

УДК 541.64:543.422

## ИЗУЧЕНИЕ ПИРОЛИЗОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ<sup>1</sup>

© 1996 г. Ю. М. Шульга\*, В. И. Рубцов\*, О. Н. Ефимов\*, Г. П. Карпачева\*\*,  
Л. М. Земцов\*\*, В. В. Козлов\*\*

\* Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

\*\* Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 20.07.95 г.

Представлены результаты изучения пленок полиакрилонитрила, пиролизованных ИК-излучением, методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оже-спектроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и оже-спектроскопии свидетельствуют об уменьшении отношения N : C при пиролизе. Из спектров потерь энергии электронов определена энергия основного плазмона. Проведенные исследования показали, что пиролиз пленок полиакрилонитрила под действием ИК-излучения приводит к образованию материала, который отличается от термолизованного полиакрилонитрила увеличенным содержанием азота и более высокой плотностью валентных электронов.

Пиролиз органических полимеров является простейшим способом получения органических проводников и полупроводников. В зависимости от выбора исходного органического полимера и условий пиролиза протекают структурные превращения (термоструктурирование), которые сопровождаются выделением летучих продуктов. Термоструктурированные полимеры (ТСП) часто имеют поликристаллическую структуру низкой размёрности [1] и обладают собственной электропроводностью  $\sigma$ , которая может варьироваться в пределах  $10^{-11}$ – $10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  [2, 3]. Для низкопроводящих ТСП величина  $\sigma$  может возрастать на 11 порядков при допировании – обработке химическими окислителями и(или) восстановителями [4].

Электрохимическое допирование ТСП по  $p$ -и(или)  $n$ -типу высокообратимо и позволяет использовать их в качестве электропроводящих материалов в литиевых аккумуляторах, причем по удельной емкости они превосходят проводящие полимеры [5, 6]. Обычно ТСП получают в виде порошков, которые прессуют со связующим на металлическую сетку для получения электродов. Однако недавно было найдено, что ТСП из ПАН удобно получать в виде пленок на различных материалах путем отливки пленок из ДМФА-растворов ПАН с последующей сушкой и пиролизом

при нагревании ИК-излучением в инертной атмосфере [7]. Предварительные исследования показали, что такие пленки обладают высокой электрохимической активностью и заметно отличаются по своей структуре и свойствам от порошков ПАН, пиролизованного термически (ППАН-1) [5, 6].

В настоящей работе была поставлена цель исследовать состав и строение пленок ПАН, пиролизованного ИК-излучением (ППАН-2) методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ) и сопоставить полученные результаты с известными данными для ППАН-1.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования получали по методике [7, 8], и представляли собой пленки черного цвета. В качестве подложки использовали нержавеющую сталь. Предварительную обработку (отжиг при  $200^\circ\text{C}$  в течение 0.1–5.5 ч) и высокотемпературный ( $500$ – $700^\circ\text{C}$ , 1 с) пиролиз (карбонизацию) проводили в камере ИК-отжига в атмосфере технического аргона. Нагревание пленки осуществляли галогенными лампами. Спектры электронной эмиссии регистрировали на приборе РН-551, оснащенном анализатором типа двойного цилиндрического зеркала. РФ-спектры возбуждали излучением  $\text{MgK}_\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$ ). При этом анализатор использовали в режиме за-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09749).

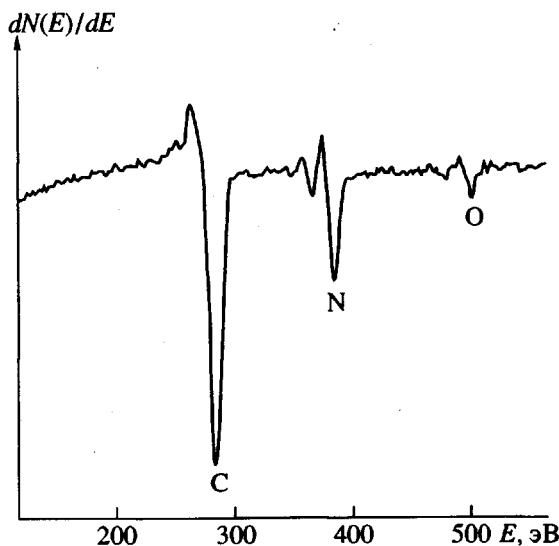


Рис. 1. Оже-спектр пленки ПАН после предварительной обработки (ИК-отжиг на воздухе при 200°C в течение 5.5 ч) и нагревания ИК-излучением при 600°C в инертной атмосфере.

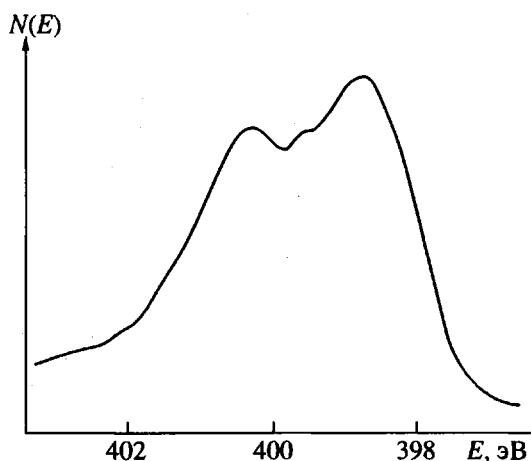


Рис. 2. РФ-спектр  $N1S$  пленки ПАН, термолизованной при 600°C после предварительной обработки.

держащего потенциала (энергия электронов, проходящих через анализатор  $E_p$ , составляла 50 эВ) при абсолютном разрешении 1.1 эВ. Спектры ПЭЭ и оже-спектры возбуждали электронным пучком от коаксиальной анализатору электронной пушки. Энергию пучка устанавливали равной 2 кэВ (при возбуждении спектров ПЭЭ) и 3 кэВ (при возбуждении оже-спектров). Полуширина энергетического распределения для первичных электронов составляла 0.5 эВ. При регистрации оже-спектров использовали режим  $dN(E)/dE$  (напряжение модуляции  $V_m = 3$  В). Регистрацию спектров потерь осуществляли в режиме задерживающего потенциала:  $E_p = 25$  эВ, абсолютное разре-

шение 0.7 эВ. Давление остаточных газов в камере спектрометра при съемке не превышало  $3 \times 10^{-10}$  мм рт. ст.

Атомную долю элемента  $j$  в зоне анализа методом ЭОС определяли по формуле  $[J_j/\sigma_j/\sum(J_i/\sigma_i)]$ , где  $J_j$  – пиковая интенсивность оже-линии  $j$ -го элемента, а  $\sigma_j$  – ее атомная чувствительность [9].

Функцию потерь  $y(E)$  определяли из решения интегрального уравнения [10]  $N^{in}(E) - ky(E)*N^{in}(E) = = ky(E)$ , где звездочка означает свертку по энергии;  $N^{in}(E)$  – неупругую часть измеряемого спектра потерь, нормированную на площадь под упругим пиком;  $k$  – фактор, учитывающий геометрию эксперимента по отражению электронов. Полученная таким образом функция  $y(E)$  пропорциональна усредненной по углам функции потерь. Последовательность операций при выделении функции  $y(E)$  из экспериментального спектра потерь детально описана в работе [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен типичный обзорный оже-спектр пленки, пиролизованной при 600°C. Видно, что в зоне анализа помимо углерода присутствуют также азот и кислород. Состав образца, для которого получен приведенный спектр был оценен как  $C_{0.79}N_{0.18}O_{0.03}$ . Для пленки, термоловизованной при 500°C, концентрация азота выше в ~1.5 раза. Распределение кислорода по глубине имеет выраженный приповерхностный характер – его концентрация падает с увеличением глубины, что скорее всего обусловлено адсорбцией при контакте свежеприготовленного образца с воздухом. Сканирование поверхности первичным пучком диаметром 2 мм не выявило участков с заметно отличающимся составом.

Информация о состоянии элементов, пиролизованных при 500–700°C, в пленке получена при изучении формы фотоэлектронных пиков. Спектр  $C1S$  представляет собой асимметричный пик с неструктурированным наплывом со стороны высоких энергий. Основной пик (285.0 эВ) обусловлен атомами углерода, имеющими связи с углеродом и(или) водородом. Наплыв может характеризовать атомы углерода, соединенные с атомом и(или) кислородом [12].

На спектре  $N1S$  (рис. 2) отчетливо выделяются два пика (398.8 и 400.4 эВ). Пик с меньшей энергией связи и большей интенсивностью относится скорее всего к атомам азота нитрильных групп. Действительно, в случае  $K_3Fe(CN)_6$   $E_{cb}(N1S) = = 398.0$  эВ, а в случае тетрацианохинодиметана  $E_{cb}(N1S) = 399.3$  эВ [13]. Пик с более высокой энергией связи обусловлен, по-видимому, с атомами азота таких групп как  $C=N-H$  и  $C=N-C$ , образующихся при раскрытии тройной связи в ходе

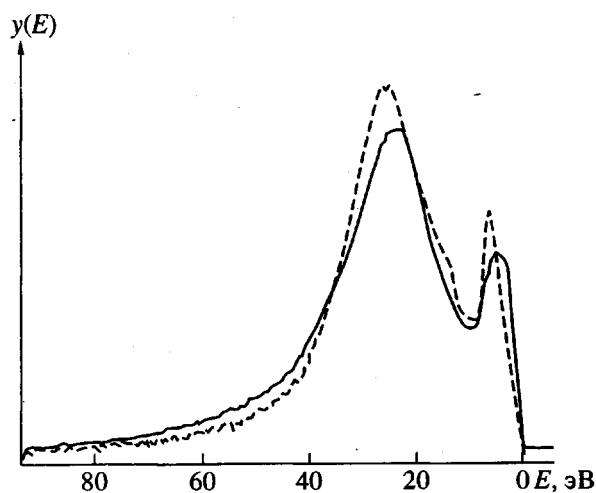


Рис. 3. Функции потерь  $y(E)$  для пленки, термолизованной при  $600^{\circ}\text{C}$ . Штриховой линией обозначена функция  $y(E)$  для твердого  $\text{C}_{60}$ .

пиroliza [14] и, возможно, поверхностных групп  $\text{N}-\text{O}$ . Отметим, что для пленок, карбонизированных при  $700^{\circ}\text{C}$ , число атомов азота в нитрильных группах еще достаточно большое.

Функции потерь  $y(E)$  для одной из исследуемых пленок представлены на рис. 3. Там же для сравнения приведена функция  $y(E)$  для фуллерена. Как и в случае чисто углеродных материалов [15], основной пик обусловлен возбуждением плазменных колебаний всех валентных электронов. Энергия основного плазмона  $\hbar\omega_p$  составляет  $22.5$ ,  $24.0$  и  $23.0$  эВ для пленок, термолизованных при  $500$ ,  $600$  и  $700^{\circ}\text{C}$  соответственно. Отметим, что для порошков, полученных в ходе термолиза ПАН при  $450$ – $650^{\circ}\text{C}$ , величина  $\hbar\omega_p$  равна  $21.6$  эВ [16]. Это означает, что изучаемые пленки ППАН-2 имеют более высокую плотность валентных электронов, а, возможно, и более высокую удельную плотность по сравнению с порошками ППАН-1, полученными при тех же температурах.

Особенности функции потерь, обусловленные колебаниями  $\pi$ -электронов, различаются для фуллера и исследуемых образцов: в случае фуллера эта часть функции представляется собой довольно узкий пик с четко выраженным максимумом при  $6.8$  эВ, а в случае пленок ППАН-2 в указанной части спектра нет такого четкого максимума и, в принципе, здесь можно выделить два пика с максимумами при  $4.5$  и  $3.0$  эВ. Скорее всего это свидетельствует о двух  $\pi$ -подзонах в изучаемом материале.

Таким образом, проведенные исследования показали, что пиrolиз пленок ПАН путем их нагревания ИК-излучением ведет к образованию материала, который отличается от известных порошков ППАН-1 увеличенным содержанием азота и более высокой плотностью валентных электронов. Последнее обстоятельство заставляет думать, что для них характерна более плотная и, возможно, более упорядоченная упаковка, обусловленная особенностю протекания пиrolиза ПАН в тонких пленках в условиях более равномерного нагревания и влияния подложки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Topchiev A.V. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. P. 597.
2. Jobst K., Sawatschenko L., Schwarzenberg M., Wuckel L. // Synth. Met. 1992. V. 47. P. 279.
3. Tanaka K., Nishio S., Masai H., Yamabe T., Yata S. // Synth. Met. 1991. V. 44. P. 35.
4. Берлин А.А., Гайдерих М.А., Давыдов Б.Э., Каргин В.А., Карпачева Г.П., Кренцель Б.А., Хуторева Г.В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972. С. 214.
5. Jobst K., Sawatschenko L., Schwarzenberg M., Faash L. // Synth. Met. 1992. V. 47. P. 297.
6. Yata S., Hinoshita H., Komori K., Ando N., Kashiwamura T., Harada T., Tanaka K., Yamabe Y. // Synth. Met. 1993. V. 55. P. 388.
7. Земцов Л.М., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 919.
8. Зализная Н.Ф., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Давыдов Б.Э., Козлов Ю.Г., Щекин И.А., Хрекин А.В. // А.с. 1721634 СССР // Б.И. 1992. № 11.
9. Handbook of Auger Electron Spectroscopy / Ed. by L.E. Davis, N.C. McDonald, P.W. Palmberg. Minnesota: Phys. Electron. Industr. Inc. 1976. Р. 252.
10. Михайлов Г.М., Рубцов В.И. // Поверхность. 1987. № 7. С. 99.
11. Рубцов В.И., Шульга Ю.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1993. Т. 103. № 6. С. 2065.
12. Wu C.R., Salaneck W.R., Ritsko J.J., Bredas J.L. // Synth. Met. 1986. V. 16. № 2. P. 147.
13. Капунов М.Г., Шульга Ю.М., Походня К.И., Еременко О.Н., Ягубский Э.Б., Хидекель М.Л., Бородько Ю.Г. // Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. № 6. С. 797.
14. Bradley R.H., Ling X., Sutherland I., Beamson G. // Carbon. 1994. V. 32. № 1. P. 185.
15. Shyl'ga Yu.M., Rubtsov V.I., Lobach A.S. // J. Phys. B. 1994. V. 93. P. 327.
16. Шульга Ю.М., Иобст К., Савченко Л., Зуева А.Ф., Ефимов О.Н. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 2965.

# Investigation of Pyrolyzed Polyacrylonitrile Films using X-ray Photoelectron, Auger, and Electron Energy Loss Spectroscopies

Yu. M. Shul'ga\*, V. I. Rubtsov\*, O. N. Efimov\*, G. P. Karpacheva\*\*,  
L. M. Zemtsov\*\*, and V. V. Kozlov\*\*

\* Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences  
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

\*\* Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Abstract**—PAN films pyrolyzed by IR irradiation were studied using X-ray photoelectron, Auger and electron energy loss spectroscopies. The data of X-ray photoelectron and Auger, spectroscopies indicate that N : C ratio decreases in the course of pyrolysis. The energy of main plasmon was determined from the spectra of electron energy loss. The measurements showed that the pyrolysis of PAN films under IR irradiation results in formation of a material that differs from thermolyzed PAN in that it has a higher nitrogen content and a higher density of valence electrons.