

З.В. Стасюк, Є.П. Ковальчук, М.М. Козак, О.Є. Кравченко

Газовиділення зразків поліаніліну у вакуумі при опроміненні електронним пучком

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005*

Проведено дослідження газовиділення зразка поліаніліну у вакуумі внаслідок деструкції полімеру при опроміненні його електронним пучком з енергіями 50-200 еВ в залежності від густини струму електронів та часу дії пучка. Показано, що при бомбардуванні поліаніліну електронним пучком з його об'єму виділяється значна кількість газів, що пов'язане із деструкцією полімеру, а також із десорбцією поглинутих його об'ємом газів у процесі вакуумної обробки. Наведено мас-спектр продуктів газовиділення і обчислено швидкості газовиділення.

Ключові слова: полімери, поліанілін, термодеструкція, мас-спектральний аналіз.

Стаття постуила до редакції 04.10.2004; прийнята до друку 15.01.2006.

Вступ

Важливою проблемою при використанні електропровідних полімерних матеріалів у електронних приладах є їх термічна стійкість в умовах високого вакууму. Частково ця проблема досліджена в роботах [1,2].

Внаслідок значної перспективності полімерних провідних матеріалів не виключена можливість їх застосування в електровакуумних приладах або ж в подібних умовах при дії на них електронних пучків.

Вивчення деструкції полімерів під дією опромінення електронами чи іншими частинками є досить складною проблемою, що вимагає складних апаратури і методик. Одним з наближень у цьому напрямі є дослідження газовиділення полімеру при бомбардуванні його пучком електронів у вакуумі.

I. Експериментальна частина

Досліджувались зразки поліаніліну, отримані електрохімічним методом на платиновій підкладці в потенціодинамічних умовах, аналогічно описаним нами у [2].

Експеримент проведено у відкачаному до високого вакууму експериментальному приладі, який містив електронний прожектор, омегатронний мас-спектрометр РМО-4С, манометричний перетворювач ПМИ-2, титановий насос та механічний затвор для від'єднання насоса від робочого об'єму при аналізі продуктів газовиділення.

Електронний прожектор виготовлено на основі електронно-оптичної системи кінескопів з високою роздільною здатністю. Він складався з катодно-модуляторного вузла з оксидним катодом та двох анодів: прискорювального і робочого. Для збільшення перерізу електронного пучка вихідний отвір у першому аноді збільшено до 5 мм. Другий анод електронної гармати з отвором ~ 20 мм не вирізав електронний пучок і служив для надання електронам необхідної енергії. Це дозволило змонтувати досліджуваний зразок (мішень) безпосередньо на другому аноді на його виході, а розміри зразка вибрати такими, щоб весь електронний пучок потрапляв на мішень. Таким чином усувалося газовиділення інших деталей, які могли б опинитися під пучком.

Дослідження газовиділення зразка поліаніліну при його бомбардуванні електричним пучком було проведено у два етапи. Спочатку були проведені дослідження сумарного газовиділення при опроміненні електронами: з допомогою ПМИ-2 вимірювався сумарний тиск газів у приладі і його зміна з часом дії пучка, а пізніше проведено мас-спектральний аналіз продуктів газовиділення з допомогою омегатрона. Це зроблено для того, щоб отримати точні кількісні результати у випадку швидкої зміни тиску, адже повний запис мас-спектра триває 2-3 хв., за цей час тиск у приладі при опроміненні зразка суттєво змінювався. У процесі опромінення сорбція газів була практично відсутньою.

Були зняті криві газовиділення зразка для трьох значень енергії пучка та трьох значень сили

струму. Для порівняння результатів тривалість опромінення при вимірах була однаковою і складала 3 хв. З метою забезпечення однакових вакуумних умов перед кожним наступним виміром відкривали затвор і проводили відкачування продуктів газовиділення титановим насосом.

Внаслідок того, що температура і об'єм газу (приладу) були постійними, кількість газів, що виділяються при опроміненні зразка електронами пропорційна зміні тиску у приладі Δp .

Після проведення цих досліджень були записані мас-спектри газовиділення. З цією метою спочатку реєстрували спектр залишкової атмосфери (фоновий спектр). Далі вмикали струм пучка і записували спектр газів при опроміненні зразка електронами (через 2-3 хв. після початку опромінення). Спектри записані для двох значень енергії пучка (50 еВ і 200 еВ). При розшифруванні мас-спектрів використано таблиці індивідуальних спектрів газів з [3].

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 наведено типові залежності зміни тиску газів в експериментальному приладі від часу при опроміненні електронним пучком, а на рис. 2 – обчислені для цих залежностей швидкості сумарного газовиділення від часу у прийнятих у вакуумній техніці одиницях л мкм/с. Швидкості наведені без урахування складу газів (тобто, прийнято ймовірність іонізації $\alpha = 1$).

З графіка на рисунку видно, що швидкість газовиділення $\Delta Q / \Delta t$ має найбільше значення в початковий момент опромінення (10-30 с), а далі монотонно спадає до постійного значення, яке пропорційне як енергії пучка, так і силі струму.

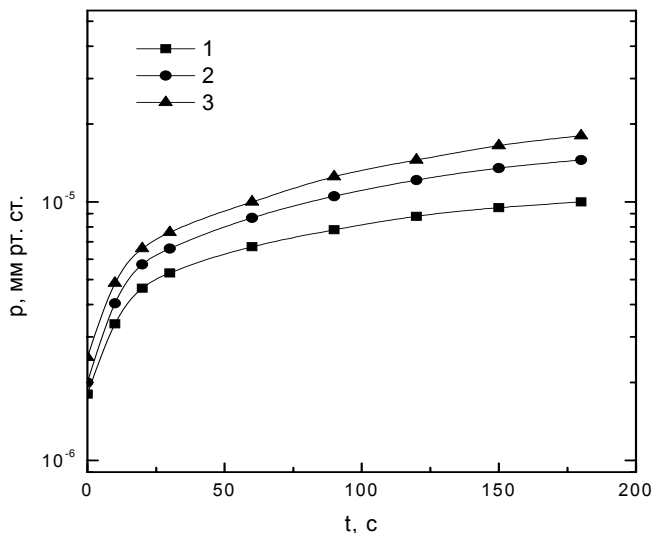


Рис. 1. Залежність тиску в експериментальному приладі від часу опромінення зразка поліаніліну при енергіях електронів 50 еВ для різних значень струму пучка: 1 – 15; 2 – 30; 3 – 45 мкА.

Такий хід графіка, на нашу думку, зумовлений тим, що спочатку поряд з газами, які виділяються внаслідок розриву зв'язків полімеру, відбувається десорбція газів з його поверхні і об'єму. Ці гази, очевидно, сорбувалися зразком з об'єму приладу при його відкачуванні, а також виділилися при деструкції і залишилися в об'ємі полімеру (полімер є досить пористою і волоконною структурою). Тому визначальною характеристикою газовиділення полімеру при опроміненні електронним пучком є практично постійна у часі кінцева швидкість газовиділення (установлюється через 2-3 хв.).

На рис. 3 наведені залежності сумарної кількості газів Q , які виділилися із зразка за час бомбардування електронним променем (3 хв.) від енергії електронного пучка (а) і сили струму (б). Як видно з графіків, ці залежності є експоненціальними. Пропорційність Q величині сили струму є очевидною, а така ж залежність від величини енергії електронного пучка може свідчити про те, що під час руху і гальмування у масі полімеру відбуваються багатократні зіткнення і втрати енергії електрона.

На рис. 4 наведений мас-спектр газовиділення у вигляді діаграми. З нього видно, що основними газами, які виділяються з поліаніліну при його бомбардуванні електронним пучком, є аміак NH_3 , метан CH_4 , водень та групи вуглеводнів C_2H_n , C_3H_m . Саме наявність NH_3 і H_2 свідчить про те, що відбувається деструкція молекул полімеру, основними атомами якої є С, Н і N. Паралельно має місце також виділення вуглеводнів (CH_4 , C_2H_n , C_3H_m), походження яких з молекули поліаніліну малоймовірне. Швидше за все, це сорбовані плівкою полімеру продукти розпаду пари вакуумної оливи, яка накопичилася при вакуумній обробці приладу, що характерне для даного способу відкачування. Як бачимо, склад газів, які виділяються при деструкції полімеру під дією електронного пучка якісно

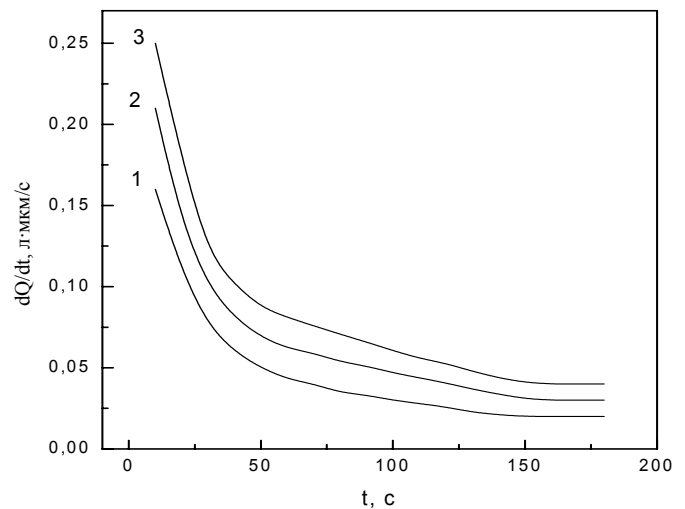


Рис. 2. Залежність швидкості газовиділення зразка поліаніліну від часу опромінення електронами з енергією 50 еВ для різних значень струму пучка: 1 – 15; 2 – 30; 3 – 45 мкА.

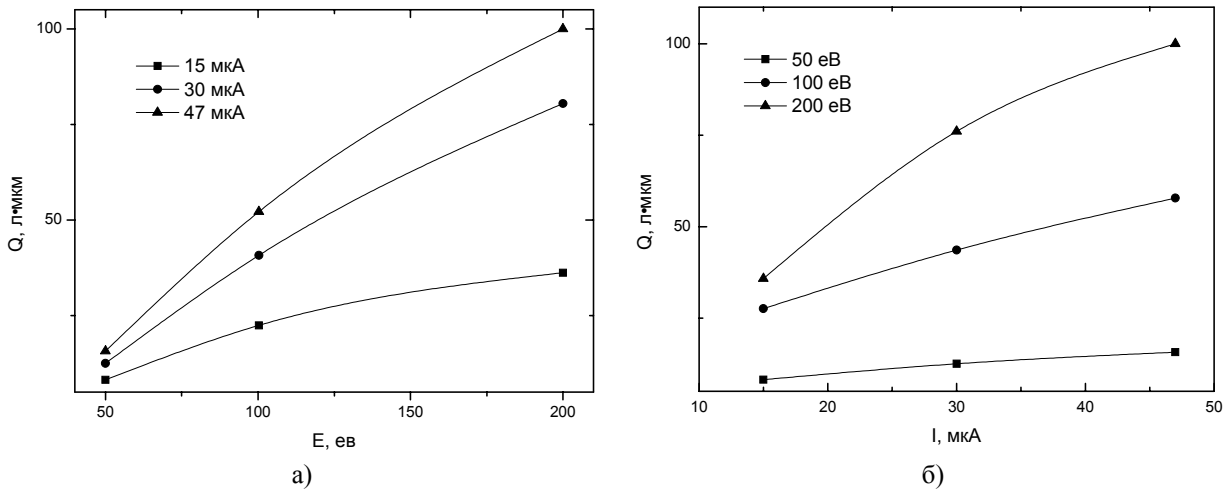


Рис. 3. Залежність кількості газів Q , що виділилися із зразка поліаніліну від: а) енергії електронів для різних значень струму пучка; б) струму пучка для різних значень енергії

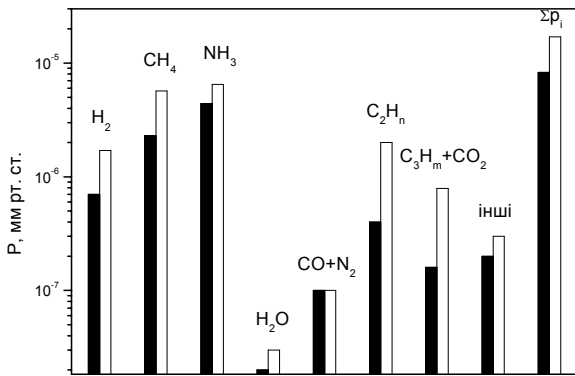


Рис. 4. Спектри газовиділення зразка поліаніліну при опроміненні електронним пучком з енергією: 1 – 50 еВ ($I = 20$ мкА); 2 – 200 еВ ($I = 10$ мкА).

аналогічний такому, що відбувається при нагріванні полімеру [2].

Висновки

Зрозуміло, що газовиділення з полімеру є лише якісною характеристикою процесу деструкції полімеру під дією електронного пучка. При розриві хімічних зв'язків внаслідок електронного бомбардування чи нагрівання у його об'ємі відбувається накопичення уламків молекул, радикалів, які внаслідок вторинних процесів утворюють простіші сполуки (гази) і лише частина з них виділяється з об'єму полімеру. Проте аналіз газовиділення полімеру в такому випадку є важливою характеристикою матеріалу при його можливому застосуванні, наприклад, в електронно-променевих приладах.

Стасюк З.В. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізичної і біомедичної електроніки;
Ковальчук Є.П. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Козак М.М. – науковий співробітник кафедри фізичної і біомедичної електроніки
Кравченко О.Є. – молодший науковий співробітник кафедри фізичної і біомедичної електроніки.

- [1] Р.А. Андриевский. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // *Рос. хим. ж.*, **XLVI**(5), сс. 50-56 (2002).
- [2] Н.Н. Герасименко. Наноразмерные структуры в имплантированных полупроводниках // *Рос. хим. ж.*, **XLVI**(5), сс. 30-41 (2002).
- [3] Ю.З. Бубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов. *Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме*. Л. (1975).
- [4] Д.М. Фрейк, М.А. Галуцка, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Выща школа, Львов 152 с. (1988).
- [5] Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, М.О. Галуцка, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$* . Плай, Івано-Франківськ 164 с. (1999).

Z. Stasyuk, E. Koval'chuk, M. Kozak, A. Kravchenko

Gas Desorption During Destruction of the Polyaniline Samples with Electron Bombardment

*Ivan Franko Lviv National University,
50, Dragomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine*

The gas desorption during destruction of the polyaniline samples with electron beam of energy in range 50-200 eV as a function of both electron current density and interplay time has been investigated under high vacuum conditions. Polyaniline gas desorption caused by polymer destruction and bulk desorption after vacuum preparation. The composition of gas desorption product and outgassing rate were calculated.