



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

STUDY OF THE ABSORPTION SPECTRA OF FLUOROCARBON COATINGS OBTAINED WITH THE AID OF A LF-PLASMATRON AT ATMOSPHERIC PRESSURE

А.В.Шведов*, аспирант, инженер, (ORCID: 0000-0002-4743-5701), В.М.Елинсон*, д.т.н., проф., (ORCID: 0000-0002-4432-7991), В.И.Кузькин*, к.т.н., доцент, (ORCID: 0000-0002-7862-2366), В.В.Мурныкина, бакалавр, (ORCID: 0000-0002-7862-2366) / seriousash@yandex.ru

A.V.Shvedov*, Post-graduate, Engineer, V.M.Elinson*, Doct. of Sc.(Technical), Prof., V.I.Kuzkin*, Cand. of Sc. (Technical), Docent, V.V.Murnyikina, Bachelor

DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.7-8.442.448

Получено: 30.09.2020 г.

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 запрещенной зоны по методу Тауца.

The paper presents the results of studying the absorption spectra of fluorocarbon coatings obtained with the aid of a low-frequency plasmatron of a low-temperature atmospheric pressure plasma. The amplitudes of the absorption peaks are considered and the chemical composition of the coatings is established. The band gap is determined by the Taus method.

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, химическая стойкость и высокие диэлектрические характеристики. Однако в результате влияния негативных факторов окружающей среды (высокая влажность, 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 все 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 свое применение в ряде технологических процессов [6-9]. Наиболее привлекательным методом генерации низкотемпературной плазмы является низкочастотный (НЧ) дуговой газовый разряд и установки на его основе – плазматроны. Он позволяет производить точечную обработку изделия при помощи подаваемой газовой смеси

¹ Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет) / Moscow Aviation Institute (National Research University).

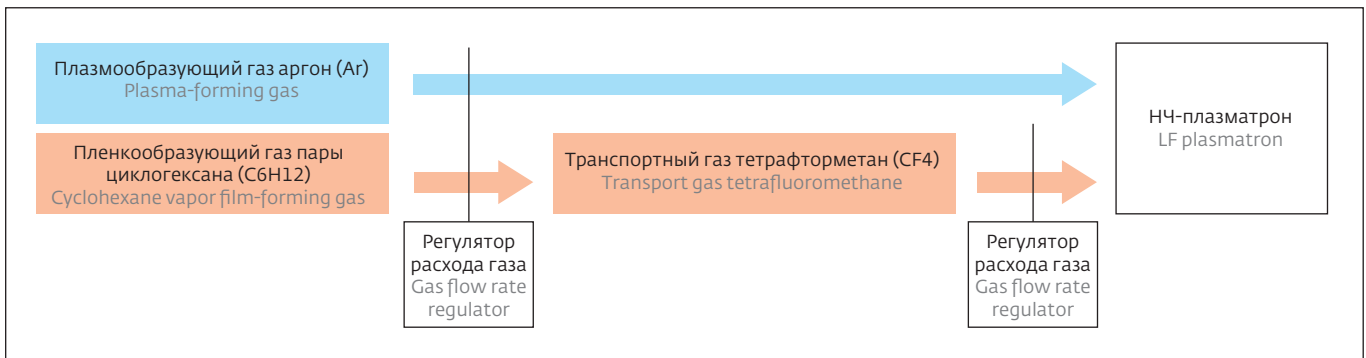


Рис.1. Схема газового блока для формирования фторуглеродных покрытий
Fig.1. Diagram of a gas block configured to deposition of fluorocarbon coatings

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 счет свойств самого углерода: возможности формирования компенсированных валентных связей и широкого спектра свойств, варьируемых в зависимости от применяемых методов осаждения [13].

Целью настоящей работы является исследование спектров поглощения фторуглеродных покрытий,

полученных при помощи НЧ-плазматрона атмосферного давления.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

Управление установкой осуществлялось с помощью персонального компьютера с установленным программным обеспечением NC-Studio. Осаждение из газовой фазы фторуглеродных покрытий обеспечивается подачей смеси из нескольких потоков газов согласно схеме, приведенной на рис.1.

INTRODUCTION

Research and development in modification of promising materials and the creation of new ones are designed to accelerate integration of opto- and microelectronic products into all spheres of the domestic economy [1-3]. Among the promising materials, a special place is occupied by polymers having such qualities as low density, high flexibility, chemical resistance and high dielectric characteristics. However, as a result of the influence of negative environmental factors (high humidity, UV radiation), the dielectric, mechanical and optical properties of polymeric materials undergo

significant degradation, which affects operation of an optoelectronic product [4, 5].

The use of low-energy methods of processing and modifying the materials surface is increasingly in demand in modern industry and science. These methods include the use of low-temperature atmospheric pressure plasma. Due to absence of the need to create and maintain vacuum, as well as simplicity of process control, atmospheric pressure plasma has found its application in a number of technological processes [6-9]. The most attractive method for generating low-temperature plasma is a low-frequency (LF)

arc gas discharge, and the devices based on it are called plasmatrons. It allows of making spot processing of the product using a supplied gas mixture with a minimum energy consumption not exceeding 100 W [9].

Usually, to protect various components, the carbon-containing materials are used [9, 10]. The formation of a fluorocarbon coating makes it possible to achieve increased physical and chemical resistance and hydrophobicity of the surface [11, 12], and the possibility of forming compensated valence bonds and a wide range of properties that vary depending

Формирование покрытий производилось при следующих технологических параметрах: расстояние плазматрон-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 спектров поглощения, получаемых на спектрофотометре Photolab 6600.

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 получаемый спектр, 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

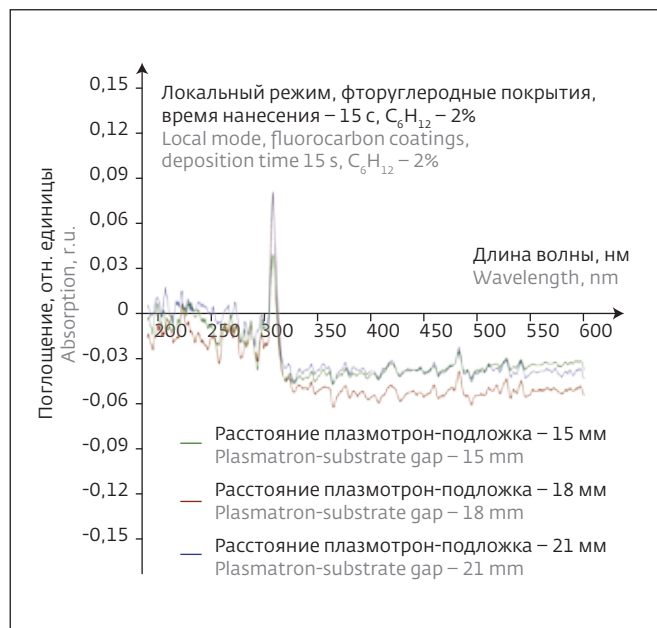


Рис.2. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазматрон-подложка при концентрации C_6H_{12} 2%

Fig.2. Absorption spectra of fluorocarbon coatings in relation to plasmatron-substrate gap at 2% C_6H_{12} concentration

относительно единицы являются 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

on the deposition methods used [13] due to the carbon properties.

The aim of this work is to study the absorption spectra of fluorocarbon coatings obtained using an atmospheric pressure LF-plasmatron.

RESEARCH METHODS

To achieve the set task, an experimental setup was developed, consisting of an LF-plasmatron, a CNC-base and a gas block.

The computer-controlled installation made use of the NC-Studio software installed. Deposition of fluorocarbon coatings from the gas phase is ensured by

supplying a mixture of several gas streams according to the scheme shown in Fig.1.

The coatings were formed under the following technological parameters: plasmatron-substrate distance (15–24 mm), deposition time (10–20 s) and C_6H_{12} concentration (2–3%). The total gas flow rate was 7.1 ± 0.1 l / min. The gas discharge frequency was fixed at 113 kHz. The coatings were formed on polyethylene terephthalate (PET) substrates for the subsequent study of the absorption spectra obtained on a Photolab 6600 spectrophotometer.

RESULTS

The study of the optical properties of fluorocarbon coatings makes it possible to determine the features of their application in optoelectronic products, such as diode emitters, photoresistors or photosensitive matrices. The absorption spectra are able to demonstrate influence of the technological parameters of vapor deposition on the chemical composition of the resulting coatings.

In order to exclude the influence of PET on the obtained spectrum, the spectrophotometer was calibrated against a pure PET sample, which was assumed to

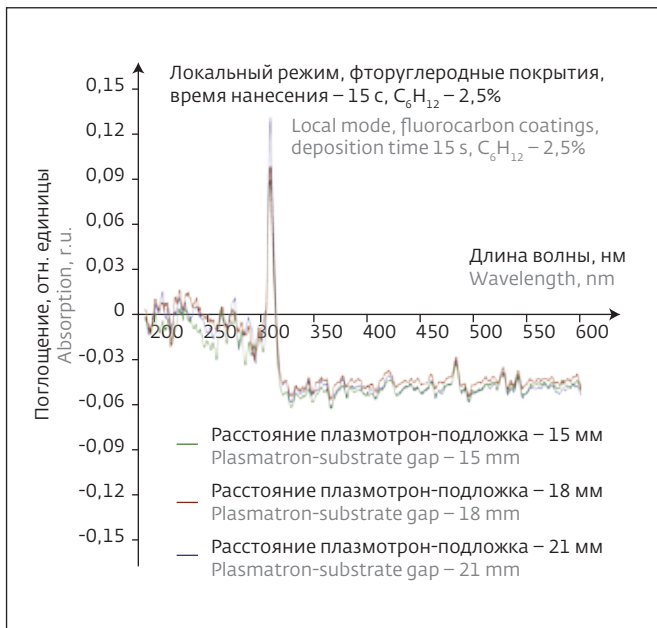


Рис.3. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазматрон-подложка при концентрации C_6H_{12} 2,5%

Fig.3. Absorption spectra of fluorocarbon coatings in relation to plasmatron-substrate gap at 2.5% C_6H_{12} concentration

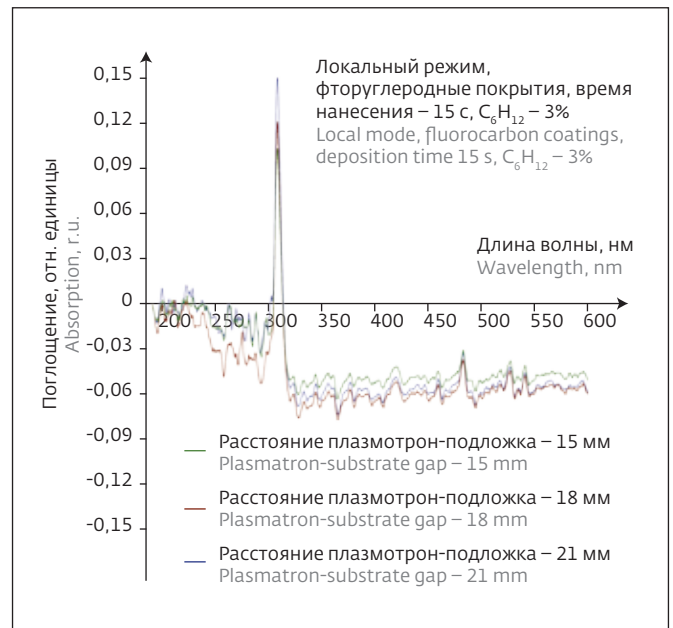


Рис.4. Спектры поглощения фторуглеродных покрытий в зависимости от расстояния плазматрон-подложка при концентрации C_6H_{12} 3%

Fig.4. Absorption spectra of fluorocarbon coatings in relation to plasmatron-substrate gap at 3% C_6H_{12} concentration

плазматрон-подложка, полученных в точечном режиме осаждения из газовой фазы.

Кардинальные различия интенсивности поглощения относительно единицы для концентраций C_6H_{12} 2-2,5% и 3-3,5% показывают влияние ограниченного энерговклада НЧ-плазматрона атмосферного

давления, где с увеличением частиц пленкообразующего газа уменьшается общая скорость формирования покрытия. Вследствие этого покрытия, полученные с большим содержанием C_6H_{12} , имеют меньшую толщину и естественным образом имеют более низкий показатель поглощения, который

be an absorption unit, thus, all the obtained spectra were formed relative to unity in the wavelength range from 190 to 600 nm. A number of other peaks were recorded for the study where the absorption value changed sharply in a small spectral range, which includes carbon. Negative absorbance values relative to unity is an indication of the increase in transmittance relative to the pure PET sample.

Figures 2-4 show the fluorocarbon coatings absorption spectra with different concentrations of C_6H_{12} at different plasmatron-substrate

distances obtained in the point mode of vapor deposition.

The huge differences in the absorption intensity relative to unity for C_6H_{12} concentrations of 2-2.5% and 3-3.5% show the effect of the limited energy input of the LF-plasmatron at atmospheric pressure where the overall rate of coating formation decreases with an increase in the particles of the film-forming gas. As a consequence, the coatings obtained with a higher C_6H_{12} content are thinner and, naturally, have a lower absorption index, which is more or less better than in pure PET.

At the same time, there is an increase in the amplitude of the absorption peak and the peaks at wavelengths of 217 nm and 223 nm, which corresponds to the types of bonds $C = C - C = C$ and $C \equiv C$. As the concentration increases, the difference between the spectra obtained at different plasmatron-substrate distances decreases, since the number of C-C bonds on the surface of the PET substrate increases.

The dependencies of the absorption spectra peaks shown in Fig.5, demonstrate a slight increase in absorption relative to a unit of the absorption peak,

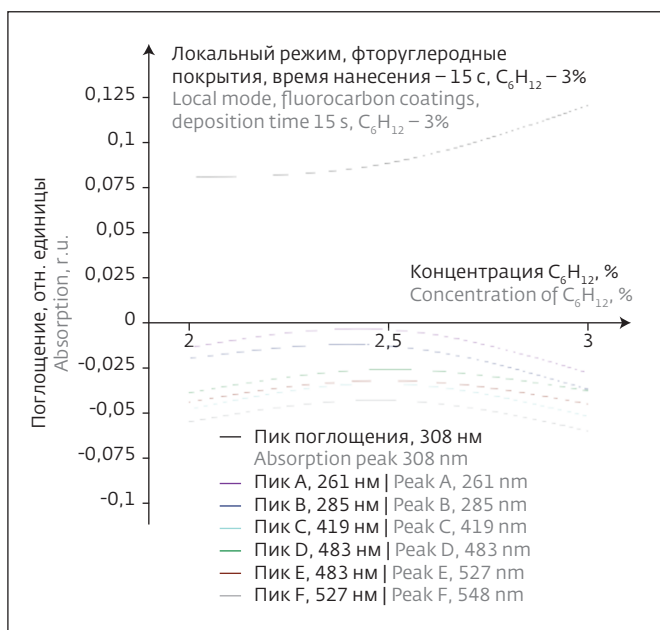


Рис.5. Зависимость пиков спектров поглощения фторуглеродных покрытий от состава пленкообразующей смеси
Fig.5. Dependence of the absorption spectra peaks of fluorocarbon coatings on the concentration of the film-forming mixture

в той или иной степени лучше, чем у чистого ПЭТФ. Одновременно с этим происходит увеличение амплитуды пика поглощения и пиков на длинах волн 217 и 223 нм, что соответствует типам связи $C=C$ – $C=C$ и $C\equiv C$. При увеличении концентрации сокращается разница между спектрами, полученными при различных расстояниях плазматрон-подложка,

which characterizes the $C-C$ bonds due to reduction of other bonds in the obtained coating.

The influence of the plasmatron-substrate technological parameter largely affects the spectra up to 300 nm wavelength (UV range), as shown in Fig.2-5.

This effect is due to production of dissociation products of the film-forming and transport mixture, which is affected by the plasmatron-substrate parameter, and it is associated with the concentration of $C=C$ compounds; $C\equiv C$; $C=O$; $C=C-C=C$, having peaks in the spectral range from

160–300 nm, as well as with the presence of unpaired electrons, which lead to appearance of additional peaks and a change in the slope of the absorption peak lying in the range of 306–310 nm. The dynamics of absorption relative to unity in fluorocarbon coatings is associated with the use of CF_4 and the chemical nature of fluorine, which, after the ionization process of C_6H_{12} , leads to substitution of $C-H$ bonds thereby minimizing a possibility of recombination of the charged particles and dissociation products with atmospheric air, allowing to

поскольку увеличивается количество $C-C$ –связей на поверхности подложки из ПЭТФ.

На рис.5 приведенные зависимости пиков спектров поглощения показывают незначительное увеличение поглощения относительно единицы пика поглощения, характеризующего $C-C$ –связи, за счет сокращения других связей в полученном покрытии.

Технологический параметр плазматрон-подложка во многом оказывает влияние на спектры излучения с длинами волн до 300 нм (УФ-диапазон), как показано на рис.2-5.

Данное влияние обусловлено получением продуктов диссоциации пленкообразующей и транспортной смеси, на которую влияет параметр плазматрон-подложка, которая связана с концентрацией соединений $C=C$; $C\equiv C$; $C=O$; $C=C-C=C$, имеющих 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, позволяя снизить влияние окружающей среды на протекающие процессы.

С увеличением расстояния плазматрон-подложка увеличивается количество рекомбинированных заряженных частиц и продуктов диссоциации с атмосферным воздухом, где в первую очередь рекомбинации

reduce the influence of the environment on the ongoing processes.

As the distance of the plasmatron-substrate increases, the number of recombined charged particles and products of dissociation with atmospheric air increases as well, where, first of all, the compounds with a lower ionization threshold and a lower charge undergo recombination. Such compounds include H, C-H, N and NO. With an increase in the distance of the plasmatron-substrate, the number of oxygen groups participating

подвергаются соединения, имеющие более низкий порог ионизации и более низкий заряд. К таким соединениям относятся Н, С-Н, N и NO. С увеличением расстояния плазмотрон-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=C 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 счет свойств фторуглеродных покрытий, в число которых входит повышенное оптическое пропускание [11].

Был произведен расчет ширины запрещенной зоны по методу Тауца, которая составила в среднем $4,18 \pm 0,04$ эВ. Данная ширина запрещенной зоны соответствует диэлектрическому материалу. Влияние технологических параметров на ширину запрещенной 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 плазмотрон-подложка существенно влияет на количество С-С-связей, получаемых на подложке. Определено влияние концентрации C_6H_{12} на относительное поглощение. Установлена ширина запрещенной зоны по методу Тауца, которая в среднем составила $4,18 \pm 0,04$ эВ.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

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. Галяутдинов Р.Т., Кашапов Н.Ф., Тагиров Р.Ф. 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.

in the recombination of ionized compounds increases, predominantly entering into a bond with C-O and C-H and bringing them out of the ionized state. At the same time, the C-C and C=C compounds undergo, to a various degree, lesser recombination, which allows them to reach the substrate so as to form a coating [15], as a result, it is possible to obtain thin coatings with an increased carbon concentration.

The influence of the deposition time on the absorption relative to unity is noticeable in the spectral range of

190–300 nm and is associated with the inhomogeneity of the combustion processes of NPs of the arc gas discharge over time. In the spectral range from 310 to 600 nm the nature of the spectra in time is almost identical due to the properties of fluorocarbon coatings, which include increased optical transmission [11].

The band gap was calculated by the Tauc method, which averaged 4.18 ± 0.04 eV. This band gap corresponds to the dielectric material. The influence of technological parameters on the band gap is negligible.

CONCLUSIONS

As a result of this study the influence of technological parameters on the absorption relative to the control PET sample, as well as on the change in the chemical composition of the resulting coatings was established. In particular, it was shown that the plasmatron-substrate distance significantly affects the number of C-C bonds formed on the substrate. The influence of the C_6H_{12} concentration on the relative absorption was determined. The band gap was determined by the Tauc method, which averaged 4.18 ± 0.04 eV.

4. **Zainal A., Nurdin A., Mulyati S.** 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. doi:10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.
6. **Kredl J., Kolb J.F., Schnabel U., Polak M., Weltmann K.D.** Deposition of Antimicrobial Copper-Rich Coatings on Polymers by Atmospheric Pressure Jet Plasmas // Materials 2016, v. 9, p. 274; doi:10.3390/ma9040274.
7. **Rehn P., Wolkenhauer A., Bente M., Forster S., Viol W.** Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure // Surface and Coatings Technology, v. 174-175, September-October 2003, pp. 515-518.
8. **Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А.** Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общества им. Д.И.Менделеева), 2002, т. XLVI, № 1, с. 103.
9. **Елинсон В.М., Шведов А.В., Богданова Ю.Г.** Исследование процесса формирования углеродных покрытий, с использованием низкочастотного плазматрона атмосферного давления в матричном режиме нанесения // Материалы XV-й конференции "Быстрозакаленные материалы и покрытия", М., МАИ, с. 217-221.
10. **Суздалев И.П.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов // М.: КомКнига, 2006. 592 с.
11. **Vinogradov P., Dinkelmann A., Fateev A., Lunk A.** Deposition of fluorocarbon polymer films in a dielectric barrier discharge (DBD) // Surface and Coatings Technology, v. 174-175, September-October 2003, pp. 509-514. doi: 10.1016/S0257-8972(03)00615.
12. **Elinson V.M., Shchur P.A., Silnitskaya O.A.** Multifunctional polymer materials with antifungal activity, modified by fluorocarbon films by methods of ion-plasma technology, IOP Publishing Ltd, Journal of Physics: Conference Series, v. 1121 012012, doi:10.1088/1742-6596/1121/1/012012.
13. **Севастьянов В.И., Василец В.Н.** 2008, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общества имени Д.И.Менделеева), т. LII, № 3, с. 72-80.
14. **Спектральные методы анализа.** Практическое руководство: Уч. пос. / Под ред. В.Ф.Селеменева и В.Н.Семенова. – СПб: Лань, 2014. 416 с.
15. **Степанов Н.Ф., Пупышев В.И.** Квантовая механика молекул и квантовая химия: Уч. пос. М.: изд-во МГУ, 1991. 384 с.

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «ТЕХНОСФЕРА»



Цена 583 руб.

ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ИНТЕГРИРОВАНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Гарифуллин М.Ф.

Рассмотрены вопросы интегрирования по времени дифференциальных уравнений, используемых при моделировании нестационарных явлений. Приведены численные методы, применяющиеся при решении различных научных и технических задач, исследованиях технологических процессов. Представлены варианты численных методов прямого интегрирования уравнений первого и второго порядков шагами по времени (явные и неявные, одношаговые и многошаговые). Приведены листинги программ с подробными комментариями. Уделено внимание вопросам тестирования программ и выбора рационального метода интегрирования, удовлетворяющего требованиям по точности и устойчивости вычислений. Предназначено для специалистов, занятых решением нестационарных задач, а также преподавателей, студентов и аспирантов технических вузов.

М.: ТЕХНОСФЕРА,
2020. – 192 с.,
ISBN 978-5-94836-597-8

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

☎ 125319, Москва, а/я 91; ☎ +7 495 234-0110; ☎ +7 495 956-3346; ✉ knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ И УЧАСТИИ:

Министерство промышленности,
связи, цифрового и
научно-технического развития
Омской области

Администрация города Омска

Межрегиональная ассоциация
«Сибирское соглашение»

Омская ТПП

НП «Сибирское машиностроение»

Союз машиностроителей России

3 - 4 марта 2021 **ОМСК**



СИБИРСКИЙ ПРОМЫШЛЕННО- ИННОВАЦИОННЫЙ ФОРУМ

ПРОМТЕХЭКСПО

В ЭКСПОЗИЦИИ ФОРУМА:

АВТОМАТИЗАЦИЯ, ЭЛЕКТРОНИКА, ИЗМЕРЕНИЯ

СВЯЗЬ

IT-ТЕХНОЛОГИИ

ОМСКГАЗНЕФТЕХИМ

МАШИНОСТРОЕНИЕ

МЕТАЛООБРАБОТКА

СВАРКА

ЭНЕРГОСИБ, СИБМАШТЭК

ИНЭКСПО

МВЦ «ИНТЕРСИБ», ВК «ОМСК_ЭКСПО»

Тел./факс: +7 (3812) 22-04-59; 23-23-30; 22-01-59

E-mail: expo@intersib.ru

www.intersib.ru