

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) 32

1990

№ 1

УДК 541.64:546.76

© 1990 Ю. М. Пашунин, А. И. Перцин, В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина,
Ю. В. Сметанников

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИДИМИЛФЕНИЛЕНОКСИДА С ПАРАМИ ХРОМА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено взаимодействие поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида с парами Cr. Обнаружено связывание Cr в комплексы бисаренового типа с фениленовыми группами и деструкция полимерной цепи по кислородным атомам с образованием фенолятов и окислов Cr. Появление Cr в поверхностных слоях сопровождалось увеличением поверхностной проводимости полимера, что проявлялось в исчезновении подзарядки поверхности при фотомиссии электронов.

Взаимодействие полимеров с парами металлов привлекает в последнее время значительное внимание в связи с целым рядом фундаментальных и прикладных проблем. Сюда относится в первую очередь проблема электронного строения малых металлических кластеров, формирующихся на твердой подложке на начальных стадиях испарения металла. Из-за конечного (малого) числа частиц в кластерах их электронная структура представляет собой промежуточный вариант между электронной структурой изолированных металлических атомов и зонной структурой, типичной для объемных металлических образцов [1]. По сравнению с объемными системами кластеры характеризуются более узкой валентной зоной и заметным сдвигом остовых уровней. Особенности электронного строения металлических кластеров являются предметом интенсивных исследований [2–5] ввиду их огромного значения в гетерогенном катализе.

В случае полимерных подложек, способных реагировать с атомарным металлом, исследование электронных состояний позволяет выявить природу химической связи на границе металл – полимер [6]. Подобная информация необходима для понимания механизма адгезии металлических покрытий, формируемых на поверхности полимерных пленок вакуумной металлизацией. Работы в этом направлении стимулируются потребностями микроэлектроники, где полимерные пленки с напыленным металлическим электродом (в том числе оптически прозрачным [7]) применяют все шире [8].

Отдельным направлением можно считать насыщение поверхностных слоев полимера диспергированным металлом для улучшения поверхностной проводимости [9, 10]. Конечной целью такого насыщения может быть борьба со статическим электричеством либо создание материалов с особыми электрическими свойствами.

Наконец, взаимодействие полимеров с парами металлов представляет и чисто химический интерес как возможный метод синтеза новых металлоорганических полимеров [11]. В частности, при взаимодействии поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПДМФО) с парами Cr можно ожидать связывание атомов Cr с фениленовыми группами полимера с образованием комплексов бисаренового типа.

Образцы ПДМФО отливали в виде пленок на поверхность титанового держателя из раствора в хлороформе. Металлический Cr сублимировали на поверхность полимера с помощью термического вольфрамового испарителя в препаратационной каме-

ре рентгенофотоэлектронного (РФЭ) спектрометра XSAM-800 («Кратос») в вакууме порядка 10^{-7} Па. Поскольку для получения вакуума использовали диффузионные насосы, существовала опасность загрязнения поверхности ПДМФО диффузионным маслом, испаряемым с поверхности деталей испарителя. Во избежание этого испаритель предварительно прогревали в течение 2–3 ч с помощью «холостого» вольфрамового нагревателя (без Cr), дополнительно смонтированного в корпусе испарителя. Для контроля состава испаряемых газов навесение Cr проводили попеременно на образец и свободной противоположной поверхности титанового держателя. Увеличение содержания углерода на поверхности образца за счет диффузионного масла практически не сказывалось на результатах измерений.

Для анализа РФЭ-спектров образец продвигали (без контакта с воздухом) в камеру анализатора спектрометра с вакуумом порядка 10^{-9} Па. Съемку спектров проводили с использованием излучения $Mg K\alpha$ в режиме постоянного относительного разрешения. Блок развертки потенциала анализатора был несколько модифицирован с целью улучшения линейности развертки и ее стабильности во времени. Спектрометр калибровали по линиям $Au4f$ ($E_{cb}=84$ эВ), $Ag3d$ ($E_{cb}=368,3$ эВ), $CuLMM$ ($E_{cb}=335,0$ эВ), $Cu2p$ ($E_{cb}=932,7$ эВ) и Ni ($E_{Fermi}=0$); прибор воспроизводил приведенные значения в пределах 0,1 эВ. При использованном режиме рентгеновской пушки (15 кВ, 10 мА) подзарядка образцов не превышала 0,7 В и учитывалась по линии $C1s$ ($E_{cb}=285$ эВ).

Кривыми 1 на рис. 1 изображены профили линий $C1s$ и $O1s$ исходного полимера. Линия $C1s$ хорошо описывается суперпозицией компонент $C-C=285,0$ и $C-O=286,3$ эВ в соотношении 3 : 1 ($C-C$ и $C-O$ обозначают соответственно атомы углерода, валентно не связанные и валентно связанные с атомами кислорода). В увеличенном масштабе (16 : 1) на рис. 1, а показан «shake-up» сателлит ($E_{cb}\approx 292$ эВ), обусловленный возбуждением $\pi-\pi^*$ -фениленовых групп. Линия $O1s$ сравнительно узкая ($\sim 1,6$ эВ) и почти симметричная, а соотношение $O1s : C-O$ практически совпадает со стехиометрическим (1 : 2). Таким образом, профили линий $C1s$ и $O1s$ хорошо согласуются с химическим строением ПДМФО, что свидетельствует об отсутствии заметных углерод- и кислородсодержащих загрязнений на поверхности исходного полимера.

Кривыми 2 на рис. 1 показаны линии $C1s$ и $O1s$ образца, полученного в результате сублимации Cr в течение 10 мин при 1600° . Суммарное содержание Cr в поверхностных слоях полимера составляет ~ 3 ат. % (12 вес. %). Как видно из рис. 1, а, появление Cr на поверхности ПДМФО сопровождается заметным уменьшением интенсивности «shake-up» сателлита (до 75 % от исходной величины), что свидетельствует о связывании π -электронных систем части фениленовых групп с образованием комплексов бисаренового типа. Одновременно наблюдается рост отношения $C-C : C-O$ с 3 до 3,5. Последнее обстоятельство свидетельствует об уменьшении числа атомов углерода, валентно связанных с атомами кислорода, т. е. о деструкции полимерной цепи по кислородным атомам. Это подтверждается изменением профиля линии $O1s$ на рис. 1, б, в которой наряду с ником исходного полимера появляются компоненты с энергией связи 532,5 (20 %) и 530,9 эВ (6 %). Последнюю компоненту можно приписать Cr_2O_3 ($E_{cb}=530,8$ эВ [12]), в то время как первая компонента может быть обусловлена фенолятами Cr^{III} (увеличение E_{cb} на 1–1,5 эВ типично для перехода от окисла к соответствующему алкохоляту [13]). Указанные компоненты линии $O1s$ хорошо разрешаются в спектре образца с большим содержанием Cr (рис. 1, б, кривая 3).

Интерпретация линий $Cr2p$, показанных на рис. 2, требует большой осторожности, ввиду того что электрический контакт полимера с частицами металлсодержащей фазы может не обеспечивать теплового равновесия электронов и выравнивания распределения электрического заряда на поверхности [13]. Как следствие, линия $Cr2p$ может оказаться сдвинутой по отношению к линиям полимера из-за различий в уровнях Ферми и дифференциальной зарядки поверхности.

Для проверки наличия электрической связи между отдельными фазами гетерогенного образца его поверхность обычно «заливают» потоком медленных электронов либо накладывают на держатель образца смещающий потенциал [13]. В обоих случаях происходит перераспределение потенциала в образце и камере спектрометра, и при отсутствии хорошего элект-

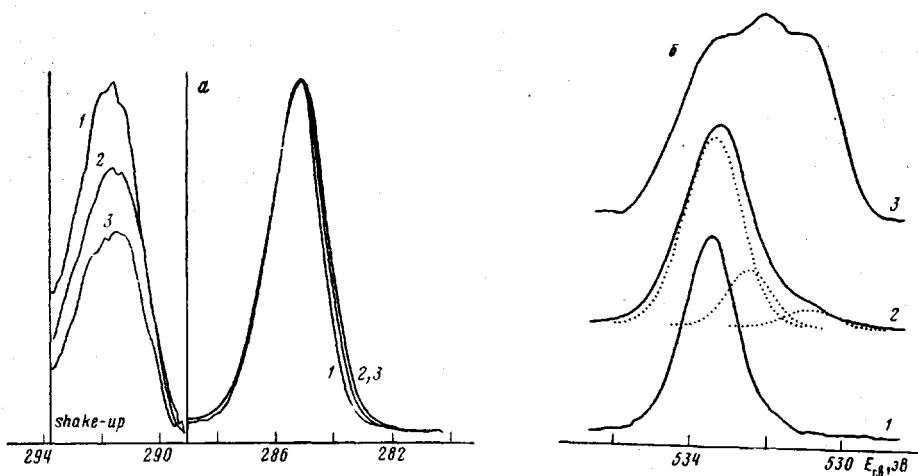


Рис. 1. Линии C1s (а) и O1s (б). а: 1 – исходный ПДМФО, 2 – после напыления 2,9 ат.-% Cr, 3 – после выдержки в течение 18 ч; б: 1 – исходный ПДМФО, 2, 3 – после напыления 2,9 и 19,1 ат.-% Cr соответственно

рического контакта линии отдельных фаз смещаются на различные величины. Подобная ситуация иллюстрируется на рис. 3, где показаны линии C1s и Pt4f образца ПДМФО, на поверхность которого распылен Pt. Для распыления Pt использовали пучок ионов Ar⁺ (30 нА) с энергией 1 кэВ. Кривые 1 получены при заземленном держателе, а кривые 2 – при наложении смещающего потенциала –10 В. Как видно из рисунка, смещение потенциала держателя сдвигает линии C1s и Pt4f на различные величины (3,4 и 2,5 эВ соответственно). Также обращает на себя внимание заметное уширение линии C1s заземленного образца, обусловленное низкоэнергетическим крылом пика. Это уширение можно объяснить появлением в линии C1s низкоэнергетической компоненты, обусловленной областями полимера в непосредственной близости к кластерам Pt. При смещении потенциала держателя эта компонента сдвигается синхронно с линией Pt4f на 2,5 эВ, в то время как основной пик C1s смещается на 3,4 эВ. В результате низкоэнергетическая компонента «вдвигается» под основной максимум линии C1s, приводя к наблюдаемому изменению формы линии.

Отметим, что смещение линий полимера в область меньших энергий связи при появлении на поверхности металлических кластеров уже наблюдали в работе [3] при исследовании системы Au – ПИ. По мнению авторов [3], наблюдаемый сдвиг линий полимерной матрицы обусловлен инъекцией электронов, эмиттируемых из кластеров в полимер и затем захватываемых ловушками.

Аналогичные эксперименты со смещающим потенциалом были нами проведены и для образцов ПДМФО – Cr. В данном случае все линии спектра смещались на строго одинаковую величину (1,6 эВ), причем форма линий сохранялась практически неизменной.

Наличие электрического контакта между металлодержащими кластерами и матрицей ПДМФО является, по существу, оправданием для калибровки всех линий спектра по уровню C1s с $E_{\text{св}} = 285,0$ эВ. Таким образом, с точностью до неопределенности в положении линии C1s ($\pm 0,3$ В [14]) полученные энергии линии Cr2p можно рассматривать как абсолютные.

Учитывая рассмотренные выше изменения линий C1s и O1s, можно ожидать, что помимо частиц металлического Cr поверхностные слои полимера содержат бисареновые комплексы Cr, а также окислы и феноляты Cr^{III}. Хорошую аппроксимацию кривой 1 на рис. 2 (со стандартным отклонением 1,4%) дает суперпозиция компонент с $E_{\text{св}} = 574,3$ (31%), 575,3 (30%), 576,5 (26%) и 578,1 эВ (12%). Первая компонента соответствует металлическому Cr [15]. Возможное смещение линии из-за малых размеров частиц должно быть невелико, поскольку валентная зона Cr за-

Рис. 2. Линия Cr 2p сразу после напыления (1), через 30 мин (2), через 1 ч (3) и через 18 ч (4)

Рис. 3. Линии C1s (а) и Pt 4f (б), полученные с заземленным держателем (1) и при наложении смещающего потенциала -10 В (2)

Рис. 4. Спектры валентной зоны ПДМФО сразу после напыления 2,9 ат.% Cr (1), через 1 ч (2) и через 18 ч (3)

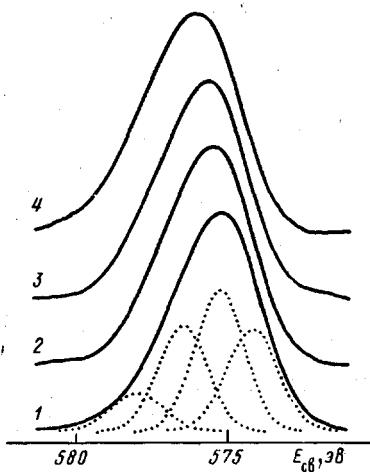


Рис. 2

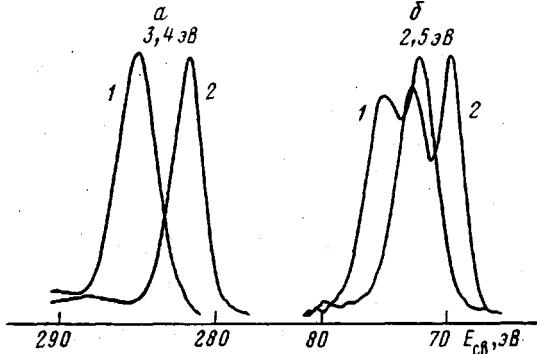


Рис. 3

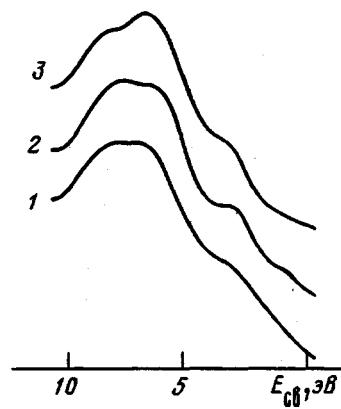


Рис. 4

полнена примерно наполовину [1]. Положение следующей компоненты линии с $E_{\text{cb}}=575,3$ эВ типично для бисареновых комплексов Cr^{o} (для $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $E_{\text{cb}}=575,2$ эВ [15], для $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, по нашим данным, $E_{\text{cb}}=-575,1$ эВ). Компоненту с $E_{\text{cb}}=576,5$ эВ можно отнести к фенолятам Cr^{III} и, кроме того, в этой же области можно ожидать пики для бисареновых комплексов Cr^{l} . Что касается компоненты с $E_{\text{cb}}=578,1$ эВ, то она, по-видимому, обусловлена Cr_2O_3 и мультиплетным расщеплением предыдущей компоненты.

Интересной особенностью исследованной системы, ранее не наблюдавшейся в системах металл — полимер, является эволюция состояния поверхности во времени. Так, по мере выдержки образца с 3 ат.% Cr (рис. 1, а, кривая 2) в условиях сверхвысокого вакуума происходит падение интенсивности «shake-up» сателлита с 75 до 60% (кривая 3), что свидетельствует о продолжении реакции связывания фениленовых групп в бисареновые комплексы Cr. Одновременно наблюдается смещение максимума линии Cr2p к большим значениям E_{cb} (рис. 2), вызванное падением относительного содержания металлического Cr и увеличением содержания связанных форм Cr. Падение содержания металлического Cr во времени подтверждается и спектрами валентной зоны (рис. 4), где отчетливо прослеживается падение плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Выдержка образца в течение суток после напыления приводила также к заметному уменьшению общего содержания Cr на поверхности (на ~15% от первоначальной величины). Это могло быть связано как с диффузией Cr в более глубокие слои полимера, недоступные РФЭС, так и с укрупнением частиц металлоконтролирующей фазы. В последнем случае также проис-

ходило бы уменьшение суммарной поверхности металлсодержащих частиц, доступной РФЭС.

Повторная сублимация Cr на поверхность образца приводила к росту интенсивности низкоэнергетических компонент линии Cr $2p$ и смещению ее максимума к меньшим значениям энергии связи. Одновременно происходило падение интенсивности «shake-up» сателлита и рост интенсивности двух высокоэнергетических компонент линии O $1s$. Последующая выдержка сопровождалась теми же изменениями линий C $1s$, O $1s$ и Cr $2p$, которые обсуждены выше.

В заключение отметим, что появление Cr в поверхностных слоях ПДМФО сопровождалось ростом поверхностной проводимости образца, что проявлялось в уменьшении подзарядки поверхности при фотоэмиссии электронов. Если в исходном ПДМФО подзарядка составляла 0,7 В, то в образце непосредственно после сублимации Cr подзарядка отсутствовала вовсе. По мере выдержки образца содержание металлического Cr падало и снова появлялась подзарядка поверхности. В образце, соответствующем кривой 4 на рис. 2, подзарядка составляла 0,3 В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Citrin P. H., Wertheim G. K. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 3176.
2. Kohiki S., Iheda S. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 3786.
3. Meyer H. M., Anderson S. G., Atanasoska L. J., Weaver J. H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. № 1. P. 30.
4. Wertheim G. K., DiCenzo S. B., Youngquist S. E. // Phys. Rev. Letters. 1983. V. 51. № 25. P. 2310.
5. Slater J. S., Johnson K. H. // Phys. Today. 1974. V. 27. № 10. P. 34.
6. Burkstrand J. H. // J. Vac. Sci. Technol. 1982. V. 20. P. 440.
7. Hatakeyama, Hirioshi // Konbatekku. 1986. V. 20. № 1. P. 20.
8. Lee J. K., Craig J. D. // J. Amer. Soc. Symp. Ser. 1982. V. 184. P. 107.
9. Rancourt J. D., Bogges R. H. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. № 1. P. 85.
10. Rancourt J. D., Taylor L. T. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 4. P. 790.
11. Криохимия/Под ред. Сергеева Г. Б. М., 1979. 594 с.
12. Wagner C. D. // Analyst. Chem. 1980. V. 52. № 1. P. 1445.
13. Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis/Ed. by Windawi H., Ho F. F. N. Y., 1982. 213 p.
14. Swift P. // Surf. Interface Anal. 1982. V. 4. № 2. P. 47.
15. Недюдов В. И. // Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М., 1984. 256 с.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
17.06.88

Yu. M. Pashunin, A. I. Pertsin, V. A. Sergeev, L. I. Vdovina,
Yu. V. Smetannikov

STUDY OF THE INTERACTION OF POLYDIMETHYLPHENYLENE OXIDE WITH CHROME VAPORS BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

Summary

Interaction of poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide with Cr vapors has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy method. Binding of Cr with phenylene groups into the complexes of the bisarene type and degradation of a polymer chain via oxygen atoms with formation of phenolates and Cr oxides were observed. Appearance of Cr in surface layers of a polymer was accompanied by increase of the surface conductivity manifesting in the disappearance of additional charging of a surface in the course of photoemission of electrons.