

На правах рукописи

БЕСПАЛЬ Ирина Ивановна

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТИПА ГИБРИДИЗАЦИИ
АТОМОВ УГЛЕРОДА В ПРОДУКТАХ РАДИАЦИОННОЙ
КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА
МЕТОДОМ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Песин Леонид Абрамович

Официальные оппоненты: Сидоров Валерий Евгеньевич, доктор
физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры общей физики и
естествознания ФГБОУ ВПО «Уральский
государственный педагогический
университет», г. Екатеринбург

Ковалев Игорь Николаевич, кандидат
физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры химии твердого тела и
нанопроцессов ФГБОУ ВПО «Челябинский
государственный университет», г. Челябинск

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский
государственный университет»
(Национальный исследовательский
университет)

Защита состоится «28» мая 2012 года в 12 часов на заседании
диссертационного совета ДМ.212.295.06 при ФГБОУ ВПО «Челябинский
государственный педагогический университет» и ФГБОУ ВПО «Челябинский
государственный университет» по адресу:

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 69, ауд. 116.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки
ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет»

Автореферат разослан «26» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических
наук, доцент

Л.М. Свирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Углеродные структуры пониженной размерности в последние два десятилетия вызывают большой интерес у исследователей. В частности, одной из приоритетных проблем представляется синтез одномерного углерода – карбина. Теоретические расчеты предсказывают уникальные физико-химические свойства этого вещества, которые могут быть использованы в различных отраслях науки, техники и медицины.

Актуальность работы. Одним из наиболее перспективных для синтеза карбиноидных структур исходных материалов является поливинилиденфторид (ПВДФ), полимер с цепочечной структурой молекул. Равное количество фтора и водорода в исходном полимере позволяет проводить его глубокую карбонизацию путем дегидрофторирования химическими и радиационными методами. Если при этом оголённые углеродные цепочки не разрушатся и не сошьются между собой, возникнет квазиодномерная карбиноидная структура. Кроме того, исследования ПВДФ имеют важное самостоятельное значение. Полимер обладает высокой химической стойкостью, повышенной термической стабильностью, пирозлектрическими, пьезоэлектрическими, нелинейными оптическими и целым рядом других свойств, которые нашли широкое применение в промышленности. На сегодняшний день пластик на его основе является самым стойким к большинству агрессивных сред. Широкое применение материалов на основе ПВДФ в различных отраслях техники предъявляет высокие требования к стабильности их физико-химических свойств. Необходима информация о влиянии разнообразных внешних воздействий на структуру и химический состав полимера. С другой стороны, некоторые практические применения ПВДФ требуют значительной адгезионной способности поверхности. В частности, для создания электронных устройств (например, пленочных конденсаторов) на основе ПВДФ необходимо улучшить адгезию между металлами и полимером. Специальная модификация

поверхности рентгеновскими лучами, электронами, пучками ионов позволяет решить данную проблему.

Представленные в диссертационном исследовании результаты получены методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и оже-спектроскопии с рентгеновским возбуждением (РОС). Данные методы дают информацию об электронной структуре валентных и остовных состояний на поверхности конденсированного вещества, о химическом составе поверхностного слоя, являются чувствительными к его модификации при различных воздействиях. Использовались 2 вида продолжительного радиационного воздействия: немонахроматическое рентгеновское излучение алюминиевого анода и сопутствующие вторичные электроны, энергии которых определяются различными напряжениями торможения при сканировании того или иного интервала энергий связи (I), а также дозированная бомбардировка расфокусированным пучком ионов аргона, как правило, с энергией 600 эВ, со ступенчатым нарастанием дозы (II). Оба вида (далее в тексте, соответственно, воздействия I и II) применялись в различных сериях измерений, как по отдельности, так и в различных сочетаниях и последовательности. Во всех случаях происходит дефторирование и, соответственно, обогащение поверхностного слоя полимера углеродом – карбонизация. Но, учитывая уникальную способность конденсированного углерода к образованию многочисленных структурных модификаций, возникает вопрос: зависит ли от вида воздействия тип внутриатомной гибридизации валентных электронов атомов углерода в карбонизованном слое образца?

Основная цель данной диссертационной работы заключается в разработке спектроскопических критериев, позволяющих идентифицировать гибридное состояние атомов углерода в продуктах поверхностной радиационной карбонизации ПВДФ.

Поставленная цель определила следующий круг **задач**:

выявить изменения формы $C KVV$ спектров при продолжительных радиационных воздействиях двух описанных выше видов на поверхность полимерной плёнки.

выявить специфические для каждого из видов радиационного воздействия особенности $C KVV$ спектров продуктов радиационной карбонизации ПВДФ.

определить критерии для идентификации типа внутриатомной гибридизации углерода с помощью параметризации формы $C KVV$ спектров ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации.

На защиту выносятся:

совокупность спектральных данных, характеризующих различия процессов радиационной карбонизации поверхности ПВДФ при продолжительных воздействиях AlK_{α} фотонов вместе с вторичными электронами (I) и ионов Ar^{+} (II);

результаты исследования химического состава и электронной структуры продуктов карбонизации ПВДФ методами РФЭС и РОС;

утверждение, что для радиационной карбонизации, происходящей при комбинированном воздействии I (AlK_{α} фотонов и вторичных электронов) в условиях сверхвысокого вакуума, характерно формирование на поверхности плёнки углеродных структур, тип внутриатомной гибридизации которых отличен от sp^2 .

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

обнаружены закономерные изменения формы $C KVV$ спектров ПВДФ при воздействиях I и II, отражающие перестройку электронной структуры и атомного упорядочения в процессе радиационной карбонизации полимера и специфичные для каждого вида воздействия;

установлено, что в последнем случае эволюция формы спектров происходит за счет появления и усиления спектральных особенностей, характерных для графитоподобных форм углерода;

выявлен новый параметр формы первых производных $C KVV$ спектров, являющийся критерием гибридного состояния углеродных атомов.

Научная значимость:

установлено, что при облучении ПВДФ AlK_{α} фотонами и сопутствующими вторичными электронами в сверхвысоковакуумных условиях отсутствуют спектроскопические признаки сшивания углеродных цепей, образующихся из полимерного скелета. Это свидетельствует о формировании углеродных структур с доминирующим типом гибридизации валентных электронов, отличным от sp^2 . Процессы сшивания могут быть инициированы ионной бомбардировкой исходного, либо частично карбонизованного ПВДФ.

Практическая значимость:

полученная совокупность экспериментальных данных позволяет осуществить направленную модификацию поверхности ПВДФ, комбинируя виды воздействий I и II. Показана возможность измерения поверхностного содержания остаточного фтора в образце с использованием данных исключительно $C KVV$ спектроскопии.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на XXXVIII международной научной конференции "Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами", Москва, 2008; на V Конференции по Физической электронике UzPEC-5, Ташкент, Узбекистан, 2009; XXXIX международной научной конференции "Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами", Москва, 2009; ежегодных научных конференциях Челябинского государственного педагогического университета с 2008 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 3 тезиса докладов, в том числе 2 статьи в отечественных научных журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Автор лично принимала участие в планировании экспериментов, самостоятельно провела обработку всех использованных в работе спектров электронной эмиссии, предложила и реализовала методику расчета остаточной концентрации фтора в любой момент времени радиационного воздействия,

выявила новый параметр формы оже-спектров, чувствительный к виду гибридизации атомов углерода, а также установила возможность определения остаточной концентрации фтора в образце с использованием только оже-спектров.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитированной литературы. Она содержит 120 страниц сквозной нумерации, 39 рисунков, 3 таблицы. Список цитированной литературы включает 119 наименований.

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю Л.А. Песину за помощь в планировании представляемого исследования и обсуждение его результатов. Также автор благодарит фирму ATOFINA Chemicals Inc. (Франция) за предоставленные образцы плёнок ПВДФ KYNAR®; И.В. Грибова, В.Л. Кузнецова и Н.А. Москвину (Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург) за помощь в проведении эксперимента на РФЭ спектрометре и обсуждение результатов; С.С. Чеботарева за консультирование по частным вопросам.

Исследования проводились в рамках программы, выполняемой научно-исследовательским центром ФГБОУ ВПО ЧГПУ «Низкоразмерный углерод» и поддержанной грантами: Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) – № 07–02–96008-р_урал_a, Челябинского государственного педагогического университета № УГ 07/09/А.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Приведена общая характеристика работы, показана ее актуальность, новизна, научная и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** анализируются известные из научной литературы теоретические и экспериментальные результаты. Представлены данные о типах гибридизации атомов углерода, объясняющие многообразие аллотропных форм углерода. Описаны методы и способы карбонизации полимеров, используемых для синтеза карбиноидных структур. Проведено обсуждение исследований

термической, химической и радиационной карбонизации полимеров, в том числе ПВДФ.

Приведены экспериментальные результаты изучения модификации поверхности ПВДФ методами РФЭС и ОС при разной по продолжительности экспозиции рентгеновским и синхротронным излучением, потоком ионов или электронов. Анализ этих литературных источников показал, что изучалась в основном модификация формы и интенсивности $C1s$ -спектров и интенсивности $F1s$ -, $F2s$ -, и $SKVV$ -спектров. Перспективы параметризации формы последних реализованы недостаточно. В то же время, имеется ряд исследований, не имеющих отношения к карбонизации ПВДФ, в которых показана уникальная чувствительность формы оже-спектров углерода к типу гибридного состояния атомов и, следовательно, к характеру атомного упорядочения. Это позволило нам сформулировать гипотезу, что особенности формы $SKVV$ -спектров будут чувствительны к структурной модификации тонких приповерхностных слоев ПВДФ, в наибольшей степени подверженных радиационным воздействиям различной природы.

Для измерения относительной остаточной концентрации фтора в процессе деградации ПВДФ используются параметры, определяемые из анализа $C1s$ -, $F1s$ - и $F2s$ -спектров. Никто из исследователей не рассматривал возможность измерений указанного параметра при использовании лишь одного $SKVV$ спектра. Необходимость таких измерений определяется тем, что наиболее значительные изменения в исследуемом полимере происходят в самом начале процесса его карбонизации, а оже-спектры регистрируются в то время, когда эти изменения уже позади вследствие необходимости первоначального измерения химического состава поверхности стандартным способом.

В конце главы на основании обзора литературы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе дано описание спектрометра ЭСИФМ-4 (ИФМ УрО РАН) и экспериментальных методик, с помощью которых получены все использованные в работе спектры электронной эмиссии.

Для изготовления образцов использовали частично кристаллическую пленку ПВДФ Kynar (тип 720, толщина 50 мкм), полученную методом выдувной экструзии (ATOFINA, Франция). Пленка содержит около 50% кристаллической фазы, погруженной в аморфную. Во всех экспериментах использовали идентичные образцы, которые вырезали из пленки ПВДФ и очищали механическим способом.

В 11 сериях измерений исходный образец ПВДФ подвергали воздействиям I и II в различных сочетаниях и последовательности. Обозначение серий и параметры воздействий приведены в табл. 1.

Таблица 1. Используемые обозначения серий опытов и параметры воздействий при регистрации спектров

Серия	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 ¹
Продолжительность облучения, мин	5400	1700	2000	7600	9000	4900	8300	2200	700	1200	3000
Ток и напряжение на источнике рентгеновского излучения	24 мА 12 кВ										
Энергия ионов аргона, эВ	—	600	600	—	—	—	—	720	600	600	600
Максимальная доза, $\times 10^{15}$ ион/см ²		4,5	4,5					0,19	0,01	0,02	11

¹ Воздействию II подвергался образец, полученный в серии 6.

Регистрировали обзорные, $C1s$ -, $SKVV$ -, $F1s$ - и спектры валентных электронов в интервалах энергий связи, соответственно, 0–1270, 270–330, 1170–1270, 670–730 и 0–45 эВ.

Измерение относительной остаточной концентрации фтора F/C имеет большое значение для оценки общего уровня и динамики карбонизации поверхности полимера. В параграфе 2.4. описана методика измерения F/C . Монотонность убывания этого параметра при карбонизации позволяет определять его в любой момент времени, в том числе, когда регистрируются $SKVV$ спектры. Для этого зависимость F/C от времени экспозиции интерполировалась полиномом шестой степени (рис. 1).

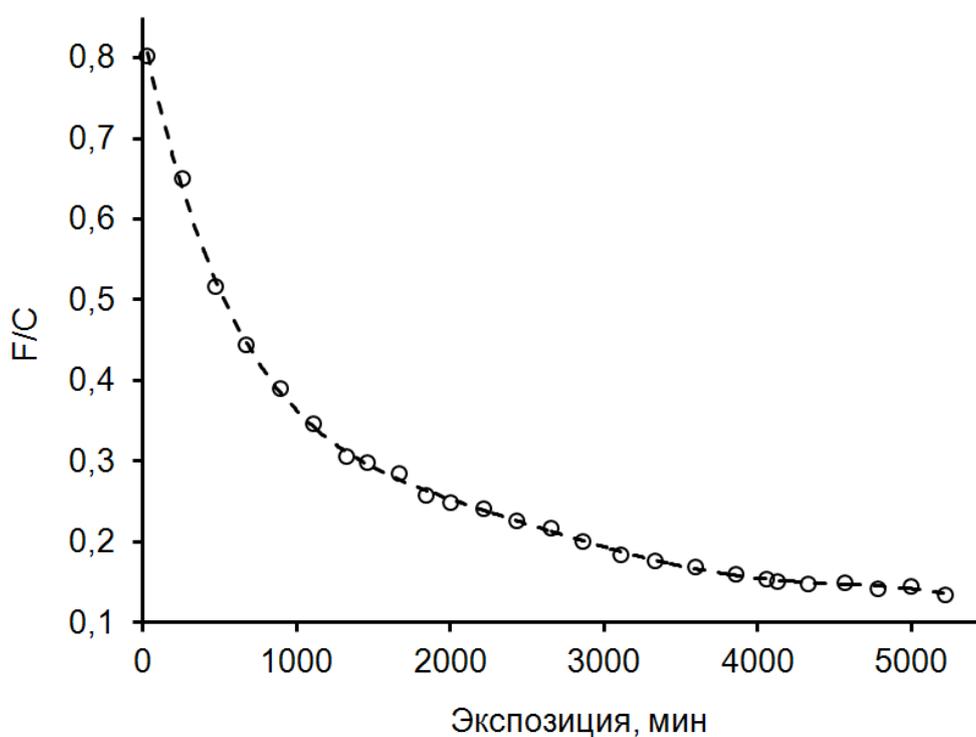


Рис. 1. Зависимость F/C (из отношения интенсивностей $F1s/C1s$) от продолжительности экспозиции (воздействие I, серия круглых пустых маркеров). Интерполяция данных полиномиальным уравнением шестой степени – штриховая линия.

Для проверки пригодности этого уравнения для случаев, когда радиационная карбонизация проводится попеременным воздействием фотонов (I) и ионов Ar^+ (II) проведены специальные измерения (серии 9, 10). Для этого параметр F/C измеряли непосредственно перед каждой очередной бомбардировкой ионами и сразу после нее. В промежутках между

бомбардировками пленки подвергали такому же воздействию I, как и в остальных сериях. Оказалось, что каждая последующая бомбардировка приводит к скачкообразному изменению концентрации остаточного фтора. Однако в промежутках между ними при постоянной мощности рентгеновского источника скорость дефторирования образцов под действием AlK_{α} фотонов определяется лишь достигнутой в конце предыдущей бомбардировки концентрацией и практически совпадает со скоростью дефторирования в серии 1 при соответствующих значениях F/C. Таким образом, установленный факт дает возможность вычислять содержание фтора в любой момент времени между ионными бомбардировками и находить зависимости параметров спектров эмиссии всех групп электронов от F/C.

На рис. 2 представлены фрагменты обзорных спектров исходного ПВДФ и зарегистрированных спустя 300, 2400 и 9500 мин экспозиции при воздействии I, соответственно кривые 1-4. Из рисунка видно, что в образце происходит значительная убыль фтора: в спектре карбонизованного ПВДФ практически исчезает $F1s$ -пик при 686 эВ. При этом вклад атомов углерода в формирование спектра в процессе карбонизации не изменяется: все спектры практически полностью совпадают до энергии связи ~ 670 эВ. Наоборот, в области энергий связи, больших 686 эВ фоновые составляющие обсуждаемых спектров, в том числе, вблизи порога $C KVV$ спектра существенно различны. Таким образом, уровень фона в области энергий связи более 686 эВ определяется вкладом атомов фтора в приповерхностном слое, доступном методу РФЭС. Этот факт свидетельствует о возможности измерения содержания остаточного фтора в радиационно модифицируемых плёнках, используя лишь $CKVV$ спектры. Обработка $CKVV$ спектров начинается с последовательного единообразного вычитания различных компонент фона. Вычитание постоянной и прямолинейной наклонной составляющих фона позволяет устранить влияние на форму спектра вторичных электронов в области, где нарастание фона достаточно слабо и может быть аппроксимировано линейной функцией.

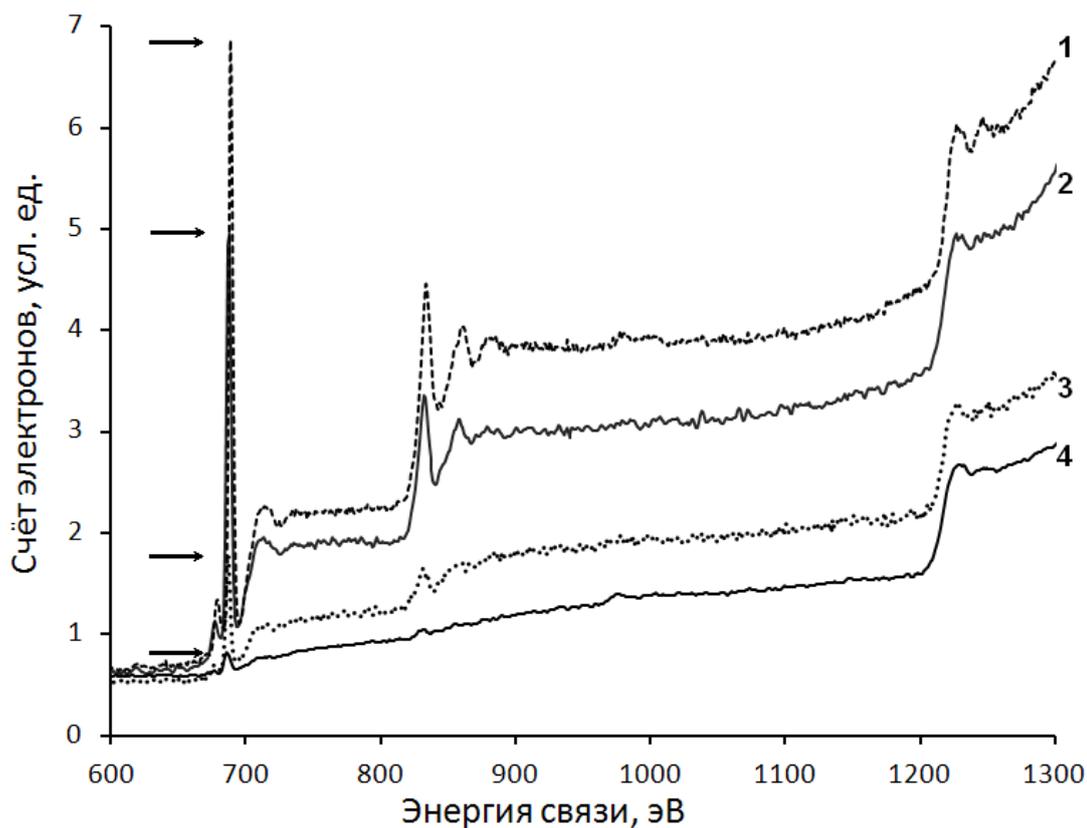


Рис. 2. Фрагменты обзорных спектров исходного ПВХФ и продуктов его радиационной карбонизации спустя 300, 2400 и 9500 мин (соответственно, кривые 1-4) после начала воздействия I. Спектры нормированы на площадь $C1s$ -спектров (на рисунке не показаны). Горизонтальные стрелки в левой части рисунка соответствуют пиковой интенсивности $F1s$ -линий в спектрах 1-4, которая убывает с увеличением экспозиции.

Дальнейшая обработка включает вычитание нелинейной составляющей фона по методу Ширли [1]. Поэтапные процедуры вычитания фона позволяют оценить вклад тех оже-электронов, эмиссия которых происходит без потерь энергии. Основной интегральной характеристикой полученного в результате описанной обработки спектра является интенсивность I – отношение количества детектируемых в секунду фотоэлектронов, имеющих энергии в соответствующем интервале, к количеству сканов (с поправкой на функцию пропускания). Эта характеристика используется для вычисления параметра P , величина которого определяет «неконтрастность» $C KVV$ спектра, то есть отношение фонового счёта электронов (H) в области энергий до порога оже-эмиссии (около 1200 эВ) к интенсивности I . Параметр P , как показано в данной работе, даёт возможность определять концентрацию остаточного фтора, используя только $C KVV$ спектр.

Источником информации о типе структурного упорядочения атомов углерода, как правило, служит форма первых производных $SKVV$ -спектров. На рис. 3 представлены первые производные сглаженных $SKVV$ -спектров исходного ПВДФ (серия закрашенных маркеров) и продуктов его глубокого дегидрофторирования путём воздействий I и II (серии пустых маркеров). Все кривые содержат три доминирующих особенности A , B и C , энергетические положения и относительные интенсивности которых заметно отличаются в спектрах различных образцов.

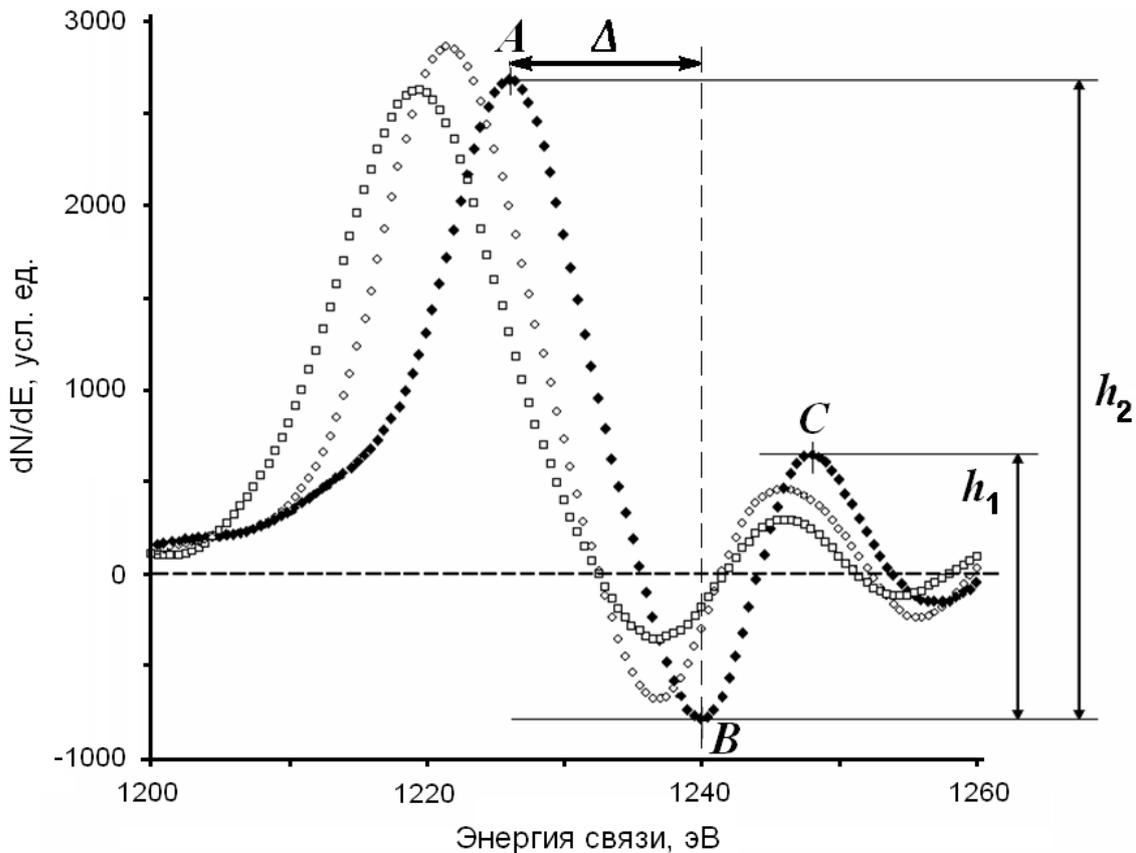


Рис. 3. Первые производные оже-спектров углерода ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации: h_1 и h_2 – соответственно интенсивности особенностей C и A относительно минимума B ; (Δ) – критерий Галуска (разность энергетических положений минимума B и максимума A) [2]. (\blacklozenge) – исходный ПВДФ; (\diamond) – ПВДФ, подвергнутый рентгеновской карбонизации (I) при максимальной экспозиции; (\square) – ПВДФ, подвергнутый карбонизации ионами (II) при максимальной дозе.

Мы использовали два параметра формы первых производных $SKVV$ -спектров. Первый из них (Δ) ранее был введен в [2] и равен энергетическому

интервалу между положениями экстремальных значений особенностей А и В. Второй параметр – отношение максимальных интенсивностей особенностей С и А (h_1/h_2 , рис. 3) – является оригинальным. Оба параметра существенно изменяются в процессе радиационной карбонизации, демонстрируя свою чувствительность к модификации электронной структуры.

Анализ погрешностей показал, что относительная погрешность измерений относительной концентрации фтора F/C не превышает 6%, интенсивности SKVV спектров – 2%, параметров, измеряемых после дифференцирования, – 5%.

В третьей главе представлены результаты проведенного исследования изменения параметров интегральных и дифференцированных SKVV-спектров в результате карбонизации ПВДФ радиационными воздействиями I и II.

Величина «неконтрастности» спектров P уменьшается с уменьшением содержания фтора на поверхности образца вследствие закономерного уменьшения величины H (рис. 2). При этом вид зависимости параметра P от содержания фтора не должен зависеть от изменения порогов детектирования в разных сериях измерений. Важно лишь, чтобы порог не менялся в пределах одной серии. Действительно, представим величину H в точке спектра до порога SKVV-спектра в виде суммы двух составляющих фона: не зависящей (a) и зависящей (b) от содержания фтора. При определении параметра «неконтрастность» получаем:

$$P=(a+b)/I = a/I + b/I,$$

где $\frac{a}{I}$ – константа для данной серии измерений.

Из рис. 4 видно, что форма зависимостей параметра «неконтрастности» от содержания фтора в целом хорошо воспроизводится для различных серий измерений. Её нелинейный характер, скорее всего, является следствием возникновения градиента содержания фтора по глубине, что приводит к изменениям поведения фона при энергиях связи, превышающих 690 эВ. Данные зависимости в дальнейшем могут использоваться в качестве

градуировочных кривых. Измеряя в процессе глубокой радиационной карбонизации ПВДФ исключительно лишь СКVV-спектры, можно восстановить картину убыли фтора в любой момент эксперимента по динамике изменений параметра P . Для этого необходимо в самом конце измерений, когда содержание фтора и электронная структура плёнки изменяются очень медленно, измерить параметр F/C традиционным методом, используя интегральные интенсивности $F1s$ и $C1s$ линий. Это даёт реперную точку, от которой необходимо построить в область высоких концентраций фтора кривую $P=f(F/C)$, подобную наиболее статистически достоверной и подробной зависимости, полученной в серии 1 (рис. 4).

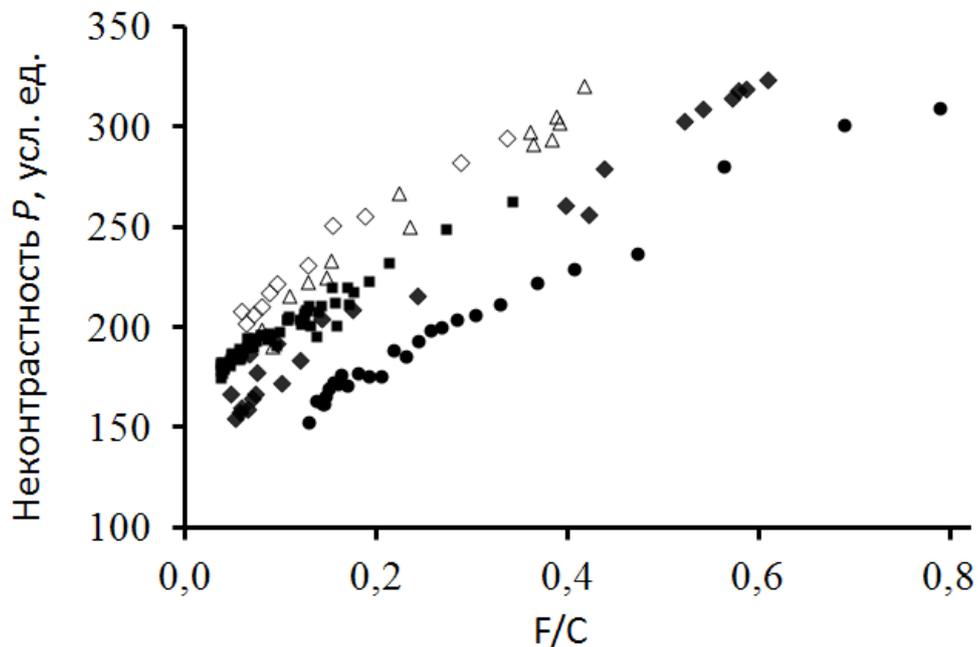


Рис. 4. Зависимость параметра P от F/C при воздействии I на пленки ПВДФ Кунар в сериях экспериментов: (●) – 1, (■) – 5, (◆) – 7. Пустыми маркерами представлены аналогичные зависимости, полученные для ПВДФ марки Φ-2МЭ: (Δ) – толщина 20 мкм, (◇) – толщина 60 мкм.

На рис. 5 и 6 приведены зависимости параметров первой производной СКVV- спектров исходного ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации от содержания остаточного фтора, соответствующего промежуткам времени сканирования СКVV-спектров. При воздействии II параметр Δ (рис. 5) существенно возрастает, а при дефторировании воздействием I изменяется немонотонно: при уменьшении F/C от 0,8 до 0,55 происходит заметное

увеличение параметра Δ , затем его величина уменьшается, а при $F/C < 0,4$ меняется слабо.

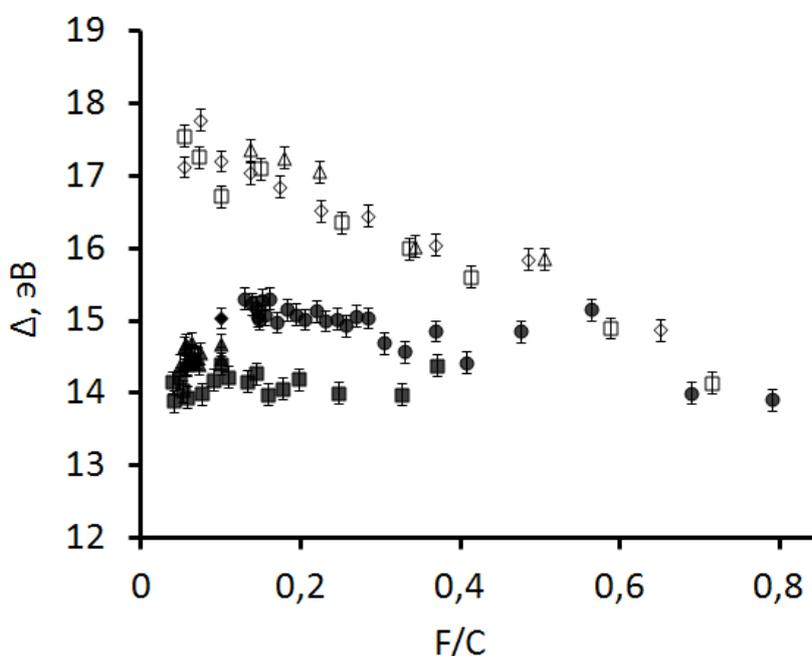


Рис. 5. Изменение параметра Δ в зависимости от F/C для серий экспериментов по карбонизации пленки ПВДФ. Чёрные маркеры: (●, ◆, ▲, ■) – воздействие I, серии, соответственно, 1, 4, 5, 7. Пустые маркеры: (□, ◇, Δ) – воздействие II, серии 2, 3, 8.

При уменьшении F/C до значения $\approx 0,5$ поведение обсуждаемого параметра происходит независимо от рода воздействия на полимер вследствие протекания реакции $-(CH_2 - CF_2)_n \xrightarrow{h\nu, e^-, Ar^+} -(CH = CF)_n - + HF \uparrow$. Значение $F/C = 0,5$ формально соответствует случаю, когда уже нет CH_2 и CF_2 групп, но такой вариант в чистом виде вряд ли возможен, так как попадание фотона, электрона или иона в определённый участок цепи носит случайный характер. Правда, согласно результатам исследования [2] скорость реакции $-(CH = CF)_n \xrightarrow{h\nu, e^-, Ar^+} -(C \equiv C)_n - + HF \uparrow$ значительно ниже, поэтому CH и CF группы первоначально накапливаются.

При дальнейшей карбонизации ($F/C < 0,5$) процесс идет под влиянием воздействий I и II по-разному. В первом случае («мягкая» деградация) сшиванию участков «голых» (без фтора и водорода) цепей препятствуют

участки с остаточными CF_2 , CH_2 , CF и CH группами. Затем при $F/C < 0,4$ появляются «голые» участки соседних цепей напротив друг друга – начинаются сшивки. В результате этого параметр Δ начинает расти.

Для серий 5, 7 на рис. 5 приведены данные, соответствующие малым концентрациям остаточного фтора в образце ($F/C < 0,4$). В этом случае наблюдается насыщение при несколько меньшем значении параметра Δ , чем для серий 1, 4. Последний факт можно объяснить меньшей скоростью образования сшивок углеродного скелета вследствие менее интенсивного потока вторичных электронов. Это, скорее всего, связано с изменением геометрии расположения образца в камере спектрометра по сравнению с условиями проведения других серий.

В случае воздействия II энергии и импульса иона хватает на выбивание фтора и водорода сразу из двух или большего количества соседних цепей точно напротив друг друга. В результате создаются условия для формирования сшивки. Параметр Δ для сильно ориентированного пиролитического графита (СОПГ) по данным наших измерений составляет 20,2 эВ, что хорошо согласуется с величиной 20 эВ, приведённой в работе [3]. В случае ионной бомбардировки параметр Δ при карбонизации возрастает монотонно, приближаясь к значению, характерному для графита. Этот факт свидетельствует о постепенной трансформации полиеновых структур при более глубокой карбонизации в углеродный материал с доминированием графитоподобного типа атомного упорядочения, о формировании sp^2 структур на поверхности пленок под воздействием ионов Ar^+ .

Параметр h_1/h_2 (рис. 6) в целом уменьшается при карбонизации. Как и в случае параметра Δ , изменение более существенно при ионной бомбардировке. Различие в исследуемом параметре заметно превышает разброс экспериментальных данных. При воздействии I первоначальное уменьшение параметра h_1/h_2 сменяется некоторой тенденцией к насыщению при малых содержаниях фтора. В случае ионной бомбардировки наблюдали уменьшение параметра h_1/h_2 до значений менее 0,25. Такое существенное изменение

естественно также связать с формированием sp^2 структур на поверхности пленок под воздействием ионов Ar^+ .

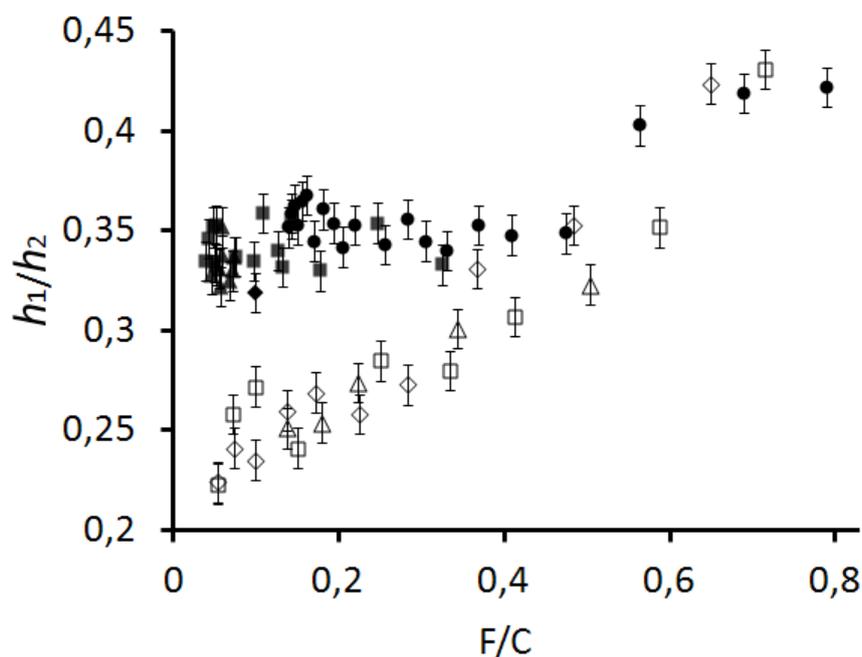


Рис. 6. Зависимости параметра h_1/h_2 от F/C для серий экспериментов по облучению пленки ПВДФ. Чёрные маркеры (\bullet , \blacklozenge , \blacktriangle , \blacksquare) – воздействие I, серии, соответственно, 1, 4, 5, 7. Пустые маркеры (\square , \diamond , \triangle) – воздействие II, серии 2, 3, 8.

Для оценки влияния ионной бомбардировки на параметры SKVV спектров поверхности ПВДФ, предварительно карбонизованной воздействием I проведен специальный эксперимент, в котором исходный образец вначале подвергался только воздействию фотонов и вторичных электронов (серия 6), и только после того, как концентрация остаточного фтора достигла значений $F/C < 0,2$, была начата дозированная бомбардировка ионами (серия 11). Несмотря на то, что исследуемый слой образца к этому моменту уже подвергся глубокой карбонизации, изменение значений исследуемых параметров (Δ и h_1/h_2) показало, что ионная бомбардировка меняет тип гибридизации валентных электронов в направлении, характерном для sp^2 структур. Сопоставление значений параметров Δ и h_1/h_2 – соответственно, около 15 эВ и 0,3, показывает, что использование воздействия I в серии 6 приводит к таким же изменениям поверхностного слоя образца, которые наблюдались и в серии 1. После

включения ионной пушки параметр Δ возрастает вплоть до значений 17,5 эВ, значения h_1/h_2 уменьшилось до значений 0,2, что соответствует результатам, полученных в сериях 2, 3, 8 с использованием бомбардировки ионами Ar^+ .

Таким образом, используя различные типы воздействий, можно получать модифицированные углеродные структуры на основе ПВДФ с заранее заданными свойствами. 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 $CKVV$ и $C1s$ -спектров.

ВЫВОДЫ:

1. Получены зависимости относительной концентрации фтора на поверхности частично кристаллического поливинилиденфторида от времени экспозиции для 11 экспериментальных серий при длительном совместном воздействии рентгеновского излучения и электронной бомбардировки, а также дозированной бомбардировки ионами аргона.

2. Предложена и апробирована методика определения относительной концентрации остаточного фтора в любой момент времени радиационного воздействия на образцы с использованием интерполяции данных полиномом шестой степени.

3. Выявлены изменения формы оже-спектров углерода при облучении рентгеновскими фотонами (совместно с вторичными электронами) и ионами Ar^+ , специфичные для различных карбонизирующих воздействий, что демонстрирует чувствительность указанных параметров к типу внутриатомной гибридизации углерода.

4. Выявлен новый параметр, позволяющий идентифицировать тип внутриатомной гибридизации углерода на основании анализа формы первой производной $CKVV$ спектра. Произведено сопоставление зависимости выявленного параметра от остаточной концентрации фтора в образце, с

аналогичной зависимостью параметра, предлагаемого в литературе [3]. Совместное использование данных параметров позволяет идентифицировать sp^2 -гибридное состояние атомов углерода в продуктах радиационной карбонизации ПВДФ.

5. Показана возможность измерения концентрации остаточного фтора в продуктах радиационного дефторирования ПВДФ с использованием только $SKVV$ спектров, то есть без проведения специальных сканирований спектров остовных электронов углерода и фтора.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

статьи в изданиях, которые по решению ВАК включены в перечень ведущих рецензируемых научных журналов:

1. Особенности спектров электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида / А.В. Вязовцев, Н.С. Кравец, С.С. Чеботарев, **И.И. Беспаль** [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия Математика. Механика. Физика. – 2009. – № 22 (155). – Вып. 1. – С. 45 – 51.

2. Особенности электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида / Л.А. Песин, С.С. Чеботарев, А.М. Кувшинов, **И.И. Беспаль** [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 3. – С. 37–44.

Другие публикации и тезисы докладов:

3. Модификация поверхности поливинилиденфторида ионной бомбардировкой / А.М. Кувшинов, С.С. Чеботарев, **И.И. Беспаль** [и др.] // Тезисы докладов XXXVIII Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М., 2008. – С. 154.

4. Особенности спектров электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида мягким рентгеновским излучением и ионной бомбардировкой / С.С. Чеботарев, А.В. Вязовцев, Н.С. Кравец, **И.И. Беспаль** [и др.] // Тезисы докладов XXXIX Международной конференции

по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М., 2009. – С. 89.

5. Методы синтеза и идентификации продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида / Л.А. Песин, И.В. Грибов, С.Е. Евсюков, **И.И. Беспаль** [и др.] // Сборник тезисов V международной конференции по физической электронике «UzPEC-5». – 28 – 30 октября 2009 г., Узбекистан, Ташкент. – С. 38.

6. Electron emission spectra of radiatively carbonized PVDF films / S.S Chebotaryov, L.A. Pesin, A.M. Kuvshinov, **I.I. Bespal** [et al.] // Materials Science: an Indian Journal. – 2011. – V. 7 (2). – P. 69 – 77.

Список литературы:

1. Shirley, D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Physical Review B. – 1972. – V 5. – P. 4709-4714.
2. A model of radiation-induced degradation of poly(vinylidene fluoride) surface during XPS measurements / I.V. Voinkova, N.N. Ginchitskii, I.V. Gribov [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2005. – V. 89. – P. 471 – 477.
3. Galuska, A. Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon / A. Galuska, H. Madden, R. Allred // Surface Science. – 1988. – V. 32. – P. 253-272.

Беспаль Ирина Ивановна

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТИПА ГИБРИДИЗАЦИИ
АТОМОВ УГЛЕРОДА В ПРОДУКТАХ РАДИАЦИОННОЙ
КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА
МЕТОДОМ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 23.04.2012.

Формат 60×90/16. Объем 1 уч.-изд. л.

Заказ № 1014. Тираж 100 экз.

Бумага офсетная.

Отпечатано на ризографе в типографии ФГБОУ ВПО «ЧГПУ».

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69