

Оптическое поглощение полиэтилентерефталата (ПЭТФ), модифицированного углеродными и фторуглеродными тонкими пленками

В.И.Кузькин, С.В.Петрунин, В.М. Елинсон

*Московский Авиационный Институт (Национальный Исследовательский Университет),
Волоколамское ш.,4, г. Москва, 125993, e-mail:kuzkinn@rambler.ru*

Проведено исследование оптического поглощения модифицированного полиэтилентерефталата в диапазоне длин волн 190 – 600 нм. По спектрам поглощения методом Тауца определена ширина запрещенной зоны E_g однослойных и многослойных структур на основе ПЭТФ. Описано влияние состава плазмообразующей смеси при формировании фторуглеродного покрытия на значение оптического поглощения и величину E_g .

The optical absorption of polyethylene terephthalate (PET) modified with carbon and fluorocarbon thin films. V.I.Kuzkin, S.V.Petrunin, V.M.Elinson. The studies of optical absorption of the modified polyethylene terephthalate (PET) in the wavelength range 190 – 600 nm are made. The band gap of single-layer and multilayer structures based on PET is determined by the Tauz method. The effect of plasma-forming mixture composition at a fluorocarbon coating formation on the optical absorption and the E_g value is described.

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 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.

Оптические свойства наноструктурированных фторуглеродных пленок, сформированных на поверхности ПЭТФ, модифицированного ионно-плазменными потоками газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ с энергией ионов 1 – 3 кэВ исследовались по спектрам поглощения.

Спектры поглощения образцов ПЭТФ исследовались с помощью спектрофотометра PhotoLab UV-VIS (Рис 2.4) производства 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.

Методика расчета ширины запрещенной зоны была описана в работе [3].

Оптическое поглощение, тесно связано с рельефом, химическим составом и структурой поверхности. В данной работе проводились измерения оптического поглощения в однослойных и двухслойных структурах относительно немодифицированного ПЭТФ. Нанесение углеводородной тонкой пленки производилось в атмосфере циклогексана с энергией ионов 2 кэВ и 3кэВ.

В режиме нанесения углеводородной тонкой пленки с энергией ионов 2 кэВ и 3 кэВ было исследовано по 6 однослойных образцов в каждой серии с различными концентрациями CF_4 (рис. 1а,б).

Вид спектральной характеристики заметно изменяется с увеличением процентного содержания CF_4 : уменьшается количество дополнительных пиков в области до 300 нм при 10% CF_4 и последовательно увеличивается их количество и амплитуда с увеличением % CF_4 , что связано с уменьшением скорости осаждения тонкой фторуглеродной пленки и является проявлением двух конкурирующих процессов напыления и травления. Это приводит, во-первых, к насыщению поверхности фтором и, во-вторых, к появлению большего числа оборванных, незаполненных связей.

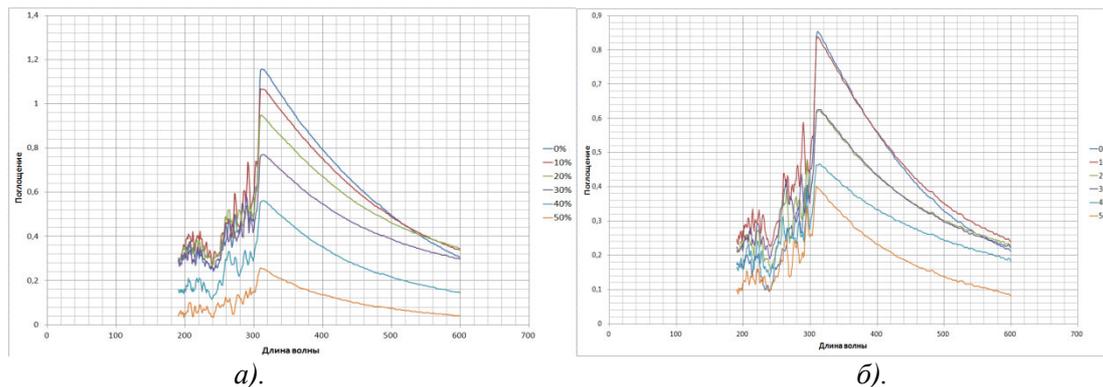


Рис.1. Спектры поглощения ПЭТФ, модифицированного ионными потоками с энергией 3 кэВ (а) и 2 кэВ (б) в зависимости от концентрации CF_4 в плазмообразующей смеси.

Максимального значения при 310 нм величина оптического поглощения достигает в образцах, полученных с концентрацией CF_4 0%. При увеличении концентрации CF_4 это значение уменьшается для обеих серий образцов. Уровень оптического поглощения при нанесении тонкой пленки с энергией ионов 3 кэВ выше, чем с энергией 2 кэВ.

Поглощение в видимой и УФ области спектра связано с наличием ненасыщенных связей в молекулах и с неподеленными парами электронов в атомах. Наличие неспаренных электронов приводит к изменению характера края поглощения на спектрах, а значит, и к изменению электрофизических характеристик модифицированных структур.

На рис.2а и рис.2б показаны зависимости, рассчитанные по методу Тауца, ширины запрещенной зоны образцов ПЭТФ, модифицированных ионно-плазменными потоками газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$, от концентрации CF_4 с энергией ионов 3 кэВ и 2 кэВ соответственно.

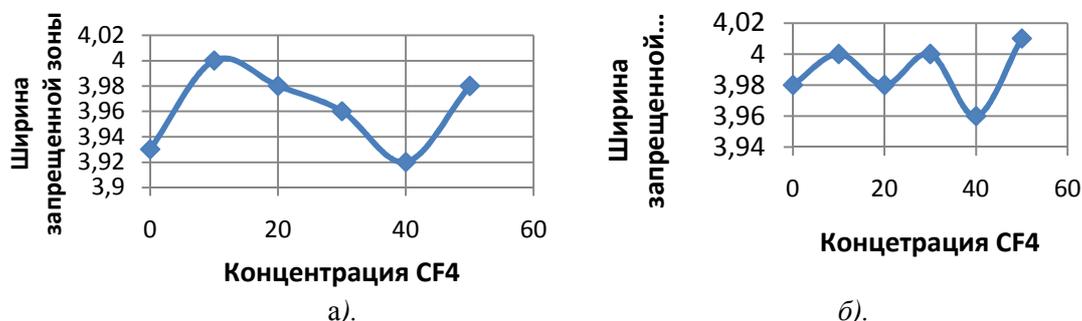


Рис 2. Зависимость ширины запрещенной зоны однослойных образцов ПЭТФ, модифицированных ионно-плазменными потоками газовой смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ с энергией 3 кэВ(а) и 2 кэВ(б) от концентрации тетрафторметана.

Уменьшение величины ширины запрещенной зоны однослойных образцов до ~3,93 эВ для процесса с энергией ионов 3 кэВ и до ~3,98 эВ для процесса с энергией ионов 2 кэВ при небольших концентрациях CF_4 в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ и при 100-процентном содержании CF_4 связано со значительными нарушениями электронного равновесия поверхности ПЭТФ. Минимумы E_g в образцах, полученных при 40-процентном содержании CF_4 , представляют собой результат проявления наиболее развитой морфологии поверхности, модифицируемой в условиях конкурирующих процессов осаждения – травления.

Многослойные структуры формировались следующим образом. Первый (нижний) слой был получен в результате осаждения углеродной плёнки α -СН в атмосфере циклогексана в вакууме при остаточном давлении $p_{\text{раб.}} \sim 10^{-3}$ мм рт. ст. с энергией ионов 1, 2 и 3 кэВ. Вторым (верхним) слоем осаждался из плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ с концентрацией тетрафторметана 10%, 20%, 40% и 70% и энергией ионов 3 кэВ.

Измерение оптического поглощения в многослойных структурах модифицированного ПЭТФ с различными концентрациями CF_4 в плазмообразующей смеси $CF_4 + C_6H_{12}$ и при различных режимах нанесения проводились относительно немодифицированного ПЭТФ.

По результатам измерения по краю оптического поглощения были вычислены значения ширины запрещённой зоны многослойных структур и построены зависимости E_g от концентрации тетрафторметана во втором (верхнем) слое для различной величины энергии ионов в первом (нижнем) слое.

На рис. 3 представлены спектры поглощения образцов, нижний слой которых сформирован при различных режимах нанесения, а верхний - с одинаковой концентрацией CF_4 .

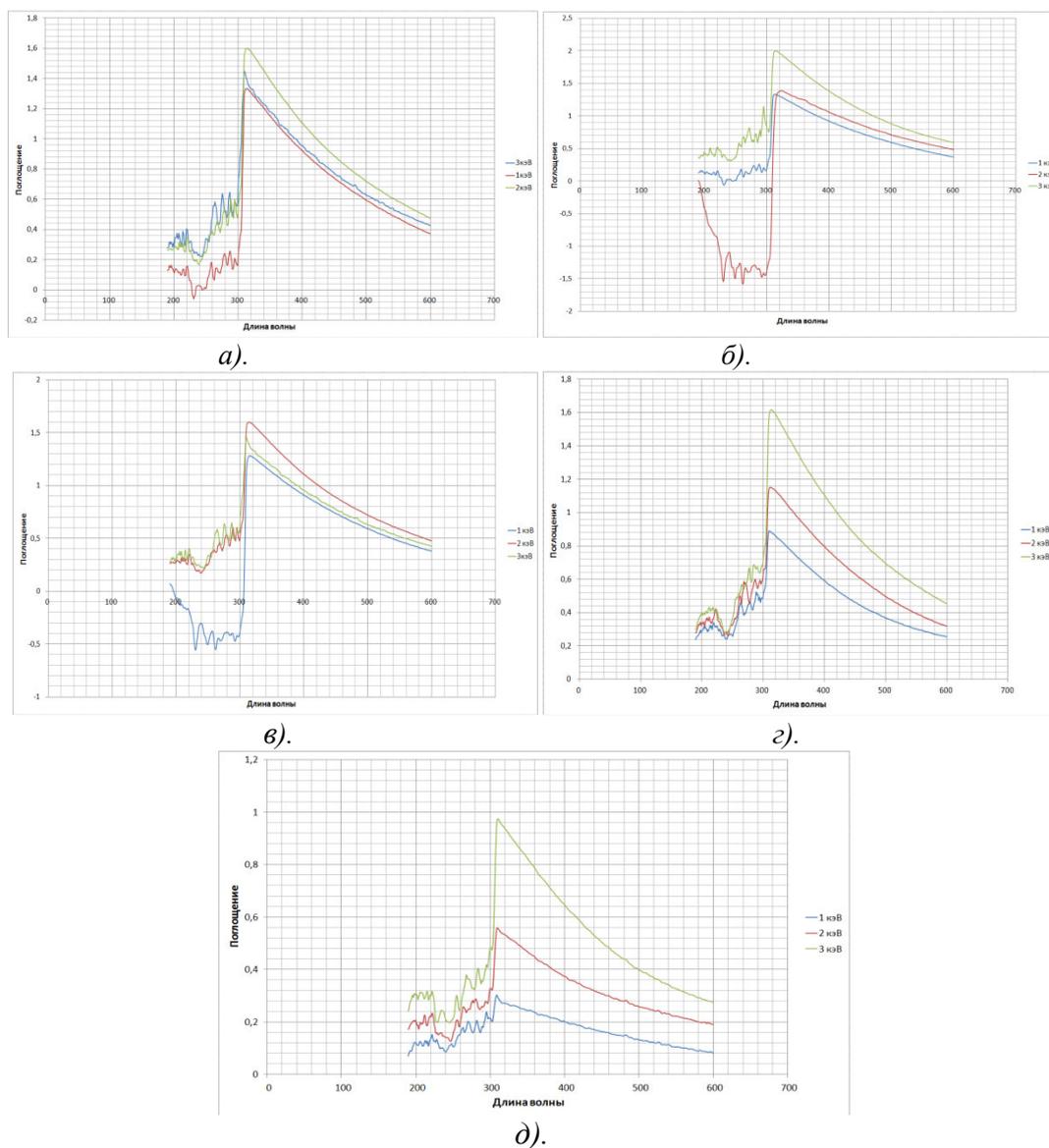


Рис.3. Спектры поглощения однослойных образцов с различной величиной энергии ионов в плазме C_6H_{12} (100%) (а), а также полученных при различной величине энергии ионов в плазме C_6H_{12} (100%) для нижнего слоя и с концентрацией CF_4 для верхнего слоя 10% (б), 20% (в), 40% (г), 70% (д).

При нанесении первого «технологического» слоя с концентрацией CF_4 0% в составе плазмообразующей смеси значение оптического поглощения всех 3-х образцов примерно одинаковое, но при этом в диапазоне длин волн в 190-300 нм проявляется тенденция уменьшения величины оптического поглощения с уменьшением энергии ионов. При нанесении пленки с энергией ионов 1кэВ на длине волны около 230 нм наблюдается отрицательное

значение коэффициента поглощения, что говорит о более низком уровне поглощения, чем в немодифицированном ПЭТФ.

На рис. 3б показаны спектры поглощения с различными энергиями ионов при формировании нижнего слоя, но с одинаковой концентрацией CF_4 10%, используемой при формировании верхнего слоя. В диапазоне длин волн 310-600 нм при увеличении энергии ионов величина оптического поглощения пленки увеличивается. Спектр поглощения образцов, полученных при энергии ионов 2 кэВ в диапазоне длин волн до 300 нм имеет отрицательное значение, что также говорит об улучшении прозрачности пленки относительно немодифицированного ПЭТФ.

На рис. 3в появление отрицательных значений в спектре поглощения наблюдается при энергии 1 кэВ. Максимум оптического поглощения достигает при энергии ионов 2 кэВ.

На спектрах край собственного поглощения находится в том месте, где показатель поглощения резко увеличивается в малом спектральном интервале. В образцах он находится в интервале длин волн 270-325 нм.

Сравнительный анализ и результаты расчета ширины запрещенной зоны многослойных структур на основе полиэтилентерефталата приведены на рис.4.

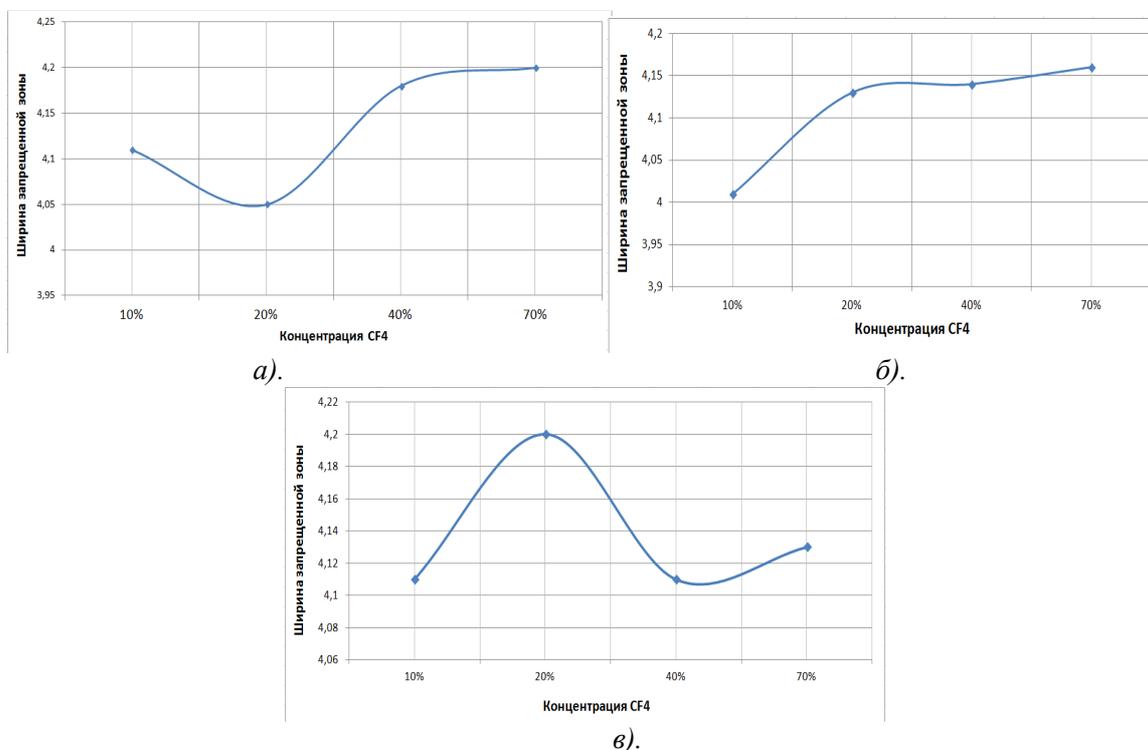


Рис.4. Зависимость E_g от концентрации CF_4 во втором слое для образцов с первым (нижним) слоем, полученным при энергии ионов C_6H_{12} 1 кэВ(а), 2 кэВ(б), 3 кэВ(в).

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.

Поведение зарядов в неорганических веществах отличается от их поведения в органических: в полимерах меньше экранирование взаимодействия между носителями заряда, поэтому электронно-электронные и электронно-дырочные взаимодействия вызывают большую по сравнению с неорганическими материалами локализацию электронных состояний.

Однако отсутствие дальнего порядка в тонкоплёночных полимерных структурах не позволяет использовать в полной мере зонную теорию для описания поведения зарядов и зарядовых комплексов, образуемых при модификации поверхности ПЭТФ углеродными и фторуглеродными тонкими пленками. Применяя зонную теорию к полимерам, имеют ввиду внутримолекулярное движение носителей заряда [4].

Рассчитывая ширину запрещённой зоны по методу Тауца из спектров поглощения тонкопленочных структур на основе ПЭТФ, необходимо учитывать, что полученные величины связаны с наиболее вероятными переходами между электронными уровнями элементов и зарядовых центров, входящих в структуру отдельных звеньев модифицированного полимерного материала.

Структурирование поверхности ПЭТФ приводит к изменению топологии, морфологии и химического состава приповерхностных слоев, что отражается на электронных состояниях, локализованных вблизи уровня Ферми и внутри запрещённой зоны, кроме этого, на величину E_g существенное влияние оказывают многополярные зарядовые образования на поверхности полимера. Влияние энергии ионных пучков при формировании нижнего слоя на поведение ширины запрещённой зоны в наноструктурированных двухслойных образцах ПЭТФ связано с появлением большего числа плазмонных переходов сильной интенсивности и слабых и средних по интенсивности переходов типа $\pi \rightarrow \pi^*$ [5].

При максимальном содержании CF_4 в пленках наблюдается относительное увеличение ширины запрещённой зоны, который может быть связан с максимальной концентрацией фтора в приповерхностных слоях модифицированной поверхности.

Выводы:

1. Изменение концентрации CF_4 в плазмообразующей газовой смеси $CF_4+C_6H_{12}$ приводит к изменению величины максимума в спектрах поглощения.
2. Характер изменения вида спектров поглощения ПЭТФ с модифицированной фторуглеродной смесью поверхностью коррелирует с величиной ширины запрещённой зоны E_g , рассчитанной по методу Тауца.
3. Минимальное значение E_g наблюдается для однослойных образцов, полученных в условиях конкурирующих процессов осаждения – травления.
4. 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.
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. А.Н.Лямин и др. Определение ширины запрещённой зоны полиэтилентерефталата (ПЭТФ), модифицированного фторуглеродными тонкими пленками. Материалы XXIII научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника», 2016, с. 256-259.
4. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
5. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. т.1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999.