

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. І. ФРАНКА

НА ПРАВАХ РУКОПИСУ

ЧЕРНЯК АЛЛА ОЛЕКСІЇВНА

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ВТОРИННИХ
ПЕРЕТВОРЕНЬ АКТИВНИХ ЧАСТИНОК В
УМОВАХ ГАЗОРОЗРЯДНОЇ ПЛАЗМИ**

02.00.04 - фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

ДИСЕРТАЦІЇ НА ЗДОБУТТЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ

КАНДИДАТА ХІМІЧНИХ НАУК

Львів - 1995



544
930.2
Дисертація є рукописом

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії
Львівського державного університету ім. І.Франка

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:

кандидат хімічних наук, доцент Гнугенко В.О.

Офіційні опоненти:

1. доктор хімічних наук, професор Туровський А.А.
(Відділення фізичної хімії і технології горючих копалин ІФХ
ім. Л.В. Пісаржевського НАН України)
2. кандидат хімічних наук, ст. н. с. Середницький Я.А.
(Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України)

Провідна установа: Інститут хімічної фізики ім. М. М. Семенова,
РАН (м. Москва)

Захист відбудеться *29 листопада* 1995 р. в *17¹⁵* год. на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.04.03 по хімічних науках
у Львівському державному університеті ім. І.Франка за адресою:
290005, м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці
Львівського державного університету ім. І.Франка (вул.
Драгоманова, 5).

Автореферат розіслано *24 жовтня* 1995 року.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

І.Р.Мокра

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Можливість одержання тонкоплівкових матеріалів з заданим комплексом фізико-хімічних характеристик в значній мірі визначається методом збудження полімеризаційного процесу на межі фаз.

Плазмохімічна технологія є ефективним методом синтезу органічних, неорганічних та металомісних матеріалів з широким спектром застосування у галузі виготовлення сенсорних пристроїв, інтегральних мікросхем, діелектричних шарів у малогабаритних конденсаторах, оберненоосмотичних роздільних мембран, антикорозійних та декоративних покриттів.

Незважаючи на значну кількість публікацій з питання газорозрядної полімеризації та модифікації поверхні напівпровідникових матеріалів електронним потоком, не існує єдиної теорії утворення полімеру з газової фази у вигляді тонких та ультратонких покриттів. У цьому зв'язку доцільним є дослідження впливу параметрів розряду на механізм виникнення і розвиток вторинних перетворень активних частинок, генерованих у газовому розряді.

Метою даної роботи було: Дослідження механізму вторинних перетворень активних частинок при електричному розряді в парах вінілових мономерів, вивчення впливу умов синтезу на властивості полімерних шарів. Розв'язання даної проблеми вимагало детального вивчення стану межі розділу прианодної області, кінетики плівкоутворення, структурних особливостей синтезованих матеріалів, а також опису процесу переносу заряду в умовах газорозрядної полімеризації на межі розділу плазма-анод.

Наукова новизна: Досліджено фізико-хімічні закономірності вторинних перетворень активних частинок при анодному синтезі плівкових матеріалів в умовах електричного розряду в парах метилметакрилату, метилакрилату, акрилонітрилу, стиролу. Встановлено, що електрофізичні властивості структур метал-діелектрик-метал (МДМ), метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) на основі ефірів акрилової та метакрилової кислот та акрилонітрилу визначаються величиною енергії

експозиції ($0.35-6.40 \text{ Дж/см}^2$) та структурними особливостями формування первинного адсорбційного шару.

На основі спектральних досліджень виявлено залежність орієнтації молекул адсорбату на алюмінієвих поверхнях від режиму баростатування (інерція якісного стану). У випадку поліакрилонітрилу встановлено наявність ефекту зарядової релаксації, зумовленого утворенням аутодонорного рівня. Знайдено, що формовані в умовах тліючого розряду шари поліметилакрилату, поліметилметакрилату у МДН композиції мають характер структур типу метал-оксид-напівпровідник.

Вперше, використовуючи дані гальваноосцилографічних вимірювань, описана динаміка структурних змін у електроактивному матеріалі полімерної плівки акрилонітрилу, яка охоплює наступні якісні стани: діелектричне покриття, напівпровідник релаксаційного та рекомбінаційного типів. Встановлена кристалічна структура плівок поліакрилонітрилу.

Практична цінність: Результати, одержані в роботі, можуть бути використані для розробки методів захисту поверхонь напівпровідникових датчиків ІЧ-випромінювання та створення функціональних пристроїв на базі багатошарових композицій метал-напівпровідник (1)-метал - напівпровідник (2) (Mn_1Mn_2), тонких та ультратонких електро- та оптичноактивних полімерних покриттів із зарядовою пам'яттю, створення сенсорів польового типу з вбудованими каналами.

Апробація роботи: Робота заслуговувалась на звітних конференціях наукових працівників Львівського державного університету ім. І.Франка у 1990 р., 1992 р., 1994 р.

Результати досліджень доповідались на VI Всесоюзній конференції молодих вчених з фізичної хімії, Москва, 1990 р., Донецьк, 1991 р., на республіканських науково-практичних семінарах "Плазмохімічна технологія для виробів електронної техніки", "Хімія і технологія прогресивних полімерних композиційних покриттів", Київ, 1991 р., 1994р., на нараді по електрохімії органічних сполук, Тамбов, 1994 р., на науково-технічному семінарі "Матеріали для монтажних-збірних робіт та рес-т-

рації інформації", Львів, 1991 р., міжнародному симпозиумі "Полімери на межі розділу фаз", Львів, 1994 р., ювілейних конференціях державного університету "Львівська Політехніка" у 1994, 1995 р.р.

Основні результати, представлені до захисту:

- кінетика газорозрядної полімеризації метилакрилату, метилметакрилату, стиролу, акрилонітрилу на початкових стадіях формування полімерних шарів (конденсаційний механізм);
- взаємозв'язок умов синтезу та фізико-хімічних властивостей полімерних матеріалів. Дискретний характер якісних змін у матеріалі покриття;
- закономірності перетворення активних частинок в умовах газорозрядної полімеризації та транспорт заряду на межі розділу плазма-анод.

Аналіз літературних даних, експериментальні роботи по дослідженню кінетики процесу полімеризації мономерів у розряді, спектральних, електрофізичних характеристик полімерних покриттів та обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно згідно вказівок наукового керівника.

Структура і об'єм роботи: Дисертаційна робота складається з 5 розділів, підсумку, висновків і списку цитованої літератури. Робота викладена на 163 сторінках машинописного тексту, містить 48 рисунків, 4 таблиці, список літератури із 145 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ, ІНІЦІЙОВАНОЇ ЕЛЕКТРИЧНИМ РОЗРЯДОМ В ПАРАХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Проаналізована література з питань синтезу тонких шарів органічної та неорганічної природи в умовах газорозрядної плазми, впливу параметрів розряду на кінетику та механізм процесу полімеризації мономерних сполук. Показано, що в теорії газорозрядного синтезу існує ряд питань та проблем, які потребують вирішення, зокрема щодо взаємозв'язку механізму та фізико-хімічних властивостей одержаних полі-

мерів. Відсутні систематичні дослідження закономірностей полімеризаційного процесу при анодній поляризації робочого електроду в умовах газового розряду.

Обґрунтовано доцільність дослідження вторинних перетворень активних частинок в процесі плазмохімічної полімеризації, що безпосередньо пов'язано з вивченням структурних змін у полімерному матеріалі та його електрофізичними характеристиками.

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Наведено фізико-хімічні характеристики вихідних речовин та методи їх очистки.

Ідентифікацію складу нейтральних компонентів, як продуктів вторинних перетворень активних частинок в газовій фазі, проводили на високоефективному рідинному хроматографі "Миличром-4".

Вивчення структурних особливостей формування полімерних плівок здійснювали за даними ІЧ- та УФ-спектроскопії (спектрофотометер SP 700 A "Unicam").

Усі розрахунки проведені на ЕОМ "Искра 1030" та IBM PC/AT за спеціально розробленими програмами обробки результатів спектральних та електрофізичних досліджень тонких та ультратонких полімерних плівок.

КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПРИ ЕЛЕКТРИЧНОМУ РОЗРЯДІ В ПАРАХ СТИРОЛУ, МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ, МЕТИЛАКРИЛАТУ ТА АКРИЛОНІТРИЛУ

Кінетичні криві зміни товщини полімерних плівок на аноднополяризованих підкладках при потенціостатичному режимі описуються двома ділянками: швидкого і повільного росту для усіх вивчених мономерів (рис. 1). Досягнення критичних тисків для кожного мономера (стирол (Ст) - 199 Па, метилакрилат (МА) - 279 Па, метилметакрилат (МА) - 306 Па, акрилонітрил (АН) - 319 Па) виключає ділянку швидкого росту і свідчить про те, що доставка мономеру до електроду контролюється лише дифузією.

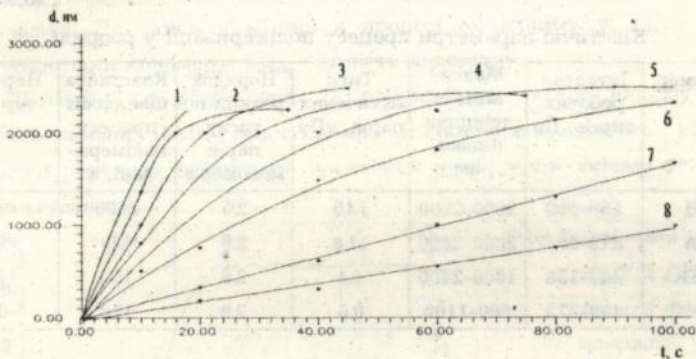
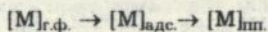


Рис. 1. Кінетичні криві росту полімерних плівок в парах акрилонітрилу при потенціостатичному режимі (1- 559 Па, 2- 472 Па, 3- 439 Па, 4- 382 Па, 5- 361 Па, 6- 319 Па, 7- 279 Па, 8- 266 Па).

Процес полімеризації включає дві послідовні реакції, що описуються кінетичними рівняннями 1-го порядку.



$[M]_{г.ф.}$ - концентрація мономеру в газовій фазі, що визначається тиском парів;

$[M]_{адс.}$ - товщина полімолекулярного шару адсорбату до включення струму розряду;

$[M]_{пл.}$ - товщина полімерної плівки з урахуванням процесів структурування при включенні струму розряду.

Ефективні значення порядку реакції по тиску парів мономерів, обраховані на початкових стадіях процесу полімеризації (табл. 1), зумовлені складними процесами, що протікають у шарі конденсату і, як свідчить експеримент, нелінійно змінюються від тиску у робочій камері. Константи швидкості ланцюгового процесу полімеризації у плівці корелюють з параметром "е" шкали Алфрея-Прайса, що характеризує полярність замісника біля вільного радикалу.

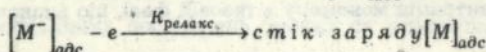
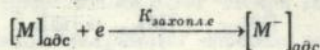
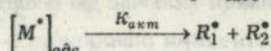
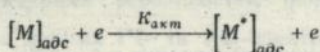
Показано, що процес полімеризації при контактному зміннострумовому способі генерації розряду в парах стиролу на алюмінієвих та германієвих пластинах описується кінетичним рівнянням 1-го порядку.

Кінетичні параметри процесу полімеризації у розряді

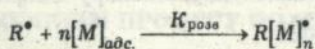
Мономер	Інтервал робочих тисків, Па	Максимальна товщина плівки, нм	Тиск насичених парів, кПа	Порядок реакції по тиску парів мономерів	Константа швидкості процесу полімеризації, с ⁻¹	Параметр "с"
АН	266-559	2000-2500	13.9	2.5	2500	+1.2
МА	279-997	2000-2600	11.8	2.8	433	+0.6
ММА	493-138	1800-2400	4.4	2.9	156	+0.4
Ст	199-373	600-1100	0.6	2.9	120	-0.8

Кінетична схема протікання полімеризаційного процесу у адсорбованому шарі мономеру включає наступні стадії:

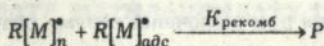
1. Зародження активних центрів на поверхні адсорбату:



2. Розвиток процесу полімеризації на поверхні анода:



3. Обрив полімерного ланцюга



Не виключена можливість протікання таких реакцій і в об'ємній фазі розряду. Однак, мала потужність поля в анодній області не сприяє розвитку та експансії електронних лавин, і бомбардування матеріалу здійснюється електронами з енергією 2-3 еВ.

Для цих умов швидкість росту полімерних плівок з урахуванням співвідношення робочого тиску в камері до тиску насиченої пари мономерів можна описати рівнянням:

$$\frac{dr}{d\tau} = Ke^{-K\tau} a_{\text{max}} \frac{P/P_s}{(1 - P/P_s)},$$

де K - константа швидкості полімеризаційного процесу у шарі конденсату; P - тиск у камері в процесі експерименту; P_S - тиск насиченої пари мономеру; $a_{\text{плшх}}$ - ємність моношару.

Ізотерми адсорбції (рис. 2), одержані на основі аналізу УФ спектрів плівок ПАН, свідчать про її полімолекулярність. Різний характер переходу ізотерм до насичення зумовлений зміною режиму баростатування.

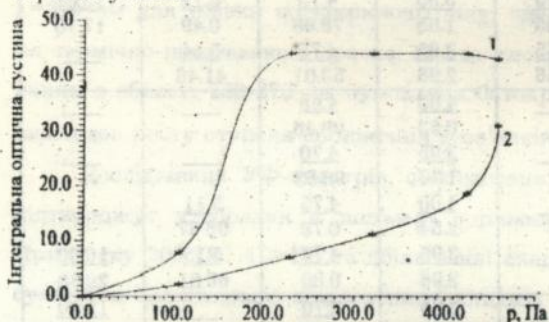


Рис. 2. Ізотерми адсорбції АН із газової фази, одержані у двох режимах баростатування:

1 - динамічний,
2 - баростатичний.

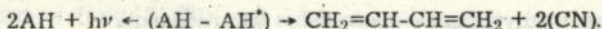
Збільшення тиску приводить до більш щільної упаковки адсорбованих молекул з утворенням щіткової структури. Врахування молекулярних діаграм для акрилонітрилу дає підстави припускати, що зв'язаною з поверхнею підкладки є група $-CN$.

ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОДУКТІВ ВТОРИННИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ АКТИВНИХ ЧАСТИНОК ПРИ ЕЛЕКТРИЧНОМУ РОЗРЯДІ В ПАРАХ АКРИЛОНІТРИЛУ ТА СТИРОЛУ

Шляхом виморожування газоподібних продуктів з наступним аналізом методом високоефективної рідинної хроматографії виявлено п'ять компонентів при розряді в парах акрилонітрилу (табл. 2).

Ідентифіковано методом міток компоненти: 1 - етилен, 2 - дивініл, 3 - непрореагований мономер.

Утворення дивінілу та етилену у реакційній суміші розглядається як альтернативний розвиток реакцій перетворення активних частинок, що виникають при дезактивації предисоціативного стану молекули акрилонітрилу.



Залежність відносного вмісту компонентів при плазмохімічній полімеризації акрилонітрилу від режиму розряду

Тиск в процесі експерименту, Па	Енергія розряду, Дж	Час утримування, хв				
		нормалізована площа виявленого компоненту, %				
		комп. 1	комп. 2	комп. 3	комп. 4	комп. 5
356	12.73	<u>3.73</u>	<u>3.94</u>	<u>4.75</u>	—	<u>15.30</u>
		12.72	3.56	48.72	—	35.02
	18.58	<u>3.75</u>	<u>3.95</u>	<u>4.73</u>	<u>5.12</u>	<u>15.31</u>
		1.85	1.85	78.68	0.49	17.10
	19.81	<u>3.75</u>	<u>3.85</u>	<u>4.75</u>	<u>5.14</u>	—
	2.56	2.96	53.01	41.46	—	
333	28.09	—	<u>4.00</u>	<u>4.68</u>	—	—
	49.31	—	0.53	99.46	—	—
		—	<u>3.95</u>	<u>4.70</u>	—	—
	81.60	—	1.47	98.52	—	—
		—	<u>4.00</u>	<u>4.75</u>	<u>5.11</u>	—
117.96	—	2.54	0.78	96.67	—	
305	84.09	—	<u>3.95</u>	<u>4.76</u>	<u>5.15</u>	<u>16.00</u>
		—	2.96	0.80	66.81	29.68
		—	<u>3.85</u>	<u>4.70</u>	—	<u>15.30</u>
		—	4.78	86.59	—	8.61

Збільшення вмісту компонентів з $\tau_{\text{утрим}} - 5.11$ хв. при збільшенні енергії розряду дає можливість припустити, що це є продукти реакції циклоприсєднання акрилонітрилу з дивінілом. Олігомери АН, що, можливо, утворюються у газовій фазі, мають час виходу $15.3 + 0.7$ хв. На користь запропонованих механізмів проміжних реакцій свідчить наявність у реакційній суміші HCN з $\tau_{\text{утрим}} - 23$ хв.

У продуктах розряду в парах стиролу виділені компоненти з часами утримування 3.73; 3.94; 4.35; 10.0; 22.3 хвилини при робочих тисках 266 Па та 272 Па. Ідентифікований бутадієн. Серед летких продуктів, які утворюються при розряді, за характеристиками утримування співпадають 1 та 2 компоненти, утворені шляхом гомолітичного розпаду з наступними реакціями димеризації та диспропорціонування. Дані хроматограм свідчать про відсутність продуктів реакції присєднання. Поява максимуму при 22.3 хв. зумовлена реакціями димеризації фенільного радикалу з утворенням біфенілу, однак, його незначна розчинність у ізопропанолі утруднює проведення ідентифікації.

СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК, СИНТЕЗОВАНИХ ПРИ ЕЛЕКТРИЧНОМУ РОЗРЯДІ МОНОМЕРІВ

Незв'язуючі електрони в молекулі акрилонітрилу знаходяться на одній із гібридних орбіталей атомів азоту, тому перехід $p \rightarrow \pi^*$ для молекул такого типу є дозволеним, на що вказує максимум поглинання з $\lambda = 215$ нм для плівки поліакрилонітрилу, одержаної шляхом пресування термічно-ініційованого зразка. Поява дискретних максимумів поглинання в області 230-270 нм зумовлена батохромним адитивним зсувом, внаслідок росту ступеня спряження π -зв'язків.

Дослідження УФ-спектрів, синтезованих в розряді зразків ПАН, підтверджує утворення в полімері спряжених ділянок CN-ланцюгів. При тиску 306 Па, 413 Па та збільшенні енергії опромінювання не відбувається послідовного подовження ланцюгів спряження, а встановлюється лише їх фрагментарний розподіл по довжині полімерного ланцюга із збільшенням кількості. Показано, що інтегральна енергія експозиції (q) не є визначальним фактором у структурних перетвореннях полімерної плівки, що приводить до утворення полімерного напівпровідника. Разом з тим, q є екстенсивним параметром у цьому процесі, якщо енергія опромінювання електронів знаходиться у вузькому інтервалі, який відповідає максимуму перерізу збудження.

Встановлено, що поява максимумів поглинання в області видимого діапазону (650-670 нм) при $P = 357$ Па вказує на вищу ефективність непружної взаємодії електронів з полімерним зразком (рис. 3 (А)). Розвиток процесу по активованих центрах у напрямку реакції дегідрогенізації свідчить про те, що, крім інтрамолекулярної площинної циклізації, відбувається значно глибший процес за участю можливих міжмолекулярних імінних зшивок з утворенням просторово спряжених структур, в основі яких лежать нафтиридинові кільця.

При тиску нижче 266 Па УФ-спектри зразків ПАН якісно не відрізняються (рис. 3 (Б)) при збільшенні енергії опромінювання. Це підтверджує висновок про вплив структурної організації адсорбованих

молекул мономеру на характер фізико-хімічних змін у матеріалі покриття.

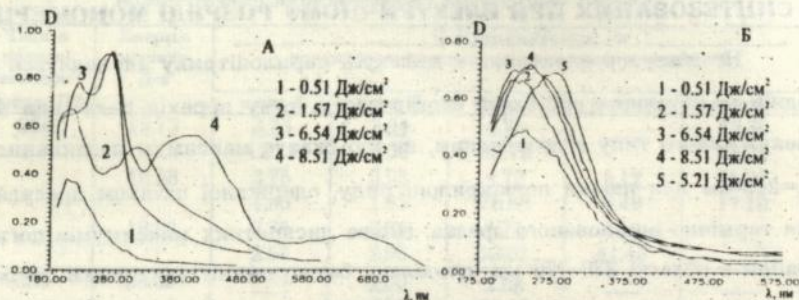


Рис. 3. УФ-спектри плівок ПАН, синтезованого при різних тисках: А - 357 Па, Б - 266 Па та енергії експозиції.

Показано, що підвищення інтегральної енергії експозиції (0.35+5.06 Дж/см²), при утворенні плівок поліметилметакрилату, не приводить до зміни характеру спектру. Зменшення оптичної густини максимуму та незначне його зміщення викликане накопиченням у матеріалі плівки продуктів нефрагментарної деструкції.

Шляхом порівняння ІЧ-спектрів полістирольних плівок, одержаних шляхом термічного ініціювання та ініціювання у розряді на Ni-поверхнях виявлено, що спектри зразків ідентичної товщини (≈ 800 нм), одержані у різних режимах полімеризації, характеризуються максимумами поглинання в області 1530-1550 см⁻¹, і відрізняються лише величиною поглинання. Виродження спектру та поява певного континіуму поглинання пояснюється реакціями дегідрогенізації зразків ПСт, кінцевим результатом яких є утворення графітизованих покриттів електродів, що використовуються для виготовлення матриць мікрооб'єктів в електронній мікроскопії.

Збільшення енергії експозиції від 0.42 Дж/см² до 3.75 Дж/см² при 266 Па приводить до розщеплення смуги в УФ-спектрах плівок полістиролу в області 255-260 нм та появи нового максимуму з $\lambda = 520$ -530 нм. Часткове розщеплення смуги 255 нм у полістирольних покрит-

тях пов'язане з накладанням колективних коливань жорсткої сітки синтезованого полімеру.

ВПЛИВ СТУПЕНЮ ЕКРАНУВАННЯ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК

В умовах спонтанного розряду еквівалентна схема розрядного проміжку включає послідовне з'єднання імпедансів переходів катод-газовий проміжок Z_K , газовий проміжок Z_Γ , перехід плазма-анод Z_A , т.б. $Z = Z_K + Z_\Gamma + Z_A$. Кожний доданок такого рівняння включає активну та реактивну складову:

$$Z = \frac{R_K}{\sqrt{1 + R_K^2 \omega^2 C_K^2}} + \frac{R_\Gamma}{\sqrt{1 + R_\Gamma^2 \omega^2 C_\Gamma^2}} + \frac{R_A}{\sqrt{1 + R_A^2 \omega^2 C_A^2}},$$

R_i - активна компонента переходу; C_i - ємнісна складова;

ω - кругова частота пульсацій провідності.

Якщо комплексний опір газового проміжку задається тиском газу, потенціалом іонізації та функціонально зв'язаний з процесами на катоді, то імпеданс переходу плазма-анод зумовлений станом поверхні, т.б. факторами, що перешкоджають розряду негативно заряджених частинок, що дрейфують із анодного стовпа. Встановлено, що такими впливовими чинниками є хімічні та фізичні процеси, що зумовлюють появу потенціального бар'єру на межі фаз. У проведених експериментах виникнення такого бар'єру пов'язане з утворенням полімерної плівки, її ростом та структуриванням під дією електронного опроміювання.

Зміна імпедансу розрядного проміжку пов'язана із двома конкуруючими процесами: ростом товщини полімерної плівки та ростом ступені спряження зв'язків.

Запропоновано вираз для імпедансу розрядного проміжку у процесі полімеризації

$$Z = Z_0 \exp\{aq/kT\},$$

який включає: Z_0 - комплексний опір розрядного проміжку у випадку відсутності полімерних утворень на аноді; q - енергія експозиції; k - стала Больцмана; T - температура, та введений коефіцієнт екранування

робочого електроду α , який характеризує вклад загальної енергії експозиції у зростання товщини плівки без структурних змін у ній.

Зміна діелектричних властивостей полімерної плівки, викликана опромінюванням електронами, знаходить своє відображення у значенні коефіцієнту екранування. Встановлено, що в момент включення α досягає максимальних значень (табл. 3) з різким спадом відповідно $\alpha=f(q)$, що по часу співпадає з кінцем стадії швидкого росту плівки, згідно кінетичних досліджень. Приведені у таблиці 3 режими не є оптимальними з точки зору створення в полімерних шарах сприятливих умов для транспорту заряджених частинок. За таких умов синтезу полімерні плівки є напівпровідниками з системою неглибоких енергетичних акцепторів, розділених високими потенціальними бар'єрами на кінцях спряження.

Таблиця 3
Значення коефіцієнту екранування в залежності від параметрів процесу полімеризації

Тиск, Па	Енергія розряду, Дж	Ступінь екранування	
		α_{\max}	α_{\min}
413	5.10	0.80	0.31
	13.80	0.67	0.20
	49.93	0.52	0.11
333	5.60	0.66	0.32
	13.10	0.58	0.21
	30.59	0.48	0.12
306	4.79	0.79	0.36
	22.47	0.55	0.18
	28.11	0.56	0.19

Доказом структурних змін, пов'язаних з утворенням міжмолекулярних зв'язків та переходом до просторово-спряжених структур є наявність екстремуму у залежності $\alpha=f(q)$ при зміні енергії експозиції від 2.0 до 3.5 Дж/см² в інтервалі тисків 340-357 Па з послідуочим падінням α до мінімальних величин 0.02-0.01.

ДИНАМІКА ПРОЦЕСУ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ В УМОВАХ ГАЗОРОЗРЯДНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

В момент включення струму розряду внаслідок перетворення проникного для електронів полімолекулярного адсорбційного шару мономеру в полімер (за гальваноосцилографічними даними) спостерігається спад ефективного струму розряду з одночасним ростом струму релаксації коли плазма непровідна. Перенос заряду в початковий період розряду здійснюється шляхом тунелювання через порівняно невисокий потенціальний бар'єр. Показано, що ріст товщини полімерної плівки підвищує імпеданс переходу плазма-анод і призводить до збільшення шляху гальмування електронів в матеріалі покриття, росте ймовірність непружної взаємодії електрону з фрагментами полімолекулярного ланцюга. Розвиток цього процесу (перехідний період) супроводжується утворенням ділянок спряження за механізмом внутрімолекулярної циклізації.

Профіль імпульсу (рис. 4) струму в перехідний період (крива 1) свідчить про заповнення акцептуючих центрів (пологий фронт) та стік-заряду (крутий підйом). Гальваноосцилографічно це зафіксовано у вигляді монотонного спаду ефективного струму розряду та амплітуди осциляцій, що обумовлено розширенням зони спряження. Синтезований на цьому етапі полімерний напівпровідник на основі ПАН відноситься до релаксаційного типу.

Відмічено, що в ряді випадків незалежно від енергії експозиції така глибина перетворень у полімерному матеріалі залишається єдиною можливою. Проте, у вузькому діапазоні тисків 340-357 Па спостерігається різке збільшення електропровідності плівки у імпульсі при постійному струмі релаксації. Чергування росту та спаду провідності полімерного матеріалу, назване нами "макроперіодичністю", спостерігалось у випадку стиролу.

Профіль імпульсу струму в точці мінімуму гальваноосцилографічної кривої (рис. 4, кр. 2) симетричний і має тонку структуру. В умовах завершеній в рамках макроланцюгів внутрімолекулярної цикліза-

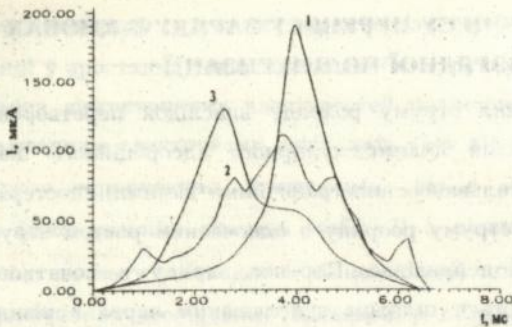


Рис. 4. Профіль імпульсу струму в залежності від енергії розряду:

1 - 13.43 Дж;

2 - 36.27 Дж;

3 - 43.72 Дж.

ції можливим є наступний (заключний) етап, для якого реалізуються міжплощинні мікророзряди, що знімають потенціальні бар'єри на кінцях спряження. Енергетично це можливо шляхом накопичення енергії у вигляді електронного накопичення області просторового заряду. Синтезований на даному етапі полімерний матеріал (ПАН) є напівпровідником рекомбінаційного типу з від'ємним компенсаційним ефектом.

Характер таких послідовних структурних змін у плівках ПАН ілюструє логарифмічна анаморфоза інтегральної оптичної густини спектрів (рис. 5). Показано, що збільшення інтегральної енергії експозиції приводить до нівелювання спектру. Відповідно до розрахунків, ширина забороненої зони зменшується від 5 до 1.9 еВ. На заключному етапі формування ПАН крутий фронт імпульсу передусе максимуму провідності плазми (рис. 4, кр. 3). Встановлено, що на даному етапі колективним відгуком системи на опромінювання є іонізації атомів азоту, що відіграє роль аутодонорного рівня у структурі.

На основі моделі "повного струму" були виділені основні характеристики утвореної полісупряженої системи, яка визначає динаміку процесу переносу в синтезованому матеріалі:

- полімерний зразок відкритий для потоку електронів;
- полімерний шар наноситься на аноднополяризовані струмопровідні підкладки. Стік електронів є основним механізмом;
- незначна енергія електронів опромінювання дозволяє знехтувати їх вторинною емісією;

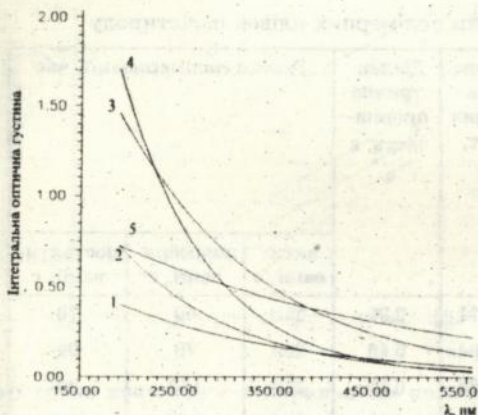


Рис. 5. Напівлогарифмічна анаморфоза плівок спектрів ПАН в залежності від енергії експозиції:
 1 - 0.37 Дж/см²;
 2 - 0.89 Дж/см²;
 3 - 2.07 Дж/см²;
 4 - 2.13 Дж/см²;
 5 - 3.92 Дж/см².

- потік електронів - імпульсний, що вимагає введення одиничної-функції;
- захоплення електрону пастками (іонізація донорних рівнів) є процесом оборотнім.

Умова стаціонарності нами виражена як співвідношення:

$$\gamma_1 E + k_3 n_0 [M_n(\xi) - n_T] = v_n \exp(-\xi/kT) n_T,$$

де γ_1 - радіаційно-індукована електропровідність; ξ - потенціал іонізації донорного рівня; n_T , n_0 - термолізовані та квазівільні електрони; v_n - частотний фактор; $M_n(\xi)$ - функція розподілу пасток за енергіями; k_3 - константа захоплення електронів; E - напруженість поля.

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК, СИНТЕЗОВАНИХ В УМОВАХ АНОДНОГО СТОВПА

Досліджено каталітичний вплив підкладки на діелектричні характеристики полімерних плівок полістиролу, синтезованих у зіннострумівому режимі полімеризації при тиску 399 Па (табл. 4).

Встановлено, що у випадку газофазного осадження полімеру на підкладках Mo, Ni та сплаві Nb+Ta утворюються функціональні покриття, а на W та Al - діелектричні плівки.

Діелектричні характеристики полімерних плівок полістиролу

Матеріал підкладки	Ємність МДМ конденсатора з полімерним діелектриком, C_1 , pF	Ємність МДМ структури, обумовлена геометриєю пластин, C_x , pF	Тангенс діелектричних втрат, $\operatorname{tg}\varphi$	Діелектрична проникність, ϵ	Режим полімеризації, час		
					активації, с	полімеризації, с	постактивації, с
W	70.56	29.44	0.00074	2.39	250	60	70
W	86.61	13.39	0.00084	6.46	280	70	90
W	86.01	13.99	0.00086	6.15	270	180	90
Mo	82.78	17.22	0.0012	4.81	260	160	260
Mo	77.18	22.82	0.0019	3.38	280	240	250
Mo	77.87	22.13	0.0024	3.51	270	260	270
Mo	72.55	27.45	0.0031	2.64	260	290	270
Al	86.33	13.67	0.0002	6.31	240	60	80
Al	86.79	13.21	0.0002	6.57	260	80	70
Al	87.73	12.27	0.0003	7.15	230	60	70
Al	89.76	10.24	0.0008	8.76	240	70	70
Nb+Ta	70.88	29.12	0.0011	2.43	250	160	80
Nb+Ta	76.80	23.20	0.0012	3.31	240	150	70
Nb+Ta	72.31	27.69	0.0014	2.61	240	200	90
Nb+Ta	72.56	27.44	0.0061	2.64	260	270	90
Ni	82.18	17.82	0.0014	4.61	260	180	90

Для ПАН, синтезованого у потенціостатичному режимі, згідно з вольтамперним вимірюванням показано лінійну залежність логарифму струму від квадратного кореня напруженості електричного поля (рис. 6), що реалізується при переносі заряду за механізмом Шоттки. З врахуванням діелектричної проникності матеріалу кутковий коефіцієнт нахилу функції $\lg I = f(U)^n$, $n > 1$ складає 0.24-0.28, що добре узгоджується з розрахунком (0.27).

Методом підбору матеріалу металізації шаблонів та зовнішнього контакту у структурах метал-діелектрик-метал (Zn, Al, Ag) показано,

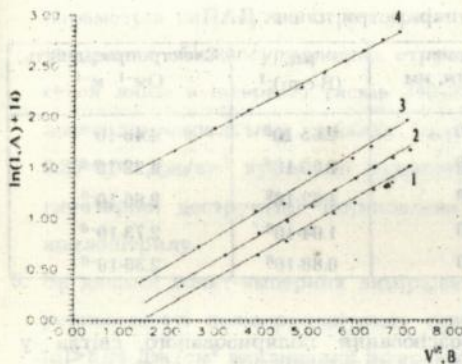


Рис. 6. Вольт-амперні криві структур метал-діелектрик-напівпровідник на основі поліакрилонітрилу:

1. $q=0.8$ Дж/см², $T=298$ К;
2. $q=6.19$ Дж/см², $T=298$ К;
3. $q=0.80$ Дж/см², $T=320$ К;
4. $q=6.19$ Дж/см², $T=320$ К.

що срібні контакти є нейтральними по відношенню до синтезованого в широкому інтервалі експозиції 0.78–6.14 Дж/см² зразків ПАН. Чітка лінійність вольт-амперних кривих у діапазоні напруженості електричного поля 0–120 В/см та симетричність відносно початку координат вказує на омичний характер контактів. Така обставина дала можливість оцінити добуток густини вільних носіїв зарядів та їх рухливості (табл. 5).

Згідно з даними вольт-фарадних вимірювань, плівки ПММА, осаджені на поверхні монокристалічного кремнію, є діелектричними покриттями з типовим характером для МОН (метал-оксид-напівпровідник) структури. Гістерезис вольт-фарадної кривої композиції МДН на основі ПАН зумовлений наявністю аутодонорного рівня, виникаючого за рахунок гетероатома азоту в об'ємноспряжених структурах ПАН.

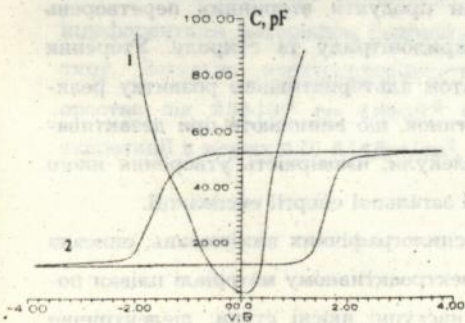


Рис. 7. Вольт-фарадні криві МДН структур на основі різних полімерних діелектриків:

- 1 - поліметилметакрилат;
- 2 - поліакрилонітрил.

Електрофізичні параметри плівок ПАН

№ п/п	Енергія експозиції, Дж/см ²	Товщина покриття, нм	$\mu\text{п}, (\text{В}\cdot\text{с}\cdot\text{м})^{-1}$	Електропровідність, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
1	6.14	950	$2.65\cdot 10^8$	$4.46\cdot 10^{-6}$
2	7.12	940	$2.50\cdot 10^8$	$4.22\cdot 10^{-6}$
3	4.58	910	$1.62\cdot 10^8$	$2.86\cdot 10^{-6}$
4	1.97	920	$1.04\cdot 10^8$	$2.73\cdot 10^{-6}$
5	0.78	910	$0.88\cdot 10^8$	$2.36\cdot 10^{-6}$

Методом малокутового розсіювання поляризованого світла у зхрещених ніколях при введенні чвертьхвильової гіпсової пластинки встановлена кристалічна структура плівкового матеріалу ПАН.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив фізико-хімічних параметрів синтезу полімерів на основі ефірів акрилової та метакрилової кислот, акрилонітрилу, стиролу на механізм вторинних перетворень активних частинок при електричному розряді в парах мономерів. Встановлено, що швидкість росту полімерних утворень при потенціостатичному режимі на струмопровідних аноднополяризованих поверхнях визначається співвідношенням робочого тиску в камері до тиску насиченої пари мономеру; при зміннострумовому режимі полімеризації швидкість лінійно залежить від потужності розряду.
2. Хроматографічно ідентифіковані продукти вторинних перетворень активних частинок в парах акрилонітрилу та стиролу. Утворення дивінілу та етилену є результатом альтернативного розвитку реакцій перетворення активних частинок, що виникають при дезактивації предисоціативного стану молекули, ймовірність утворення якого зростає при збільшенні тиску та загальної енергії експозиції.
3. Використовуючи дані гальваноосцилографічних вимірювань, описана динаміка структурних змін у електроактивному матеріалі плівки поліакрилонітрилу, яка охоплює наступні якісні стани: діелектричне покриття, напівпровідник релаксаційного та рекомбінаційного типів.

4. За даними УФ- та ІЧ-спектрів полімерних зразків виявлено вплив параметрів синтезу на структурні зміни у матеріалі. Показано, що утворення об'ємноспряжених структур поліакрилонітрилу відбувається лише в інтервалі тисків 340-357 Па. Структурні зміни у поліметилметакрилатних плівках при збільшенні енергії експозиції 0.35-5.06 Дж/см² зумовлені накопиченням у них продуктів нефрагментарної деструкції. Встановлена кристалічна структура поліакрилонітрилу.
5. За даними вольт-амперних вимірювань встановлено, що ріст електропровідності поліакрилонітрилу при значеннях енергії експозиції (q) > 6.04 Дж/см² викликаний інверсією знаку компенсаційного ефекту (позитивний при $q < 6.04$ Дж/см², від'ємний при $q > 6.04$ Дж/см²), та зумовлений утворенням просторово-спряжених структур.
6. Відповідно до даних вольт-фарадних вимірювань показано: композиції метал-діелектрик-напівпровідник на основі ефірів акрилової і метакрилової кислот мають характер структур типу метал-оксид-напівпровідник з потенціалом компенсації поверхневих станів, що відповідає мінімуму смності і складає 0.1 В. Гістерезис кривих структур метал-діелектрик-метал на основі поліакрилонітрилу обумовлений утворенням аутодонорного рівня.
7. Досліджено вплив металізації аноду на електрофізичні властивості симетричних метал-діелектрик-метал структур. Показано, що характеристики провідності композицій Al-поліакрилонітрил-Al описуються закономірностями механізму Шоттки. Встановлено, що Ag є індеферентним матеріалом покриття електроду для структур такого типу. Загальна електропровідність матеріалу поліакрилонітрилу зростає від $2.36 \cdot 10^{-6}$ до $4.36 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹м⁻¹ при збільшенні енергії експозиції в межах 0.78-6.14 Дж/см².

Основний зміст роботи опубліковано:

1. Черняк А.А. Закономерности роста в газовом разряде и свойства полиакрилатных плёнок. // Тез. докл. VI Всесоюзной конференции молодых учёных и специалистов по физической химии "Физхимия-90". М. 1990. Т. 1. С. 64-65.
2. Гнуненко В.А., Цветков Н.С., Черняк А.А. Зарядовая память ультратонких полиакрилонитрильных плёнок, полученных в тлеющем разряде. // Тез. докл. научно-технического семинара "Материалы для монтажно-сборочных работ и регистрации информации". Львов. 1990. С. 13-14.
3. Черняк А.А., Гнуненко В.А. Релаксация заряда в ультратонких слоях диэлектрика. // Тез. докл. 3-й конференции молодых учёных-химиков. Донецк. 1991. С. 19.
4. Гнуненко В.А., Цветков Н.С., Черняк А.А. Поляризационные эффекты и конформация макромолекул в ультратонких плёнках, полученных в условиях газового разряда. // Тез. научно-практич. семинара "Плазмохимическая технология для изделий электронной техники". Киев. 1991. С. 18-19.
5. Гнуненко В.О., Черняк А.О. Эффект зарядовой релаксации в ультратонких полимерных плёнках. // Вісник Львівського університету. Фізикохімія полімерів і реакційна здатність органічних сполук. Сер. хім. Вип. 32. 1992. С. 7-11.
6. Черняк А.О., Манзюк Н.В. Електрофізичні властивості функціональних полімерних покриттів. // Вісник Львівського університету. Фізикохімія полімерів і реакційна здатність органічних сполук. Сер. хім. Вип. 32. 1992. С. 12-16.
7. Гнуненко В.О., Черняк А.О. Електрофізичні властивості функціональних полімерних покриттів. // Тез. семінару "Хімія та технологія прогресивних полімерних композиційних покриттів". Київ. 1993. С. 11.
8. Гнуненко В.О., Черняк А.О. Проблеми гетерофазної полімеризації акрилатів при електричному розряді у газовій фазі. // Тез. доп.

конф. "Стан і перспективи розвитку хемічної науки та промисловості у західному регіоні України". Львів. 1994. С. 90.

9. Гнутенко В.А., Черняк А.А. Реакции активных частиц при электрическом разряде в парах мономеров. // Тез. XIII совещания по электрохимии органических соединений. Тамбов. 1994. С. 166-167.
10. Черняк А.О., Гнутенко В.О. Газоразрядный синтез плёнок на каталитично активних підкладках. // Тез. доп. конф. "Перспективи розвитку промисловості пластмас в Україні". Львів. 1995. С.34.
11. Gnutenko V.A., Chernjak A.A. Mechanism Forming Domens of conjugation in structure plasma-polymerised thin films PAN. International simposium "Polymers at the phase boundary. Lviv. 1994. p. 81.

АННОТАЦИЯ

Черняк А.А. Закономерности вторичных превращений активных частиц в условиях газоразрядной плазмы.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, Львовский государственный университет им. И. Франко, Львов, 1995.

Защищается 11 научных работ, которые содержат результаты исследования закономерностей вторичных превращений активных частиц, возникающих при электрическом разряде в парах метилакрилата, метилметакрилата, акрилонитрила, стирола. Исследована кинетика газоразрядной полимеризации на начальных этапах формирования полимерных образований. Установлено связь между условиями синтеза и физико-химическими свойствами полимерных материалов, дискретный характер качественных изменений в материале покрытия. Используя данные гальваноосциллографических измерений, впервые описана динамика структурных изменений в электроактивном материале пленки полиакрилонитрила. Исследованы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики МДП и МДМ структур на основе полимерных материалов, синтезированных при электрическом разряде.

SUMMARY

Chernjak A.A. Regularities of Secondary Active Particle Transformation under the Conditions of Glow Discharge Polymerization.

11 scientific works which contain the results of the investigation of the regularities of secondary active particle, which arise at the electric discharge in vapours of methylmetacrylate, methylacrylate, styrene, acrylonitrile. Kinetics of glow discharge polymerization at the initial stages of polymer film formation has been investigated. Connection between synthesis conditions and physico-chemical properties of polymer materials, discrete character of quantitative transformation in polymer material have been made. Using galvano-oscillographic measurement data dynamics of structure modification in electroactive film polyacrylonitrile material has been described for the first time. Current-voltage and voltage-capacity characteristics of MDS and MDM structures on the basis of polymer materials have been investigated.

Ключові слова: газорозрядна полімеризація; полімерний напівпровідник; об'ємноспряжена структура; МДМ, МДН композиції.

A. Chernjak

Підписано до друку 26.10.95. Формат 60x84/16. Папір друк. № 1.
Друк. офсетн. Умовн. друк. арк. 1, 5. Умовн. фарб. відб. 1, 5.
Обл. вид. арк. 1, 6. Тираж 100. Зам. 271.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
Ім. І. Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.

Cor. de an

VILLAM

AB 33.489