

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФТОРПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пленки политетрафторэтилена, нанесенные испарением в вакууме: механизм роста, свойства, применение

К. П. Гриценко

КОНСТАНТИН ПЕТРОВИЧ ГРИЦЕНКО — кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института физики полупроводников НАН Украины. Область научных интересов: газофазные технологии нанесения пленок с органическими и неорганическими компонентами для оптоэлектроники.

Украина, 03650 Киев, просп. Науки 45, Институт физики полупроводников НАН Украины, E-mail d_gryts@isp.kiev.ua d.grytsenko@gmail.com

Введение

В последнее время тонкие пленки политетрафторэтилена начали применять в высокотехнологичных устройствах и отраслях, таких как органические светоизлучающие диоды, органические полевые транзисторы, нанофотоника и нанооптоэлектроника, пластиковая электроника на гибких подложках [1, 2]. Политетрафторэтилен имеет низкую диэлектрическую проницаемость, что делает его перспективным для применения в следующем поколении микрочипов [3]. Однако нанесение тонких политетрафторэтиленовых пленок является сложной проблемой из-за того, что политетрафторэтилен не растворяется ни в одном растворителе. Предложено применять модифицированный кислородом растворимый фторполимер (Teflon AF и др.) и нанопорошок политетрафторэтилена [4—8]. Согласно другому подходу используются методы нанесения пленок из газовой фазы: плазменная полимеризация перфторомномеров [9—11], магнетронное, синхротронное [12, 13], рентгеновское [14] или лазерное распыление мишени [15, 16], термическая диссоциация фторированных соединений [17], испарение при электронно-лучевой обработке [18—20], испарение политетрафторэтилена с активацией выделяемых в газовую фазу продуктов [21—24]. Отметим, что газофазные технологии нанесения полимерных пленок были разработаны одновременно в развитых странах Запада и в СССР. Детальная информация изложена в обзорах и монографиях [24—30].

Новый класс материалов представляют фторполимерные пленки, наполненные нанокластерами. Для их получения применяются магнетронное распыление золотой мишени в среде C_2F_3Cl [31, 32], совместное распыление металла и политетрафторэтилена магнетроном [33] или ионами [34—36], совместное испарение металла и политетрафторэтилена [37, 38]. Исследуются возможности применения нанокластерных материалов в

сенсорах, фотонике, плазмонике, волноводах и в других областях.

В настоящем обзоре обобщаются достижения в области нанесения пленок политетрафторэтилена в вакууме и их применение в высокотехнологичных устройствах.

Физико-химические основы метода нанесения пленок политетрафторэтилена в вакууме

В основе методов получения пленок из газовой фазы, образующейся при термической обработке политетрафторэтилена, лежат процессы деградации полимера с расщеплением макромолекулы в различных участках цепи и/или отщепление боковых групп и атомов с образованием фторсодержащих молекулярных фрагментов, которые и формируют фторполимерную пленку. В зависимости от структуры полимера расщепление цепи осуществляется случайным образом или в результате упорядоченной деполимеризации. Повышение температуры приводит к увеличению спектра продуктов разложения и к появлению продуктов с большей молекулярной массой. При этом молекулярная масса газообразных фрагментов ограничена процессом их испарения. По оценке [39], максимальная молекулярная масса фрагмента, способного перейти в газовую фазу, составляет около 1000 дальтон. При исследовании термической деструкции политетрафторэтилена в работах [40, 41] было установлено, что составы продуктов разложения полимера в инертном газе и в вакууме значительно различаются. В работе [42] был получен идентичный масс-спектр продуктов термической деградации политетрафторэтилена в вакууме.

Скорость роста пленки, образующейся при термической обработке политетрафторэтилена, низкая. Для увеличения скорости было предложено активировать продукты разложения политетрафторэтилена ускоренными электронами [21, 22]. Такой прием позволяет увеличить скорость роста пленки в пять раз.

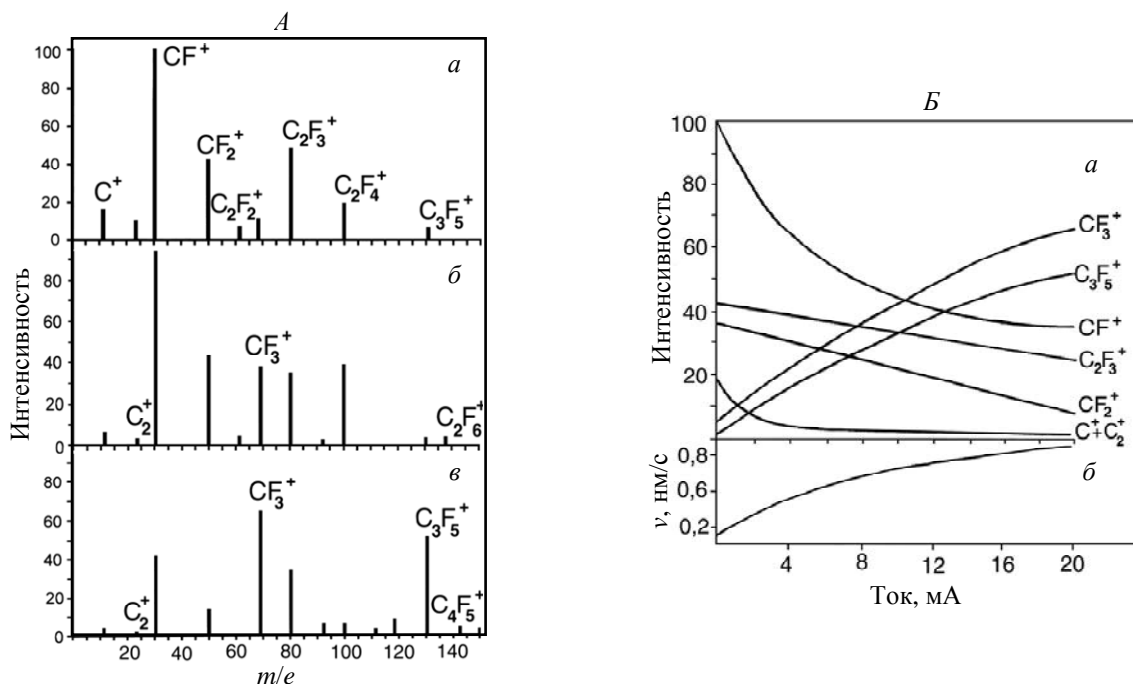


Рис. 1. Результаты измерения состава продуктов термического разложения политетрафторэтилена и скорости роста полимерной пленки.

На рис. А масс-спектры продуктов разложения, полученные без активации (а), с активацией, 3 кВ, 30 мА, в квазизамкнутом тигле (б), с активацией, 3 кВ, 20 мА, в открытом тигле (в). На рис. Б зависимость состава газовой фазы (а) и скорости роста пленки (б) от величины тока активации.

Электронная активация вызывает ряд превращений в газовой фазе (рис. 1). Концентрация фрагментов CF_3 и C_3F_5 коррелирует со скоростью роста пленки, поэтому было предположено, что именно эти фрагменты ответственны за ее рост [22, 42]. При испарении политетрафторэтилена в квазизамкнутом тигле получаемый состав продуктов разложения отличается от состава в случае испарения из открытого тигля, кроме того, при разложении в квазизамкнутом тигле продукты не активируются электронами.

В работе [43] изучали модификацию поверхности полистирола ионами CF_3^+ и $C_3F_5^+$ с энергией 25—100 эВ. Структура осадков (по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) совпадает с таковой для перфторполимера, полученного методом плазменной полимеризации. Увеличение энергии ионов приводит к повышению концентрации групп CF_n , отличных от CF_3 . Максимальная концентрация групп CF_2 была получена при действии ионов с энергией 50 эВ. Авторы [43] считают, что полимерная пленка растет более интенсивно из ионов $C_3F_5^+$, чем из CF_3^+ . Это подтверждает предположение о механизме роста пленок политетрафторэтилена, сделанное автором данной статьи. При этом было также высказано предположение, что продуктом разрыва полимерной цепи в вакууме является не мономер, а другие продукты, которые в отличие от мономера могут быть активированы ускоренными электронами [42]. Позже эту идею развил Е.М. Толстопятов (Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси). Он показал, что первичным продуктом разложения

макромолекулы политетрафторэтилена является дифторкарбен $:CF_2$, обладающий высокой химической активностью. В результате вторичных реакций в газовой фазе образуется мономер, а также другие соединения в зависимости от параметров процесса. Реакции активных соединений с молекулами полимера приводят к появлению новых молекулярных групп в их цепях [44].

Исследования скорости роста пленок показали, что существует граничное значение давления в камере, при дальнейшем увеличении которого, несмотря на повышение температуры, скорость роста пленки снижается (рис. 2). Граничное давление тем выше, чем ближе рас-

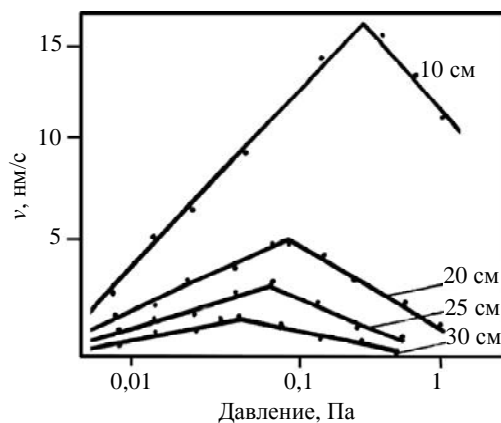


Рис. 2. Зависимость скорости роста пленки политетрафторэтилена от давления газообразных продуктов при различном расстоянии испарителя от подложки

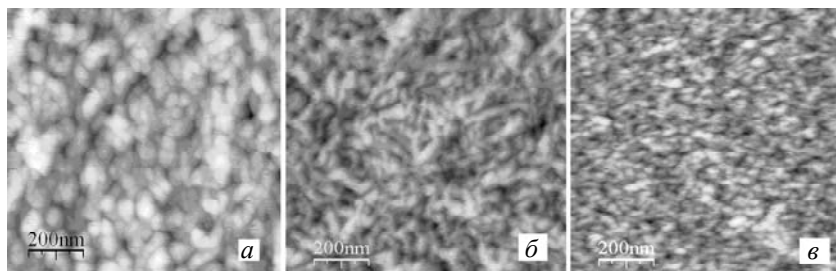


Рис. 3. Рельеф поверхности пленок, полученных испарением политетрафторэтилена с различной предварительной обработкой:

a — без обработки; *b* — γ -облучение полимера; *в* — действие CO_2 -лазера

положен испаритель к подложке. Это объясняется тем, что при повышении давления длина свободного пробега молекулярных фрагментов становится меньше, чем расстояние между испарителем и подложкой, поэтому фрагменты взаимодействуют в газовой фазе и теряют свою активность. Согласно оценке [42], масса активных фрагментов находится в интервале 50—150 а.е.м. Это свидетельствует в пользу роста пленки по механизму вторичной полимеризации из небольших фрагментов. Неожиданная информация была получена при изучении процесса испарения политетрафторэтилена, предварительно обработанного γ -лучами ^{60}Co [45] или CO_2 -лазером [44]. Рельеф пленок показан на рис. 3. Пленки, осажденные из предварительно обработанного материала, имеют более однородный рельеф поверхности и в 10 раз меньше двулучепреломление.

Чем более сильной деструкции подвергается полимер перед испарением, тем выше скорость роста пленки. Это соответствует известным результатам о нестационарной кинетике деструкции политетрафторэтилена: с увеличением продолжительности процесса скорость деградации возрастает. При изучении процесса нанесения пленок испарением в вакууме [46] было найдено, что скорость роста пленок несколько выше в случае повторного испарения осажденных в вакууме пленок политетрафторэтилена, а газовая фаза содержит больше фрагментов C_3F_5 .

Влияние параметров осаждения на структуру и свойства пленок

Установлено, что формируемые из газовой фазы пленки политетрафторэтилена имеют наиболее однородный рельеф поверхности при толщине в интервале от 30 нм до 10 мкм [46, 47]. На структуру и свойства пленок оказывают влияние давление газообразных про-

дуктов разложения, ток и напряжение электронной активации. В таблице приведены некоторые свойства пленок, осажденных при разных условиях.

Во всех ИК спектрах пропускания (рис. 4) полосы 526, 555, 640, 729, 1151, 1213 cm^{-1} соответствуют структуре 15_7 макромолекулы политетрафторэтилена [48, 49]; полоса 980 cm^{-1} относится к группам CF_3 , полоса 1352 cm^{-1} — к группам $\text{C}=\text{C}$. Наибольшую интенсивность имеют полосы, соответствующие валентным колебаниям групп CF_2 . Увеличение мощности электронной

активации приводит к возрастанию интенсивности полос 980 cm^{-1} и 1352 cm^{-1} , т.е. к увеличению концентрации групп CF_3 и $\text{C}=\text{C}$. Относительная интенсивность пиков 555, 625, 777 и 1150 cm^{-1} уменьшается.

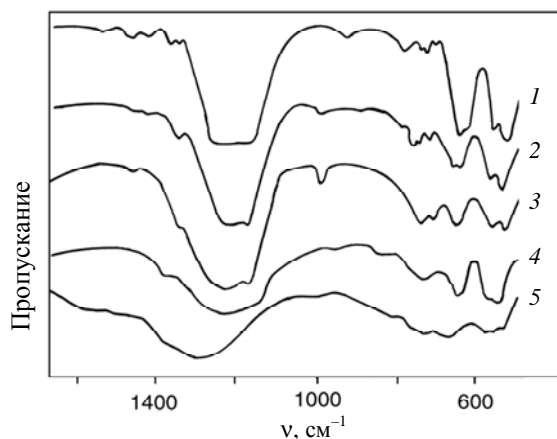


Рис. 4. ИК спектры пропускания пленок политетрафторэтилена, осажденных из газовой фазы:

1 — термическое испарение; *2, 3* — с активацией при токе активации 10 и 20 мА, соответственно; *4, 5* — с электронной и плазменной обработкой при токе активации 20 мА и 30 Вт ВЧ-разряда и при токе активации 20 мА и 70 Вт ВЧ-разряда, соответственно

Как показывают дифрактограммы (дифракция ускоренных электронов), пленка, осажденная без активации, имеет кристаллическую структуру, тогда как пленки, осажденные с активационной обработкой, содержат аморфную фазу, количество которой пропорционально току активации. ИК полосы 980 cm^{-1} и 1352 cm^{-1} указывают на малое количество боковых цепей и сшивок.

Таблица

Показатель преломления и структура пленок политетрафторэтилена

Ток активации, мА	Толщина пленки, нм	Показатель преломления		Структура пленки	
		до отжига	после отжига	до отжига	после отжига
0	31,9	1,36	1,42	Кристаллическая	Кристаллическая
10	26,4	1,33	1,39	Аморфная	То же
20	26,7	1,32	1,37	То же	—"
20 + 30 Вт ВЧ	28,3	1,38	1,38	—"	Аморфная

Пленки состоят в основном из линейных макромолекул в отличие от пленок, осажденных методом плазменной полимеризации фтормономеров и путем магнетронного или ионного распыления. Сделан вывод, что получаемые из газовой фазы пленки по составу являются именно политетрафторэтиленом.

При изменении давления продуктов испарения политетрафторэтилена от $4 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. показатель преломления пленок изменяется от 1,15 до 1,38. По данным эллипсометрии материал пленки содержит поры, расположенные перпендикулярно поверхности подложки. Наиболее плотные и однородные пленки получаются при низком давлении и высоком токе активации ускоренными электронами.

Если проводить дополнительное модифицирование пленок в процессе их роста низкотемпературной плазмой (разряд частотой 40,68 МГц) [46,50,51], то, как было установлено, скорость роста пленки на ВЧ-электроде уменьшается пропорционально увеличению мощности разряда (от 30 Вт); при 70 Вт пленка перестает расти. Следовательно, толщина пленки, осаждаемой на электроде, меньше, чем при осаждении в разрядном промежутке за тот же период времени.

Для всех ИК спектров характерны основные пики вакуумно-осажденного политетрафторэтилена. Увеличение мощности ВЧ-разряда приводит к значительному росту интенсивности полос 980 см^{-1} и 1352 см^{-1} , что указывает на увеличение концентрации групп CF_3 и $\text{C}=\text{C}$. Резко снижается интенсивность пиков, соответствующих валентным колебаниям групп CF_2 . Картины электронной дифракции показали, что пленки, осажденные без обработки плазмой, имеют некоторое количество кристаллической фазы, тогда как осажденные в плазме полностью аморфны.

Данные о структуре пленок, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), представлены на рис. 5. Пленки, выращенные в промежутке между электродами при мощности разряда 40 Вт, имеют $\text{C}1s$ основной пик при 293,2 эВ, который относится к группам CF_2 — CF_2 . Присутствуют пики малой интенсивности, соответствующие концевым группам и сшивкам. Содержание кислорода в пленках менее 1%. Химический состав пленок соответствует политетра-

фторэтилену. Спектр $\text{C}1s$ пленки, осажденной на ВЧ-электроде, имеет максимум при 288,52 эВ, который относится к ненасыщенным группам $\text{C}=\text{CF}$. Максимумы при 285,8, 284, и 282 эВ приписываются группам $\text{C}-\text{CF}$, $\text{C}-\text{C}$ во фторированной среде и углеводородам. ИК и РФЭС спектры показывают наличие сшивок между макроцепями и разветвленную структуру пленок. Количество сшивок и разветвлений повышается как с увеличением тока при электронной активации, так и с увеличением мощности разряда при плазменной обработке.

С помощью наноиндентора измеряли твердость пленок (отношение силы нагрузки к площади отпечатка). При нагрузке 13 мкН твердость составила 237 и 260 МПа для пленок, осажденных без плазменной обработки и с обработкой, соответственно.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: пленки, нанесенные в ВЧ-плазме на электрод, имеют структуру, подобную пленкам, осажденным методом плазменной полимеризации мономеров; пленки, осажденные в межэлектродном промежутке при низкой мощности ВЧ-разряда, имеют линейную структуру макромолекул с минимальным содержанием двойных связей и разветвлений. Эти пленки аморфные, отличаются повышенной однородностью и стабильностью по сравнению с кристаллическими пленками, нанесенными методом испарения в вакууме.

На рис. 6 показан рельеф поверхности пленок политетрафторэтилена, осажденных на поверхность стандартной DVD подложки из поликарбоната (стандартная поликарбонатная подложка с отштампованными дорожками, но без регистрирующего слоя). Без обработки фторсодержащей газовой фазы плазмой микроступеньки пленки на подложке, предварительно покрытой золотом, сохраняют прямоугольную форму, хотя толщина пленки наверху больше, чем в углублении. На поликарбонате пленка образует валик внутри углубления, что указывает на ее несмачиваемость. При обработке паров политетрафторэтилена плазмой образуется почти конформная пленка (покрытие, повторяющее рельеф поверхности любой формы и имеющее одинаковую в пределах установленного допуска толщину на всех его участках) и на поликарбонате. Степень конформности зависит от параметров процесса осаждения. На рис. 6д

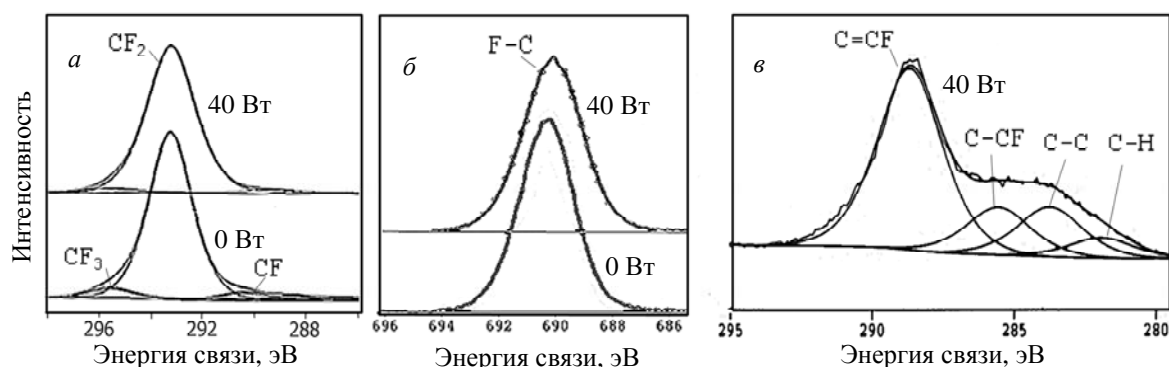


Рис. 5. Максимумы $\text{C}1s$ и $\text{F}1s$ РФЭС спектров пленок политетрафторэтилена:

a, б — пленки, осажденные в межэлектродном промежутке при мощности разряда 40 Вт и без него; *в* — пленка, осажденная на ВЧ-электроде

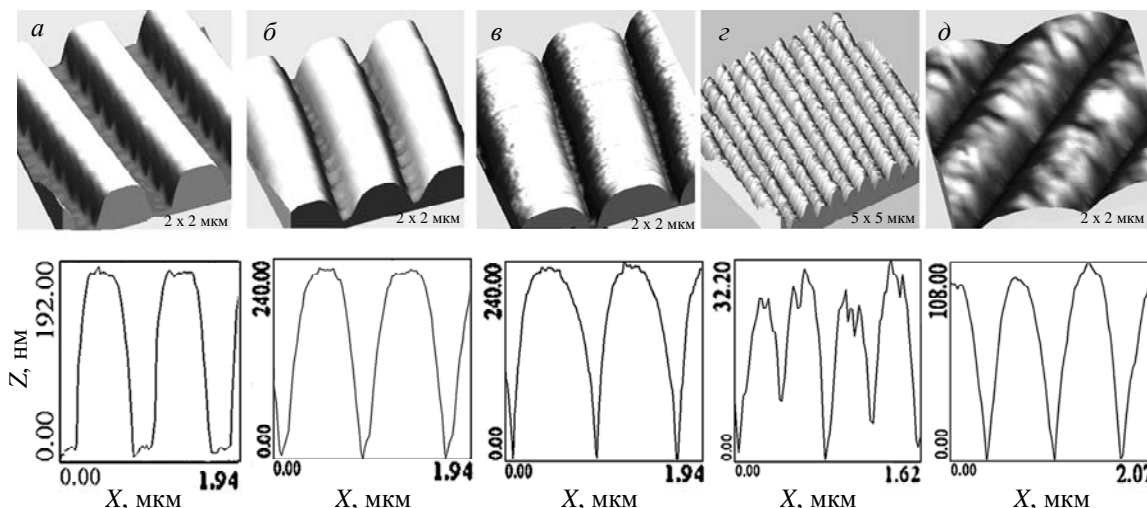


Рис. 6. Рельеф поверхности пленок политетрафторэтилена на DVD подложке:

a – чистая DVD подложка; *б* – пленка, нанесенная без плазмы на покрытую золотом DVD подложку; *в* – пленка, нанесенная из плазмы на чистую DVD подложку; *г* – пленка, нанесенная без плазмы на чистую DVD подложку; *д* – пленка поли-*n*-ксиллена на OLED (многослойная структура с полимерными и металлическими слоями)

для сравнения показан рельеф пленки поли-*n*-ксиллена, выращенной из газовой фазы без обработки плазмой. Политетрафторэтиленовая пленка, выращенная при низкой мощности ВЧ-плазмы, имеет прекрасную кроющую способность с равномерной толщиной на пластиковом материале, что характерно для пленки поли-*n*-ксиллена.

Соосаждение политетрафторэтилена с органическими и неорганическими материалами

Возможность получения композиционных пленок на матрице из политетрафторэтилена давно привлекает внимание исследователей. Такие пленки должны обладать комплексом ценных свойств, присущих как матрице, так и наполнителю. Пленки, наполненные неорганическими материалами, получали магнетронным и ионным распылением. Попытки наполнить полимер красителем методом плазменной полимеризации фтормономеров приводили к разрушению молекулы красителя [52]. И только методом термического испарения политетрафторэтилена с одновременным испарением красителя удается получить пленки, наполненные красителем.

Соосаждение политетрафторэтилена с неорганическими материалами

В.В. Петров с соавт. [38] изучал пленки, получаемые при совместном испарении политетрафторэтилена с Au, Te и сплавами As-Se-Te. Пленки Au, осажденные на бромиде калия, более однородные, чем осажденные на KBr, предварительно покрытом пленкой полимера. Авторы объясняют этот эффект уменьшением центров зародышеобразования кластеров Au на пленке с низкой поверхностной энергией. В случае совместного испарения политетрафторэтилена и золота однородность получаемых композиционных пленок «Au-политетрафторэтилен» выше, чем пленки Au. Размер кластеров метал-

лов в пленке увеличивается с повышением их концентрации. Размер аморфных кластеров сплава As-Se-Te меньше, чем кластеров чистого Te [46].

Процессы роста пленок исследовались *in situ* с использованием новых методик [53–56]. На рис. 7*A* представлены серии оптических спектров поглощения пленок «Au-политетрафторэтилен», которые были зарегистрированы в процессе роста пленок в ВЧ-плазме и без нее. На период начала роста пленок спектры показывают плазмонный пик кластеров Au в области 480 нм, который с увеличением толщины пленок смещается к 520 нм (10% Au). Его интенсивность растет с увеличением толщины пленки. Поглощение в области 420–430 нм больше для пленки, осажденной при обработке плазмой. Плазмонный пик пленки, содержащей 20% Au, в начале роста находится около 480 нм, затем с увеличением толщины пленки до 15 нм смещается к 560 нм, а при дальнейшем росте пленки положение пика не меняется. Возможно, в начале роста пленки образуются небольшие кластеры золота, которые затем увеличиваются в размерах. Дальнейшее их увеличение предотвращает матрица при определенной ее толщине.

На рис. 7*B* приведены РФЭС спектры пленок «Au-политетрафторэтилен». РФЭС спектры показывают, что кластеры Au включены в матрицу полимера, и это вызывает трудности при их количественном описании. Выявлена более высокая, чем для чистого политетрафторэтилена, концентрация групп CF и C–CF, причем наиболее высокая концентрация этих групп найдена в пленках, осажденных при обработке плазмой. Следовательно, композиционные пленки содержат более разветвленный политетрафторэтилен, который предотвращает рост кластеров Au, однако последние также влияют на процесс вторичной полимеризации. Эффекты влияния плазменной обработки и кластеров Au на структуру полимера в пленке суммируются. Наличие полосы 286,5 эВ во всех пленках трудно объяснить. Ин-

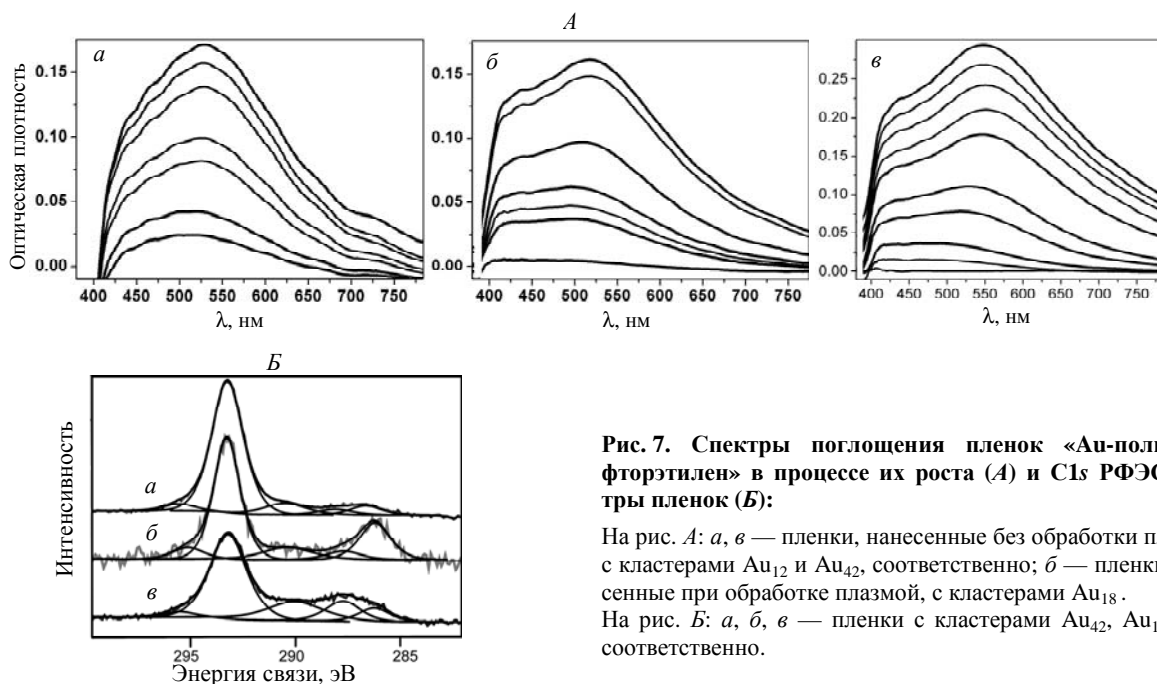


Рис. 7. Спектры поглощения пленок «Au-политетрафторэтилен» в процессе их роста (А) и С1s РФЭС спектры пленок (Б):

На рис. А: а, в — пленки, нанесенные без обработки плазмой, с кластерами Au₁₂ и Au₄₂, соответственно; б — пленки, нанесенные при обработке плазмой, с кластерами Au₁₈.
 На рис. Б: а, б, в — пленки с кластерами Au₄₂, Au₁₂, Au₁₈, соответственно.

тенсивность этой полосы для пленки, нанесенной в процессе соосаждения золота и политетрафторэтилена, в 10 раз меньше. Можно предположить наличие углеводородов которые адсорбируются на поверхности нанокластеров Au из атмосферы.

На рис. 8 приведены микрофотографии политетрафторэтиленовых пленок, наполненных Au. Размер кластеров Au в пленках, осажденных без обработки в плазме, находится в интервале 4—8 нм, в плазме составляет 2—13 нм. Оптические свойства кластеров Au моделировались с применением данных эллипсометрии с использованием изотропной и одноосно-анизотропной моделей. Данные, полученные с помощью анизотропной модели, находятся в лучшем соответствии с экспериментальными результатами. Пленки немного двулучепреломляющие. Квазиклассическое приближение применялось для оценки диэлектрической проницаемости как функции от размера кластеров Au. Рассчитанный диаметр кластеров Au в пленках, осажденных без плазменной обработки, близок к среднему измеренному значению (электронная микроскопия), тогда как для пленок, осажденных в плазме, рассчитанный диаметр близок к минимальному измеренному. Это подтвержда-

ет агрегацию кластеров в пленках, осажденных при обработке плазмой.

Для моделирования оптических свойств нанокомпозитов применяли модифицированную теорию Максвелла—Гарнетта, которая учитывает распределение нанокластеров по форме [51, 56]. Сравнение спектров, полученных экспериментально и рассчитанных, показало, что в пленках содержатся сферические и цилиндрические кластеры золота, соотношение которых зависит от условий роста пленки. Для пленок с неоднородным распределением кластеров по ее толщине также были рассчитаны спектры поглощения.

Политетрафторэтиленовые пленки, наполненные алюминием, светопоглощающие, но становятся прозрачными вследствие окисления при напуске воздуха в камеру [53]. Пленки, наполненные фуллереном, изучались методами оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса [57]. Оптические спектры поглощения уширены и смещены в голубую область спектра по сравнению с пленками чистого фуллерена. При высокой концентрации фуллерена он агрегирует в пленке, с уменьшением концентрации агрегаты исчезают, однако спектр не является спектром мономерного фуллерена. В спектрах композита относительная интенсивность полос поглощения изменяется при снижении концентрации фуллерена вследствие образования новых продуктов. Полоса при 22200 см⁻¹ относится к фуллерену в полимерной форме.

ЭПР спектры отражают перенос заряда в композиционных пленках «фуллерен-политетрафторэтилен».

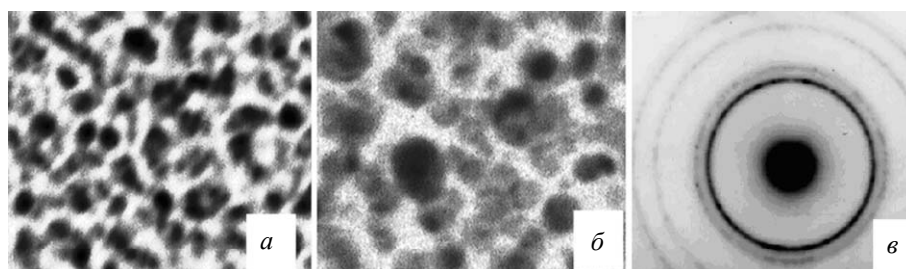


Рис. 8. Структуры пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ), наполненных Au:

а, б — электронные микрофотографии пленок Au₁₂-ПТФЭ и Au₁₈-ПТФЭ, соответственно (увеличение ×500000); в — электронная дифрактограмма пленки а

Соосаждение политетрафторэтилена с органическими молекулами

В работе [58] получали композиционные пленки политетрафторэтилена и производного стильбена путем испарения из одного испарителя. Концентрация стильбена в пленке на 10% меньше, чем в испаряемой навеске. Описаны пленки перфторированного циклооксифатического полимера с производным стильбена, нанесенные методом лазерного испарения [59]. Пленки с концентрацией стильбена менее 25% аморфные, при большей концентрации содержат кристаллиты. РФЭС спектры показали, что ковалентные связи между производным стильбена и политетрафторэтиленом не образуются, следовательно, пленка представляет собой по структуре композит.

В работах [25, 46, 60—62] исследовались пленки политетрафторэтилена, наполненные фталоцианинами (Pc): H₂Pc, VOPc, ZnPc, CoPc, CuPc. Исследования методом электронной микроскопии показали, что краситель формирует отдельную фазу с размером нанокристаллитов 5—30 нм в зависимости от его концентрации. Оптические спектры фталоцианинов имеют двухкомпонентную структуру Q-пика. Коротковолновая полоса указывает на наличие агрегатов, а длинноволновая — на менее упорядоченную структуру. Спектр пленки «H₂Pc-политетрафторэтилен» имеет один широкий пик 610 нм. Взаимодействие молекул красителя между собой сильнее, чем с матрицей, поэтому они образуют агрегаты, произвольно распределенные в матрице. После отжига пленки при 473 К спектр показывает небольшие в ней изменения.

Как показывают оптические спектры пленок «H₂Pc-политетрафторэтилен» (рис. 9) при высокой концентрации красителя образуются агрегаты, а при малой — матрица «замораживает» молекулы красителя в месте их адсорбции. Кинетический фактор приводит к формированию неравновесной структуры с изолированными молекулами красителя.

Спектры поглощения пленок «VOPc-политетрафторэтилен», свежесоаженных и после отжига, (рис. 10) дают следующую информацию. Интенсив-

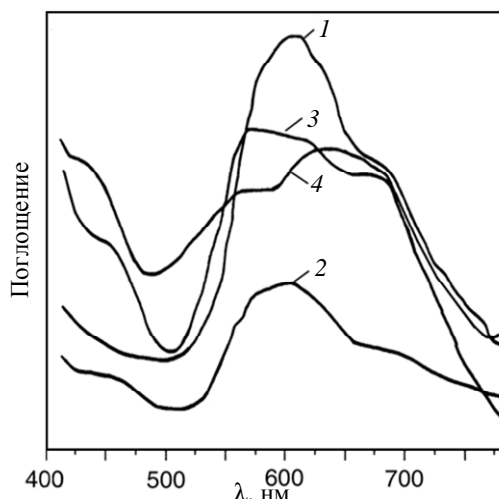


Рис. 9. Спектры поглощения отожженных пленок «H₂Pc-политетрафторэтилен».

Условия отжига: 200 °С, 4 ч. Кривые 1—4 соответствуют уменьшению концентрации красителя

ность пика 720 нм снижается более сильно, чем пика 655 нм при увеличении содержания полимера в пленке. Продолжительность отжига 0,5 ч достаточна для фазового перехода в чистой пленке красителя, тогда как в политетрафторэтиленовой матрице он не заканчивается и за 10 ч. Интенсивность пика 825 нм снижается пропорционально концентрации политетрафторэтилена. Отжиг пленки приводит к увеличению упорядоченности молекул красителя внутри кластеров, но не к росту его агрегатов, поскольку полимерная матрица подавляет миграцию молекул красителя, рост и фазовый переход из низкотемпературной в высокотемпературную фазу.

На рис. 11 приведены оптические спектры красителя замещенного скварена, осажденного на различные подложки, а также включенного в политетрафторэтиленовую матрицу. Различие спектров красителя на полимерной матрице и на стекле вызвано различными условиями зародышеобразования. При низкой концентрации молекул красителя в матрице они находятся в мономерном состоянии, как и H₂Pc. Ряд полиметиновых краси-

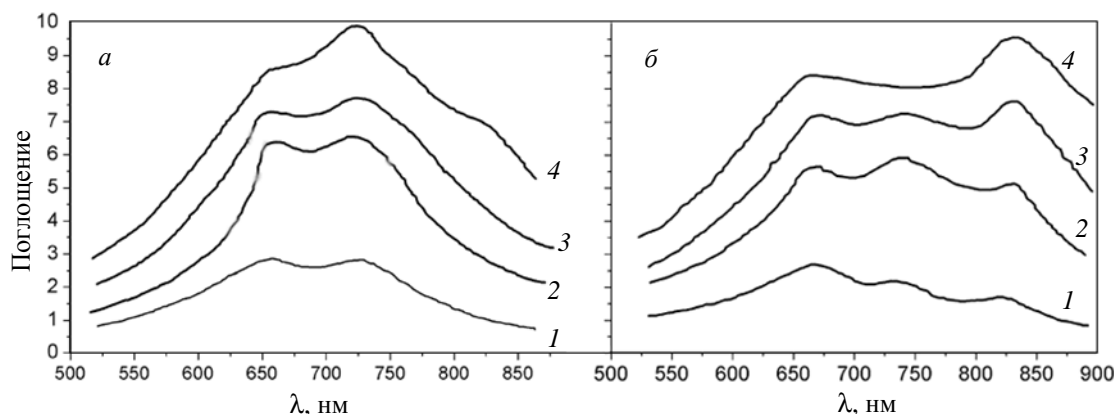


Рис. 10. Спектры поглощения свежесоаженных (а) и отожженных (б) пленок «VOPc-политетрафторэтилен».

Кривые 1—4 соответствуют увеличению концентрации красителя.

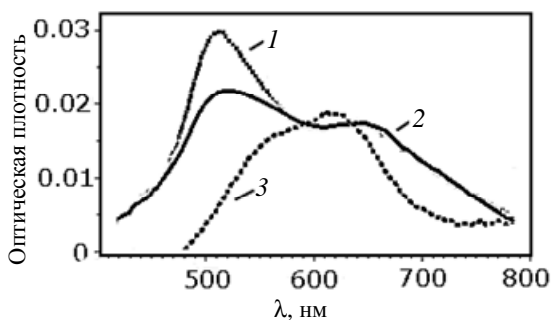


Рис. 11. Спектры поглощения красителя гидроксифенилсульфидна на различных подложках:

1 — на подслое из политетрафторэтилена; 2 — на стекле; 3 — в политетрафторэтиленовой матрице

телей образует композиты в политетрафторэтиленовой матрице без заметной агрегации [55]. Однородность композитов повышается при использовании красителей с объемными боковыми группами, которые не агрегируют даже при их высокой концентрации.

Получены пленки совместным испарением политетрафторэтилена и поли-*n*-фениленсульфида. Установлено, что даже следы политетрафторэтилена повышают однородность этих композиционных пленок, которые обладают светорассеивающей способностью. Поскольку поли-*n*-фениленсульфид имеет показатель преломления в области 1,6—1,7, то соосаждением его с политетрафторэтиленом можно получать пленки с регулируемым показателем преломления от 1,1 до 1,7 [51].

Многокомпонентные пленки на политетрафторэтиленовой матрице

В новейших технических разработках, в частности для изготовления сенсоров, используются материалы, включающие нанокластеры золота. В основном эти материалы получают из жидкой фазы по вакуумной технологии, которая имеет большую гибкость в отношении выбора композиций и подложек, поскольку не ограничена смачиваемостью подложки и пленки. Известны два метода для получения пленок «Au-политетрафторэтилен», модифицированных органическими молекулами [54, 55, 63, 64]: одновременное испарение трех компонентов *in situ*; погружение пленки «Au-политетрафторэтилен» в раствор тиола *ex situ*.

Пленки «краситель-Au-политетрафторэтилен»

На рис. 12 представлены спектры поглощения пленки «CoPc-Au-политетрафторэтилен», записанные в процессе ее роста по мере увеличения толщины пленки. Состав пленки Au:CoPc:политетрафторэтилен = 6:44:50% (об.) [54, 55]. Спектры представляют собой суперпозицию плазмонного пика золота (520 нм) и полос CoPc (430, 610 и 670 нм). Полоса 430 нм чистого CoPc смещена в спектре пленки к 420 нм; интенсивность полосы 610 нм меньше, чем пика 670 нм. Первый эффект может быть объяснен наличием небольших кластеров Au, а второй вызван активным подавлением аг-

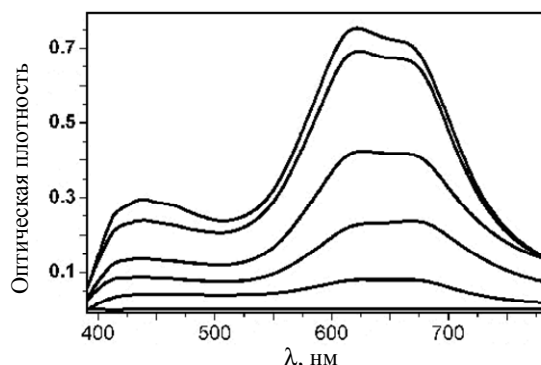


Рис. 12. Спектры поглощения пленки «CoPc-Au-политетрафторэтилен», записанные в процессе ее роста

регации CoPc кластерами Au. В пленке обнаружены кластеры золота диаметром 3—7 нм. Большинство из них имеет идеальную круглую форму. Электронная дифрактограмма показывает точечные рефлексы, что свидетельствует об образовании кристаллитов с преимущественной ориентацией. Такие многокомпонентные пленки могут иметь ранее неизвестные структуры, обладающие новыми свойствами. Были получены пленки других металлофталоцианинов и полиметинового красителя на матрице политетрафторэтилена с кластерами золота. Закономерности формирования структуры этой пленки подобны рассмотренным выше, что следует ожидать для всех пленок без химического взаимодействия компонентов.

Спектры поглощения пленки «азокраситель-Al-политетрафторэтилен» являются суперпозицией спектров красителя и алюминия. Поглощение пленок уменьшается вследствие окисления нанокластеров алюминия на воздухе. Некоторые красители в таких системах также окисляются [51] в отличие от системы с матрицей из одного политетрафторэтилена. Нанокластеры Al проявляют каталитическую активность.

Модификация пленок

«Au-политетрафторэтилен» тиолами

В работе [54] пленки «Au-политетрафторэтилен» выдерживали в растворах различных тиолов, затем изучали их сенсорные свойства по отношению к парам органических соединений. На рис. 13 представлены спектры поглощения пленки «Au-политетрафторэтилен», осажденной на кварцевой подложке, до и после выдержки в растворе додекантиола. Спектр поглощения этой пленки имеет две особенности: уменьшение оптической плотности с увеличением длины волны света и наличие пика плазмонного резонанса около 530 нм. Интенсивность плазмонного пика зависит от размера кластеров Au, расстояния между ними и параметров окружающей среды. После модификации пленки тиолом плазмонный пик сдвигается в голубую область спектра, его интенсивность и поглощение в красной области увеличиваются. Взаимодействие между атомами серы и Au приводит к адсорбции тиола из раствора на поверхности кластеров золота.

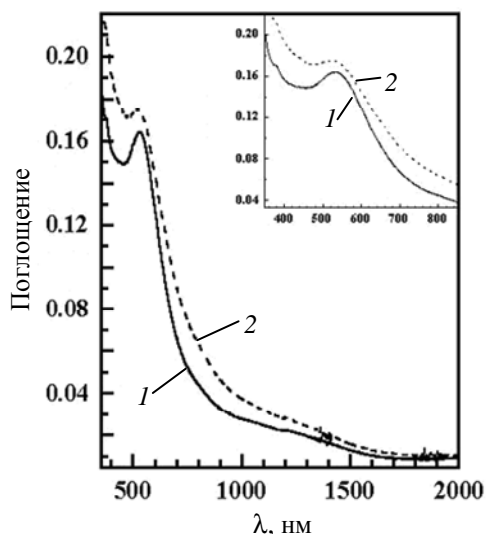


Рис. 13. Спектры поглощения пленки «Au-политетрафторэтилен» (1) и пленки, модифицированной додекантиолом (2)

Электронно-донорные атомы серы увеличивают электронную плотность кластеров. Пики $C1s$ и $S2p$ РФЭС спектра показывают увеличившееся содержание углеводородов и наличие связи Au-S во всех модифицированных пленках, однако интенсивности спектральных линий зависят от того, какой тиол применяли и как получали пленку. Меньшую концентрацию додекантиола имеет пленка, нанесенная при обработке плазмой.

При изучении сенсорных свойств рассматриваемых пленок регистрировали их спектры отражения в спектрометре с герметичной ячейкой, через которую пропускали пары пентана (рис. 14). Максимум и минимум спектра смещаются в длинноволновую область, что указывает на увеличение толщины пленок. Спектры анализировали, используя стандартный численный матричный метод. Сенсорный отклик оценивали как изменение толщины пленки ($\Delta t/t$). Рис. 15 демонстрирует зависимость сенсорного отклика исходной и модифицированной пленок от времени выдержки в парах пентана. Функционализованная пленка имеет обратимый сенсорный отклик (время нарастания сигнала около 8 мин,

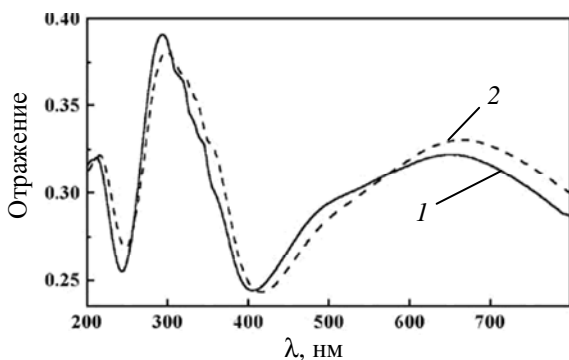


Рис. 14. Спектры отражения пленки «Au-политетрафторэтилен», модифицированной додекантиолом, (1) и после выдержки ее (20 мин) в парах пентана (2)

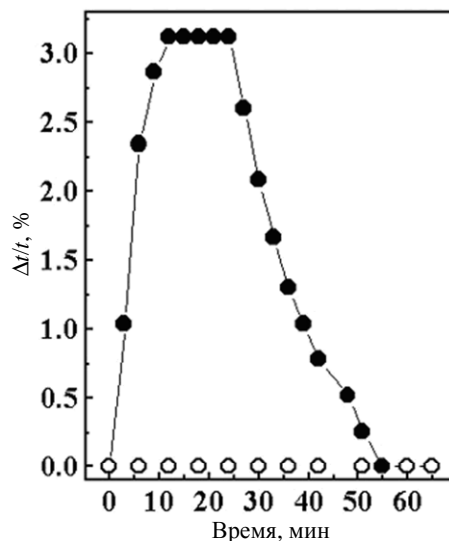


Рис. 15. Отклик пленок «Au-политетрафтор-этилен» до и после их функционализации к парам пентана:

○ — исходная пленка; ● — пленка, модифицированная додекантиолом

время восстановления 20 мин), исходная пленка не чувствительна к парам пентана. В этих экспериментах изучалась также чувствительность пленок, модифицированных различными тиолами, к ацетону. Полученные результаты показывают, что модифицированные пленки «Au-политетрафторэтилен» могут применяться в качестве химических сенсоров.

Применение тонких пленок политетрафторэтилена

Политетрафторэтиленовые пленки используются в качестве защитных, антифрикционных и диэлектрических слоев [19—30]. В сенсорах фторполимеры применяются в качестве подложки для селективного нанесения активного материала [65], слоя с контролируемой проницаемостью для газов [66, 67], матрицы для удержания наночастиц активного материала [34—38, 68, 69].

Установлено, что тонкий слой политетрафторэтилена, нанесенный посредством трения в одном направлении при температуре 300 °С, обладает свойством ориентировать другие вещества при их осаждении как из жидкой [70], так и из газовой фазы [71, 72]. Этот метод широко использовался для получения ориентированных пленок различных материалов. Позже было показано, что политетрафторэтиленовые пленки, нанесенные в вакууме, а затем натертые тканью в одном направлении, также становятся ориентирующими [73—75]. Как показывают поляризованные спектры поглощения пленки замещенного скварена, она содержит H- (530 нм) и J- (780 нм) агрегаты, причем с увеличением толщины пленки концентрация J-агрегатов возрастает. Однако величина дихроизма больше коррелирует с поглощением в области мономерного пика [75]. Авторы предположили, что J-агрегаты образуются под действием геометрических факторов подслоя, а H-агрегаты — под действием межмолекулярных взаимодействий. На

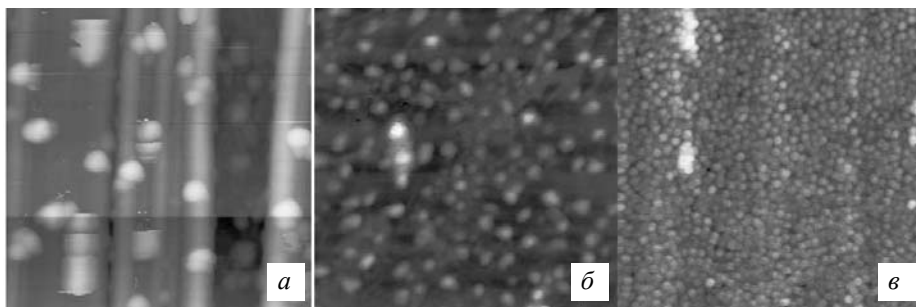


Рис. 16. Рельеф пленок замещенного скварена на подслоях политетрафторэтилена, нанесенных различными методами:

a — горячее скольжение под давлением; *b* — испарение в вакууме; *в* — испарение в вакууме с последующим натиранием пленки тканью.

рис. 16 показан рельеф пленок замещенного скварена, нанесенных на подслои политетрафторэтилена.

На подслое, нанесенном методом горячего трения, растут сравнительно большие изолированные кристаллы скварена. На подслое, полученном методом испарения в вакууме и не натертом тканью, обнаруживаются неориентированные кристаллы средней величины. На натертом подслое растут наименьшие по размеру кристаллы, в которых все молекулы упорядоченно ориентированы. Ориентация определяется соотношением энергии взаимодействия молекул красителя между собой и с политетрафторэтиленом. Следующие слои красителя растут только под влиянием самого красителя. На политетрафторэтиленовом подслое, нанесенном в вакууме и натертом тканью, формируется значительно более однородная пленка красителя, что указывает на более высокую энергию взаимодействия с красителем.

Исследования влияния толщины полимерного подслоя и строения красителей ряда скваренов, а также пентацена [76—80] показали, что оптимальная толщина пленки политетрафторэтилена составляет 50—70 нм. Ориентирующее воздействие пленки проявляется на ряде соединений, однако достаточно ограниченном. Среди скваренов ориентируются только диалкиламиногидроксиарилзамещенные соединения. Предложены следующие механизмы ориентации политетрафторэтиленовой пленкой: совпадение геометрических параметров решетки красителя с таковой для политетрафторэтилена; топографическое упорядочение; межмолекулярное взаимодействие. Наши эксперименты поддерживают последний вариант, но установлено также влияние топографии поверхности. Возможно, что реализуются все три механизма с различным вкладом, величина которого зависит от свойств растущей пленки и ориентирующего подслоя, а также от режима осаждения.

Получены двухслойные пленки из скваренов с концевыми группами метил (Me-OHSQ) и этил (Et-OHSQ). Осаждение второго слоя в обоих случаях ведет к усилению дихроизма пленки. Сигнал второй гармоники увеличивается только в системе, где первый слой — краситель Me-OHSQ [79, 80]. Обе системы обладают кристаллической структурой. Ячейки имеют достаточно близкие параметры, что обеспечивает эпитаксию одно-

го слоя на другом, но вместе с тем и несколько различные, что достаточно, чтобы система с элементарной ячейкой Me-OHSQ даже с симметричными молекулами генерировала вторую гармонику. Однако параметры ячейки неизвестны, и вопрос о генерации второй гармоники предстоит еще решить.

Разрабатываются планарные фторполимерные волноводы для интегрально-оптических устройств [8, 51]. Политетрафторэтилен — перспективный оптический материал благодаря широкому диапазону прозрачности — от ультрафиолетовой до ближней инфракрасной области. В зависимости от режима осаждения пленки могут иметь аморфную структуру и показатель преломления в пределах 1,1—1,42 [51, 81]. Это позволяет наносить волноводы из одного образца политетрафторэтилена путем изменения режима формирования: подслои с показателем преломления 1,1—1,2, а сердцевина — с показателем преломления 1,25—1,35. Оптические потери в таком волноводе толщиной 0,5 мкм не превышают 1 дБ/см, что является допустимым для применения волновода в интегрально-оптических устройствах. Волновод можно допировать активными соединениями для создания элементов управления оптическим излучением, сенсоров и т.д.

Политетрафторэтиленовые пленки с микрозонами используются как база для создания полимерных микролинз [82]. Пленки политетрафторэтилена, наполненные нанокластерами серебра и золота, применяются в качестве антимикробных покрытий [83]. Газофазными методами из политетрафторэтилена получены наноструктурированные пленки [84] и нанотрубки [85].

Заключение

Нагрев политетрафторэтилена в вакууме с активацией продуктов испарения является гибкой технологией для получения как чистых, так и композиционных наноструктурированных пленок. Свойства пленок можно варьировать путем изменения параметров процесса нанесения. Политетрафторэтиленовые пленки, наполненные нанокластерами металлов и органических соединений, перспективны в качестве волноводов, сенсоров и других устройств в фотонике, оптоэлектронике, медицине, биологии.

* * *

Автор выражает благодарность всем, кто участвовал в проведении представленных исследований: коллегам из Института проблем регистрации информации, Института органической химии, Института проблем материаловедения, Института физики полупроводников (Национальная Академия наук Украины), Института механики металлополимерных систем НАН Беларуси,

Технологического университета Познани (Польша), Федерального института тестирования материалов, Университета Потсдама и Университета прикладных наук Вилдау (Германия), Института изучения наноструктурированных материалов (Италия), Института им. Чарльза Садрона (Франция). Персональная благодарность акад. Ю.М. Плескачевскому, чл.-корр. О.Е. Беляеву, докт. В.А. Барачевскому, проф. Р.А. Лессарду, проф. Л. Бремеру за продвижение этого научного направления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Panemann C., Diekmann T., Hilleringmann U. e. a. In: Proc. IEEE «Polytronic», 2005, p. 63.
2. Gao Y., Wang L., Zhang D., Duan L., Dong G., Qiu Y. Appl. Phys. Lett., 2003, v. 82, № 2, p. 155.
3. Maier G. Materialstoday, September/October, 2001, p. 22.
4. www.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/products/product_by_name/teflon_af/index.html.
5. Biswas A., Aktas O.C., Schurmann U. e. a. Appl. Phys. Lett., 2003, v. 84, № 14, p. 2655.
6. Biswas A., Aktas O.C., Kanzow J. e. a. Mater. Lett., 2004, v. 58, p. 1530.
7. Schwödiauer R., Neugschwandtner G.S., Bauer-Gogonea S. e. a. Appl. Phys. Lett., 2000, v. 76, Issue 18, p. 2612—2614.
8. Kuwana Y., Takenobu S., Takayama K., Morizawa Y. Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., 2006, v. 56, p. 35—38.
9. Yasuda H. Plasma polymerization. New York: Academic Press, Inc., 1985, p. 376.
10. Moisan M., Wertheimer M.R. Surf. Coatings Technol., 1993, v. 59, p. 1.
11. Milella A., Palumbo F., Favla P., Cicala G., d'Agostino R. Pure Appl. Chem., 2005, v. 77, № 2, p. 399—414.
12. Yamada Y., Iwamori S. In: Polymer Surface modification and polymer coatings by dry process technologies. Ed. S. Iwamori. 2005, p. 85—109.
13. Katoh T., Zhang Y. Appl. Surf. Sci., 1999, v. 138—139, p. 165.
14. Kanashima T., Maida O., Kohma N. e. a. Ibid., 2006, v. 15, p. 7774—7780.
15. Ueno, Y.; Fuji, T.; Kannari, F. Appl. Phys. Lett., 1994, v. 65, № 11, p. 1370.
16. Jiang W.; Norton M.G.; Tsung L.; Dickinson J.T. J. Mater. Res., 1995, v. 10, № 4, p. 1038.
17. Lau K. K. S., Gleason K. K. J. Phys. Chem. B, 2001, v. 105, p. 2303—2307.
18. De Wilde W. Thin Solid Films, 1974, v. 24, p. 101.
19. Полицук С.Г. Дисс. ... канд. техн. наук, Одесский технологический институт им. М.В. Ломоносова, 1985, 185 с.
20. Задорожный В.Г. Дисс. ... докт. хим. наук, Одесский технологический институт им. М.В. Ломоносова, 1989, 511 с..
21. Гриценко К.П., Петров В.В., Крючин А.А. и др. Тез. 5 Все-союз. конф. «Оптическая запись информации», Киев, 1984, с. 225.
22. Гриценко К.П., Химченко Ю.И., Лантух Г.В. В кн.: Оптическая запись информации. Под ред. В.В. Петрова. Киев: Наукова Думка, 1987, с. 85—87.
23. Usui H., Yamada I., Takagi T. J. Vac. Sci. Technol., 1986, v. 4, p. 52—55.
24. Usui H. Thin Solid Films, 2000, v. 365, p. 22—28.
25. Grytsenko K.P., Krasovsky A.M. Chem. Revs, 2003, v. 103, № 9, p. 3607—3650.
26. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977.
27. Красовский А.М., Толстопятов Е.М. Распыление полимеров в вакууме. Минск: Наука и техника, 1989, 180 с.
28. Красовский А.М. Дисс. ... докт. техн. наук, ИММС АН БССР, 1982, 329 с.
29. Задорожный В.Г. Дисс. ... канд. техн. наук, Одесский технологический институт им. М.В. Ломоносова, 1978, 182 с.
30. Силантьев А.И. Дисс. ... канд. техн. наук, Одесский технологический институт им. М.В. Ломоносова, 1986, 191 с.
31. Kay E., Dilks A., Seybold D. J. Appl. Phys., 1980, v. 51, № 11, p. 5678.
32. Martinu L. Thin Solid Films, 1986, v. 40, p. 307—319.
33. Iwamori S., Yamada Y., Yamada Y. J. Mat. Sci. Soc. Jpn., 2003, v. 40, p. 36—41.
34. Convertino A., Capobianchi A., Valentini A., Cirillo E.N.M. Adv. Materials, 2003, v. 15, № 13, p. 1103.
35. Bassi A., Valentini A., Convertino A. Appl. Phys., A, 2000, v. 71, p. 109.
36. Cioffi N., Farella I., Torsi L. e. a. Sensors and Actuators B, 2002, v. 84, p. 49.
37. Красовский А.М., Белый В.А. Докл. АН БССР, 1968, т. 12, с. 1097.
38. Петров В.В., Гриценко К.П., Крючин А.А. Докл. АН УССР, 1989, т. 12, с. 67.
39. Кузьмина Р.П., Заев Н.Е. Тр. ВНИИ электромех. электро-тех. материалов, 1974, т. 40, с. 196.
40. Luff P.P., White M. Vacuum, 1968, v. 18, № 8, p. 437.
41. Collins R.D., Fiveash P., Holland L. Ibid, 1969, v. 19, № 3, p. 113.
42. Гриценко К.П. Украинский хим. ж., 1991, т. 57, № 7, с. 782—784.
43. Wijesundara M.B., Ji Y., Ni B. e. a. J. Appl. Phys., 2000, v. 88, № 9, p. 5004.
44. Толстопятов Е.М. Дисс. ... докт. техн. наук. ИММС НАН Беларуси, Гомель, 2007, 400 с.
45. Хатитов С.А., Артамонов Н.А. Сб. тр. конф. «Полимерные композиты и трибология», Гомель, 16—19 июля 2007, с. 42.
46. Гриценко К.П. Дисс. ... канд. техн. наук. ИММС НАН Беларуси, Гомель, 1977, с. 205.
47. Гриценко К.П., Красовский А.М., Гончаренко А.Б. Поверхность, 1989, № 11, с. 106—109.
48. Инфракрасная спектроскопия полимеров. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. М.: Химия, 1976, 472 с.
49. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Д. Теория колебательной спектроскопии: приложение к полимерным материалам. Пер. с англ. М.: Мир, 1986, 580 с.
50. Grytsenko K., Lytvyn P., Friedrich J., Schulze R.D., Schrader S. Mater. Sci. and Eng. C, 2007, v. 27, p. 1227—1231.
51. STCU Project 3480. Year 1 Final Report. 2007, p. 1—24.
52. Homilius F., Heilmann A., Rempel U., von Borczyskowski C. Vacuum, 1998, v. 49, № 3, p. 205.
53. Grytsenko K.P., Grynsko D.O., Sopinsky M.V., Schrader S. Data Rec., Storage & Proc., 2004, № 4, p. 3—11.
54. Grytsenko K.P., Capobianchi A., Convertino A., Friedrich J., Schulze R.D., Ksenov V., Schrader S. In: Polymer Surface modification and polymer coatings by dry process technologies. Ed. S. Iwamori. Research Signpost, Kerala, 2005, p. 85—109.
55. Grytsenko K.P., Schrader S. Adv. Colloid and Interface Sci., 2005, v. 116, p. 263—276.
56. Goncharenko A.V., Grynsko D.O., Grytsenko K.P., Lozovski V.Z. J. Nanosci. and Nanotechnol., 2005, v. 5, p. 1—6.
57. Manikowski H., Jurga J., Grytsenko K., Dimitriev O.P., Lijewski M. Fullerene-polymer thin layer, Izvestiya KGTU (Kalinin-grad), 2005, v. 8, p. 227—230.
58. Yang G.R., Ma X.F., Chen W.X., You L. e. a. Appl. Phys. Lett., 1994, v. 64, № 5, p. 533.

59. Fujii T., Shima H., Matsumoto N., Kannari F. Appl. Surf. Sci., 1996, v. 96-98, p. 625.
60. Гриценко К.П. Тез. конф. «Композиционные материалы». Солигорск, 1995, с. 65.
61. Gritsenko K.P., Dimitriev O.P., Kislyk V.V. e. A. In: Abstr. 9 Conf. Organised Molecul. Films, Potsdam, 2000, v. 1, p. 190.
62. Gritsenko K.P., Dimitriev O.P., Schrader S. e. a. Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2002, v. 198-200, p. 625—632.
63. Grytsenko K., Grynko D., Sopinski M. e. a. Abstr. Book: International Workshop «Spin- and Optoelectronics», Berlin, 26—29 September, 2007.
64. Grytsenko K., Grynko D., Sopinskii M., Lytvyn O., e. a. Abstr. Book E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, May 29—June 3, 2007.
65. Park I., Li Z., Pisano A.P. Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, NEMS '07. Bangkok, Jan. 2007, p. 899—904.
66. Mizutani Y., Matsuda H., Ishiji T., Furuya N., Takahashi K. Sensors and Actuators B: Chem., 2005, v. 108, Is. 1-2, p. 815.
67. Gallez B. <http://www.rema.ucl.ac.be/Coating-BG.pdf>
68. Bramann G., Zacharias B., Wienecke M. New optical hydrogen sensor with fast response time based on multilayer palladium-nickel-PTFE thin film for explosion-proof detection of high H₂ concentrations of 1—100%. Publ. online Jul. 2, 2007. www.ewofs07.unisannio.it/?page=session2&id=03004
69. Rutledge S.K., Banks B.A., Hunt J. Reactively Deposited Aluminum Oxide and Fluoropolymer Filled Aluminum Oxide Protective Coatings for Polymers. <http://gltrs.grc.nasa.gov/cgi-bin/GLTRS/browse.pl?all/TM-106966.html>
70. Wittmann J.C., Smith P. Nature, 1991, v. 352, p. 414.
71. Tanigaki N., Kyotani H., Wada M. e. a. Thin Solid Films, 1998, v. 331, p. 229.
72. Moulin J.F., Brinkmann M., Thierry A., Wittmann J.C. Adv. Mater., 2002, v. 14, № 6, p. 436.
73. Tanaka T., Honda Y., Ishitobi M. Langmuir, 2001, v. 17, p. 2192.
74. Gritsenko K.P., Tolmachev A.I., Tanaka T. e. a. Conf. ECOER, Potsdam, November 17-21, 2001, p 208.
75. Gritsenko K.P., Grinko D.O., Dimitriev O.P., Schrader S., Thierry A., Wittmann J.C. Optical Memory and Neural Networks, 2004, № 3, p. 135—143.
76. Ksianzou V., Gritsenko K.P., Thierry A., Tolmachev A.I., Schrader S. X Intern. Conf. on Quantum Optics'2004 ICQO'2004, Minsk, 2004, May 30—June 3, p. 11.
77. Grytsenko K., Lytvyn O., Bogutskii V., Velagapudi R., Ksianzou V., Schrader S. Abstr. Book, Winter School on Organic Electronics, Plannearlm, 2007, p. 62.
78. Prelipceanu M., Tudose O-G., Prelipceanu O-S., Schrader S., Grytsenko K. Mater. Sci. in Semiconductor Proc., 2007, v. 10, p. 24—35.
79. Grytsenko K., Bogutskii V., Slominskii Yu.L., Tolmachev O.I., Resel R., Ksensov S., Schrader S. Abstr. Book Conf. ECOER07, Varenna, September 30—October 4, 2007, p. 43.
80. Гриценко К., Кладко В., Слонимский Ю., Толмачев О. и др. Сб. тр. конф. «Полимерные композиты и трибология», Гомель, 16—19 июля 2007, с. 97.
81. Гриценко К., Навоженко О., Сопинский М., Камуз О. и др. Сб. тр. конф. «Полимерные композиты и трибология», Гомель, 16—19 июля 2007, с. 63.
82. Tamura H., Kojima R., Usui H. Appl. Optics, 2003, v. 42, Is. 19, p. 4008—4015.
83. Zaporozhchenko V., Podschun R., Schurmann U. e. a. www.iop.org/article/0957-4484/17/020/nano6_19_020.pdf
84. Rebrov A.K., Sharafudinov R.S., Shishkin A.V., Timoshenko N.I. Plasma process, polym., 2005, v. 2, p. 464—471.
85. Zhang J., Guo Y., Xu J.Z., Fang X.S., Xie H.K. Appl. Phys. Lett., 2005, v. 86, p. 13150—13155.