

# ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ПРОДУКТОВ РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

А.В. Вязовцев, Н.С. Кравец, С.С. Чеботарев, И.И. Беспаль, А.М. Кувшинов, С.Е. Евсюков, И.В. Грибов, Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов, Л.А. Песин

**Рассматриваются параметры формы спектров электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида (ПВДФ), синтезированных воздействием  $AlK_{\alpha}$  фотонов и ионов аргона. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии способа карбонизирующего воздействия на характер упорядочения атомов углерода в модифицированном наноразмерном слое поверхности полимера.**

*Ключевые слова:* РФЭС, ПВДФ, ДГФ, оже-спектроскопия.

## Введение

Для многих полимеров наблюдается явление радиационной деградации при воздействии излучений и потоков частиц различной природы. Исследования данного явления для поливинилиденфторида проведены в работах [1-3]. В [2, 3] показано, что при радиационной деградации ПВДФ происходит его карбонизация вследствие дегидрофторирования. Равные количества водорода и фтора в исходном ПВДФ выделяют этот материал среди прочих фторсодержащих полимеров и дают надежду успешного синтеза цепочечных углеродных структур в полииновой и/или кумуленовой формах вследствие возможности более глубокой карбонизации этого материала. Углеродные вещества, содержащие такие одномерные структуры, получили название карбиноидов [4]. Карбиноиды могут найти применение в твердотельной и эмиссионной электронике, оптоэлектронике, химии, физике. Возможен синтез и других аллотропных форм углерода, в том числе и наноструктурных. Многообразие форм углерода и сложность модельного описания процесса карбонизации не позволяют в настоящее время прогнозировать результаты радиационной деградации ПВДФ и ставят задачу поиска методов идентификации электронной и атомной структуры модифицированного слоя поверхности. В [5-6] показана индивидуальность спектров электронной эмиссии углерода образцов, отличающихся типом атомного упорядочения, поэтому особенности формы  $C\ KVV$  и  $Cl_s$  спектров продуктов радиационной карбонизации ПВДФ могут оказаться полезны для решения этой задачи.

## Образцы и условия эксперимента

Радиационной карбонизации подвергались пленки ПВДФ марки Купаг (тип 720, толщина 50 мкм), произведенные фирмой Atofina (Франция) методом выдувной экструзии. Пленка содержит около 50 % кристаллической фазы, погруженной в аморфную. Свойства последней подобны таковым переохлажденной жидкости. Доминирующий тип конформации цепей и той и другой фазы - альфа [7]. Кристаллическая часть материала состоит из пластинчатых кристаллов толщиной порядка  $10^{-6}$  см и длиной  $10^{-5}$  см. Образцы помещались в сверхвысоковакуумную камеру спектрометра ЭС ИФМ-4 [8], где подвергались карбонизирующим воздействиям. Съёмка фотоэлектронных и оже-спектров проводилась в широких диапазонах энергии связи: 0-45, 270-330, 670-730 и 1170-1270 эВ, включающих соответственно  $F2s$ ,  $Cl_s$ ,  $F1s$  линии и  $C\ KVV$  полосу вместе с сопутствующими сателлитными структурами. Интервал, содержащий  $Cl_s$  линию (270-330 эВ), сканировался до и после регистрации любого другого спектра и использовался для контроля постоянства мощности рентгеновского источника, мониторинга электростатической зарядки образца и измерения атомной концентрации фтора относительно углерода ( $F/C$ ) из отношений интенсивности спектральных линий  $F1s/Cl_s$  и  $F2s/Cl_s$  [3]. Давление остаточных газов в камере спектрометра не превышало  $10^{-9}$  мм рт. ст. Плёнки, подвергаемые дегидрофторированию, представляли собой прямоугольные образцы размером 10x8 мм, при этом через энергоанализатор спектрометра проходят электроны, эмитированные из области 8x2 мм. Были проведены три серии экспериментов. В первой серии образцы подвергались воздействию излучения рентгенов-

ской трубки с алюминиевым анодом, отфильтрованного алюминиевой фольгой. В этом излучении доминирует  $Al K_{\alpha 1,2}$ -линия, энергия фотонов 1486,6 эВ. Условия экспериментов в двух других сериях были одинаковыми: плёнки подвергались бомбардировке расфокусированным пучком ионов аргона  $Ar^+$  с энергией 600 эВ, максимальная доза достигала  $4,5 \cdot 10^{15}$  ион/см.

Обработка спектров

*Измерение содержания фтора.* Относительная атомная концентрация фтора к углероду F/C находилась из отношения площадей линий F1s, F2s и C1s с учётом сечения фотоионизации, функции пропускания спектрометра и длины свободного пробега электронов. Как и в работах [3, 9], оказалось, что отношения F1s/C1s и F2s/C1s дают близкие друг к другу значения F/C только в самом начале каждой серии измерений, т.е. для «свежей» поверхности. По мере увеличения экспозиции и дозы соответствующие величины F/C все более различаются, демонстрируя возникновение и увеличение градиента концентрации фтора по глубине, достижимой для анализа методом РФЭС [10]. В настоящей работе будут использованы лишь те значения F/C, которые измерялись из отношения F1s/C1s и характеризуют вследствие меньшей глубины выхода F1s фотоэлектронов более тонкий приповерхностный слой, в наибольшей степени модифицированный радиационным воздействием. Измерения показали, что оба способа воздействия ( $Al K_{\alpha}$  фотоны и ионы  $Ar^+$ ) вызывают дефторирование поверхности исследуемых пленок, однако скорость дефторирования во втором случае существенно выше.

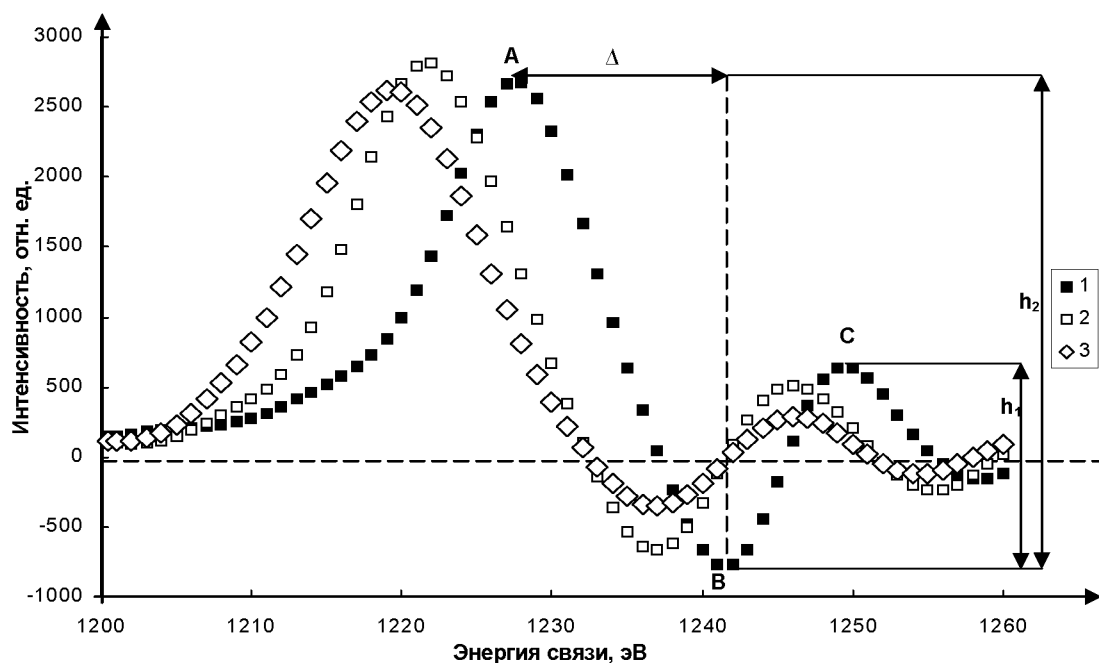


Рис. 1. Производные оже-спектров ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации:  $h_1$  и  $h_2$  – соответственно интенсивности особенностей С и А относительно минимума В;  $\Delta$  – критерий Галуски (разность энергетических положений минимума В и максимума А) [10]. (■) – исходный ПВДФ; (□) – ПВДФ, подвергнутый рентгеновской карбонизации при максимальной экспозиции; (◇) – ПВДФ, подвергнутый карбонизации ионами при максимальной дозе

Параметризация C KVV спектров

Чтобы избежать артефактов недостаточного статистического усреднения данных, все C KVV спектры подвергались сильному сглаживанию (100 итераций с фильтрующим интервалом, равным 4 эВ). На рис. 1 представлены первые производные сглаженных C KVV спектров исходного ПВДФ (серия точек ■) и продуктов его глубокого дегидрофторирования фотонами и ионами (серии точек (□) и (◇) соответственно). Все кривые содержат три доминирующих особенности А, В и С, энергетические положения и относительные интенсивности которых заметно отличаются в спектрах различных образцов. В данной работе мы использовали два параметра формы первых производных C KVV спектров. Первый из них (критерий Галуски) ранее был введен в [5] и равен энергетическому интервалу между положениями экстремумов особенностей А и В. Второй параметр - отношение максимальных интенсивностей особенностей С и А ( $h_1$  и  $h_2$ , рис. 1) - вводится

в настоящей работе впервые. Как будет показано ниже, оба параметра существенно изменяются в процессе радиационной карбонизации, демонстрируя свою чувствительность к модификации электронной структуры.

### Результаты и обсуждение

Поскольку скорости карбонизации при воздействии на пленку ПВДФ  $Al K_{\alpha}$  фотонов и ионов  $Ag^+$  оказались различны, временной параметр перестает быть универсальным для представления и интерпретации данных. В этом случае на первый план выступает концентрация остаточного фтора как характеристика неполноты карбонизации. Сходные и отличительные особенности спектров электронной эмиссии любых двух пленок ПВДФ, дефторированных либо  $Al K_{\alpha}$  фотонами, либо ионами до одной и той же степени, как раз и будут отражать сходство и отличие электронной структуры двух слоев поверхностей, модифицированных разными способами, но имеющими одинаковую толщину и химический состав. Препятствием для выявления зависимости параметров формы  $C KVV$  полос и  $C1s$  линий от концентрации фтора могло бы оказаться то, что измерения  $F1s$ ,  $C1s$  и  $C KVV$  спектров не могут производиться одновременно. В процессе дефторирования содержание фтора монотонно уменьшается и различно при сканировании этих линий и полосы, препятствуя прямому сравнению. Но именно монотонный характер процесса дает возможность вычисления концентрации фтора в любой момент времени эксперимента. Для измерения отношения  $F1s/C1s$ , а затем и относительной концентрации фтора мы использовали среднюю интегральную интенсивность  $C1s$  линий, полученных непосредственно до и после записи каждого  $F1s$  спектра. Полученная зависимость относительной атомной концентрации фтора к углероду  $F/C$  от продолжительности экспозиции  $Al K_{\alpha}$  фотонами (рис. 2) интерполировалась полиномиальным уравнением шестой степени, которое очень хорошо описывало экспериментальные данные. Это уравнение позволило вычислять значения средней концентрации фтора, которые характеризовали карбонизацию поверхностного слоя пленки во время сканирования каждого  $C KVV$  спектра и каждой  $C1s$  линии.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости параметров первой производной  $C KVV$  спектров исходного ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации от вычисленной таким способом концентрации остаточного фтора, соответствующей промежуткам времени сканирования  $C KVV$  спектров. Критерий Галуски (рис. 3) в целом возрастает при карбонизации, причем в случае

ионной бомбардировки - значительно сильнее. Последний факт, скорее всего, связан с формированием  $sp^2$  структур на поверхности пленок под воздействием ионов  $Ag^+$ . Анализ данных показывает, что этот параметр при рентгеновском дегидрофторировании изменяется немонотонно: при уменьшении  $F/C$  от 0,7 до 0,55 происходит заметное увеличение параметра  $\Delta$ , затем его величина уменьшается, а при  $F/C < 0,4$  вновь несколько возрастает и выходит на насыщение при малых концентрациях остаточного фтора. Разброс данных при этом, очевидно, характеризует погрешность измерения. Как видно из рис. 3, этот разброс значительно меньше первоначального роста

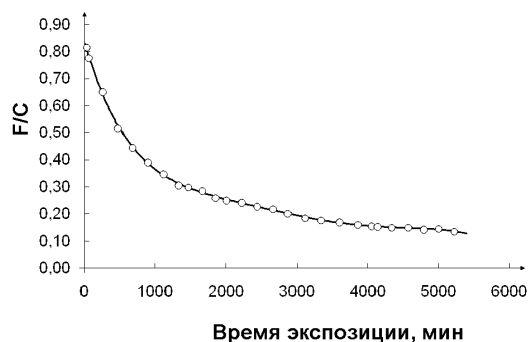


Рис. 2. Зависимость  $F/C$  от продолжительности экспозиции  $Al K_{\alpha}$  фотонами и её интерполяция полиномиальным уравнением 6-й степени: (○) эксперимент, (—) интерполяция

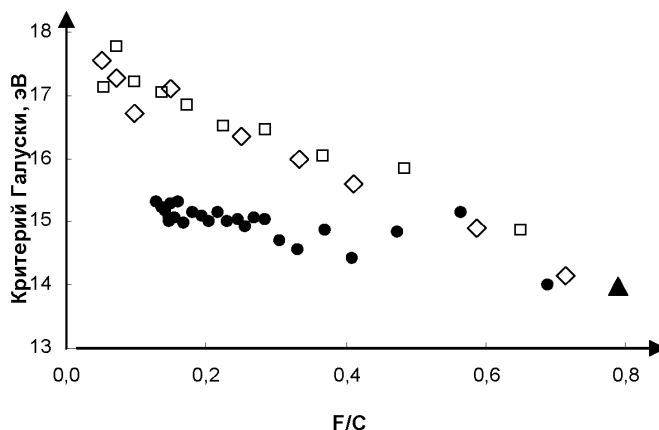


Рис. 3. Зависимости критерия Галуски при ионной и рентгеновской карбонизации от относительной атомной концентрации фтора к углероду: (▲) – исходный ПВДФ, (●) – карбонизация рентгеновским облучением; (□), (◇) – карбонизация ионами (две независимые серии экспериментов)

параметра  $\Delta$ . Это свидетельствует о том, что последний эффект не является погрешностью эксперимента, а, скорее всего, отражает формирование галогензамещенных полиеновых структур, для которых характерна  $sp^2$  гибридизация атомов углерода.

Для случая ионной бомбардировки возрастание критерия Галуски при карбонизации имеет монотонный характер без явной тенденции к насыщению при малых концентрациях остаточного фтора. Скорее всего, такой характер зависимости свидетельствует о постепенной трансформации полиеновых структур при более глубокой карбонизации в углеродный материал с доминированием графитоподобного типа атомного упорядочения. Заметим, что этот параметр для сильно ориентированного пиролитического графита (СОПГ) составляет, как показали наши измерения, 20,2 эВ, что хорошо согласуется с величиной 20 эВ, приведённой в работе [5].

Параметр  $h_1/h_2$  (рис. 4) в целом уменьшается при карбонизации. Как и в случае первого параметра, уменьшение более существенно при ионной бомбардировке. Это различие заметно превышает разброс экспериментальных данных. Следует отметить, что при рентгеновском дегидрофтормировании зависимость  $h_1/h_2$  от F/C немонотонна: при уменьшении F/C ниже 0,3 первоначальное уменьшение параметра  $h_1/h_2$  сменяется слабым ростом.

**Особенности остовных спектров углерода при различных воздействиях**

На рис. 5 представлены C1s спектры производных ПВДФ, карбонизованных бомбардировкой ионами  $Ag^+$  до максимальной дозы, и воздействием мягкого рентгеновского излучения до максимальной экспозиции.

Видны существенные отличия интенсивности спутанных структур вблизи C1s линии, что придает форме спектров, в целом, легко наблюдаемые особенности.

На разностном спектре этих образцов (рис. 6) видно, что C1s спектр образца, подвергнувшегося бомбардировке ионами, приобрел черты, характерные для атомов углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Для сравнения на рис. 6 приведен разностный спектр C1s линий СОПГ и полиэтилена, ярко демонстрирующий обсуждаемые особенности, - это наличие так называемого «л-

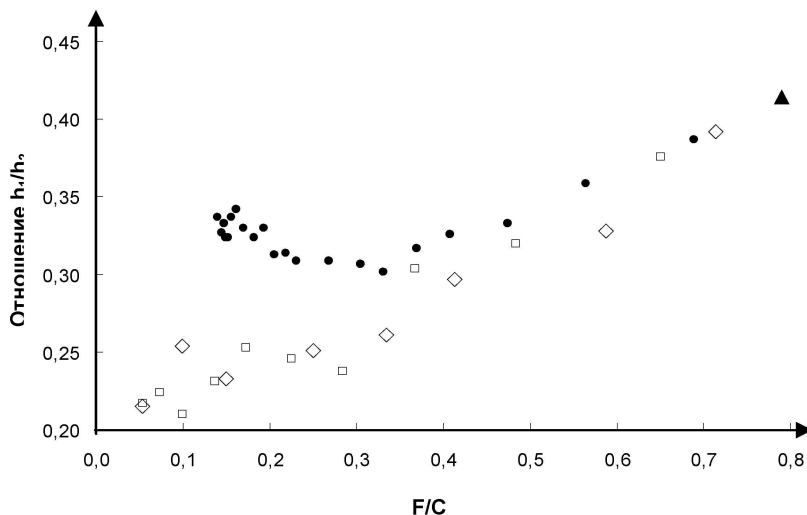


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей  $h_1/h_2$  особенностей С и А производных оже-спектров от относительной атомной концентрации фтора к углероду: (▲) – исходный ПВДФ, ● – карбонизация рентгеновским облучением; (□), (◇) – карбонизация ионами (две независимые серии экспериментов)

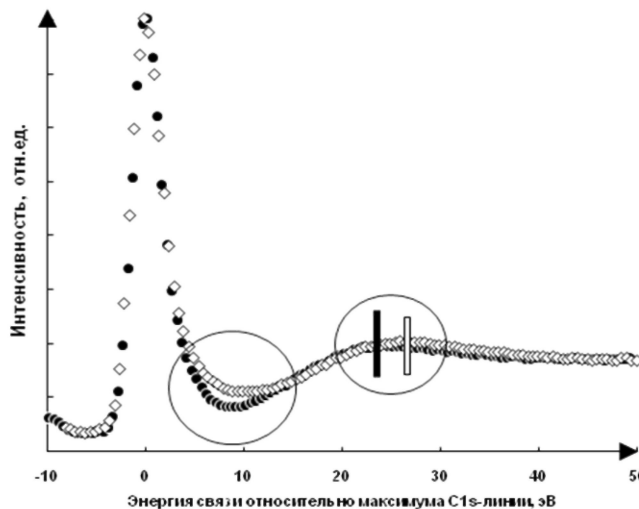


Рис. 5. C1s спектры пленок ПВДФ, наиболее сильно карбонизованных бомбардировкой ионами  $Ag^+$  (◇) и воздействием мягкого рентгеновского излучения (●). За начало шкалы энергий связи выбрано положение максимума главного пика C1s линии. Окружностями выделены обсуждаемые особенности. Вертикальными штрихами показаны положения максимумов широкого спутника C1s линий

плазмона», максимум интенсивности которого отстоит приблизительно на 6-7 эВ от максимума C 1s пика [11], а также сдвиг широкого  $\pi+\sigma$  плазмона в сторону больших энергий связи.

Эти различия формы спектров позволяют судить о существенном различии характера атомного упорядочения вещества, образовавшегося на поверхности пленки ПВДФ при радиационной карбонизации мягким рентгеновским излучением и бомбардировкой ионами  $Ag^+$ . Количественная оценка таких вариаций формы C1s спектров позволила бы частично решить проблему идентификации и мониторинга углеродных наноструктур модифицированного слоя поверхности ПВДФ. С этой целью был разработан алгоритм обработки спектров, который позволил обнаружить, что энергетическая разность между положением максимума главного пика C1s спектра и ее центром тяжести (параметр асимметрии) монотонно уменьшается с уменьшением содержания фтора для всех серий измерений (рис. 7).

Как видно из рис. 7, при дефторировании образцов до относительной атомной концентрации фтора 0,3-0,4 параметр асимметрии линейно зависит от F/C одинаковым образом для всех серий измерений независимо от характера радиационного воздействия. Это связано с уменьшением количества  $CF_2$  и CF групп в полимере при дегидрофторировании. При дальнейшем увеличении степени карбонизации эта зависимость для пленок, подвергавшихся ионной бомбардировке, значительно отличается от зависимости для образца, карбонизация которого проводилась под воздействием мягкого рентгеновского излучения. Данный факт может быть связан с тем, что в случае воздействия ионов усиливается асимметрия формы C1s линии вследствие появления особенности, которая связана с увеличением интенсивности спектра в интервале энергий, отстоящем на 3-15 эВ от главного пика в сторону больших энергий связи с максимум при 7 эВ (см. рис. 5 и 6). Возникновение данной особенности является характерным для атомов углерода в состоянии  $sp$ -гибридизации и связано с изменением структуры межзонных переходов при уменьшении ширины запрещенной зоны и модификации комбинированной плотности состояний. При этом возникает возможность электронного перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$ , что свойственно  $sp$ -гибридным углеродным структурам.

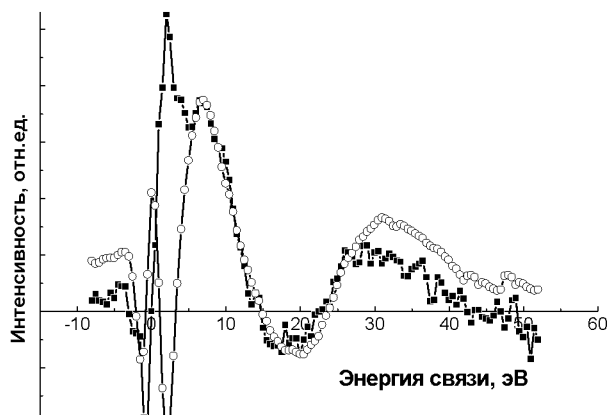


Рис. 6. Разностный спектр остовных электронов ПВДФ, карбонизованного бомбардировкой ионами  $Ag^+$  и подвергнутого воздействию мягкого рентгеновского излучения (■). Разностный спектр C1s спектров СОПГ и полиэтилена (○). За начало шкалы энергий связи выбрано положение максимума C1s линии. Пик и плечо в первом спектре при 2 и 4 эВ соответствуют вкладу C1s фотоэлектронов CF и  $CF_2$  групп. Резкие особенности второго спектра вблизи нуля энергии связи обусловлены несколько большей шириной C1s пика полиэтилена

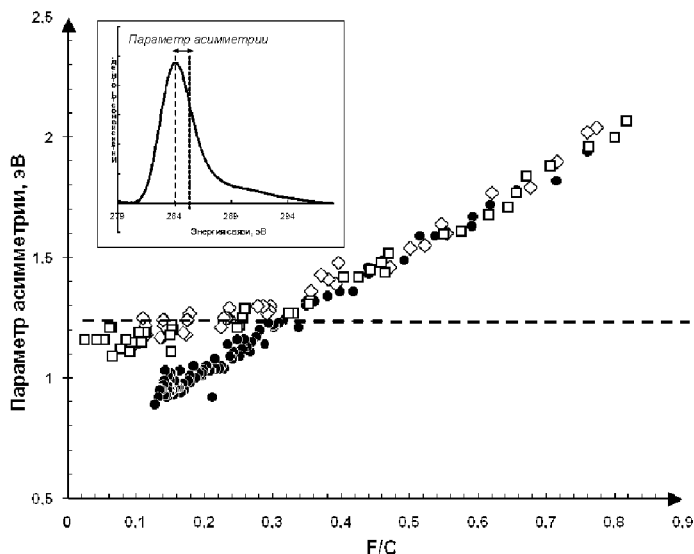


Рис. 7. Зависимость параметра асимметрии C1s линии ПВДФ от содержания фтора при карбонизации рентгеновским облучением (●) и – карбонизации ионами (□, ◇) (две независимые серии экспериментов). Штриховой линией показано значение этого параметра для СОПГ. На вставке показана схема определения параметра асимметрии

**Выводы**

Полученные результаты демонстрируют, что форма спектров электронной эмиссии карбонизованного слоя пленки существенно различна для случаев облучения  $Al K_{\alpha}$  фотонами и ионами  $Ar^{+}$ . Поскольку в данной работе параметр  $h/h_2$  введен впервые, интерпретация его вариаций при карбонизации ПВДФ в настоящее время не может быть однозначно соотнесена с изменениями конкретных особенностей зонной структуры полимера, хотя сам факт различного характера модификации его электронного строения очевиден. В приповерхностных нанослоях пленок, карбонизованных ионами, преобладают углеродные структуры с *sp*-гибридизацией валентных электронов. При облучении фотонами мягкого рентгеновского излучения доминирующий тип гибридации в карбонизованном слое отличается от *sp*.

**Благодарности**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Челябинской области (проекты 07-02-96008р\_урал\_а, 016.02.06-08.АХ, 005.02.06-08.АХ и 003.02.04-08.БХ).

## Литература

1. Duca, M.D. Effect of X-rays on poly(vinylidene fluoride) in X-ray photoelectron spectroscopy. / M.D. Duca, T.L. Plosceanu, T. Pop // J. Appl. Polym. Sci. - 1998. - V. 67, № 13. - P. 2125-2129.
2. Morikawa, E. Photoemission study of direct photomicro machining in poly(vinylidene fluoride). / E. Morikawa, J. Choi, N.M. Manohara *et al.* // J. Appl. Phys. - 2000. - V. 87, № 8. - P. 4010-4016.
3. Chebotaryov, S.S. Modification of X-ray excited photoelectron and C KVV Auger spectra during radiative carbonization of poly(vinylidene fluoride) / S.S. Chebotaryov, A.A. Volegov, L.A. Pesin *et al.* // Physica E: Low dimensional systems and nanostructures. - 2007. - V. 36, № 2- P. 184-189.
4. Хайманн, Р.Б. Аллотропия углерода / Р.Б. Хайманн, С.Е. Евсюков // Природа. - 2003. - № 8. - С. 66-72.
5. Galuska, A.A. Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon / A.A. Galuska, H.H. Madden, R.E. Allred // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. - 1988. - № 12. - P. 293-303.
6. Вяткин, Г.П. Определение характера гибридации валентных состояний углерода спектроскопическими методами / Г.П. Вяткин, Е.М. Байтингер, Л.А. Песин. - Челябинск: ЧГТУ, 1996.
7. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // Успехи химии. - 1996. - № 5(10). - С. 936-987.
8. Соколов, О.Б. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора / О.Б. Соколов, В.Л. Кузнецов. - Челябинск: ЧПИ, 1990. - 60 с.
9. Chebotaryov, S.S. Radiative defluorination of poly (vinylidene fluoride) under soft X-ray radiation / S.S. Chebotaryov, E.M. Baitinger, A.A. Volegov *et al.* // Rad. Phys. and Chem. - 2006. - V. 75 - P. 2024-2028.
10. Распределение концентрации фтора по глубине при радиационной карбонизации ПВДФ / И.В. Воинкова, Л.А. Песин, А.А. Волегов и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2007. - Т. 8. - С. 1-5.
11. Kudryavtsev, Y.P. Electronic structure of carbyne studied by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray emission spectroscopy / Y.P. Kudryavtsev, E.M. Baitinger, F.F. Kugeev *et al.* // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. - 1990. - V. 50. - P. 295-307.

*Поступила в редакцию 19 января 2009 г.*

**FEATURES OF ELECTRON EMISSION SPECTRA OF PRODUCTS OF RADIATION CARBONIFICATION OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE**

The article considers the parameters of forms of electron emission spectra of products of radiation carbonification of poly vinylidene fluoride (PVDF) synthesized by action of photon  $AlK_{\alpha}$  and argon ions. The obtained data are indicative of the significant influence of the carbonification method upon character of carbon atoms ordering in the modified nanodimensional layer of the polymer surface.

*Keywords: XPS, PVDF, DHF, Auger spectroscopy.*

**Vyazovtsev Andrey Viktorovich** - student of South Ural State University.

**Вязовцев Андрей Викторович** - студент, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: [rv9whk@mail.ru](mailto:rv9whk@mail.ru)

**Kravets Natalia Sergeevna** - student of South Ural State University.

**Кравец Наталья Сергеевна** - студентка, Южно-Уральский государственный университет.

**Chebotarev Sergey Sergeevich** - Candidate of Science (Physics and Mathematics), senior teacher, General and Theoretical Physics department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Чеботарев Сергей Сергеевич** - кандидат физико-математических наук, старший преподаватель, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: [sergius2ch@yandex.ru](mailto:sergius2ch@yandex.ru)

**Bespal Irina Ivanovna** - senior teacher, General and Theoretical Physics department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Беспаль Ирина Ивановна** - старший преподаватель, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

**Kuvshinov Alexey Mikhailovich** - post-graduate student, General and Theoretical Physics department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Кувшинов Алексей Михайлович** - аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: [leshak84@rambler.ru](mailto:leshak84@rambler.ru)

**Evsyukov Sergey Evgenievich** - Candidate of Science (Chemistry), Synthesis Laboratory, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Евсюков Сергей Евгеньевич** - кандидат химических наук, лаборатория синтеза, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Gribov Igor Vasilievich** - Candidate of Science (Physics and Mathematics), senior staff scientist, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

**Грибов Игорь Васильевич** - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

e-mail: [gri@imp.uran.ru](mailto:gri@imp.uran.ru)

**Moskvina Natalia Anatolievna** - Candidate of Science (Physics and Mathematics), scientific associate, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

**Москвина Наталья Анатольевна** - кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

**Kuznetsov Vadim Lvovich** - Doctor of Engineering Science, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

**Кузнецов Вадим Львович** - доктор технических наук, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

**Pesin Leonid Abramovich** - Doctor of Physics and Mathematics, Professor, General and Theoretical Physics department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Песин Леонид Абрамович** - доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: [pesin@cspu.ru](mailto:pesin@cspu.ru)