
ОБЩАЯ И ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 538.915

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРА В КАРБИНОИДНЫХ ПЛЕНКАХ

Н.А. Векессер (1), И.В. Воинкова (1), Н.А. Москвина (2),
И.В. Грибов (2), В.Л. Кузнецов (2), Л.А. Песин (1), С.Е. Евсюков (3)
e-mail:wekesser@cspi.urc.ac.ru

(1) Челябинский государственный педагогический университет, г. Челябинск, Россия

(2) Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

(3) instrAction GmbH, Donnersbergweg 1, D-67059 Ludwigshafen, Germany

Статья поступила 30 августа 2003 г.

Введение

Одномерный углерод имеет перспективы практического использования в оптике, микроэлектронике, медицине, синтезе алмазов и др. отраслях науки и техники [1]. Однако в настоящее время объем производства карбиноидов ограничен, как правило, лишь научно-исследовательскими целями. Это связано как с техническими сложностями синтеза химически чистого одномерного углерода, так и с высокой реакционной способностью углеродных цепей, что приводит к их ковалентному связыванию в процессе синтеза с образованием двух- и трехмерных углеродных структур [2].

Одним из наиболее распространенных методов синтеза карбиноидных структур является химическая карбонизация галогеносодержащих полимеров. В этом методе исходная полимерная пленка помещается в жидкую химически активную среду на основе органических растворителей и щелочного агента, который осуществляет реакцию дегидрогалогенирования в гетерогенных условиях. Реакция проходит в две стадии. На первой стадии образуются двойные C=C-связи случайно распределенные по цепи полимера. Дальнейшее дегидрофторирование с образованием галогензамещенной полиеновой структуры происходит быстро за счет эффекта аллильной активации [3]. Вторая стадия реакции, на которой отщепление HF происходит в галогензамещенных полиенах с образованием карбиноидных фрагментов, протекает медленно вследствие более высокой прочности C-F связи и затрудненной диффузии реагентов. Поскольку реакция протекает гетерогенно (твердый полимер — жидкий реагент), в образце сосуществуют фрагменты карбиноидных, полиеновых и исходной полимерной структур. Увеличение продолжительности реакции приводит к увеличению толщины дегидрогалогенированного слоя пленки. Поэтому химический анализ поверхности пленки дает важную информацию о степени ее карбонизации.

Для корректного количественного анализа химического состояния поверхности твердого тела методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) необходима информация не только о сечениях фотоионизации атомных оболочек элементов и функции пропускания спектрометра, но и об энергетической зависимости длины свободного пробега в исследуемом образце. Приводимая обычно в специальной литературе универсальная кривая, описывающая эту зависимость, в действительности аппроксимирует экспериментальные точки, имеющие огромный разброс. Скорее всего, кривая описывает лишь существующую тенденцию, которая

проявляется, во-первых, в наличии минимума при некоторой энергии фотоэлектронов (20—40 эВ), и, во-вторых, в степенной зависимости от энергии при достаточно удаленных от минимума значениях [4]. В то же время конкретные значения показателя степени могут существенно зависеть от рода исследуемого объекта.

1. Образцы

При химической карбонизации ПВДФ различные атомные слои в приповерхностной области взаимодействуют с дегидрогалогенирующим раствором в течение различного времени: чем глубже расположен слой, тем меньше продолжительность его фактической карбонизации. Разумно предположить, что вследствие этого концентрация фтора в карбиноидах возрастает по мере удаления от поверхности вглубь образца.

Для проверки этой гипотезы были получены РФЭС аморфных карбиноидных пленок, синтезированных частичным дегидрофторированием пленок аморфного поливинилиденфторида (ПВДФ). Пленки получены поливом из раствора ПВДФ марки Ф-2М в N,N' -диметилформамиде при температуре около 70 °С. В качестве дегидрогалогенирующей среды использовалась смесь насыщенного (20 %) раствора едкого кали в этаноле с ацетоном в объемном соотношении 1: 9. Реакция проводилась при комнатной температуре. Ее продолжительность варьировалась от 1 до 981 мин (образцы 1—9). По окончании реакции образцы последовательно промывались в этаноле, ацетоне и воде.

2. Методика эксперимента

Химический анализ проведен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Образцы крепились на держателе с помощью двух тонких вольфрамовых пружин. Возбуждение спектров осуществлялось немонахроматическим излучением алюминиевого анода, отфильтрованным алюминиевой фольгой. Максимальную интенсивность в этом излучении имеют характеристические фотоны с энергией 1486,6 эВ ($Al K_{\alpha 1,2}$). В качестве энергоанализатора в спектрометре ЭС ИФМ-4 [5] используются две коаксиальные цилиндрические катушки, формирующие магнитное поле необходимой конфигурации вдоль направления движения фотоэлектронов. Энергия пропускания составляла 320 эВ. Давление остаточных газов в вакуумной системе не превышало 10^{-9} Торр. Перед измерениями каждый образец выдерживался в пределах 12—20 часов внутри вакуумной системы с целью десорбирования с поверхности газовых молекул.

Серия измерений параметров электронной эмиссии включала регистрацию:

- обзорных спектров в интервале энергий связи 0—1270 эВ в начале и конце съемки каждого образца;
- спектров остовных фотоэлектронов углерода (270—330 эВ), состоящих из собственно $C1s$ -пика и широкого сателлита энергетических потерь. Эти спектры измерялись до и после спектров оже-электронов (1170—1270 эВ) и валентных электронов в интервале 0—45 эВ.

Необходимость данной методики съемки объясняется тем, что спектр остовных электронов углерода является естественным внутренним нормировочным стандартом интенсивности. При расчетах берется среднее значение интегральной интенсивности $C1s$ -линий спектров остовных электронов, измеренных до и после любой другой линии или полосы. Это значение максимально приближено к тому, которое было бы получено при одновременном измерении спектров углерода и, например, фтора.

3. Результаты

Общее время серии измерений одного образца составляло от 197 до 286 мин. За это время интенсивность фотоэлектронных линий $F2s$ и $F1s$ заметно уменьшается, что свидетельствует о дефторировании поверхности пленок. Средняя скорость этого процесса составляет ~0,06 % от первоначальной концентрации фтора в минуту. Эта величина хорошо соответствует данным, полученным нами ранее [6], но приблизительно в 3,5 раза превышает результат, известный из работы [7], посвященной исследованию деградации поверхности ПВДФ под действием рентгеновского излучения. Специально проведенные нами исследования с заземленным образцом

ПВДФ показали, что причиной этого несоответствия является особенность системы торможения нашего спектрометра, что приводит к дополнительному деформированию поверхности пленки за счет бомбардировки вторичными электронами.

Для определения значения показателя степени k в зависимости длины свободного пробега фотоэлектрона от его кинетической энергии были проведены специальные исследования деградации поверхности 2D-ориентированной пленки ПВДФ (Кунар, тип 720, толщина 50 мкм) при идентичных описанных ранее условиях съемки. Пленка была любезно предоставлена фирмой Atofina (Франция). Она подвергалась длительному воздействию рентгеновского излучения в РФЭС спектрометре. Поочередные измерения C1s- и F1s-пигов и их сателлитов проводилось непрерывно в течение 440 мин. В промежутке времени 32–43 минуты с начала измерений был получен обзорный спектр в интервале энергий связи 0–600 эВ, содержащий F2s-, O1s- и C1s-линии.

Вычислялась интегральная интенсивность F1s- и C1s-пигов с учетом функции пропускания спектрометра [5]. Их отношение, пропорциональное концентрации фтора, монотонно убывало в течение всего времени эксперимента.

Кинетические энергии C1s- и F1s-фотоэлектронов имеют значения близкие к 1200 и 800 эВ, соответственно. Поэтому первые имеют большую, чем вторые, длину свободного пробега в веществе мишени. В результате в интегральную интенсивность спектра остовных электронов углерода вносят вклад фотоэлектроны из более толстого приповерхностного слоя, чем в случае F1s-линии. Поэтому следует предположить, что отношение площадей спектров не отражает реально-го отношения количества атомов разных химических элементов в исследуемом веществе.

Предполагая, что при малых экспозициях концентрация фтора в различных слоях образца, расположенных на разных расстояниях от поверхности, одинакова, можно определить истинную концентрацию фтора.

Обработка остовных линий электронов всех элементов проводилась следующим образом. Сначала из спектра выделялся участок, содержащий соответственно C1s- или F1s-пик. Затем из него методом Ширли [4] вычитался фон неупругих потерь, и вычислялась площадь (интегральная интенсивность) спектра S с поправкой на функцию пропускания спектрометра [5]. Затем находили отношение площадей фотоэлектронных пиков F1s/C1s и F2s/C1s.

Строим график зависимости отношений площадей пиков F1s/C1s от времени экспозиции (рис. 1). Последнее находится как среднее арифметическое между началом и концом времени сканирования каждого спектра. За начало отсчета принимаем среднее время измерения первого спектра. Методом наименьших квадратов было определено в линейном приближении уравнение, описывающее зависимость, представленную на рис. 1:

$$S_{F1s}/S_{C1s} = -0,00219057t + 2,46851652 \quad (1)$$

где t — время облучения. Подставляя вместо t среднее время измерения обзорного спектра, содержащего линию F2s, находим величину отношения S_{F1s}/S_{C1s} в этот момент времени. Затем эту величину и вычисленное значение F2s/C1s и подставляем в уравнения системы (2):

$$\frac{n_{F1s}}{n_{C1s}} = \frac{S_{F1s}}{S_{C1s}} \cdot \frac{\Omega_{C1s}}{\Omega_{F1s}} \cdot \frac{(E_{C1s})^k}{(E_{F1s})^k}, \quad \frac{n_{F2s}}{n_{C1s}} = \frac{S_{F2s}}{S_{C1s}} \cdot \frac{\Omega_{C1s}}{\Omega_{F2s}} \cdot \frac{(E_{C1s})^k}{(E_{F2s})^k}, \quad (2)$$

где S_{F1s} , S_{C1s} , и S_{F2s} — интегральные интенсивности C1s-, F1s-, F2s-линий; Ω_{C1s} , Ω_{F1s} и Ω_{F2s} — сечения фотоионизации соответствующих атомных оболочек, которые равны 1, 4,43 и 0,21 [8], E_{C1s} , E_{F1s} , E_{F2s} — кинетические энергии электронов.

Уравнения системы упрощаются при подстановке численных значений сечений фотоионизаций для C1s, F1s, F2s и кинетических энергий фотоэлектронов:

$$\frac{n_{F1s}}{n_{C1s}} = 0,5395 \cdot (1,5)^k, \quad \frac{n_{F2s}}{n_{C1s}} = 0,94 \cdot (0,8275)^k \quad (3)$$

Левые части системы (3) приравняем и решаем полученное уравнение относительно k :

$$1,7424 = (1,8127)^k, \quad k = 0,93$$

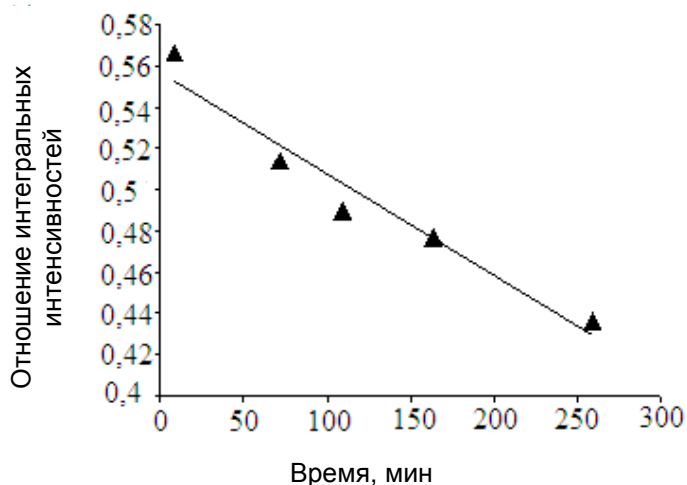


Рис. 1. Зависимость отношений интегральных интенсивностей от времени снятия спектра

Таким образом, можно предположить, что в ПВДФ, карбиноидах и иных сходных с ними по плотности и характеру атомного упорядочения объектах порядок величины k близок к единице.

Полученное значение мы использовали для определения относительной концентрации фтора в частично дегидрофторированных пленках аморфного ПВДФ. Обработка спектров проводилась следующим образом. Сначала из обзорного спектра выделялся участок, содержащий соответствующую основную линию. Затем проводилась ее обработка методом, описанным ранее. Форма F2s–линии искажена со стороны меньших энергий связи вследствие вклада 2s–электронов кислорода. Для учета этого эффекта проводилась дополнительная обработка спектров пленок ПВДФ марок Kynar. Содержание кислорода в данных образцах незначительно и составляет от 2,3 % до 3,3 %.

Из спектров данных образцов определялось отношение r площадей всей F2s–линии и ее части от максимума до высокоэнергетического минимума. Образцы частично дегидрофторированных пленок ПВДФ, в отличие от пленок ПВДФ Kynar, содержат от 15,9 % до 25,3 % кислорода. Предполагая, что отношение площадей всей линии и той ее части, которую не искажает наличие кислорода в спектрах, равно r , находим полную интегральную интенсивность F2s–спектров. После этого находили отношение площадей фотоэлектронных пиков F1s/C1s и F2s/C1s.

На рис. 2 показана зависимость концентрации фтора от времени синтеза. При сравнении значений концентрации, полученных из F1s– и F2s–линий, прослеживается общая тенденция к уменьшению концентрации фтора, при дегидрофторировании. Концентрация, определенная по F2s–линии выше, чем по F1s–линии (соответственно зависимости 1 и 2 на рис. 2). Это связано с увеличением расстояния от поверхности, т.е. атомы фтора сначала покидают приповерхностные слои, а затем слои, расположенные более глубоко, таким образом, фактическая продолжительность реакции карбонизации уменьшается для более глубоких слоев пленки. С другой стороны, из рис. 2 следует, что скорость дегидрофторирования непостоянна, причем зависимости 1 и 2, как правило, коррелируют.

Зависимость 2 была получена следующим образом. Для каждого образца определялась концентрация фтора их обзорных спектров в начальный и конечный моменты съемки спектров. Предполагая, что концентрация фтора в каждом образце уменьшается линейно, определялось ее значение в момент съемки валентной полосы.

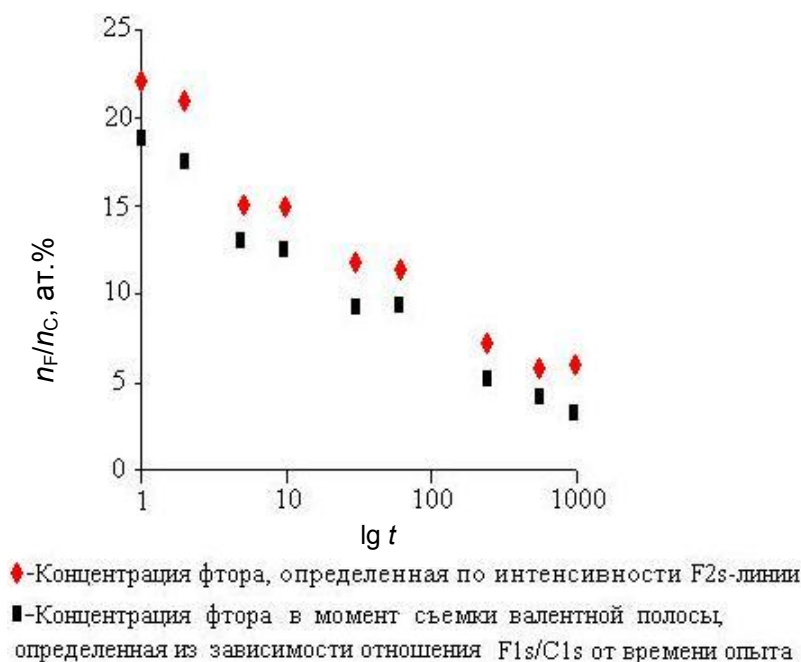


Рис. 2. Зависимость концентрации фтора от времени синтеза

Выводы

Разработана методика измерения истинной концентрации фтора на двух различных расстояниях от поверхности в карбиноидных пленках, синтезированных химическим дегидрогалогенированием ПВДФ. Выявлена линейная зависимость толщины анализируемого слоя поверхности от кинетической энергии эмитируемых электронов.

Работа выполнена при поддержке регионального гранта РФФИ № 01–02–96475.

Список литературы

1. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Гусева М.В. и др. Карбин–третья аллотропная форма углерода // Изв. АН (Россия), сер. хим., 1993. Т. 3. С. 450–463.
2. Carbyne and Carbynoid Structures Edited by R.B. Heimann, S.E. Evsyukov and L. Kavan. Dordrecht. Kluwer Academic Publishers, 1999. 394 p.
3. Химическая энциклопедия, М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 105.
4. Анализ поверхности методами оже– и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. М.: Мир, 1987.
5. Соколов О.Б., Кузнецов В.Л. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора // Челябинск. ЧПИ, 1990. 60 с.
6. Pesin L.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L. et al. In Situ Observation of the Modification of Carbon Hybridization in Poly (Vinylidene Fluoride) During XPS/XAES Measurements // Chem. Phys. Lett., 2003. V. 372. P. 825–830.
7. Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T. Effect of X-rays on Poly(vinylidene fluoride) in X-ray Photoelectron Spectroscopy // Applied Polymer Science, 1998. V. 67. P. 2125–2129.
8. Elliott I., Doyle C., Andrade F.D. Calculated Core-Level Sensitivity Factors for Quantitative XPS Using an HP5950B Spectrometer // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1983. V. 28. P. 303–316.