

УДК 539.2.6:539.1.04

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ПРОДУКТОВ РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2010 г. Л. А. Песин^{1,5}, С. С. Чеботарев¹, А. М. Кувшинов^{1,5}, И. И. Беспаль¹, И. В. Грибов², Н. А. Москвина², В. Л. Кузнецов³, С. Е. Евсюков⁴, А. В. Вязовцев⁵, Н. С. Кравец⁵

¹Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany

⁵Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 10.08.2009 г.

Исследована модификация РФЭС и СКVV-спектров частично кристаллического поливинилиденфторида (ПВДФ) в течение долговременной деградации его поверхности в результате воздействия AlK_{α} -излучения, сопровождаемого потоком вторичных электронов различной энергии, и бомбардировки расфокусированным пучком ионов Ar^{+} с энергией 600 эВ. В обоих случаях поверхность образца обогащается углеродом вследствие дефторирования. Форма электронных спектров карбонизованного слоя зависит от того, фотоны или ионы используются для дефторирования. В случае воздействия ионов Ar^{+} очевидны признаки доминирования sp^2 -гибридного состояния атомов углерода, проявляющиеся в специфических особенностях формы СКVV-полосы и Cls-спектра. Неоднородность распределения остаточного фтора по глубине приповерхностного слоя ПВДФ оказалась одинаковой при карбонизации фотонами и ионами, что представляется наиболее удивительным результатом проведенного исследования и нуждается в специальном изучении.

ВВЕДЕНИЕ

Явление радиационной деградации поверхности ПВДФ под влиянием рентгеновского излучения, электронной и ионной бомбардировки наблюдалось многими исследователями [1–3]. В некоторых работах для выявления природы элиминируемых с деградирующей поверхности молекул применялся масс-спектрометрический анализ. Он показал наличие, в основном, фтористого водорода, а также молекулярного и атомарного водорода и полное отсутствие углеродсодержащих молекул [3]. Этот факт свидетельствует об образовании на поверхности обогащенного углеродом слоя, поэтому деградацию такого рода уместно назвать радиационной карбонизацией [4].

Радиационная модификация ПВДФ перспективна с различных точек зрения. Во-первых, она позволяет придать хорошо известному и широко используемому полимеру новые полезные физические и химические свойства, расширяя области его применения. В частности, следует ожидать, что проводимость карбонизованного слоя окажется выше, чем у его полимерной основы [5]. Это может предоставить возможность синтеза проводящих или/и полупроводниковых нанопленок на эластичной и прозрачной диэлектрической подложке для микро-, наноэлектронных и фототронных устройств.

Во-вторых, равные количества водорода и фтора в исходном ПВДФ дают надежду успешного синтеза цепочечных углеродных структур в полииновой и/или кумуленовой формах. Поскольку элиминирование одиночной молекулы HF при радиационном воздействии происходит случайным образом в результате попадания фотона или бомбардирующей частицы в некоторый локальный участок полимерной цепи, при достаточно больших экспозициях и дозах могут образоваться области линейно упорядоченного чистого углерода, ограниченные фрагментами, содержащими остаточные фтор и водород. Именно эти фрагменты способны предотвратить немедленный коллапс углеродных атомов в sp^2 - и sp^3 -гибридные состояния, обеспечивая относительную стабильность цепочечных форм. Можно оценить, что при относительной атомной концентрации фтора (скорее всего, в основном в составе CF-групп, более устойчивых, чем CF₂-группы, к радиационному воздействию [4]). F/C = 0.15 средняя длина цепей чистого углерода составляет около 0.7–0.9 нм. Ранее было показано, что одномерный углерод (карбин) может быть применен в различных областях, включая медицину, синтез алмазов и т.д. [6]. Но его важность в фундаментальном плане представляется даже более существенной: стабильные формы карбиноидов могут стать экспериментальным полигоном для проверки многочисленных электронных моделей одномерных кристаллов,

предсказывающих уникальные транспортные, оптические и магнитные свойства атомных систем такого рода.

Наконец, дополнительная обработка таких квазиустойчивых углеродных одномерных структур может вызвать дальнейшую модификацию атомного упорядочения в зависимости от природы и интенсивности внешнего воздействия. Направление такой модификации заранее прогнозировать невозможно. Многообразие структурных форм углерода, проявляющих резко отличающиеся физико-химические свойства, ставит задачу поиска методов их идентификации *in situ* непосредственно при синтезе. В ряде предыдущих экспериментов [4, 7–9] показано, что характер деформации пленки ПВДФ в течение радиационной карбонизации соответствует укорочению межатомных расстояний, но идентифицировать все или хотя бы доминирующие типы атомного упорядочения в карбонизированном поверхностном слое пока не удалось.

Целью настоящего исследования являлось выявление как сходных, так и особенных черт электронной структуры обогащенного углеродом вещества, образующегося на пленках ПВДФ под действием мягкого рентгеновского излучения ($AlK_{\alpha 1,2}$), сопровождаемого потоком вторичных электронов различной энергии, и расфокусированного пучка ионов Ag^+ с энергией 600 эВ. РФЭС и оже-спектроскопия с рентгеновским возбуждением являются наиболее подходящими экспериментальными методами как для сбора данных о различных группах эмитированных электронов, так и для модификации поверхности ПВДФ *in situ*.

Знание строения и свойств карбонизированного слоя позволило бы предсказывать поведение перспективных материалов на основе карбонизированного ПВДФ в различных средах и прогнозировать область применения этих материалов. Так, можно предположить, что данные материалы будут обладать уникальными электрическими свойствами. Осаждение слоя ПВДФ на различные углеродные подложки (алмаз, графит, стекловидный углерод), сопровождаемое управляемой карбонизацией, могло бы послужить основой технологии гетероструктур для электроники, основанной на углеродных материалах.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Радиационной карбонизации подвергались пленки ПВДФ марки Kupaг (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 для переохлажденной жидкости. Доминирующий тип конформации цепей и той и другой фазы – альфа [10]. Кристаллическая часть материала состоит из пла-

стинчатых кристаллов толщиной порядка 10^{-6} см и длиной 10^{-5} см. Этот материал был выбран по той причине, что в нем 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.

Измерения проводились с помощью спектрометра ЭС ИФМ-4 [11]. Спектры электронной эмиссии возбуждались немонохроматическим рентгеновским излучением алюминиевого анода, отфильтрованного алюминиевой фольгой. Энергия фотонов $AlK_{\alpha 1,2}$, доминирующих в этом излучении, составляет 1486.6 эВ. Давление остаточных газов в камере спектрометра не превышало 10^{-7} Па. Образцы, подвергаемые дегидрофторированию (ДФФ), представляли собой прямоугольные пленки ПВДФ размером 10×8 мм, при этом через энергоанализатор спектрометра проходят электроны, рожденные в области 8×2 мм.

Для достаточного статистического усреднения данных в течение коротких промежутков времени измерения спектров использовалась энергия пропускания магнитного анализатора спектрометра 320 эВ. Это было важно для мониторинга быстрых изменений химического состава поверхности пленки при облучении фотонами AlK_{α} . Как показала оценка по ширине F1s-линии на половине ее высоты, энергетическое разрешение при этих условиях оказывается порядка 3 эВ.

В спектрометре ЭС ИФМ-4 входная диафрагма анализатора и фильтрующая фольга заземлены, в то время как тормозящий или ускоряющий потенциал прикладывается к держателю образца. При положительном потенциале электростатическое поле, будучи задерживающим для эмитированных электронов, ускоряет вторичные электроны, рождающиеся в фольге вследствие частичного поглощения ею рентгеновского излучения источника. Наоборот, отрицательный потенциал, приложенный к держателю, когда это необходимо, например, для сканирования СКВИ-спектров, препятствует попаданию вторичных электронов на образец. Таким образом, во время измерений образец подвергается одновременному комбинированному воздействию мягкого рентгеновского излучения и потока вторичных электронов, плотность и энергия которых может зависеть от сканируемого интервала энергии связи.

Для отдельного изучения влияния на процесс карбонизации ПВДФ описанного выше комбинированного воздействия, а также только рентгеновского излучения и ионной бомбардировки были проведены четыре серии экспериментов.

Серия 1 была самой длительной (5400 мин). Энергия вторичных электронов изменялась в соответствии с задерживающими или ускоряющими потенциалами, необходимыми для сканирования РФЭС и оже-спектров. Типичные значения потен-

циалов и соответствующие им интервалы энергии связи были практически одинаковы также для всех остальных трех серий карбонизации и указаны в таблице.

Данные таблицы свидетельствуют, что при сканировании всех РФЭ-спектров вторичные электроны приобретают достаточно большую кинетическую энергию, что может влиять на скорость процесса карбонизации. Напротив, при сканировании СКВ спектров подавляющая часть вторичных электронов вряд ли способна достигать поверхности образца.

Учитывая это, специальные усилия были предприняты для оценки влияния вторичных электронов на скорость карбонизации. Для этого была проведена серия 2, в которой постоянный отрицательный потенциал -50 В подавался на держатель в течение достаточно продолжительных промежутков времени. Очевидно, что при такой постановке эксперимента не допускается взаимодействие вторичных электронов с образцом, и процесс карбонизации в эти промежутки времени происходит исключительно под влиянием AlK_{α} -фотонов. Для отслеживания химического и электронного состояния поверхности измерения РФЭС, аналогичные проведенным для серии 1, осуществлялись после рентгеновского облучения в течение 26, 77, 237, 543 и 820 мин при отрицательном потенциале держателя. Естественно, что при измерениях РФЭС условия облучения были такими же, как в случае серии 1.

Наконец, две независимые серии (3 и 4) бомбардировок ПВДФ ионами Ag^{+} проведены со ступенчатым нарастанием дозы. Максимальная доза, равная 4.5×10^{15} ион/см², была одинакова в обеих сериях. РФЭС и СКВ-спектры измерялись в промежутках между бомбардировками так же, как в серии 1. Проведение двух серий экспериментов практически в идентичных условиях диктовалось необходимостью проверки воспроизводимости результатов.

ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ

Измерение содержания фтора. Как следует из данных таблицы, спектры электронной эмиссии получены для довольно широких интервалов энергии связи, включающих $F2s$ -, $C1s$ -, $F1s$ -линии и СКВ-полосу вместе с соответствующими спутными структурами. Интервал, содержащий $C1s$ -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 $F1s/C1s$ и $F2s/C1s$ [7]. Как и в наших предыдущих исследованиях [4, 7–9], оказалось, что эти отношения дают близкие друг к другу значения F/C только в самом

Соответствие между интервалами энергии связи и потенциалов, приложенных к держателю при энергии пропускания 320 эВ

Спектр	Интервал энергии связи, эВ	Интервал потенциала на держателе, эВ
$C1s$	270–330	890–830
$F2s$	–5–45	1170–1120
$F1s$	670–730	490–430
$C KVV$	1170–1270	–10...–110

начале каждой серии измерений, т.е. для “свежей” поверхности. По мере увеличения экспозиции (серии 1, 2) и дозы (серии 3, 4) соответствующие величины F/C все более различаются, демонстрируя возникновение и увеличение градиента концентрации фтора по глубине, доступной для анализа методом РФЭС [12]. 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 (фотоны AlK_{α} + вторичные электроны и ионы Ag^{+}) вызывают дефторирование поверхности исследуемых пленок, но скорость дефторирования во втором случае выше.

Параметризация СКВ-спектров. Как было показано ранее в многочисленных исследованиях, форма СКВ-спектра исключительно чувствительна к типу взаимного упорядочения углеродных атомов [13, 14]. Чтобы избежать артефактов недостаточного статистического усреднения данных, все СКВ-спектры, полученные в сериях 1–4, подвергались сильному сглаживанию (100 итераций с фильтрующим интервалом, равным 5 эВ). Первые производные СКВ-спектров, полученные в начале и в конце серии 1 и в конце серии 3 (после максимальной дозы ионной бомбардировки), в качестве примера представлены на рис. 1. Все кривые содержат три доминирующие особенности A , B и C , энергетические положения и относительные интенсивности которых заметно отличаются в спектрах различных образцов. В данной работе использовались два параметра формы первых производных СКВ-спектров. Первый из них (Δ) ранее был введен в [13] и равен энергетическому интервалу между положениями экстремальных значений особенностей A и B . Второй параметр – отношение максимальных интенсивностей особенностей C и A (h_2/h_1 , 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.

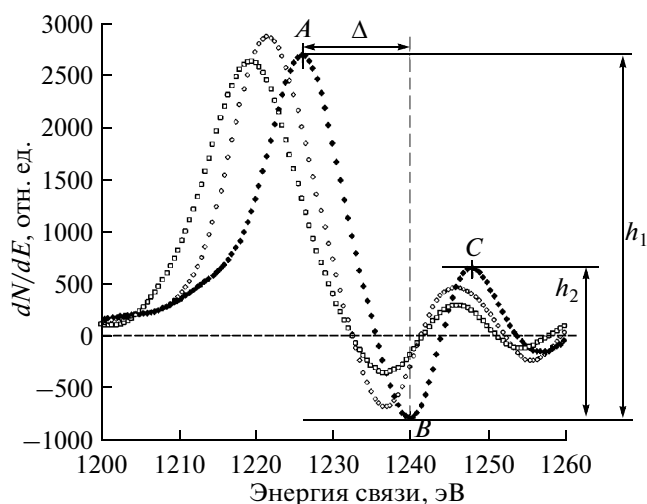


Рис. 1. Производные SKIV-спектров ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации: h_1 и h_2 – интенсивности особенностей A и C относительно минимума B ; Δ – критерий Галуски (разность энергетических положений минимума B и максимума A) [13]; \blacklozenge – исходный ПВДФ; \diamond – ПВДФ, подвергнутый рентгеновской карбонизации при максимальной экспозиции; \square – ПВДФ, подвергнутый карбонизации ионами при максимальной дозе.

F1s-пик и его спутник энергетических потерь. Недавно нами разработан метод оценки неоднородности распределения фтора по глубине, основанный на измерении параметров спектра остовных электронов фтора в интервале энергии связи 670–730 эВ [12]. Очевидно, что скорость дефторирования тем меньше, чем глубже от поверхности локализованы молекулы ПВДФ. Это приводит к более значительному уменьшению интенсивности собственно F1s-пика по сравнению с его спутником энергетических потерь. Этот эффект показан на рис. 2 для спектров пленки ПВДФ, использованной в серии 1, полученных после 100, 1670 и 5220 мин экспозиции. Все спектры нормированы на высоту F1s-пика. Соответствующие значения F/C составляют 0,78, 0,29 и 0,15 атомов фтора на один атом углерода. Аналогичный эффект наблюдается и в сериях 2–4. Из рис. 2 видно, что максимальная интенсивность в области спутника (h_4) возрастает относительно таковой собственно F1s-пика (h_3) в процессе карбонизации. Таким образом, отношение интенсивностей двух спектральных особенностей дает параметр h_4/h_3 , отражающий градиент концентрации фтора по глубине, доступной для анализа методом РФЭС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффекты, вызванные вторичными электронами. В настоящей работе выявлены два заметных эффекта, явно демонстрирующих наличие вторичных электронов и их влияние на спектры электронной эмиссии. Оба касаются энергетического положения C1s-

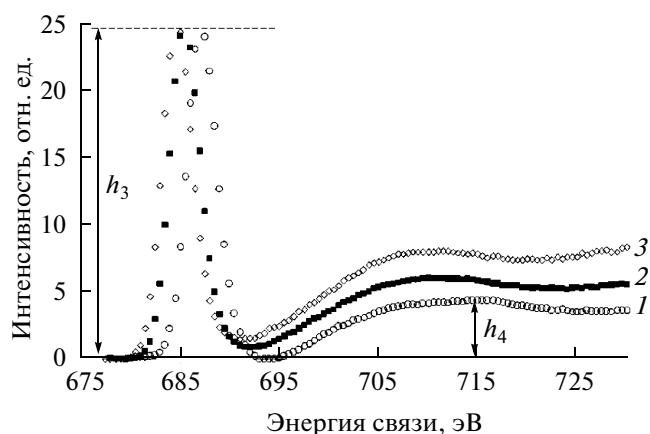


Рис. 2. Эволюция формы спектров остовных электронов фтора в процессе радиационной карбонизации (серия 1). Представлена схема нахождения параметров h_3 и h_4 , которые определяют максимумы интенсивности F1s-пика и спутника неупругих потерь энергии соответственно. Спектры 1–3 получены после воздействия AlK_{α} -излучения через 100, 1670 и 5220 мин соответственно.

и F1s-линий: эти величины отличаются от табличных значений вследствие электростатической зарядки. Фотоэмиссия вызывает положительный заряд поверхности образца, сдвигая положения пиков в сторону больших значений энергии связи. Очевидно, что вторичные электроны, попадающие на поверхность, сдвигают пики в противоположном направлении. В нашем случае C1s- и F1s-пики расположены при значениях энергии связи существенно меньших, чем соответствующие табличные значения, демонстрируя, таким образом, перекомпенсацию эффекта положительной зарядки и свидетельствуя о наличии вторичных электронов, причем в достаточно больших количествах.

Вторым эффектом является надежно и воспроизводимо наблюдаемый сдвиг C1s-пика в сторону больших значений энергии связи в спектрах остовных электронов углерода, записанных сразу после регистрации SKIV-спектра. Он вызван некоторой инертностью зарядки: в течение достаточно долгого сканирования SKIV-спектров (около 70 мин) отрицательный потенциал подается на держатель образца (таблица), вторичные электроны отталкиваются от поверхности и компенсации положительной зарядки не происходит. Быстрый (около 2 мин) скан C1s-спектра сразу же после окончания регистрации SKIV-полосы не дает достаточно времени для накопления вторичных электронов на поверхности в количестве, достаточном для возвращения C1s-пика к его положению при обычной перекомпенсации.

Таким образом, наличие вторичных электронов, влияющих на электрическое состояние поверхности модифицируемой пленки, является твердо установленным фактом. При этом, однако, возникают два новых вопроса: 1) могут ли вторичные электро-

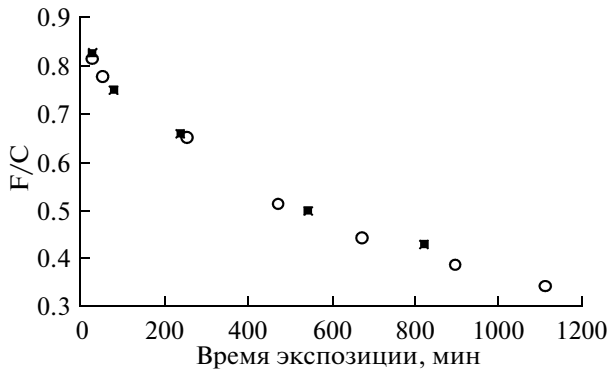


Рис. 3. Зависимость F/C от времени экспозиции (AlK_{α} -излучение) для серий 1 (кружки) и 2 в соотносимых временных интервалах.

ны влиять на скорость дефторирования и 2) будет ли их энергия влиять на энергетическое положение спектральных особенностей?

На рис. 3 представлена зависимость F/C от времени экспозиции AlK_{α} -излучением для серий 1 и 2 в соотносимых временных интервалах. Оба ряда данных демонстрируют весьма сходное поведение. Этот факт позволяет утверждать, что вторичные электроны не влияют заметным образом на темпы карбонизации. Это означает, что взаимодействие ПВДФ с AlK_{α} -фотонами играет доминирующую роль в процессе карбонизации. Это также доказывает, что при постоянной мощности рентгеновского источника полная кумулятивная длительность экспозиции является хорошим физическим параметром для описания кинетики дефторирования [4] вне зависимости от вариаций энергии вторичных электронов при сканировании различных интервалов энергии связи.

Рис. 4 дает ответ на второй вопрос. На нем представлено уменьшение значений энергии связи, соответствующих максимумам C1s- и F1s-линии в зависимости от времени экспозиции при проведении измерений серии 1. Наиболее вероятно, что этот эффект вызван увеличением проводимости карбонизованного слоя, что уменьшает эффект зарядки. Сдвиг F1s-линии в сторону меньшей энергии связи на 402 эВ проведен для наглядности. Из рис. 4 видно, что вариации энергетического положения C1s- и F1s-пику происходят при карбонизации практически одинаково. Этот результат свидетельствует о том, что перекомпенсация положительной зарядки поверхности образца и, следовательно, плотность тока вторичных электронов не зависит от их энергии при различных потенциалах, приложенных к держателю (режим насыщения). Серия данных для положения C1s-пика, измеренных сразу после сканирования SKIV-спектров, убедительно демонстрирует эффект инертности зарядки, который обсуждался выше.

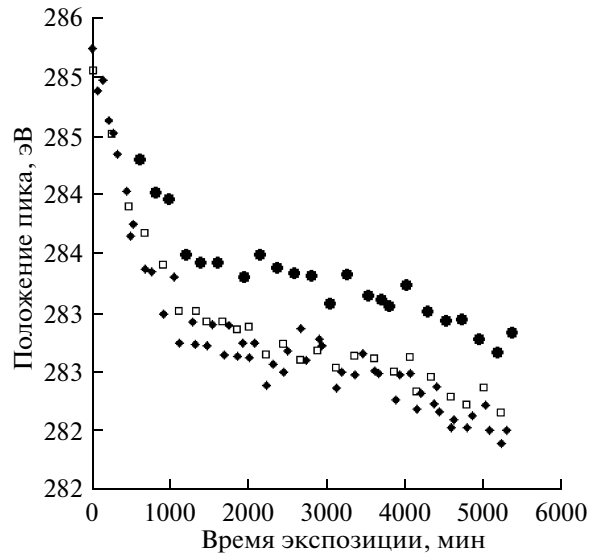


Рис. 4. Уменьшение значений энергии связи, соответствующих максимумам C1s (◆, ●) и F1s (□) линий в зависимости от времени экспозиции при проведении измерений серии 1. Для удобства сравнения проведен сдвиг F1s-линии в сторону меньших энергий связи на 402 эВ. Верхняя серия точек (●) соответствует C1s-спектрам, полученным сразу после регистрации SKIV-спектра.

Модификация формы SKIV-спектров. Поскольку скорости дефторирования при воздействии на пленку ПВДФ AlK_{α} -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 AlK_{α} -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 имеющих одинаковую толщину и химический состав.

Препятствием для выявления зависимости параметров формы SKIV-полос от концентрации фтора могло бы оказаться то, что измерения F1s-, C1s- и SKIV-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,

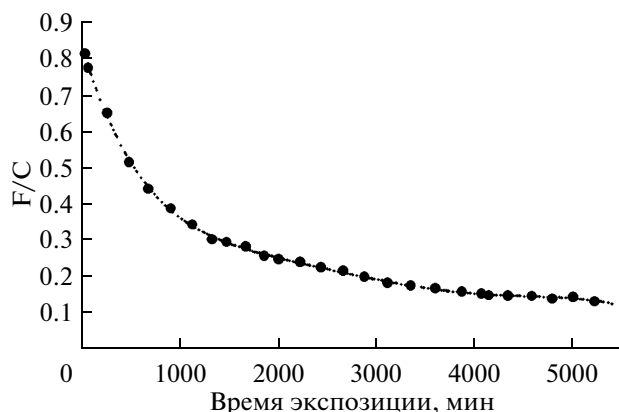


Рис. 5. Зависимость F/C от продолжительности экспозиции (AlK_{α} -фотоны) (●) для серии 1. Интерполяция полиномиальным уравнением шестой степени.

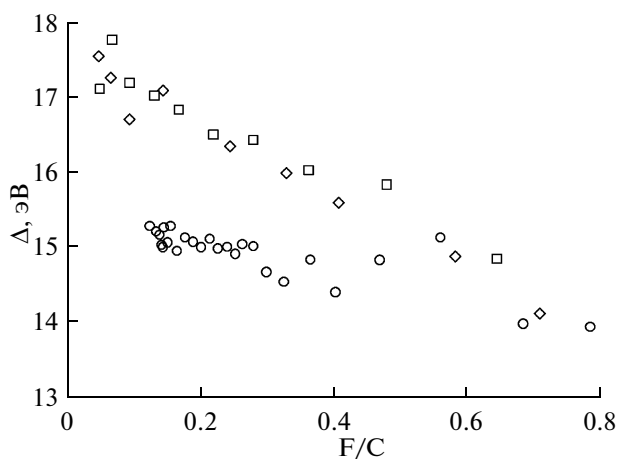


Рис. 6. Изменение параметра Δ в зависимости от F/C для серий 1 (○), 3 (□) и 4 (◇).

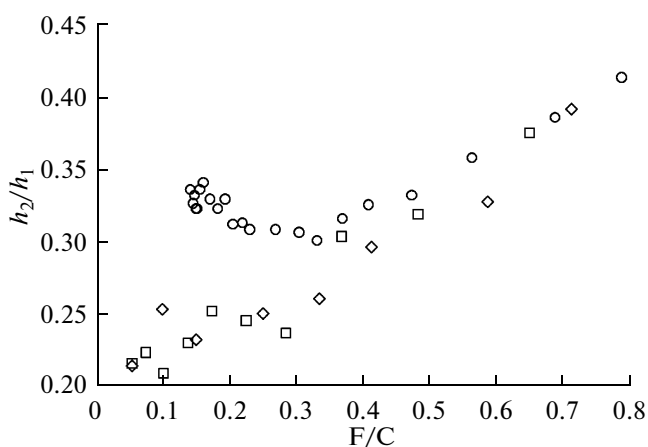


Рис. 7. Изменение параметра h_2/h_1 в зависимости от F/C для серий 1 (○), 3 (□) и 4 (◇).

полученных непосредственно до и после записи каждого $F1s$ -спектра.

Полученная зависимость F/C от продолжительности обучения AlK_{α} -фотонами для серии 1 (рис. 5) интерполировалась полиномиальным уравнением шестой степени, которое очень хорошо описывало экспериментальные данные. Это уравнение позволило вычислять те значения средней концентрации фтора, которые характеризовали карбонизацию поверхностного слоя пленки во время сканирования каждого $SKIV$ -спектра. Специальные измерения показали пригодность этого уравнения для остальных экспериментальных серий 2–4. Последний факт показывает, что при постоянной мощности рентгеновского источника скорость дефторирования образцов под действием AlK_{α} -фотонов не зависит от предварительной обработки поверхности потоком ионов Ag^+ .

На рис. 6 и 7 представлена зависимость параметров первой производной $SKIV$ -спектров модифицированных пленок от вычисленной концентрации остаточного фтора, соответствующей промежуткам времени сканирования $SKIV$ -спектров. Параметр Δ (рис. 6) в целом возрастает при карбонизации, причем в случае ионной бомбардировки — существенно сильнее. Последний факт, скорее всего, связан с формированием sp^2 -структур на поверхности пленок под воздействием ионов Ag^+ [13]. Анализ данных показывает, что этот параметр при карбонизации в серии 1 изменяется немонотонно: в самом начале дефторирования происходит довольно существенное увеличение параметра Δ при $F/C \approx 0.55$, затем величина Δ уменьшается, а при $F/C \approx 0.4$ вновь начинает расти и выходит на насыщение при малых концентрациях остаточного фтора. Разброс данных при этом, очевидно, характеризует погрешность результатов измерения параметра Δ . Этот разброс почти вдвое меньше первоначального роста параметра Δ , что 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 (серии 3, 4) возрастание обсуждаемого параметра при карбонизации имеет монотонный характер. Скорее всего, такой характер зависимости свидетельствует о постепенной трансформации полиеновых структур при более глубокой карбонизации в углеродный материал с доминированием графитоподобного типа атомного упорядочения.

Параметр h_2/h_1 (рис. 7) в целом уменьшается при карбонизации. Как и в случае параметра Δ , изменение h_2/h_1 более значительно при ионной бомбардировке. Это различие существенно превышает случайный разброс экспериментальных данных. Следует отметить, что для серии 1 зависимость h_2/h_1 от F/C немонотонна: при значении F/C ниже 0.3 пер-

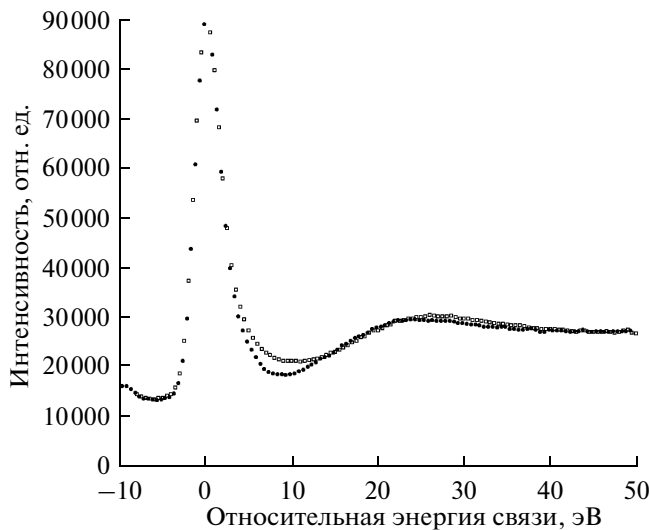


Рис. 8. Si1s-спектры карбонизованных пленок ПВДФ, полученные в конце серий 1 (●) и 3 (□). Спектры выровнены по положению максимума их главного пика (принятого за ноль) и нормированы по площади в одинаковых энергетических интервалах.

воначальное уменьшение параметра h_2/h_1 сменяется слабым ростом.

Данные рис. 7 наглядно демонстрируют, что форма СКVV-спектров карбонизованного слоя пленки существенно различна для случаев облучения AlK_{α} -фотонами и ионами Ar^+ . Поскольку в данной работе параметр h_2/h_1 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 то же время следует признать, что при облучении фотонами мягкого рентгеновского излучения доминирующий тип гибридизации в карбонизованном слое отличается от sp^2 . Прямое подтверждение этого вывода дает сравнение спектров остовных электронов углерода, полученных с образцов, подвергнутых облучению с максимальной экспозицией фотонами (серия 1) и ионами (серия 3). Эти спектры представлены на рис. 8.

Наибольшее различие формы спектров имеет место в интервале энергии связи 4–12 эВ и является, скорее всего, следствием существования в образцах, облученных ионами, так называемого π -плазмона, характерного для sp^2 -гибридных углеродных структур [15].

Неоднородность распределения остаточного фтора по глубине. На рис. 9 представлена зависимость параметра h_4/h_3 от F/C для образцов серий 1–4. Видно, что все точки с большой точностью укладываются на одну кривую, отражающую усиление неоднородности распределения атомов фтора по глу-

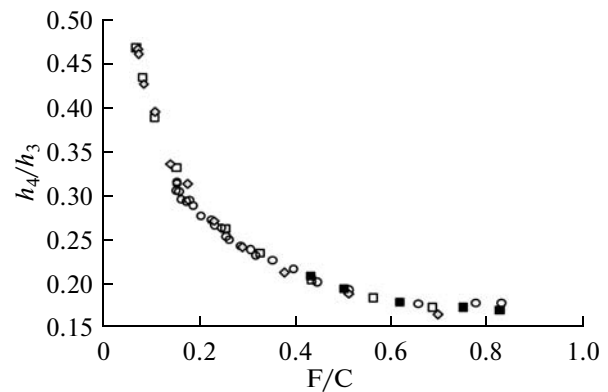


Рис. 9. Зависимость параметра h_4/h_3 (рис. 2) от F/C для образцов серий 1–4.

бине в процессе дефторирования приповерхностного слоя пленки ПВДФ. Само по себе более высокое содержание остаточного фтора в более удаленных от облучаемой или бомбардируемой поверхности слоях вещества вполне предсказуемо. Но тот факт, что характер распределения фтора по глубине не зависит от того, фотоны или ионы используются для радиационной карбонизации, представляется наиболее удивительным среди результатов проведенного исследования. Это тем более странно, что данные, представленные и обсужденные в предыдущих разделах, убедительно свидетельствуют о различном электронном строении и, следовательно, различной структурной организации углерода в слоях пленок, карбонизируемых фотонами и ионами. Из общих соображений ясно, что при этом должна быть различна даже плотность вещества, из которого происходит фотоэмиссия, а, значит, и эффективная длина свободного пробега фотоэлектронов, т.е. толщина слоя, доступного для анализа методами РФЭС и оже-спектроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате облучения пленки ПВДФ мягким рентгеновским излучением и бомбардировки ионами аргона приповерхностный слой мишени карбонизируется. Достигнутые при этом наименьшие концентрации остаточного фтора составляют, соответственно, около 15 и 5 атомов фтора на 100 атомов углерода.

Электронная структура карбонизованного слоя и, следовательно, характер атомного упорядочения в нем зависит от того, фотоны или ионы используются для дефторирования. В последнем случае очевидны признаки доминирования sp^2 -гибридного состояния атомов углерода, проявляющиеся в форме СКVV-полосы и сателлитной структуры Si1s-линии. Идентификация типа гибридизации углерода в слое, карбонизируемом фотонами, требует проведения дополнительных исследований.

Неоднородность распределения остаточного фтора по глубине приповерхностного слоя оказалась одинаковой при карбонизации фотонами и ионами, что представляется наиболее удивительным результатом проведенного исследования и нуждается в специальном изучении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Челябинской области (гранты № 07-02-96008р_урал_а, № 016.02.06-08.АХ, № 005.02.06-08.АХ и № 003.02.04-08.БХ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Le Moel A., Duraud J.P., Balanzat E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. 18. P. 59–63.
2. *Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T.* // J. Appl. Polymer Science. 1998. V 67. P. 2125.
3. *Morikawa E., Choi J., Manohara H.M. et al.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87(8). P. 4010.
4. *Voinkova I.V., Ginchitskii N.N., Gribov I.V. et al.* // Polymer Degradation and Stability. 2005. V. 89. P. 471.
5. *Ferraria A.M., da Silva J.D.L., do Rego A.M.B.* // Polymer. 2003. V. 44. P. 7241.
6. *Carbyne and Corbynoid Structures* / Eds. Heimann R.B. et al. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999. P. 427.
7. *Pesin L.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. № 5–6. P. 825.
8. *Chebotaryov S.S., Baitinger E.M., Volegov A.A. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2006. V. 75. P. 2024.
9. *Chebotaryov S.S., Volegov A.A., Pesin L.A. et al.* // Physica E. 2007. V. 36. P. 184.
10. *Кочервинский В.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65(10). С. 936.
11. *Соколов О.Б., Кузнецов В.Л.* // Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора. Челябинск: ЧПИ, 1990. С. 163.
12. *Воинкова И.В., Песин Л.А., Вolegov А.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 8. С. 1.
13. *Galuska A.A., Madden H.H., Allred R.E.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena. 1988. V. 12. P. 293.
14. *Houston J.E., Rogers J.W., Rye R.R. et al.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34(2). P. 1215.
15. *Kudryavtsev Y.P., Baitinger E.M., Kugeev F.F. et al.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena. 1990. V. 50. P. 295.

Electron Emission Features of the Derivatives of Radiation Carbonization of Poly(vinylidene fluoride)

L. A. Pesin, S. S. Chebotaryov, A. M. Kuvshinov, I. I. Bespal', I. V. Gribov, N. A. Moskvina, V. L. Kuznetsov, S. E. Evsyukov, A. V. Vyazovtsev, and N. S. Kravets

A modification of the photoelectron and *CKVV* spectra during the long-term surface degradation of partially crystalline PVDF under soft X-rays (AlK_{α}) accompanied by secondary electrons of different energy and under unfocused flux of 600 eV Ar^{+} ions is reported. In both cases a surface layer of the sample becomes enriched with carbon due to defluorination. Shape features of the electron emission spectra of the carbonized layer depend on the nature of an external influence, i.e. soft X-ray photons or ions. In the case of Ar^{+} bombardment the peculiarities of *CKVV* and *C1s* spectra shape indicate domination of sp^2 bonds between carbon atoms. The most puzzling result of this study is that both photons and ions produce the same depth gradient of residual fluorine at equal fluorine content in the layer of carbonized surface. The nature of this fact is not clear and needs a further investigation.