

06

Формирование наноструктурированного углеродного материала на поверхности полимера, содержащего ферроцен, при воздействии мощного ионного пучка

© В.С. Ковивчак^{1,2}, Ю.Г. Кряжев^{2,3}, Е.С. Запелова³

¹ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского

² Омский научный центр СО РАН

³ Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: kvs@univer.omsk.su

Поступило в Редакцию 17 июня 2015 г.

Исследованы морфология поверхности и состав полимерных слоев на основе хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена (до 10% от массы полимера), подвергнутых воздействию мощного ионного пучка наносекундной длительности. Показано, что при однократном воздействии такого пучка с плотностью тока $\sim 100 \text{ A/cm}^2$ на облученной поверхности образуется углеродный материал в виде нановолокон со средним диаметром 80 nm и длиной до 10 μm . Обсужден возможный механизм наблюдаемого явления.

Термическая обработка органических полимеров является одним из традиционных методов получения углеродных материалов, в том числе и наноструктурированного углерода [1–4]. Для трансформации тонких полимерных слоев в углеродные [5] и алмазоподобные пленки [6] может быть использовано импульсное лазерное излучение. Недавно было показано, что воздействие мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности на карбоцепные полимеры (хлорированный поливинилхлорид и полученный на его основе полихлорвинилен) также может приводить к формированию на его поверхности тонкого слоя углеродного материала [7]. Известно, что углеродные нанотрубки и графеновые слои формируются из полимерных материалов, содержащих катализатор, при высокотемпературной обработке (не менее 900°C) в течение нескольких часов [2–4].

Импульсная поверхностная термообработка полимеров (в том числе за счет воздействия ионного пучка) в настоящее время изучена

недостаточно, но, по нашему мнению, представляет большой интерес с точки зрения модификации углеродными структурами поверхности материалов с низкой температурой плавления. Целью данной работы является исследование возможности формирования наноструктурированного углеродного материала на поверхности органического полимера с использованием мощного ионного пучка наносекундной длительности.

Нами было исследовано воздействие МИП на тонкие слои хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ), содержащие ферроцен $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ в качестве катализатора. Слои ХПВХ (толщиной до $\sim 3.5 \mu\text{m}$) наносились из раствора полимера в тетрагидрофуране (ТГФ) с добавкой ферроцена (до 10% от массы полимера) методом центрифугирования на подложки из промышленного монокристаллического кремния КЭФ-4.5 (100). Для удаления растворителя образцы выдерживались при комнатной температуре в течение нескольких суток.

Облучение проводилось на ускорителе „Темп“ ионным пучком (70% C^+ и 30% H^+) с энергией $E \approx 200 \text{ keV}$, длительностью $\tau = 60 \text{ ns}$, в диапазоне плотностей тока 20–100 A/cm^2 . Оценочные значения пробегов ионов используемого пучка в исследуемом полимере составляют $\sim 0.7 \mu\text{m}$ для ионов углерода и $\sim 4 \mu\text{m}$ для протонов. Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (JSM-6610LV, JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). На поверхность полимера, имеющего низкую проводимость, перед электронно-микроскопическим исследованием наносился тонкий слой ($\sim 10 \text{ nm}$) платины. Интерпретацию данных энергодисперсионного анализа (ЭДА), усредненных по облучаемой поверхности, проводили с учетом особенностей такого анализа для тонких пленок на массивных подложках [8].

Электронно-микроскопическое изображение исходной поверхности исследуемого полимерного слоя толщиной $\sim 3.5 \mu\text{m}$, нанесенного на подложку из кремния, показано на рис. 1. Неоднородности с характерным поперечным размером 55 nm и поверхностной плотностью $5.4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, имеющиеся на поверхности, обусловлены неоднородным испарением ТГФ из приповерхностного слоя пленки при ее нанесении. Размер и поверхностная плотность этих неоднородностей в значительной степени зависят от вязкости раствора полимера.

При интерпретации данных ЭДА следует учитывать, что толщина исследуемого полимерного слоя ($\sim 3.5 \mu\text{m}$) меньше глубины области генерации рентгеновского излучения ($\sim 4 \mu\text{m}$) в полимере, и, следо-

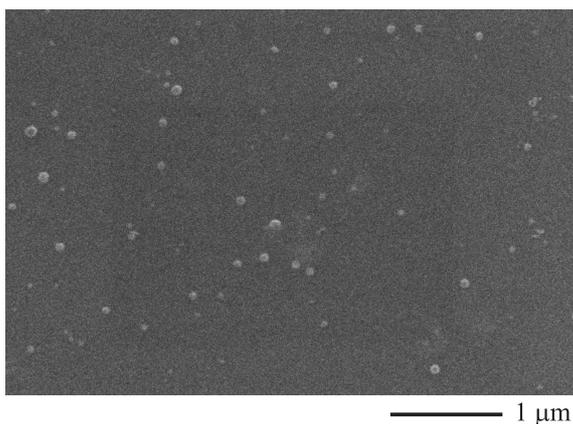


Рис. 1. Исходная поверхность полимерного материала.

вательно, электронный пучок возбуждает рентгеновское излучение в области, включающей в себя как полимер, так и поверхностный слой кремниевой подложки. Поэтому в спектре ЭДА всегда присутствуют пики от кремния. При уменьшении толщины слоя полимера содержание кремния в анализируемой ЭДА области будет возрастать, так как будет увеличиваться толщина поверхностного слоя кремния, в котором генерируется рентгеновское излучение. Этот факт позволяет оценивать относительное изменение толщины полимерного слоя. Следует отметить, что присутствующий в полимере водород используемым методом анализа не определяется, и поэтому состав полимерного материала приводится для его основных определяемых элементов. Согласно данным ЭДА исходный полимер содержит 64.1 at.% C, 30.75 at.% Cl и 0.56 at.% Fe. Усредненное по поверхности соотношение содержания углерода и хлора в анализируемом объеме $R_{C:Cl}$ составляет 1:0.48. При этом содержание кремния в этом слое достигает 2.6 at.%.

Облучение исследуемого полимерного слоя проводилось в двух режимах: однородное облучение всей поверхности образца размером 12×10 mm и неоднородное при частичной экранировке облучаемой поверхности. В последнем случае при однократном воздействии МИП удается проследить изменение поверхностной морфологии слоя при пространственно нарастающей плотности тока ионного пучка.

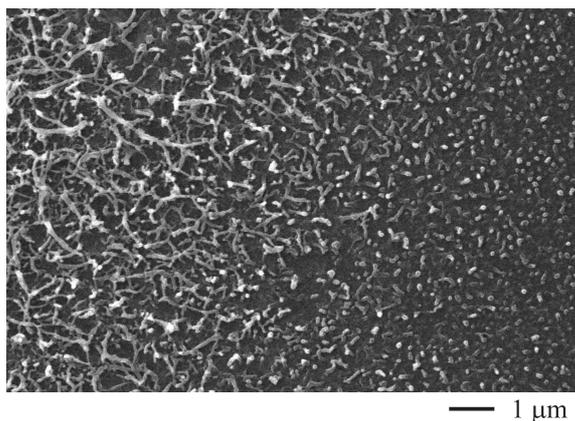


Рис. 2. Поверхность полимерного слоя после однократного воздействия МИП с нарастающей (справа налево) плотностью тока пучка.

Было установлено, что воздействие МИП с плотностью тока пучка $\sim 30 \text{ A/cm}^2$ приводит к плавлению и частичному испарению полимера, о чем свидетельствует увеличение содержания кремния в анализируемой ЭДА области. Дальнейший рост плотности тока пучка до $\sim 50 \text{ A/cm}^2$ приводит к образованию в поверхностном слое полимера массива мелких пор и выступов со средним диаметром соответственно 75 и 100 nm. Поверхностная плотность пор и выступов составляет $1.8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ и $7.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ соответственно. По данным ЭДА содержание элементов в области пор и выступов составляет 64.5 at.% C, 14.97 at.% Cl и 0.33 at.% Fe. Величина $R_{\text{C:Cl}}$ изменяется до 1:0.23, что свидетельствует о значительном дехлорировании (а вероятнее, дегидрохлорировании, учитывая присутствие водорода в исходном ХПВХ) поверхностного слоя. Следует отметить, что полученное значение содержания хлора в анализируемой области представляет собой усредненную величину между сильно дехлорированным (облученным) и исходным слоем, лежащим на глубине, превышающую величину пробега ионов углерода пучка. Таким образом, содержание хлора в тонком приповерхностном слое должно быть существенно меньше указанных средних величин. Содержание кремния в анализируемом слое увеличивается до 17.56 at.%, что говорит о значительном снижении толщины полимерного слоя. Это также подтверждается и уменьшением регистрируемого

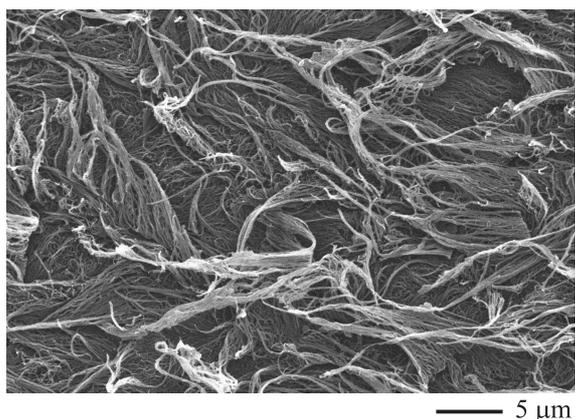


Рис. 3. Поверхность полимерного слоя после однократного воздействия МИП с плотностью тока пучка 100 A/cm^2 .

ЭДА содержания железа. При дальнейшем увеличении плотности тока пучка на вышеупомянутых выступах образуются небольшие по длине нановолокна с характерным диаметром 80 nm . На рис. 2 показан фрагмент поверхности, соответствующий переходу от образования пор и выступов (правая часть фото) к формированию нановолокон (левая часть фото). Плотность тока пучка увеличивается в направлении справа налево.

Рост плотности тока пучка до 100 A/cm^2 приводит к формированию на поверхности полимерного материала слоев нановолокон со средним диаметром 80 nm и длиной до $10 \mu\text{m}$ (рис. 3). Оценка скорости роста нановолокон (за время действия пучка) дает величину $16 \mu\text{m}/\mu\text{s}$. По данным ЭДА соотношение элементов в области нановолокон составляет 69.8 at.\% C , 2.1 at.\% Cl и 0.11 at.\% Fe . Содержание кремния в анализируемой области увеличивается до 26 at.\% , что говорит о дальнейшем уменьшении толщины полимерного слоя, а также подтверждается снижением концентрации железа. Величина $R_{\text{C:Cl}}$ достигает $1:0.03$, что свидетельствует, учитывая изложенные выше особенности проведения ЭДА в исследуемой системе, о практически полном дехлорировании (а вероятнее, дегидрохлорировании) исходного полимера в поверхностном слое толщиной, соизмеримой с глубиной пробега ионов углерода пучка, и образовании углеродного материала в виде нановолокон.

Ранее было показано, что воздействие МИП на пленки ХПВХ различной толщины, нанесенные на диэлектрические подложки, приводит к интенсивному удалению хлора, образованию пор в поверхностном слое и формированию углеродных частиц, имеющих кристаллографическую огранку [7]. Образование большого количества пор свидетельствует о разложении полимера с выделением газообразных продуктов, главным образом за счет термического воздействия МИП. Известно [9], что термическое разложение ХПВХ в инертной атмосфере при нагреве со скоростями до $100^\circ\text{C}/\text{min}$ идет в несколько этапов — дегидрохлорирование (до температуры $\sim 290^\circ\text{C}$) и затем разложение ненасыщенных углеродсодержащих остатков (до температуры $\sim 700^\circ\text{C}$). При воздействии МИП все эти этапы происходят за время, сопоставимое с длительностью импульса облучения, а температура нагрева существенно превышает 700°C . Добавление в ХПВХ ферроцена (температура кипения 249°C , температура разложения 470°C), как видно из представленных выше данных, существенно влияет на протекающие при облучении процессы. По-видимому, при нагреве полимерного слоя МИП происходит разложение ферроцена с образованием наночастиц железа, которые являются катализаторами роста нановолокнистого углерода из газообразных углеродсодержащих продуктов термораспада полимера, что косвенно подтверждается наличием высокой концентрации поверхностных пор на начальном этапе формирования нановолокон, а также высокими скоростями роста последних. Следует отметить, что для твердофазного синтеза углеродных нанотрубок из органического материала, содержащего ферроцен, требуются более высокие температуры (до 1300°C) и длительность процесса синтеза (1 h) [9].

Таким образом, установлено, что под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности на поверхности полимерного слоя на основе хлорированного поливинилхлорида, содержащего каталитическую добавку ферроцена, формируется углеродный материал в виде нановолокон со средним диаметром 80 nm и длиной до $10\ \mu\text{m}$. Причиной этого явления может быть рост нановолокнистого углерода на наночастицах железа, образовавшихся при распаде ферроцена, в присутствии газообразных углеродсодержащих продуктов разложения полимера под действием МИП.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 14-33-00018) в части изыскания новых подходов к синтезу углеродных материалов на основе хлорполимеров.

Список литературы

- [1] Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. // Химия твердого топлива. 2012. В. 5. С. 54–61.
- [2] Byun S.J., Lim H., Shin G.Y. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. P. 493–497.
- [3] Laskoski M., Keller T.M., Qadri S.B. // Carbon. 2007. V. 45. P. 443–448.
- [4] Long J.W., Laskoski M., Keller T.M. et al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 501–508.
- [5] Lu Y.F., Huang S.M. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. N 215. P. 945–951.
- [6] Huang S.M., Lu Y.F., Sun Z., Luo X.F. // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 125. P. 25–29.
- [7] Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С., Князев Е.В. // Поверхность. 2015. № 8. С. 57–60.
- [8] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin et al. // Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. N.Y. etc.: Kluwer acad. / Plenum publ., 2003. 689 p.
- [9] Elakesh E.O., Hull T.R., Price D., Carty P. // J. Vinyl Additive Technol. 2003. V. 9. N 3. P. 116–126.