

УДК 539.14:541

## НЕОДНОРОДНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ ФТОРА ПО ГЛУБИНЕ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2013 г. Л. А. Песин<sup>1</sup>, В. П. Андрейчук<sup>1</sup>, В. М. Морилова<sup>1</sup>, И. В. Грибов<sup>2</sup>, Н. А. Москвина<sup>2</sup>, В. Л. Кузнецов<sup>2</sup>, С. Е. Евсюков<sup>3</sup>, О. В. Корякова<sup>4</sup>, А. Д. Мокрушин<sup>5</sup>, Е. В. Егоров<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Evonik Industries AG, Dossenheim, Germany

<sup>4</sup>Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>5</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 26.06.2012 г.

Под воздействием ионизирующего излучения в пленке ПВДФ происходит отрыв атомов водорода и фтора, присоединенных к линейной углеродной цепи ПВДФ одинарными химическими связями. Свободные атомы и молекулы HF диффундируют к поверхности пленки и покидают ее. В результате радиационного воздействия на поверхность образца устанавливается градиент концентрации фтора по глубине. Нами исследовался характер распределения фтора в пленках ПВДФ, подвергавшихся длительному рентгеновскому облучению. Использовались методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и резерфордского обратного рассеяния (РОР). Оба метода дают близкие значения концентрации атомов фтора на глубине около 10 нм.

DOI: 10.7868/S0207352813050119

### ВВЕДЕНИЕ

Явление радиационной деградации поверхности поливинилиденфторида (ПВДФ) под влиянием рентгеновского излучения, электронной и ионной бомбардировки наблюдалось многими исследователями [1–3]. В некоторых работах для выявления природы элиминируемых с деградирующей поверхности молекул применялся масс-спектрометрический анализ. Он показал наличие, в основном, фтористого водорода, а также молекулярного и атомарного водорода и полное отсутствие углеродсодержащих молекул [3]. Этот факт свидетельствует об образовании на поверхности обогащенного углеродом слоя, поэтому деградацию такого рода уместно назвать радиационной карбонизацией [4].

Радиационная модификация ПВДФ перспективна с различных точек зрения. Во-первых, она позволяет придать хорошо известному и широко используемому полимеру новые полезные физические и химические свойства, расширяя области его применения. В частности, следует ожидать, что проводимость карбонизованного слоя окажется выше, чем у его полимерной основы [5]. Это может предоставить возможность синтеза проводящих или/и полупроводниковых нанопленок на эластичной и прозрачной диэлектрической подложке для микро-, наноэлектронных и фототронных устройств. Во-вторых, равные ко-

личества водорода и фтора в исходном ПВДФ дают надежду успешного синтеза цепочечных углеродных структур в полииновой и/или кумуленовой формах. Поскольку элиминирование одиночной молекулы HF при радиационном воздействии происходит случайным образом в результате попадания фотона или бомбардирующей частицы в некоторый локальный участок полимерной цепи, при достаточно больших экспозициях и дозах могут образоваться области линейно упорядоченного чистого углерода, ограниченные фрагментами, содержащими остаточные фтор и водород. Именно эти фрагменты способны предотвратить немедленный коллапс углеродных атомов в более термодинамически устойчивые  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридные состояния, обеспечивая относительную стабильность цепочечных форм. Ранее было показано, что одномерный углерод (карбин) может быть применен в различных областях, включая медицину, синтез алмазов и т.д. [6]. Но его важность в фундаментальном плане представляется даже более существенной: стабильные формы карбиноидов могут стать экспериментальным полигоном для проверки многочисленных электронных моделей одномерных кристаллов, предсказывающих уникальные транспортные, оптические и магнитные свойства атомных систем такого рода. Наконец, дополнительная обработка таких квазистабильных углеродных одномерных структур может вызвать дальнейшую модификацию атом-

ного упорядочения в зависимости от природы и интенсивности внешнего воздействия. Направление такой модификации заранее прогнозировать невозможно вследствие многообразия структурных форм углерода. Тем не менее, достаточно очевидно, что количество остаточного фтора должно играть существенную роль в этом процессе.

Целью настоящего исследования было выявление характера распределения остаточного фтора в зависимости от расстояния от облученной поверхности в продуктах радиационной карбонизации пленок ПВДФ. Знание атомного строения и химического состава обогащенного углеродом слоя позволило бы предсказывать поведение перспективных материалов на основе карбонизованного ПВДФ в различных средах и прогнозировать область применения этих материалов. Так, можно предположить, что данные материалы будут обладать уникальными электрическими свойствами. Осаждение слоя ПВДФ на различные углеродные подложки (алмаз, графит, стекловидный углерод), сопровождаемое управляемой карбонизацией, могло бы послужить основой технологии гетероструктур для электроники, основанной на углеродных материалах.

#### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

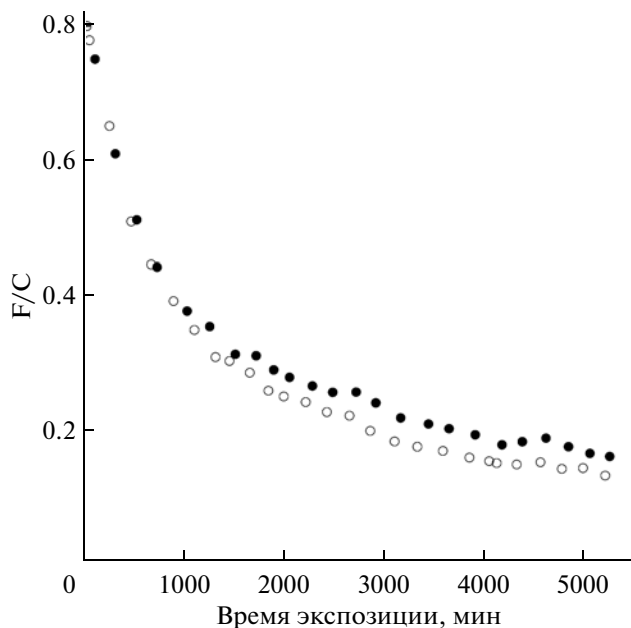
Радиационной карбонизации подвергались три вида пленок ПВДФ. Пленка марки Кунар (тип 720, толщина 50 мкм) произведена фирмой Atofina (Франция) методом выдувной экструзии. Исходная пленка содержит около 50% кристаллической фазы, погруженной в аморфную. Свойства последней подобны таковым для переохлажденной жидкости. Доминирующий тип конформации цепей и той, и другой фазы – альфа-конформация [7]. Кристаллическая часть материала состоит из пластинчатых кристаллов толщиной порядка  $10^{-6}$  см и длиной  $10^{-5}$  см. Две другие исходные пленки марки Ф-2М были любезно предоставлены для измерений ОАО «Пластполимер» (Россия). Они отличались друг от друга средней толщиной (соответственно, 20 и 60 мкм), в обеих доминировали цепи  $\beta$ -типа (плоский зигзаг), обе, особенно более тонкая, имели повышенное содержание аморфной составляющей.

Измерения проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью спектрометра ЭС ИФМ-4 [8]. Спектры электронной эмиссии возбуждались монохроматическим рентгеновским излучением алюминиевого анода, отфильтрованного алюминиевой фольгой. Энергия фотонов  $AlK_{\alpha 1,2}$ , доминирующих в этом излучении, составляет 1486.6 эВ, так что радиационному воздействию подвергался поверхностный слой толщиной порядка 5 мкм. Давление остаточных газов в камере спектрометра не

превышало  $10^{-7}$  Па. Образцы, подвергаемые де-гидрофторированию (ДГФ), представляли собой пленки ПВДФ размером  $10 \times 8$  мм (при этом через энергоанализатор спектрометра проходят электроны, рожденные в области  $8 \times 2$  мм). Оценки показывают, что глубина анализируемого слоя ПВДФ (пробег фотоэлектронов) не превышает 5 нм. Для достаточного статистического усреднения данных в течение коротких промежутков времени измерения спектров использовалась энергия пропускаемая магнитного анализатора спектрометра, равная 320 эВ. Это было важно для мониторинга быстрых изменений химического состава поверхности пленки при облучении фотонами  $AlK_{\alpha}$ . Как показала оценка по ширине  $F1s$ -линии на половине ее высоты, энергетическое разрешение при этих условиях оказывается порядка 3 эВ.

В спектрометре ЭС ИФМ-4 входная диафрагма анализатора и фильтрующая фольга заземлены, в то время как тормозящий или ускоряющий потенциал прикладывается к держателю образца. При положительном потенциале электростатическое поле, будучи задерживающим для эмитируемых электронов, ускоряет вторичные электроны, рождающиеся в фольге вследствие частичного поглощения ею рентгеновского излучения источника. Таким образом, во время измерений образец подвергается одновременному комбинированному воздействию мягкого рентгеновского излучения и потока вторичных электронов, плотность и энергия которых может зависеть от сканируемого интервала энергии связи. Наоборот, отрицательный потенциал, приложенный к держателю, когда это необходимо (например, для сканирования СКVV-спектров), препятствует попаданию вторичных электронов на образец. Именно таким образом для выявления воздействия только рентгеновского облучения был карбонизован в течение 7600 мин образец пленки, использованный затем для измерений спектров резерфордовского обратного рассеяния (РОР).

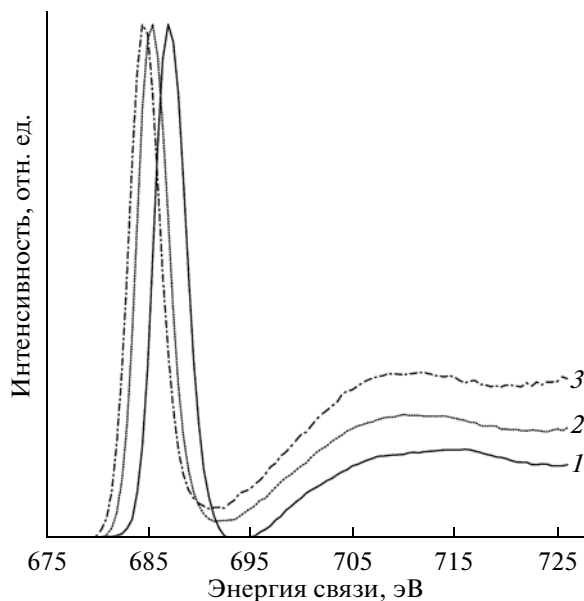
Измерения спектров РОР проводились с использованием ионопучкового комплекса Сокол-3 ИПТМ РАН, основой которого является электростатический ускоритель ЭСУ-2 [9]. Первичная энергия ионов  $He^+$  составляла около 1.5 МэВ, что соответствует их среднему пробегу в пленке ПВДФ примерно 5 мкм. Ток аналитического пучка не превышал 10 нА при его стандартном диаметре около 1 мм; локальное повышение температуры в пятне измерений не превышало  $10^{\circ}C$ . Среднее время набора каждого спектра составляло 30 минут. Обработка спектров РОР проводилась по программе RUMP [10] путем сопоставления модельного и экспериментального спектров. При этом в модельный спектр закладывалось распределение атомов фтора по глубине в виде ступенчатой гистограммы.



**Рис. 1.** Зависимости атомного отношения F/C от продолжительности экспозиции пленки Кунар, вычисленные из отношения интенсивностей фотоэлектронных линий F1s/C1s (○) и F2s/C1s (●).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Данные РФЭС.** Спектры электронной эмиссии получены для довольно широких интервалов энергии связи, включающих линии F2s, C1s, F1s и полосу SKVV вместе с соответствующими спутными структурами. Интервал энергии связи, содержащий C1s-линию (270–330 эВ), сканировался до и после регистрации любого другого спектра и использовался для контроля постоянства мощности рентгеновского источника, мониторинга электростатической зарядки образца и измерения атомной концентрации фтора относительно углерода (F/C) из отношений интенсивности спектральных линий F1s/C1s и F2s/C1s [11]. Как и в наших предыдущих исследованиях [4, 11–13], оказалось, что эти отношения дают близкие друг к другу значения F/C только в самом начале каждой серии измерений, т.е. для “свежей” поверхности. По мере увеличения экспозиции соответствующие величины F/C начинают различаться: рис. 1 иллюстрирует обсуждаемый типичный эффект для одной из проведенных серий долговременных измерений в процессе карбонизации пленки марки Кунар. Такое поведение можно объяснить возникновением градиента концентрации атомов фтора, направленного в глубь образца в пределах приповерхностного слоя, доступного для анализа методом РФЭС [14]. Ранее для исходной пленки ПВДФ нами была показана пропорциональность эффективной толщины анализируемого

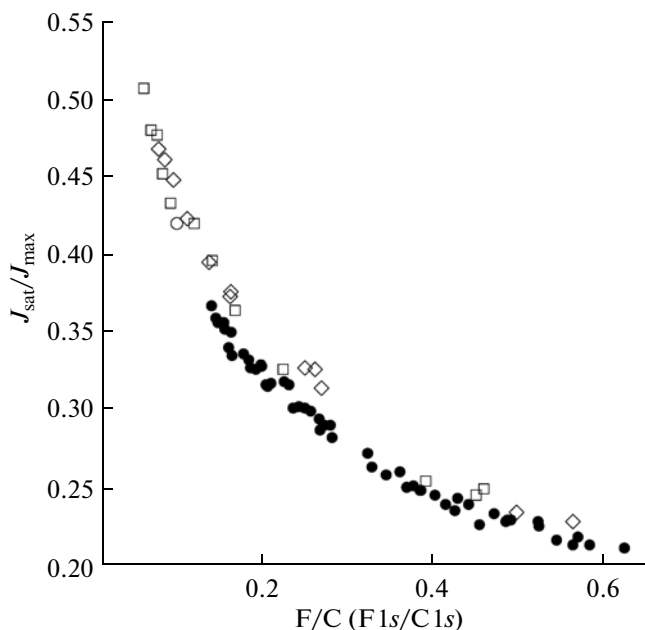


**Рис. 2.** Изменения формы, энергетического положения и относительной интенсивности F1s-линии и ее спутника энергетических потерь при различной продолжительности экспозиции пленки Кунар: 1 – 110, 2 – 1660, 3 – 5220 мин. Каждый спектр нормирован на его максимальную пиковую интенсивность.

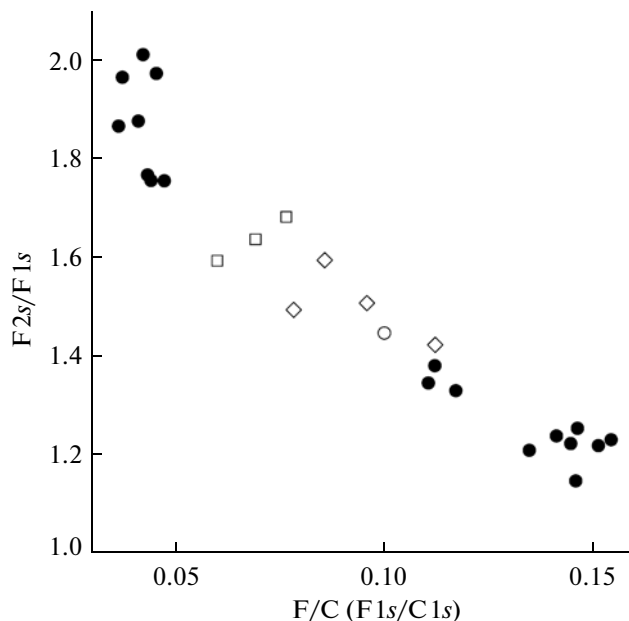
слоя кинетической энергии фотоэлектронов [11]. Длина свободного пробега F2s-электронов больше по сравнению с F1s, и, следовательно, они способны эмитировать из более глубоких слоев вещества, где содержание остаточного фтора больше.

Такое объяснение подтверждается результатами измерения соотношения интенсивностей F1s-линии и ее спутника неупругих потерь энергии [14]. На рис. 2 в качестве примера приведены спектры основных электронов фтора в интервале энергий связи 675–725 эВ при трех различных продолжительностях экспозиции в уже упомянувшейся при описании рис. 1 серии измерений. Интерес представляет систематический монотонный сдвиг всех фотоэлектронных линий в сторону меньшей энергии связи, отчетливо наблюдаемый, в частности, на рис. 2. Этот эффект мы связываем с уменьшением электростатической зарядки пленки по мере ее карбонизации за счет увеличения поверхностной электрической проводимости [15].

Из рис. 2 также видно, что в процессе долговременной радиационной карбонизации ПВДФ интенсивность широкого спутника энергетических потерь увеличивается по сравнению с интенсивностью собственно F1s-линии. Этот эффект, как показывает анализ данных многочисленных серий экспериментов, имеет монотонный характер и обусловлен тем, что чем глубже от поверхности находится эмитирующий атом, тем больше вероятность неупругого взаимодействия фотоэлек-



**Рис. 3.** Зависимость отношения максимальных интенсивностей сателлита энергетических потерь и F1s-линии от концентрации F/C, вычисленной из отношения интенсивностей F1s/C1s фотоэлектронных линий для различных пленок ПВДФ: KYNAR (●), Ф-2М-60 (□) и Ф-2М-20 (◇). Светлым кружком обозначены данные для карбонизованной в течение 7600 мин пленки, использовавшейся для исследования POP.



**Рис. 4.** Зависимость, иллюстрирующая увеличение неоднородности распределения фтора по мере уменьшения его концентрации в поверхностном слое карбонизованных пленок. Обозначения те же, что на рис. 3.

тронов с электронами твердого тела в процессе транспорта к поверхности. Равномерное уменьшение концентрации фтора, например, в два раза в доступном для анализа слое глубиной  $L$  приведет к уменьшению вдвое интегральной интенсивности как F1s-пика, так и сателлита. Теперь предположим, что верхняя часть этого поверхностного слоя глубиной  $L/2$  не содержит атомов фтора, а в более глубокой оставшейся части (также  $L/2$ ) концентрация фтора не изменилась по сравнению с исходной пленкой. В этом случае интегральная интенсивность всего F1s-спектра уменьшится также в два раза, но интенсивность самого F1s-пика уменьшится больше чем в два раза, а интенсивность сателлита — меньше чем вдвое вследствие увеличения вероятности неупругих потерь. Поэтому обсуждаемое отношение будет возрастать.

Косвенную информацию об эволюции распределения атомов фтора по глубине в процессе поверхностной карбонизации полимера может дать зависимость величины обсуждаемого отношения от параметра F/C, представленная на рис. 3. Уменьшение содержания остаточного фтора по мере карбонизации имеет очевидную тенденцию к насыщению (рис. 1), но, тем не менее, приводит к все более резкому увеличению относительной интенсивности сателлита F1s-линии.

Усиление неоднородности распределения фтора по глубине при уменьшении параметра F/C наглядно иллюстрирует рис. 4, где использованы результаты измерений интенсивности фотоэлектронных линий F1s, F2s и C1s, зарегистрированных в наиболее близкие по времени промежутки экспозиции. Наблюдаемый разброс экспериментальных точек связан, скорее всего, именно с невозможностью одновременной регистрации разных линий при постоянном уменьшении остаточной концентрации фтора.

Тем не менее, монотонный характер изменения концентрации фтора допускает возможность интерполяции данных и расчета на этой основе значений средних концентраций фтора в двух приповерхностных слоях различной толщины, соответствующих длинам свободного пробега фотоэлектронов F1s и F2s в любой момент времени длительного эксперимента по радиационной карбонизации. Эти интерполированные значения служили основой для сравнения с экспоненциальным распределением относительной концентрации фтора по глубине:

$$F/C(x) = 1 + (n_0 - 1) \exp(-\chi x), \quad (1)$$

где  $x$  — координата точки внутри образца, отсчитанная от облучаемой поверхности в глубину ПВДФ;  $n_0 = F/C(0)$  — концентрация атомов фтора на поверхности ( $x = 0$ ), которая уменьшается в процессе

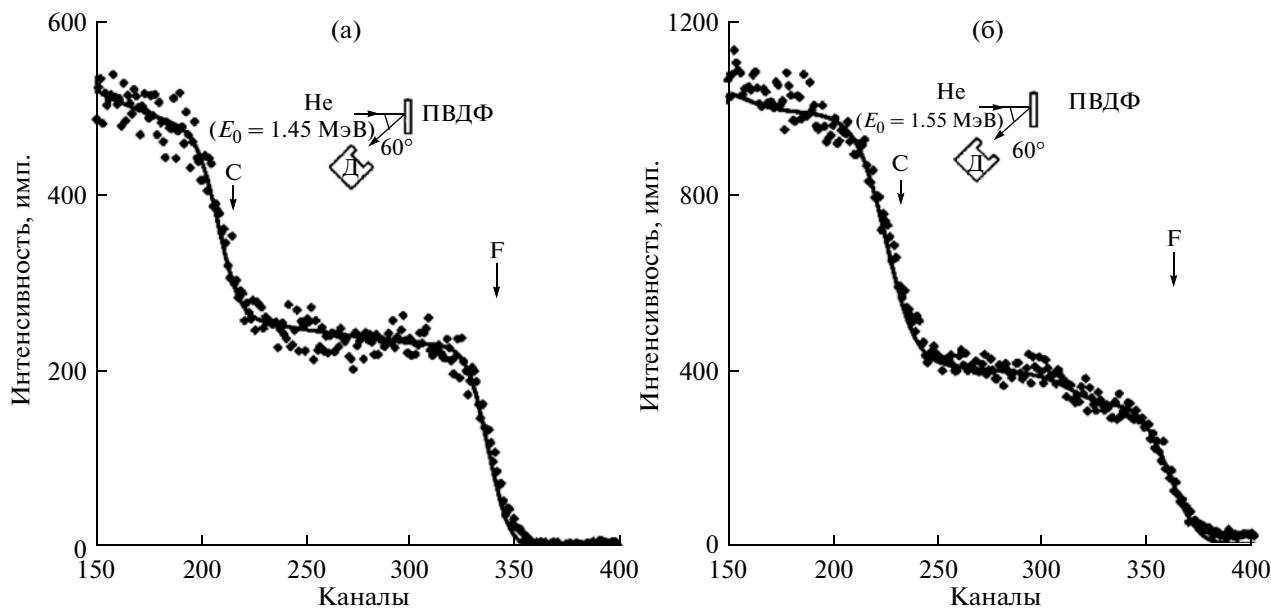


Рис. 5. Экспериментальный и модельный спектры ROP He<sup>+</sup> исходной (а), E<sub>0</sub> = 1.45 МэВ, и карбонизованной (б), E<sub>0</sub> = 1.55 МэВ, пленки ПВДФ. Стрелками обозначены значения энергии, соответствующие рассеянию ионов He<sup>+</sup> на атомах С и F, находящихся на поверхности пленки. Цена канала 1.9 кэВ.

радиационной карбонизации от начального значения, равного единице;  $\chi$  — подгоночный параметр, характеризующий скорость роста F/C(x) с глубиной. Отметим, что модельное распределение концентрации фтора типа (1) впервые предложено в [14].

Для вычисления средней концентрации фтора в слое заданной толщины L уравнение (1) интегрировалось. Расчетное значение эффективной относительной атомной концентрации F/C определялось по уравнению:

$$F/C = 1 - [(1 - n_0)/\chi L][1 - \exp(-\chi L)]. \quad (2)$$

Оценка величин параметра L для фотоэлектронов F1s и F2s (соответственно, 2.2 и 4.0 нм) проведена на основе данных [16]. Сравнение модельного расчета и интерполированных экспериментальных значений позволило однозначно определить параметры n<sub>0</sub> и  $\chi$  для каждой пары относительных атомных концентраций фтора, измеренных по отношению интенсивностей линий F1s/C1s и F2s/C1s. В частности, для карбонизованной пленки, использованной нами в методе ROP, эти параметры составили соответственно 0.04 и  $6 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ .

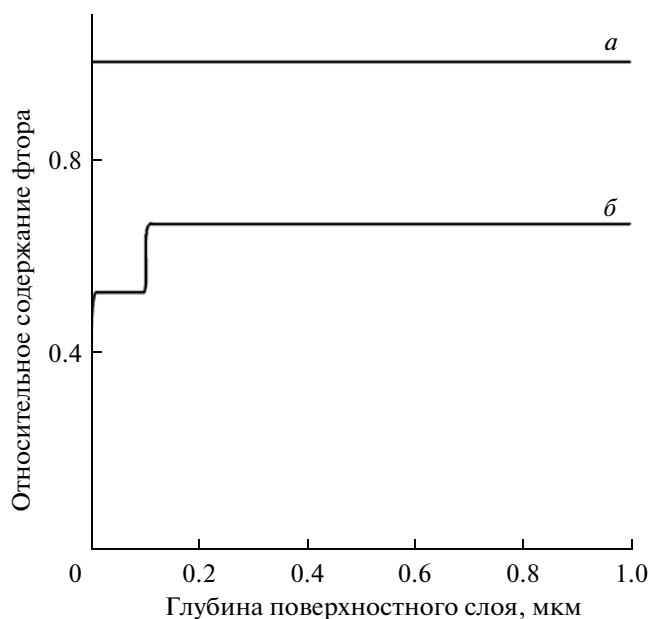
В серии измерений, данные которой представлены на рис. 1 и 2, первый параметр монотонно уменьшается от 0.8 до 0.1. Второй параметр изменяется немонотонно, испытывая при карбонизации образца сильные колебания от  $9.5 \times 10^7$  до  $3.3 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ . Обратная величина второго параметра соответствует толщине слоя облученного образца, в

котором концентрация фтора возрастает приблизительно втрое.

**Данные ROP.** На рис. 5 представлены спектры обратного резерфордовского рассеяния ионов He<sup>+</sup> с первоначальной энергией 1.5 МэВ для исходной (а) и карбонизованной (б) пленки ПВДФ.

Спектры представляют собой двухступенчатую гистограмму: по оси X дана энергия рассеянных ионов, по оси Y — число ионов с соответствующей энергией, зарегистрированных детектором за период экспозиции. Детектор располагался под углом 60° к оси распространения ионного потока. Энергетическая шкала имеет шаг (канал) 1.9 кэВ; энергетическое разрешение регистрирующей системы составляет 20 кэВ. Стрелками на спектрах отмечены номера каналов, соответствующие энергии рассеяния ионов гелия на ядрах атомов углерода (каналы 200–250) и фтора (320–350), находящихся на поверхности пленки. Сопоставление модельного и экспериментального спектров показало, что в поверхностном слое необработанной пленки толщиной около 1 мкм относительное количество атомов углерода и фтора в пределах статистической погрешности ( $\pm 2\%$ ) остается неизменным (рис. 5а).

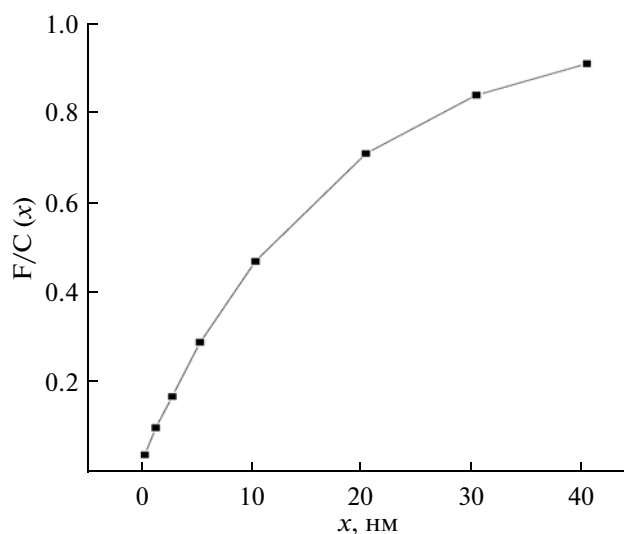
Аналогичный анализ спектра ROP образца карбонизованной пленки (рис. 5б) выявил существенный относительный дефицит атомов фтора. В поверхностном слое наблюдается, как минимум, две области с разной относительной концентрацией фтора. Область, прилегающая непосредственно к поверхности, характеризуется относительным содержанием фтора 0.53, а более



**Рис. 6.** Изменение содержания фтора в поверхностном слое исходной (а) и карбонизованной (б) пленок ПВДФ. Ширина переходных областей близка к 10 нм.

глубокая область — 0.67. Экспериментальной спектр РОР ионов  $\text{He}^+$  образца карбонизованной пленки показал также значительное ухудшение энергетического разрешения. Если в исходной пленке этот параметр составлял 37 кэВ, то в спектре облученного образца — 50 кэВ. В первом случае ухудшение энергетического разрешения можно объяснить наличием шероховатости поверхности пленки на уровне 15–20 нм. После радиационной карбонизации к ее естественной шероховатости добавилась поверхностная неравномерность потери атомов фтора. Наблюдаемое ухудшение энергетического разрешения является следствием появления приповерхностной области шириной около 10 нм, в которой относительное количество атомов фтора меняется от нуля до значения, соответствующего первой обедненной фтором области. Полученные спектры не позволяют количественно оценить ширину переходной зоны между первой и второй выделенными областями. Качественные же оценки показывают, что ее ширина также составляет величину порядка 10 нм. Результаты обработки спектров представлены на рис. 6. По горизонтальной оси отложена глубина тестирования пленки, а по вертикальной — относительное содержание атомов фтора. Использование зондирующих ионов гелия позволяет выявлять эту зависимость до глубины порядка 1 мкм.

**Сравнение результатов, полученных методами РФЭС и РОР.** Метод РФЭС позволяет судить о наличии атомов фтора в поверхностном слое ПВДФ толщиной около 5 нм, тогда как метод



**Рис. 7.** Зависимость относительной концентрации фтора, рассчитанная по формуле (1) для пленки ПВДФ, обработанной только рентгеновским излучением с энергией 1.5 кэВ в течение 7600 мин.

РОР “работает” до глубин микронного масштаба. В определенном плане эти методы дополняют друг друга, и мы попытались состыковать те и другие результаты для глубин в области 10 нм. С этой целью на основании формулы (1) была рассчитана зависимость относительной концентрации атомов фтора до глубины в несколько десятков нанометров в пленке, обработанной только рентгеновским излучением и исследованной в дальнейшем методом РОР. Значения фигурирующих в формуле (1) параметров  $n_0$  и  $\chi$  приведены выше; рис. 7 демонстрирует эту экспоненциальную зависимость. Видно, что на глубине 10 нм расчетное содержание атомов фтора  $F/C(x) = 0.47$ . Эту величину следует сравнивать с высотой первой ступеньки на кривой б рис. 6, равной 0.53. Действительно, как было отмечено выше, качественная оценка ширины переходной области составляет как раз 10 нм. Таким образом, эта переходная область, показанная на рис. 6 практически вертикальным ростом, на самом деле является плавной экспоненциальной зависимостью, представленной на рис. 7. Можно полагать, что и с дальнейшим ростом глубины концентрация атомов фтора плавно возрастает, стремясь к предельному единичному значению. При определении конкретного вида этой зависимости необходимо рассматривать процессы диффузии атомов фтора, освобождаемых под воздействием радиации. Здесь принципиально важными становятся измерения либо при различных температурах, либо при различных временах отжига радиационно обработанных образцов.

## ВЫВОДЫ

Анализ отношения интенсивностей РФЭС-линий F1s/C1s и F2s/C1s в зависимости от длительности радиационного воздействия показал, что в образцах постепенно устанавливается градиент концентрации фтора, направленный в глубь пленки ПВДФ. Этот процесс естественно связать с тем, что освобождающиеся при облучении атомы фтора и водорода диффундируют к поверхности и покидают ее либо свободными, либо в виде молекул HF.

Распределение концентрации атомов фтора по глубине в пределах 10 нм можно представить модельной экспоненциальной зависимостью с двумя параметрами, подбираемыми на основе анализа результатов РФЭС.

Значение концентрации атомов фтора на глубине 10 нм, определенное из анализа спектров РОР, находится в количественном согласии с величиной, получаемой по модельной зависимости.

Авторы выражают благодарность В.К. Егорову за помощь в проведении измерений спектров РОР и плодотворные дискуссии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Le Moel A., Duraud J.P., Balanzat E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 18. P. 59.
2. *Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T.* // J. Appl. Polymer Sci. 1998. V. 67. P. 2125.
3. *Morikawa E., Choi J., Manohara H.M. et al.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87(8). P. 4010.
4. *Voinkova I.V., Ginchitskii N.N., Gribov I.V. et al.* // Polymer Degradation and Stability. 2005. V. 89. P. 471.
5. *Ferraria A.M., da Silva J.D.L., do Rego A.M.B.* // Polymer. 2003. V. 44. P. 7241.
6. *Carbyne and Carbynoid Structures* / Eds. Heimann R.B. et al. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999. 427 p.
7. *Кочервинский В.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
8. *Соколов О.Б., Кузнецов В.Л.* // Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора. Челябинск: ЧПИ, 1990. С. 163.
9. *Егоров В.К., Егоров Е.В.* // Матер. 10 Межд. научно-техн. конф. "Высокие технологии в промышленности России". М.: ТЕХНОМАШ, 2004. С. 82.
10. *Doolittle L.R.* // NIM. B. 1985. V. 9. P. 344.
11. *Pesin L.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. № 5–6. P. 825.
12. *Chebotaryov S.S., Baitinger E.M., Volegov A.A. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2006. V. 75. P. 2024.
13. *Chebotaryov S.S., Volegov A.A., Pesin L.A. et al.* // Physica E. 2007. V. 36. P. 184.
14. *Воинкова И.В., Песин Л.А., Волегов А.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 8. С. 20.
15. *Песин Л.А., Чеботарев С.С., Кувшинов А.М. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 3. С. 37.
16. *Lesiak B., Zemek J., Houdkova J. et al.* // Polymer Degradation and Stability. 2009. V. 94. P. 1714.

## Fluorine Depth Distribution in PVDF after Radiative Carbonization

L. A. Pesin, V. P. Andreychuk, V. M. Morilova, I. V. Gribov, N. A. Moskvina, V. L. Kuznetsov, S. E. Evsyukov, O. V. Koryakova, A. D. Mokrushin, E. V. Egorov

Under the influence of ionizing radiation on the PVDF film scission of hydrogen and fluorine atoms from carbon backbone occur. Free atoms and HF molecules move to the film surface and leave it. As a result, a depth gradient of fluorine atoms arises in a surface layer subjected to irradiation. The fluorine distribution in the PVDF films exposed to a long X-ray radiation has been studied using X-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford backscattering spectroscopy techniques. Both methods reveal close constant fluorine concentration at the depth of about 10 nanometers.