

поликристаллическая, аморфная (рентгеноаморфная). Если указана структура пленки, то она стоит первой в подписи, вторым приведен метод нанесения.

На основе данных зависимостей и технических параметров установки можно сделать вывод, что на установке УВН-1М можно получать пленки преимущественно рентгеноаморфной структуры для методов термического испарения и магнетронного распыления. Получение монокристаллической и поликристаллической структуры не представляется возможным, так как нагрев подложки свыше 600 К сложно реализуемо на данной установке. Например, на установке УВН-1М можно получать пленки оксида индий-олова рентгеноаморфной структуры, или аморфно-кристаллическую пленку теллурида висмута.

В дальнейшем планируется составление более подробной карты для возможностей установки УВН-1М и не только, в которой будут отражены дополнительные технологические режимы.

Литература

1. Химическая энциклопедия. — М.: Большая Российская энциклопедия. С. 607–608.
2. Панфилов Ю.В. «Электронные, ионные и плазменные технологии». М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009.
3. A. C. Zettlemoyer «Structure and Properties of Thin Films. J. Am. Chem. Soc.» 82 (16), pp 4440–4440, 1960.
4. Технология тонких пленок (справочник). Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Нью-Йорк, 1970. Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко, Т.2. М., «Сов. радио», 1977, 768с.
5. Сидорова С. В., Чабанов А. А. Вакуумная установка модульного типа для исследования процессов формирования тонкопленочных наноструктур // Сб. трудов 1 Всеросс. школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по напр. «Наноинженерия». М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. С. 96–100.

Исследование поверхности модифицированных в плазме трековых мембран методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

*В.А. Алтынов, Л.И. Кравец, *А.Б. Гильман*

Дубна, Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, 141980 ул. Жолио-Кюри, 6

**Москва, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393 ул. Профсоюзная, 70
e-mail: altynov@cv.jinr.ru*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована химическая структура наноразмерных слоев политетрафторэтилена, осажденных на поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата и полипропилена путем магнетронного распыления и электронно-лучевого диспергирования полимера в вакууме.

Investigation of the surface of the track membranes modified by plasma using the X-ray photoelectron spectroscopy. V.A. Altynov, L.I. Kravets, A.B. Gilman. The chemical structure of nanoscale layers of polytetrafluoroethylene films deposited on the surface of track membranes from poly(ethylene terephthalate) and polypropylene by and electron-beam dispersion of the polymer in vacuum has been studied by magnetron sputtering and X-ray photoelectron spectroscopy.

В настоящее время для модифицирования свойств полимерных пленок, мембран, волокон и т. п. используют нанесение на поверхность тонких, в том числе наноразмерных, слоев полимеров иной химической природы. Такое модифицирование позволяет изменять

контактные свойства материалов (гидрофильность или гидрофобность), а также адгезионные характеристики. Для осаждения применяют современные технологические и экологически чистые методы, такие как полимеризация органических прекурсоров в низкотемпературной плазме, магнетронное распыление и электронно-лучевое диспергирование полимеров в вакууме. Для изучения химического состава и структуры наноразмерных слоев полимеров, осажденных такими методами, наиболее информативным является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [1].

В отличие от других методов анализа, метод РФЭС дает информацию именно о поверхности и приповерхностных слоях, не искаженную сигналом от нижележащих слоев. Высокое разрешение современных спектрометров, использующих монохроматоры рентгеновского излучения, позволяет уверенно разделять электронные пики в пределах 1 эВ. Это позволяет определять химическое состояние атомов и, тем самым, идентифицировать функциональные группы, в состав которых эти атомы входят. При ионизации основных уровней элементов мягким рентгеновским излучением (AlK α или MgK α) кинетическая энергия выбитых электронов составляет 1 кэВ, а свободный пробег – порядка 10 Å.

В настоящей работе с помощью метода РФЭС исследованы поверхностные свойства и химический состав композитных мембран, образующихся при осаждении на поверхности трековых мембран (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полипропилена (ПП) наноразмерных пленок полимера, полученных электронно-лучевым диспергированием в вакууме и высокочастотным магнетронным распылением политетрафторэтилена (ПТФЭ).

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ с эффективным диаметром пор 95 нм, изготовленную на основе пленки Лавсан (Россия) толщиной 10.0 мкм по методике, описанной в работе. Для получения мембраны пленку облучали ускоренными на циклотроне ионами криптона (энергия ~3 МэВ/нуклон). Флюенс ионов составлял $1.3 \cdot 10^9$ см⁻². Химическое травление облученной пленки для получения сквозных пор проводили при температуре 75°C в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л, по методике [2]. Для получения ПП ТМ с эффективным диаметром пор 300 нм использовали ПП пленку Toyoufan T2372 производства фирмы “Тогау” (Япония) с номинальной толщиной 10.0 мкм, которую предварительно облучали ускоренными на циклотроне ионами ксенона (энергия ~1 МэВ/нуклон) с флюенсом ионов 10^8 см⁻². Химическое травление облученной пленки для получения сквозных пор проводили при температуре 80°C в водном растворе хромового ангидрида с концентрацией 1000 г/л согласно методике, описанной в [3].

Наноразмерные слои ПТФЭ на поверхность мембран наносили осаждением из активной газовой фазы с помощью методов электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) и ВЧ магнетронного распыления (ВЧ МР) полимера в вакууме. В качестве мишени использовали пластину ПТФЭ толщиной 10 мм и диаметром 35 мм (ОАО “Пластполимер”, Санкт-Петербург). При осаждении пленки ПТФЭ методом ВЧ МР рабочим газом служил аргон, скорость потока которого составляла 100 см³/мин. Предварительное вакуумирование рабочей камеры проводили до давления ~ 10^{-2} Па, рабочее давление аргона составляло $6.8 \cdot 10^{-1}$ Па, мощность разряда 50 Вт, и скорость нанесения покрытия из ПТФЭ в этих условиях – 6 нм/мин. Время проведения процесса варьировали. Схема установки и методика нанесения подробно описаны в работе [4]. При осаждении покрытия методом ЭЛД в качестве источника электронов использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала, позволяющую формировать пучки с плотностью тока 5–100 А/м², энергией частиц 0.5–2 кэВ и площадью сечения (5–10)·10⁻⁴ м². Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло ~ 10^{-3} Па, температура поверхности подложки ~ 300 К, ток эмиссии 60 мА, энергия электронов – 1.2 кэВ. Скорость осаждения покрытия ПТФЭ составляла 10 нм/мин, время проведения процесса диспергирования варьировали. Схема установки и методика обработки подробно описаны нами в [5].

Контактные свойства поверхности мембран характеризовали значениями краевых углов смачивания по деионизованной воде (θ), измеренными с помощью установки “Easy Drop DSA100” (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 (погрешность $\pm 1^\circ$).

Исследование химической структуры поверхностного слоя исходной ТМ и наноразмерных полимерных покрытий, осажденных плазмохимическими методами, проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры получали с помощью прибора K-Alpha “Thermo Scientific” (USA), оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK_{\alpha} = 1486.6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C1s (284.6 эВ) [6]. Атомные концентрации элементов рассчитывали по стандартным формулам с использованием площадей фотоэлектронных пиков и коэффициентов элементной чувствительности.

Исследование поверхностных свойств исходных трековых мембран показало, что ПЭТФ ТМ характеризуется средним уровнем гидрофильности – краевой угол смачивания по воде составляет 65° . Для исходной ПП ТМ $\theta = 120^{\circ}$, т.е. эта мембрана обладает гидрофобными свойствами.

Для получения детальной информации о химической структуре поверхности исходных мембран были проведены исследования методом РФЭС. Анализ спектра поверхностного слоя ПЭТФ ТМ показывает присутствие пиков, связанных с атомами углерода и кислорода, концентрация которых составляет 74.5 и 25.5% соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Данные РФЭС исходных трековых мембран.

Мембрана	Содержание атомов, ат. %				
	C	O	N	Cr	F
ПЭТФ ТМ	74.5	25.5	—	—	—
ПП ТМ	93.2	5.7	0.8	0.3	—

Спектр C1s поверхностного слоя ПП ТМ имеет более сложный характер – кроме атомов углерода и кислорода, регистрируется незначительное количество атомов азота и хрома (табл.1). Наличие атомов кислорода в составе исходной ПП ТМ обусловлено, по-видимому, химическим окислением поверхностного слоя полимера за счет использования при изготовлении травления сильным окислителем – раствором, содержащим соединения шестивалентного хрома. Присутствие атомов хрома также связано с химическим травлением, приводящим к хемосорбции соединений хрома на поверхности мембраны. Наличие атомов азота обусловлено присутствием антиоксидантов (в частности, пространственно-затрудненных аминов) в составе пленки ПП, из которой получают трековую мембрану.

Для установления природы функциональных групп на поверхности исходных мембран были подробно исследованы спектры атомов углерода. Разложение спектра C1s ПЭТФ ТМ на компоненты показывает, что он имеет сложный характер, связанный с присутствием в поверхностном слое мембраны связей C–C и C–H (284.6 эВ), концентрация которых составляет 66.0%, а также кислородсодержащих функциональных групп: C–O (286.3 эВ) с концентрацией 18.3% и O=C–O (288.7 эВ) с концентрацией 15.7% (рис. 1а). Разложение спектра C1s ПП ТМ показывает, что он также имеет сложный характер (рис. 1б), связанный с присутствием в поверхностном слое мембраны связей C–C и C–H (284.5 эВ), концентрация которых составляет 98.4%, и 1.6% кислородсодержащих функциональных групп O–C–O и C–OH (286.9 эВ). Значительная концентрация кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое ПЭТФ ТМ по сравнению с ПП ТМ обуславливает гидрофильность ее поверхности.

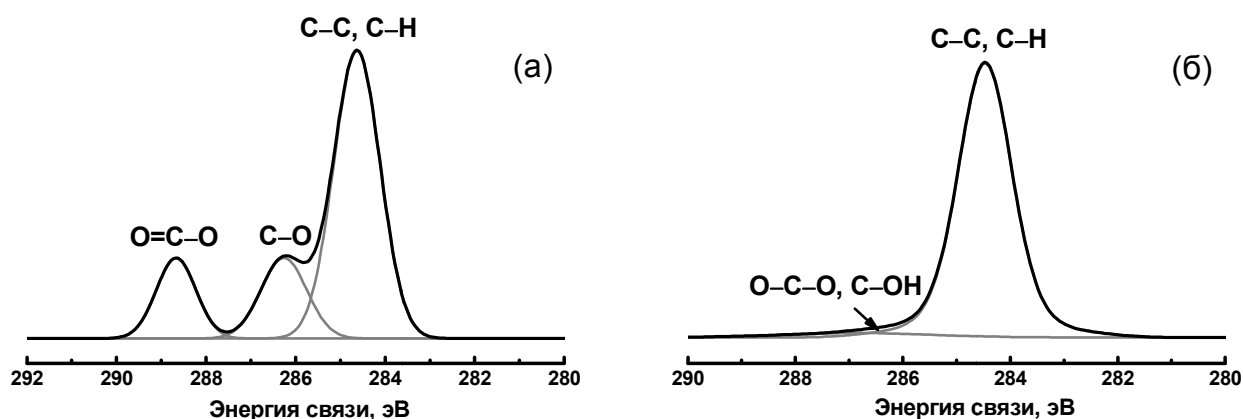


Рис. 1 Спектры РФЭС атомов C1s исходных ПЭТФ ТМ (а) и ПП ТМ ((б)).

Таблица 2. Данные РФЭС по элементному составу пленок ПТФЭ

Образец	Содержание атомов, ат. %			
	F	C	O	N
Исходный ПТФЭ	68.4	31.6	—	—
Пленка, полученная ВЧ МР ПТФЭ	47.8	47.5	3.6	1.1
Пленка, полученная ЭЛД ПТФЭ	64.5	35.5	—	—

Исследование поверхностных свойств композитных мембран, полученных осаждением на поверхность ПЭТФ ТМ пленки ПТФЭ методом ВЧ МР, показывает, что в этом процессе происходит существенная гидрофобизация поверхности ТМ. Если исходная мембрана характеризуется величиной θ , равной 65° , то для ПЭТФ ТМ со слоем ПТФЭ на поверхности θ составляет в среднем 110° .

Исследование методом РФЭС химической структуры осажденного полимера показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и фтора, а также с незначительным содержанием азота и кислорода (табл. 2). Детальный анализ спектра C1s (рис. 1б) свидетельствует о значительном различии структуры осажденного полимера и исходного ПТФЭ (рис. 2а).

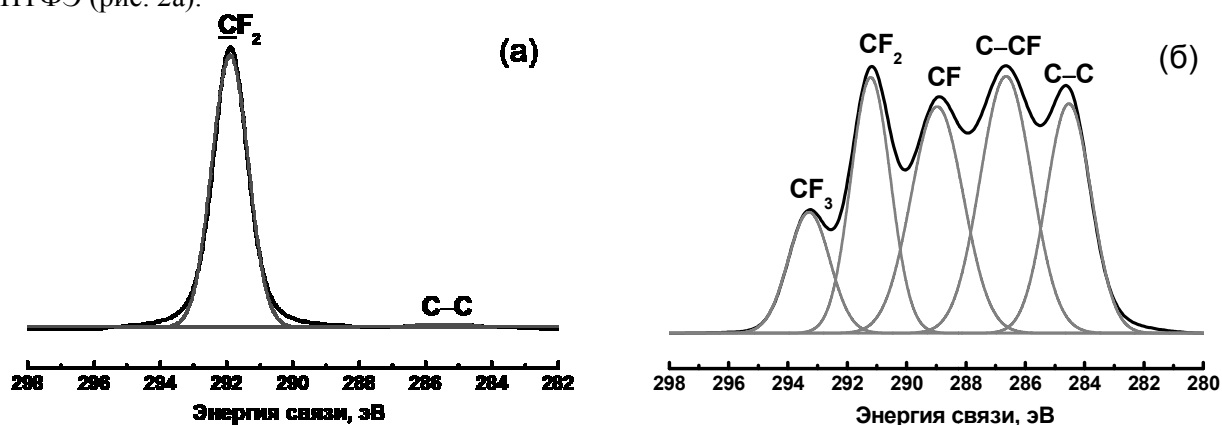


Рис.2. Спектры РФЭС атомов C1s исходного ПТФЭ (а) и пленки, осажденной магнетронным распылением ПТФЭ в вакууме в течение 10 мин (б).

В исходном ПТФЭ присутствуют связи C-F₂ (291.2 эВ) и C-C (284.5 эВ), концентрация которых составляет 98.5% и 1.5%, соответственно. Полимер, полученный методом магнетронного распыления ПТФЭ в вакууме, характеризуется также наличием связей C-CF (286.6 эВ), C-F (288.9 эВ) и C-F₃ (293.3 эВ). Группы CF₃ существуют в качестве концевых

групп макромолекул полимера [7]. Наличие пика, отвечающего энергии связи 286.6эВ, связано, вероятно, с присутствием в полимере кислородсодержащих групп С–ОН и С–ОР. Это объясняет более низкую величину $\theta = 110^\circ$ по сравнению с исходным ПТФЭ, для которого $\theta = 120^\circ$. Концентрация групп в пленках ПТФЭ различной толщины колеблется незначительно (табл. 3).

Таблица 3. Данные РФЭС по химическому составу пленок ПТФЭ разной толщины, осажденных методом магнетронного распыления

Толщина пленки ПТФЭ, нм	Химические структуры в пленках ПТФЭ, ат.%				
	CF ₂ 291.2 эВ	C–C 284.5 эВ	CF 288.9 эВ	C–CF 286.6 эВ	CF ₃ 293.3 эВ
60	20.0	20.4	23.4	26.2	10.0
120	25.0	17.5	22.1	25.6	9.8
180	22.2	14.6	24.5	27.9	10.8

Нанесение на поверхность ПЭТФ ТМ слоя ПТФЭ, таким образом, приводит к образованию композитной мембраны, состоящей из двух слоев. Первый – исходная матрица ПЭТФ, характеризующаяся наличием на поверхности концевых карбоксильных групп и имеющая средний уровень гидрофильности. Второй слой, осажденный методом магнетронного распыления ПТФЭ, имеет гидрофобную природу и незначительное содержание ионогенных функциональных групп на поверхности.

Исследование поверхностных свойств композитных мембран, полученных осаждением на поверхность ПП ТМ пленки ПТФЭ методом ЭЛД, показало, что изменений величины θ не происходит. Исходная ПП ТМ характеризуется $\theta = 120^\circ$ и для ПП ТМ со слоем ПТФЭ величина θ составляет $\sim 120^\circ$. Это означает, что происходит формирование композитных мембран, содержащих два гидрофобных слоя.

Изучение методом РФЭС химической структуры слоя ПТФЭ, осажденного методом ЭЛД, показало присутствие пиков, связанных с атомами углерода и фтора (табл. 2). Полимер не содержит атомов кислорода, с присутствием которых связана более низкая для ПТФЭ величина $\theta = 110^\circ$ у полимера, осажденного методом магнетронного распыления. Детальный анализ спектра C1s (рис. 3) указывает, что он имеет сложный характер, связанный с присутствием в полимере связей C–C (284.8 эВ), концентрация которых составляет 2.8%, C–F₂ (292.1 эВ) – 69.8%, C–CF (287.5 эВ) – 6.4%, CF–CF (289.8 эВ) – 10.7% и C–F₃ (293.9 эВ) – 10.3%. Сравнение экспериментальных данных с результатами исследования полимерных слоев, осажденных методом магнетронного распыления ПТФЭ (рис. 4), свидетельствует, что полимер, полученный методом ЭЛД, по химическому составу приближается к исходному ПТФЭ.

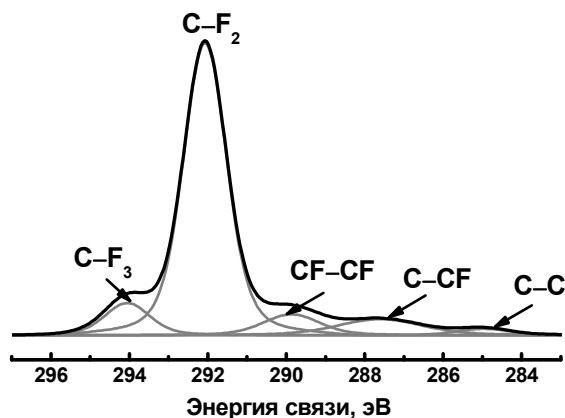


Рис. 3. Спектр РФЭС атома C1s полимера, полученного ЭЛД ПТФЭ в вакууме.

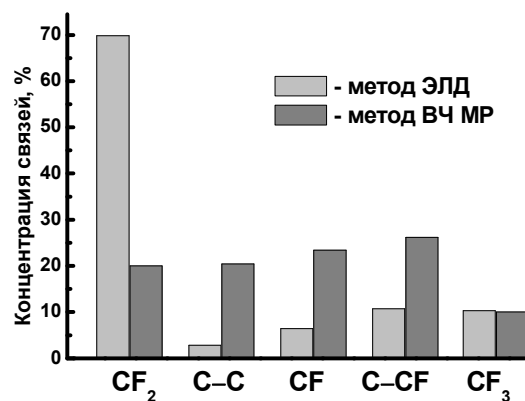


Рис. 4. Концентрация углеродных связей в пленках полимеров, полученных методами ЭЛД и ВЧ МР ПТФЭ.

Суммируя представленные результаты, можно заключить, что метод РФЭС позволяет получить достоверные экспериментальные данные по составу наноразмерных слоев полимера ПТФЭ, осажженных на ПЭТФ ТМ и ПП ТМ методами магнетронного распыления и ЭЛД. Высокая точность данного метода дает возможность установить особенности формирования покрытий и дать объяснение полученным поверхностным характеристикам.

Авторы благодарны к.ф.-м.н Яблокову М.Ю. и профессору Dinescu G. за представленные для изучения образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-08-00896 и № 17-08-00812).

Литература

1. Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. / D. Briggs, J.T. Grant (eds.), Chichester: IM Publ., 2003. 505 p.
2. Apel P.Yu., Dmitriev S.N. Micro- and nanoporous materials produced using accelerated heavy ion beams. // *Advances in Natural Sciences – Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. Vol. 2. No. 013002.
3. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю. Получение и свойства полипропиленовых трековых мембран. // *Химия высоких энергий*. 1997. Т. 31. № 2. С. 108-113.
4. Satulu V., Mitu B., Altynov V.A., Lizunov N.E., Kravets L.I., Dinescu G. Synthesis and characterization of porous composite membranes with hydrophilic/hydrophobic sides based on the PTFE layers deposited by magnetron sputtering. // *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 530. P. 92-99.
5. Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Shchegolikhin A.N., Mitu B., Dinescu G. Properties of poly(ethylene terephthalate) track membrane with a polymer layer obtained by electron beam dispersion of polytetrafluoroethylene in vacuum. // *High Temp. Mat. Proc.* 2015. Vol. 19. No. 2. P. 121-139.
6. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: John Wiley & Sons, 1992. 295 p.
7. Bismark A., Schulz A., Zell H., Springer J., Tahhan R., Klapotke T.M., Michaeli W. Influence of fluorine on the properties of carbon fibers. // *J. Fluor. Chem.* 1997. Vol. 84. P. 123-134.