

# ИОННОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС АТОМОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ НА ПОВЕРХНОСТЬ КАРБОНИЗОВАННОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

**О.В. Слободчиков, С.С. Чеботарев, Л.А. Песин, С.Е. Евсюков,  
И.В. Грибов, Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов**

Разработана оригинальная модификация метода ионностимулированного переноса атомов Fe и Si на поверхность пленки ПВХДФ при одновременной радиационной карбонизации ее ионами  $Ag^+$  в сверхвысоковакуумной камере РФЭС спектрометра.

*Ключевые слова:* РФЭС, ПВХДФ, ДГФ, ионностимулированный перенос, молекулярные магнетики

## Введение

В последнее время научный и практический интерес к магнитоактивным материалам: сорбентам, магнитным жидкостям, медицинским препаратам, сочетающим действие магнитных полей и лекарственных веществ, возрастает благодаря свойствам магнитоуправляемости [1]. Магнитоуправляемость позволяет решать ряд экологических задач по локализации и сбору загрязнений природных ресурсов и некоторые медицинские задачи, когда необходимо обеспечить транспорт лекарственных препаратов, удаление воспалительных образований, в диагностических и других целях [2]. Кроме того, такие материалы находят широкое применение в СВЧ технике, оптоэлектронике, аппаратуре магнитной записи и т.д. [3].

Большое количество работ посвящено проблемам внедрения в полимеры (преимущественно путем растворения и смешивания) различных ферромагнитных примесей [4-7], в том числе и в поливинилиденфторид (ПВДФ) [8, 9].

В данном исследовании с целью получения магнитоактивных материалов объединены несколько направлений работы: 1) на поверхности пленки поливинилиденфторида ПВХДФ под воздействием мягкого рентгеновского излучения синтезируется наноразмерный слой обогащенного углеродом вещества, в котором могут присутствовать его различные структурные модификации, в том числе и линейные карбиновые цепочки; 2) с помощью оригинальной модификации метода ионностимулированного переноса на поверхность пленки ПВХДФ осаждаются атомы Fe и Si при одновременной радиационной карбонизации ее ионами  $Ag^+$  в сверхвысоковакуумной камере РФЭС спектрометра; 3) осуществляется непрерывный мониторинг химического состояния поверхности в течение всего времени эксперимента методом РФЭС.

## Образцы и условия эксперимента

Радиационной карбонизации подвергались пленки ПВХДФ марки Купаг (тип 720, толщина 50 мкм), произведенные фирмой Atofina (Франция) методом выдувной экструзии. Пленка содержит около 50% кристаллической фазы, погруженной в аморфную. Свойства последней подобны такому переохлажденной жидкости. Доминирующий тип конформации цепей и той и другой фазы – альфа [10]. Кристаллическая часть материала состоит из пластинчатых кристаллов толщиной порядка  $10^6$  см и длиной  $10^5$  см.

Измерения проводились с помощью спектрометра ЭС ИФМ-4 [11]. Спектры электронной эмиссии возбуждались немонахроматическим рентгеновским излучением алюминиевого анода, отфильтрованного алюминиевой фольгой. Энергия фотонов Al  $K_{\alpha}$ , доминирующих в этом излучении, составляет 1486,6 эВ. Спектрометр оснащен комбинированной электронно-ионной пушкой, позволяющей осуществлять бомбардировку образцов частицами различных энергий. Давление остаточных газов в камере спектрометра не превышало  $10^{-9}$  мм. рт. ст. Образцы, подвергаемые дегидрофторированию (ДГФ), представляли собой прямоугольные пленки ПВХДФ размером  $10 \times 8$  мм<sup>2</sup>, при этом проходят через энергоанализатор спектрометра электроны, рожденные в области  $8 \times 2$  мм<sup>2</sup>

Пучок ионов  $Ag^+$  бомбардировал железную пластину, ионы после отражения вместе с атомом железа попадали на поверхность пленки ПВДФ. Ионная бомбардировка осуществлялась в 3 этапа со ступенчатым нарастанием дозы: 1 час + 2 часа + 2 часа (соответственно, дозы 1 – 3 ).

### Результаты и обсуждение

Обнаружено существенное изменение химического состава поверхности образца: кроме дефторирования с увеличением времени воздействия ионов увеличивается интенсивность фотоэлектронных линий Fe и Cu, что свидетельствует об увеличении содержания этих элементов. Атомы меди выбиты из медного держателя образца. Измерена относительная атомная концентрация этих элементов из отношений интегральных интенсивностей соответствующих спектральных линий к 1s-линии углерода:  $Fe3p/C1s$ ,  $F1s/C1s$  и  $Cu3p/C1s$ . В дальнейшем, с увеличением экспозиции  $Al K_{\alpha}$ -излучением происходит значительное уменьшение концентрации железа от 7 % до 2,7 % при одновременном возрастании интенсивности сателлита энергетических потерь (рис. 1) электронов  $Fe3p(3/2)$ . Возможным объяснением этого факта может быть диффузия атомов железа вглубь пленки, стимулированная локальным разогревом вещества в области воздействия рентгеновского излучения.

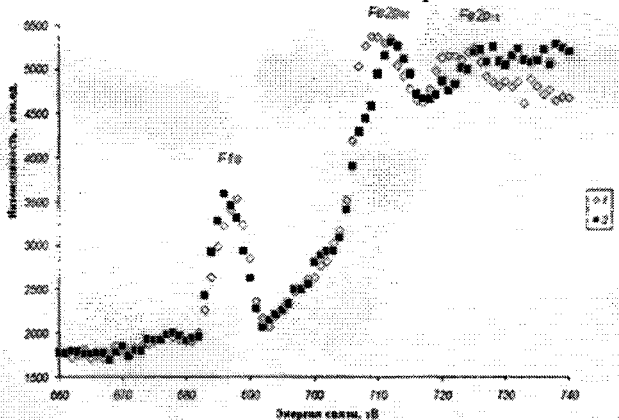


Рис. 1. Участок фотоэлектронного спектра, содержащий F1s линию и Fe2p дублет непосредственно после выключения ионной пушки ( $\diamond$ ), и последующей экспозиции  $AlK_{\alpha}$  фотонами ( $\blacksquare$ )

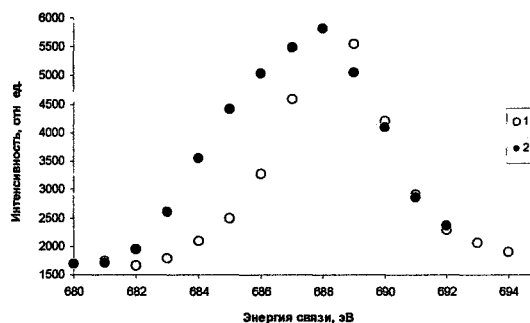


Рис. 2. Серии точек 1 и 2: F1s линия до ( $\circ$ ) бомбардировки ионами металлической мишени, и после ( $\bullet$ )

Обнаружено значительное уширение F1s линии при увеличении относительной атомной концентрации железа Fe/C выше 6%, не связанное с неоднородной зарядкой поверхности образца (см. рис. 2): ширина C1s линии при этом остается постоянной (см. рис. 3). Такое уширение, скорее всего, обусловлено формированием химической связи атомов железа и фтора, при этом возможно появление химического сдвига F1s-линии фтора. Используемое разрешение спектрометра не позволило выделить пик F1s-электронов, энергия связи которых претерпела химический сдвиг, однако наличие обсуждаемого эффекта очевидно.

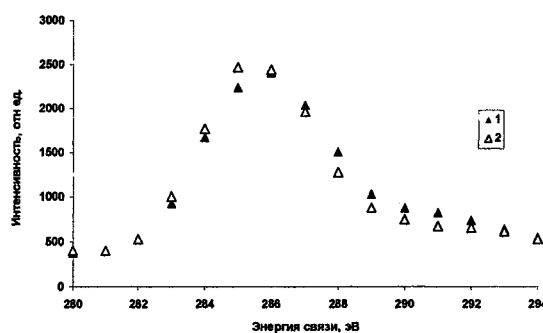


Рис. 3. Серии точек 1 и 2: C1s линия до ( $\triangle$ ) бомбардировки ионами металлической мишени, и после ( $\blacktriangle$ )

При дальнейшем увеличении ионного облучения образца (доза 3) обнаружено сужение уширенной F1s линии, незначительный рост отношений интенсивностей F1s/C1s, Fe3p/C1s, Cu3p/C1s линий и уменьшение интенсивности сателлита энергетических потерь. Одним из возможных объяснений данных фактов может быть вызванная ионным травлением эрозия вещества, которая приводит к тому, что измерения РФЭС производились с более глубоких слоев образца, в которых уже внедрены атомы железа и содержится большее количество атомов фтора.

### Выводы

Приведенные результаты демонстрируют перспективность метода ионностимулированного переноса атомов переходных металлов на поверхность пленки ПВДФ при ее одновременной радиационной карбонизации для синтеза молекулярных магнитоактивных материалов.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Челябинской области (проект 07-02-96008p^рал\_a).

### Литература

1. Farshad, M. Magnetoactive elastomer composites / M. Farshad, Andre Benine. // *Polymer Testing. Material Properties.* - 2004. - V. 23, № 3. - P. 347-353.
2. Giurgiutiu, V. Electroactive and Magnetoactive Materials / Victor Giurgiutiu. // *Structural Health Monitoring with Piezoelectric wafer active sensors.* - 2008. - P. 13-37.
3. Farshad, M. Magnetoactive Polymer Composite Fibers and Fabrics - Processing and Mechanical Characterization / M. Farshad, F. Clemens, M. Le Roux // *J. of Thermoplastic Composite Materials.* - 2007. - V. 20, № 1. - P. 65-74.
4. Dominique, L. Molecular magnets based on two-dimensional Mn(II)-nitronyl nitroxide frameworks in layered structures / L. Dominique, A. Borta, Y. Chumakov *et al.* // *Inorganica Chimica Acta.* - 2008. - V. 361. - P. 3669-3676.
5. Novak, R.L. Magneto-optical studies on the molecular cluster Fe<sub>4</sub> in different polymeric environments / R.L. Novak, F. Pineider, C. de Julian Fernandez *et al.* // *Inorganica Chimica Acta.* - 2008. - V. 361. - P. 3970-3974.
6. van Slageren, J. Magnetism and magnetic resonance studies of single-molecule magnets in polymer matrices / J. van Slageren, S. Dengler, J. Gomez-Segura *et al.* // *Inorganica Chimica Acta.* - 2008. - V. 361. - P. 3714-3717.
7. Avile', M.O. In vitro study of magnetic particle seeding for implant assisted-magnetic drug targeting / M.O. Avile', A.D. Ebner, J.A. Ritter // *J. of Magnetism and Magnetic Materials.* - 2008. - V. 320. - P. 2640-2646.
8. Abdelaziz, M. Effect of equal amounts of Mn and Co dopant addition on the structural, electrical and magnetic properties of PVDF films / M. Abdelaziz, E.M. Abdelrazek // *Physica B.* - 2004. - V. 349. - P. 84-91.
9. Andrew, J.S. Electrospinning of polyvinylidene difluoride-based nanocomposite fibers / J.S. Andrew, J.J. Mack, DR. Clarke. // *J. Mater. Res.*, - 2008. - V. 23, № 1. - P. 105-114.
10. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // *Успехи химии.* - 1996. - № 5(10). - С. 936-987.
11. Соколов, О.Б. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора / Соколов О.Б., Кузнецов В.Л. - Челябинск.: ЧПИ., 1990. - 163 с.

Поступила в редакцию 19 января 2009 г.

## THE ION-ASSISTED OF IRON AND COPPER ATOMS TRANSFER TECHNIQUE ON THE SURFACE OF CARBONIZED POLY(VINYLDENE FLUORIDE)

An original modification of ion-assisted Fe and Cu atom transfer technique on the surface of a PVDF film accompanied by its simultaneous radiative carbonization with  $Ar^+$  ions inside the ultrahigh vacuum chamber of the XPS spectrometer has been elaborated.

*Keywords: PVDF, XPS, DHF, ion-assisted atoms transfer, molecular magnetic.*

**Slobodchikov Oleg Vyacheslavovich** - Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University

**Слободчиков Олег Вячеславович** - аспирант, кафедра Общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: [sloboleg@yandex.ru](mailto:sloboleg@yandex.ru)

**Chebotarev Sergey Sergeevich** - Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Senior Teacher, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Чеботарев Сергей Сергеевич** - кандидат физико-математических наук, старший преподаватель, кафедра Общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: [Sergius2CH@yandex.ru](mailto:Sergius2CH@yandex.ru)

**Pesin Leonid Abramovich** - Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University

**Песин Леонид Абрамович** - доктор физико-математических наук, профессор, кафедра Общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет

e-mail: [pesin@cspu.ru](mailto:pesin@cspu.ru)

**Evsyukov Sergey Evgenievich** - Cand. Sc. (Chemistry), Synthesis Laboratory, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Евсюков Сергей Евгеньевич** - кандидат химических наук, лаборатория синтеза, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Gribov Igor Vasiliyevich** - Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Senior Scientific Researcher, Institute of Metal Physics of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

**Грибов Игорь Васильевич** - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: [gri@imp.uran.ru](mailto:gri@imp.uran.ru)

**Moskvina Nataliya Anatolievna** - Scientific Researches Institute of Metal Physics of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

**Москвина Наталья Анатольевна** - научный сотрудник, Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: [nat@imp.uran.ru](mailto:nat@imp.uran.ru)

**Kuznecov Vadim Lyvovich** - Dr.Sc. (Engineering), Senior Scientific Researches Institute of Metal Physics of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

**Кузнецов Вадим Львович** - доктор технических наук, старший научный сотрудник, Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: [gri@imp.uran.ru](mailto:gri@imp.uran.ru)