

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ ФТОРА ПО ГЛУБИНЕ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ КАРБЕНИЗАЦИИ ПВДФ

**Воинкова И.В., Песин Л.А., Байтингер Е.М., Евсюков С.Е.⁽¹⁾, Грибов И.В.⁽²⁾,
Москвина Н.А.⁽²⁾, Кузнецов В.Л.⁽²⁾**

Челябинский государственный педагогический университет,
пр. Ленина 69, Челябинск, 454080, Россия

⁽¹⁾ instrAction GmbH, Donnersbergweg 1, D-67059 Ludwigshafen, Germany

⁽²⁾ Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской 18, Екатеринбург, Россия

*Fax: 7 (3512) 64-77-53 E-mail: mary@cspi.urf.ac.ru

Введение

Полимерные углеродсодержащие системы пониженной размерности (карбиноиды) являются перспективными материалами для использования в различных областях, например, в оптике, микроэлектронике, медицине, синтезе алмазов и др. отраслях науки и техники [1]. Одним из хорошо известных способов получения информации об электронном строении является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Как было обнаружено в работе [2], во время измерения РФЭС происходит деградация поверхности поливинилиденфторида (ПВДФ): под действием рентгеновского излучения концентрация атомов фтора уменьшается, т.е. происходит радиационная карбенизация поверхности. Естественно предположить, что дефторирование поверхности ПВДФ происходит неравномерно. По мере поглощения излучения веществом количество фотонов, достигающих более глубоких слоев, уменьшается, что должно приводить к возникновению градиента концентрации фтора, направленного от облучаемой поверхности внутрь карбенизуемой пленки.

Результаты и обсуждение

Исходная пленка ПВДФ (марка KYNAR, тип 720, толщина 50 мкм) была любезно предоставлена фирмой ATOFINA (Франция). Фотоэлектронные спектры измерялись с помощью спектрометра ЭС ИФМ-4. Для возбуждения фотоэффекта использовалось характеристическое излучение Al $K\alpha_{1,2}$ (энергия фотонов 1486.6 эВ). Методика получения РФЭС детально описана в [3]. Суммарная максимальная продолжительность измерений составила около 9000 мин.

Концентрация фтора по отношению к углероду в различные промежутки времени эксперимента измерялась традиционным способом, как описано в [3].

Количество остоновых фотоэлектронов фтора, вылетевших из приповерхностного слоя

некоторой глубины 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 сателлита) к площади F1s-пика. Увеличение данного отношения может происходить вследствие увеличения доли неупругих процессов с участием фотоэлектронов фтора [3]. Одна из вероятных причин этого эффекта - увеличение относительного вклада фотоэлектронов, вылетающих из более глубоких слоев. Предположим, что остоновые фотоэлектроны фтора могут вылететь с наибольшей глубины L . Их число пропорционально концентрации атомов фтора, которая меняется в зависимости от глубины x следующим образом:

$$n_F(x) = n_0 + (n_1 - n_0) \cdot e^{-\chi x}, \quad (1)$$

где n_1 - линейная концентрация атомов фтора на поверхности ПВДФ ($x=0$), которая уменьшается в процессе облучения рентгеновскими лучами; n_0 - концентрация атомов фтора в исходном ПВДФ; χ - коэффициент поглощения рентгеновских лучей при прохождении через вещество.

Если выделить слой dx бесконечно малой толщины, то число фотоэлектронов, вылетевших из него, находится как:

$$dN(x) = n_F dx, \quad (2)$$

интегрируя данное выражение по слою толщиной L , получаем, что общее число электронов, вылетевших из этого слоя, имеет вид:

$$N = n_0 L + (n_1 - n_0) \cdot \frac{1}{\chi} (e^{-\chi L} - 1). \quad (3)$$

Число фотоэлектронов, вылетевших из малого слоя dx и испытавших однократные потери при эмиссии, пропорционально глубине, на которой расположен слой dx :

$$dN' = \alpha \cdot n_F \cdot x \cdot dx, (4)$$

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

$$N' = \alpha \left[L^2 \frac{n_0}{2} - \frac{(n_1 - n_0)}{\chi} \cdot \left(L e^{-\chi L} + \frac{1}{\chi} (e^{-\chi L} - 1) \right) \right]$$

Рассуждая аналогичным образом, можно учесть и количество электронов, испытавших двукратные потери при эмиссии. Экспериментальные значения отношения S_{sat}/S были найдены как, в [4] и сравнивались с расчетными величинами.

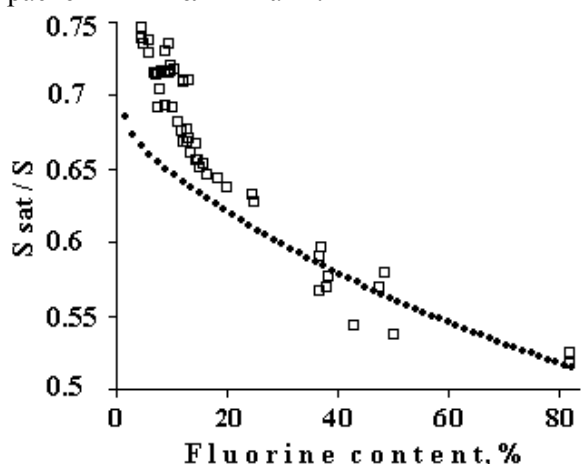


Рис. 1. $\square$ - зависимость отношения S_{sat}/S от концентрации атомов фтора; $\bullet$ - зависимость, полученная при моделировании.

При определенных значениях $\alpha = 8.7 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$, вычисленного путем математической подгонки, и $\chi = 2.2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, заимствованного из [5], предложенная простейшая математическая модель качественно описывает экспериментальную кривую S_{sat}/S (см. рис. 1).

Была произведена также приближенная оценка глубины выхода L с помощью уравнения (5.9) из [6, с. 210, 221], которая оказалась равной 0.8 нм. Можно предположить, что глубина выхода фотоэлектронов обратно пропорциональна линейной плотности вещества, которая складывается из двух слагаемых. Первое характеризует вклад атомов углерода и является постоянным [7]. Второе слагаемое характеризует вклад атомов фтора и уменьшается при увеличении продолжительности экспозиции. Вклад атомов водорода не учитывается. Объемная плотность вещества пропорциональна концентрации соответствующих атомов. Зависимость глубины выхода фотоэлектронов от

концентрации атомов фтора (n_a) можно записать как:

$$L = \frac{K}{\sqrt[3]{1 + n_a}},$$

где $K = 9.9 \cdot 10^{-9}$ – коэффициент пропорциональности, связывающий толщину, анализируемую в РФЭС и усредненную концентрацию фтора в ней. Единица в знаменателе характеризует постоянную концентрацию атомов углерода.

Выводы

Проведена оценка градиента концентрации атомов фтора по глубине при радиационной карбонизации ПВДФ, глубины выхода фотоэлектронов, вероятности потери энергии фотоэлектроном при транспортировке на поверхность.

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

Литература

1. Heimann RB, Evsyukov SE, Kavan L, editors. Carbyne and carbynoid structures. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1999.
2. Beamson G, Briggs D. High resolution XPS of organic polymers. The Scienta ESCA300 database, Chichester: Wiley, 1992. p. 228.
3. Pesin LA, Gribov IV, Kuznetsov VL, Evsyukov SE, Moskvina NA, Margamov IG. In situ observation of the modification of carbon hybridization in poly(vinylidene fluoride) during XPS/XAES measurements. Chem Phys Lett 2003;372(5-6):825-830.
4. Воинкова ИВ, Песин ЛА, Евсюков СЕ, Грибов ИВ, Москвина НА, Кузнецов ВЛ, Чеботарев СС. Модификация РФЭС сателлитов F1s-линии в ПВДФ в процессе измерения. Сборник тезисов X Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, Екатеринбург. 2005, с. 240-241.
5. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab4.html>
6. Бриггс Д, Сих МП, ред. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Москва: Мир, 1983.
7. Le Moel A, Duraud JP and Balanzat E. Modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under high energy heavy ion, X-ray and electron irradiation studied by X-ray photoelectron spectroscopy. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1986;B18:59-63.