

05.03;11;12

©1995

АННИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ В АДГЕЗИОННОМ КОНТАКТЕ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕР

И.И.Бардышев, А.Г.Липсон, Д.М.Саков

При установлении адгезионного контакта металл-диэлектрик (полимер) на межфазной границе происходит перераспределение заряда, обуславливающее возникновение потенциального барьера и образование двойного электрического слоя (ДЭС) [1,2]. Суммарный заряд ДЭС в равновесных условиях скомпенсирован и поэтому равен нулю. Если, однако, на ДЭС оказывается некое воздействие (например, термическое), приводящее к частичной его компенсации, то заряды ДЭС могут быть измерены. Аналогично следует предположить, что при прохождении через адгезионный контакт пучка заряженных частиц последний мог бы испытывать отклонения, зависящие от направления вектора \mathbf{E} вследствие взаимодействия с ДЭС. В этом смысле удобным для исследования ДЭС является метод аннигиляции позитронов (АП). Позитроны, испускаемые β^+ -источником, обладают энергией в несколько сотен кэВ, поэтому пленки вещества толщиной в несколько микрон являются для них проникаемыми. После торможения в веществе позитроны аннигилируют в столкновениях с электронами среды, испуская жесткие аннигиляционные γ -кванты. При этом характеристики аннигиляции: время жизни позитронов (ВЖ) и угловая корреляция аннигиляционного излучения (УКАИ) определяются электронным строением вещества и существенно различны для металлов и полимеров [3].

Рассмотрим прохождение потока позитронов через адгезионный контакт металл-полимер. При отсутствии ДЭС (рис. 1,а) позитроны могут отразиться от поверхности полимерной пленки 1, затормозиться в пленке 2, пройти сквозь пленку и затормозиться в подложке 3, отразиться от металлической поверхности и затормозиться в пленке 4, выйти из пленки после отражения от подложки 5. В присутствии ДЭС, если направление вектора \mathbf{E} противоположно направлению пучка позитронов, некоторая дополнительная доля потока позитронов (Δ) будет отражена обратно в полимерную пленку (рис. 1,б). Если направление вектора \mathbf{E} совпадает с направлением пучка позитронов, то некоторая дополни-

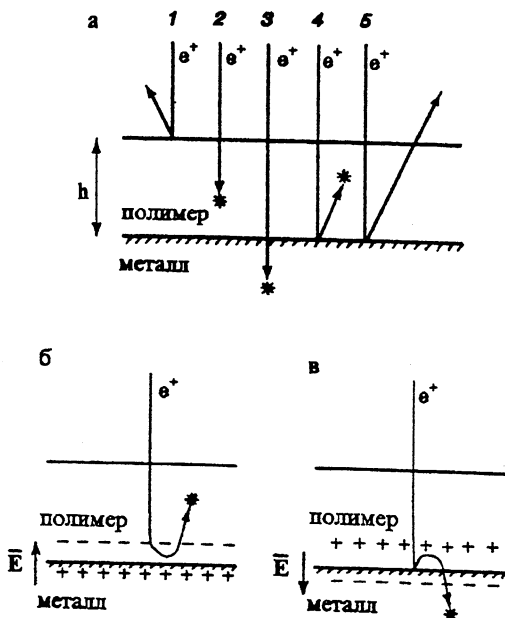


Рис. 1. Прохождение потока позитронов через адгезионный контакт металл-полимер.

a — в отсутствие электрического поля ДЭС; *б* — поле ДЭС E направлено против движения потока позитронов; *в* — поле ДЭС E и направление движения потока позитронов совпадают.

тельная доля потока позитронов (Δ), дошедших до границы раздела, будет втянута в металл (рис. 1, *в*). Оценка величины (Δ) позволяет, как будет показано ниже, определить многие параметры ДЭС, а следовательно, неразрушающим методом оценить в итоге адгезионную прочность соединения металл-полимер [4-7]. В работе использовали образцы пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом толщиной ~ 20 мкм, нанесенные из раствора на подложки (сталь-3) толщиной 3 мм (образец 1). Часть пленок сополимера для увеличения адгезии была модифицирована с помощью аминоэтоксисилана (модификатор АСОТ) [4-7] (образец 2). Эксперименты проводились при комнатной температуре на установке для измерения кривых УКАИ с длиннощелевой геометрией, имеющей угловое разрешение 0.8 мрад. Источником позитронов служил изотоп Na^{22} с активностью 10^8 Бк. Профиль поглощения позитронов по глубине хорошо описывается экспонентой с массовым коэффициентом поглощения $\alpha(Na^{22}) = 39 \text{ см}^2/\text{г}$ [8]. Экспериментальная кривая УКАИ для исследуемых систем представля-

ет собой сумму кривых УКАИ для материала пленки $C_f(\theta)$ и материала подложки $C_s(\theta)$:

$$C(\theta) = p_f C_f(\theta) + (1 - p_f) C_s(\theta), \quad (1)$$

где p_f — доля позитронов, аннигилировавших в пленке.

Нормированные экспериментальные кривые УКАИ, определенные отдельно для массивного полимера $C_f(\theta)$, металлической подложки $C_s(\theta)$ и адгезионной системы $C(\theta)$ вводились в компьютер. После оптимизации по формуле (1) параметр p_f определялся в области углов 6–15 мрад, так как форма кривых УКАИ в этой области углов определяется только волновыми функциями валентных электронов и не зависит от микроструктуры полимера [9]. Полученные таким образом значения p_f сравнивались с теоретически рассчитанными (p_t) исходя из толщины пленки (рис. 1,а) по формуле:

$$p_t = \left[1 + \frac{(1 - n)A}{(1 - A)(1 + nA)} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где $A = \exp(-\alpha L)$, $\alpha = 39 \text{ см}^2/\text{г}$, L — массовая толщина пленки, n — коэффициент отражения позитронов от поверхности металла $n = 0.0593\sqrt{z}$ [9] (для железа $z = 26$), т.е. $n = 0.302$. Для образца 1: $p_f = 0.335$ ($p_t = 0.282$). Для образца 2: $p_f = 0.332$ ($p_t = 0.368$). Видно, что для образца 1 доля аннигилировавших в пленке позитронов p_t превышает теоретическое значение, тогда как для образца 2 (модифицированный полимер) величина p_f меньше расчетной. Полученный результат можно объяснить влиянием электрического поля на позитрон. При этом очевидно, что полимер 1 заряжен отрицательно (рис. 1,б), а полимер 2 — положительно (рис. 1,в). Не сложно убедиться, что в случае “выталкивания” позитронного пучка (рис. 1,б) значение p_f будет

$$p_f = \frac{(1 - A)[1 + nA(1 - \Delta_1)] + A\Delta_1}{1 - A^2 n(1 - \Delta_1)}. \quad (3)$$

В случае “втягивания” позитронов в подложку (рис. 1,в)

$$p_f = \frac{(1 - A)[1 + nA(1 - \Delta_2)]}{1 - A^2 n(1 - \Delta_2)}. \quad (4)$$

Найденные из выражений (3) и (4) величины Δ_1 и Δ_2 позволяют оценить потенциал U_{\max} в пленке, с которым взаимодействует позитронный пучок, проходящий через приконтактную зону действия электрического поля E . Для определения потенциала ДЭС U_{\max} рассмотрим энергетический

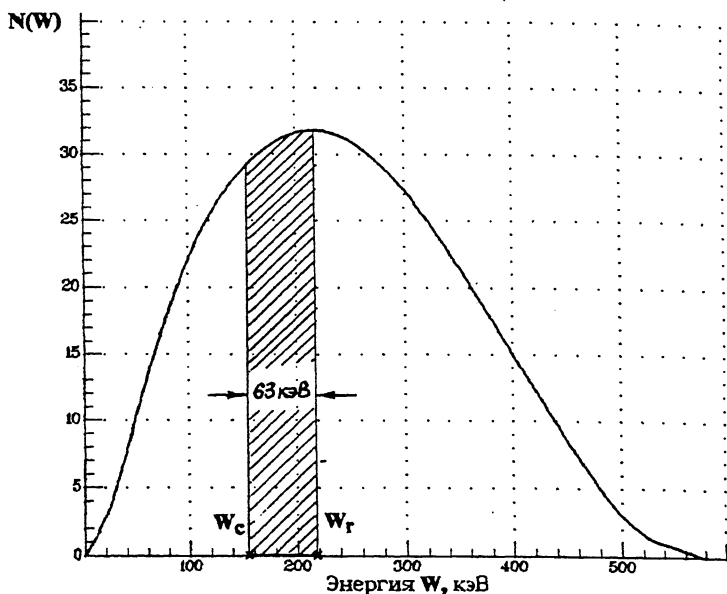


Рис. 2. Энергетический спектр позитронов от источника Na^{22} . Заштрихованная часть спектра представляет собой величину потенциала взаимодействия ДЭС с потоком позитронов.

спектр позитронов от источника Na^{22} (рис. 2). При прохождении потока позитронов через пленку позитроны, имеющие энергию $W < W_c$, поглотятся в ней:

$$\int_0^{W_c} N(W) dW = 1 - \exp(-\beta L). \quad (5)$$

Значение W_c рассчитывается исходя из толщины пленки. Величина W_R , соответствующая максимальному потенциалу взаимодействия позитронов с ДЭС, определится из выражения для Δ :

$$\Delta = \int_{W_c}^{W_R} N(W) dW / \int_{W_c}^{\infty} N(W) dW. \quad (6)$$

Исходя из экспериментальных значений Δ_1 и Δ_2 находим разность потенциалов $\delta W = W_R - W_c$, т.е. максимальное значение $\delta W = U_{\max}$ взаимодействия ДЭС с позитронным потоком (см. таблицу). Отметим, что полученные данные правильно отражают вклад электростатической компоненты в адгезию систем 1 и 2, поскольку адгезия в системе 2 на порядок выше, чем в системе 1. Кроме того,

Параметры свободного объема исследованных систем (пояснения в тексте)

Образец	w_N , мрад	I_N	R , Å	$n_v \cdot 10^{18}$, см ⁻³	U_{\max} , КэВ
Полимер 1	3.5	0.03	3.3	5.8	—
Система 1	7.9	0.10	—	—	17.8
Полимер 2	3.3	0.04	3.5	8.5	—
Система 2	3.0	0.04	4.2	6.0	63.3

$(U_{\max})_2 / (U_{\max})_1 \simeq (V_k)_2 / (V_k)_1 \simeq 4$, где V_k — контактная разность потенциалов в исследованных адгезионных системах, оцененная методом термостимулированной деполяризации [4–7].

Вычитая из экспериментальных кривых УКАИ для системы вклад от аннигиляции позитронов в подложке $C_s(\theta)$, можно получить кривые УКАИ для полимерных пленок, находящихся в адгезионном контакте с металлом. В таблице приведены полученные на основании “модели захвата” позитронов [10] данные о параметрах флуктуационного свободного объема, который является одной из важнейших характеристик, определяющих свойства полимера. Свободный объем представляется как совокупность микропустот молекулярного размера, которые служат эффективными ловушками диффундирующих в полимерной матрице атомов позитрония (Ps). Аннигиляция локализованных в микропорах атомов пара-Ps дает вклад в узкую компоненту кривых УКАИ (область углов 0–5 мрад), причем полуширина узкой компоненты w_N определяется радиусом ловушки R , а ее интенсивность (I_N) зависит от концентрации микропор n_v [10]. В случае хорошей адгезии (система 2) параметры свободного объема меняются незначительно. В то же время в системе 1 (со слабой адгезией) узкая компонента практически отсутствует, поскольку ее полуширина w_N столь велика, что не позволяет говорить о локализации атомов Ps (см. таблицу). Этот факт свидетельствует о присутствии в пленке значительных внутренних напряжений, подавляющих образование флуктуационных свободных объемов.

Рассмотрим физические причины наблюдаемых эффектов взаимодействия позитронного пучка с электрическим полем ДЭС. При падении пучка позитронов с широким энергетическим спектром на границу раздела металл-полимер будут генерироваться электронно-дырочные пары, по аналогии с твердотельным детектором заряженных частиц [11]. Наличие таких процессов эквивалентно протеканию через межфазную границу электрического тока j ,

компенсирующего образование пар за счет подтягивания неосновных носителей из металла (полимера). При распределении зарядов ДЭС (ионизированных функциональных групп полимера) со стороны полимерной пленки в слое L_c , равном дебаевской длине экранирования ДЭС, с целью компенсации тока j создается потенциал U_{\max} , соответствующий максимальному пробивному напряжению перехода металл-полимер. В этом случае все позитроны с энергиями $W < qU_{\max}$ будут отражены от границы раздела (рис. 1,б) или "затянуты" в металл (рис. 1,в). Таким образом, внутри ДЭС фактически возникает ток, равный току генерации j_g при напряжении U_{\max} [11]:

$$j_g = \frac{n_i q}{2\tau_i} \left(\varepsilon \varepsilon_0 U_{\max} / 2\pi q \langle N \rangle \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где n_i — концентрация свободных носителей в пленке, τ_i — время их жизни, ε — диэлектрическая проницаемость пленки, N — концентрация ионизированных примесей (функциональных групп полимера, отдавших или принявших электрон и являющихся ловушками Ps, $\langle N \rangle \simeq n_v$) в слое пространственного заряда $[0, d]$ на контакте. Учитывая, что в (7) $\tau_i = dn_i q / 2j_g$, получим

$$U_{\max} = 2\pi d^2 q \langle N \rangle / \varepsilon \varepsilon_0. \quad (8)$$

В случае системы (2) величина d известна и составляет $\sim 9 \cdot 10^{-5}$ [6], полагая $\langle N \rangle = n_{св} \simeq 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\varepsilon = 7$, получим значение $U_{\max} \simeq 75 \text{ кВ}$, что удовлетворяет значениям U_{\max} , полученным из спектральных характеристик позитронного потока (рис. 2). При расчете мы приняли $\langle N \rangle = n_v$, полагая коэффициент ионизации функциональных групп $\beta = 1$. Реально же $\beta \ll 1$ и поэтому $\langle U \rangle$ будет меньше U_{\max} . При $\beta \simeq 10^{-2}$ [1,7] среднее значение потенциала $\langle N \rangle$ в слое d : $\langle U \rangle \simeq 0.75 \text{ кВ}$. Отсюда значение величины электрического поля ДЭС $E \simeq \langle U \rangle / d = 10^7 \text{ В/см}$, что соответствует величине вклада электростатической компоненты в адгезию данной системы [4-7].

Таким образом, метод АП позволяет идентифицировать ДЭС на границе металл-полимер бесконтактным неразрушающим способом, а также оценить его энергетические параметры, которые правильно отражают величину вклада электростатической компоненты в адгезионное взаимодействие.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-95-03-08014.

Список литературы

- [1] Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. // Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1977. 178 с.
- [2] Bishof C., Possart W. Adhesion-Theoretische und experimentelle Grundlagen. Akademie-Verlag, Berlin, 1983.
- [3] Positrons in Solids / Ed. by Hautajarvi, P. // Topics in Current Physics. V. 12. Springer, Heidelberg, 1979.
- [4] Липсон А.Г., Саков Д.М., Топоров Ю.П. // Письма в ЖТФ, 1989. Т. 15. В. 21. С. 55-59.
- [5] Липсон А.Г., Кузнецова Е.В., Саков Д.М. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 319. № 6. С. 1398-1403.
- [6] Липсон А.Г., Кузнецова Е.В., Саков Д.М., Топоров Ю.П. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. № 12. С. 74-81.
- [7] Lipson A.G., Kuznetsova E.V., Sakov D.M., Derjaguin B.V. // J. Coll. Interf. Sci. 1994. V. 162. P. 75-80.
- [8] Brandt W., Paulin R. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 5. P. 2511-2520.
- [9] Bisi A., Braicovich L. // Nuclear Physics. 1964. V. 58. P. 171-177.
- [10] Positron and Positronium Chemistry / Ed. D.M. Schader and Y.C. Jean. Elsevier Publ., Amsterdam, 1988.
- [11] Абрамов А.И., Казанский Ю.А., Матусевич Е.С. Основы экспериментальных методов ядерной физики. М.: Атомиздат, 1977. 526 с.

Институт физической химии РАН

Поступило в Редакцию
23 мая 1995 г.