

УДК 541.64:543.42

## СПЕКТРЫ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ПЛЕНОК, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ АКТИВИРОВАННЫХ ПЛАЗМОЙ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2000 г. Ю. П. Байдаровцев\*, Г. Н. Савенков\*, В. В. Шевченко\*\*, Ю. М. Шульга\*\*

\*Филиал института энергетических проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

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

Поступила в редакцию 31.03.99 г.

Принята в печать 19.08.99 г.

Для пленок, образующихся из активированных плазмой паров термической деструкции ПП, получены спектры потерь энергии электронов, а также рентгеновские фотоэлектронные спектры, электронограммы и микрофотографии поверхности. Установлено, что при толщине более 500 Å пленки являются сплошными и имеют достаточно гладкую поверхность. Пленки состоят из углеводородной матрицы с плотностью 1.1–1.3 г/см<sup>3</sup>, в которой имеются дисперсные включения с более высокой плотностью, возможно, алмазоподобные. Концентрация включений не превышает 10 мас. %.

Было показано [1], что пленки, формируемые при плазменной активации продуктов термической деструкции ПП, существенно превосходят по механическим характеристикам и стабильности при высоких температурах как исходный ПП, так и пленки, образующиеся при “наплавлении” ПП на металлические подложки [2]. Эти свойства тонких пленок на подложках из различных материалов (металлы, полупроводники и диэлектрики, включая полимеры) определяют интерес к исследованию их состава и структуры.

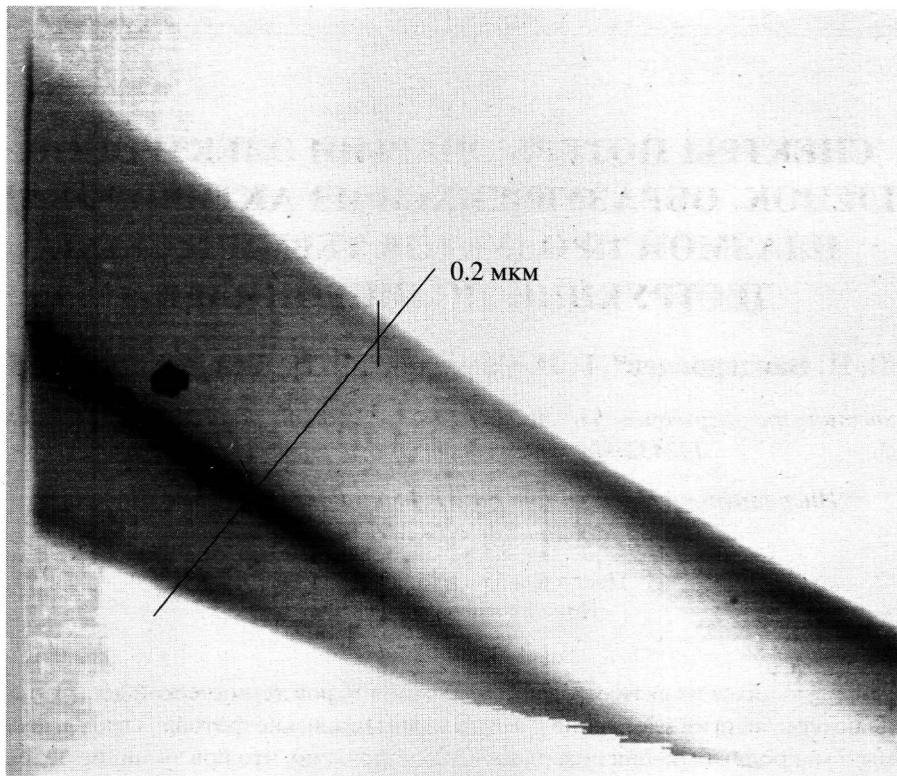
В настоящей работе пленки изучены методами спектроскопии потерь энергии электронов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, которые являются чрезвычайно информативными при исследовании строения материалов, получаемых при термической деструкции полимеров [3, 4]. Представляют интерес также сведения о морфологии этих пленок и степени их кристалличности, в связи с чем были предприняты исследования с помощью электронной микроскопии и дифракции быстрых электронов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки получали путем осаждения продуктов термического разложения ПП из парогазового потока, содержащего значительное количество микрокапельных фрагментов со средним размером порядка 1 мкм. Особенностью формирования пленок является активация парогазового потока плазмой тлеющего разряда постоянного тока. Пленки осаждались на подложках, расположенных за сетчатым катодом газоразрядного промежутка вне зоны плазмы. Детали установки и параметры процесса подробно описаны в работе [1].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на приборе VIEE-15 с Al-анодом ( $h\nu = 1486.6$  эВ). Разрешение прибора, определенное как ширина на половине высоты пика Au4f<sub>7/2</sub> от металлического золота, составляло 1.6 эВ. Методика выделения спектра потерь энергии электронов (ПЭЭ), сопровождающего фотоэлектронный пик Cls, описана в работе [3].

Спектры ПЭЭ пленок в режиме на “прострел” регистрировали с помощью оснащенного β-анализатором электронного микроскопа JEM 1200 CX. Прибор оборудован растровой системой ASID 10.



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическая фотография торца пленки, отделенной от подложки—скола моно-кристалла LiF.

На микроскопе получали также микрофотографии и электронограммы пленок. Межплоскостные расстояния  $d$  (в Å), соответствующие дифракционным кольцам на электронограмме, находили из уравнения  $d = 66.78/D$ , где  $D$  – диаметр кольца (в мм). Коэффициент пропорциональности определяется параметрами микроскопа. Образцы для исследования на электронном микроскопе напыляли на подложки, представляющие собой сколы монокристаллов LiF, NaCl или KBr. Перед исследованием пленки отделяли от подложки и закрепляли в держателе образцов с помощью медной сеточки диаметром 6 мм. Различий в структуре пленок для подложек разного типа не обнаружено.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

### Электронная микроскопия

Пленки толщиной более 500 Å являются сплошными. На рис. 1 представлена микрофотография торца отделенной от подложки пленки толщиной 2000 Å. Видно, что пленка является до-

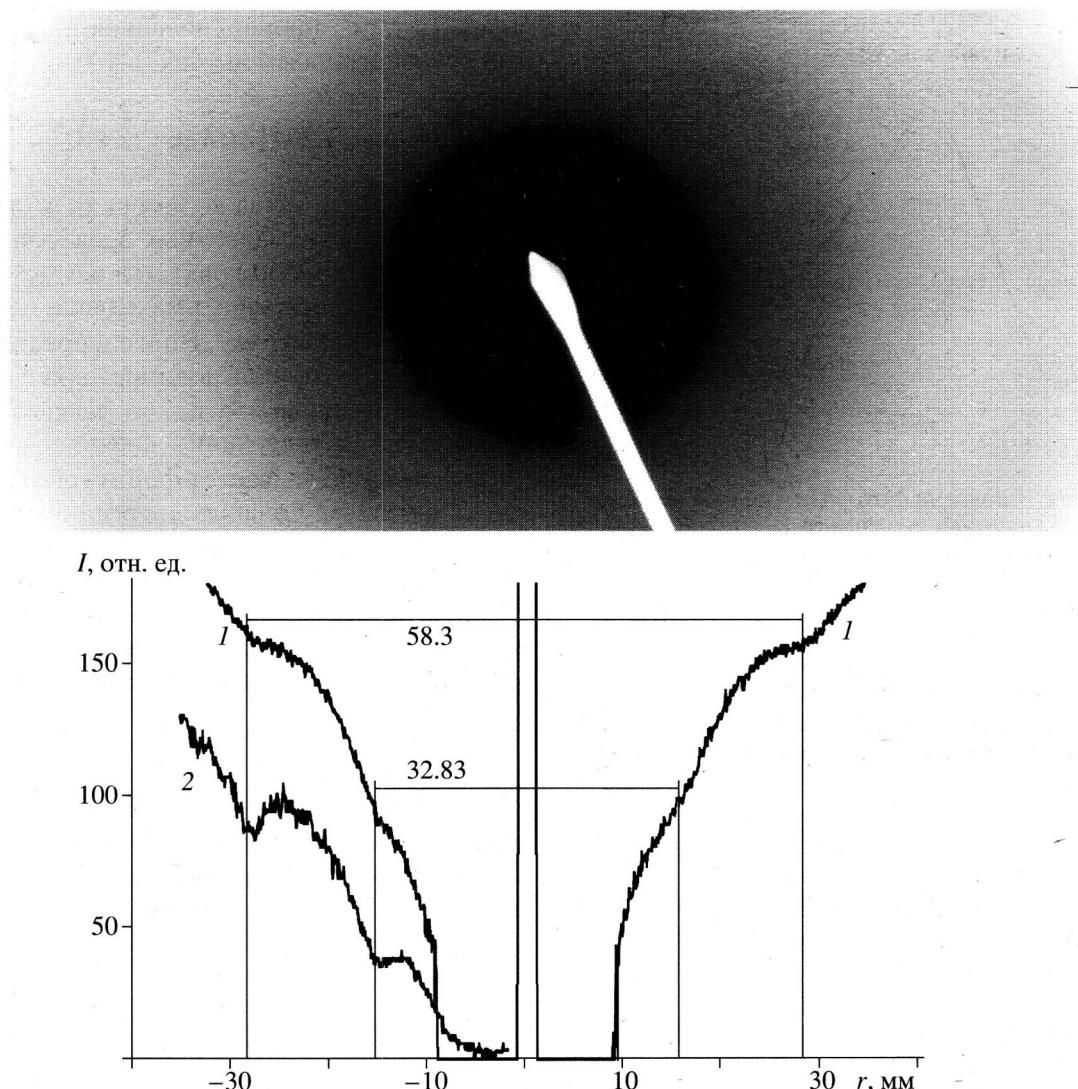
статочно однородной по толщине. “Шероховатость” поверхности пленки укладывается в пределы  $\pm 25$  Å от спрямляющей линии.

### Дифракция быстрых электронов

На электронограмме пленки можно выделить два дифракционных кольца, соответствующие межплоскостным расстояниям  $2.03 \pm 0.08$  и  $1.18 \pm 0.06$  Å. Линии на фотометрическом профиле электронограммы находятся на большом по величине фоне, интенсивность которого также меняется вдоль радиуса, что затрудняет точное определение их полуширины. Тем не менее, как видно из рис. 2, полуширина линий достаточно большая, что свидетельствует о малых размерах области когерентного рассеяния.

### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновский фотоэлектронный спектр Cls пленки представляет собой одиничный пик с полушириной 2.6 эВ. Для твердого фуллерена C<sub>60</sub> при используемом разрешении полуширина составляет 1.9 эВ. Увеличение ширины пика может означать



**Рис. 2.** Электронограмма пленки (вверху) и ее фотометрический профиль (внизу, кривая 1). Кривая 2 – результат математической обработки (частичное вычитание фона и масштабирование) экспериментального профиля.  $r$  – расстояние от центра электронограммы.

наличие в образце атомов углерода с разным ближайшим окружением. Небольшая разность электроотрицательностей углерода и водорода (2.45 и 2.20 соответственно [5]) приводит к тому, что заряды на атомах углерода, имеющих в качестве ближайших соседей атомы водорода, отрицательны ( $-0.02, -0.04$  и  $-0.06$  для групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ), если расчет вести по схеме, описанной в работе [6]. Корреляция между энергией связи  $E_{\text{св}}$  и рассчитанным таким образом зарядом  $q$  ( $\Delta E_{\text{св}} \sim 18.2 \Delta q$ ) предполагает, что разность  $\Delta E_{\text{св}}$  для групп  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_3$  достигает  $\sim 0.7$  эВ, что вполне описывает наблюдаемое уширение пика Cls.

#### Спектроскопия потерь энергии электронов

На рис. 3 представлен фотоэлектронный пик Cls и сопровождающий его спектр ПЭЭ. Видно, что в области потерь до 8 эВ отсутствуют пики с заметной интенсивностью, которые можно связать с возбуждением  $\pi$ -электронов. Это означает, что процесс плазменной активации не приводит к формированию кратных связей. Спектр ПЭЭ, сопровождающий фотоэлектронный пик Cls, представляет собой довольно гладкую кривую с пологим максимумом при  $\sim 20.2$  эВ и слабо выраженным плечом в области потерь 31–36 эВ.

Основной пик на спектрах потерь обычно связывают с потерями на возбуждение плазменных

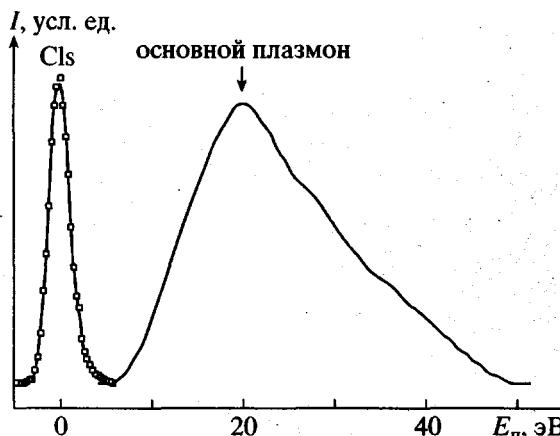


Рис. 3. Рентгеновский фотоэлектронный пик Cls и сопровождающий его спектр ПЭЭ (сплошная линия) для исследуемых образцов.  $E_{\pi}$  – энергия потерь.

осцилляций всех валентных электронов. В приближении свободных электронов частота осцилляций связана с плотностью валентных электронов соотношением

$$\omega_p = (4\pi n e^2 / m)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона соответственно. Отсюда легко показать, что плотность мате-

риала (в г/см<sup>3</sup>) пропорциональна квадрату энергии основного плазмона  $\hbar\omega_p$  (в эВ)

$$\rho = 1.204 \{ M(\hbar\omega_p)^2 / Z \} 10^{-3} \quad (2)$$

Здесь  $M$  – масса звена полимера (в атомных единицах),  $Z$  – число валентных электронов в этом звене. Согласно формуле (2), в изучаемых пленках плотность основного материала находится в пределах 1.14–1.26 г/см<sup>3</sup>. Нижний предел соответствует тому, что состав полимера при плазменной активации не меняется, т.е. описывается бруттоформулой CH<sub>2</sub>, а верхний – предположению, что состав звена описывается формулой CH. Однако плечо в области больших энергий потерь указывает на то, что небольшая часть изучаемого материала обладает более высокой плотностью. Оценка, проведенная на основании относительной интенсивности плеча, показывает, что доля материала с высокой плотностью не превышает 10 мас. %.

Спектры ПЭЭ, полученные на электронном микроскопе (рис. 4), в области до 90 эВ имеют максимум при ~20 эВ и плечо в диапазоне 32–36 эВ. В области потерь, обусловленных переходами Cls электронов, присутствуют два довольно пологих максимума с энергией 293 и 317 эВ. Если первый

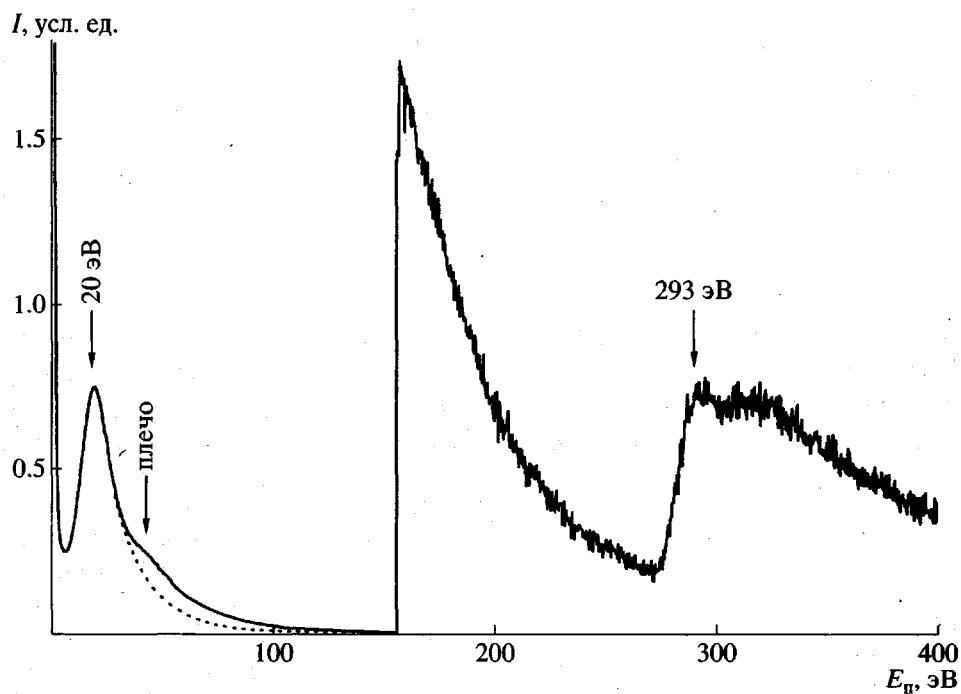


Рис. 4. Спектр ПЭЭ для пленки толщиной ~200 Å в режиме на “прострел”. Энергия возбуждающего пучка 120 кэВ. Масштабы регистрации при низких и высоких энергиях различаются в 133 раза.

максимум связан с переходом  $\text{Cl}_{\text{s}} \rightarrow \sigma^*$  (см., например, работу [7]), то природа второго максимума не очевидна. В доступной авторам литературе не обнаружено описание переходов с такой высокой энергией в углеродных или углеводородных материалах.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [8], что изотактический ПП формирует периодическую структуру, которая проявляется на рентгенограмме в виде четырех относительно четких колец с межплоскостными расстояниями 6.84, 5.41, 4.88 и 4.27 Å. Атактический ПП является аморфным веществом. На дифрактограммах графита два пика с максимальной интенсивностью соответствуют межплоскостным расстояниям 3.35 и 1.68 Å. Для алмаза  $d_{111} = 2.060$  и  $d_{220} = 1.261$  Å [9]. Сопоставление литературных данных с измеренными нами межплоскостными расстояниями заставляет думать, что в изучаемых пленках наряду с аморфной матрицей с плотностью 1.1–1.3 г/см<sup>3</sup> присутствуют ультрадисперсные частицы алмаза с очень дефектной решеткой, массовая доля которых не превышает 10%. Именно присутствие таких частиц с высокой плотностью обуславливает появление плеча в области 32–36 эВ в спектрах потерь. Отметим здесь, что для алмаза энергия σ-плазмона равна 33–34 эВ [10, 11]. Присутствие алмазоподобных частиц указывает также на то, что брутто-состав изучаемых пленок должен записываться как  $\text{CH}_{2-\delta}$ , где  $\delta > 0$ .

Спектры ПЭЭ, полученные разными методами, в целом хорошо согласуются, например, по положению максимума, обусловленного плазменными осцилляциями всех валентных электронов. Однако в спектрах потерь, сопровождающих рентгеновский фотоэлектронный пик Cl<sub>s</sub>, плечо, связанное с присутствием в пленке образований с высокой плотностью, выражено менее четко по сравнению с таковым в спектрах ПЭЭ, полученных на электронном микроскопе. Это связано, по нашему мнению, с тем, что спектр ПЭЭ, возбужденный фотоэлектронами, определяется во многом потерями вблизи атома с дыркой на уровне Cl<sub>s</sub>. Согласно представлению об экстра-атомной релаксации [4], дырка на внутреннем уровне

твердого тела может экранироваться электронами проводимости и электронами соседних атомов. Очевидно, что процесс экранировки нарушает картину стационарной плотности валентных состояний.

В заключение отметим, что сочетание электронографического исследования с анализом спектров потерь энергии электронов является мощным методом при изучении тонких пленок, содержащих аморфную и кристаллическую фазы, если последние различаются по плотности валентных электронов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савенков Г.Н., Байдаровцев Ю.П., Янчишенко К.Н., Пономарев А.Н. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 65.
2. Несторов М.А., Савенков Г.Н., Байдаровцев Ю.П., Пономарев А.Н. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 1. С. 46.
3. Шульга Ю.М., Иобст К., Савченко Л., Зуева А.Ф., Ефимов О.Н. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 2965.
4. Шульга Ю.М., Рубцов В.И., Ефимов О.Н., Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Козлов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 989.
5. Jolly W.L. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 3260.
6. Carlson T.A. Photoelectron and Auger Photoelectron Spectroscopy. New York; London: Plenum Press, 1975.
7. Varlot K., Martin J.M., Quet C. // J. Microscopy. 1998. V. 191. Pt. 2. P. 187.
8. Полипропилен. Сб. статей. Пер. со словацкого. Л.: Химия, 1967.
9. Картотека ASTM (ASTM Diffraction Data File, and Inorganic Index to the Powder Diffraction File). Philadelphia, 1969.
10. Zaluzec N.J. // Ultramicroscopy. 1982. V. 9. № 3. P. 319.
11. Martin P.J., Filipczuk S.W., Netterfield R.P. // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. № 4. P. 410.

## Electron Energy Loss Spectra of the Films of Plasma-Activated Thermal Decomposition Products of Poly(propylene)

Yu. P. Baidarovtsev\*, G. N. Savenkov\*, V. V. Shevchenko\*\*, and Yu. M. Shul'ga\*\*

\*Chernogolovka Branch, Institute of Energy Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia

\*\*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstract**—The films deposited from plasma-activated vapors of the thermal decomposition products of poly(propylene) were studied by electron energy loss spectroscopy, X-ray photoelectron-spectroscopy, electron diffraction, and electron microscopy techniques. The films with thicknesses exceeding 500 Å are continuous and exhibit a quite smooth surface. The films structure represents a hydrocarbon matrix with a density of 1.1–1.3 g/cm<sup>3</sup> and disperse inclusions of higher density, probably, with a diamondlike structure. The content of inclusions does not exceed 10 wt %.