



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГУМАНИТАРНО-  
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ФГБОУ ВО «ЮУрГПУ»)

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ФИЗИКИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ

Анализ состава поверхности карбиноидных пленок

Выпускная квалификационная работа  
по направлению 44.03.05 Педагогическое образование  
Направленность программы бакалавриата «Физика. Английский язык»

Проверка на объем заимствований:  
50 % авторского текста

Работа рекомендована к защите  
рекомендована/не рекомендована  
«16» 03 2017г.  
зав. кафедрой физики и методики обучения  
физике  
Беспаль Ирина Ивановна

Выполнила:  
Студентка группы ОФ-513/085-5-1  
Трибой Анастасия Юрьевна

Научный руководитель:  
Доктор физико-математических наук,  
профессор  
Песин Леонид Абрамович

Челябинск  
2017 год

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	3
<b>1. Литературный обзор</b> .....	5
1.1. Конформационные типы ПВХДФ.....	5
1.2. Способы карбонизации поливинилиденфторида .....	6
1.2.1. Химическая карбонизация ПВХДФ .....	6
1.2.2. Радиационная карбонизация ПВХДФ .....	9
1.3. Применение ПВХДФ .....	14
1.4. Применение метода РФЭС для изучения строения и состава полимеров .....	14
<b>2. Методика эксперимента, его результаты и их обсуждение</b> .....	22
2.1. Синтез образцов .....	22
2.2. Методика измерений РФЭС.....	23
2.3. Методика обработки РФЭС .....	27
<b>Заключение</b> .....	40
Библиографический список .....	42

## Введение

В последние годы множество работ посвящено синтезу и изучению новых материалов на основе углерода (графены, углеродные нанотрубки, фуллерены). Причина повышенного интереса к новым углеродным материалам заключается в их уникальных физических и химических свойствах, перспективными для использования в научных и технических целях. Синтез и исследование свойств углеродных структур пониженной размерности, содержащих цепочечные фрагменты, является актуальной научной проблемой [1—10]. В связи с этим интерес представляет гипотеза о возможности существования одномерной модификации химически чистого углерода - карбина [1]. Идеальный карбин должен состоять из линейных углеродных цепей, в которых соседние атомы соединены между собой или двойными, или чередованием тройных и одинарных связей. Цепи должны быть упакованы в кристаллы за счет ван-дер-ваальсовских сил. Теоретические расчеты предсказывают, что такие углеродные объекты должны обладать полупроводниковыми свойствами [2]. Существуют разные, часто противоречивые структурные модели карбиновых цепей и их взаимного упорядочения [2, 7]. Выявление кристаллического карбина в природных минералах [3] дает надежду на реализацию условий его синтеза и в лабораторных условиях.

Перспективным представляется синтез карбиноидных структур из поливинилиденфторида (ПВДФ) при радиационном и/или химическом воздействии на него вследствие равного количества атомов фтора и водорода в исходном полимерном веществе. Это связано с тем, что в процессе химической и/или радиационной карбонизации ПВДФ фтор и водород удаляются в основном в виде фтористого водорода, что позволяет проводить глубокую карбонизацию полимера без разрушения цепочечного углеродного скелета. В химических и фотохимических реакциях наибольшему

воздействию подвергается поверхность вещества. Поэтому метод изучения модификации ПВДФ должен обладать повышенной чувствительностью к состоянию атомов приповерхностных слоёв. Такой чувствительностью обладает метод спектроскопии фотоэлектронов. Из вышеизложенных соображений вытекают предмет, объекты, метод, цель и задачи данной выпускной квалификационной работы.

Предметом нашего исследования являются фотоэлектронные спектры.

Объекты исследования – цепочечный полимер поливинилиденфторид (ПВДФ) и продукты его карбонизации.

Метод исследования – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

Цель исследования – провести качественный и количественный анализ химического состава поверхности карбиноидных пленок.

Задачи – освоить программы для обработки спектров, научиться обрабатывать экспериментальную спектральную информацию.

## 1. Литературный обзор

При составлении обзора научной литературы по теме ВКР в основном использована соответствующая глава диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук В.Е. Живулина [11].

### 1.1. Конформационные типы ПВДФ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) - полимерный материал, состоящий из углеродного скелета, к каждому атому углерода в котором попеременно присоединены два атома фтора и два атома водорода. Макромолекулы ПВДФ существуют как в неупорядоченном, аморфном, так и в упорядоченном, кристаллическом, состоянии.

ПВДФ может находиться в трех различных модификациях:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Различные модификации отличаются конформационной структурой цепей и характером упаковки макромолекул в элементарной ячейке кристаллитов.

На рис. 1 приведены три основные модификации цепи ПВДФ –  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

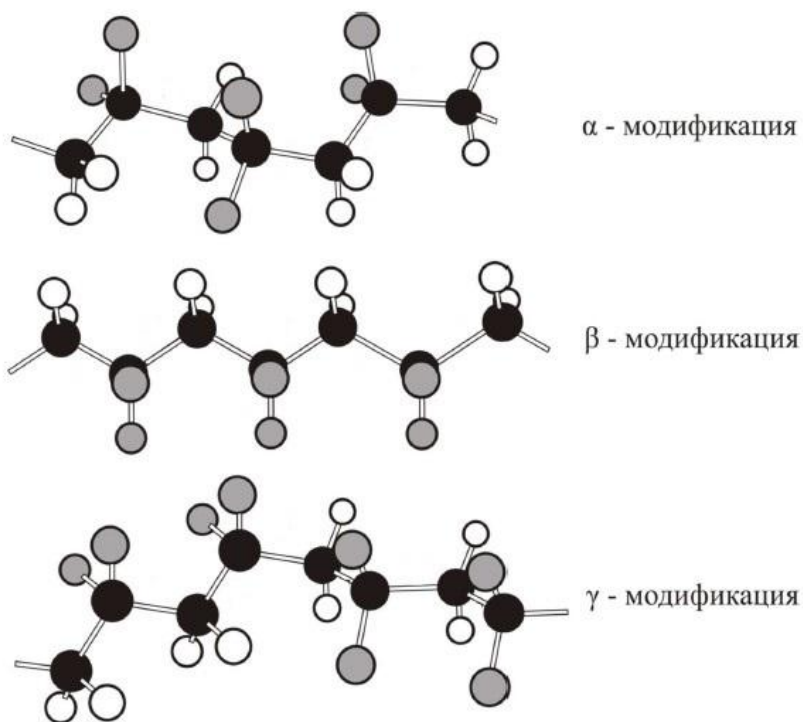


Рис. 1. Схематическое изображение структуры основных конформационных модификаций цепей ПВДФ  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

В работе [12] рассмотрено влияние внешних факторов на формирование различных полиморфных модификаций поливинилиденфторида (ПВДФ), сополимеров и смесей на его основе. Показано, что формированием той или иной конформационной структуры цепей ПВДФ можно управлять, регулируя, например, долю неправильных присоединений по типу голова к голове (хвост к хвосту), выбирая подходящий сомономер или компонент смеси. Показано, что полярные модификации ПВДФ можно получить путем его кристаллизации из растворов в специфических растворителях. При блочной кристаллизации существенна роль высоких давлений. Твердофазные превращения можно инициировать с помощью деформаций растяжения и сжатия (в определенных температурных режимах), высоких электрических полей и радиационных воздействий. Показано, что при кристаллизации в смеси с аморфным полиметилметакрилатом меняются как тип решетки, так и вид морфологии ПВДФ. Закономерности динамики цепей блочного ПВДФ, выявленные в основном методом диэлектрической спектроскопии, оказываются чувствительными к полиморфизму, виду морфологии и могут давать дополнительную информацию о структуре аморфных областей рассмотренного полимера.

## **1.2. Способы карбонизации поливинилиденфторида**

### **1.2.1. Химическая карбонизация ПВДФ**

Химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров, в том числе ПВДФ, является одним из наиболее простых и удобных способов получения одномерных и квазиодномерных углеродных структур. Благодаря своей простоте данный способ карбонизации имеет перспективы внедрения в массовое производство.

Наличие в макромолекулах ПВДФ равного количества атомов фтора и водорода предоставляет гипотетическую возможность произвести наиболее



десятков атомных слоев. Поэтому весьма сомнительно относить полученный результат ко всему объёму исследованной плёнки. Авторами отмечается, что ПВДФ является наиболее перспективным исходным материалом для синтеза карбина благодаря лучшей растворимости, хотя реакция дегидрогалогенирования протекает в нём медленнее, чем в других галогенсодержащих полимерах вследствие наибольшей энергии связи углерод-галоген в ряду  $C-F > C-Cl > C-Br$  (11).

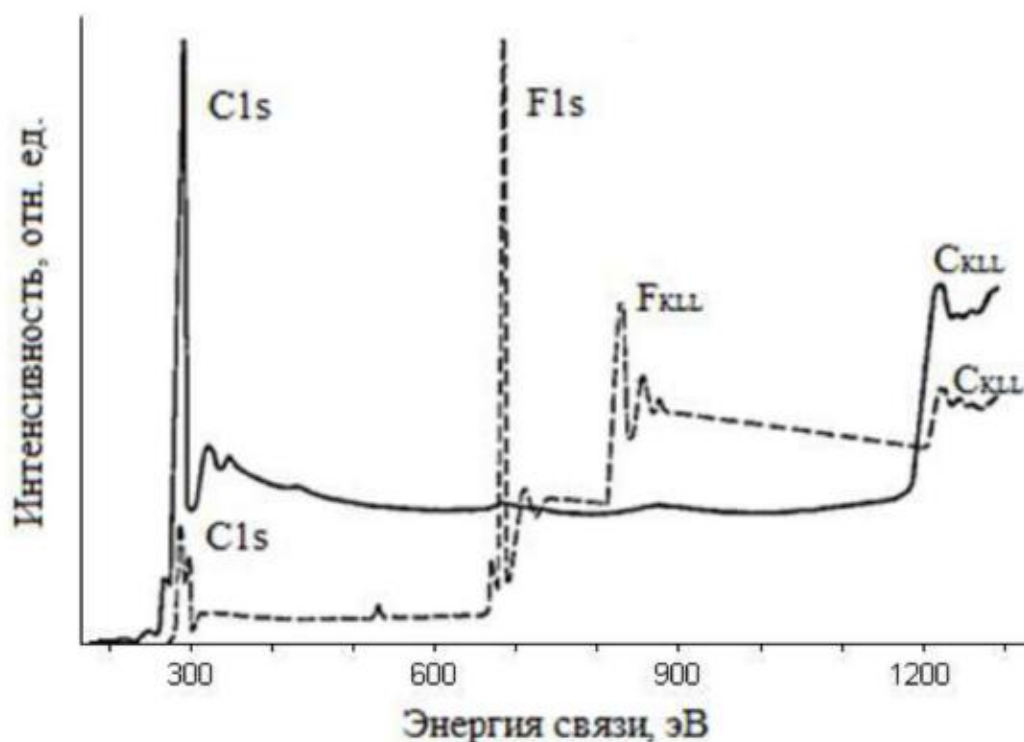


Рис. 2. Обзорные фотоэлектронные спектры исходной и дегидрофторированной в течение 1 часа при  $\sim 20^\circ C$  пленки ПВДФ (соответственно, штриховая и сплошная линии)

В работе [13] для определения состава модифицированного слоя было проведено детальное изучение щелочной деградации ПВДФ с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), вторичной ионной масс-спектрометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Выявлено образование поверхностного слоя, состоящего из сопряженных



связей C=C и влияние функциональных кислородсодержащих групп на его свойства. Предложен механизм деградации, включающий первоначальное формирование полиеновых структур и последующее воздействие на них гидроокиси с образованием гидроксильных и карбонильных групп.

В работе [14] при помощи ИК и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено сравнительное исследование молекулярной структуры поверхности пористой пленки ПВДФ до и после химической модификации. Показано, что характерный для исходной пленки ПВДФ C1s пик CF<sub>2</sub> групп, хотя и существует после модификации, однако, существенно ослабляется, что свидетельствует об очевидном уменьшении содержания атомов фтора. В ИК спектрах характерный для ОН групп пик становится острее, что указывает на возрастание содержания атомов кислорода.

### 1.2.2. Радиационная карбонизация ПВДФ

Одним из способов получения цепочечных углеродных структур на поверхности ПВДФ является его радиационная карбонизация. Можно выделить три основных вида радиационного воздействия, применяемых для дегидрофторирования ПВДФ:

- электромагнитное излучение (воздействие фотонов);
- бомбардировка электронами (электронная пушка, а также вторичные электроны из фольги, фильтрующей рентгеновское излучение);
- бомбардировка ионами.

Для дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров фотонами чаще всего используется мягкое рентгеновское излучение AlK<sub>α</sub> (E=1486,6 эВ), MgK<sub>α</sub> (E=1253,6 эВ), а также синхротронное излучение.

Для ионной бомбардировки поверхности ПВДФ применялись ионы кислорода с энергией 60 и 800 МэВ, криптона (43 МэВ/а.е.м.), ксенона (26 МэВ/а.е.м.) и аргона (600 эВ).

Радиационный метод карбонизации позволяет регулировать режим процесса за счет управления дозой и интенсивностью воздействия, а также осуществлять в реальном времени контроль химического состава и структуры продуктов при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В работе E. Morikawa (Photoemission study of direct photomicro machining in poly(vinylidene fluoride) / E. Morikawa, J. Choi, H.M. Manohara, H. Ishii, K. Seki, K.K. Okudaira, N. Ueno // Journal of Applied Physics. - 2000. - V. 87. -P. 4010-4016) изучалась радиационная карбонизация плёнки ПВДФ толщиной 500 мкм (Goodfellow Corp.) под воздействием синхротронного излучения методами квадрупольной масс-спектрометрии и ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии (УФЭС) совместно с неэмпирическими методами молекулярной динамики. В работе использовался квадрупольный масс-спектрометр (Inficon H200M), с разрешением 1 а.е.м. в диапазоне 1-100 а.е.м. и чувствительностью около  $10^{-11}$  торр. Для предотвращения помех от посторонних сигналов применялась дифференциальная откачка. Масс-спектры продуктов элиминирования получены при давлении около  $10^{-11}$  торр.

Типичные масс-спектры представлены на рисунке 3. При выключенном источнике фон в камере создают  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  или  $N_2$  и  $CO_2$ . При облучении наблюдается эволюция компонентов  $H_2$ ,  $HF$  и  $F$ , соотношение парциальных давлений которых составляет 20:10:2. Углеродсодержащих молекул ( $C$ ,  $CH$ ,  $CH_2$ ,  $CF$ ,  $CF_2$  и др.) обнаружено не было. Отдельные измерения, выполненные с немонахроматическим рентгеновским мягким излучением (500-1000 эВ) показали идентичные результаты.

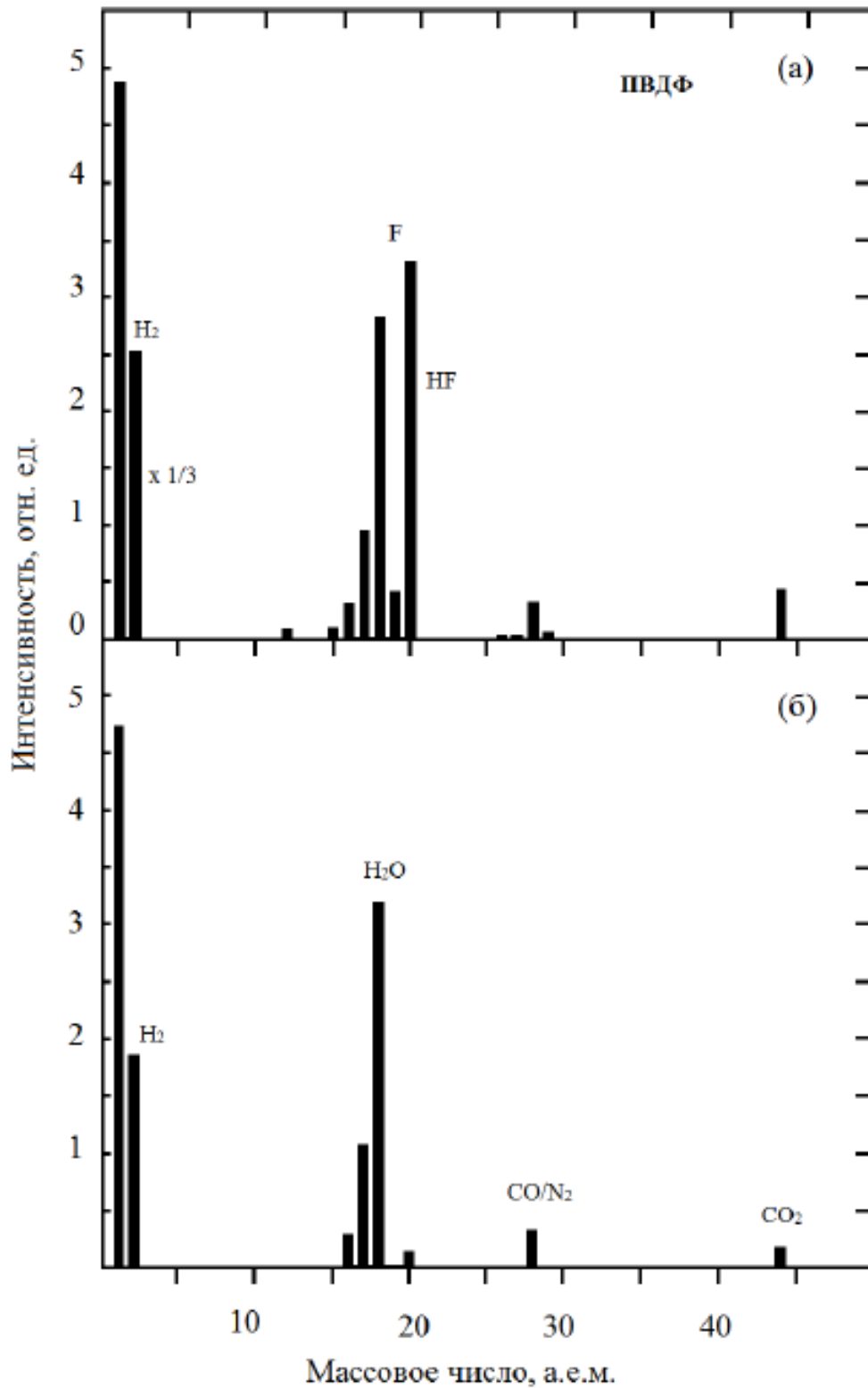


Рис. 3. Масс-спектр молекулярной эмиссии ПВДФ при воздействии рентгеновского излучения (а) в сравнении с фоновой составляющей (б).

Из полученных данных масс-спектрометрии были сделаны следующие выводы. Во-первых, механизмы дегидрирования и дефторирования не зависят от энергии и вида радиационного воздействия. Разрыв С-Н и/или С-Ф связей приводит к образованию углерод-углеродных двойных связей (C=C) в полимере, что согласуется с результатами, полученными методами ИК, УФЭС и РФЭС. Тем не менее, авторы подчёркивают, что процесс карбонизации и изменения химической структуры материала ещё остаются недостаточно ясными. Во-вторых, отсутствие углеродсодержащих молекул в масс-спектрах подтверждает, что разрыва цепей полимера не происходит в отличие от результатов воздействия излучения на тефлон [18].

Ионизирующее излучение приводит к отрыву атомов водорода и фтора от линейной углеродной цепи ПВДФ. 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. В работе [15] исследован характер распределения фтора в пленках ПВДФ, подвергавшихся длительному рентгеновскому облучению. Использовались методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Оба метода дали близкие значения концентрации атомов фтора на глубине около 10 нм. Анализ отношения интенсивностей РФЭС-линий F1s/C1s и F2s/C2s в зависимости от длительности радиационного воздействия показал, что в образцах постепенно устанавливается градиент концентрации фтора, направленный вглубь пленки ПВДФ. 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.

В работе [16] была исследована модификация РФЭС и СКVV-спектров частично кристаллического ПВДФ в течении долговременной деградации его поверхности в результате воздействия  $AlK_{\alpha}$ -излучения, сопровождаемого потоком вторичных электронов различной энергии, и бомбардировки расфокусированным пучком ионов  $Ag^{+}$  с энергией 600 эВ. В обоих случаях поверхность образца обогащается углеродом вследствие дефторирования. Форма электронных спектров карбонизованного слоя зависит от того, фотоны или ионы используются для дефторирования. В случае воздействия ионов  $Ag^{+}$  очевидны признаки доминирования  $sp^2$ -гибридного состояния атомов углерода, проявляющиеся в специфических особенностях формы СКVV-полосы и  $C1s$ -спектра. Неоднородность распределения остаточного фтора по глубине приповерхностного слоя ПВДФ оказалась одинаковой при карбонизации ионами и фотонами.

В работе [17] был подтвержден эффект элиминирования фтора с поверхности ПВДФ с образованием  $CF$ -групп в процессе измерений РФЭС. Анализ РФЭС показывает, что значения содержания фтора, найденные отдельно по  $F1s$ - и  $F2s$ -линиям заметно различаются из-за разницы в кинетических энергиях соответствующих фотоэлектронов, но монотонно убывают одинаковым образом во время измерений (примерно 970 минут) почти до половины их первоначальных значений. Элиминирование фтора приводит к  $-CH_2-CF_2- \rightarrow -CH=CF-$  преобразованию, изменяя, таким образом, гибридное состояние атомов углерода. Чувствительность относительной интенсивности оже-спектров к типу гибридизации валентных электронов углерода позволило наблюдать эффект непосредственно при измерениях. Во время выдержки интенсивность нормированного пика СКVV снижается примерно на 10%, что находится в разумном соответствии с предыдущими полуколичественными расчетами.

### **1.3. Применение ПВХДФ**

Основными областями применения ПВХДФ являются электротехническая промышленность, химическое машиностроение, строительство и упаковка.

ПВХДФ – трудновоспламеняющийся полимер, затухающий вне пламени. Это высококачественный изоляционный материал, предназначенный для работы в жестких условиях, при которых требуется высокая термостойкость, повышенные изоляционные характеристики и высокое сопротивление пробою. Изоляция проводов, изготовленная из ПВХДФ, хорошо зарекомендовала себя при работе в условиях космических полетов. Усадочные шланги из ПВХДФ превосходят другие усадочные материалы по прочности на истирание.

ПВХДФ обладает свойствами сегнетоэлектрических кристаллов и может использоваться в качестве пьезоэлектрических детекторов для электромагнитного излучения.

В химической промышленности ПВХДФ применяется для изготовления трубопроводов, деталей насосов, уплотнителей, вентилях и для облицовки резервуаров, автоклавов и скрубберов.

ПВХДФ может применяться для изготовления труб, предназначенных для транспортирования хлора, диоксида хлора, 60%-ной серной кислоты и 50%-ного раствора едкого натра, эксплуатируемых при температурах до 150°C.

### **1.4. Применение метода РФЭС для изучения строения и состава полимеров**

РФЭС – спектроскопический метод исследования элементного состава, химического и электронного состояния атомов, на поверхности изучаемого

материала. Он основан на явлении внешнего фотоэффекта. Спектры РФЭС получают облучением материала пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от их кинетической энергии.

Этот метод может быть использован для анализа химического состояния материала, как в его первоначальном состоянии, так и после некоторых воздействий. Примерами таких воздействий являются разрез, скол или очистка в воздухе или сверхвысоком вакууме для исследования химического состава образца, облучение высокоэнергетическим пучком ионов для очистки поверхности от загрязнений, нагрев образца для изучения изменений, вызванных термической обработкой, помещение в атмосферу реактивного газа или раствора, облучение ионами с целью их внедрения, облучение ультрафиолетом.

РФЭС основана на анализе энергий электронов, испускаемых веществом под действием рентгеновского излучения. Измерение энергий производится с высоким разрешением. Оно основано на изменении траекторий движения электронов электрическим или магнитным полями. РФЭС непосредственно воспроизводит структуру электронных уровней атомов, от внешних до самых глубоких. Метод позволяет изучать элементы Периодической системы от лития до самых тяжелых. Метод применяется и в случаях, когда исследуемый элемент присутствует в образце в смеси с другими элементами или входит в небольшом количестве в состав химического соединения. РФЭС характеризуется резкими спектральными линиями и высокой чувствительностью. Точность метода в настоящее время близка к пределу, определяемому собственной шириной атомных уровней. Метод РФЭС позволяет легко изучать такие важные для химии легкие элементы, как азот, кислород, углерод и др. Поэтому он находит применение в различных химических и физических исследованиях, в частности, в органической химии. С помощью РФЭС мы получаем информацию о

характере химической связи в молекулах, измеряя энергетические сдвиги внутренних уровней атомов, отражающие изменение химического строения.

Начиная с середины 10-х до середины 30-х годов XX столетия энергетическое распределение электронов, испускаемых различными элементами под действием рентгеновских лучей, было изучено рядом исследователей в Англии (Робинсон) и во Франции (де Бройль). Для анализа распределения электронов по энергиям применялось однородное магнитное поле и фотографический метод регистрации. Анод рентгеновской трубки, изготовленный, например, из алюминия или магния, испускает непрерывный спектр и ряд характеристических рентгеновских линий, из которых наиболее интенсивными являются линии  $K_{\alpha}$ -дублета.

Фотоэлектронная спектроскопия основывается на достаточно простом процессе. Фотон с энергией  $h\nu$  проникает в вещество и поглощается атомом. Атом отдаёт избыток энергии электрону с энергией связи  $E_b$  ниже уровня вакуума. Этот электрон затем выходит из твердого тела с кинетической энергией  $(h\nu - E_b)$ . Таким образом, в простейшем случае энергетическое распределение фотоэлектронов должно просто отражать распределение электронных состояний на поверхности твердого тела по энергии, смещенное вверх по шкале энергий на величину  $h\nu$ . Эта простая картина в действительности осложняется тем обстоятельством, что вероятность поглощения фотона (сечение фотоионизации) неодинакова для различных электронных состояний.

Любой фотон, энергия которого превышает работу выхода твердого тела ( $h\nu > A_{\text{вых}}$ ), может быть использован в фотоэлектронной спектроскопии, таким образом, исключается область видимого спектра, область ближнего ультрафиолета, и излучение с большей длиной волны. Однако на практике до последнего времени практически вся фотоэлектронная спектроскопия охватывала две сравнительно узкие области энергии, которые определялись наличием удобных лабораторных источников. Первая область



обеспечивается наличием газоразрядных источников, в особенности на основе атомов *He* с интенсивными линиями излучения и других инертных газов. В случае *He* две основные линии соответствуют фотонам с энергиями 21,2 и 40,8 эВ. Для других инертных газов главные линии излучения соответствуют несколько меньшим энергиям. Эти источники не в состоянии обеспечить доступ к значительной области энергий основных уровней, но делают возможным применение УФЭС при изучении валентных уровней.

Другой широко распространенный источник фотонов относится к области, обычно ограниченной двумя линиями (или группой линий):  $K_{\alpha}$ -линиями рентгеновского излучения алюминия и магния с энергиями 1486,6 и 1253,6 эВ соответственно. Небольшое количество экспериментов выполнено также с использованием  $K_{\alpha}$ -линий излучений соседних с Al и Mg атомов в периодической системе элементов. Эти линии мягкого рентгеновского излучения составляют основу РФЭС. Большой энергетический зазор между этими двумя группами источников приводит к естественному разделению этих двух методов, основанных, по существу, на одних и тех же физических процессах. В последнее время расширяется применение синхротронного излучения электронного синхротрона или накопительного кольца. Источники синхротронного излучения обычно предлагают для фотоэмиссии непрерывный спектр от самого мягкого ультрафиолета до жестких ( $h\nu > 10$  кэВ) рентгеновских лучей, и с помощью подходящих монохроматоров фотоэлектронная спектроскопия может быть осуществлена при любой энергии в этой области.

Кратко рассмотрим экспериментальные ограничения, которые определяют некоторые параметры РФЭС. В обычных источниках рентгеновского излучения испускание рентгеновских лучей получается при бомбардировке твердотельной мишени (анода) электронами с высокой энергией. Излучение от этих мишеней состоит из характеристических линий, связанных с заполнением дырок в основных уровнях, которые создаются пучком падающих электронов. Эти линии налагаются на непрерывный фон

тормозного излучения, простирающийся вплоть до энергии падающих электронов. В большинстве случаев энергия электронов выбирается таким образом, чтобы она была больше энергии связи  $K$ -оболочки атомов мишени, и поэтому в спектре преобладают линии, связанные с заполнением дырок в  $K$ -оболочке.

Если нас интересует получение полезной информации относительно занятых энергетических электронных уровней поверхности с помощью эмитируемых электронов, то наш источник фотонов должен быть возможно более монохроматичным. Если это описанный выше источник рентгеновского излучения, то необходимо для его анода выбрать вещество с низким фоном тормозного излучения и узкими характеристическими линиями излучения, среди которых предпочтительно доминирует единственная линия. В пользу металлического анода говорит также и то обстоятельство, что падающий пучок электронов передает аноду большое количество тепла, так что анод обычно необходимо охлаждать. Этот процесс существенно упрощается, если анод обладает хорошей теплопроводностью.

Требование низкой температуры анода приобретает особое значение, если источник должен быть «голым» в вакуумной системе аналитической камеры с СВВ, поскольку газовыделение с анода в процессе работы может вызвать неприемлемое повышение давления. Этим требованиям при выборе материала анода удовлетворяют упоминавшиеся выше магний и алюминий, хотя некоторая работа была также проведена с Na (1041,0 эВ) и Si (1739,5 эВ). Во всех этих случаях в спектре излучения преобладает неразрешаемый дублет линий  $K_{\alpha 1,2}$ , связанных с переходами  $2p_{1/2} \rightarrow 1s$  и  $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ . В действительности в спектре присутствуют и другие линии, связанные с двукратно и многократно ионизованными атомами, в которых осуществляются  $2p \rightarrow 1s$  переходы; соответствующие линии также обозначаются  $K_{\alpha}$ , но с другими индексами. В спектре излучения присутствуют также  $K_{\beta}$ -линии, соответствующие переходам валентных

электронов на  $1s$ -уровни. На рис. 4 показан спектр излучения магния, интенсивность которого дана в логарифмической шкале.

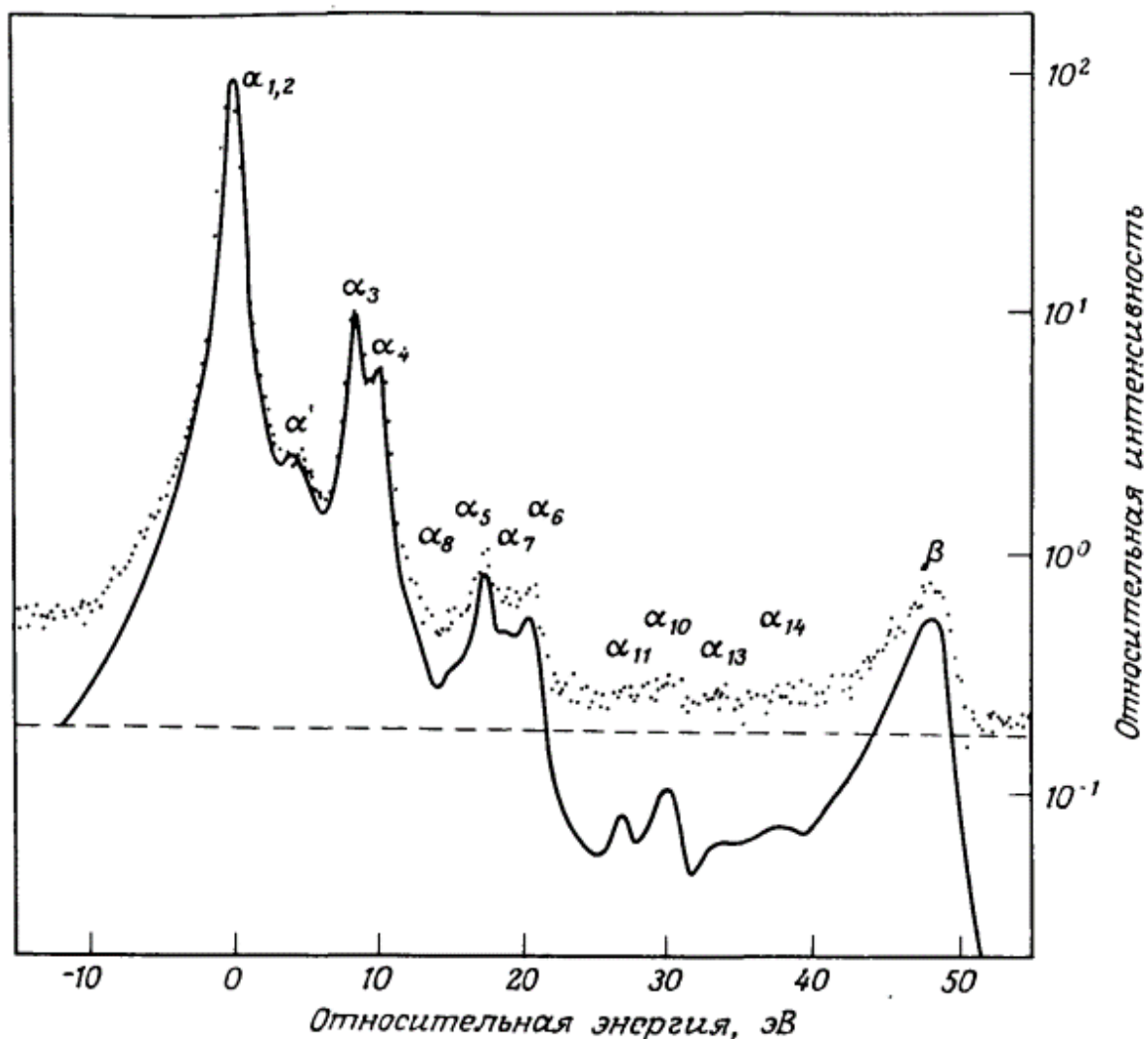


Рис. 4. Спектр рентгеновского излучения, обусловленный заполнением вакансии на  $K$ -оболочке Mg. Сплошной кривой показана характеристическая «линейчатая» эмиссия после отделения постоянного фона, показанного штриховой прямой. Обычные РФЭС-исследования проводятся с дублетом  $K_{\alpha_{1,2}}$  линий при 1253,6 эВ.

Естественно, что использование даже такого немонахроматического источника для РФЭС будет приводить к спектрам энергий электронов, в которых все же будут преобладать электроны, вызванные возбуждением  $K_{\alpha_{1,2}}$ -фотонами. Линии излучения дважды ионизованных атомов ( $K_{\alpha_{3,4}}$ ) при

кинетических энергиях выше 10 эВ будут приводить к фотоэлектронным сателлитам, интенсивность которых составляет примерно 8% интенсивности главных пиков. Интенсивность остальных линий составляет  $\leq 1\%$  излучения  $K_{\alpha 1,2}$ . Другой важной характеристикой рассматриваемого спектра рентгеновского излучения является ширина доминирующего  $K_{\alpha 1,2}$ -дублета. Полуширина этой линии как для Al, так и для Mg составляет примерно 0,7—0,8 эВ.

Большинство исследований по РФЭС проведено с этим типом источников, что с очевидностью налагает определенные экспериментальные ограничения. Во-первых, существование сателлитных линий в спектре рентгеновского излучения будет усложнять спектры фотоэмиссии, что могло бы приводить в неблагоприятном случае к перекрытию сателлитных линий эмиссии, возбуждаемой доминантной линией источника, и главных линий эмиссии, возбуждаемой побочными линиями в спектре источника. Во-вторых, собственная ширина линии доминирующего рентгеновского излучения определяет минимум ширины линии в структурных особенностях фотоэлектронного спектра, это ограничивает возможность установления изменения ширины и положения такого фотоэлектронного пика с точностью лучше нескольких десятых долей электронвольта.

Можно монохроматизировать рентгеновское излучение с помощью однократного или многократного брэгговского отражения от подходящего кристалла, чтобы выделить часть доминирующей  $K_{\alpha 1,2}$ -линии. Обычно это приводит к разбросу энергий фотонов около 0,2 эВ, хотя при этом потери интенсивности весьма значительны. Тем не менее, такое улучшенное разрешение становится необходимым, когда требуется получить данные о ширине линий основной фотоэмиссии или о структуре плотности состояний при эмиссии из валентной зоны. В ряде случаев для получения более интенсивного потока фотонов анод рентгеновской трубки помещают как можно ближе к образцу РФЭС (обычно около 1 см). Это сближение частично

лимитируется необходимостью введения между анодом рентгеновской трубки и исследуемым образцом тонкостенного окна (~10–30 мкм) из Al или Be для устранения попадания вторичных электронов из источника рентгеновского излучения на детектор и продуктов газовой выделенной с анода рентгеновского источника в камеру СВВ, где располагается образец.

Другой основной компонент эксперимента — конструкция анализатора энергии электронов. Кинетическая энергия фотоэлектронов может достигать 1 кэВ и выше, а энергетическое разрешение анализатора должно быть лучше, чем ширина линии источника [20].

## 2. Методика эксперимента, его результаты и их обсуждение

### 2.1. Синтез образцов

При химической карбонизации ПВДФ различные атомные слои в приповерхностной области взаимодействуют с дегидрогалогенирующим раствором в течение различного времени: чем глубже расположен слой, тем меньше продолжительность его фактической карбонизации. Разумно предположить, что вследствие этого концентрация фтора в карбиноидах возрастает по мере удаления от поверхности вглубь образца.

Для проверки этой гипотезы были проведены измерения РФЭС десяти аморфных карбиноидных пленок, синтезированных частичным дегидрофторированием (ДФФ) пленок аморфного ПВДФ (серия измерений 1). Исходные пленки получены поливом из раствора ПВДФ марки Ф–2М в *N,N'*-диметилформамиде при температуре около 70 °С. В качестве дегидрогалогенирующей среды использовалась смесь насыщенного (20 %) раствора едкого кали в этаноле с ацетоном в объемном соотношении 1:9. Реакция проводилась при комнатной температуре в течение различных промежутков времени. Перед и после ДФФ все образцы в течение 30 мин промывались в ультразвуковой ванне попеременно в ацетоне и дистиллированной воде.

Образец, используемый для измерений серии 2, был получен путем химического дегидрофторирования пленки аморфного ПВДФ марки Ф-2м в течение 3 часов. Затем карбонизированная плёнка была подвергнута термической обработке в течение 1 часа при температуре 250 °С. Серия измерений 2 осуществлялась съёмкой РФЭС этого образца на различных стадиях его радиационной модификации при увеличении продолжительности рентгеновского облучения (экспозиции).

## 2.2. Методика измерений РФЭС

Электронный спектрометр ИФМ-4 – безжелезный аппаратный комплекс с 30-сантиметровым магнитным анализатором. Вакуумная система позволяет получать давление остаточных газов  $\sim 10^{-7}$  Па. Развертка спектра торможением фотоэлектронного пучка позволяет получить класс точности энергоанализа  $7 \cdot 10^{-3}$ .

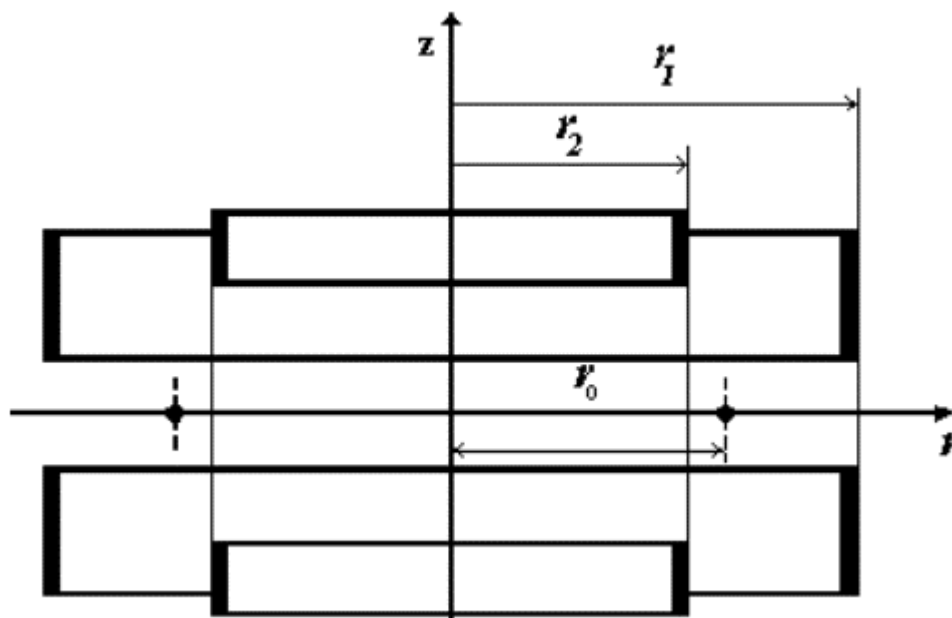


Рис. 5. Схема анализатора спектрометра ЭС ИФМ-4

Основными узлами спектрометра являются: фокусирующие катушки (магнитный энергоанализатор), система компенсации внешних полей, тороидальная камера с рентгеновской трубкой, ионной пушкой, детектором и камерой образца, система ввода с камерой подготовки образца (позволяющей оперативно сменить образец, не нарушая вакуум), вакуумные средства откачки, стойки с электронной аппаратурой, ЭВМ.

Магнитный энергоанализатор спектрометра ИФМ-4 – это две коаксиальные цилиндрические токовые катушки (рис. 5,  $r_1$  и  $r_2$  – радиусы внешней и внутренней катушек,  $r_0=30$  см – радиус оптической оси), причем каждая катушка разделена на две секции: верхнюю и нижнюю, благодаря чему имеется возможность доступа к спектрометру через зазор между

секциями. Такая конструкция обеспечивает формирование фокусирующего магнитного поля типа  $1/\sqrt{r}$ , имеющего необходимую конфигурацию вокруг оптической оси в плоскости  $z=0$ . Это поле осуществляет двойную фокусировку пучка заряженных частиц после прохождения ими угла  $\pi\sqrt{2}$  ( $\approx 254,6^\circ$ ) (рис. 6). Оно складывается из магнитного поля, создаваемого силовым током, который подается в две пары цилиндрических токовых слоев, некомпенсированной z-компоненты поля Земли и магнитного поля, создаваемого добавочным током, подаваемым во внешнюю пару цилиндрических токовых слоев от источника системы автокомпенсации, и компенсирует в первом порядке искажение формы фокусирующего поля, вносимое z-компонентой поля Земли.

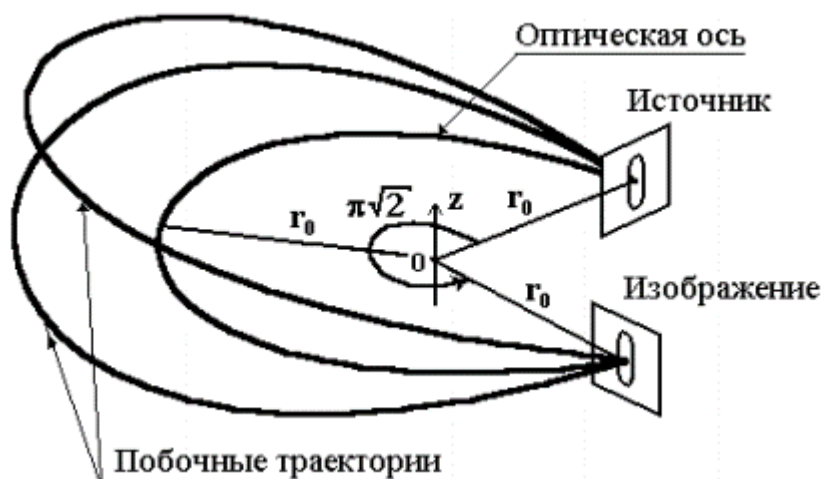


Рис. 6. Схема фокусирующего магнитного поля спектрометра ЭСИФМ- 4.

Ток к катушкам подводится по коаксиальному кабелю. Взаимное расположение катушек фиксируется выступами на катушках и прецизионно выполненными пазами в базовой плите. Это исключает азимутальную зависимость поля, то есть поворот любой катушки вокруг своей оси не вызывает изменения электронно-оптических свойств прибора. Устранение влияния магнитного поля Земли на траекторию движения электронов осуществляется с помощью специальной системы компенсации на основе феррорезонансного датчика с отрицательной обратной связью.



Рабочей поверхностью источника немонахроматического рентгеновского излучения – анода, выполненного в виде полого медного цилиндра, является торцевая поверхность. Фокусы представляют собой круги диаметром ~0,5-1 мм. Мощность, выделяемая на аноде в рабочем режиме, составляет 600 Вт. На торец анода методом сварки взрывом нанесен алюминий. На анод подается высокое напряжение (15 кВ), что обеспечивает существенное уменьшение фона тормозного излучения по сравнению с интенсивностью характеристического.

Исследования методом РФЭС требуют создавать и поддерживать в камере образца и анализаторе такое давление, при котором средняя длина свободного пробега фотоэлектронов была бы много больше внутренних размеров спектрометра. Особенностью спектрометра ЭСИФМ-4 является возможность получения безмасляного вакуума, что необходимо при изучении углеродсодержащих материалов.

Возбуждение спектров осуществлялось немонахроматизированным характеристическим рентгеновским излучением алюминиевого анода, отфильтрованным алюминиевой фольгой. Максимальную интенсивность в спектре этого излучения имеют фотоны  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486,6$  эВ). При измерении РФЭС использовался режим CAE (Constant Analyser Energy) с постоянной настройкой энергоанализатора на кинетическую энергию входящих электронов 320 эВ (в этом режиме сканирование спектра осуществляется разверткой напряжения на входе в энергоанализатор). Значение 320 эВ подобрано экспериментально при специально проведенном поиске оптимальных режимов регистрации РФЭС и позволяет получить приемлемые скорость накопления спектров и разрешение анализатора (2,85 эВ).

Рентгеновское излучение на пути от анода к образцу проходит через фильтрующую алюминиевую фольгу толщиной 7 мкм. В материале фольги электроны в результате поглощения рентгеновских квантов, а также перераспределения поглощенной энергии между электронами при

столкновениях возбуждаются на более высокие уровни, в том числе выше уровня вакуума (то есть могут покинуть материал фольги). Подавляющая часть вышедших из фольги вторичных электронов имеет кинетическую энергию вблизи нуля. В используемом нами спектрометре энергоанализатор заземлен. Для сканирования спектра используется система, подающая на образец тормозящий (положительный) или ускоряющий (отрицательный) эмитированные электроны потенциал, создающая эквипотенциальное пространство вокруг него и меняющая энергию электронов в пространстве между плоскопараллельными сетками на входе в энергоанализатор.

При регистрации большинства линий электронного спектра на держатель образца подается положительный потенциал для торможения электронов на входе в энергоанализатор до заданной энергии пропускания. Вследствие этого происходит дополнительное ускорение вторичных электронов, рожденных при взаимодействии рентгеновского излучения с фильтрующей фольгой и стенками камеры. Эти электроны способны вызывать дополнительную деградацию поверхности ПВДФ. Данный эффект отсутствует при сканировании  $C\ KVV$ -спектров, когда при энергии пропускания 320 эВ необходимо ускорять оже-электроны и, следовательно, подавать на держатель отрицательный потенциал.

Калибровка спектрометра проводилась по  $3d_{5/2}$  линии серебра. Привязка уровня Ферми спектрометра к шкале энергий связи осуществлялась выравниванием измеренного и табличного (368,3 эВ) значений положения этой линии.

Многократные измерения при энергии пропускания 320 эВ показали, что величина доверительного интервала при определении энергетического положения составляет 0,12 эВ при доверительной вероятности 0,95. Этот результат соответствует данным метрологической аттестации спектрометра [19].

### 2.3 Методика обработки РФЭС

Для обработки спектров использовались следующие программы:

1. ЭС ИМФ-4
2. ELSDF
3. Peak Fit

Данные образцы являются диэлектриками, в результате фотоэффекта вещество теряет электроны и на поверхности создается положительный заряд. Для диэлектриков скорость оттока фотоэлектронов больше скорости, с которой они замещаются в образце. В результате может происходить неоднородная зарядка поверхности, которая проявляется в сильном уширении, энергетическом сдвиге и искажении формы спектров. Неоднородность зарядки возникает в результате того, что не все участки поверхности имеют одинаковые значения избыточного заряда

Смещение пиков в сторону меньших энергий связи свидетельствует об увеличении проводимости исследуемой пленки под воздействием фотонов и вторичных электронов. При исследовании непроводящих образцов их поверхность приобретает электростатическую зарядку, которая появляется как следствие создаваемого на поверхности положительного заряда в процессе фотоэмиссии. Проводники, находящиеся в электрическом контакте со спектрометром, не испытывают этих эффектов зарядки, так как фотоэлектроны в этом случае замещаются электронами, проходящими через образец. Однако для электрически изолированных проводников и диэлектриков скорость оттока фотоэлектронов больше скорости, с которой они замещаются в образце и в результате происходит зарядка поверхности. Так как спектры диэлектрических образцов состояли из нескольких сканов (от 2 до 30) и зарядка поверхности менялась от скана к скану, то для уменьшения этого эффекта необходимо было сдвигать каждый скан, тем самым увеличивая разрешение. Для этой задачи использовалась программа

ЭС ИМФ-4. В этой программе имеется несколько способов усреднения сканов:

1. Усреднение (сумма по сканам) – в этом случае каждый из сканов предварительно пересчитывается на сетку равномерных шагов по энергии связи с помощью интерполяции полиномом второй степени по всем точкам диапазона разрешения (или по пяти близлежащим точкам, если в диапазоне разрешения точек нет), а затем значения в точках суммируются;
2. Усреднение (сумма по узлам сетки) – суммирование сканов с весом, зависящим от расстояния до узла;
3. Усреднение (dE и сумма) – метод последовательного суммирования сканов - с предварительным смещением каждого скана по шкале энергий.

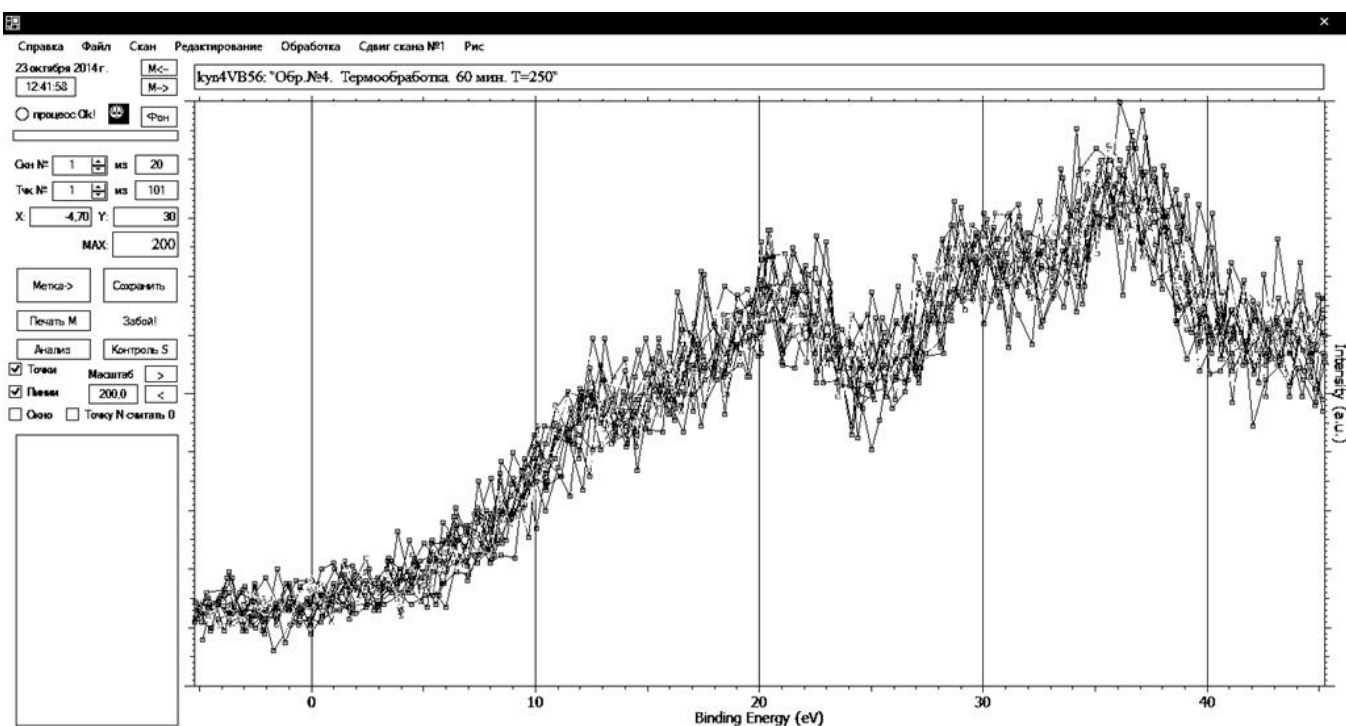


Рис. 7. Спектр куп4VB56 до суммирования сканов

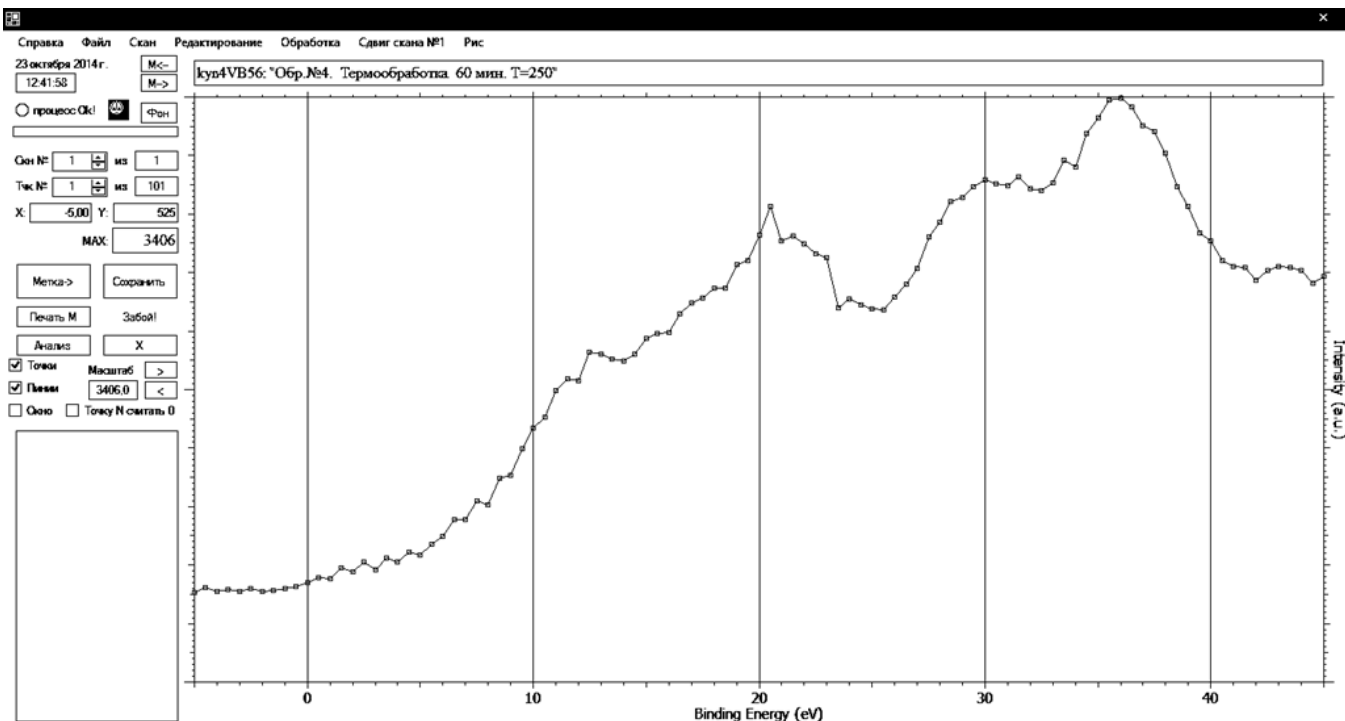


Рис.8. Спектр куп4VB56 после усреднения сканов

В данной работе применялся метод последовательного суммирования сканов. После усреднения сканов, полученный спектр сохранялся в формате GSP для последующей обработки в программе ELSDF.

Обработка спектров в программе ELSDF:

1. Загрузка нужного спектра в программе ELSDF (рис. 9);
2. Опция «Обработка», сглаживание (рис. 10);
3. Функция «Окно», выбор необходимой части спектра;
4. Опция «Обработка», вычитание фона неупругих потерь по методу Ширли (рис. 11);
5. Опция «Обработка», для нахождения площади всего спектра линию опускали на 0.
6. Функция «Запись», сохранение спектра в формате DAT.

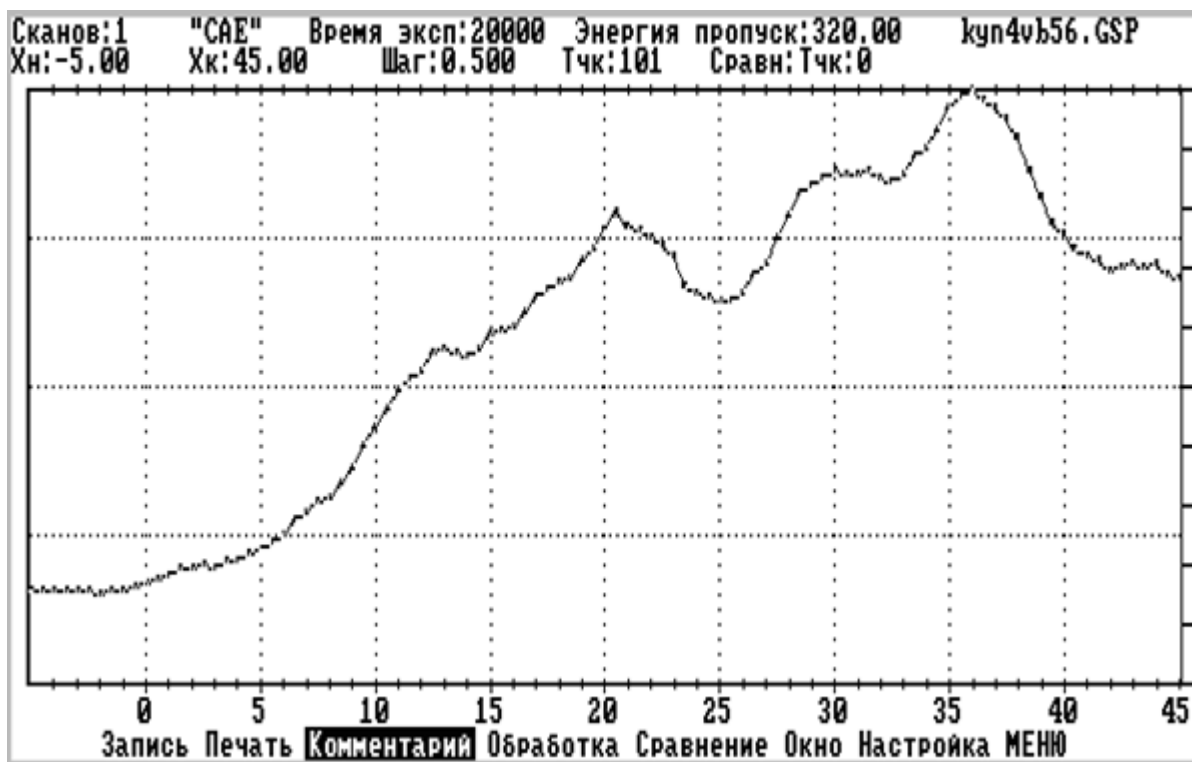


Рис. 9. Спектр куп4VB56 после усреднения сканов, открытый в программе ELSDF.

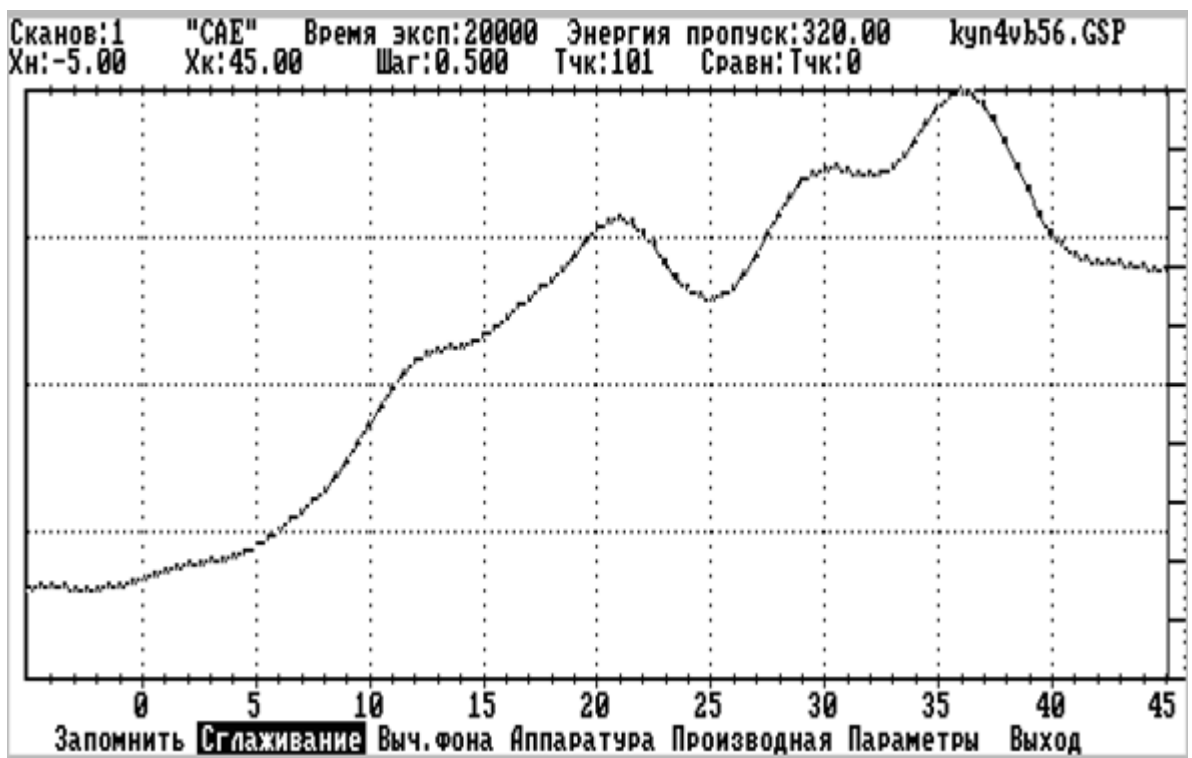


Рис. 10. Спектр куп4VB56 после сглаживания.

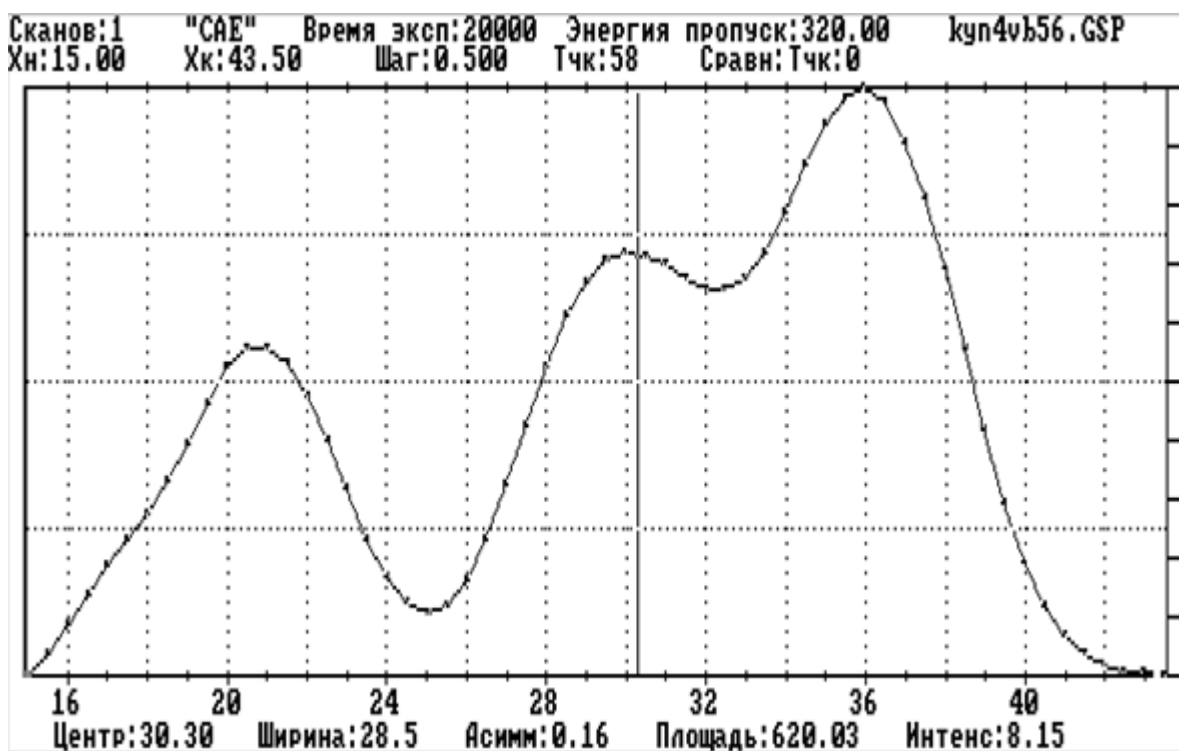


Рис. 11. Спектр kун4VB56 после вычитания фона по методу Ширли.

С помощью этой же программы обрабатывались отдельные пики C1s, O1s, F1s на обзорных спектрах, находились их площади в электронных единицах. В спектрах валентных электронов пики C2s, F2s и O2s частично перекрывались. Для их разделения приходилось использовать третью программу – Peak Fit.

Спектры, обработанные в программе ELSDF, затем обрабатывались в программе PeakFit, используя следующие функции:

- 1) Функция «Section». Выделение информативной части спектра, в которой расположены пики, необходимые для вычисления концентрации (рис. 12).
- 2) Функция «AutoFit Peaks I» позволяла описать участок спектра тремя кривыми Гаусса, параметры которых позволяли узнать процентное соотношение вкладов фтора и кислорода. Построение производилось несколько раз с целью вычисления погрешности. Статистическая обработка показала высокую стабильность результатов. (рис. 13 а-в).

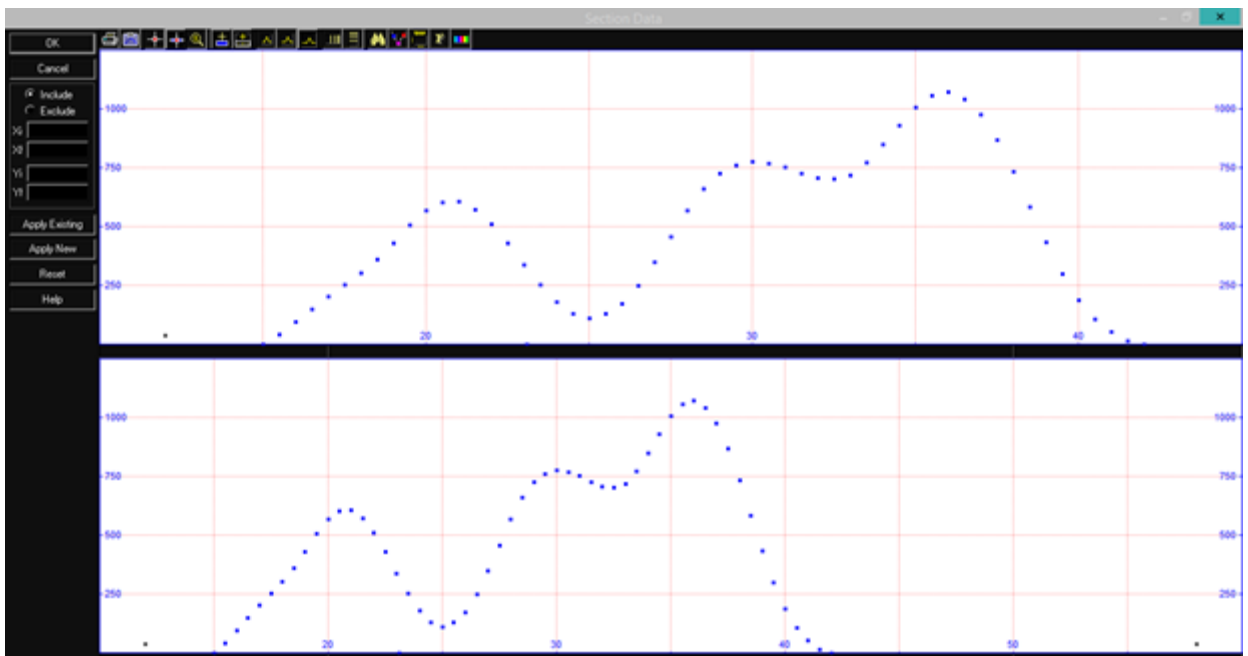


Рис. 12. Пример использования функции «Section».

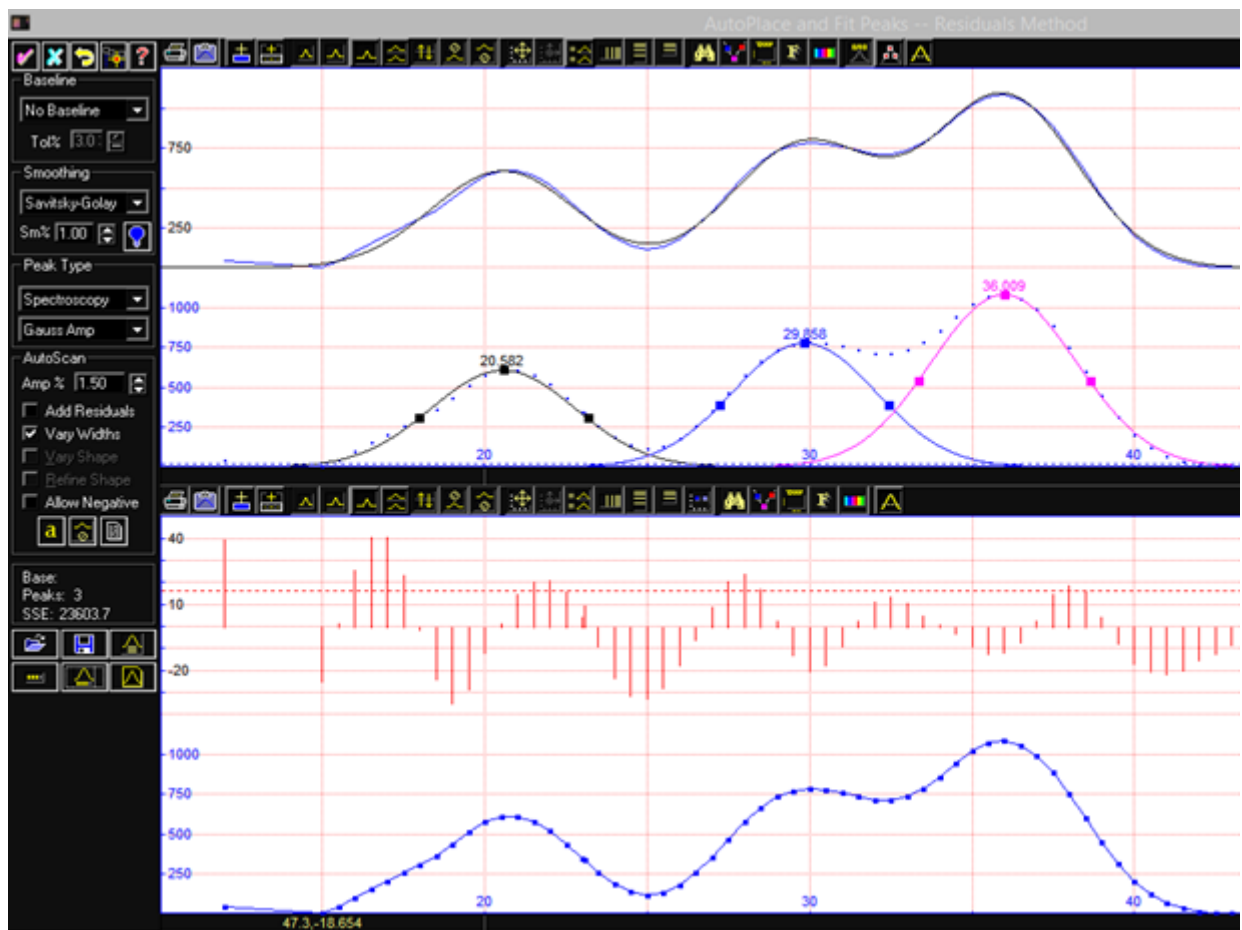


Рис. 13а. Пример использования функции «AutoFit Peaks I»



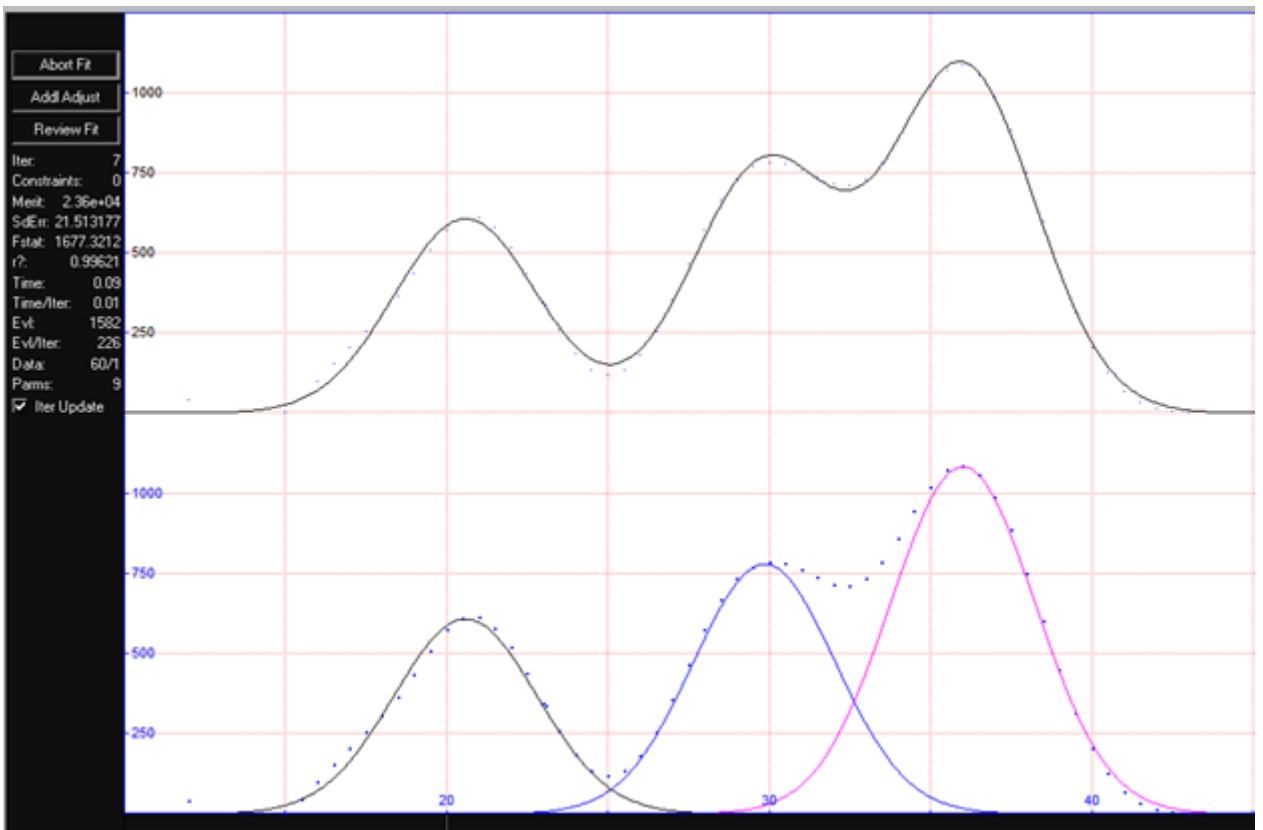


Рис. 13б. Пример использования функции «AutoFit Peaks I»

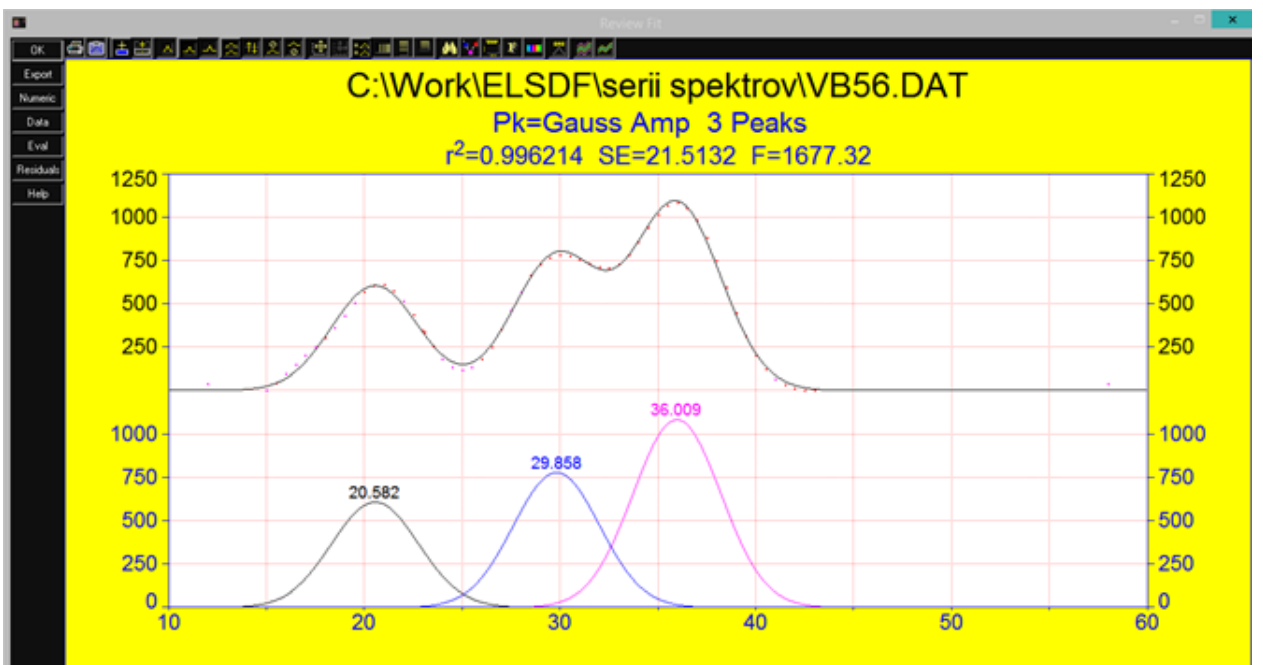


Рис. 13в. Пример использования функции «AutoFit Peaks I»

Параметры кривых Гаусса позволили численно определить вклад  $C2s$ ,  $O2s$ ,  $F2s$  фотоэлектронов в выделенной области экспериментального спектра.

Их площади пропорциональны соответствующему количеству валентных электронов, эмитированных из атомов углерода, кислорода и фтора.

В нашей работе было проанализировано более 100 спектров, полученных в сериях измерений 1 и 2.

В таблице 1 приведены относительные концентрации фтора и кислорода, измеренные из анализа спектров эмиссии валентных и остовных электронов.

Таблица 1. Относительные концентрации фтора и кислорода, измеренные из анализа спектров эмиссии валентных и остовных электронов

Маркировка спектров валентных электронов	Относительная концентрация фтора F/C	Относительная концентрация кислорода O/C	Продолжительность химической обработки, мин
AM01VB04	0,216	0,032	1
AM02VB18	0,157	0,040	5
AM03VB07	0,143	0,087	10
AM04VB07	0,145	0,069	20
AM05VB07	0,103	0,094	30
AM06VB10	0,092	0,062	60
AM07VB06	0,054	0,092	120
AM07VB08	0,064	0,065	120
AM08AB07	0,051	0,073	240
AM09VB24	0,027	0,058	565
AM10VB20	0,028	0,066	995
AM10VB22	0,035	0,052	995

Маркировка обзорных спектров	Относительная концентрация фтора F/C	Относительная концентрация кислорода O/C	Продолжительность химической обработки, мин
AM01AD12	0,163	0,150	1
AM02AD16	0,143	0,180	5
AM03AD09	0,126	0,221	10
AM04AD09	0,103	0,201	20
AM05AD09	0,106	0,236	30
AM06AD12	0,083	0,209	60
AM07AD12	0,048	0,189	120
AM08AD16	0,040	0,171	240
AM09AD20	0,027	0,172	565
AM09AD28	0,032	0,159	565
AM10AD18	0,032	0,192	995
AM10AD26	0,024	0,174	995

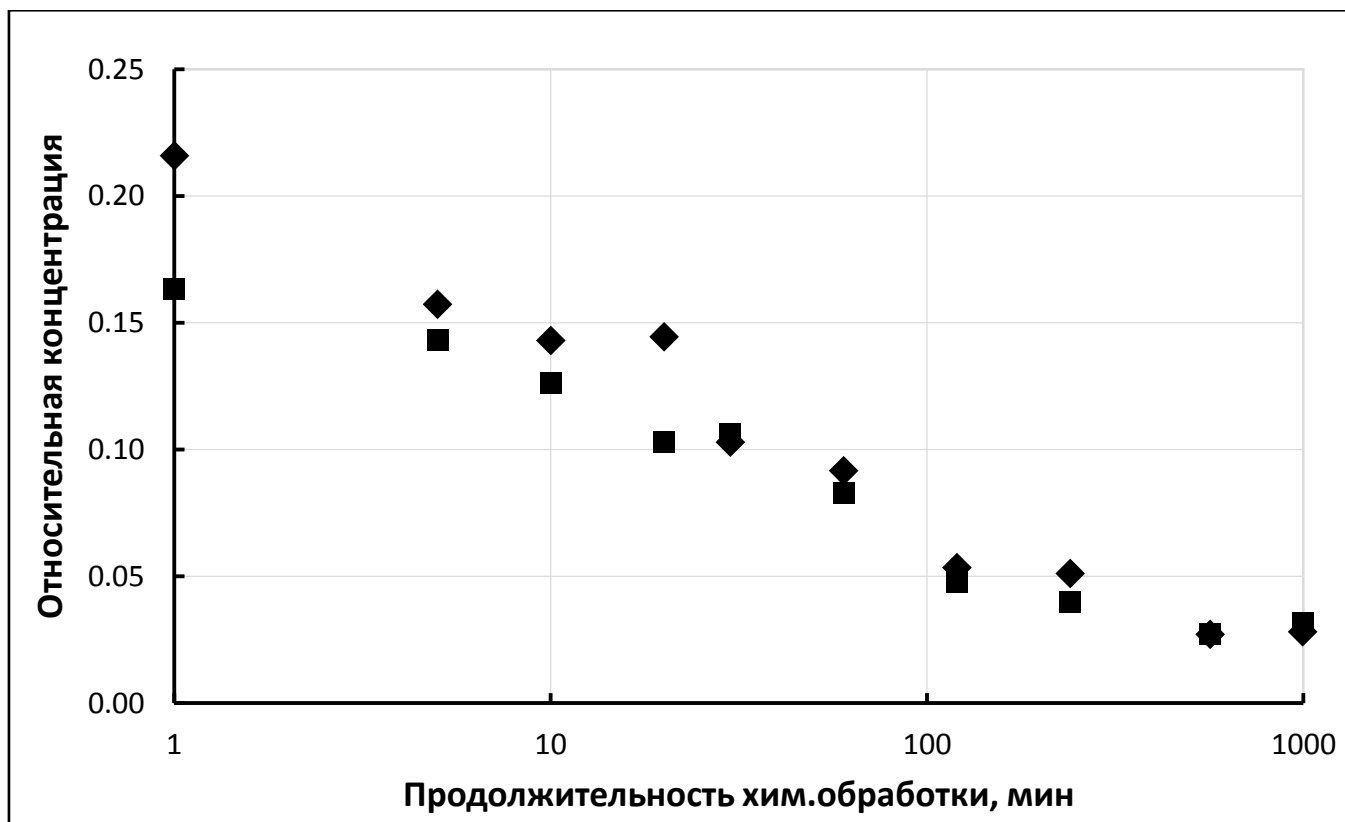


Рис. 14. Зависимость относительной концентрации фтора, измеренной из спектров фотоэмиссии валентных (♦) и остовных (■) электронов от продолжительности химического воздействия на образец (серия 1)

Из рисунка видно, что концентрация фтора уменьшается с увеличением продолжительности химической обработки. При продолжительностях синтеза менее 100 минут концентрация фтора, измеренная из анализа эмиссии валентных электронов больше, чем концентрация, измеренная из анализа эмиссии остовных электронов. Валентные электроны имеют большую кинетическую энергию, чем остовные электроны и могут вылетать из более глубокого слоя образца. Таким образом, мы можем сделать вывод, что концентрация фтора в более глубоком слое больше, чем в тонком приповерхностном слое. После 100 минут химической обработки, обе концентрации фтора становятся приблизительно одинаковой. Это объясняется тем, что, во-первых, смесь для дегидрофторирования сверху постепенно проникает в образец, а во-вторых, до более глубоких слоев смесь доходит более слабой, обеднённой активными веществами. Так как раствор для дегидрофторирования проникает в образец постепенно, доля нетронутого

слоя больше в области F2s. В следствие этого, при малом времени химической обработки область F1s больше обеднена фтором, чем область F2s. При большем времени обработки и, как следствие, большем проникновении химического раствора в образец, доля нетронутого слоя в области F2s уменьшается. Таким образом, концентрация фтора в областях F1s и F2s постепенно сравниваются.

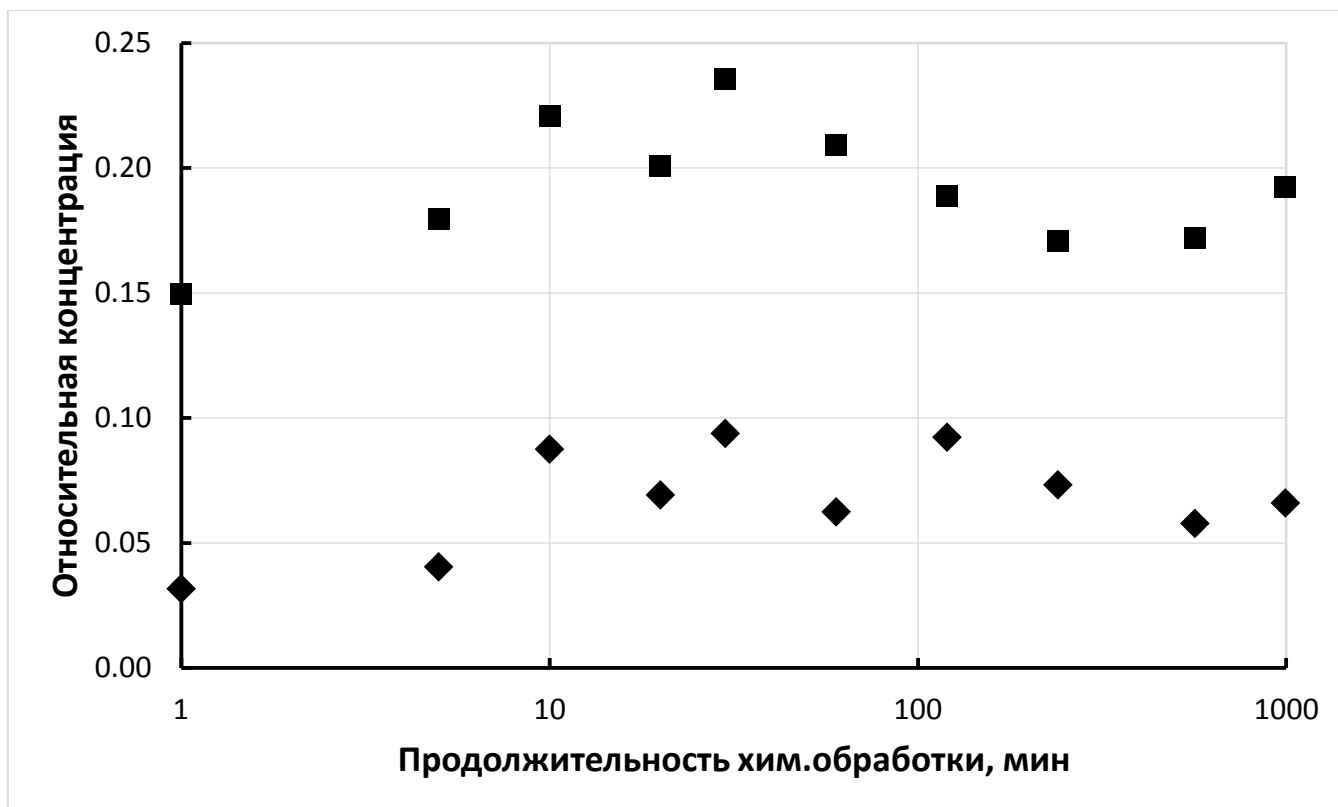


Рис. 15. Зависимость относительной концентрации кислорода, измеренной из спектров фотоэмиссии валентных (◆) и остовных (■) электронов от продолжительности химического воздействия на образец (серия 1)

Изначально в образце нет кислорода, он попадает туда из внешней среды - из смеси для дегидрофторирования (едкое кали KOH, этанол C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, ацетон C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) и из воздуха. Из рисунка видно, что концентрация кислорода больше в тонком приповерхностном слое и меньше в глубоком слое образца. При уменьшении концентрации фтора образуются вакантные места для кислородосодержащих групп, но в случае образования кратных двойных связей, этим группам некуда прикрепиться. Таким образом, в тонком приповерхностном слое кислородосодержащие группы успевают

занять больше вакантных мест до образования кратных связей, чем в глубоком слое образца.

В таблице 2 представлена относительная концентрация фтора и кислорода, измеренная из анализа спектров эмиссии остовных электронов (измерения серии 2).

Таблица 2. Относительная концентрация фтора и кислорода, измеренная из анализа спектров эмиссии остовных электронов (серия 2)

Маркировка спектров	Относительная концентрация фтора F/C	Относительная концентрация кислорода O/C	Экспозиция, мин.
AC52	0,132	0,225	34,83
F160	0,126	—	239,98
F161	0,124	—	273,98
AC68	0,118	0,230	515,68
F172	0,119	—	654,33
F174	0,120	—	730,33
F176	0,118	—	810,33
F178	0,119	—	894,33
AC80	0,124	0,261	954,83
F1b2	0,097	—	2504,83
F1b4	0,095	—	2624,83
ACb7	0,088	0,231	2768,08
ACd3	0,084	0,226	3785,38
ACd7	0,080	0,219	4002,78

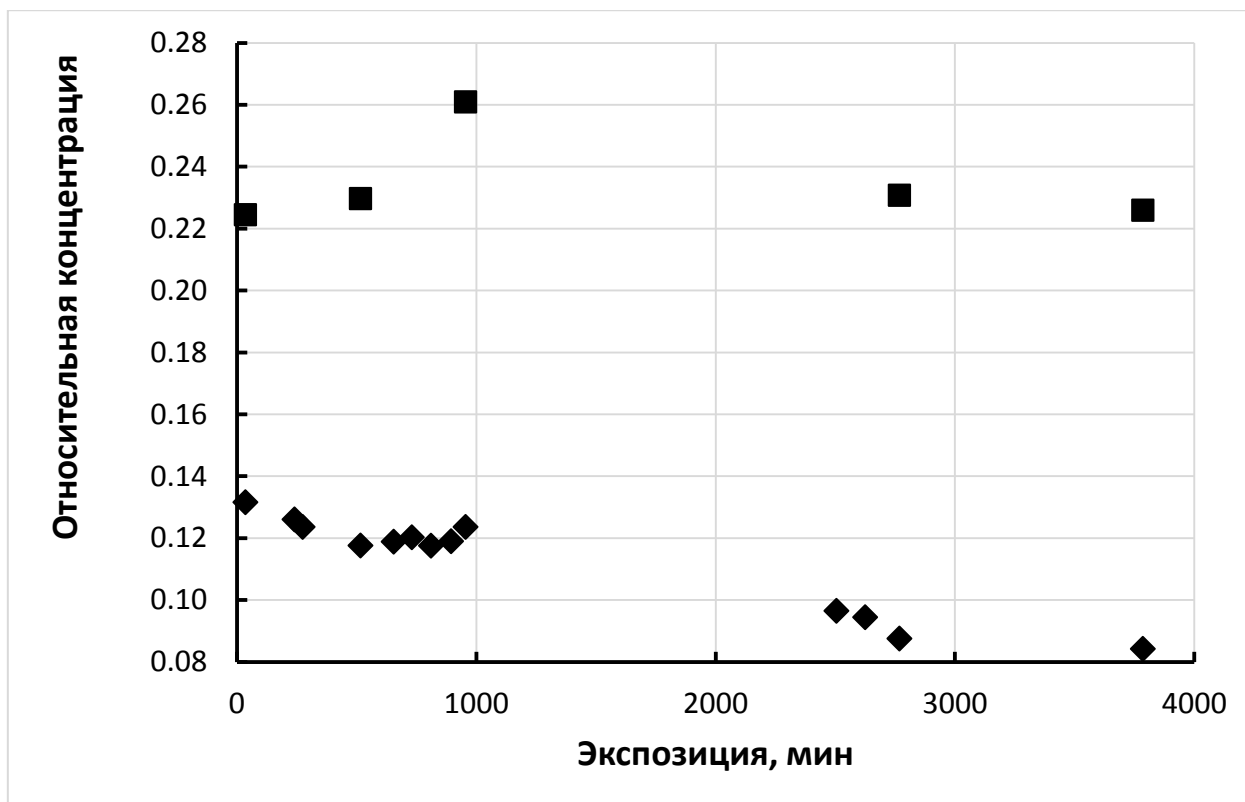


Рис. 16. Зависимость относительной концентрации фтора (■) и кислорода (◆) от продолжительности радиационного воздействия на образец (серия 2)

На рис. 16 представлены зависимости относительной концентрации фтора и кислорода от продолжительности радиационной карбонизации (серия измерений 2). Из рисунка видно, что в целом концентрация фтора уменьшается при увеличении экспозиции, хотя и наблюдается её небольшой подъём вблизи 1000 мин. Подобный эффект в этом промежутке заметен и для содержания кислорода. Это можно объяснить тем, что при измерениях РФЭС рельеф поверхности образца постепенно становился волнистым под воздействием рентгеновского облучения. Возможной причиной деформации поверхности являлось образование кратных связей, более коротких по сравнению с одинарными. В результате в область пятна попадали новые участки образца с более высокой концентрацией фтора и кислорода.

## Заключение

В ходе нашего исследования проведен качественный и количественный анализ химического состава поверхности карбиноидных пленок. Обработана экспериментальная спектральная информация, на основе которой были получены следующие выводы:

1. Концентрация фтора уменьшается при увеличении продолжительности химической обработки. До 100 мин концентрация фтора, определённая из анализа спектров фотоэмиссии с F2s оболочек, больше, чем из спектров остовных фотоэлектронов. После 100 мин химической обработки эти концентрации становятся близки. Это связано с тем, что дегидрофторирующая смесь проникает в образец постепенно. Вследствие этого, при малом времени химической обработки слои плёнки, близкие к её поверхности содержат меньше фтора, чем глубокие слои. Более высокая кинетическая энергия валентных фотоэлектронов фтора приводит к тому, что интенсивность F2s полос определяется средней концентрацией фтора в слое большей толщины. Интенсивность же F1s линий характеризует содержание фтора в более тонком слое вещества. При большем времени обработки раствор проникает в образец на глубину, превышающую длину пробега F2s фотоэлектронов. Таким образом, концентрация фтора в слоях, из которых возможна эмиссия F1s и F2s электронов, постепенно сравнивается.

2. Концентрация кислорода уменьшается по мере увеличения толщины анализируемого приповерхностного слоя. Это также объясняется постепенным проникновением дегидрофторирующей смеси вглубь плёнки, а вслед за ней и гидроксильных и иных кислородсодержащих групп.

3. Концентрация фтора и кислорода во 2 серии измерений немонотонно зависит от продолжительности воздействия мягкого рентгеновского излучения, что связано с усложнением рельефа поверхности. Данный эффект является свидетельством изменения гибридного состояния валентных



оболочек углеродных атомов, приводящего к укорочению углерод-углеродных связей.

## Библиографический список

1. Праздников, Ю.Е. Эмиссионные свойства линейно-цепочечного углерода / Ю.Е. Праздников, А.Д. Божко, М.Б. Гусева, Н.Д. Новиков // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2004. – №5. – С. 37–41.
2. Carbyne and carbynoid structures / Eds. R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 446 pp.
3. Шумилова, Т.Г. Природный монокристаллический альфа-карбин / Т.Г. Шумилова, Ю.В. Данилова, М.В. Горбунов, С.И. Исаенко // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 436, №3. – С. 394–396.
4. Сладков, А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода / А.М. Сладков. – Москва: Наука, 2003. – С. 151.
5. Ravagnan, L. Cluster-beam deposition and in situ characterization of carbyne-rich carbon films / L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89, (285506). – 4 pp.
6. Casari, C.S. Chemical and thermal stability of carbyne-like structures in cluster-assembled carbon films / C.S. Casari A., Li Bassi, L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, G. Bongiorno, C.E. Bottani, P. Milani // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69, (075422). – 7 pp.
7. Luo, W. First principles study of the structure and stability of carbines / W. Luo, W. Windl // Carbon. – 2009. – V. 47. – P. 367–383.
8. Шахова, И.В. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов / И.В. Шахова, Е.А. Беленков // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2265–2272.

9. Шахова, И.В. Моделирование процесса карбонизации CFH-полимеров / И.В. Шахова, Е.А. Беленков // Вестник Челябинского государственного университета. – 2009. – Вып. 5. – № 24 (162). – С. 5–12.
10. Шахова, И.В. Модельное исследование структуры карбиноидных материалов / И.В. Шахова, Е.А. Беленков // Вестник Челябинского государственного университета. – 2010. – Вып. 7. – № 12 (193). – С. 33–40.
11. Живулин, В.Е. Синтез и свойства парамагнитных слоев на поверхности поливинилиденфторида : дис. ...канд. физмат наук : 01.04.07 / Живулин Владимир Евгеньевич [Место защиты: Челяб. гос. ун-т]. - Челябинск, 2016. - 127 с.
12. Кочервинский, В.В. “Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе”, Усп. хим., 65:10 (1996), С. 936–987
13. Ross, G.J. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment1. The degradation mechanism / G.J. Ross, J.F. Watts, M.P. Hill, P. Morrissey // Polymer – 2000. – V. 41. – P. 1685–1696.
14. Haifang, W. Spectral analysis on the surface molecular structure of modified polyvinylidene fluoride membrane / W. Haifang, W. Lianjun, S. Xiuyun, L. Jiansheng, Y. Wendun // Applied Surface Science – 2006. – V. 252. – P. 8494–8498.
15. Песин, Л.А., Андрейчук, В.П., Морилова, В.М. Неоднородность распределения атомов фтора по глубине при радиационной карбонизации поливинилиденфторида / Л. А. Песин, В. П. Андрейчук, В. М. Морилова, И. В. Грибов, Н. А. Москвина, В. Л. Кузнецов, С. Е. Евсюков, О. В. Корякова, А. Д. Мокрушин, Е. В. Егоров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 5. – С. 51–57.
16. Песин, Л.А. Особенности электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида / Л.А. Песин, С.С. Чеботарев, А.М. Кувшинов, И.И. Беспаль, В.Л. Кузнецов, С.Е. Евсюков, А.В.

Вязовцев, Н.С. Кравец, Н.А. Москвина, И.В. Грибов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. – 2009. – № 22 (155). – С. 45–51.

17. Pesin, L.A. In situ observation of the modification of carbon hybridization in poly(vinylidene fluoride) during XPS/XAES measurements / L.A Pesin, I.V Gribov, V.L Kuznetsov, S.E Evsyukov, N.A Moskvin, I.G Margamov // Chemical Physics Letters – 2003. – V. 372 – P. 825–830.

18. Морилова, В.М. Исследование карбонизации поливинилиденфторида методами эмиссионной и абсорбционной спектроскопии : дис. ... канд. физмат наук : 01.04.07 / Морилова Виктория Михайловна; [Место защиты: Челяб. гос. ун-т]. - Челябинск, 2014. - 170 с.: ил. Физика конденсированного состояния 61 14-1/876

19. Беспаль, И.И. Идентификация типа гибридизации атомов углерода в продуктах радиационной карбонизации поливинилиденфторида методом оже-спектроскопии : дис. ... канд. физмат наук : 02.00.04 / Беспаль Ирина Ивановна; [Место защиты: Челяб. гос. пед. ун-т]. - Челябинск, 2012. - 120 с.: ил. Физическая химия 61 12-1/989

20. Вудраф Д. Современные методы исследования поверхности/ Д. Вудраф, Т. Делчар – М.: Мир, 1989.- 564 с.