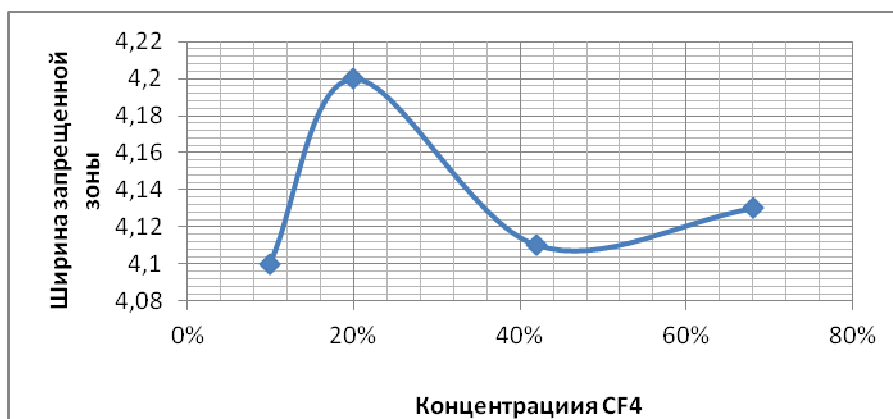


Рис.2в. Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации  $CF_4$  во втором слое для образцов с первым (нижним) слоем, полученным при энергии ионов  $C_6H_{12}$  3 кэВ.

В многослойных структурах зависимость величины ширины запрещенной зоны  $E_g$  (эВ) от концентрации тетрафторметана в плазмообразующей смеси при формировании верхнего слоя существенно зависит от технологических условий осаждения первого тонкого слоя. Если энергия ионных пучков, образуемых на основе циклогексана, равна 1 кэВ (нижний слой), наблюдается минимальное значение  $E_g = 4,05$  эВ при соотношении компонентов 20%  $CF_4$  + 80%  $C_6H_{12}$  во втором (верхнем) слое и дальнейшее увеличение доли тетрафторметана в плазмообразующей смеси приводит к возрастанию  $E_g$  до 4,2 эВ. Если энергия ионных пучков  $C_6H_{12}$  в первом слое 2 кэВ, то при изменении концентрации  $CF_4$  во втором слое происходит плавное возрастание величины ширины запрещенной зоны от 3,82 эВ до 4,14 эВ при соотношении компонентов 40%  $CF_4$  + 60%  $C_6H_{12}$  и дальнейшее увеличение процентного содержания  $CF_4$  практически не изменяет это значение. Наконец, если первый слой формировался при энергии ионных пучков  $C_6H_{12}$  3 кэВ, то наблюдается максимум  $E_g = 4,2$  эВ при 20%-тной концентрации  $CF_4$  во время осаждения второго слоя. Значительное влияние условий формирования нижнего слоя в многослойной структуре «подложка ПЭТФ, обработанная ионами  $CF_4$ /тонкая пленка  $\alpha$ -СН/фторуглеродная тонкая пленка» объясняется существенным влиянием энергии ионно-плазменных потоков на структуру и морфологию приповерхностных слоев ПЭТФ, модифицирующее действие которых проявляется в изменении топологии и величины встроенного заряда.

Выводы:

1. Изменение концентрации  $CF_4$  в плазмообразующей газовой смеси  $CF_4+C_6H_{12}$  приводит к изменению характера края поглощения на спектрах.
2. Характер изменения вида спектров поглощения ПЭТФ с модифицированной фторуглеродной смесью поверхностью коррелирует с величиной ширины запрещенной зоны  $E_g$ , рассчитанной по методу Таунса.
3. Относительная величина оптического поглощения уменьшается при модификации поверхности ПЭТФ углеродными и фторуглеродными тонкими пленками на всех образцах, кроме двухслойных, при формировании второго слоя в которых использовалось небольшое значение концентрации тетрафторметана 10%, что обусловлено большим количеством С-С и С=С связей в структуре приповерхностных слоев.
4. Характер зависимости величины  $E_g$  (эВ) в многослойных структурах от концентрации тетрафторметана в плазмообразующей смеси при формировании верхнего слоя существенно зависит от технологических условий осаждения первого тонкого слоя.
5. Влияние энергии ионных пучков при формировании нижнего слоя в двухслойных структурах на поведение зависимости  $E_g$  (% $CF_4$ ) связано с нарушениями структуры приповерхностных слоев и с образованием встроенного заряда.

Литература

1. С. М. Игумнов и др. Фторсодержащие мономеры и полимеры со специальными свойствами для интегральной оптики и фотоники. ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2012, том 446, № 3, с. 288–293.
2. В.И. Соколов и др. Полимерная интегральная оптика на основе новых галогенизированных акрилатов. 10-я Всероссийская конференция «Химия фтора» 1-5 июня 2015, г. Томск Россия, с. 148-151.
3. Б.Б.Балданов, Ц.В.Ранжуров. Модифицирование поверхности пленок политетрафторэтилена в плазме слабоочного поверхностного разряда. Успехи прикладной физики, 2014, т. 2, № 2, стр. 112-116.
4. А.Н.Лямин, В.М.Елинсон, В.И.Кузькин, С.В.Петрунин, О.А.Сильницкая. Определение ширины запрещенной зоны полиэтилентерефталата(ПЭТФ) модифицированного фторуглеродными тонкими пленками./Материалы XXIII научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов, Крым, Судак,2016, с.256-259.

## **Алмазоподобные углеродные пленки в автоэмиссионных катодах**

*В.В. Борисов, \*С.А. Багдасарян, \*\*С.А. Налимов*

*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
РФ, 119991, Москва, Ленинские Горы 1, стр. 2, e-mail: borvv1947@mail.ru*

*\* Научно-производственное предприятие «Технологии радиочастотной идентификации и связи», РФ, 127051, Москва, Сухаревская пл. 4, стр. 1,  
e-mail: bagdassarian@mail.ru*

*\*\* АО Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш»,  
РФ, 121108, Москва, ул. Ивана Франко 4, e-mail: belyanin@cniititn.ru*

*Рассмотрены условия формирования алмазоподобных углеродных пленок (АУП) методами тонкопленочной технологии. Изучено строение АУП электронной микроскопией, спектроскопией комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрией. Исследованы эмиссионные свойства АУП.*

*Diamond-like carbon films in the field emission cathodes V.V. Borisov, S.A. Bagdasaryan, S.A. Nalimov. The conditions of diamond-like carbon (DLC) films formation by thin-film technology are considered. The structure of DLC films is studied with electron microscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction methods. The emission properties of DLC films are investigated.*

### **Введение**

Различные углеродные материалы представляют практический интерес для использования в качестве эмитирующего слоя автоэмиссионных (ненакаливаемых) катодов, применяемых при создании плоских дисплеев, рентгеновских трубок и других устройств. Наряду с уникальными характеристиками автоэмиссионных катодов, имеется ряд трудностей для их применения. Основная эксплуатационная проблема – это стабилизация рабочего тока. Для его поддержания при продолжительной работе приходится увеличивать напряжение (старение катода). Для уменьшения скорости старения перспективно использовать в качестве эмиттера алмазоподобные углеродные пленки (АУП). В настоящей работе представлены результаты исследования состава и строения АУП, полученных методами распыления, и эмиссионные характеристики катодов на основе АУП.