

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+183)

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТА РЕИСПАРЕНИЯ АТОМОВ МЕТАЛЛА
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ***Рогачев А. В.*

Описан метод облучения поверхности потоком атомов металла и регистрация кинетических параметров реиспаренных частиц. Показано, что плотность потока и газокинетическая энергия реиспаренных атомов зависит от физико-химической структуры полимера. Их анализ может быть использован для изучения состояния поверхности и фазовых переходов. Для ряда полимерных тел данным методом произведена оценка работы выхода электрона.

Применение для анализа свойств полимеров методов Оже-спектроскопии, дифракции медленных электронов, автоионной и автоэлектронной спектроскопии и других, которые широко используют при изучении поверхностей металлов и полупроводников, имеет ряд трудностей и не во всех случаях представляется возможным. Это связано прежде всего с тем, что при воздействии высокозергетических излучений происходит возбуждение атомов и молекул, при тушении которого в силу специфических свойств полимерных материалов протекают сложные физико-химические процессы, изменяющие исходное состояние полимеров и затрудняющие интерпретацию полученных результатов. Однако именно эти методы позволяют определить такие важные характеристики веществ, как работа выхода электрона, энергия связи атомов, спектральное энергетическое распределение электронных состояний и другие, знание которых важно для физико-химии различных поверхностных процессов. В связи с этим разработка новых методов анализа, позволяющих определить поверхностные свойства полимеров, имеет большое значение и необходима для дальнейшего развития исследований в области физикохимии полимерных тел.

В настоящей работе для улучшения электрофизических свойств полимеров предлагается использовать метод спектроскопии реиспаренных атомов металла. Сущность метода заключается в следующем. На поверхность полимера в вакууме направляется поток атомов металла (свинца) с газокинетической энергией 0,001–0,01 эВ. При взаимодействии атомных частиц с поверхностью мишени могут протекать процессы адсорбции с последующей конденсацией или десорбции. Для полимерных тел, находящихся в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, на начальных стадиях облучения характерно интенсивное реиспарение адатомов металла [1]. При этом кинетические параметры реиспаренных с поверхности полимеров частиц в значительной степени определяются электронными взаимодействиями, электрофизическими структурой поверхности [2] и в результате их анализа можно получить информацию о свойствах поверхности.

В качестве параметров взаимодействия металла с поверхностью полимеров использовали коэффициент реиспарения атомов металла K и их газокинетическую энергию W . Величину K вычисляли при использовании данных о пространственном распределении реиспаренных потоков по методике, описанной в работе [3]. Газокинетическую энергию реиспаренных атомов определяли методом частичной ионизации атомного потока при одновременном контроле его плотности. Экспериментальная схема регистрации W представлена на рис. 1. Для измерения плотности потока атомов металла использовали кварцевый измеритель MSV-1841. Ионизацию атомов металла и регистрацию ионного тока проводили с помощью ионизационного манометра ИСТИ-4 и в ряде случаев – масс-спектрометра МИ-1309. При данной схеме среднюю газокинетическую энергию вычисляли из соотношения

$$W = \frac{ma^2\beta^2l^2\gamma^2}{2I^2},$$

где m – масса ионизируемых атомов; α – коэффициент ионизации атомов металла; l – длина зоны ионизации; β – коэффициент, определяемый угловым распределением реиспаренных атомов (при диффузном рассеянии $\beta = \sin \Phi_k / \sin \Phi_i$, Φ_i и Φ_k – углы скольжения, под которыми расположены кварцевый и ионизационные датчики соответственно); γ – плотность потока атомов металла; I – ионный ток, возникающий при прохождении атомов через ионизатор. Величину a^2l^2 экспериментально определяли в результате анализа падающего потока атомов металла, имеющего известную газокинетическую энергию. Интенсивность и средняя газокинетическая энергия па-

дающих атомов свинца составляли $\sim 5 \cdot 10^{18}$ ат. \cdot м $^{-2}$.с $^{-1}$ и $\sim 1,7 \cdot 10^{-20}$ Дж соответственно. В качестве мишней использовали пленки ПЭ, ПЭТФ, ПТФЭ и др. промышленного производства или получаемые из растворов на различных подложках.

Пространственное распределение реиспаренных атомов металла с поверхности полимеров, являющееся одной из важнейших характеристик процесса взаимодействия и зависящее прежде всего от степени аккомодации атомов металла и морфологии поверхности [4], имеет диффузный характер и при $0 < \varphi < \pi/2$ с достаточной точностью может быть описано кривой $\gamma = \gamma_0 \sin \varphi$ (рис. 2). Аккомодация атомов металла на поверхности полимерной мишени является неполной [5] и при ее определении влиянии на процессы рассеяния, как это имеет место, например, при взаимодействии потока атомов металла с тщательно полированной поверхностью стекла, пространственное распределение реиспарения должно носить выраженный зеркальный характер [3, 4]. Однако полярная диаграмма реиспарения атомов металла не

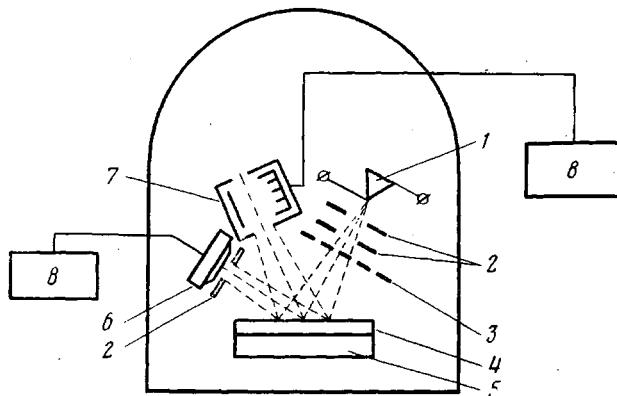


Рис. 1. Принципиальная схема измерения газокинетической энергии реиспаренных атомов металла: 1 – испаритель металла; 2 – диафрагмы, формирующие направленный поток атомов; 3 – заслонка; 4 – образец; 5 – держатель образца с системой нагревания и охлаждения; 6 – датчик, регистрирующий плотность реиспаренных частиц; 7 – ионизационный датчик; 8 – записывающие приборы

содержит значительную зеркальную компоненту, что обусловлено достаточно высокой степенью шероховатости поверхности полимера. Возможность аппроксимации пространственного распределения синусоидальной зависимостью позволяет значительно интенсифицировать измерение коэффициента реиспарения: в случае нормального падения потока атомов на поверхность достаточно определить плотность потока реиспаренных атомов металла γ_k при фиксированном угле скольжения φ_k . Тогда интегральную плотность можно вычислить из выражения $\gamma = \pi \gamma_k / \sin \varphi_k$.

Коэффициент реиспарения и газокинетическая энергия реиспаренных атомов малочувствительны к изменению геометрии поверхности и определяются ее физико-химическим состоянием [5]. Величины K и W существенно изменяются (в 2–3 раза) при использовании в качестве мишеней различных полимеров и коррелируют с их электрофизическими свойствами. Полимеры, с поверхности которых атомы реиспaryются с меньшими значениями K и W , обладают более низким объемным и поверхностным электросопротивлением, имеют более высокую диэлектрическую проницаемость. Ряд полимеров, составленный по уменьшению энергии реиспаренных с их поверхности атомов, совпадает с трибоэлектрическим рядом [6].

Особый интерес представляет существование корреляции между W и работой выхода электрона поверхности полимеров A , определенной методом фотоэффекта [7]. Характер связи между этими величинами обусловлен возрастанием влияния ковалентных сил в сравнении с ионными в процессах взаимодействия атомов металла с поверхностью полимеров, имеющей более высокие значения A . Корреляционное уравнение, связывающее W с A для исследованных полимеров, имеет вид

$$A = 0,64 \cdot 10^{11} \cdot \sqrt{W} + 1,48,$$

где величина A выражена в эВ, а W – в Дж. Это уравнение позволяет оценить работу выхода электрона ряда полимерных тел, что является довольно важным, так как подобные сведения крайне малочисленны. Для ПТФЭ получены значения $A = 7,3$, для ПЭ – 7,1, для ПЭТФ – 5,6, для полиамида-54С – 5,2 эВ. Следует отметить, что вычисленные с помощью корреляции значения величины A характеризуют более низкоэнергетическую зону спектра электронных поверхностных состояний и отличаются от данных, полученных методом контактной электризации [8], которые в силу особенностей методики дают информацию о высокозависимых элементах электронной структуры. Относительную оценку спектрального распределения состояний электронов можно провести используя данные о коэффициенте реиспарения атомов и их газокинетической энергии. При этом предполагается, что плотность зародышей,

влияющая на интенсивность реиспаренных атомов, связана с концентрацией электронных ловушек, имеющих достаточно высокую энергию. Так, из сравнительного анализа данных о K и W для приведенных в таблице полимерных материалов следует, что ПММА имеет более низкую концентрацию высокоэнергетических электроштых состояний.

Известно, что существенное влияние на энергетику процессов адсорбции и реиспарения атомов оказывает поверхностная энергия подложки [9]. Приведенные в работе [5] результаты свидетельствуют о высокой корреляции между W и поверхностной энергией σ , которая может быть использована для определения σ .

Полученные значения A позволяют оценить характер связи между A и σ . Если для металлов поверхностная энергия имеет более высокие значения на поверхностях

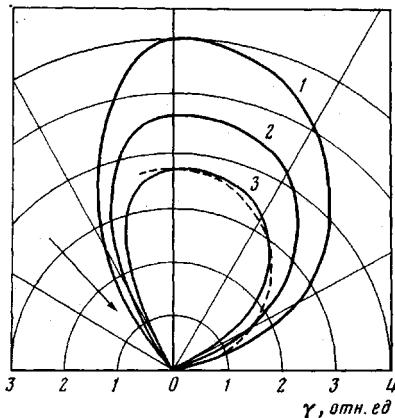


Рис. 2

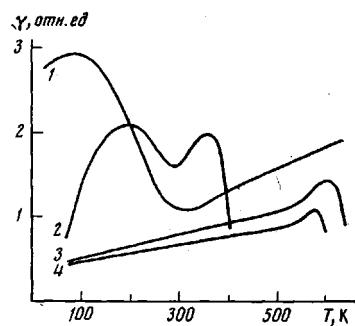


Рис. 3

Рис. 2. Полярные диаграммы реиспарения атомов свинца с поверхности ПЭТФ при температурах мишени 300 (1), 200 (2) и 120 К (3). Штриховая линия – зависимость $\gamma = \gamma_0 \sin \phi$. Угол скольжения падающего потока атомов $\pi/4$

Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности реиспарения атомов свинца с поверхности ПТФЭ (1), ПЭ (2), ПЭТФ (3) и ПХТФЭ (4)

с высокой работой выхода [10], то полимерные тела проявляют тенденцию уменьшения σ при увеличении A , что можно объяснить неоднородностью связей внутри молекул и между ними.

Как и метод обращенной газовой хроматографии [11], спектроскопия реиспаренных атомов может быть использована для изучения фазовых переходов, процессов, сопровождающихся перестройкой молекулярной и надмолекулярной структур. Из рис. 3 видно, что при температуре плавления полимеров наблюдается максимальное реиспарение атомов металла. Уменьшение реиспарения атомов металла при $T > T_{\text{пп}}$ определяется способностью полимера генерировать адсорбционно-активные центры

Параметры атомов свинца, реиспаренных с поверхности полимеров

Полимер	$K, \%$	$\overline{W} \cdot 10^{21}, \text{Дж}$	Полимер	$K, \%$	$\overline{W} \cdot 10^{21}, \text{Дж}$
ПС	0,46	7,4	ПММА	0,54	4,8
Поливинилбутираль	0,43	6,3	ПЭТФ	0,33	4,2
ПВХ	0,27	5,2	Полиамид-54С	0,27	3,6
Полихлортифтотилен	0,28	5,0			

за счет высокой подвижности макромолекул, за счет процессов термодеструкции и диффузии адатомов в глубь полимера. Для неполярных полимеров максимум на кривой $K=f(T)$ имеет место и при температуре стеклования. Механическое стеклование неполярных полимеров также обуславливает увеличение плотности потока реиспаренных атомов [1]. Для полярных полимеров изменение сегментальной подвижности макромолекул не оказывается на интенсивности реиспарения атомов и характер ее температурной зависимости определяется только термической активацией адатомов.

Таким образом, предлагаемый метод позволяет оценить поверхностные свойства полимеров и может быть использован для исследования фазовых переходов неполярных полимеров. Можно надеяться, что проведение дальнейших исследований в этом направлении позволит получить дополнительную информацию о физикохимии поверхности, расширить возможности метода, а дальнейшая экспериментальная и теоретическая разработка сделает его достаточно простым и широко используемым для исследования полимерных тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачев А. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Рига: Институт полимеров АН ЛатвССР, 1979, 17 с.
2. Бонч-Бруевич В. Л. Успехи физ. наук, 1950, т. 40, № 3, с. 369.
3. Белый В. А., Красовский А. М., Палий О. И., Рогачев А. В. Ж. техн. физики, 1977, т. 47, № 3, с. 670.
4. Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. М.: Мир, 1967, с. 506.
5. Рогачев А. В., Красовский А. М. Изв. АН БССР. Серия физ.-техн. н., 1979, № 1, с. 49.
6. Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976, с. 230.
7. Вилесов Ф. И., Загрубский А. А., Сухов Д. А. Физика твердого тела, 1969, т. 11, № 11, с. 3409.
8. Mittal K. L. J. Vac. Sci. Technol., 1976, v. 13, № 1, p. 49.
9. Нейгебауэр Е. А. В кн.: Физика тонких пленок. Т. 2, М.: Мир, 1967, с. 13.
10. Фоменко В. С., Подчерняева Н. А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. М.: Атомиздат, 1975, с. 320.
11. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 66.

Институт механики металлополимерных систем АН БССР

Поступила в редакцию
23.XI.1980

USING OF THE EFFECT OF REEVAPORATION OF METAL ATOMS FOR THE STUDY OF SURFACE PROPERTIES OF POLYMERS

Rogatchev A. V.

Summary

The method of the irradiation of polymer surface by the stream of metal atoms and of the registration of kinetic parameters of reevaporated particles is described. The dependence of the stream density and of the gasokinetic energy of reevaporated atoms on the physico-chemical structure of a polymer is shown. The analysis of these parameters can be used for the study of the state of surface and phase transitions. For some polymer solids the electronic work function has been evaluated by this method.

УДК 541.64:535.557

О ВКЛАДЕ РАСТВОРИТЕЛЯ В ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

Магарик С. Я., Тимофеева Г. Э.

Вклад двойного лучепреломления растворителя в двойное лучепреломление раствора данной вязкости η при данном градиенте скорости потока g должен вычисляться умножением напряжения сдвига $g\eta$ на предварительно определенную величину собственного двойного лучепреломления растворителя ($\Delta n/g\eta$). Экспериментально проверено, что последняя величина не зависит от того, меняется ли вязкость за счет изменения температуры или за счет добавления в раствор изотропного полимера.

Для определения характеристической величины динамического двойного лучепреломления раствора полимера [1]

$$[n] = \left(\frac{\Delta n}{g\eta_0 c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

можно измерять зависимость двойного лучепреломления (Δn)₀ от градиента скорости g при нескольких концентрациях c и графически экстраполировать значения начальных наклонов $(\Delta n)_0/g|_{c \rightarrow 0}$ к условию $c \rightarrow 0$. При такой процедуре автоматически учитывается различие в вязкости раствора η и растворителя η_0 , так как $\eta \rightarrow \eta_0$ при $c \rightarrow 0$.

Отношение $[n]$ к характеристической вязкости $[\eta]$ может быть найдено также и при параллельном измерении вязкости и двойного лучепреломления раствора неизвестной концентрации [2]

$$[n]/[\eta] = (\Delta n/g(\eta - \eta_0))_{g \rightarrow 0}$$