

---

## ОБЩАЯ И ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

---

УДК 539.184.56+546.26–162

### ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ И ОЖЕ–СПЕКТРОВ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

С.С. Чеботарев (1), Л.А. Песин (1), И.В. Грибов (2),  
Н.А. Москвина (2), В.Л. Кузнецов (2), С.Е. Евсюков (3)  
e-mail: pesin@cspu.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 23 июня 2005 г.

#### Введение

Одномерный углерод (карбин) и карбиноидные структуры имеют большие перспективы практического использования в оптике, микроэлектронике, медицине, синтезе алмазов и др. отраслях науки и техники. В настоящее время широко применяется метод химического дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров для синтеза карбиноидных материалов [1]. Однако полученные таким образом материалы не содержат химически чистого одномерного углерода, — в продуктах синтеза остаются химические примеси, а также появляется атмосферный кислород. Кроме того, из-за огромной реакционной способности углеродных цепей происходит их ковалентное связывание в процессе синтеза с образованием двух- и трехмерных углеродных структур. Нами исследовалась радиационная карбонизация поливинилиденфторида (ПВДФ) как новый метод синтеза одномерных углеродных структур.

#### 1. Образец

Эксперимент проведен с частично кристаллической пленкой ПВДФ марки Kynar (тип 720, толщина 50  $\mu\text{m}$ ), изготовленной методом экструзии, и любезно предоставленной фирмой Atofina (Франция). Эта пленка была нами выбрана по той причине, что в ней полимерные цепочки имеют большую длину и высокую степень ориентированности по сравнению с аморфным ПВДФ. В этом случае можно предположить, что в процессе карбонизации межцепочечные сшивки менее вероятны.

Образец подвергался длительному воздействию рентгеновского излучения (порядка 7000 мин) в процессе съемки рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС). Затем карбонизованная пленка ПВДФ подвергалась дозированной бомбардировке ионами  $\text{Ar}^+$ .

#### 2. Методика эксперимента

РФЭС получены с помощью магнитного фотоэлектронного спектрометра ЭС ИФМ–4 [2]. При измерении РФЭС прибор был настроен на энергию пропускания 320 эВ. Остаточное давление газов в вакуумной камере не превышало  $10^{-9}$  мм. рт. ст. Для возбуждения фотоэффекта

использовалось немонахроматическое излучение алюминиевого анода, отфильтрованное алюминиевой фольгой. Наибольшую интенсивность в этом излучении имеют характеристические фотоны  $Al K_{\alpha 1,2}$  (1486,6 эВ).

Измерения электронной эмиссии включали регистрацию следующих линий и полос: обзорных спектров в интервале энергий связи 0—1270 эВ; спектров остовных фотоэлектронов углерода (270—330 эВ), состоящих из собственно  $C1s$ -пика и широкого сателлита энергетических потерь; оже-спектров углерода (1170—1270 эВ); спектров валентных электронов в интервале 0—45 эВ; спектров остовных электронов фтора;

В качестве держателя образца применялась специальная конструкция из меди в виде коробочки. Обращенная к образцу поверхность с окном для выхода анализируемых электронов подвергается такому же облучению, как и образец. Экспериментально подтвердилось, что такое устройство значительно снижает как величину зарядки образца, так и ее неоднородность.

При бомбардировке образца ионами аргона использовался расфокусированный пучок ионов с энергией  $\sim 1$  кэВ (при токе  $\sim 0,5$  мкА). Четыре последовательные дозы облучения составляли: 0,2; 1,1; 3,9;  $9,6 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

### 3. Методика обработки спектров

Для анализа изменений формы спектров валентных электронов углерода необходимо было вычесть вклад  $2p$ - и  $2s$ -состояний фтора. С этой целью мы нашли разность РФЭС валентных полос поливинилиденфторида марки Кунаг и полиэтилена. Предварительно спектры были выровнены по энергетическому положению линии  $C1s$ - (для учета электростатической зарядки образцов) и нормированы на площадь спектра остовных фотоэлектронов в интервале  $E_c$  — 13 эВ,  $E_c + 27$  эВ (где  $E_c$  — энергетическое положение максимума  $C1s$ - линии) (рис. 1) [3]. На рис. 2 представлены спектры валентной полосы исходного ПВДФ (кривая а) и разностный спектр (кривая б).

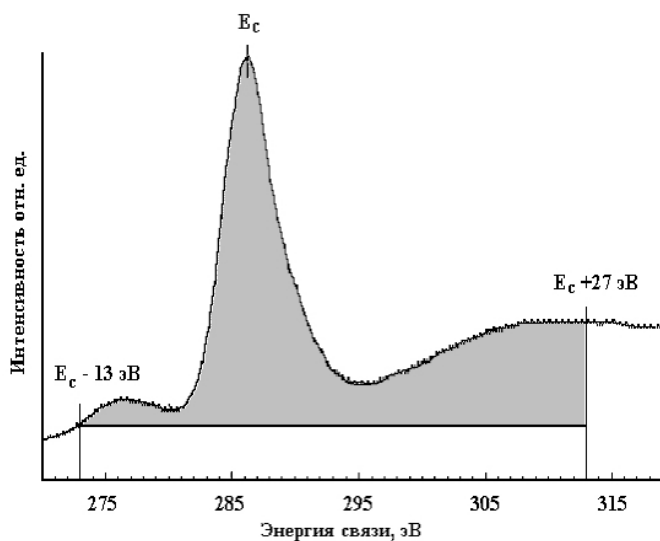


Рис. 1. Схема определения площади спектра остовных электронов углерода

Полиэтилен мы выбирали, руководствуясь следующими соображениями: его атомная структура (геометрия полимерных цепочек, ряд физических свойств) аналогична ПВДФ, тип гибридизации атомов углерода полностью идентичен в обоих полимерах. Косвенные доказательства целесообразности нашего выбора получены из анализа формы разностного спектра и ее сравнения со спектрами  $C1s$ - и  $F1s$ -электронов. После вычитания на разностном спектре (рис. 2, кривая б) четко выделяются следующие особенности: главный пик на 33 эВ соответствует энергии  $2s$ - электронов фтора; отстоящий от него на 10,5 эВ пик (по интенсивности составляет  $\approx 10$  % от максимума) мы приписываем сателлиту  $K_{\alpha 3,4}$ ; особенность вблизи 10 эВ соответствует энергии  $F2p$ - электронов. Исходя из вышесказанного, полученный спектр, как мы считаем, в первом приближении представляет собой вклад фтора в валентную полосу ПВДФ.

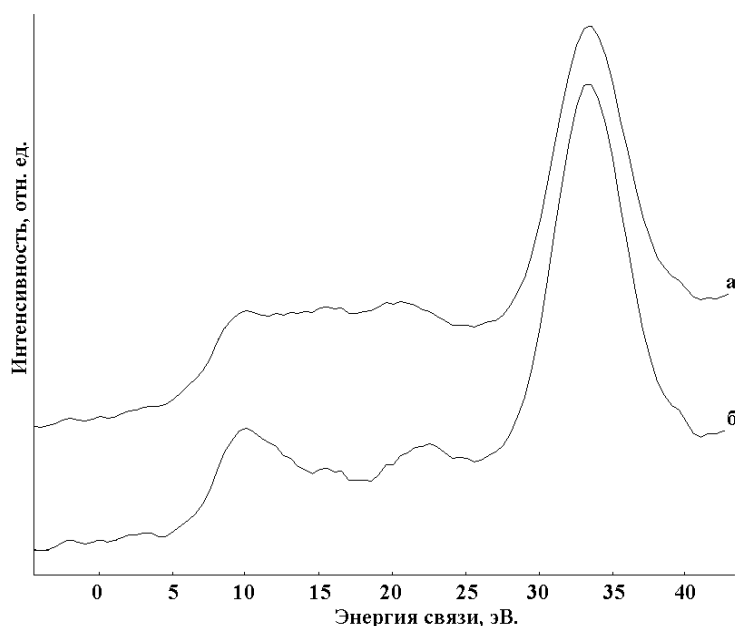


Рис. 2. Валентная полоса ПВДФ (а). Разностный спектр валентных электронов ПВДФ и полиэтилена (вклад электронов фтора в валентную полосу ПВДФ) (б)

Таким образом, мы получили возможность определять истинный профиль спектра валентных электронов углерода в ПВДФ (рис. 3, кривая а), изменения которого под воздействием рентгеновского излучения, а также ионной бомбардировки будут обсуждены ниже.

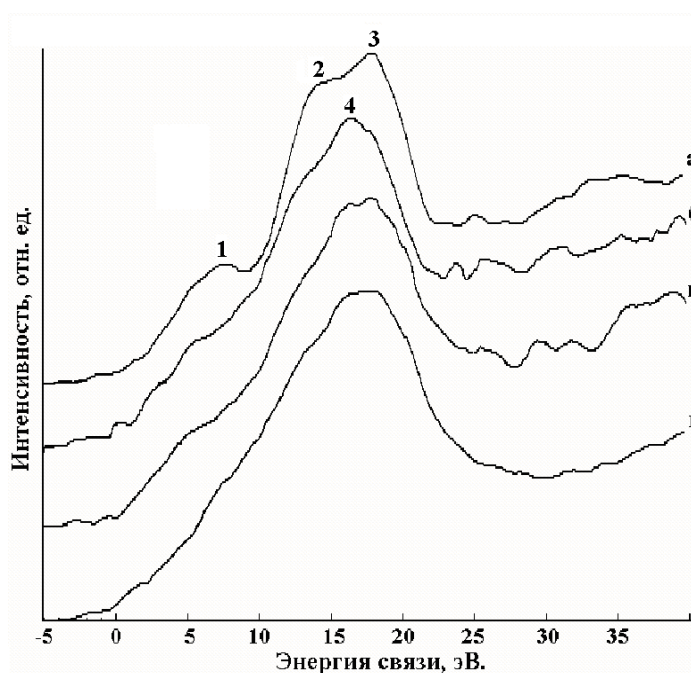


Рис. 3. Модификация спектров валентных электронов углерода исследуемого образца, полученных вычитанием вклада фтора из необработанных спектров.

Время экспозиции рентгеновским излучением ~300 мин (а) и ~7000 мин (б). После максимальной дозы ионной бомбардировки (в). Спектр валентной полосы графита (г)

Оже-спектры подвергались процедурам сглаживания, дифференцирования и выравнивания [4]. Для выявления модификации сателлитной структуры C1s-спектров при карбонизации мы вычитали из них C1s-линию полиэтилена, которая содержит в себе функцию аппаратного уширения РФЭС.

#### 4. Результаты

За время экспозиции концентрация фтора в образце монотонно уменьшалась (рис. 4). На рис. 3 представлены спектры валентных электронов углерода исходного (кривая а), максимально экспонированного ( $\sim 7000$  мин) под рентгеном (б) и подвергнутого ионной бомбардировке до максимальной ( $9,6 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) дозы (в) образца, а также спектр валентной полосы свежесколотой поверхности сильно ориентированного пиролитического графита (СОПГ, кривая г). Воздействие рентгеновского излучения проявляется в уменьшении интенсивности особенностей 1—3, характерных для полиэтилена [5] и, по-видимому, для исходного ПВДФ и формировании максимума 4 ( $\sim 16$  эВ) при приблизительно сохранении общей ширины спектра.

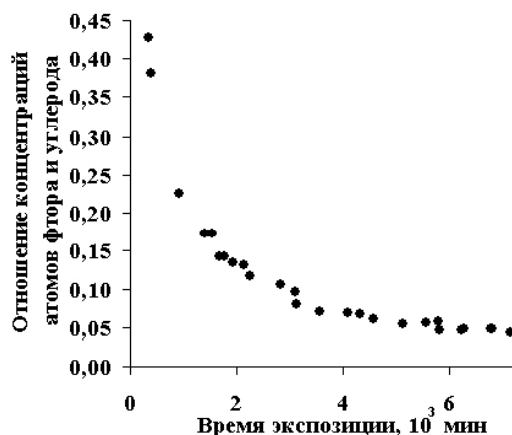


Рис. 4. Изменение относительной концентрации фтора в зависимости от времени экспозиции рентгеновским излучением.

В процессе карбонизации также происходят изменения в форме спектра остовных электронов углерода [3]. При малых экспозициях очевидна дублетная структура C1s-линии. В дальнейшем происходит почти полное исчезновение второго пика, который обусловлен наличием атомов углерода, связанных с двумя атомами фтора. Однако после вычитания C1s-линии полиэтилена из остовных спектров постепенно карбонизирующегося образца, нам удалось обнаружить в спутном спектре исчезающий пик (рис. 5, 3—8 эВ), который связан с наличием уменьшающегося числа CF<sub>2</sub>-групп. Перед вычитанием проводилась перенормировка энергии связи: энергетическое положение главного максимума остовных спектров принималось равным нулю.

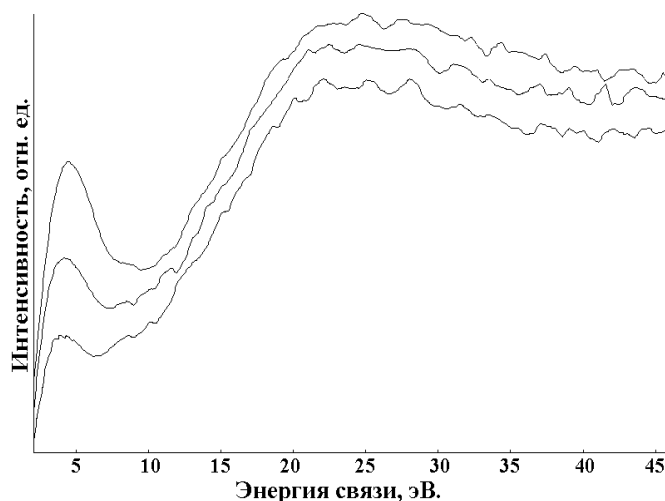


Рис. 5. Модификация спутного спектра остовных электронов углерода в процессе радиационной карбонизации после вычитания C1s-линии полиэтилена.

Последовательность кривых а—в соответствует экспозиции образца рентгеновским излучением 1600, 3300, 7000 мин

После ионной бомбардировки образца в спектрах валентной полосы происходит небольшое смещение главного максимума в сторону больших энергий связи (рис. 3, кривая в), и уширение спектра, что приближает его форму к характерной для графита (рис. 3, кривая г). Тем не менее, наплыв в интервале 0—10 эВ сохраняется даже при максимальной дозе ионного воздействия. Также очевидна модификация формы оже-спектров в сторону приближения к таковой графита, проявляющаяся как в увеличении ширины главного пика на половине его высоты (рис. 6) так и в смещении максимума первой производной в сторону меньших энергий связи (рис. 7). На спектрах остовных электронов при вычитании C1s-линии полиэтилена после обработки ионами возникает особенность при 7 эВ, характерная для углерода в  $sp^2$ -гибридной фазе (рис. 8), увеличение дозы вызывает рост ее интенсивности. Кроме того, с увеличением дозы ионной бомбардировки широкий сателлитный пик энергетических потерь сдвигается в сторону больших энергий связи. Эти факты, по-видимому, свидетельствуют о формировании межцепочечных шивков, что приводит к переходу углеродных атомов из  $sp$ - в  $sp^2$ -гибридное состояние.

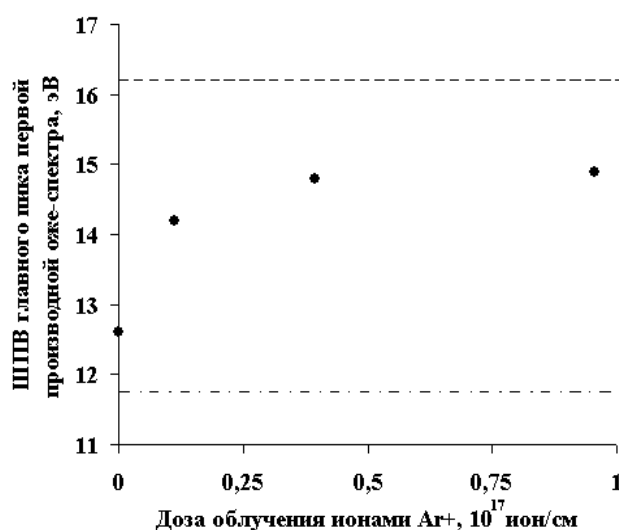


Рис. 6. Зависимость ширины главного пика первой производной оже-спектра на половине его высоты от дозы ионной бомбардировки. Штриховой линией показана величина этого же параметра для СОПГ:

штрихпунктирной линией — для исходного ПВДФ

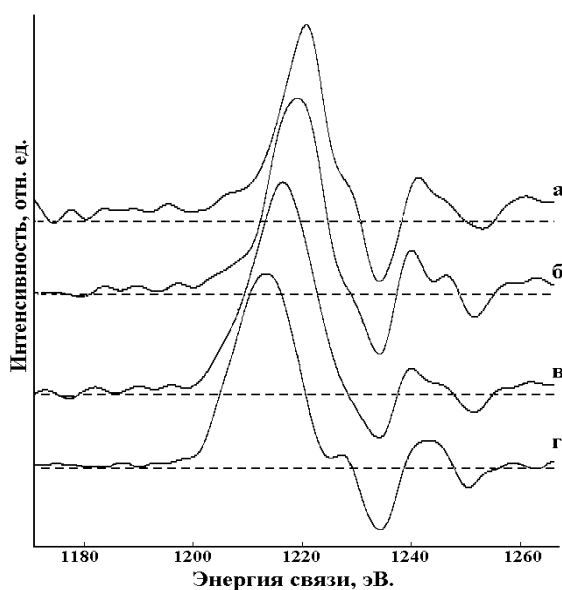


Рис. 7. Модификация первой производной оже-спектров углерода.

Время экспозиции под рентгеном ~100 мин (а). Время экспозиции ~7000 мин (б). После максимальной дозы ионной бомбардировки (в). Первая производная оже-спектра свежесколотой поверхности СОПГ (г).

Процедура выравнивания спектров аналогична описанной в [4]

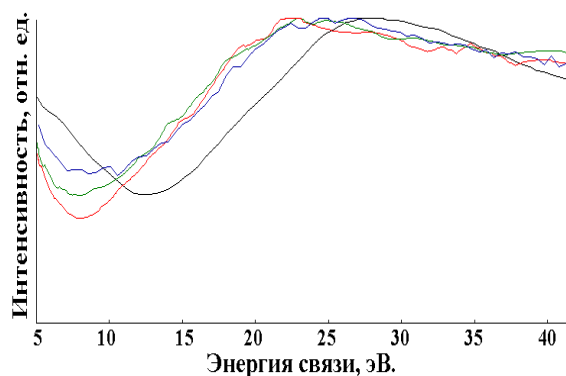


Рис. 8. Модификация спутникового спектра  $C1s$ - электронов в процессе ионной бомбардировки карбонизованного образца, после перенормировки шкалы энергии связи (показана спутниковая часть):

кривая красного цвета — максимальная экспозиция рентгеном ( $\sim 7000$  мин),  
 зеленого — доза ионной бомбардировки  $\approx 2 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, синего —  $9,6 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>,  
 черного цвета — кривая для свежесколотой поверхности СОПГ

## Заключение

1. Впервые проведены измерения фотоэлектронных и оже-спектров в процессе долговременной ( $\sim 7000$  мин) деградации поверхности частично кристаллического ПВДФ под действием мягкого рентгеновского излучения ( $h\nu = 1486,6$  эВ).

2. При глубокой радиационной карбонизации на поверхности образца образуется карбиноидный (цепочечный) углерод, причем число межцепочечных сшивок незначительно. В результате форма спектров валентных электронов углерода карбонизованного образца существенно отличается от спектров графита и ПВДФ.

3. Ионная бомбардировка карбонизованного образца разрушает одномерную структуру за счет образования межцепочечных сшивок. При этом атомы углерода переходят в  $sp^2$ -гибридное состояние, в результате чего фотоэлектронные и оже-спектры приобретают особенности, характерные для графита.

Работа выполнена при поддержке региональных грантов РФФИ — Урал 01-02-96475 и 04-02-96052.

## Список литературы

1. Carbyne and Carbynoid Structures, Edited by R. B. Heimann, S. E. Evsyukov and L. Kavan. Dordrecht. Kluwer Academic Publishers, 1999. 445 p.
2. Соколов О.Б., Кузнецов В.Л. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора // Челябинск. ЧПИ, 1990. 60 с.
3. Pesin L.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L., Evsyukov S.E., Moskvina N.A., Margamov I.G. In situ observation of the modification of carbon hybridization in poly(vinylidene fluoride) during XPS/XAES measurements // Chem. Phys. Lett., 2003. № 372 (5—6). P. 825—830.
4. Speranza G., Galliari L., Laidani N., Anderle M. Semi-quantitative description of C hybridization via  $s$ - and  $p$ -partial density of states probing: An electron spectroscopy study // Diamond & Related Materials, 2000. № 9 (11). P. 1856—1861.
5. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.