

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ
ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОМОЩИ НЧ-ПЛАЗМОТРОНА
АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ**

**INVESTIGATION OF THE ABSORPTION SPECTRA OF FLUOROCARBON
COATINGS OBTAINED BY USING A LF-PLASMATRON AT ATMOSPHERIC
PRESSURE**

А.В.Шведов / seriousash@yandex.ru, В.М.Елинсон, В.И.Кузькин, В.В.Мурныкина

A.V.Shvedov, V.M.Elinson, V.I.Kuzkin, V.V.Murnykina

Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
г.Москва

В работе представлены результаты исследования спектров поглощения фторуглеродных покрытий, полученных при помощи низкочастотного плазматрона низкотемпературной плазмы атмосферного давления. Рассмотрены амплитуды пиков поглощения и установлен химический состав покрытий. Определена ширина запрещённой зоны по методу Тауца.

The results of the absorption spectra of fluorocarbon coatings study obtained using a low-frequency plasmatron of a low-temperature atmospheric pressure plasma are presented. The coatings are formed on polyethylene terephthalate substrate. The amplitudes of the absorption peaks are considered and the chemical composition of obtained coatings is established. The greatest influence on the absorption relative to unit was exerted by the plasmatron-substrate distance, which influences the chemical composition of the ionized mixture that forms the coating. The band gap is determined by the Tauz-method.

Ключевые слова: *низкотемпературная плазма, дуговой газовый разряд атмосферного давления, фторуглеродное покрытие, плазменная обработка, спектры поглощения, химический состав.*

Keywords: *low temperature plasma, atmospheric pressure arc discharge, fluorocarbon coating, plasma treatment, absorption spectra, chemical composition.*

ВВЕДЕНИЕ

Исследования и разработки в области модификации перспективных материалов и создания новых призваны ускорить интеграцию изделий опто- и микроэлектроники практически во все сферы народного хозяйства [1 – 3]. Среди перспективных материалов особое место занимают полимеры, обладающие такими качествами как низкая плотность, высокая гибкость, высокая химическая стойкость и высокие диэлектрические характеристики. Однако в результате влияния негативных факторов окружающей среды, таких как высокая влажность и УФ излучение, диэлектрические, механические и оптические свойства полимерных материалов подвергаются существенной деградации, что сказывается на работе оптоэлектронного изделия [4, 5].

Применение низкоэнергетических методов обработки и модификации поверхности материалов всё более востребовано в современной промышленности и науке. К таким методам можно отнести применение низкотемпературной плазмы атмосферного давления. Благодаря отсутствию необходимости создания и поддержания вакуума, а также простоте управления процессами, плазма атмосферного давления нашла своё применение в ряде технологических процессов [6 – 9]. Наиболее привлекательным методом генерации низкотемпературной плазмы является низкочастотный (НЧ) дуговой газовый разряд и

установки на его основе – плазмотроны. Он позволяет производить точечную обработку изделия при помощи подаваемой газовой смеси с минимальными энергетическими затратами, не превышающими 100 Вт [9].

Для защиты различных компонентов обычно используются углеродсодержащие материалы [9, 10]. Формирование фторуглеродного покрытия позволяет добиться повышенной физической и химической стойкости и гидрофобности поверхности [11, 12], а также за счёт свойств самого углерода: возможности формирования компенсированных валентных связей и широким спектром свойств, варьируемых в зависимости от применяемых методов осаждения [13].

Исследование спектров поглощения фторуглеродных покрытий, полученных при помощи НЧ-плазмотрона атмосферного давления является целью настоящей работы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для достижения поставленной цели была разработана экспериментальная установка, состоящая из НЧ-плазмотрона, ЧПУ-основы и газового блока.

Управление установкой осуществлялось через персональный компьютер с установленным программным обеспечением NC-Studio. Осаждение из газовой фазы фторуглеродных покрытий обеспечивается подачей смеси из нескольких потоков газов согласно схеме на рис 1.

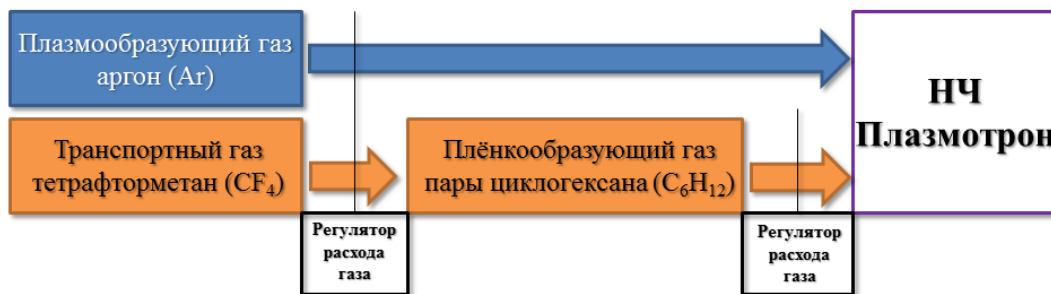


Рис. 1. Схема газового блока для формирования фторуглеродных покрытий.

Формирование покрытий производилось при следующих технологических параметрах: расстояние плазмотрон-подложка (15 – 24 мм), время нанесения (10 – 20 с), концентрация C_6H_{12} (2 – 3%). Суммарный поток газов составлял $7,1 \pm 0,1$ л/мин. Частота газового разряда была зафиксирована на значении 113 кГц. Формирование покрытий производилось на подложки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) для последующего исследования с получением спектров поглощения на спектрофотометре Photolab 6600 (WTW, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование оптических свойств фторуглеродных покрытий позволяет определить особенности их применения в изделиях оптоэлектроники, таких как диодные излучатели, фоторезисторы или фоточувствительные матрицы. Спектры поглощения способны продемонстрировать влияние технологических параметров осаждения из газовой фазы на химический состав получаемых покрытий.

С целью исключения влияния ПЭТФ на получаемые спектры, была произведена калибровка спектрофотометра по чистому образцу ПЭТФ, который был принят за единицу поглощения, таким образом, все полученные спектры были сформированы относительно единицы в диапазоне длин волн от 190 – 600 нм. Для проведения исследований фиксировался ряд других пиков, где значение поглощения резко изменялось в малом спектральном диапазоне, в состав которых входит углерод. Отрицательные значения поглощения относительно единицы является показателем увеличения пропускания относительно образца чистого ПЭТФ.

На рис. 2 – 4 представлены спектры поглощения фторуглеродных покрытий с различной концентрацией C_6H_{12} при различных расстояниях плазмотрон-подложка, полученных в точечном режиме осаждения из газовой фазы.

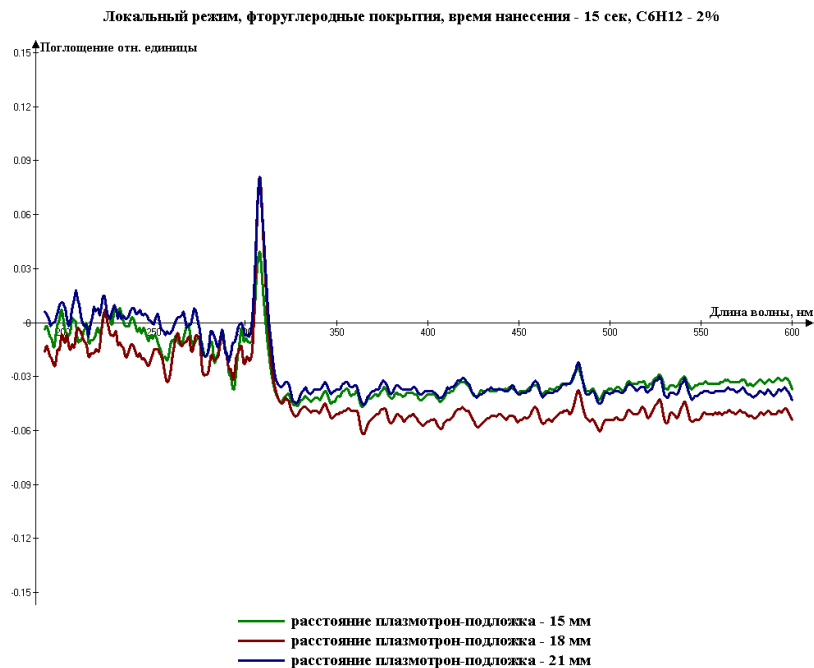


Рис. 2. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при концентрации C_6H_{12} – 2%.

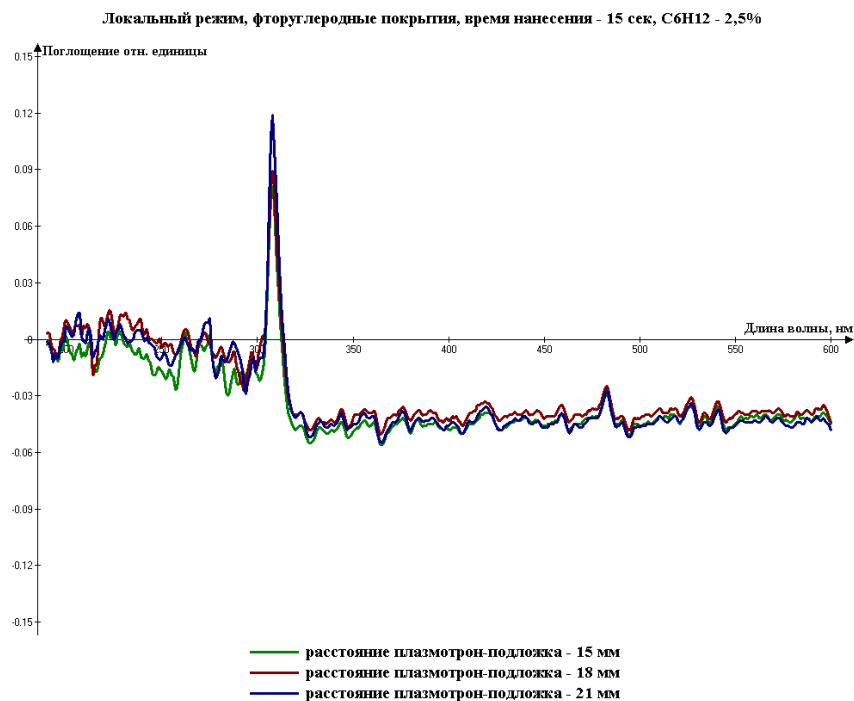


Рис. 3. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при концентрации C_6H_{12} – 2,5%.

Кардинальные различия интенсивности поглощения относительно единицы для концентраций C_6H_{12} 2 – 2,5% и 3 – 3,5 % показывают влияние ограниченного энерговклада НЧ-плазмотрона атмосферного давления, где с увеличением частиц плёнообразующего газа уменьшается общая скорость формирования покрытия. Как следствие, покрытия, полученные с большим содержанием C_6H_{12} имеют меньшую толщину и естественным образом имеют более низкий показатель поглощения, который в той или иной степени лучше, чем у чистого ПЭТФ. Одновременно с этим происходит увеличение амплитуды пика поглощения и пиков на длинах волн 217 нм и 223 нм, что соответствует типам связи $C=C-C=C$ и $C\equiv C$. С увеличением концентрации сокращается разница между спектрами, полученные при различных расстояниях плазмотрон-подложка, поскольку увеличивается количество $C-C$ связей на поверхности подложки из ПЭТФ.

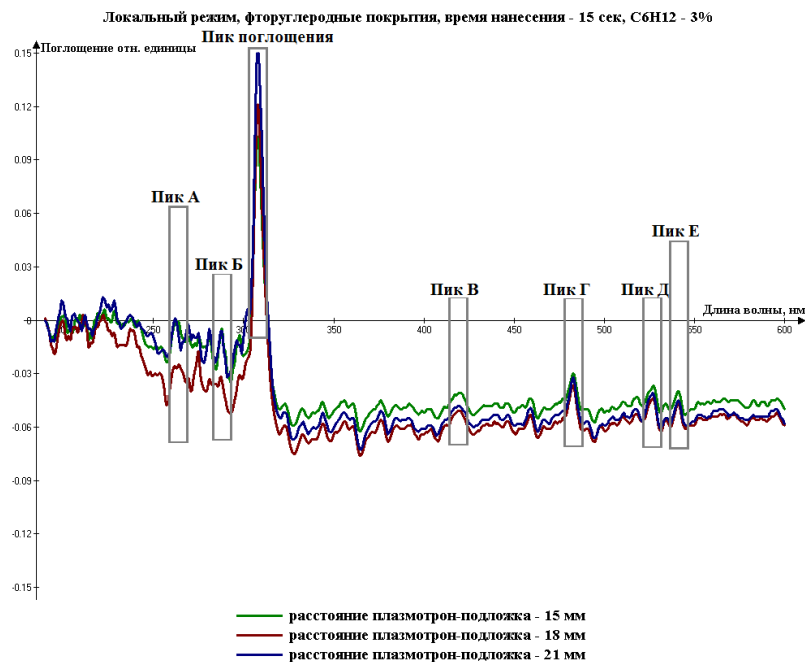


Рис. 4. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазмотрон-подложка при концентрации C_6H_{12} – 3%.

На рис. 5 приведённые зависимости пиков спектров поглощения показывают незначительное увеличение поглощения относительно единицы пика поглощения, характеризующий $C-C$ связи, за счёт сокращения других связей в полученном покрытии.

Влияние технологического параметра плазмотрон-подложка во многом оказывает на спектры до длины волны 300 нм (УФ диапазон), как показано на рис. 2 – 5.

Данное влияние обусловлено получением продуктов диссоциации плёнообразующей и транспортной смеси, на которую влияет параметр плазмотрон-подложка, которая связана с концентрацией соединений $C=C$; $C\equiv C$; $C=O$; $C=C-C=C$, имеющие пики в спектральном диапазоне от 160 – 300 нм, а также с наличием неспаренных электронов, которые приводят к появлению дополнительных пиков и изменению крутизны пика поглощения, лежащего в диапазоне 306 – 310 нм. Динамика поглощения относительно единицы у фторуглеродных покрытий связана с применением CF_4 и химической природой фтора, которая после процесса ионизации C_6H_{12} приводит к замещению $C-H$ связей, минимизируя возможность рекомбинации заряженных частиц и продуктов диссоциации с атмосферным воздухом и позволяя снизить влияние окружающей среды на протекающие процессы.

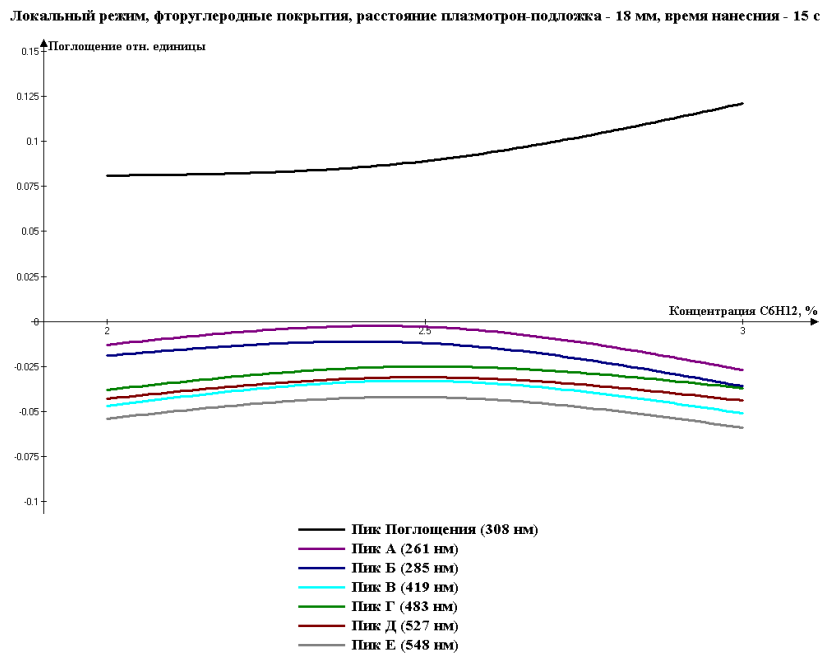


Рис. 5. Зависимость пиков спектров поглощения фторуглеродных покрытий от состава плёнкообразующей смеси

С увеличением расстояния плазматрон-подложка увеличивается количество рекомбинированных заряженных частиц и продуктов диссоциации с атмосферным воздухом, где в первую очередь рекомбинации подвергаются соединения, имеющие более низкий порог ионизации и более низкий заряд. К таким соединениям относятся Н, С-Н, N и NO. С увеличением расстояния плазматрон-подложка увеличивается количество кислородных групп участвующих в рекомбинации ионизированных соединений, преимущественно вступая в связь с С-О и С-Н и выводя их из ионизированного состояния. В то же время соединения С-С и С=С в той или иной степени подвергаются меньшей рекомбинации, что позволяет им достичь подложки для формирования покрытия [15], в результате возможно получение тонких покрытий с увеличенной концентрацией углерода.

Влияние времени нанесения на поглощение относительно единицы заметно в спектральном диапазоне 190 – 300 нм и связано с неоднородностью протекания процессов горения НЧ дугового газового разряда с течением времени. В спектральном диапазоне от 310 – 600 нм характер спектров по времени практически идентичен за счёт свойств фторуглеродных покрытий, в число которых входит повышенное оптическое пропускание [11].

Был произведён расчёт запрещённой зоны по методу Тауца, которая составила в среднем $4,18 \pm 0,04$ эВ. Данная ширина запрещённой зоны соответствует диэлектрическому материалу. Влияние технологических параметров на ширину запрещённой зоны незначительно.

ВЫВОДЫ

В результате проделанной работы было установлено влияние технологических параметров на поглощение относительно контрольного образца ПЭТФ, а также на изменение химического состава получаемых покрытий. В частности, было показано, что расстояние плазматрон-подложка существенно влияет на количество С-С связей, получаемых на подложке. Определено влияние концентрации C₆H₁₂ на относительное поглощение. Установлена ширина запрещённой зоны по методу Тауца, которая в среднем составила в среднем $4,18 \pm 0,04$ эВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цыганов И.К., Колочкин В.В., Талалаев В.Е., Пирютин Н.В., Чебурканов В.Д., «Высокопроизводительный оптико-электронный сканер для оперативного контроля подлинности защитных голограмм на документах» // Тезисы докладов XV международной конференции по голографии и прикладным оптическим технологиям, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018, с 97–101.
2. Р.Т. Галаяудинов, Н.Ф. Кашапов, Р.Ф. Тагиров, «Модернизация вакуумного оборудования для ионно-плазменного нанесения оптических покрытий» // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий, Казань, 2011, с 184 – 187. ISSN: 2312-2285
3. Павлов П.В., Вольф И.Э., Малов А.Н., «Оптико-электронный комплекс неразрушающего контроля авиационных деталей» // «Crede experto: Транспорт, общество, образование, язык», Московский государственный технический университет гражданской авиации (Москва) eISSN: 2312-1327, 2017, с 60–70.
4. Zainal Arif, Nurdin Ali, Sri Mulyati, Study on Mechanical Properties of Composite Polymeric Foams Reinforced by Bagasse Fibers // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 536 (2019) 012023, IOP Publishing. doi:10.1088/1757-899X/536/1/012023.
5. Laptev, A.B. & Golubev, A.V. & Kireev, D.M. & Nikolaev, E.V.. (2019). To the Question of Biodegradation of Polymeric Materials in Natural Environments (review). Proceedings of VIAM. 100-107. 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.
6. Jana Kredl, Juergen F. Kolb, Uta Schnabel, Martin Polak, Klaus-DieterWeltmann, «Deposition of Antimicrobial Copper-Rich Coatings on Polymers by Atmospheric Pressure Jet Plasmas» // Materials 2016, 9, 274; doi:10.3390/ma9040274.
7. P. Rehn, A. Wolkenhauer, M. Bente, S. Forster, W. Viol, «Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure» // Surface and Coatings Technology, Volumes 174–175, September–October 2003, Pages 515–518.
8. А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов, В. А. Титов, «Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы» // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, № 1, с 103.
9. В.М. Елинсон, А.В. Шведов, Ю.Г. Богданова, Исследование процесса формирования углеродных покрытий, с использованием низкочастотного плазмотрона атмосферного давления в матричном режиме нанесения // Материалы XV-й конференции «Быстрозакалённые материалы и покрытия», М, МАИ, с 217–221.
10. И.П. Суздальев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов // М.: КомКнига, 2006, 592 с.
11. P. Vinogradov, A. Dinkelmann, A. Fateev and A. Lunk, «Deposition of fluorocarbon polymer films in a dielectric barrier discharge (DBD)» // Surface and Coatings Technology, Volumes 174–175, September–October 2003, P. 509–514. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00615.
12. V M Elinson, P A Shchur and O A Silnitskaya. «Multifunctional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology», IOP Publishing Ltd, Journal of Physics: Conference Series, Volume 1121 012012, conference 1 doi :10.1088/1742-6596/1121/1/012012.
13. В. И. Севастьянов, В. Н. Василец, 2008, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), т. LII, № 3, 72–80.
14. Спектральные методы анализа. Практическое руководство: Учебное пособие / Под ред. В. Ф. Селеменова и В. Н. Семенова. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. - 416 с.
15. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия Учебное пособие, - М, изд-во МГУ, 1991. - 384 с.