

УДК 535.33

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРА ПО ГЛУБИНЕ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПВДФ

© 2007 г. И. В. Воинкова¹, Л. А. Песин¹, А. А. Волегов¹, С. Е. Евсюков² И. В. Грибов³, В. Л. Кузнецов³, Н. А. Москвина³

¹Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск, Россия

²instrAction GmbH, Ludwigshafen, Germany

³Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 22.06.2006 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии измерена интегральная интенсивность F1s-спектра и его сателлита в процессе долговременной радиационной карбонизации поливинилиденфторида (ПВДФ). Предложена модель, описывающая влияние распределения фтора по глубине на форму и интенсивность F1s-спектров. На основе сопоставления экспериментальных данных и модельных расчетов проведена оценка концентрационной неоднородности при радиационной карбонизации ПВДФ, а также глубины выхода фотоэлектронов и вероятности однократной потери энергии фотоэлектроном при транспортировке к поверхности. Описан способ определения концентрации фтора, основанный на существовании химических сдвигов C1s-линии в сторону большей энергии связи для тех атомов углерода, которые химически связаны с одним или двумя атомами фтора.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные углеродсодержащие системы пониженной размерности (карбиноиды) являются перспективными материалами для использования в оптике, микроэлектронике, медицине, синтезе алмазов и других отраслях науки и техники [1]. Они могли бы стать подходящими модельными объектами для изучения особенностей электронного строения одномерных систем. К сожалению, при синтезе карбиноидов различными методами образуются очень дефектные углеродные структуры.

Одним из известных методов исследования электронного строения вещества является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Во время измерения под действием рентгеновского излучения [2–4] и электронной бомбардировки [5] происходит деградация поверхности поливинилиденфторида (ПВДФ), вследствие чего концентрация атомов фтора и водорода уменьшается. Этот процесс можно назвать радиационной карбонизацией, и он может оказаться одним из возможных способов получения достаточно длинных карбиновых цепочек на поверхности полимера [4].

В [6] описана модификация формы F1s-спектров в течение продолжительных измерений РФЭС. Интенсивность широкого сателлита энергетических потерь монотонно увеличивалась по сравнению с интенсивностью собственно F1s-линии.

Этот факт может быть обусловлен увеличением вероятности неупругого взаимодействия возбужденных фотоэлектронов с электронами твердого тела в процессе транспорта к поверхности. Равномерное уменьшение концентрации фтора, например, в два раза в доступном для анализа слое глубиной L приведет к уменьшению вдвое интегральной интенсивности как F1s-пика, так и сателлита. Предположим, что верхняя часть поверхностного слоя глубиной $L/2$ не содержит атомов фтора, а в более глубокой оставшейся части $L/2$ концентрация фтора не изменяется. В этом случае интегральная интенсивность всего F1s-спектра уменьшится также в два раза. Причем интенсивность самого F1s-пика (S_{peak}) уменьшится больше, а интенсивность сателлита (S_{sat}) меньше, чем в два раза вследствие увеличения вероятности неупругих потерь. Поэтому отношение $S_{\text{sat}}/S_{\text{peak}}$ будет возрастать. Естественно предположить, что дефторирование поверхности ПВДФ происходит неравномерно. По мере поглощения излучения веществом количество фотонов и, особенно, вторичных электронов, достигающих более глубоких слоев, уменьшается, что должно приводить к возникновению неоднородной концентрации фтора, которая уменьшается от облучаемой поверхности внутрь пленки. Для понимания процесса радиационной карбонизации важно изучение этой неоднородности. Информацию о распределении атомов фтора по глубине может дать величина отношения $S_{\text{sat}}/S_{\text{peak}}$.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Фотоэлектронные и СКVV-спектры измерялись с помощью спектрометра ЭС ИФМ-4 (Институт физики металлов, Екатеринбург, Россия) [7]. Исходная пленка ПВДФ (марка KYNAR, тип 720, толщина 50 мкм) была любезно предоставлена фирмой ATOFINA (Франция). Она крепилась на держателе образцов посредством двух тонких вольфрамовых пружин и подвергалась продолжительному воздействию монохроматического излучения алюминиевого анода, отфильтрованного алюминиевой фольгой, в РФЭС-спектрометре. Фотоны с энергией 1486.6 эВ преобладают в этом излучении. Энергетическая сепарация фотоэлектронов проведена с помощью магнитного анализатора в режиме постоянной энергии пропускания 320 эВ. Хотя энергетическое разрешение в этом случае относительно низкое (~3 эВ), использование высокой энергии пропускания позволяет ускорить накопление спектров. Последний аспект оказался критически важен для надежного контроля ожидаемых изменений нестабильной поверхности ПВДФ. Давление остаточных газов не превышало 0.1 мкПа. Суммарная максимальная продолжительность экспозиции исследуемого образца составила около 9000 мин. C1s-, F1s-, СКVV-спектры и спектры валентной полосы сканировались непрерывно в течение всего времени экспозиции.

Для ступенчатого торможения эмитированных электронов на образец подавалось положительное напряжение. Вследствие этого происходило дополнительное ускорение вторичных электронов, наличие которых обусловлено взаимодействием рентгеновского излучения с фильтрующей фольгой и стенками камеры. Как будет показано ниже, именно бомбардировка вторичными электронами поверхности образца существенно влияет на возникновение неоднородной концентрации фтора.

Методом РФЭС изучались также две серии образцов, полученных химическим дегидрофторированием. Для синтеза первой серии образцов в качестве исходной пленки использовался аморфный ПВДФ (марка Ф-2М). Пленка была получена поливом из раствора ПВДФ в *NN'*-диметилформамиде при температуре около 70°C. В качестве дегидрогалогенирующей среды использовалась смесь насыщенного (20%) раствора едкого кали в этаноле с ацетоном в объемном соотношении 1 : 9. Реакция дегидрофторирования проводилась при комнатной температуре. Ее продолжительность варьировалась от 1 до 60 мин. Для синтеза второй серии образцов в качестве исходной была выбрана пленка частично кристаллического ПВДФ (марка KYNAR, тип 720, толщина 50 мкм). Дегидрогалогенирующая среда была такой же, как для первой серии, но продолжительность реакции изменялась от 45 до 720 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрация атомов фтора по отношению к углероду в различные промежутки времени эксперимента измерялась двумя способами. Первый способ нахождения концентрации основан на использовании отношения интегральных интенсивностей остоновых спектров фтора и углерода [4]:

$$\frac{n_{F1s}}{n_{C1s}} = \frac{S_{F1s} \Omega_{C1s} \left(\frac{E_{C1s}}{E_{F1s}} \right)^k}{S_{C1s} \Omega_{F1s}}, \quad (1)$$

где S_{C1s} , S_{F1s} – интегральные интенсивности C_{1s} -, F_{1s} -спектров; Ω_{C1s} , Ω_{F1s} – сечения фотоионизации соответствующих атомных оболочек, которые равны 1 и 4.43 [8]. Значения кинетической энергии фотоэлектронов E_{C1s} и E_{F1s} равны 1200 и 800 эВ; $k = 1$ [4].

Обработка C1s-спектров включала несколько этапов. Сначала производилась коррекция спектров для исключения эффекта монохроматичности AlK_{α} -излучения. Измерение интегральной интенсивности фотоэлектронных спектров остоновых электронов фтора (S_{F1s}) и углерода (S_{C1s}) проводилось в интервале энергий от низкоэнергетического края F1s- и C1s-пику до энергии связи, превышающей на 40 эВ их энергетическое положение.

Поскольку значения кинетической энергии C1s-, F1s-фотоэлектронов отличаются, необходим учет различной длины их свободного пробега в веществе и, соответственно, различной толщины анализируемого слоя поверхности.

Второй способ лишен этого недостатка, поскольку основан на существовании химических сдвигов C1s-линии в сторону больших значений энергии связи для тех атомов углерода, которые химически связаны с одним или двумя атомами фтора (2.3 и 4.6 эВ). Первоначальную обработку C1s-спектров выполняли также, как в первом способе. Затем вычитали постоянную составляющую фона, а начало отсчета энергии связи совмещали с максимумом C1s-линии для исключения возможного влияния электростатической зарядки. Полученная спектральная кривая описывалась четырьмя функциями. Три из них имели вид:

$$F(x) = a_0 \exp \left(\frac{a_2^2}{2a_3^2} + \frac{a_1 - x}{a_3} \right) \times \left[1 + \operatorname{erf} \left[\frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{x - a_1}{a_2} - \frac{a_2}{a_3} \right) \right] \right],$$

где a_0 – амплитуда, a_1 – положение центра, a_2 – ширина 1, a_3 – ширина 2, erf – функция ошибок. Четвертая являлась стандартной функцией Гаусса (вставка на рис. 1). Ширины всех этих функций были определены из описания C1s-линии полиэтилена и не изменялись в процессе подгонки. Положения максимумов всех кривых фиксирова-

лись при значениях 0; 2.3; 4.6; 9.4 эВ. Специальная программа итеративно автоматически подбирала интенсивности функций 1–4 до наилучшего совпадения с экспериментальной кривой. Относительная концентрация фтора вычислялась как сумма концентрации CF- и удвоенной концентрации CF₂-групп, которые определялись путем деления площади под кривыми с максимумами при 2.3 и 4.6 эВ на сумму площадей под первыми тремя кривыми. Гауссиан с центром при 9.4 эВ использовался для описания особенности фона, происхождение которой предположительно связано с модификацией комбинированной плотности состояний при карбонизации [6, 9].

Приведенные зависимости демонстрируют уменьшение относительной концентрации фтора с увеличением времени экспозиции (рис. 1). Однако ход кривых различен. Относительная концентрация атомов фтора, определенная вторым способом, оказывается больше, поскольку она определена для более глубокого слоя. Вычисление концентрации первым способом в предположении, что отношение длин свободного пробега фотоэлектронов F1s/C1s постоянно, дает результат, завышенный тем больше, чем меньше концентрация фтора. При неоднородном изменении плотности образца длины свободного пробега изменяются с неодинаковой скоростью. Этот факт объясняется, по-видимому, тем, что при увеличении продолжительности карбонизации ПВДФ возникает градиент плотности вещества по глубине.

Кинетическая энергия F1s-электронов при возбуждении характеристическим излучением алюминиевого анода составляет 800 эВ. Некоторая, достаточно большая часть их испытывает неупругое взаимодействие с валентными электронами, возбуждая межзонные переходы и коллективные (плазменные) колебания. Потери энергии возможны и в процессе, основанном на гипотезе одноэлектронных межзонных переходов, инициированных внезапным образованием остоной дырки (“встряхивание” и “стряхивание”).

Количество остовных фотоэлектронов фтора, вылетевших из приповерхностного слоя некоторой толщины в результате фотоэффекта, пропорционально интегральной интенсивности всего F1s-спектра. Число фотоэлектронов, испытавших при этом потери, пропорционально интегральной интенсивности сателлита. Следовательно, вероятность неупругого рассеяния может характеризоваться отношением интегральных интенсивностей рассеянного пучка (площадь S_{sat}) к интенсивности F1s-пика (площадь S_{peak}). Увеличение данного отношения может происходить вследствие увеличения доли неупругих процессов с участием фотоэлектронов фтора. Одна из вероятных причин этого эффекта – рост относитель-

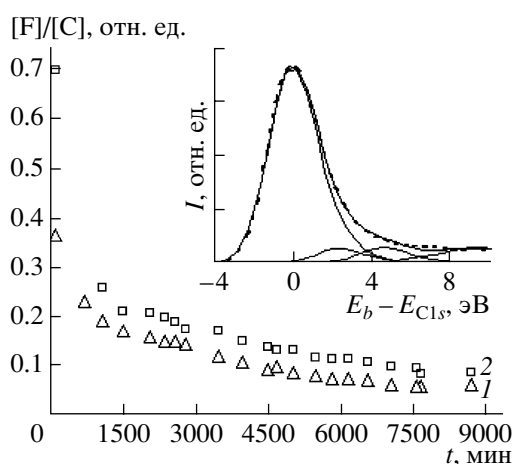


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации атомов фтора в ПВДФ от времени экспозиции: определенная двумя способами: 1 – первый способ определения концентраций; 2 – второй способ. На вставке – стандартная функция Гаусса.

ного вклада фотоэлектронов, вылетающих из более глубоких слоев.

Была проведена приближенная оценка глубины выхода L с помощью уравнения [10]:

$$L = \lambda(E_F) \cos \Theta \approx 1.57 \text{ нм}, \quad (2)$$

где $\lambda(E_F) = 1.6 \text{ нм}$ – средняя длина свободного пробега фотоэлектронов, обладающих кинетической энергией $E_F = 800 \text{ эВ}$ и эмитированных с остовного уровня фтора, которая оценена с помощью “универсальной” кривой [10], а $\Theta = 10^\circ$ – угол эмиссии электронов относительно нормали к поверхности. Разумно предположить, что при изменении химического состава поверхности образца глубина выхода фотоэлектронов также меняется. Скорее всего, она должна быть обратно пропорциональна линейной плотности валентных электронов вещества, которая складывается из трех слагаемых. Первое характеризует вклад атомов углерода и является постоянным, так как при воздействии рентгеновскими лучами и электронами эмиссия атомов углерода не наблюдается [5, 11]. Второе слагаемое характеризует вклад атомов фтора и изменяется при увеличении продолжительности экспозиции. Третье – вклад атомов водорода, концентрация которых, в соответствии с моделью радиационной карбонизации [9], равна концентрации атомов фтора. Фотоэлектроны испытывают неупругие взаимодействия с валентными электронами вещества при движении к поверхности. Тогда зависимость глубины выхода фотоэлектронов от концентрации фтора можно записать как

$$L = K/(4 + 7n_{aF} + n_{aH})^{1/3} = K/(4 + 8n_{aF})^{1/3}, \quad (3)$$

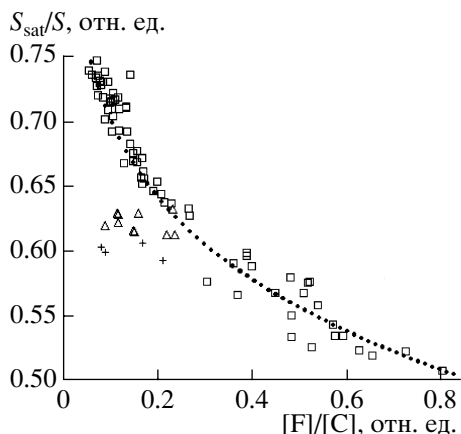


Рис. 2. Экспериментальная зависимость отношения S_{sat}/S от концентрации атомов фтора, определенной первым способом, при радиационной карбонизации ПВДФ (□); зависимость, полученная при моделировании N'/N (●); экспериментальные зависимости отношения S_{sat}/S от концентрации атомов фтора после химического дегидрофторирования, соответственно для первой (△) и второй (+) серий образцов.

где K – безразмерный коэффициент пропорциональности, связывающий толщину слоя, анализируемую в РФЭС, и усредненные объемные концентрации атомов фтора (n_{aF}) и водорода (n_{aH}) в нем.

Предположим, что остовные фотоэлектроны фтора могут вылететь с наибольшей глубины L . Их число пропорционально концентрации атомов фтора, которая, как можно предположить из общих соображений, меняется в зависимости от глубины x следующим образом:

$$n_{\text{F}}(x) = n_0 + (n_1 - n_0)\exp(-\chi x), \quad (4)$$

где n_1 – линейная концентрация атомов фтора на поверхности ПВДФ ($x = 0$), которая уменьшается в процессе радиационной карбонизации; n_0 – концентрация атомов фтора в исходном ПВДФ; χ – коэффициент поглощения ионизирующего потока при прохождении через вещество.

Если выделить бесконечно малый слой dx , находящийся на расстоянии x от поверхности, то число фотоэлектронов, вылетевших из данного слоя, можно представить уравнением:

$$dN(x) = n_{\text{F}}dx. \quad (5)$$

Интегрируя данное выражение, получаем общее число электронов, вылетевших из приповерхностного слоя толщиной L :

$$N = n_0L + (n_0 - n_1)(\exp(-\chi L) - 1)/\chi. \quad (6)$$

Число фотоэлектронов, вылетевших из того же слоя dx и потерявших при этом энергию, находится как

$$dN' = \alpha x n_{\text{F}}dx, \quad (7)$$

где α – коэффициент, равный вероятности потери энергии фотоэлектроном при прохождении слоя вещества единичной толщины. Интегрируя данное выражение по толщине слоя, из которого могут вылететь фотоэлектроны, получаем:

$$N' = \alpha \{ L^2 n_0 / 2 - (n_1 - n_0) / \chi \times [L \exp(-\chi L) + (\exp(-\chi L) - 1) / \chi] \}. \quad (8)$$

Интегральная интенсивность S всей $F1s$ -линии пропорциональна общему числу электронов N , вылетевших из слоя вещества толщиной L . Интегральная интенсивность S_{sat} пропорциональна числу фотоэлектронов, вылетевших из данного слоя и потерявших при этом энергию, т.е. N' . Экспериментальные значения отношения S_{sat}/S сравнивались с расчетными величинами N'/N . При определенных значениях $\alpha = 1.26 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$, $\chi = 1 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ и $K = 1.9 \times 10^{-8}$, вычисленных путем подгонки, предложенная простейшая математическая модель хорошо описывает экспериментальную зависимость S_{sat}/S (рис. 2) от n_{aF} для образца, поверхность которого подвергалась радиационной карбонизации.

Из таблиц, приведенных в [12], можно приближенно оценить коэффициент поглощения рентгеновских лучей поливинилиденфторидом, усреднив данные для политетрафторэтилена и полиэтилена ($2.2 \times 10^5 \text{ м}^{-1}$). Интенсивность рентгеновских лучей уменьшается в e раз при прохождении слоя толщиной ~ 5 мкм, что много больше глубины выхода фотоэлектронов L , регистрируемых с помощью РФЭС. Данная оценка показывает, что именно поглощение вторичных электронов веществом приводит к возникновению неоднородной концентрации фтора и значительно ускоряет процесс деградации поверхности ПВДФ [9].

Из рис. 2 видно, что экспериментально полученные значения отношения S_{sat}/S для образцов, синтезированных химическим дегидрофторированием, отличаются как от модельной зависимости, так и от экспериментальных данных, полученных при радиационной карбонизации ПВДФ. Химическое дегидрофторирование приводит к возникновению практически одинаковой неоднородности концентрации, что свидетельствует о сходном характере взаимодействия дегидрогалогенирующих растворов с обоими исходными полимерами. С увеличением времени химического дегидрофторирования концентрация фтора, определенная вторым способом, уменьшается, но степень неоднородности концентрации, количественно характеризующаяся отношением S_{sat}/S , остается практически неизменной. Это, скорее всего, связано с тем, что глубина проникновения дегидрофторизирующей смеси значительно больше, чем толщина приповерхностного слоя, доступного для анализа методом РФЭС.

Из рис. 2 видно, что неоднородность концентрации возникает независимо от способа дефторирования образцов, а его рост наблюдается только при воздействии на поверхность ПВДФ рентгеновскими лучами и, особенно, вторичными электронами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель, описывающая перераспределение интенсивности в спектре остовных электронов фтора между F1s-пиком и его сателлитом при радиационной карбонизации ПВДФ. Модель позволяет оценить неоднородность концентрации фтора, глубину выхода фотоэлектронов, вероятность потери энергии фотоэлектроном при транспортировке на поверхность.

Работа поддержана РФФИ (грант № 04-02-96052) и Правительством Челябинской области (грант № 33/МО5/А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carbyne and carbynoid structures / Ed. Heimann R.B. et al. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999. 371 p.
2. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA300 Database. Chichester: Wiley, 1992. 228 p.
3. Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. P. 2125.
4. Pesin L.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. № 5–6. P. 825.
5. Le Moel A., Duraud J.P., Balanzat E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 18. № 1. P. 59.
6. Грибов И.В., Песин Л.А., Евсюков С.Е. и др. // Химическая физика. 2005. Т. 24. № 3. С. 38.
7. Соколов О.Б., Кузнецов В.Л. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора. Челябинск: Изд-во Челябинского политехн. ин-та, 1990. 60 с.
8. Elliott I., Doyle C., Andrade F.D. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1983. V. 28. P. 303.
9. Voinkova I.V., Ginchitskii N.N., Gribov I.V. et al. // Polymer Degradation and Stability. 2005. V. 89. № 3. P. 471.
10. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бриггса Д., Сиха М. М.: Мир, 1987. С. 210, 221.
11. Morikawa E., Choi J., Harish M.M. et al. // J. Appl. Phys. V. 87. № 8. P. 4010.
12. Hubbell J.H., Seltzer S.M. Tables of x-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab4.html>.

Depth Distribution of Fluorine Content During Radiative Carbonization of PVDF

I. V. Voinkova, L. A. Pesin, A. A. Volegov, S. E. Evsyukov,
I. V. Gribov, V. L. Kuznetsov, N. A. Moskvina

XPS integral intensity of F1s-line and its satellite has been measured during prolonged radiative carbonization of PVDF (polyvinylidene fluoride). A model describing the influence of fluorine depth distribution on the shape and intensity of F1s-spectra has been proposed. The concentration nonhomogeneity as well as the photoelectron attenuation length and probability of a photoelectron single energy loss during its motion towards the surface have been estimated via comparison of the experimental data and the model calculations. A technique of fluorine content determination based on the measurement of the yields of carbon atoms chemically bonded with one or two fluorine atoms has been described.