

05.1;06.4;13.2

Аномальные характеристики ионной эмиссии при разрыве полимеров

© В.А. Пахотин, Ю.М. Бойко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: v.pakhotin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 8 октября 2020 г.

Принято к публикации 9 октября 2020 г.

Проведены измерения вольт-амперных характеристик эмиссии ионов при разрыве пленочных образцов полиэтилентерефталата, полиимида и полифениленэфира в высоком вакууме. Положительные ионы начинают обнаруживаться при тянущем потенциале 100–200 В, и их число монотонно увеличивается до насыщения с ростом потенциала. Эмиссия отрицательных ионов наблюдается при потенциале $\ll 200$ В и в диапазоне 0–50 В имеет резонансный характер, причем положение резонансных пиков определяется природой полимера. Обнаруженный резонансный характер эмиссии отрицательных ионов соответствует предлагаемому физическому механизму образования ионов.

Ключевые слова: полимерные пленки, ионная эмиссия, микротрещина.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.02.50545.18535

Связь механических и электрофизических эффектов в твердых телах привлекает внимание вследствие большой научной и практической значимости. Одно из явлений, возникающих при механических воздействиях на твердые тела, — эмиссия заряженных частиц (механоэмиссия) [1–3]. С появлением быстродействующей регистрирующей цифровой техники удалось обнаружить эмиссию ионов при разрушении широко распространенных полимеров [4]. В течение примерно одной миллисекунды (время разрушения) испускаются как отрицательные, так и положительные ионы. Установлено, что кинетика эмиссии зависит от физических свойств исследуемого полимера. С помощью специальных опытов было показано, что эмиссия ионов возникает при движении магистральной трещины, проведен расчет траекторий движения ионов в трещине [4,5]. Установлено, что в эксперименте преимущественно должны регистрироваться ионы, вылетевшие с поверхности образца в вершине растущей трещины. Ширина области эмиссии составляет $\delta \sim 20 \mu\text{m}$ (рис. 1, а). Эмиссия положительных ионов также обнаружена в процессе разрушения адгезионных соединений полимеров [6,7]. Как показали исследования, эмиссия ионов возникает при деформировании и разрушении различных полимеров. Таким образом, это общее явление. Оно обусловлено, с одной стороны, механическими свойствами материала, и поэтому исследование эмиссии позволит детализировать картину механического разрушения. С другой стороны, эмиссия заряженных частиц — это электрофизический процесс, обусловленный свойствами полимера, точнее, свойствами макромолекул, особенностями воздействия механических напряжений на межатомные химические связи и релаксацией упругих напряжений при разрывах макромолекул. Исследование этого явления важно как

для физики прочности полимеров, так и для разработки различных датчиков физических полей [8]. Однако явление механоэмиссии исследовано далеко не полностью; в частности, не измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) эмиссии.

В настоящей работе исследована зависимость числа эмитированных ионов N от величины тянущего электрического потенциала U (ВАХ). Схема эксперимента показана на рис. 1, а. Объектами исследования были широко используемые в промышленности полимеры: полиэтилентерефталат (PET), полиимид типа ПМ-1 (PI) и полифениленэфир (poly(2,6-dimethyl-p-phenylene ether)) (PPE). Пленки PET имели толщину $30 \mu\text{m}$, PI — $40 \mu\text{m}$, PPE — $100\text{--}150 \mu\text{m}$. Образцы в форме двусторонней лопатки устанавливались в вакуумной камере с помощью металлических зажимов. Ширина рабочей части образцов составляла 4 мм. Длина рабочей части образцов составляла 5 мм. Деформирование образцов проводилось при комнатной температуре с постоянной скоростью 3.78 мм/с. Образцы не имели надреза. Растяжение образцов осуществлялось в камере, изготовленной из нержавеющей стали, при комнатной температуре [4]. Давление остаточных газов в камере составляло $\sim 10^{-5}$ Па.

Измерение интенсивности эмиссии проводилось в режиме счета частиц с использованием вторично-электронного умножителя ВЭУ-6 (СЕМ) с заземленным катодом. Умножитель был расположен на расстоянии $L = 0.28$ м от образца с целью обеспечения возможности создания магнитного поля между сеткой и детектором частиц. При измерении механоэмиссии выделение ионной компоненты в потоке отрицательно заряженных частиц осуществлялось путем отклонения электронов поперечным магнитным полем, создаваемым двумя постоянными магнитами плоской формы. В центральной

области между магнитами индукция поля составляла 0.036 Т. Для обеспечения отбора эмиссионного тока частицы ускорялись в промежутке между изолированным электродом и заземленной сеткой, установленной на входе дрейфового пространства (пролетной трубы). ВАХ записывались при подаче на электрод потенциала U в диапазоне 0–1000 В, знак которого совпадал со знаком заряда регистрируемых частиц. Расстояние между электродом и сеткой составляло $l = 22$ мм. Измерение интенсивности эмиссии осуществлялось синхронно с записью диаграммы нагружения образцов.

Как было показано раньше [4], эмиссионный всплеск ионов любого знака при разрыве имеет длительность ≤ 1 мс. Пока измерительная система не позволяет осуществлять развертку напряжения на электроде и синхронную регистрацию эмиссии в течение столь короткого времени. Поэтому образцы деформировались при фиксированных потенциалах на электроде. В отличие от работы [4], где счет импульсов осуществлялся каждую миллисекунду и только во время разрыва каждую микросекунду, система производила подсчет числа импульсов детектора за каждую микросекунду в ходе всего эксперимента. На интерфейс системы можно было выводить из памяти компьютера полученные сигналы как в микросекундном масштабе, так и в миллисекундном масштабе времени.

Измерения показали, что ВАХ положительных ионов для всех исследуемых полимеров имеют примерно один и тот же вид (рис. 1, *b*): заметная эмиссия начинается с 200 В и ее интенсивность постепенно увеличивается до насыщения с увеличением тянущего потенциала. Это обусловлено свойствами детектора частиц (СЕМ) [9], который эффективно регистрирует положительные ионы достаточно высоких энергий. Эмиссия отрицательных ионов имеет другой характер: возникает при относительно низких напряжениях и, что особенно интересно, в этой области напряжений наблюдаются заметные выбросы на кривых эмиссии (рис. 2). В случае PI наибольшая эмиссия наблюдается при 45 В, в случае PET — при 50 В, случае PPE — при 16 В. Тот факт, что эмиссия практически отсутствует при тянущем напряжении между электродом и сеткой, равном нулю, свидетельствует о том, что наблюдается эмиссия ионов, а не нейтральных частиц. Кроме того, нейтральные частицы для их регистрации должны быть предварительно ионизованы [10]. Важным обстоятельством является чувствительность положения резонансных пиков эмиссии к типу полимера. Полученные результаты соответствуют современным представлениям об образовании отрицательных ионов путем резонансного захвата электронов нейтральными молекулами. Нейтральные фрагменты макромолекул образуются в процессе разрушения полимерного образца. Энергетические сечения захвата электрона у разных молекул заметно различаются, поэтому для фрагментов макромолекул различных полимеров требуется разная энергия электронов. Молекулы присоединяют избыточный электрон низкой энергии —

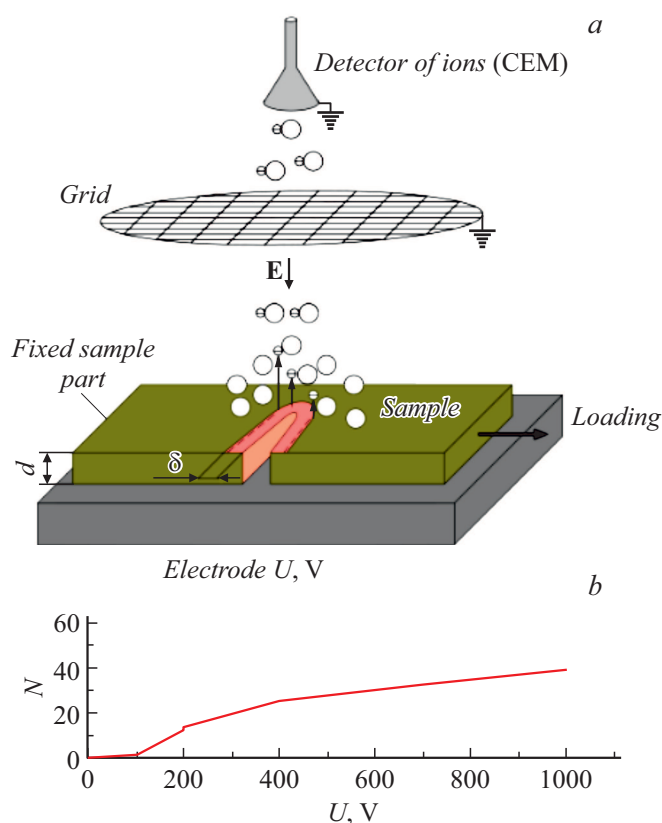


Рис. 1. *a* — схема измерительной установки и образования отрицательных ионов при прорастании магистральной трещины в образце разрываемого полимера. Большие кружки, маленькие кружки — нейтральные молекулы, электроны. *b* — зависимость числа эмитированных положительных ионов от тянущего потенциала при разрыве образца полиимида.

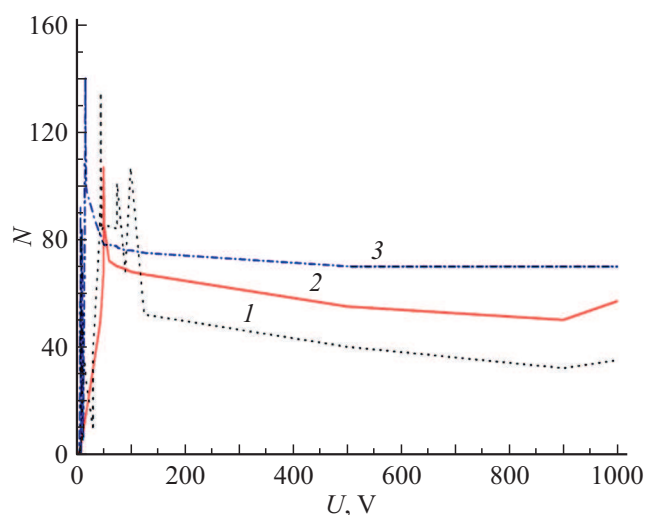


Рис. 2. Зависимость числа эмитированных отрицательных ионов от тянущего потенциала при разрыве образцов полимеров. 1 — PI, 2 — PET, 3 — PPE.

от тепловой до 10–15 эВ [11]. В наших опытах резонансные пики наблюдаются при относительно больших

тянущих потенциалах (до десятков вольт). Это объясняется тем, что концентрация летучих нейтральных продуктов велика вблизи поверхности, что и определяет наибольшую вероятность захвата. Поэтому электрон не успевает набрать энергию, сравнимую с поданным на электрод потенциалом. Можно оценить вероятность захвата эмитированного электрона и показать, что она имеет максимум при некотором потенциале электрода U_m . Вероятность прилипания электрона к молекуле определяется выражением [12]:

$$P = \sigma v_p n t_p, \quad (1)$$

где σ — сечение прилипания, v_p — скорость электрона в момент прилипания, t_p — время движения электрона, n — концентрация молекул. При помещении образца диэлектрика в электрическое поле возникает три зоны (в нашем случае две) с электрическим полем. Первая — в диэлектрике, вторая — вне диэлектрика. Образец полимера прижат без зазора одной стороной к электроду. При потенциале электрода, равном U , напряженность поля вне образца (в вакууме) E_v будет составлять

$$E_v = \frac{Uk}{d} \varepsilon, \quad (2)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость образца. Коэффициент k учитывает поляризацию образца:

$$k = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon \Delta l}{d}}. \quad (3)$$

Здесь d — толщина образца, l — расстояние между электродом и сеткой, Δl — расстояние между поверхностью образца и сеткой: $\Delta l = l - d$. Поле E_v превышает поле в диэлектрике (образце) в ε раз. Электроны, эмитируемые с поверхности образца, попадают в поле E_v . Поэтому наблюдаемые эффекты определяет именно поле в вакууме. Оно и использовалось в расчетах. Чтобы ослабить влияние образца, следует k уменьшать. Самый простой путь — увеличить расстояние между электродом и сеткой так, чтобы $\Delta l \gg d$. В наших экспериментах так и было сделано.

При наличии тянущего поля траектории электронов будут приблизительно лежать на нормали к поверхности образца. Будем считать вылет молекул изотропным. По мере удаления от поверхности полимера их концентрация будет уменьшаться квадратично с расстоянием

$$n = n_0 \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{x}{d_0}\right)^2} \right]. \quad (4)$$

Здесь n_0 — начальная концентрация молекул, x — расстояние от поверхности образца, d_0 — расстояние, на котором концентрация уменьшается в 2 раза. Введем следующие обозначения: W_p — энергия прилипания, W_0 — начальная (тепловая) энергия электрона, q — заряд электрона.

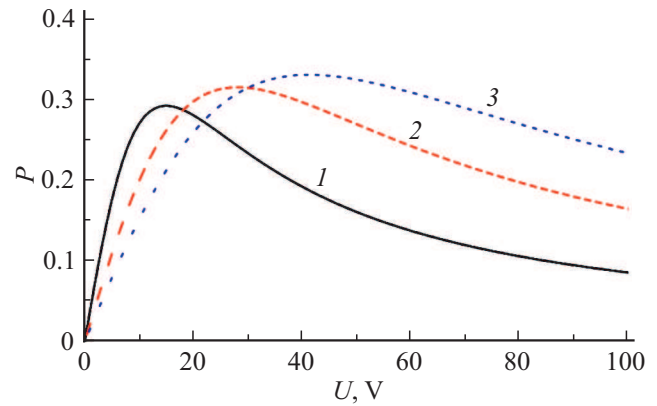


Рис. 3. Зависимость вероятности образования отрицательного иона от потенциала электрода при $W_p = 0.12$ (1), 0.18 (2) и 0.24 eV (3).

Далее, выразив в (1) и (4) t_p и x через тянущий потенциал U , найдем вероятность прилипания как функцию $P(U)$. Эти выкладки относительно громоздки и поэтому не приводятся. Зависимости $P(U)$ для различных W_p приведены на рис. 3. Максимум на кривых находится при потенциале

$$U_m = \frac{\Delta l(W_p - W_0)}{q d_0(1 - k)}. \quad (5)$$

Энергии $W_p = 0.12$ eV соответствует $U_m = 14.98$ V, $W_p = 0.18$ eV отвечает $U_m = 28.14$ V, $W_p = 0.24$ eV соответствует $U_m = 41.3$ V. Оценки сделаны для $\varepsilon = 3$, $d_0 = 100 \mu\text{m}$, $T = 600$ K (начало процесса термодеструкции PET), $\sigma = 6 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$, $n_0 = 8 \cdot 10^{22} \text{m}^{-3}$.

Если подставить в формулу для напряженности поля в вакууме (2) выражение для k (3) и потенциал U_m , то получим формулу для напряженности поля, соответствующей наибольшей вероятности прилипания:

$$E_m = \frac{W_p - W_0}{q d_0}. \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что напряженность поля E_m является инвариантом по отношению к изменению межэлектродного расстояния. Если на опыте так и окажется, то это будет подтверждением предложенного механизма образования анионов. Это тема для дальнейшей работы.

Небольшая величина энергии захвата свидетельствует о том, что электрон прилипает к сложным молекулам, каковыми могут являться фрагменты разорванных макромолекул полимера. При этом времена жизни отрицательных ионов, образованных в результате прилипания электронов к соответствующим макромолекулам, определяются числом колебательных степеней свободы этих молекул и могут составлять десятки микросекунд [13]. Поэтому значительная часть отрицательных ионов, вылетающих при распространении трещины, достигает детектора частиц. Прилипание электронов к молекулам может происходить и в конденсированной фазе. Этот

процесс в объеме полимера облегчен в силу увеличения возможных путей передачи энергии, обусловленных взаимодействием молекул. Кроме того, сечение прилипания электрона возрастает при возбуждении макромолекулы. Следовательно, локальное и значительное повышение температуры при разрушении полимера и связанное с этим колебательное возбуждение молекул ведут к росту вероятности прилипания электрона. В связи с этим можно предположить, что ток отрицательных ионов, регистрируемый при потенциалах электрода выше 100 В, состоит из макроионов, образованных в конденсированной фазе, поскольку при таких энергиях электроны могут оказаться нерезонансными.

Таким образом, в работе экспериментально показано, что при небольших тянущих напряженностях электрического поля ($E < 5 \text{ V/mm}$) ток механоэмиссии отрицательных ионов имеет резонансный характер, причем положение пиков определяется природой полимера. В качестве рабочей гипотезы принято, что подобный характер объясняется резонансным захватом электронов нейтральными летучими продуктами разрушения полимера. Сделанные оценки показывают, что вероятность прилипания электрона в вакууме, движущегося в условиях уменьшающейся концентрации молекул, имеет экстремальную зависимость от ускоряющего потенциала. Возможно образование фрагментов макромолекул с различными W_p при разрыве одного и того же полимера. По-видимому, число резонансных пиков и их положение можно использовать для определения различных распределений фрагментов макромолекул. Дальнейшее исследование механоэмиссии ионов, в частности, с использованием методов масс-спектрометрии без ионизации позволит разработать физический механизм образования ионов и выхода их в вакуум, что даст возможность уточнить механизм разрушения полимеров под нагрузкой. Применение нового ионного источника, роль которого выполняет разрушаемый полимер, может дать возможность исследовать отрицательные ионы, которые практически невозможно создать с помощью ионных источников, используемых в масс-спектрометрии.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-00401 А).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.А. Закревский, В.А. Пахотин, ФТТ, **20** (2), 371 (1978).
- [2] J.T. Dickinson, E.E. Donaldson, M.K. Park, J. Mater. Sci., **16**, 2897 (1981). <https://doi.org/10.1007/BF00552976>
- [3] J. Fuhrmann, G.H. Scherer, L. Nick, Makromol. Chem. Phys., **188**, 2241 (1987). <https://doi.org/10.1002/macp.1987.021880921>
- [4] В.А. Закревский, В.А. Пахотин, ФТТ, **52** (6), 1083 (2010). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1857>
- [5] В.А. Пахотин, В.А. Закревский, Н.Т. Сударь, А.А. Апасеев, Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки, **11** (2), 106 (2018). <https://doi.org/10.18721/JPM.11210>
- [6] Yu.M. Boiko, V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin, J. Adhesion, **90**, 596 (2014). <http://dx.doi.org/10.1080/00218464.2013.822305>
- [7] Yu.M. Boiko, V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin, N.T. Sudar, Colloid Polym. Sci., **297**, 831 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04505-6>
- [8] В.А. Закревский, В.А. Пахотин, Радиотехника и электроника, **57** (1), 62 (2013). <https://doi.org/10.7868/S0033849412100129>
- [9] J.H. Gross, *Mass spectrometry* (Springer, Berlin—Heidelberg, 2004). <https://doi.org/10.1007/3-540-36756-X>
- [10] М.Р. Айнбунд, Б.В. Поленов, *Вторично-электронные умножители открытого типа и их применение* (Энергоатомиздат, М., 1981).
- [11] В.А. Мазунов, П.В. Шукин, Р.В. Хатымов, М.В. Муфтахов, Масс-спектрометрия, **3** (1), 11 (2006).
- [12] Н. Massey, *Negative ions* (Cambridge University Press, 1976). [Г.С.У. Мессси, *Отрицательные ионы* (Мир, М., 1979).].
- [13] Е. Илленбергер, Б.М. Смирнов, УФН, **168** (7), 731 (1998). <https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199807c.0731>