

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Челябинский государственный педагогический университет"

На правах рукописи

Беспаль Ирина Ивановна

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТИПА ГИБРИДИЗАЦИИ
АТОМОВ УГЛЕРОДА В ПРОДУКТАХ РАДИАЦИОННОЙ
КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА
МЕТОДОМ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физ.-мат. наук,
профессор Песин Л.А.

Челябинск – 2012

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ДФФ – дегидрофторирование

ПВДФ – поливинилиденфторид

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ОС – оже спектроскопия

РОС – рентгеновская оже-спектроскопия

NEXAFS – Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (спектроскопия тонкой структуры припорогового рентгеновского поглощения)

СОПГ – сильно ориентированный (высоко упорядоченный) пиролитический графит

ШПВ – ширина на половине высоты

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Теоретические и экспериментальные результаты исследования продуктов карбонизации полимеров спектроскопическими методами	10
1.1. Типы гибридизации атомов углерода	10
1.2. Карбонизация полимеров	14
1.2.1. Способы карбонизации полимеров	14
1.2.2. Карбонизация ПВДФ	20
1.3. Методы оже-спектроскопии.....	28
1.3.1. Понятие об оже-процессе	28
1.3.2. Оже-спектроскопия.....	31
1.3.3. Методы количественного анализа	35
1.3.4. Применение метода оже-спектроскопии к исследованию углерода и карбонизованного ПВДФ	39
1.4. Выводы по главе, постановка цели и задач исследования	46
Глава 2. Методика проведения эксперимента и обработки спектров	49
2.1. Описание электронного спектрометра.....	49
2.2. Описание образцов исходного и подвернутого карбонизации ПВДФ.....	53
2.3. Методика измерения РФЭ спектров.....	55
2.4. Методика обработки спектров	59
2.4.1. Измерение относительной концентрации фтора в образце.....	59
2.4.2. Методика обработки СКVV- спектров ПВДФ	64
2.4.3. Методика вычисления неконтрастности С KVV-спектров.....	66
2.4.5. Методика измерения параметров дифференцированных С KVV-спектров	70
2.5. Оценка погрешности измерений	71
2.5.1. Оценка погрешности измерения интенсивности	72
2.5.2. Оценка погрешности измерения параметров дифференцированных СКVV-спектров.....	74
2.6. Выводы по главе.....	75
Глава 3. Модификация СКVV-спектров в результате радиационной карбонизации ПВДФ.....	76
3.1. Изменения параметров дифференцированных СКVV спектров в результате карбонизации ПВДФ различными радиационными воздействиями	76
3.2. Изменения параметра неконтрастности СКVV-спектра в результате карбонизации ПВДФ различными радиационными воздействиями	89
3.3. Выводы по главе.....	95
Основные результаты и выводы	96
Список публикаций по теме диссертации	97
Список цитированной литературы	99
ПРИЛОЖЕНИЕ	112

Введение

Углеродные структуры пониженной размерности в последние два десятилетия вызывают огромный интерес у исследователей. В связи с этим одной из приоритетных проблем представляется синтез одномерного углерода – карбина. Теоретические расчеты предсказывают уникальные физико-химические свойства этого вещества, перспективные для применения в различных отраслях науки, техники и медицины. Но оптимальные условия синтеза и способы идентификации карбина в полной мере не определены до сих пор [1].

Актуальность работы. Одним из наиболее перспективных для синтеза карбиноидных структур исходных материалов является поливинилиденфторид (ПВДФ), полимер с цепочечной структурой молекул. Равное количество фтора и водорода в исходном полимере позволяет проводить его глубокую карбонизацию путем дегидрофторирования химическими и радиационными методами. Если при этом оголённые углеродные цепочки не разрушатся и не сошьются между собой, возникнет квазиодномерная карбиноидная структура.

Кроме того, исследования ПВДФ имеют важное самостоятельное значение. Полимер обладает высокой химической стойкостью, повышенной термической стабильностью, пироэлектрическими, пьезоэлектрическими, нелинейными оптическими и целым рядом других свойств, которые нашли широкое применение в промышленности. На сегодняшний день пластик на его основе является самым стойким к большинству агрессивных сред [2].

Широкое применение материалов на основе ПВДФ в различных отраслях техники предъявляет высокие требования к стабильности их физико-химических свойств. Необходима информация о влиянии разнообразных внешних воздействий на структуру и химический состав полимера. С другой стороны, некоторые практические применения ПВДФ требуют значительной адгезионной способности поверхности. В частности

для создания электронных устройств (например, пленочных конденсаторов) на основе ПВДФ необходимо улучшить адгезию между металлами и полимером. Специальная модификация поверхности рентгеновскими лучами, электронами, пучками ионов позволяет решить данную проблему [3].

ПВДФ также характеризуется полезными механическими свойствами: гибкостью, прочностью, износостойкостью, термической стабильностью, а кроме того, химической инертностью и высокой биологической совместимостью, что делает различные его модификации очень удобными в медицинских приложениях [4, 5].

Представленные в диссертационном исследовании результаты получены методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и оже-спектроскопии с рентгеновским возбуждением (РОС). Данные методы дают информацию об электронной структуре валентных и основных состояний на поверхности конденсированного вещества, о химическом составе поверхностного слоя, являются чувствительными к его модификации при различных воздействиях.

Использовались два вида продолжительного радиационного воздействия: немонахроматическое рентгеновское излучение алюминиевого анода и сопутствующие вторичные электроны (I), а также дозированная бомбардировка расфокусированным пучком ионов аргона, как правило, с энергией 600 эВ, со ступенчатым нарастанием дозы (II). Оба вида (далее в тексте, соответственно, воздействия I и II), применялись в различных сериях измерений, как по отдельности, так и в различных сочетаниях и последовательности. Во всех случаях происходит дефторирование и, соответственно, обогащение поверхностного слоя полимера углеродом – карбонизация. Но, учитывая уникальную способность конденсированного углерода к образованию многочисленных структурных модификаций, возникает вопрос: зависит ли от вида воздействия тип внутриатомной

гибридизации валентных электронов атомов углерода в карбонизованном слое образца?

Основная цель данной диссертационной работы заключается в разработке спектроскопических критериев, позволяющих идентифицировать гибридное состояние атомов углерода в продуктах поверхностной радиационной карбонизации ПВДФ.

Поставленная цель определила следующий круг задач:

1. Выявить изменения формы $C\ KVV$ спектров при продолжительных радиационных воздействиях двух описанных выше видов на поверхность полимерной плёнки.

2. Выявить специфические для каждого из видов радиационного воздействия особенности $C\ KVV$ спектров продуктов радиационной карбонизации ПВДФ.

3. Определить критерии для идентификации типа внутриатомной гибридизации углерода с помощью параметризации формы $C\ KVV$ спектров ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации.

На защиту выносятся:

Совокупность спектральных данных, характеризующих различия процессов радиационной карбонизации поверхности ПВДФ при продолжительных воздействиях AlK_α фотонов вместе с вторичными электронами (I) и ионов Ar^+ (II).

Результаты исследования химического состава и электронной структуры продуктов карбонизации ПВДФ методами РФЭС и РОС.

Утверждение, что для радиационной карбонизации, происходящей при комбинированном воздействии I (AlK_α фотонов и вторичных электронов) в условиях сверхвысокого вакуума, характерно формирование на поверхности плёнки углеродных структур, тип внутриатомной гибридизации которых отличен от sp^2 .

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

Обнаружены закономерные изменения формы $C KVV$ спектров ПВДФ при воздействиях I и II, отражающие перестройку электронной структуры и атомного упорядочения в процессе радиационной карбонизации полимера, специфичные для каждого вида воздействия.

Установлено, что в последнем случае эволюция формы спектров происходит за счет появления и усиления спектральных особенностей, характерных для графитоподобных форм углерода.

Выявлен новый параметр формы первых производных $C KVV$ спектров, являющийся критерием гибридного состояния углеродных атомов.

Научная значимость работы заключается в следующем:

установлено, что при облучении ПВДФ AlK_{α} фотонами и сопутствующими вторичными электронами в сверхвысоковакуумных условиях отсутствуют спектроскопические признаки сшивания углеродных цепей, образующихся из полимерного скелета. Это свидетельствует о формировании углеродных структур с доминирующим типом гибридизации валентных электронов, отличным от sp^2 . Процессы сшивания могут быть инициированы ионной бомбардировкой исходного, либо частично карбонизованного ПВДФ.

Практическая значимость:

полученная совокупность экспериментальных данных позволяет осуществить направленную модификацию поверхности ПВДФ, комбинируя виды воздействий I и II. Показана возможность измерения поверхностного содержания остаточного фтора в образце и использованием данных исключительно $C KVV$ спектров.

Апробация работы:

результаты исследований докладывались на XXXVIII международной научной конференции "Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами", Москва, 2008; на V Конференции по Физической

электронике UzPEC-5, Ташкент, Узбекистан, 2009; XXXIX международной научной конференции "Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами", Москва, 2009; ежегодных научных конференциях Челябинского государственного педагогического университета с 2008 г.

Публикации:

по материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 3 тезиса докладов, в том числе 2 статьи в отечественных научных журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Автор лично принимала участие в планировании экспериментов, самостоятельно провела обработку всех использованных в работе спектров электронной эмиссии, придумала и реализовала методику расчета остаточной концентрации фтора в любой момент времени радиационного воздействия. Автор выявила новый параметр формы оже-спектров, чувствительный к виду гибридизации атомов углерода, а также установила возможность определения остаточной концентрации фтора в образце с использованием только оже-спектров.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитированной литературы. Она содержит 120 страниц сквозной нумерации, 39 рисунков, 2 таблицы. Список цитированной литературы включает 119 наименований.

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю Л.А. Песину за помощь в планировании представляемого исследования и обсуждение его результатов. Также автор благодарит фирму ATOFINA Chemicals Inc. (Франция) и ОАО «Пластполимер» (Россия) за предоставленные образцы плёнок ПВДФ; И.В. Грибова, В.Л. Кузнецова и Н.А. Москвину (Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург) за помощь в проведении эксперимента на РФЭ спектрометре и обсуждение результатов; С.С. Чеботарева за консультирование по частным вопросам.

Исследования проводились в рамках программы, выполняемой научно-исследовательским центром ФГБОУ ВПО ЧГПУ «Низкоразмерный углерод» и поддержанной грантами: Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) – № 07–02–96008–р_урал_а, Челябинского государственного педагогического университета № УГ 07/09/А.

Глава 1. Теоретические и экспериментальные результаты исследования продуктов карбонизации полимеров спектроскопическими методами

1.1. Типы гибридизации атомов углерода

Углерод в периодической системе Д.И. Менделеева расположен в четвертой группе, порядковый номер 6. Нейтральный атом содержит шесть электронов, два из которых находятся вблизи ядра и образуют первый электронный слой (основной, К-слой), а следующие четыре образуют второй электронный слой (L-слой). В нейтральном атоме углерода распределение электронов описывается конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^2$, представляющей основное состояние атома. В этом состоянии атом углерода двухвалентен.

В большинстве химических соединений углерод выступает как четырехвалентный элемент. Это состояние получается при переходе одного электрона из состояния $2s$ в состояние $2p$. Полученному возбужденному состоянию атома углерода соответствует конфигурация $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ [6].

Переход атома углерода из нормального состояния в возбужденное $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s 2p^3$ требует затраты энергии, равной 335 – 420 кДж/моль. Хотя эта величина и велика, она значительно меньше, чем энергия, выделяемая при образовании химических связей атомов четырехвалентного углерода в различных соединениях. Энергия, затраченная на возбуждение, перекрывается энергией, выделенной при образовании связей [7].

Считается [6, 8], что во всем огромном числе химических соединений четырехвалентный атом углерода находится в состояниях, близких к одному из трех валентных. Для описания последних предложены три модели атома углерода.

1. Тетрагональная модель атома углерода объясняет равноценность четырех валентностей атома углерода в химических молекулах типа метана.

В молекуле метана CH_4 четыре атома водорода находятся на одинаковых расстояниях от атома углерода. Атом углерода в этом случае расположен в центре тетраэдра, в углах которого находятся атомы водорода. Четыре эквивалентные связи получились при смешении одного s -электрона и трех p -электронов. Это явление получило название sp^3 -гибридизации. В этом случае гибридизации отсутствует четкое подразделение на s - и p -электроны. Смещение электронных облаков приводит к новому гибриднему состоянию атома. Четыре одинаковых гибридных электронных облака вытянуты в направлении углов тетраэдра (рис. 1.1). Гибридные облака располагаются под углом $109^\circ 28'$, этот угол является оптимальным, обеспечивающим максимальное взаимное удаление и минимальную энергию отталкивания асимметричных гибридных облаков своими утолщенными частями, что обеспечивает минимум энергии системы. Тетрагональная модель хорошо объясняет связи атомов углерода в кристалле алмаза, а также в предельных углеводородах.

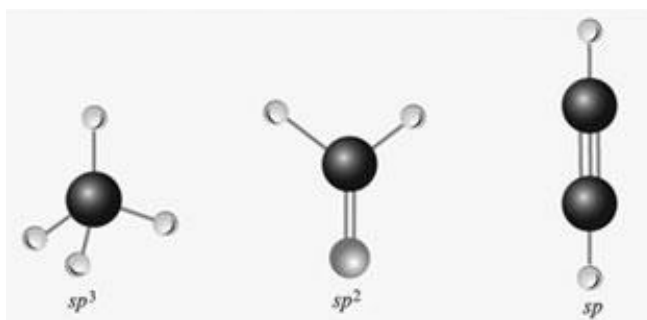


Рис. 1.1. Виды валентных состояний углерода.

2. Тригональная модель атома углерода, которая реализуется в непредельных органических соединениях с двойной связью, в ароматических соединениях и графите. В этих веществах атом углерода характеризуется тремя равноценными валентностями, расположенными в одной плоскости и направленными под углом 120° друг к другу (sp^2 -гибридизация), а также одной обособленной орбиталью, ось которой перпендикулярна плоскости молекулы (рис. 1.1). Обособленные $2p_z$ -

орбитали соседних атомов перекрываются, образуя π -орбитали, и электронный заряд симметрично распределяется по ним. Равноценные валентности (σ -орбитали) образуются комбинацией одной s - и двух p -орбиталей, они расположены симметрично по отношению к осям связей и образуют локализованные углерод-углеродные связи, а также связи углерода с другими атомами. Электроны, занимающие эти орбитали, сосредоточиваются преимущественно вдоль линии, соединяющей два углеродных ядра, и являются локализованными. Электроны π -орбиталей, напротив, не участвуют ни в каких связях и делокализованы по всем углеродным атомам таким образом, что могут свободно перемещаться по молекуле. Их иногда называют подвижными или ненасыщенными электронами, что подчеркивает их происхождение из ненасыщенных связей. Благодаря наличию подвижных π -электронов, электрические воздействия легко передаются из одной части молекулы в другую. Также π -электроны ответственны за передачу химических и физических воздействий по всей длине больших молекул в биологических (органических) системах, например в меланине, гемоглобине и т.п. [9, 10].

Итак, тригональная модель атома углерода позволяет объяснить строение этилена, графита, бензола и других ароматических соединений. В этих веществах каждый атом углерода связан с другими атомами тремя σ -связями и одной π -связью.

3. Дигональная модель объясняет существование молекул с тройной связью, например ацетилена, синильной кислоты и т.п. Тройную углеродную связь составляют одна σ -связь и две π -связи. Это валентное состояние атома углерода возникает при sp -гибридизации: один s -электрон смешивается с одним p -электроном, после чего они дают два гибридных электронных облака, имеющих вид двух несимметричных гантелей. Последние вытянуты вдоль одной из осей координат (рис. 1.1). Эти электроны и участвуют в образовании σ -связей. Угол между двумя σ -

связями в этом случае равен 180° , примером чего может служить линейная молекула ацетилена. Электронные облака оставшихся p -электронов вытянуты вдоль других осей координат. Эти электроны участвуют в образовании двух π -связей.

Описанные валентные состояния атома углерода можно рассматривать как приближенную схему, которая более или менее адекватно отражает поведение атомов углерода в различных соединениях. Присутствие в молекулах других атомов (в том числе и атомов углерода) влияет на электронное состояние атома углерода и усложняет его [6].

Валентное состояние атома углерода определяет характеристики углерод-углеродных связей [6, 8]. Кратные связи образуются при участии π -электронов. Возникновение двойных и тройных CC -связей приводит к их укорачиванию и к увеличению энергии взаимодействия между атомами углерода. Длина углерод-углеродных связей изменяется в зависимости от наличия сопряжения в молекуле: в сопряженных системах двойные связи удлиняются, а простые укорачиваются по сравнению с длинами связей в молекулах, в которых эффект сопряжения отсутствует. С другой стороны, чем больше вклад волновой функции s -электрона в гибридную связь, тем она короче. Этот вклад при sp^3 -гибридизации меньше, чем в случае sp -гибридизации. В табл. 1 приведены длины углерод-углеродных связей в несопряженных молекулах.

В [11] отмечается, что на характер гибридизации валентных электронов атомов влияет нарушение кристаллического (внутрикластерного) упорядочения. Определяющим фактором в этом случае является деформация структуры, которая изменяет длину связей и валентные углы. Вследствие этого изменяется и эффективное координационное число, которое по аналогии с равновесными формами углерода в виде карбина, графита и алмаза можно положить равным среднему числу гибридных электронов в изучаемом объекте, при этом оно

может быть и дробным. Это согласуется с идеей, высказанной в [12], о наличии в природе бесконечного множества углеродных объектов, структурное описание которых возможно с помощью представлений о дробных порядках связей.

Таблица 1.

Длина и энергия углерод-углеродных связей в несопряженных молекулах

Связь	Длина связи, пм	Энергия связи, кДж/моль
C – C		347
Алмаз	154,4	356
Этан	154,3	347
C =C		613
Этилен	133,7	600
Аллен	130,9	589
C ≡ C		837
Ацетилен	120,4	816
Пропин	120,7	837

1.2. Карбонизация полимеров

1.2.1. Способы карбонизации полимеров

Полимерными материалами в широком смысле этого понятия являются соединения, построенные из большого числа атомов или атомных групп, соединенных между собой валентными связями. Это высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся групп (мономерных звеньев) [2]. Полимеры обладают рядом важных для техники свойств. Они имеют малый удельный вес, легко обрабатываются и химически инертны. Большинство полимеров являются изоляторами. В последние годы возрос интерес к электропроводящим полимерам, которые являются новым перспективным материалом для создания функциональных элементов электроники [13].

Поскольку основой большинства полимерных материалов является углерод, начнём с рассмотрения некоторых особенностей химических

связей различных форм углерода. В случае пиролизированных или имплантированных полимеров одним из результатов воздействия становится карбонизация материала, и его свойства определяются формированием углеродных фаз в полимерной матрице [14, 15].

В полимерах, в основном, реализуется два типа связей: σ -связи и π -связи, которые могут образовывать кратную связь между соседними атомами в молекуле. Регулярное чередование простых и кратных связей ведет к образованию сопряженных систем в полимерах.

По строению атомные группировки макромолекул могут быть связаны между собой с образованием длинных цепей – линейные полимеры, ветвящихся цепей – разветвленные полимеры, либо трехмерных сеток, состоящих из отрезков цепного строения – сшитые или пространственные полимеры. Макромолекулы могут содержать несколько типов мономерных звеньев, образуя в этом случае сополимеры [9, 16].

Помимо этого полимеры характеризуются надмолекулярной структурой. Под такими структурами следует понимать совокупность разнообразных по форме, размерам и внутреннему строению обособленных образований, состоящих из многих цепных макромолекул. Существуют различные типы надмолекулярной структуры, включая аморфный (стеклообразный) полимер со случайной упаковкой макромолекул; кристаллический полимер; микрообъемы аморфно-кристаллических полимеров.

Для кристаллических полимеров характерно формирование правильно ограненных кристаллов размером 10-100 мкм, в целом полимеры образуют несовершенные кристаллы, их структура не является однородной. Для полимеров с жесткими цепями характерны волокнистые структуры. Аморфные полимеры построены из цепей, свернутых в глобулы или собранных в пачки. Реальные полимерные твердые тела являются обычно смесью кристаллической и аморфной фазы.

Структурная неоднородность полимерных материалов возникает вследствие отличия термодинамического поведения макромолекул от поведения обычных молекул. Макромолекулярные системы могут одновременно существовать в нескольких кристаллических или надмолекулярных формах. Это явление известно как полиморфизм.

Температура кипения полимеров выше температуры разложения, поэтому полимеры не могут находиться в газообразном состоянии, а только в твердом или жидком состоянии. Одна из разновидностей твердого состояния – аморфное стеклообразное состояние, в котором молекулы теряют способность перемещения. Другая разновидность – высокоэластичное состояние, в котором полимеры способны к значительным обратимым деформациям и находятся в промежуточном (между жидким и стеклообразным) состоянии. При деформации перемещаются только малые участки цепных макромолекул [2, 16].

На основе различных полимеров создаются полимерные композиционные материалы с удельной жесткостью выше, чем у металлов, высокой прочностью при низкой ползучести, низкими коэффициентами линейного теплового расширения и др. Это делает полимерные композиционные материалы незаменимыми в ракетно-космических и авиационных системах, в строительстве, электрорадиотехнике и химической промышленности [17].

Карбонизация полимеров – это увеличение содержания углерода в составе полимера, происходящее при воздействии на него тепла, фото- и радиационного излучений, электрического разряда, агрессивных сред (например, кислот и оснований), ферментов и микроорганизмов. Карбонизация сложный процесс, направление элементарных реакций которого зависит от строения исходного полимера, типа и условий воздействия [2].

Наиболее изучена термическая карбонизация (обугливание), нелетучие продукты которой часто называют коксом. Способность полимеров к карбонизации может быть повышена их соответствующей предварительной обработкой (радиационное облучение, окисление или галогенирование). Свойства полимеров в процессе карбонизации и высокотемпературной обработки непрерывно изменяются. Растут термостойкость и истинная плотность, значительно меняются физико-механические, электрические, магнитные и тепловые свойства. Характер этих изменений зависит от природы исходного вещества, условий процесса и определяется особенностями образующейся структуры [18]. Содержание углерода в продуктах глубокой карбонизации полимеров приближается к 100%, однако по структуре и свойствам такие продукты значительно отличаются друг от друга [2].

Термически карбонизованные вещества, в отличие от аллотропных форм, состоят из атомов углерода разной валентной модификации. Структура этих веществ в большинстве случаев может быть представлена в виде конденсированных ароматических гексагональных углеродных слоев, связанных между собой боковыми цепочками. При увеличении температуры растут размеры гексагональных слоев, и происходит упаковка этих слоев параллельно друг к другу с образованием «пакетов» различной толщины. Однако порядок укладки этих слоев нарушен. Размеры гексагональных слоев растут до некоторого предела за счет углерода боковых цепочек, поэтому характер роста определяется природой углеродных связей в цепочках [19].

Структурные преобразования полимеров при термообработке сопровождаются появлением и изменением пористости материала. Дополнительная активация карбонизованных полимеров парами воды или углекислого газа при повышенной температуре позволяет получить адсорбенты с развитой удельной поверхностью. Карбонизованные

полимеры с размером микропор 0,4–1 нм могут быть применены в качестве молекулярных сит [2, 18]. При карбонизации ориентированных полимерных пленок и волокон установлено соответствие между исходной ориентацией макромолекул и преимущественной ориентацией углеродных базисных слоев параллельно поверхности пленки или оси волокна.

Благодаря комплексу ценных свойств (высокая термическая и химическая стойкость, хорошее сопротивление тепловому удару и радиации, каталитические и полупроводниковые свойства и т.д.), карбонизованные и графитированные полимеры применяют в наиболее прогрессивных областях современной техники [2, 16]. В работе [20] показана возможность использования углеродных структур, образующихся при карбонизации полимеров и их композиций на пористых керамических носителях, для изготовления высокотемпературных селективных газоразделительных мембран.

Отдельно стоит отметить химические способы карбонизации полимеров, в процессе которых специально подобранными химическими реагентами полимерную цепь освобождают от атомов всех элементов, кроме углерода.

Для галогенсодержащих полимеров используется метод дегидрогалогенирования. В [21, 22] были предложены дегидрогалогенирующие системы, представляющие собой смесь насыщенного раствора КОН в этаноле с тетрагидрофураном в соотношении 2:3, а также смесь насыщенного раствора КОН в этаноле с ацетоном в соотношении 1:9.

Термическое и фотодегидрогалогенирование приводит к образованию сшитых продуктов с короткими фрагментами сопряженных кратных связей. Дегидрогалогенирование под действием химических агентов позволяет получать значительно более длинные участки сопряжения, особенно при пониженных температурах) [23].

В работе [24] предложена двухэтапная модель дегидрогалогенирования полимеров. На первом этапе одна молекула галогенида водорода (HX) элиминирует из каждого повторяющегося участка структуры, что приводит к образованию галогензамещенной полиеновой структуры (рис. 1.2). Потом данный процесс повторяется еще раз. Каждое преобразование полимера приносит дополнительные химические дефекты в полимерную цепь, делая полное элиминирование довольно трудным и ухудшая структуру конечных продуктов. В результате полного дегидрогалогенирования на второй стадии могут возникать углеродные цепочки как полиинового (на рис. 1.2 – слева), так и кумуленового (на том же рис. – справа) типов в зависимости от хода элиминирования. Длинные полииновые структуры являются более стабильными по сравнению с поликумуленовыми [25].

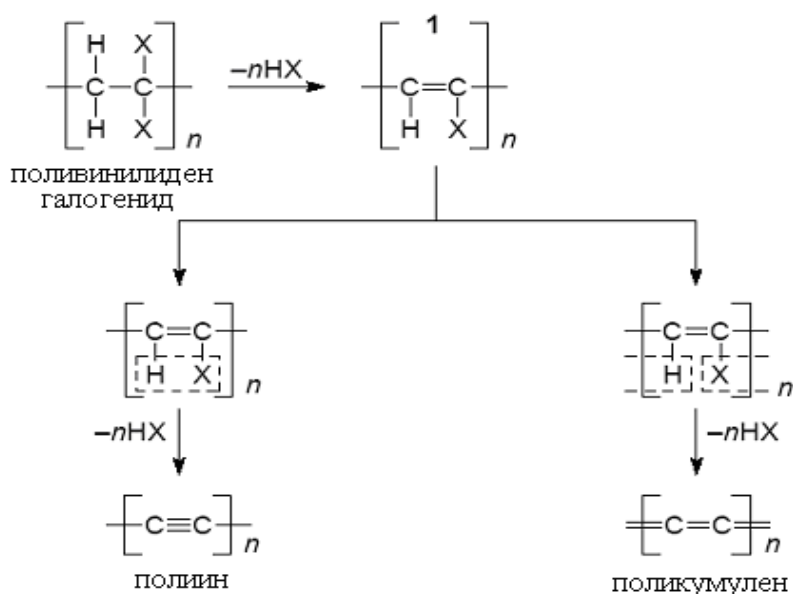


Рис 1.2. Образование карбиноидных структур из галогенсодержащих полимеров (X = F, Cl, Br) [24].

Другим и, возможно, более перспективным методом получения карбиноидов является рентгеновское облучение и воздействие ионов различных атомов.

В работе [26] методом РФЭС изучалась деградация поверхности полиэтилена высокой плотности после фторирования поверхности. РФЭС

регистрировали при использовании немонахроматического источника $Mg K_{\alpha}$ при постоянной энергии пропускания 10 эВ и вакууме не хуже 10^{-7} Па. Поверхность исходного образца обладала малой проводимостью, вследствие этого при регистрации спектров происходила его зарядка. Обычные методы ослабления данного явления, покрытие образца тонким слоем золота [27] или применение потоковой пушки [28], приводят к возникновению ошибки в десятые доли эВ в первом случае, или увеличению степени деградации поверхности во втором. Эффект дезарядки поверхности образца при облучении рентгеновскими лучами проявляется в уменьшении энергии связи $F1s$ - и $C1s$ -пиков при увеличении времени экспозиции и свидетельствует об увеличении проводящих свойств при деградации поверхности образца.

1.2.2. Карбонизация ПВДФ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – структурная формула $(-CH_2-CF_2-)_n$ – это полимер белого цвета с цепочечной структурой молекул. Температура плавления 171–180°C, температура кристаллизации 141–151°C, температура стеклования –40 °C. Он нерастворим в обычных растворителях, только в специальных (диметилацетат, диметилформамид и др.) [2, 29].

ПВДФ известен ценными пироэлектрическими, пьезоэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами [30]. Кроме этого, ПВДФ – сегнетоэлектрический полимер, диполи которого могут быть «выстроены» внешним электрическим полем. После поляризации материал становится сильным сегнетоэлектриком и в нём значительно усиливаются пьезоэлектрические эффекты [31]. Кроме того, по сравнению с керамическими пьезоэлектриками, ПВДФ обладает целым рядом преимуществ, таких как: слабое акустическое сопротивление, отсутствие хрупкости, высокая гибкость и относительная дешевизна производства крупных изделий. В [32] приведены технология изготовления и поляризации датчика динамического давления на основе ПВДФ.

Полимер ПВДФ относится к классу кристаллизующихся полимеров, где есть, как минимум, две фазы – упорядоченная и аморфная. Реальные образцы, как правило, содержат множество фаз и произвольно ориентированных относительно друг друга кристаллов. Даже в пределах одной цепи возможны соединения типа «голова к голове», «хвост к хвосту» и др. В результате этого точно определить кристаллическую структуру ПВДФ, и, следовательно, координаты атомов, очень сложно. Доля кристаллической фазы в данном полимере обычно составляет 0,5 и ниже. ПВДФ может кристаллизоваться по крайней мере в четырех полиморфных модификациях (α , α_p , β и γ), которые различаются как типом решетки, так и конформацией цепи [33, 34].

Широкое применение приобретают в различных областях техники сополимеры на основе ПВДФ, в частности, с трифторэтиленом [35, 36]. В [37] приведены результаты исследований диэлектрической дисперсии для нанокристаллов (толщиной 10–20 нм и диаметром 100–200 нм) сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом состава 70/30. Обнаружено, что фазовый переход в сегнетоэлектрических нанокристаллах имеет место при 100 °С. Кроме того, авторы наблюдали широкий температурный гистерезис, что указывает на фазовый переход первого рода.

Различные сополимеры ПВДФ находят применение в технологиях изготовления мембран. В частности, на основе ПВДФ с внедрением сополимера стирола и малеимида ПВДФ получают протонные мембраны высокой проводимости [38], гибридные органо-неорганические катионообменные мембраны [39], ионные сетчатые мембраны [40]. Последние перспективны для изготовления биомедицинских устройств, роботов, сенсоров и активаторов.

ПВДФ используется в качестве исходного материала для синтеза линейной формы углерода – карбина. В настоящее время чистые кристаллы карбина, как правило, не удается синтезировать, поскольку одномерные

образования малоустойчивы. Продукты синтеза (карбиноиды) содержат в различных количествах неуглеродные включения, вакансии, искривления цепи и межцепочечные сшивки. Перспективность ПВДФ для синтеза карбиноидных структур определяется его строением. В нём имеется равное количество атомов фтора и водорода, что открывает возможность более глубокой карбонизации в результате дегидрофторирования [23, 41, 42].

В работе [43] обсуждаются изменения, возникающие в полукристаллических образцах ПВДФ под действием ионов Кг (~ 10 МэВ/а.е.м., 10^9 ион/см²) и мягких рентгеновских лучей (1486,6 эВ). Для возбуждения фотоэффекта использовалось монохроматизированное излучение алюминиевого анода. Энергия пропускания была постоянна и равна 20 эВ, разрешение 0,5 эВ. Модификация полимера хорошо видна при анализе *C1s*- спектра (рис. 1.3), который представляет собой два хорошо различимых пика, соответствующих CH_2 - и CF_2 - группам (286,13 эВ и 290,6 эВ). Для исходного образца оба пика имеют практически одинаковую интенсивность. Облучение рентгеновскими лучами и электронами (энергия 10 кэВ, ток 10 мА) в течение 6 часов приводит к уменьшению интенсивности пика, соответствующего CF_2 -группам.

При увеличении времени облучения и силы тока происходит более значительное уменьшение интенсивности CF_2 -пика. Появляется отчетливый пик при 284,5 эВ, который связан с возникновением $\text{C}=\text{C}$ групп. После облучения ионами Кг *C1s*-спектр имеет похожую форму. Появление новых пиков при 284,6 и 285,1 эВ было приписано соответственно образующимся двойным углерод-углеродным связям ($\text{C}=\text{C}$) и углерод-водородным связям при третичном атоме углерода (>C-H)

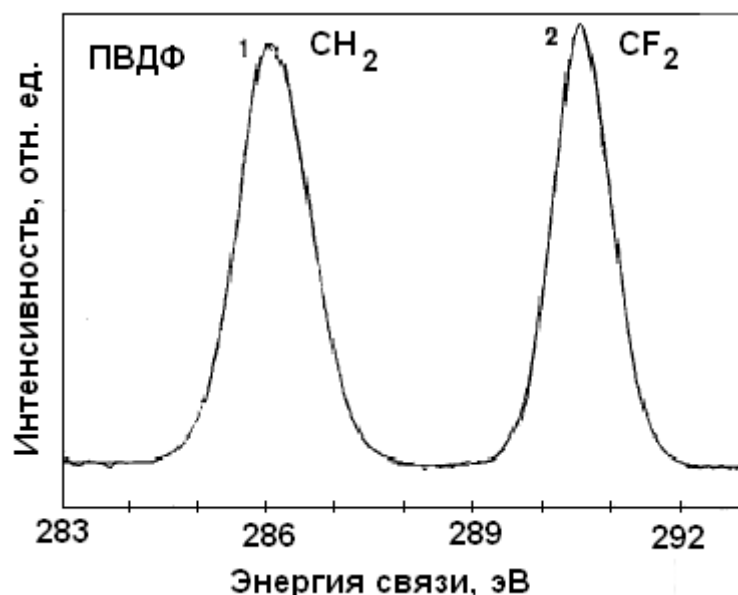
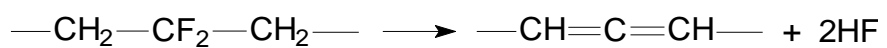
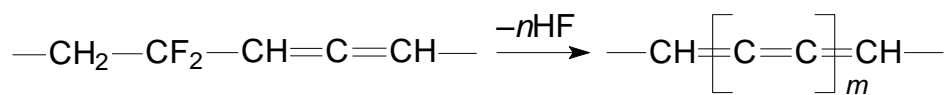


Рис. 1.3. Рентгеновский фотоэлектронный спектр $C1s$ - линии исходного ПВДФ [43].

Положение и интенсивность этих пиков зависит от дозы облучения. Для объяснения результатов исследования методом РФЭС при малых дозах авторы предложили схему реакции, включающую одновременное отщепление двух молекул HF от трех соседних атомов углерода с образованием алленовых фрагментов на первой стадии. Модель основана на отсутствии или пренебрежимо малом количестве связей, которые должны давать пик при 287- 288 эВ:



При больших дозах облучения, согласно этой модели, происходит дальнейшее отщепление молекул HF с образованием более длинных кумуленовых, то есть карбиноидных структур:



Авторы [44] методом РФЭС изучали влияние рентгеновских лучей на поверхность ПВДФ при использовании немонахроматического источника $\text{Mg } K_\alpha$ (1253,7 эВ). Они исследовали зависимость формы, интенсивности и энергии связи $C1s$ -, $F1s$ -линий от времени. Энергия пропускания составляла

20 эВ, разрешение 1 эВ. Образец подвергался облучению в течение 800 мин. $C1s$ -спектр исходного ПВДФ имеет дублетную структуру и согласуется с данными [28, 43, 45]. Под действием рентгеновского излучения происходит дефторирование образца: наблюдается уменьшение интенсивности $F1s$ -пика, а в $C1s$ - спектре - пика, соответствующего CF_2 -группам. Делается предположение, что начальные реакции заключаются в разрыве связей $C-H$, $C-F$ или с меньшей вероятностью $C-C$, что приводит к образованию радикала или промежуточного звена в виде иона. Это приводит к отщеплению молекулы фтористого водорода и образованию в главной цепи двойных связей ($\sim CF_2 - CH = CF - CH_2 \sim$). Свободные атомы водорода отщепляют другие атомы водорода, способствуя формированию радикала в цепи. В процессе образования сшивок промежуточный радикал может вступать в связь с соседним радикалом, например, как на схеме (рис.1.4).

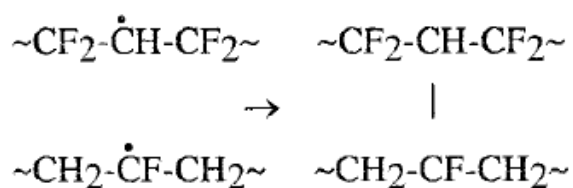


Рис.1.4. Образование сшивки промежуточным радикалом

На возможность данного процесса, по мнению авторов, указывает появление пика в области энергий связи 288,3 эВ и последующее увеличение его интенсивности в спектрах $C1s$ -линий при увеличении времени рентгеновского облучения.

В работе [46] исследована деградация пленки ПВДФ под действием рентгеновского излучения в широком интервале энергий фотонов (0,5 – 2,0 кэВ). Масс-спектр, зарегистрированный при неработающем рентгеновском источнике, обнаруживает наличие молекул H_2O , CO , N_2 и CO_2 . В масс-спектрах, полученных при включенном рентгеновском источнике, кроме перечисленных молекул, были зафиксированы H_2 , HF , F_2 в соотношении соответственно 20:10:2, при этом отсутствовала эмиссия

групп, содержащих углеродные атомы (С, СН, СН₂, СF, СF₂), что согласуется с результатами масс-спектропии в работе [43]. Это свидетельствует о том, что не происходит разрыва связей в главной цепочке полимера.

Авторы [47] изучали продукты химического дегидрофторирования пленок ПВДФ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В качестве дегидрогалогенирующих сред использовались смесь насыщенного (20 %) раствора едкого кали в этаноле с ацетоном в объемном соотношении 1:9, а также смесь насыщенного (20 %) раствора едкого кали в этаноле с органическим растворителем (ацетон в объемном соотношении 1:9 и тетрагидрофуран в соотношении 2:3), который служит активатором реакции химического дегидрофторирования. Неполнота протекания реакции дегидрофторирования приводит к наличию атомов неуглеродной природы в продуктах синтеза; кроме того, при синтезе возникают обрывы и сшивки цепочек, иные дефекты.

В работе [48] проведён эксперимент по радиационному дегидрофторированию ПВДФ и предложен упрощенный способ измерения концентрации фтора на поверхности ПВДФ и продуктов его частичной карбонизации. Получено хорошее согласие с результатами стандартного метода измерения с учётом данных элементной чувствительности [49]. Авторами отмечено, что вероятность отщепления одного атома фтора от группы СF₂ более чем на порядок превышает таковую для группы СF.

В [50] описан эксперимент, в котором образец, изготовленный из частично кристаллической пленки ПВДФ марки Купар (тип 720, толщина 50 мкм) подвергался длительному воздействию рентгеновского $AlK_{\alpha 1,2}$ излучения (порядка 7000 мин) в процессе съемки рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС). Затем карбонизованная пленка ПВДФ подвергалась дозированной бомбардировке ионами Ag^+ с энергией ~ 1 кэВ (при токе $\sim 0,5$ мкА). Четыре последовательные дозы облучения составляли:

0,2; 1,1; 3,9; $9,6 \cdot 10^{16}$ ион/см². Отмечено, что при глубокой радиационной карбонизации на поверхности образца образуется карбиноидный (цепочечный) углерод, причем число межцепочечных сшивок незначительно. В результате такого воздействия форма РФЭС карбонизованного образца существенно отличается от спектров графита и ПВДФ. Ионная бомбардировка карбонизованного образца разрушает одномерную структуру за счет образования межцепочечных сшивок. Высказано предположение, что атомы углерода переходят в sp^2 -гибридное состояние, в результате чего спектры приобретают особенности, характерные для графита. Это предположение нуждается в дополнительной проверке, так как форма спектров искажалась вследствие неоднородной электростатической зарядки поверхности образца.

В работе [51] изучались изменения интенсивности, энергетического положения и формы рентгеновских фотоэлектронных спектров остовных электронов фтора и углерода при продолжительных (~800–1000 мин) измерениях спектров ПВДФ.

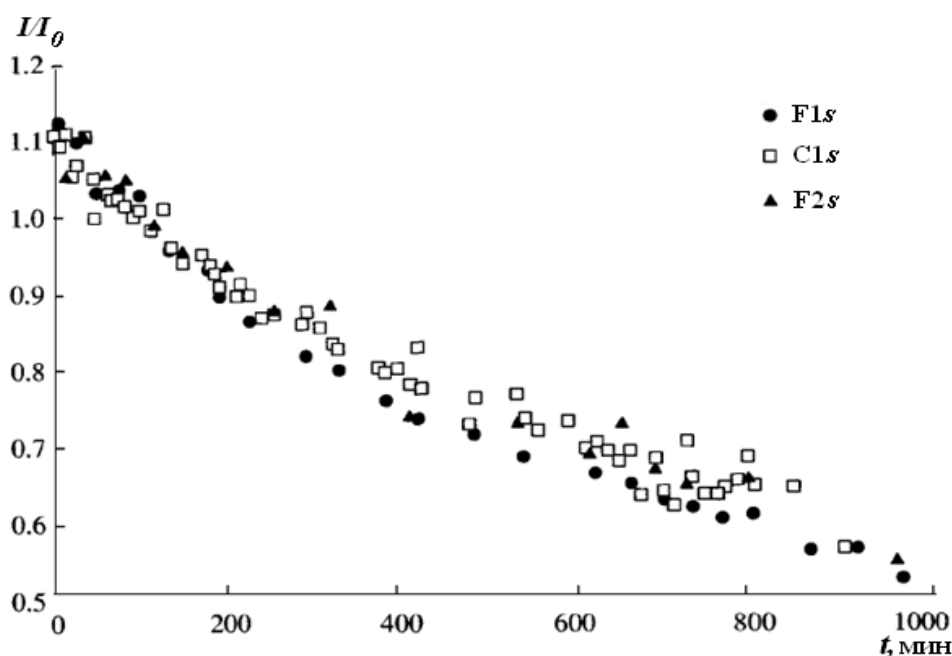


Рис. 1.5. Относительная убыль фтора (I/I_0 – отношение концентрации фтора в ПВДФ к ее значению при $t=100$ мин) в зависимости от времени экспозиции [51]. На вставке показаны маркеры фотоэлектронных линий, использованных для получения соответствующих данных.

Отмечается, что смещение пиков в сторону меньших энергий связи свидетельствует об увеличении проводимости исследуемой пленки под воздействием фотонов и вторичных электронов. Отмечено монотонное увеличение широкого сателлита энергетических потерь по сравнению с интенсивностью собственно $F1s$ -линии. Выявлена динамика изменения содержания фтора в трех приповерхностных слоях различной толщины (около 1,1, 1,0 и 0,8 нм в соответствии с кинетическими энергиями $F2s$ -, $C1s$ - и $F1s$ -фотоэлектронов, рис. 1.5).

В [42] проведена глубокая карбонизация поверхности ПВДФ длительным комбинированным воздействием мягкого рентгеновского излучения ($AlK_{\alpha 1,2}$, 1486,6 эВ) и электронов различных энергий, что привело к окрашиванию и скручиванию пленки при карбонизации. Последний эффект может быть объяснен укорачиванием длины цепочек при трансформации полимерной пленки ПВДФ в цепочку из атомов углерода в состоянии sp -гибридизации, т.е. формированием карбиноподобных структур в поверхностном слое, подвергнутом облучению.

В работе [52] проводилось исследование модификации электронной структуры ПВДФ по мере карбонизации, и оценивалась возможность идентификации карбинов по данным NEXAFS и ФЭС на основе квантово-химических расчетов с применением компьютерного анализа. В работе приведены расчеты полной плотности состояний исходного и частично карбонизованного ПВДФ с содержанием фтора 100, 70, 50, 20, 10%, а также полиина (0%).

Кинетика дефторирования ПВДФ при воздействии рентгеновского излучения и вторичных электронов изучалась в [53-55]. Показано, что результатом карбонизации частично кристаллической пленки ПВДФ длительным воздействием на поверхность мягким рентгеновским излучением и потоком вторичных электронов является формирование цепочечного углерода на поверхности полимера, в результате чего форма

РФЭС углерода в карбонизованном образце отличается от таковой для графита и исходного ПВДФ. Анализ формы спектра остовных электронов углерода с помощью разложения на спектральные компоненты выявил наличие частично (СН, СF) и полностью ($=C=$, $-C\equiv$) карбонизованных звеньев полимерной цепи, что указывает на двухстадийный характер процесса. Как отмечают авторы, проведенные исследования пока не дают возможности детально описать механизмы процессов, происходящих в ПВДФ в процессе карбонизации.

1.3. Методы оже-спектроскопии

Основой оже-спектроскопии является измерение энергии и интенсивностей токов, а также анализ формы спектров электронов, эмитированных веществом в результате оже-эффекта [56]. Энергия оже-электронов определяется как природой эмитирующих атомов, так и их взаимодействием с соседними. Это позволяет определить элементный состав приповерхностных слоев твердых тел, получить информацию о межатомных взаимодействиях. Толщина приповерхностного слоя, анализируемого методами оже-спектроскопии, составляет несколько моноатомных слоев. Поэтому оже-спектроскопия – эффективный метод анализа поверхности [56, 57].

При различных внешних воздействиях оже-спектры трансформируются, что даёт информацию об электронных процессах в исследуемых образцах, стимулированных этими воздействиями. Такая информация необходима для разработки методов направленного изменения свойств нанообъектов [58].

1.3.1. Понятие об оже-процессе

Под оже-процессом понимается эмиссия электрона из атома, происходящая в результате безызлучательного перехода при заполнении

вакансии на внутренней электронной оболочке. Такой безрадиационный переход впервые обнаружил в 1925 г. французский ученый Пьер Оже.

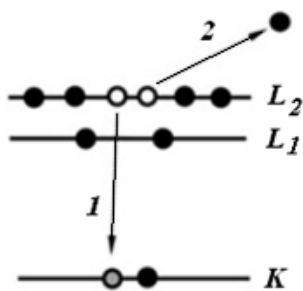


Рис. 1.6. Механизм заполнения вакансии на основном уровне путем испускания оже-электрона.

На рис. 1.6 показан фрагмент электронной структуры атома, в состав которого входят три электронных уровня, частично или полностью занятые электронами (на рис. 1.6 они обозначены как K , L_1 , L_2). Если атом «обстреливается» электронами, фотонами или ионами, энергия которых выше потенциала ионизации уровня K , то существует вероятность ионизации этого уровня. Такое состояние энергетически невыгодно для атома, поэтому через некоторое время вакансия заполняется за счет перехода электрона с вышележащего уровня L_2 (переход обозначен стрелкой 1). При этом выделяется энергия, равная разности энергий связи электрона на уровнях K и L_2 . В дальнейшем процесс может идти двумя путями: либо будет испущен рентгеновский фотон, либо эта энергия безызлучательным способом будет передана другому электрону, находящемуся, например, на том же уровне L_2 , в результате чего произойдет ионизация уровня L_2 (стрелка 2 на рис. 1.6). Реализация второй возможности и есть собственно оже-процесс, а эмитируемый электрон называют оже-электроном [45, 59]. Оба процесса не могут происходить с участием одной и той же основной дырки, так как конкурируют между собой. Однако, как показано на рис. 1.7, при ионизации K оболочки вероятность релаксации в результате оже-эмиссии значительно превышает вероятность рентгеновской флюоресценции для уровней с энергией ниже примерно 2 кэВ [45, 56].

Особый случай оже-эффекта представляет собой процесс, при котором вакансия заполняется электроном того же электронного слоя, т.е. электроном с тем же главным квантовым числом (подуровень должен быть другой). Такие переходы носят название переходов Костера-Кронига [56, 60].

Вероятность оже-процесса уменьшается с увеличением атомного номера Z элемента. Из рис. 1.7 видно, что превышение выхода флуоресценции над выходом оже-электронов начинается с $Z \sim 34$ [61].

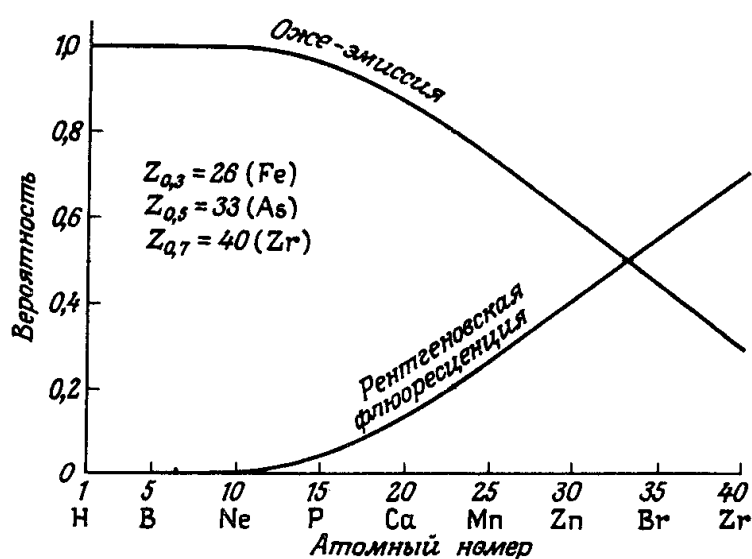


Рис. 1.7. Относительные вероятности релаксации после образования дырки на K -оболочке путем эмиссии оже-электрона и путем испускания рентгеновских фотонов с характеристической энергией [45].

Значения кинетической энергии E_k вылетающих оже-электронов не зависят от энергии частиц внешнего излучения. Они специфичны для атомов определенного химического элемента и равны в первом приближении разности энергий возбужденных состояний атома:

$$E_k = E_1 - E_2 - E_3, \quad (1)$$

где E_1 – энергия ионизованного атома с вакансией на внутренней оболочке, E_2 – энергия атома после заполнения вакансии одним из электронов атома, E_3 – пороговая энергия вылета оже-электрона из однократно ионизованного атома. Поскольку не существует двух различных

элементов с одинаковым набором атомных энергий связи, анализ оже-энергий позволяет идентифицировать элементы [45].

Уравнение (1) не дает возможности точного расчета как энергии оже-перехода, так и энергии после релаксации, которая получается как результат добавочного экранирования ядра. Для вычисления энергии вышедшего электрона необходима более сложная по составу формула, чем с использованием описанной модели. Но есть удовлетворительное эмпирическое приближение [57], которое включает энергии атомных уровней эмитирующего атома и уровней следующего элемента в периодической таблице. Следуя этому эмпирическому приближению, энергию перехода KL_1L_{23} оже-электрона в атоме с атомным номером Z можно записать:

$$E_{KL_{23}L_{23}}(Z) = E_K(Z) - \frac{1}{2} [E_{L_1}(Z) + E_{L_1}(Z+1)] - \frac{1}{2} [E_{L_{2,3}}(Z) + E_{L_{2,3}}(Z+1)]. \quad (2)$$

Для $KL_{23}L_{23}$ -перехода второе или третье слагаемые в приведенном выше уравнении идентичны и выражение можно упростить, и для кинетической энергии оже-электрона (E_{KLL}) получается выражение [57]:

$$E_{KL_{23}L_{23}}(Z) = E_K(Z) - [E_{L_{2,3}}(Z) + E_{L_{2,3}}(Z+1)]. \quad (3)$$

В случае конденсированного вещества помимо переходов между внутренними уровнями энергии наблюдаются и переходы с участием электронов валентной зоны, причем ширина зоны и плотность состояний в ней влияют на форму оже-линий [56].

1.3.2. Оже-спектроскопия

В зависимости от способа создания первичной вакансии различают электронную (ЭОС), рентгеновскую (РОС) и ионную (ИОС) оже-спектроскопию. Расположение оже-пика в энергетическом спектре несет информацию о химической природе атомов, её амплитуда – об их

концентрации. Взаимодействия атома с его окружением проявляются в форме оже-пиков и их энергетических сдвигах [62].

Поскольку оже-спектроскопия – двухэлектронная спектроскопия, полученные с ее помощью результаты значительно труднее интерпретировать, чем данные по одноэлектронной фотоэлектронной спектроскопии. Однако возможность исследования изменений в локальных плотностях состояний для атомов, вступающих на поверхности в химическую связь, компенсирует этот недостаток. В совокупности с другими методами исследования поверхности метод оже-спектроскопии весьма эффективен и широко используется [63].

В области энергий, в которой находятся оже-электроны, существует большое количество неупруго рассеянных электронов, которые образуют сплошной спектр, являющийся фоном. Поэтому возникает обычная труднорешаемая задача выделения полезного сигнала на уровне большого фона. Проблема была решена в 1968 г., когда Л.А. Харрис предложил метод дифференцирования кривых энергетического распределения $N(E)$, что позволило не только более чётко выделять линии в оже-спектрах (повысив чувствительность метода), но и более детально анализировать их структуру.

На рис. 1.8, а изображен участок гипотетического энергетического спектра (N – число электронов, E – их энергия) вторичных электронов, в который попадают и оже-электроны с энергией E_1 . Оже-электроны образуют однополярный пик очень малой интенсивности, который накладывается на большой фоновый ток неупругорассеянных электронов, слабо зависящий от энергии. В результате дифференцирования спектра $N(E)$, т.е., его превращения в dN/dE , фон практически исчезает, а на месте слабого оже-сигнала колоколообразной формы появляется интенсивный двухполярный пик с амплитудой A (рис. 1.8, б).

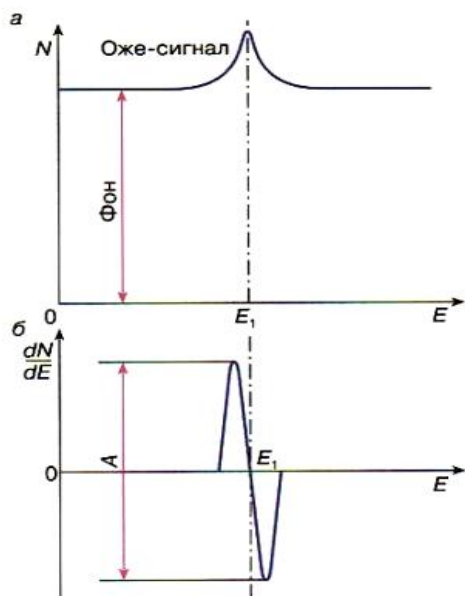


Рис 1.8. Участок энергетического спектра вторичных электронов: *а* – до дифференцирования, $N(E)$, *б* – после дифференцирования, $\frac{dN(E)}{dE}$ [59].

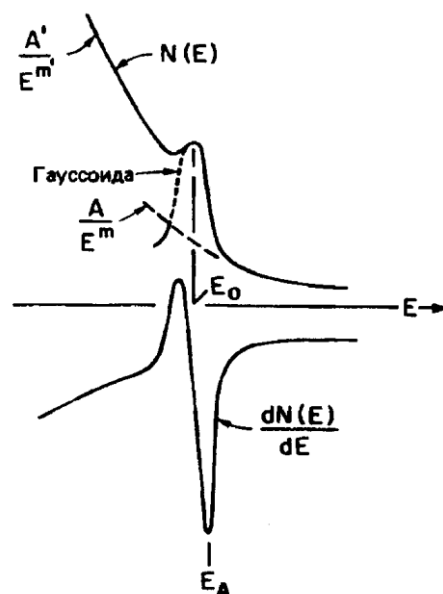


Рис. 1.9. Дифференциальный анализ гипотетического спектра [64].

На рис. 1.9 представлен гипотетический спектр $N(E)$, содержащий медленно меняющийся фон A/E^m , гауссов пик и низкоэнергетическую ступеньку $A'/E^{m'}$. В нижней части рисунка приведена производная спектра по энергии.

Ряд авторов [45, 64, 65] отмечают, что в оже-спектрах можно наблюдать тонкую структуру, обусловленную химическими эффектами, возникающими вследствие неэквивалентности атомов одного и того же элемента в твердом теле. Эта неэквивалентность может обуславливаться несколькими причинами: различием формального состояния окисления, различием в молекулярном окружении, различием местоположения в решетке и т.д. Результатом является химический сдвиг, представляющий собой измеряемую разность пиков внутренних уровней в РФЭС. Тем не менее, в оже-спектрах химические сдвиги интерпретировать труднее, чем в одноэлектронных фотоэлектрических процессах [64].

Регистрация оже-спектров производится с помощью оже-спектрометров (рис. 1.10). Исследуемый образец помещают в вакуумную (до 10^{-11} мм рт. ст.) камеру и облучают пучками первичных частиц, источниками которых служат электронная пушка, рентгеновская трубка или ионная пушка. Они должны обеспечивать потоки частиц, интенсивность которых достаточна для эмиссии оже-электронов в количестве, надёжно регистрируемом измерительной аппаратурой. Электронные и ионные пучки легко фокусируются, их можно развернуть в растр по поверхности образца (сканирующие оже-спектрометры), что позволяет изучать распределение на поверхности образца атомов различных химических элементов с высоким пространственным разрешением (~ 30 нм) [62].

Основной узел оже-спектрометра — энергоанализатор оже-электронов. Наиболее часто используются электростатические анализаторы. Однако наша работа выполнена на спектрометре, оснащённом магнитным энергоанализатором, обеспечивающим хорошую светосилу и приемлемое энергетическое разрешение (см. п. 2.1). На точность измерений энергий влияют внешние магнитные поля (в том числе и магнитное поле Земли). Для защиты от них используются магнитные экраны [60].

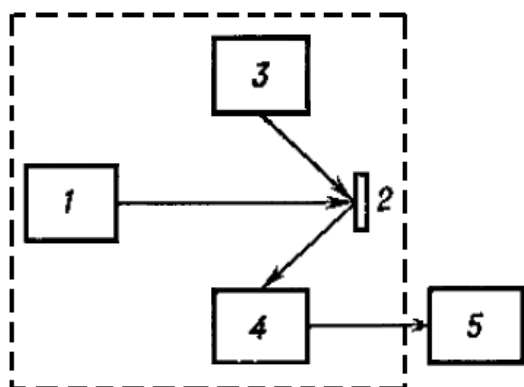


Рис. 1.10. Блок-схема оже-спектрометра: 1 — источник первичных частиц (электронов, фотонов, ионов); 2 — исследуемый образец; 3 — ионная пушка для послойного распыления образца; 4 — энергетический анализатор электронов; 5 — система регистрации и обработки данных. Штриховой линией обведена вакуумируемая часть прибора [56].

1.3.3. Методы количественного анализа

Оже-процесс удобно рассматривать как четыре последовательных события: прохождение первичного пучка частиц через образец; ионизация внутренних оболочек; собственно оже-переход (образование оже-электронов); выход оже-электронов из образца [62].

Первым и необходимым этапом любого оже-процесса является ионизация внутреннего уровня. В качестве характеристики эффективности ионизации используют величину сечения ионизации σ_a .

В случае оже-спектроскопии с электронным возбуждением, она зависит от энергии уровня и энергии первичного электрона. Обычно используются энергии первичных электронов 0,5 – 3 кэВ. Так как величины потерь энергии на каждое неупругое столкновение сравнительно малы, то практически первичные электроны проходят область толщиной, равной глубине выхода, без потерь интенсивности и энергии. Пройдя дальше в объем, часть электронов может рассеяться в направлении к поверхности с энергией, достаточной для ионизации глубоких уровней вещества, т.е. достаточной для возбуждения оже-процесса. Расчеты показывают [66], что обратно рассеянные электроны имеют большую вероятность ионизации, чем первичные. Это, возможно, связано с большей длиной пробега этих электронов в приповерхностном слое [67].

В случае возбуждения оже-спектров рентгеновскими фотонами вероятность ионизации основной вакансии определяется сечением фотоионизации соответствующего внутреннего уровня [49].

Энергия оже-электрона равна разности энергий дырки, образованной в атомном остове, и конечного, двукратно ионизированного состояния. Если энергии начальных состояний (с одной дыркой в атомном остове) хорошо изучены и определены, то энергии конечных состояний изучены недостаточно. Расхождение между значением энергии оже-электронов,

определенным из (1) и экспериментально наблюдаемым, объясняется квантово-механическими обменными эффектами.

Один из наиболее существенных факторов для количественного анализа – глубина выхода H . Величина H определяется свойствами материала мишени, в том числе, энергией оже-электронов. Сложность в определении этой величины связана с тем, что глубина H (толщина анализируемого слоя), как правило, меньше толщины приповерхностного слоя, в котором возбуждаются оже-электроны. Глубина выхода естественным образом влияет на количество вышедших оже-электронов. Образовавшийся оже-электрон при движении к поверхности может испытать неупругое столкновение и потерять часть своей энергии. Такие электроны выпадают из рассмотрения. В первом приближении можно считать, что интенсивность потока электронов I , эмитированных с глубины H , в направлении нормали к поверхности определяется соотношением

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{H}{\lambda}\right), \quad (4)$$

где I_0 – есть интенсивность с бесконечной глубины материала однородного состава, λ – длина свободного пробега, практически равная глубине выхода. Для электронов, эмитированных на угол θ к нормали к поверхности, это соотношение имеет вид [57]:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{H}{\lambda \cos\Theta}\right). \quad (5)$$

Величины λ для различных веществ приведены в [66]. Минимальное значение λ имеет вблизи 75 эВ. В пределах энергий, используемых в электронной спектроскопии, а именно от 100 до 2000 эВ параметр $\lambda \sim \sqrt{E}$. Уравнение, выражающее такую зависимость, предложенное Сихом и Денчем [68] приведено ниже:

$$\lambda = \frac{538a_A}{E^2} + 0,41a_A(a_A E)^{0,5}, \quad (6)$$

где E – энергия электрона в эВ, a_A^3 – объем атома в нм³ и λ в нм.

Глубины выхода оже-электронов можно экспериментально изучать при нанесении на поверхность исследуемого вещества какого-либо материала. Этот метод основан на экспоненциальном уменьшении амплитуды пиков при увеличении толщины покрытия [62].

Работа по превращению метода оже-спектроскопии в точный количественный метод исследования состава поверхности еще не закончена. Для получения количественных данных необходимо установление связи между током оже-электронов и его концентрацией данного элемента в приповерхностной области. При этом часто считается, что число испущенных оже-электронов линейно зависит от числа атомов в приповерхностном слое. Однако влияние различных физических и аппаратурных параметров затрудняет установление простой зависимости оже-тока от концентрации [62]. В частности, минимально регистрируемая концентрация вещества определяется шумами, связанными с фоновым током неупруго рассеянных и вторичных электронов.

Если в оже-процессе участвуют электроны наружной энергетической полосы, то их распределение несет информацию о локальной плотности состояний в валентной зоне этой области поверхности. Это распределение интенсивности является сверткой произведения плотности переходов двух электронов валентной зоны, участвующих в оже-процессе, умноженной на вероятность перехода. Для получения более детальной информации необходимо учитывать аппаратурные искажения [62].

Часто интенсивность переходов полагают пропорциональной плотности состояний. В рамках этого предположения проводится сравнение вычисленной плотности состояний с наблюдаемым оже-спектром. При этом считается, что аппаратурное искажение добавляет в свертку некоторый множитель. Рассмотрим процедуру вычисления свертки более подробно. Оже-переходы с участием валентных электронов показаны на рис. 1.11.

В оже-процессе участвуют первоначально ионизированный уровень с энергией E_i и два валентных уровня. Кинетическая энергия испущенного электрона относительно уровня вакуума определяется выражением:

$$E = |E_i| - 2|\xi + \Phi|, \quad (7)$$

где Φ – работа выхода. Переменная энергия ξ равна нулю на уровне Ферми и увеличивается до ξ_B на дне валентной зоны. Энергии электронов до перехода на уровень с энергией E_i равны $(\xi - \Delta)$, ξ , $(\xi + \Delta)$, а энергии уровней, с которых вырывается электрон, равны $(\xi + \Delta)$, ξ , $(\xi - \Delta)$, где Δ – положительная величина.

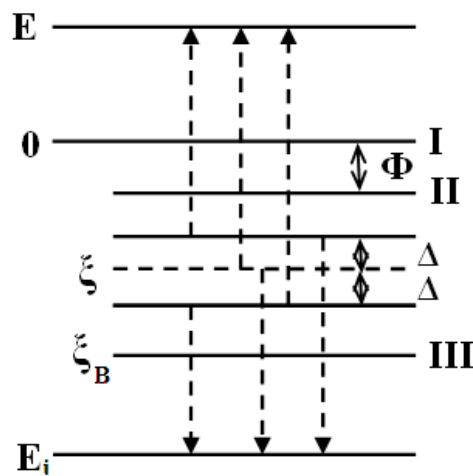


Рис. 1.11 Энергетическая диаграмма электронных уровней для случая оже-переходов с участием наружных электронов: I – уровень вакуума, II – уровень Ферми, III – дно валентной зоны [62].

Так как уровни расположены симметрично относительно ξ , пределы изменения Δ равны

$$0 \leq \Delta \leq \xi, \text{ когда } 0 \leq \xi \leq \xi_{B/2},$$

и (8)

$$0 \leq \Delta \leq \xi_B - \xi, \text{ когда } \xi_{B/2} \leq \xi \leq \xi_B.$$

Коэффициент 2, входящий в (7), приводит к тому, что ширина оже-спектра равна удвоенной величине ξ_B . Вероятность оже-процесса пропорциональна произведению плотностей переходов $u(\xi - \Delta)$ и $u(\xi + \Delta)$ с уровнем энергии $\xi - \Delta$ и $\xi + \Delta$, т.е. вероятность вылета электрона энергии E дается следующей сверткой произведения (самосверткой):

$$f(\xi) = \int_0^{\xi} u(\xi + \Delta)u(\xi - \Delta)du, \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{B/2} \quad (9)$$

$$f(\xi) = \int_0^{\xi_B - \xi} u(\xi + \Delta)u(\xi - \Delta)du, \quad \xi_{B/2} \leq \xi \leq \xi_B,$$

где ξ связана с E уравнением (7).

Выражение (9) будет существенно лучше соответствовать экспериментальным данным, если учесть то обстоятельство, что симметрия наружных электронов может значительно изменяться вдоль полосы [62]. Однако в большинстве случаев вероятность эмиссии в сравнительно узкой части валентной зоны постоянна при достаточно больших $|E_i|$. В рамках этого приближения из выражения (9) делаются попытки определить плотность состояний в валентной полосе с учетом аппаратных искажений, обычно известных из эксперимента.

1.3.4. Применение метода оже-спектроскопии к исследованию углерода и карбонизованного ПВДФ

В начале XXI века наблюдается небывалый технологический скачок в микроэлектронике, материаловедении и биомеханике. При этом особое место занимают именно углеродные структуры благодаря их уникальным свойствам и широкой распространенности углерода. Как следствие, огромное количество работ посвящено исследованию физико-химических свойств и практическому применению как традиционных, так и новых углеродных материалов, таких как графит, алмаз [69, 70], карбин [71], углерод-углерод композиционные материалы [72, 73], фуллерены [74, 75], наноразмерные углеродные трубки [76–82], графен [83–87], наноконусы и другие наноструктуры [88, 89].

Кратко опишем наблюдаемые особенности формы типичного оже-спектра углерода на примере $SKVV$ спектра ПВДФ, облучаемого фотонами AlK_{α} ($h\nu=1486,6$ эВ), представленного на рис. 1.12. Со стороны меньших

значений энергии связи вплоть до энергий около 1200 эВ присутствует монотонное возрастание фона вторичных электронов – это предпороговая область оже-пика.

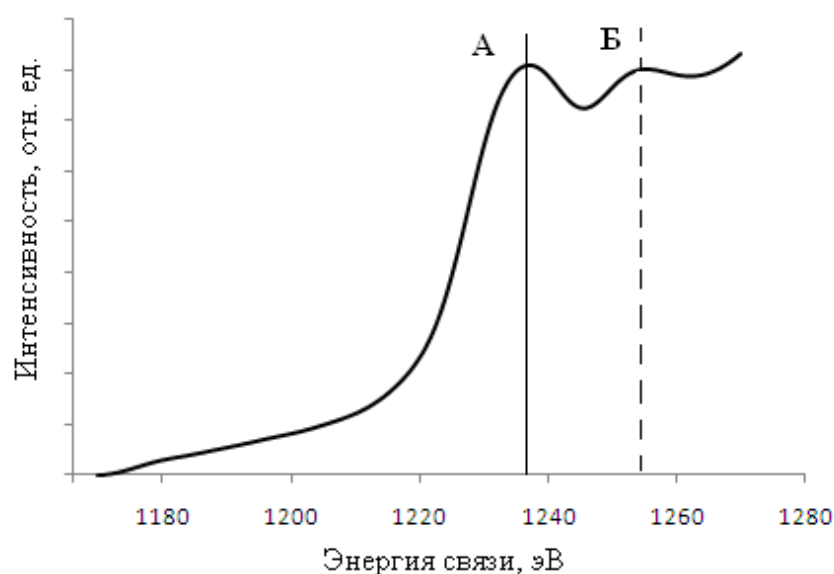


Рис.1.12. Основные особенности СКVV-спектра.

Далее с увеличением энергии связи резко возрастает интенсивность спектра (пик А), что объясняется вкладом электронов углерода, покинувших атомы вследствие релаксации возбуждённого основного состояния через оже-переход. На рис. 1.12 заметен сателлитный пик Б. Природа этого сателлита в настоящее время до конца не выяснена, поскольку существующие гипотезы не могут объяснить всех его особенностей [92–97]. Приведённый СКVV спектр является типичным и хорошо согласуется со спектрами различных углеродных материалов [90, 91].

Форма СКVV спектра в различных химических ситуациях [60] неодинакова. Из рис. 1.13 видно, что и общий вид оже-спектра, и его тонкая структура заметно изменяются при переходе от графита к различным карбидам, а также после ионной бомбардировки твердого углерода.

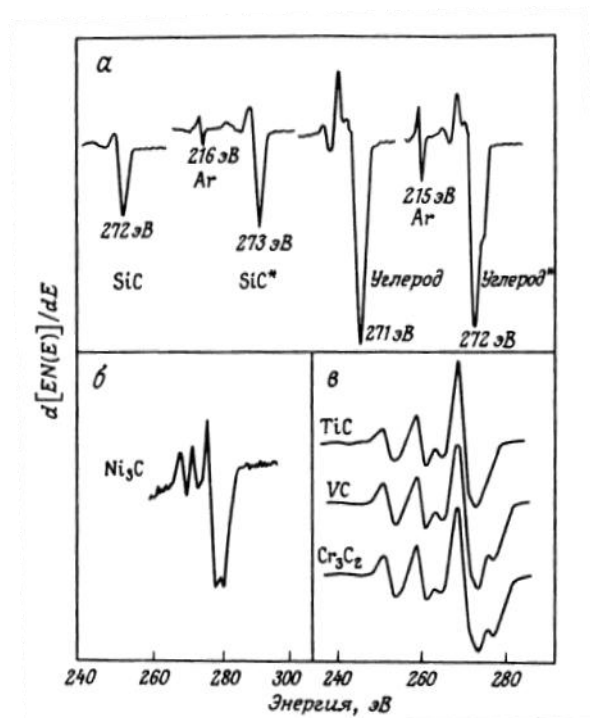


Рис. 1.13. SKLL-спектр в различных химических ситуациях. Значок * на спектрограмме в верхней части рисунка указывает, что спектр записан после ионной бомбардировки [60].

В работе [65] авторы приводят спектры оже-электронов веществ в газовой фазе, содержащие линии, соответствующие KVV переходам в атоме углерода в состояниях с одинарной, двойной и тройной связью (рис. 1.14). Спектры имеют четко выраженные различия, которые демонстрируют влияние типа химической связи. Отмечается, что $SKVV$ спектр отражает влияние окружения. Приведены примеры, иллюстрирующие это влияние (рис 1.15, где спектр оже-электронов представлен в дифференцированном виде). Если при этом существует широкий «хвост» энергетических потерь в интегральном спектре, в дифференциальном спектре положительный пик будет относительно мал.

Переходы с участием валентных уровней выявляют эффекты, обусловленные не только внутренней релаксацией, экранированием и химическим сдвигом, но также и изменением самих валентных уровней, что отражается на положении и ширине пиков [60].

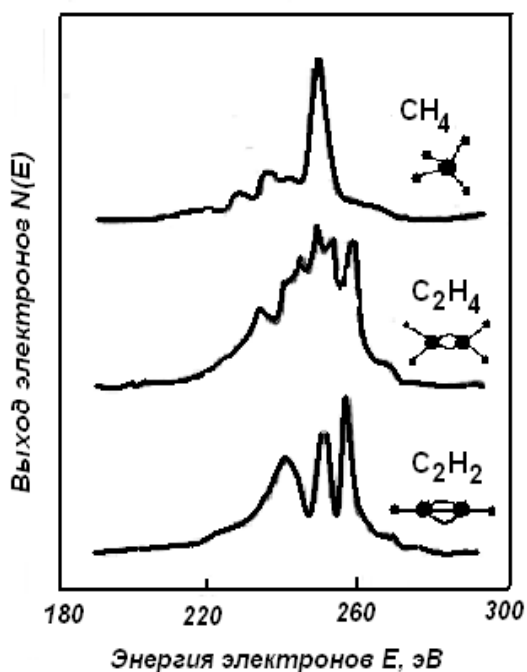


Рис. 1.14. С KVV оже-электронные спектры, возбужденные электронами в молекулах CH_4 , C_2H_4 и C_2H_2 в газовой фазе, отвечающие одиночной, двойной и тройной связям С—С соответственно [65].

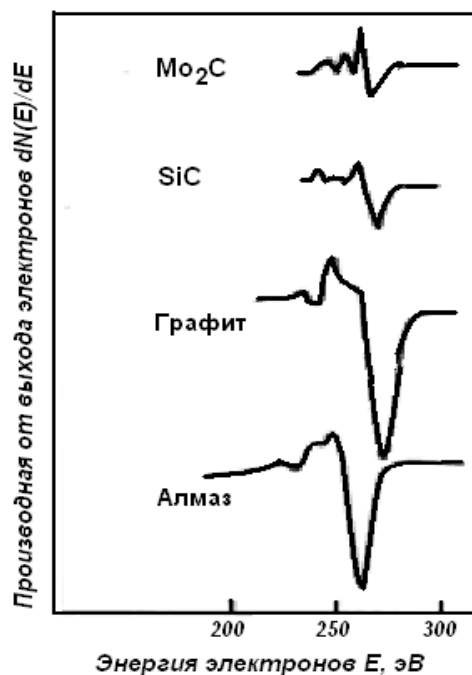


Рис. 1.15. Производные С KVV оже-электронных спектров от двух карбидов (Mo_2C и SiC), графита и алмаза [65].

Первая производная С KVV спектра более информативна при изучении различных типов связей углерода, чем интегральный спектр [98]. Для возбуждения оже-эмиссии наиболее желательно использование рентгеновского излучения, так как при электронном возбуждении поверхность повреждается сильнее. Структура сателлита Б и энергетическая разность между двумя главными особенностями первой производной очень чувствительны к изменениям поверхностной химии и структуры. Типы углерода с sp^2 - и с sp^3 -гибридизацией имеют существенно отличающиеся энергетические разности, соответственно, около 20 и 14 эВ.

В работе [99] описана методика использования первой производной С KLL спектра, возбужденного рентгеновским излучением для идентификации состояния углерода. Исследовались алмаз, графит, карбид кремния и алмазоподобные углеродные пленки. Демонстрируется, что первая производная от СКЛЛ-спектров может рассматриваться «отпечаток пальца» атомного упорядочения углерода.

В [100] также отмечается, что C KVV -спектры имеют характерные особенности для sp^2 - или sp^3 -гибридизованных состояний. Это обусловлено зависимостью формы оже-спектра от энергетического положения занятых состояний в валентной зоне и от делокализации дырок в результате оже-релаксации. Авторы указывают, что в настоящее время оже-спектроскопия атомов углерода изучена недостаточно, и поэтому для идентификации химического состояния атомов в каждом конкретном случае требуется проводить и идентификацию спектральных особенностей.

В [101] проведено исследование электронной структуры аморфного углерода методом оже-спектроскопии. Сравнение полученных результатов для трех аморфных пленок с теоретическими данными о зонной структуре алмаза, графита и карбина показало возможность идентификации ближнего порядка в аморфных материалах по форме C KVV -спектров. Первая из аморфных пленок получена катодным распылением графита в условиях послойного облучения растущей пленки ионами аргона с энергией 150 эВ, вторая - аморфизацией графитовых слоев ионным облучением ($E = 1500$ эВ, суммарная доза $5 \cdot 10^{16}$ ион/см²), третья – низкотемпературной карбонизацией поливинилиденхлорида. Экспериментально подтвержден эффект полиаморфизма: обнаружено наличие трех различных аморфных модификаций углерода, обусловленных различными условиями препарирования углеродных пленок.

Эволюция первых производных C KVV спектров образца в зависимости от продолжительности экспозиции рентгеновской карбонизации на шкале кинетических энергий электронов показана на рис. 1.16 (для сравнения приведён оже-спектр СОПГ) [102]. Перед дифференцированием спектры суммировались до получения удовлетворительной статистики с учётом непрерывной и быстрой их модификации. Тем не менее, как видно из рисунка, статистика оставляет желать лучшего. Горизонтальные пунктирные линии обозначают линию

нуля для каждой кривой. Спектры выравнивались по положению главного положительного максимума (на рис. обозначено вертикальной штрихпунктирной линией), как это предложено (хотя и без должного обоснования) в работах [103–105]. Все спектры на рис. 1.16 нормированы на интенсивность первой производной S KVV графита (параметр h). Отрицательный минимум кривых (на рис. 1.16 отмечен жирными короткими вертикальными штрихами) сдвигается в сторону больших кинетических энергий.

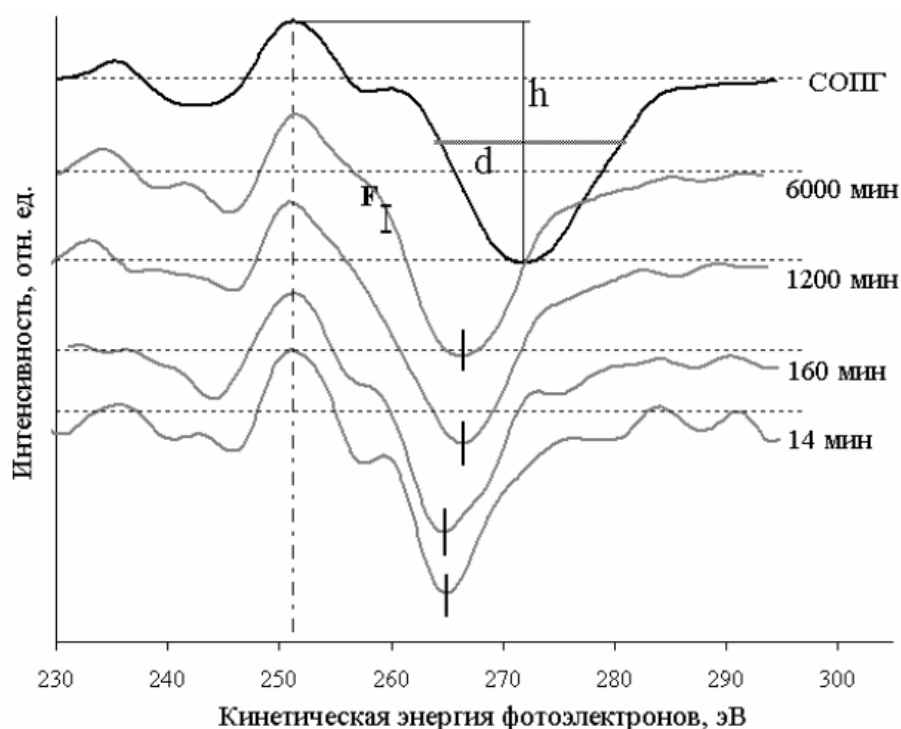


Рис. 1.16. Эволюция формы S KVV спектров карбонизирующегося ПВДФ

В работе [11] отмечается, что регистрация спектров оже-электронов в широком интервале энергий связи (1180–1280 эВ) позволяет надежно выделить фоновые составляющие (рис. 1.17): линейно нарастающий вклад истинно вторичных электронов (штриховая прямая 1) и вклад неупруго рассеянных электронов (штриховая кривая 2). Предполагалось, что остальная часть ОЭС (I_1) сформирована оже-электронами, не потерявшими энергии при выходе из образца, т.е. эмитированными преимущественно из первого поверхностного атомного слоя. Из этих же соображений

нормировка РФЭС валентных электронов и «упругой» составляющей ОЭС проведена на «упругую» часть $C1s$ -пика (I_2). Спектр $C1s$ -электронов является естественным эталоном для нормировки интенсивности, так как основные состояния любой формы углерода, в которых находятся два электрона со сферической симметрией облаков вероятности, можно считать физически эквивалентными. Незначительные вариации энергии связи вследствие химических сдвигов вряд ли могут быть достаточны для сколько-нибудь заметного изменения сечения фотоионизации.

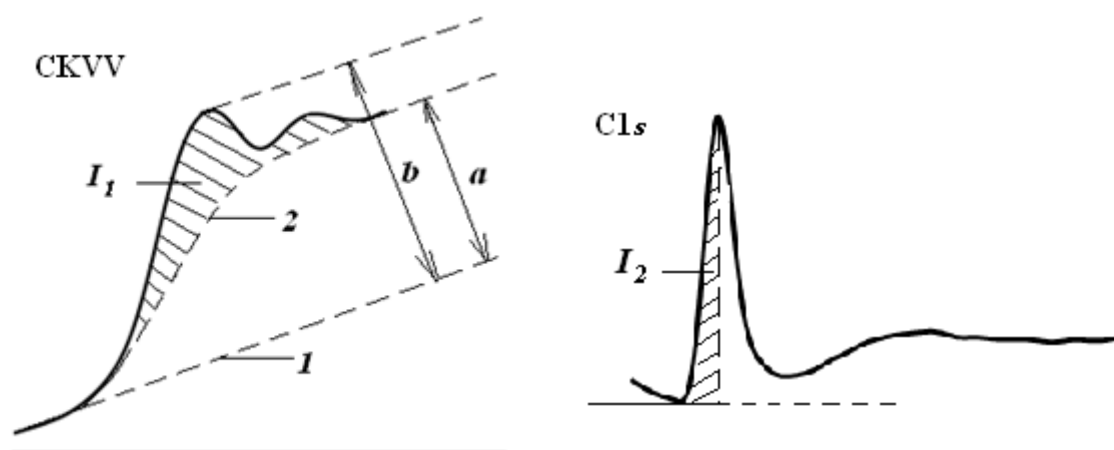


Рис. 1.17. Схема измерения нормированной интегральной интенсивности ОЭС (S): 1 – фон вторичных электронов; 2 – фон неупруго рассеянных оже-электронов; I_1 – площадь «упругой» части ОЭС; I_2 – площадь «упругой» части $C1s$ -линии; $S = I_1/2I_2$ [11].

Авторы [11] также предлагают возможные механизмы воздействия дефектов на степень гибридизации валентных электронов. Взаимодействие с гетероатомами вследствие ковалентного обмена приводит к деформации ковалентных углов и, следовательно, изгибу карбиноподобной цепочки и гофрировке графтоподобного слоя в месте прикрепления гетероатома. Аналогичное влияние оказывают и атомы внецепочечного и внеслоевого углерода. Нарушающаяся при этом взаимная ортогональность π - и σ -состояний вызывает «подмешивание» π -электронной плотности в гибридное состояние. Наоборот, обрыв атомных плоскостей или цепочек, как и

дислокации, могут уменьшить эффективное координационное число и соответственно степень гибридизации валентных состояний.

В работе [106] представлены результаты измерений отношения интегральных интенсивностей оже-спектров и $C1s$ -линий природного и искусственного алмазов, образцов квазимонокристаллического и поликристаллического графитов и двух образцов аморфного карбина, синтезированных дегидрохлорированием поливинилденхлорида и политрихлорбутадиена-1,1,2. На основании экспериментальных данных сделано предположение о том, что в ряду алмаз–графит–карбин происходит уменьшение интенсивности оже-спектров, что соответствует уменьшению степени гибридности валентных электронов в перечисленном ряду веществ. Следует, тем не менее, учитывать, что данный эффект может быть просто следствием неодинакового изменения плотности вещества в приповерхностных слоях, из которых происходит эмиссия $C1s$ и $C KVV$ электронов.

В [55] анализируются изменения интенсивности $C KVV$ -спектров в процессе дегидрофторирования ПВДФ. Наблюдаемое уменьшение её отношения к интегральной интенсивности $C1s$ -линии в процессе дегидрофторирования ПВДФ более чем на 25% объясняется авторами влиянием изменяющегося состояния и окружения атомов углерода. Кроме этого, сделан вывод о преимущественном влиянии рентгеновского излучения над воздействием вторичных электронов на особенности процесса карбонизации в той области поверхностного слоя, из которой происходит эмиссия электронов, соответствующих $C KVV$ спектру.

1.4. Выводы по главе, постановка цели и задач исследования

Литературный обзор показывает, что многие работы посвящены изучению модификации поверхности ПВДФ при разной по продолжительности экспозиции рентгеновским и синхротронным излучением, потоком ионов или электронов. Исследования электронной

структуры, проводимые методами РФЭС, затрагивали в основном анализ модификации формы и интенсивности $C1s$ -, $F1s$ - и $F2s$ -спектров. В большей степени уделено внимание количественному анализу интенсивности $C KVV$ -спектров, при этом перспективы параметризации их формы реализуются не в полном объеме. В частности, определён лишь один такой параметр – энергетический интервал между двумя главными особенностями первых производных. Тем не менее, даже без параметризации, то есть без численного описания соотношения особенностей, формирующих форму $C KVV$ -спектров, спектры различных углеродных объектов имеют разительные визуальные отличия. Поэтому следует обоснованно ожидать, что форма оже-спектров углерода и её параметры будут чувствительны к структурной модификации тонких приповерхностных слоев ПВДФ, в наибольшей степени подверженных радиационным воздействиям различной природы.

Для определения относительной остаточной концентрации фтора в процессе деградации ПВДФ используются интенсивности $C1s$ -, $F1s$ - и $F2s$ -спектров. Никто из исследователей не рассматривал возможность определения концентрации остаточного фтора в образце при использовании лишь одного $C KVV$ -спектра. Необходимость таких измерений определяется тем, что наиболее значительные изменения в ПВДФ происходят в самом начале процесса его карбонизации. Как правило, любое измерение в РФЭС начинается с регистрации обзорного спектра, необходимого для определения элементного состава поверхности исследуемого образца. Такое обзорное сканирование не так важно, если состав, как в нашем случае, известен заранее. Вместо него регистрируют самые интенсивные линии, необходимые для количественного анализа. Поэтому наиболее чувствительные к изменениям поверхности оже-спектры регистрируются после накопления спектров, необходимых для измерений начального

содержания фтора стандартным способом, то есть тогда, когда наиболее сильные структурные изменения уже произошли.

Основная цель данной диссертационной работы заключается в разработке спектроскопических критериев, позволяющих идентифицировать гибридное состояние атомов углерода в продуктах поверхностной радиационной карбонизации ПВДФ.

Поставленная цель определила следующий круг задач:

- выявить изменения формы $C\ KVV$ спектров: 1) при совместном воздействии рентгеновского излучения и сопутствующих вторичных электронов на поверхность полимерной плёнки; 2) при дозированной бомбардировке ионами аргона;
- выявить специфические для каждого из этих видов радиационного воздействия особенности $C\ KVV$ спектров продуктов радиационной карбонизации ПВДФ;
- определить критерии для идентификации типа внутриатомной гибридизации углерода с помощью параметризации формы $C\ KVV$ спектров ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации;
- показать возможность определения относительной концентрации остаточного фтора в образце на основании анализа исключительно лишь оже-спектров углерода без привлечения данных об интенсивностях иных спектральных линий и полос.

Глава 2. Методика проведения эксперимента и обработки спектров

2.1. Описание электронного спектрометра

Оже-электронные спектры получены с помощью спектрометра ЭСИФМ-4 (ИФМ УрО РАН), подробное описание устройства, принципов действия и возможностей которого приведено в работе [107]. Измерения проводились совместно с И.В. Грибовым, В.Л. Кузнецовым, Н.А. Москвиной.

Электронный спектрометр ИФМ-4 [107] представляет собой 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 $7 \cdot 10^{-3}$.

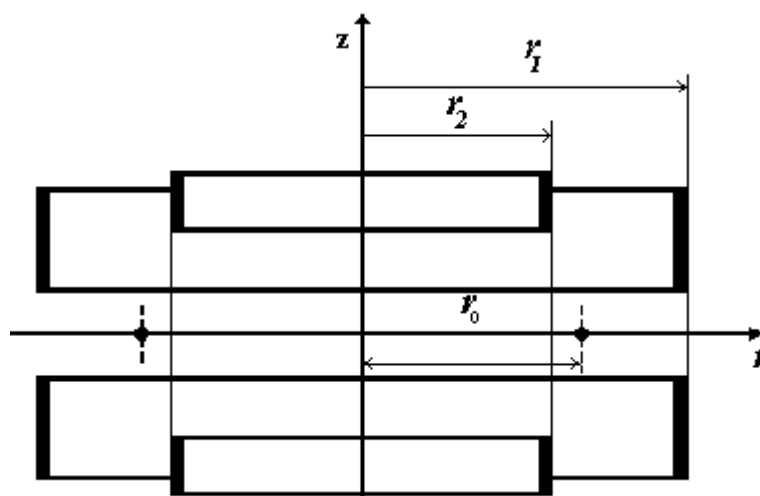


Рис. 2.1. Схема анализатора спектрометра ЭС ИФМ-4 [107].

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 представляет собой две коаксиальные цилиндрические токовые катушки (рис. 2.1, 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. 2.2). 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.

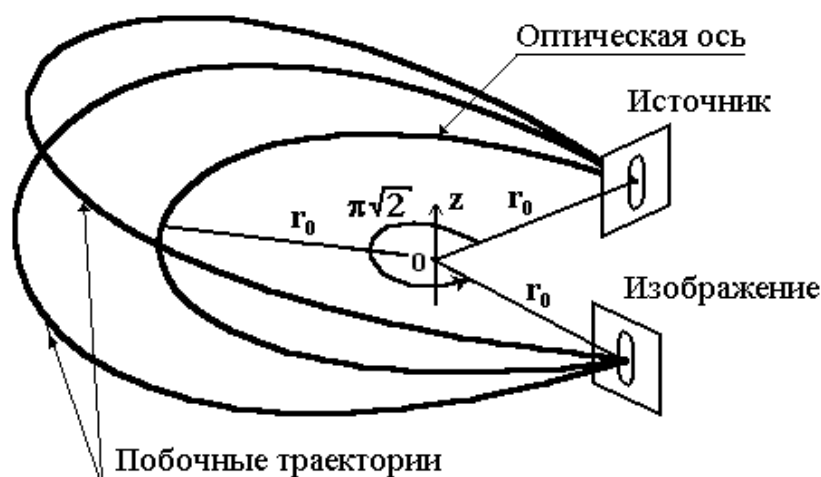


Рис. 2.2. Схема фокусирующего магнитного поля спектрометра ЭСИФМ- 4.

Ток к катушкам подводится по коаксиальному кабелю. Взаимное расположение катушек фиксируется прецизионно выполненными пазами и выступами на катушках и 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 $\sim 0,5-1$ 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_{α} ($h\nu=1486,6$ 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.

Спектрометр оснащен комбинированной электронно-ионной пушкой, позволяющей получать расфокусированный поток ионов с

энергией до 1,5 кэВ. Конструкция этой пушки схематично представлена на рис. 2.3.

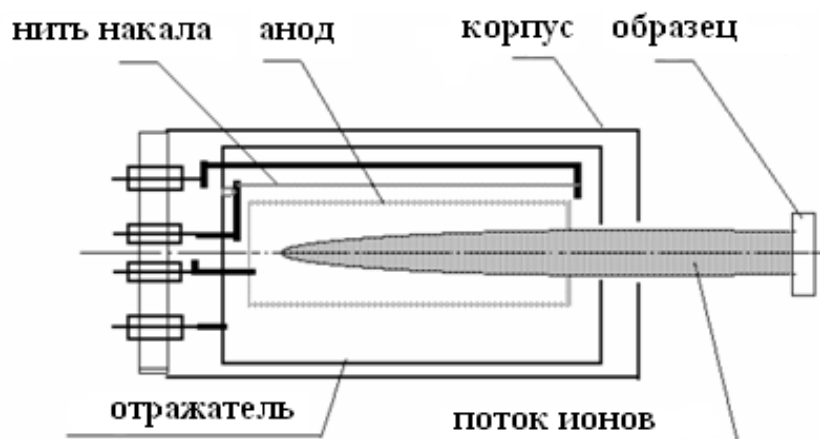


Рис. 2.3. Ионная пушка для однородного травления поверхности образца.

Если к ионной пушке подвести образец, который предварительно заземлен, то между отражателем и образцом возникнет электрическое поле, которое будет вытягивать образовавшиеся ионы в сторону образца. Ускоряясь в этом поле, пучок ионов, диаметр которого составляет 8–10 мм, бомбардирует образец. В качестве рабочего газа использовался аргон.

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 [45]) значений положения этой линии.

Многочисленные 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 [107].

2.2. Описание образцов исходного и подвернутого карбонизации ПВДФ

Для изготовления образцов использовалась частично кристаллическая пленка производства фирмы АТОFINA (Франция) ПВДФ Купар (тип 720), полученная методом выдувной экструзии [108]. Средняя толщина пленки

составляет 50 мкм. Пленка содержит около 50% кристаллической фазы, погруженной в аморфную. Кристаллическая часть материала состоит из пластинчатых кристаллов толщиной порядка 10^{-6} см и длиной 10^{-5} см. Доминирующий тип конформации цепей и той, и другой фазы – альфа [33]. По данным [109], содержание бета-фазы в исходном полимере составляет 0,37. Во всех экспериментах использовались идентичные образцы, которые вырезались из пленки ПВДФ и подвергались механической очистке.

Исходный образец ПВДФ подвергался совокупному воздействию мягкого рентгеновского излучения и сопутствующего ему потоку вторичных электронов различной энергии, который может способствовать деградации поверхности (воздействие I). В других сериях опытов образец дополнительно подвергался длительной бомбардировке ионами (воздействие II). Обозначение серий и параметры воздействий при записи спектров приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Используемые обозначения серий опытов и параметры воздействий при записи спектров

Серия	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 ¹
Продолжительность облучения, мин	5400	1700	2000	7600	9000	4900	8300	2200	700	1200	3000
Ток и напряжение на рентгеновском источнике	24 мА 12 кВ										
Вид и энергия (эВ) ионов	–	Ar ⁺ 600	Ar ⁺ 600	–	–	–	–	Ar ⁺ 720	Ar ⁺ 600	Ar ⁺ 600	Ar ⁺ 600
Максимальная доза, $\times 10^{15}$ ион/см ²		4,5	4,5					0,19	0,01	0,02	11

¹ Воздействию II подвергался образец, полученный в серии 6.

Для проверки воспроизводимости результатов и возможности их переноса на сходные по химическому составу и морфологии объекты проведён дополнительный эксперимент по радиационной карбонизации воздействием I образца плёнки ПВДФ производства ОАО «Пластполимер». Эта плёнка отличается от Кунар доминированием β конформации молекул и существенно большей степенью аморфности.

2.3. Методика измерения РФЭ спектров

Методика проведения эксперимента при измерении образцов всех серий и исходных пленок ПВДФ включала регистрацию следующих линий и полос:

- 1) обзорных спектров в интервале энергий связи 0–1270 эВ;
- 2) спектров остовных фотоэлектронов атомов углерода (270–330 эВ), состоящего из собственно $C1s$ -пика и широкого (около 40 эВ) сателлита энергетических потерь;
- 3) $C KVV$ - спектров (1170–1270 эВ);
- 4) спектров валентных электронов (0–45 эВ);
- 5) спектров остовных электронов фтора с сателлитом потерь (670–730 эВ).

Обзорные спектры регистрировались для каждого этапа карбонизации в серии 7 в начале и в конце измерений. Это позволяло выявить влияние условий вакуума и рентгеновского облучения на химический состав поверхности образца. Наиболее часто сканировались $C1s$ -спектры с целью контроля мощности рентгеновского источника, а также обеспечения возможности нормировки и вычисления относительного содержания остаточного фтора. Поэтому регистрация $C1s$ -спектров всегда производилась перед и после сканирования всех остальных спектральных интервалов. Такая процедура особенно важна, когда необходимо долговременное многократное сканирование слабоинтенсивной валентной

области и широкого интервала C_{KVV} - спектра, в течение которого мощность источника в принципе могла бы измениться.

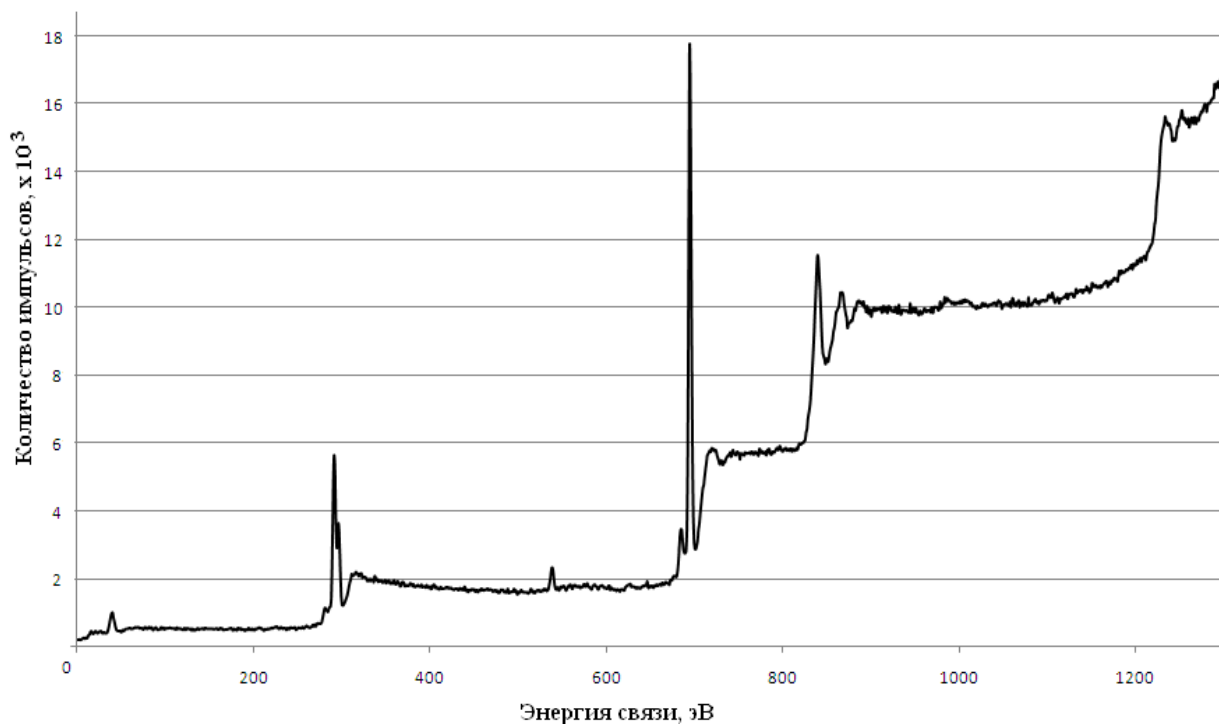


Рис. 2.4. Обзорный спектр слабо карбонизованного образца ПВДФ.

Обзорный спектр слабо карбонизованного ПВДФ представлен на рис. 2.4. При значении энергии связи около 33 эВ на фоне малоинтенсивной валентной полосы заметно выделяется F2s линия. Далее наблюдается C1s-линия (энергия связи ~ 285 эВ) за которой следует протяженный сателлит. Далее следуют пики кислорода (слабый) и фтора (энергии связи, соответственно, ~ 532 и ~ 688 эВ), далее оже-спектры фтора и кислорода. В области энергии связи ~ 1200 эВ начинается оже-пик углерода. Наличие водорода невозможно зарегистрировать методом РФЭС вследствие малости сечения фотоионизации водорода. Кислород на поверхности присутствует в составе пластификаторов, используемых в технологическом цикле при производстве пленок ПВДФ марки Kynar. По оценкам [42], его поверхностная концентрация составляет около 4% и практически не меняется в условиях опыта.

Длительные измерения требовали работы в течение нескольких дней. В этом случае образец во время перерывов оставался в вакуумной камере, а

источник рентгеновского излучения выключался. Изменений в спектрах за время перерывов не обнаружено.

Ионная бомбардировка осуществлялась при выключенном рентгеновском источнике. Однако в перерывах между бомбардировками образец подвергался рентгеновскому облучению при измерении РФЭС, что вызывало его дополнительную карбонизацию.

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. Все исследуемые образцы обладают высоким электрическим сопротивлением. Вследствие этого, в процессе измерений, если не предпринимались специальные меры, происходила неоднородная электростатическая зарядка поверхности образцов, которая проявлялась в сильном уширении, энергетическому сдвигу и искажению формы спектров. Неоднородность зарядки возникала в результате того, что не все участки поверхности имели одинаковые значения избыточного заряда. Для уменьшения эффекта неоднородной зарядки в сериях 5 и 7 образец крепился при помощи держателя, который был выполнен в виде медной коробочки с двумя отверстиями. Первое необходимо для попадания фотонов на образец, а второе – для вылета фотоэлектронов с поверхности образца. При данной геометрии проведения измерений фотоны падают на образец почти параллельно его поверхности. Часть из них попадает на внутренние стенки держателя и выбивает вторичные электроны с их поверхности, которые

попадают на образец, уменьшая неоднородность зарядки. В остальных сериях образец крепился на держателе с помощью скотча, что совместно с изменением геометрии установки также привело к существенному уменьшению неоднородной зарядки.

При регистрации РФЭС, особенно во время продолжительных экспериментов, мощность рентгеновского источника может несколько изменяться, несмотря на используемый режим стабилизации. Нельзя исключить при этом и изменения рельефа облучаемой поверхности. Эти явления отражаются на интенсивности спектров. Принимая во внимание, что площадь любого спектра пропорциональна полному числу электронов, участвующих в процессе эмиссии, а также факт неизменности содержания углерода [110–112], мы полагаем, что спектр остовных фотоэлектронов углерода является естественным внутренним нормировочным стандартом интенсивности. Нормировка по площади позволяет учесть указанные эффекты и дает возможность сравнительного анализа спектров.

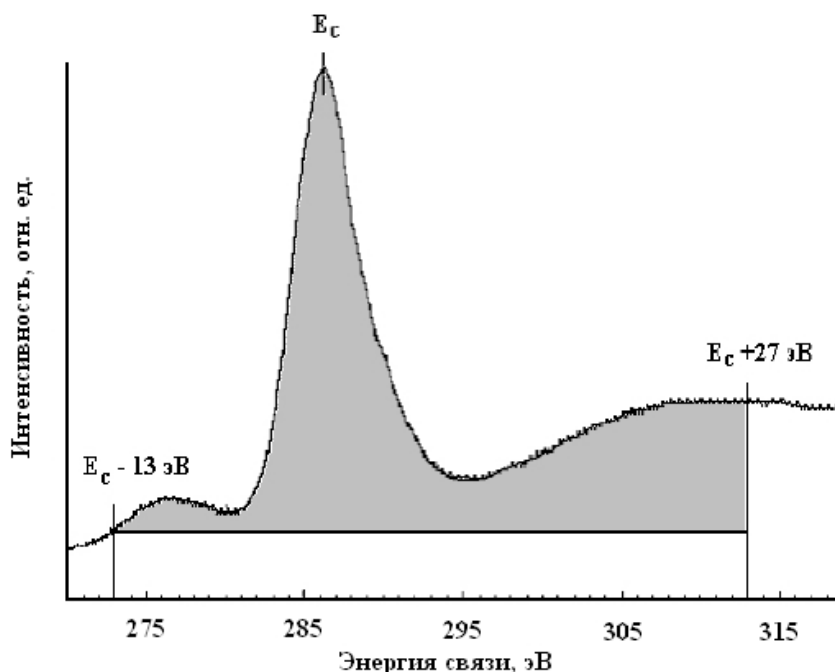


Рис. 2.5. Схема определения площади спектров остовных электронов углерода для мониторинга мощности рентгеновского источника.

В данной работе для контроля мощности использована нормировка на площадь спектра остовных фотоэлектронов в интервале $E_C - 13$ эВ; $E_C + 27$ эВ

(где E_C – энергетическое положение максимума $C1s$ -линии) (рис. 2.5) [113]. Выбор такого необычно широкого интервала для вычисления интегральной интенсивности позволяет учесть фотоэлектроны, возбуждённые Al $K_{\alpha,3,4}$ фотонами, присутствующими в немонахроматическом излучении анода рентгеновского источника, а также эмитированные из тех атомов углерода, основные энергетические уровни которых претерпели химический сдвиг вследствие влияния атомов фтора.

2.4. Методика обработки спектров

2.4.1. Измерение относительной концентрации фтора в образце

Измерение относительной остаточной концентрации фтора имеет принципиальное значение для оценки общего уровня и динамики карбонизации поверхности полимера. Эта процедура осложняется тем, что требует непрерывной последовательной регистрации фотоэлектронных спектров основных электронов углерода и фтора. Помимо этого, отличие кинетической энергии $C1s$ - и $F1s$ - фотоэлектронов приблизительно в 1,5 раза требует учета различной длины их свободного пробега в веществе мишени и, соответственно, различной толщины анализируемого слоя поверхности. Сечения фотоионизации $C1s$ - и $F1s$ - атомных оболочек отличаются в 4,43 раза, что также необходимо учитывать для правильного определения химического состава [49].

Для количественной оценки содержания атомов фтора производилась обработка основных линий фтора и углерода, состоящая в последовательном сглаживании и вычитании фона. Последняя операция производилась единообразно для всех спектров основных фотоэлектронов одного и того же химического элемента. На рис. 2.6 в качестве примера показано вычитание нелинейного фона (штриховая линия) из $C1s$ -линии частично карбонизованного образца ПВДФ. Специальная проверка показала пропорциональность площадей $C1s$ -спектров, измеренных по схемам,

представленным на рис. 2.5 и 2.6. Главным определяемым параметром для оценки относительной концентрации фтора в основных спектрах углерода и фтора является значение интегральной интенсивности (площади) под полученной спектральной кривой, отнесенной к числу сканов при регистрации спектра, с учетом функции пропускания спектрометра. Последняя функция характеризует изменение доли эмитированных фотоэлектронов, способных попасть в энергоанализатор, в зависимости от приложенного тормозящего напряжения в режиме постоянной энергии пропускания.

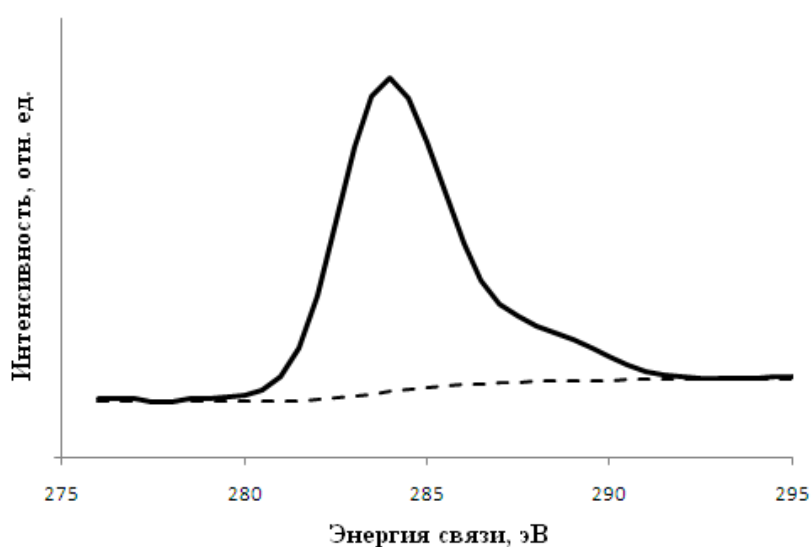


Рис. 2.6. Пример вычитания фона (штриховая линия) из $C1s$ -линии карбонизованного образца ПВДФ.

Полагая, что в исследуемых нами образцах количество атомов углерода не изменяется [110], будем считать число вылетевших фотоэлектронов (и, следовательно, интегральную интенсивность $C1s$ -линии) пропорциональными мощности рентгеновского источника, если рельеф поверхности не меняется при измерениях. При расчетах берется среднее значение интегральной интенсивности $C1s$ -линий спектров электронов, измеренных до и после любой другой линии или полосы. Это значение максимально приближено к тому, которое было бы получено при одновременном измерении спектров углерода и, например, фтора [106, 110].

Далее значение остаточной концентрации фтора вычислялось по формуле [44]:

$$C_F = \frac{I_{F1s}}{I_{C1s}} \frac{1}{\Omega'_{F1s}} \frac{\lambda_{C1s}}{\lambda_{F1s}}, \quad (10)$$

где: C_F – концентрация атомов фтора в поверхностном слое образца, I_{F1s} – интегральная интенсивность фотоэлектронных спектров атомов фтора, I_{C1s} – интегральная интенсивность $C1s$ -спектра углерода (интегральные интенсивности определяются с учетом функции пропускания спектрометра), λ_{C1s} и λ_{F1s} – эффективная длина пробега соответствующих групп фотоэлектронов в веществе мишени. Согласно данным [113], длины свободного пробега фотоэлектронов в ПВДФ пропорциональны их кинетическим энергиям, поэтому

$$\frac{\lambda_{C1s}}{\lambda_{F1s}} = \frac{h\nu - E_{C1s}}{h\nu - E_{F1s}} = \frac{1486,6 - 285}{1486,6 - 686} \approx 1,5. \quad (11)$$

Ω'_{F1s} в формуле (10) – относительное (безразмерное) сечение фотоионизации некоторой электронной оболочки атома фтора, которое определяется отношением абсолютных сечений фотоионизации этой оболочки и основной оболочки углерода

$$\Omega'_{F1s} = \frac{\Omega_{F1s}}{\Omega_{C1s}}. \quad (12)$$

Величина $\Omega'_{F1s} = 4,43$ известна из таблиц, приведенных в [49] для энергии фотонов 1486,6 эВ.

Препятствием для выявления зависимости параметров формы $SKVV$ полос и $C1s$ линий от концентрации фтора могло бы оказаться то, что измерения $F1s$, $F2s$, $C1s$ и $SKVV$ спектров не могут производиться одновременно. В процессе дефторирования содержание фтора монотонно уменьшается и различно при сканировании этих линий и полос, препятствуя

прямому сравнению. Но именно монотонный характер процесса позволил найти простой и оригинальный способ вычисления средней концентрации фтора для любого промежутка времени эксперимента.

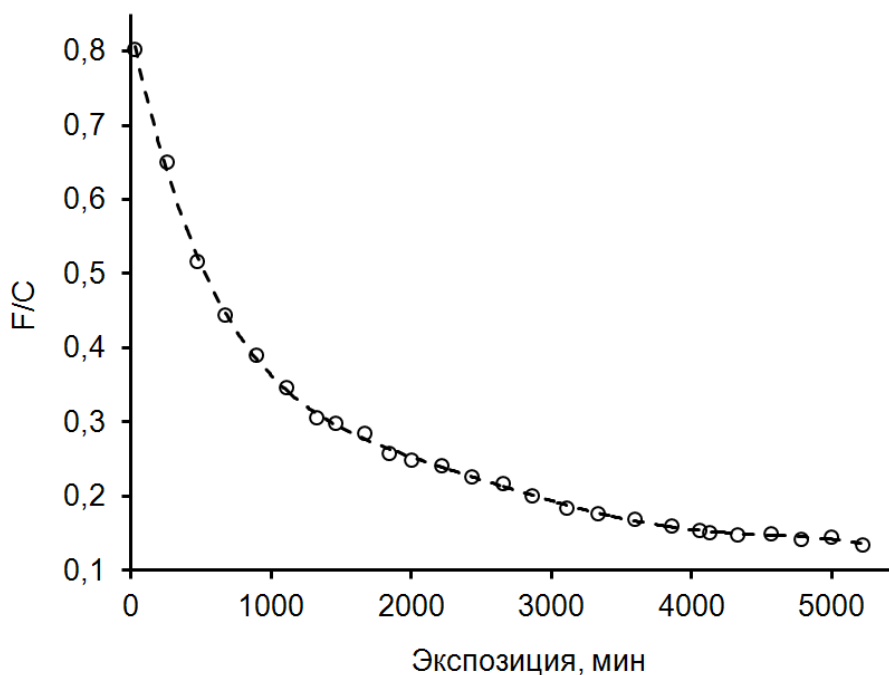


Рис. 2.7. Зависимость F/C (из отношения интенсивностей $F1s/C1s$) от продолжительности экспозиции (воздействие I, серия круглых пустых маркеров). Интерполяция данных полиномиальным уравнением шестой степени – штриховая линия. Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9993$.

Зависимость относительной атомной концентрации фтора к углероду F/C , рассчитанная из отношения интегральных интенсивностей $F1s$ - и $C1s$ -линий при длительном (серия 1) облучении $Al K_{\alpha}$ фотонами и вторичными электронами от продолжительности экспозиции (точки) интерполировалась полиномиальным уравнением шестой степени (штриховая линия), хорошо описывающим экспериментальные данные (рис. 2.7):

$$F / C = 1,43 \cdot 10^{-22} t^6 - 4,15 \cdot 10^{-18} t^5 + 4,38 \cdot 10^{-14} t^4 - 2,23 \cdot 10^{-10} t^3 + 5,98 \cdot 10^{-7} t^2 - 8,82 \cdot 10^{-4} t + 0,82 \quad , \quad (13)$$

где t – время экспозиции. Уравнение (13) позволило вычислять значения средней концентрации фтора, которые характеризовали карбонизацию поверхностного слоя пленки во время сканирования каждого $C KVV$ спектра

и каждой $C1s$ -линии.

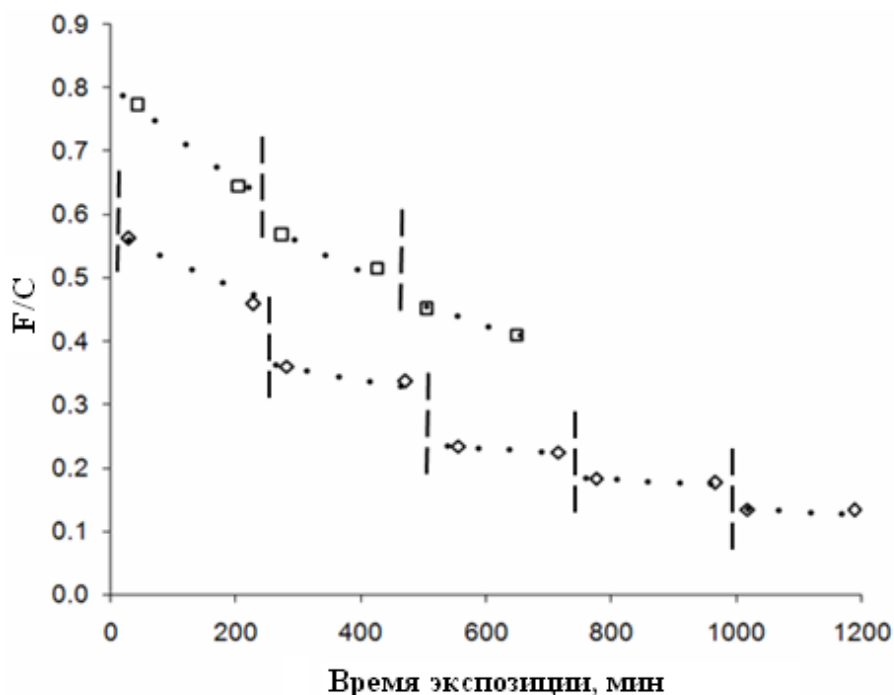


Рис. 2.8. Зависимость F/C от продолжительности эксперимента серий экспериментов с попеременной карбонизацией пленки AlK_{α} фотонами (вместе с вторичными электронами) и ионами (серия пустых маркеров). Серия мелких точек – интерполяция данных, полученных в промежутках между ионными бомбардировками, тем же полиномом шестой степени. Штриховые прямые указывают, что источник рентгеновского излучения отключен и проводились бомбардировки ионами.

Для проверки пригодности этого уравнения для случаев, когда радиационная карбонизация проводится попеременным воздействием фотонов (I) и ионов Ar^{+} (II) проведены специальные измерения (серии 9, 10). Для этого параметр F/C измеряли непосредственно перед каждой очередной бомбардировкой ионами и сразу после нее. В промежутках между бомбардировками, составляющими, как правило, более 200 мин, пленки подвергались такому же воздействию I, как и в остальных сериях. Результаты этой части работы представлены на рис. 2.8. Анализ этих результатов показал, что каждая последующая бомбардировка приводит к скачкообразному изменению концентрации остаточного фтора. Однако в промежутках между ними при постоянной мощности рентгеновского источника скорость дефторирования образцов под действием AlK_{α} фотонов

определяется лишь достигнутой в конце предыдущей бомбардировки концентрацией и практически совпадает со скоростью дефторирования в серии 1 при соответствующих значениях F/C . Таким образом, установленный факт дает возможность вычислять содержание фтора в любой момент времени между ионными бомбардировками и находить зависимости параметров спектров эмиссии всех групп электронов от F/C [1а, 2а].

2.4.2. Методика обработки $SKVV$ спектров ПВДФ

Чтобы избежать артефактов недостаточного статистического усреднения данных, все $SKVV$ спектры в сериях 1 – 11 подвергались сильному сглаживанию (100 итераций с фильтрующим интервалом, равным 4 эВ).

На рис. 2.9 показана последовательность вычитания различных компонент фоновой составляющей. Корректное и единообразное вычитание фона вторичных электронов значительно усложняется тем фактом, что поведение фона в областях энергии связи перед $SKVV$ -спектром и после него заметно отличается (рис. 2.4, область энергий связи 1170–1270 эВ). Это связано с нелинейной зависимостью фона вторичных электронов от их энергии.

Последовательное вычитание постоянной и прямолинейной наклонной составляющих фона позволяет устранить влияние на форму спектра вторичных электронов в первом из этих интервалов, где нарастание фона достаточно слабо и может быть аппроксимировано линейной функцией (рис. 2.9). Параметры линейной компоненты фона подбирались таким образом, чтобы она как можно точнее совпадала с линией спектра в предпороговой области (до 1200 эВ).

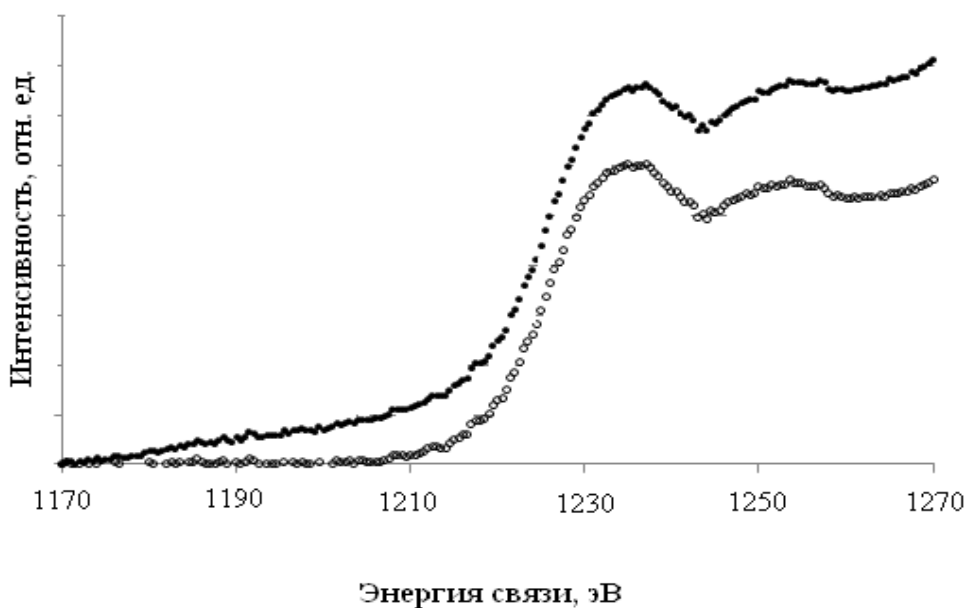


Рис. 2.9. Изменения в SKVV-спектре после вычитания линейной компоненты. Серия черных точек – исходный C KVV спектр, серия пустых точек – спектр после вычитания фона.

Дальнейшая обработка включала вычитание нелинейной составляющей фона по методу Ширли [114], как показано на рис. 2.10. Описанные поэтапные процедуры вычитания фона позволяют нам оценить вклад тех оже-электронов, выход которых происходил без потерь энергии.

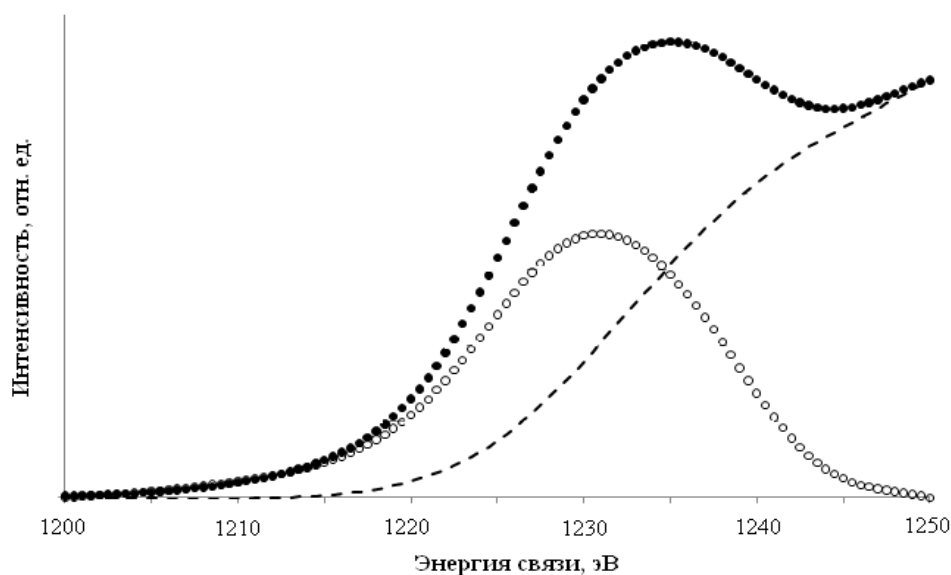


Рис. 2.10. Вычитание фона по Ширли (серия черных точек – сглаженный SKVV-спектр после вычитания линейной составляющей фона, серия пустых точек – спектр после вычитания фона по Ширли, фон по Ширли показан штриховой линией).

Основным определяемым параметром полученного в результате описанной обработки спектра является интенсивность, то есть отношение количества оже-электронов, имеющих энергии в соответствующем интервале, к количеству сканов (с поправкой на функцию пропускания).

2.4.3. Методика вычисления неконтрастности C_{KVV} -спектров

Как упоминалось ранее, для оценки общего уровня и динамики карбонизации большое значение имеет измерение относительной концентрации фтора и углерода (F/C). Стандартный метод определения данного отношения в самые первые минуты радиационной карбонизации чреват потерей информации о модификации C_{KVV} -спектра, форма которого напрямую связана с быстро протекающими процессами в наиболее близком к поверхности слое плёнки ПВДФ. Выявление параметра, который бы позволил определять концентрацию остаточного фтора, используя только сам C_{KVV} спектр, было бы в связи с этим весьма информативно и полезно.

Изменения в обзорных спектрах, отражающие процесс карбонизации образца, представлены на рис. 2.11, на котором изображены обзорные спектры ПВДФ в самом начале экспозиции, а также спектров, зарегистрированных спустя 300, 2400 и 9500 мин при воздействии I, соответственно кривые 1-4. Из рисунка видно, что в образце происходит значительная убыль фтора: в спектре карбонизованного ПВДФ практически исчезает $F1s$ -пик при 686 эВ. При этом вклад атомов углерода в формирование спектра в процессе карбонизации не изменяется: все кривые практически полностью совпадают до энергии связи ~ 670 эВ. Наоборот, в области энергий связи, больших 686 эВ фоновые составляющие обсуждаемых спектров, в том числе, вблизи порога C_{KVV} спектра существенно различны. Таким образом, уровень фона в области энергий связи более 686 эВ определяется вкладом атомов фтора в приповерхностном слое, доступном методу РФЭС. Этот факт свидетельствует о возможности

измерения содержания остаточного фтора в радиационно модифицируемых плёнках, используя лишь $C KVV$ спектры.

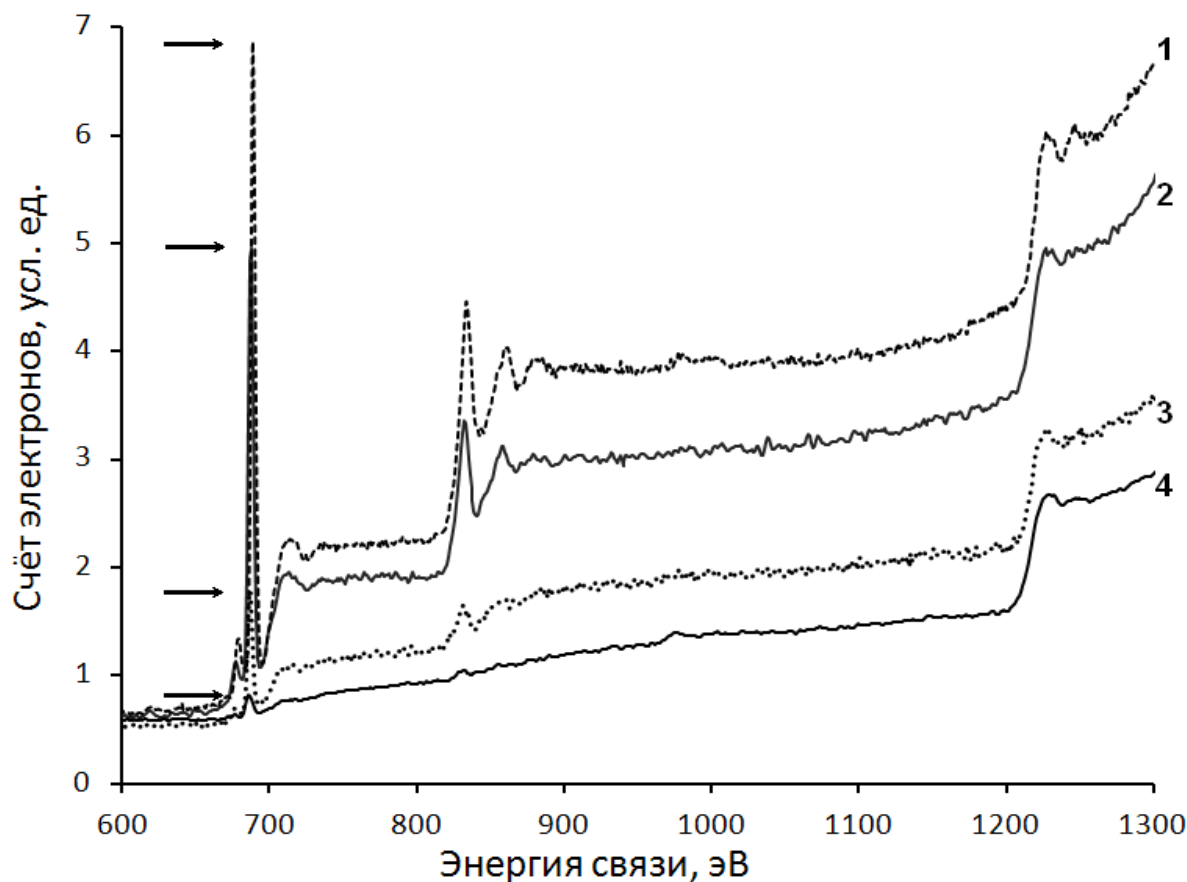


Рис. 2.11. Фрагменты обзорных спектров исходного ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации спустя 300, 2400 и 9500 мин (соответственно, кривые 1-4) после начала воздействия Γ . Спектры нормированы на площадь $C1s$ -спектров (на рисунке не показаны). Горизонтальные стрелки в левой части рисунка соответствуют пиковой интенсивности $F1s$ -линий в спектрах 1-4, которая убывает с увеличением экспозиции.

На рис. 2.12. представлены $C KVV$ спектры исходного ПВДФ и подвергнутого рентгеновской карбонизации в течение 360 мин. Как отмечалось, при исследовании интенсивности $C KVV$ спектров можно отметить увеличение соотношения сигнал/фон с ростом степени карбонизации (рис. 2.11, 2.12), что связано с уменьшением содержания фтора в образце, и, соответственно, в основном, изменением интенсивности фоновых ступенек, обусловленных $F1s$ - и $F KLL$ -электронами, потерявшими энергию вследствие неупругих столкновений. Из рис. 2.11 и 2.12 видно, что

чем больше величина фона, то есть содержание атомов фтора, тем менее контрастным выглядит сам оже-сигнал.

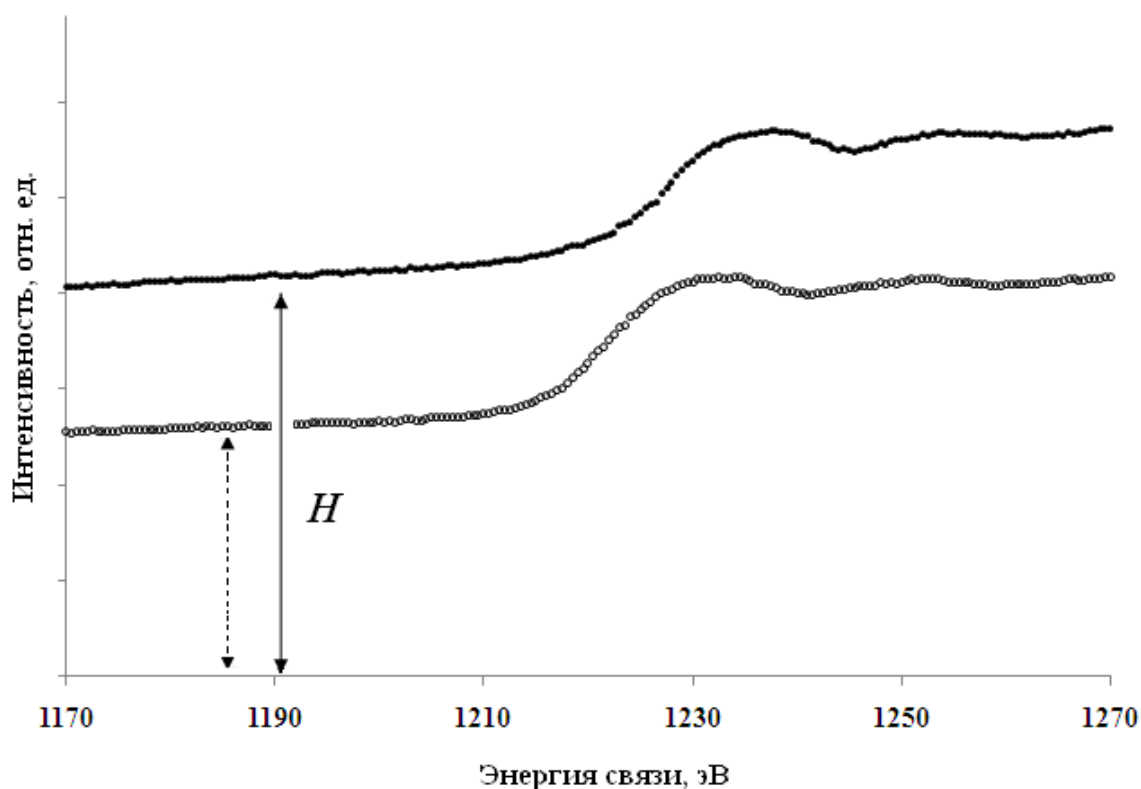


Рис. 2.12. Сравнение СКVV спектров (без дополнительной обработки) исходного ПВДФ (маркеры с заливкой) и подвергнутого карбонизации (серия 1, пустые маркеры). Несовпадение положений основных особенностей объясняется уменьшением электростатической зарядки образца при карбонизации. H – счет электронов в точке фона $E_{\min}-50$ эВ.

Мы предлагаем использовать параметр «неконтрастность» S KVV спектра (P), который можно определить по следующему алгоритму.

1. Измерить интенсивность СКVV-спектра. Для этого необходимо подвергнуть спектр процедуре двойного вычитания фона (как описано в п. 2.4.2), затем сгладить спектр (100 итераций с фильтрующим интервалом, равным 4 эВ) и измерить интенсивность (площадь под кривой, ограниченной слева значением энергии 1200 эВ, а справа – минимумом S KVV спектра между главным и сателлитным максимумами, отнесенная к числу сканов с учетом функции пропускания спектрометра), – параметр I .

Площадь под $CKVV$ спектром пропорциональна количеству атомов углерода, в которых происходит оже-эмиссия без потерь энергии.

2. Определить положение главного минимума E_{\min} на первой производной $CKVV$ спектра (особенность B на рис. 2.13).

3. Измерить счет электронов (параметр H) в точке фона, определяемой вычитанием 50 эВ из значения энергии E_{\min} , полученного в п. 2. Значение 50 эВ взято потому, что при любом положении главного минимума мы будем попадать в предпороговую область $CKVV$ -спектра, где интенсивность фона определяется остаточным содержанием фтора в образце (рис. 2.12).

4. Определить неконтрастность спектра по формуле

$$P = \frac{H}{I} \quad (14)$$

Значение параметра неконтрастность спектра P должно уменьшаться с уменьшением содержания фтора на поверхности образца, так как значение параметра H уменьшается (в соответствии с рис. 2.11 и 2.12 данный параметр в ПВДФ определяется аддитивным вкладом атомов фтора в приповерхностном слое, доступном методу РОС). При этом характер зависимости параметра P от концентрации остаточного фтора в отличие от его абсолютной величины не должен зависеть от изменяющихся порогов детектирования для каждой серии измерений. Важно лишь, чтобы порог не менялся в пределах одной серии. Если обозначить за a фон, не связанный с содержанием фтора, за b – фон, пропорциональный содержанию фтора, то весь фон составит $H = a + b$. При определении параметра «неконтрастность» получаем

$$P = \frac{H}{I} = \frac{a+b}{I} = \frac{a}{I} + \frac{b}{I}, \quad (15)$$

где $\frac{a}{I}$ – константа для данной серии измерений и поэтому характер (наклон)

зависимости $P = f\left(\frac{F}{C}\right)$ не должен зависеть от порогов дискриминации.

Необходимость изменения порогов в зависимости от счёта импульсов, который изменяется от серии к серии в связи с неизбежными изменениями геометрии съёмки, диктуется требованием соблюдения линейности характеристики счётчика и пропорциональности сигнала току электронной эмиссии.

2.4.5. Методика измерения параметров дифференцированных СКVV-спектров

На рис. 2.13 представлены первые производные сглаженных СКVV-спектров исходного ПВДФ (серия закрашенных маркеров) и продуктов его глубокого дегидрофторирования фотонами и ионами (серии пустых маркеров). Все кривые содержат три доминирующих особенности A, B и C, энергетические положения и относительные интенсивности которых заметно отличаются в спектрах различных образцов.

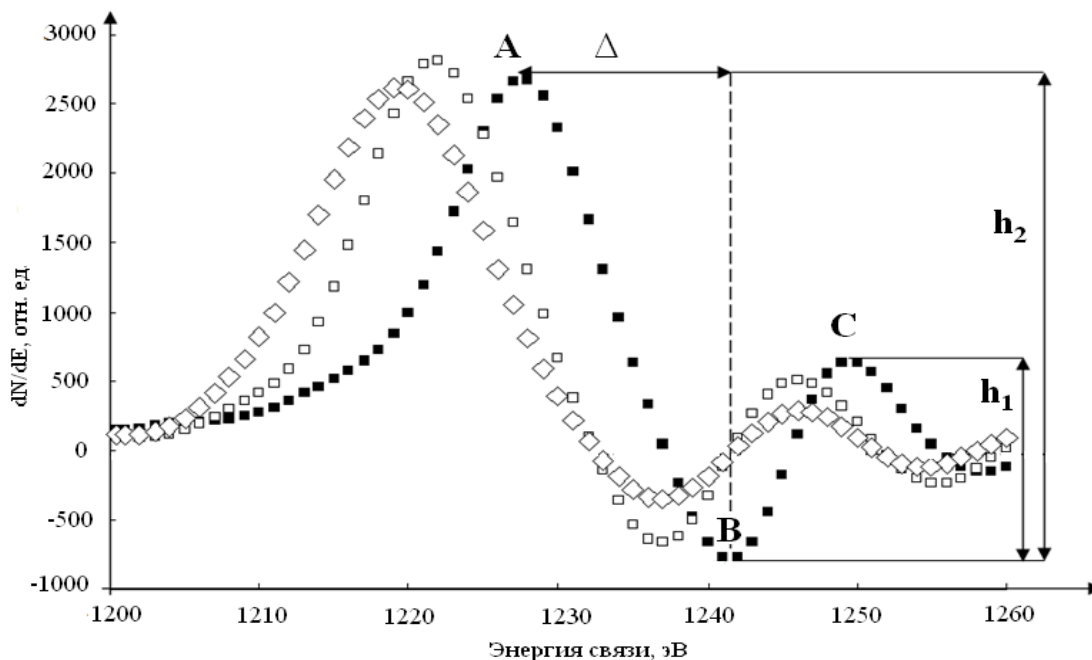


Рис. 2.13. Первые производные оже-спектров углерода ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации: h_1 и h_2 – соответственно интенсивности особенностей C и A относительно минимума B; (Δ) – критерий Галуски (разность энергетических положений минимума B и максимума A) [98]. (■) – исходный ПВДФ; (□) – ПВДФ, подвергнутый рентгеновской карбонизации (I) при максимальной экспозиции (серия 1); (◇) – ПВДФ, подвергнутый карбонизации ионами (II) при дозе $4,5 \cdot 10^{15}$ ион/см² (серия 2).

Мы использовали два параметра формы первых производных S KVV спектров. Первый из них (Δ) ранее был введен в [98] и равен энергетическому интервалу между положениями экстремальных значений особенностей A и B . Второй параметр – отношение максимальных интенсивностей особенностей C и A (h_1/h_2 , рис. 2.13) – является оригинальным. Как будет показано ниже, оба параметра существенно изменяются в процессе радиационной карбонизации, демонстрируя свою чувствительность к модификации электронной структуры.

2.5. Оценка погрешности измерений

Погрешности результата измерений определялись согласно ГОСТ 8.207-76 «Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений».

Среднее квадратическое отклонение $\sigma(\tilde{A})$ результата измерения оценивается по формуле

$$S(\tilde{A}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \tilde{A})^2}{n(n-1)}} \quad (16)$$

где x_i – i -й результат наблюдения; \tilde{A} – результат измерения (среднее арифметическое результатов наблюдений); n – число результатов наблюдений; $S(\tilde{A})$ – оценка среднего квадратического отклонения результата измерения.

Доверительные границы ε (без учета знака) случайной погрешности результата измерения находят по формуле

$$\varepsilon = t \cdot S(\tilde{A}) \quad (17)$$

где t – коэффициент Стьюдента, который в зависимости от доверительной вероятности P и числа результатов наблюдений n находят по специальной таблице (например, в [115]). Для определения доверительных

границ погрешности результата измерения доверительную вероятность P принимают равной 0,95.

Допускается границы погрешности результата измерения Δ (без учета знака) вычислять по формуле

$$\Delta = K \cdot S_{\Sigma}, \quad (18)$$

где K – коэффициент, зависящий от соотношения случайной и неисключенной систематической погрешностей; S_{Σ} – оценка суммарного среднего квадратического отклонения результата измерения.

Оценку суммарного среднего квадратического отклонения результата измерения вычисляют по формуле

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S^2(\tilde{A}) + \frac{\Theta}{3}}, \quad (19)$$

где Θ – граница неисключенной систематической погрешности.

Коэффициент K вычисляют по эмпирической формуле

$$K = \frac{\varepsilon + \Theta}{S^2(\tilde{A}) + \frac{\Theta}{\sqrt{3}}}. \quad (20)$$

Согласно рекомендации МИ 2246-93 «Государственная система обеспечения единства измерений. Погрешности измерений. Обозначения» для обозначения какой-либо погрешности используют букву греческого алфавита – "дельта" Δ (прописная), δ (строчная). Прописной буквой Δ обозначают абсолютную погрешность измерения и строчной буквой δ – относительную погрешность измерения.

2.5.1. Оценка погрешности измерения интенсивности

Относительная погрешность измерений интенсивности была оценена исходя из отношения шум/сигнал. Шумовая составляющая спектра возникает вследствие флуктуаций количества электронов, попадающих в счетчик в течение промежутка времени накопления при постоянном

задерживающем (или ускоряющем) напряжении. Увеличение этого промежутка (параметр «время стояния на точке») или числа сканирований приводит к естественному статистическому усреднению спектра и уменьшению дробового шума.

Шум проявляется в резких, скачкообразных, но сравнительно малых изменениях интенсивности спектра от точки к точке в тех энергетических интервалах, где отсутствуют контрастные фотоэлектронные линии. Поэтому для оценки погрешности использовались участки спектра, где интенсивность изменяется слабо (горизонтальный или слабонаклонный фон). На рис. 2.14 показана схема измерения амплитуд сигнала и флуктуационного шума на примере основной фотоэлектронной линии фтора.

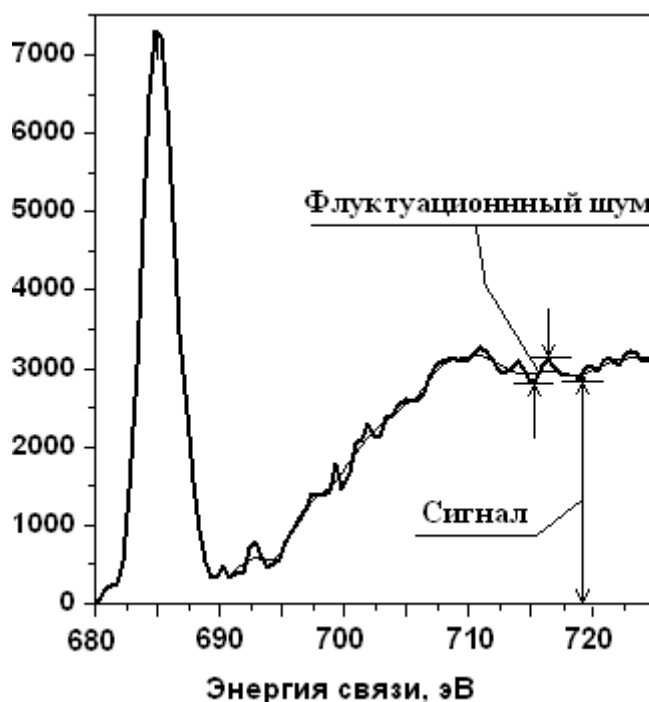


Рис. 2.14. Определение амплитуд сигнала и флуктуационного шума на примере основной фотоэлектронной линии фтора.

На каждом из этих участков определялись точки с максимальным и минимальным счетом с учетом изменения усредненной фоновой составляющей. Разность отсчетов в этих точках имеет порядок величины

удвоенной амплитуды шума, которую мы и считаем абсолютной погрешностью счета на каждом из участков. Далее вычислялось среднее значение счета на каждом из участков. Отношения указанных параметров характеризуют относительную погрешность интенсивности спектра в различных интервалах энергии связи. Максимальная относительная погрешность единичного измерения интенсивности принимается нами в качестве относительной погрешности для любого энергетического интервала данного спектра. Полученные результаты свидетельствуют, что значение относительной ошибки не превышает 5%.

Погрешность измерения интенсивности СКVV-спектра определялась путем независимого пятикратного вычитания линейного фона из одного и того же несглаженного «сырого» спектра, причем необходимым условием является такое задание параметров линейного фона, чтобы экспериментальные точки в интервале до 1200 эВ располагались визуально равномерно относительно линии фона.

Для оценки интенсивности СКVV-спектров были использованы 3 спектра в серии 1, зарегистрированные в начале, середине и конце эксперимента. При $n = 5$ и доверительной вероятности $P = 0,95$ значение коэффициента Стьюдента $t = 2,776$. Полученные результаты свидетельствуют, что значение относительной ошибки составляет $\delta = 2,5\%$, доверительный интервал $\Delta = 2,5$.

2.5.2. Оценка погрешности измерения параметров дифференцированных СКVV-спектров

Основными измеряемыми параметрами дифференцированных спектров, как было показано в п. 2.4.4. являются параметр Δ и отношение высот h_1/h_2 . Для оценки погрешности их определения мы воспользовались той областью значений изменяемых параметров, где при малых концентрациях остаточного фтора (для серий 1, 4, 5) указанные значения

практически перестали меняться, а разброс значений определяется погрешностью измерений.

Для параметра Δ значение относительной ошибки составило $\delta = 1,2\%$, что соответствует доверительному интервалу $0,15$ эВ (при значении t (коэффициент Стьюдента) = $2,145$ для 15 измерений и доверительной вероятности $P = 0,95$).

Для параметра h_1/h_2 значение относительной ошибки составило $\delta = 4,9\%$, что соответствует доверительному интервалу $0,008$ (при значении $t = 2,093$ для 20 измерений и доверительной вероятности $P = 0,95$).

2.6. Выводы по главе

- Получена зависимость относительной концентрации фтора на поверхности частично кристаллического поливинилиденфторида от времени экспозиции для разных экспериментальных серий.
- Предложена и апробирована методика определения относительной концентрации остаточного фтора в любой момент радиационного воздействия на образцы с использованием интерполяции данных полиномом шестой степени.
- Разработана методика измерения интегральной интенсивности $SKVV$ спектров ПВДФ путем последовательного вычитания из них фоновых составляющих различной природы.
- Представлена методика измерения параметров дифференцированных $SKVV$ спектров.
- Предложена и апробирована методика определения неконтрастности $SKVV$ спектров.
- Определена погрешность измерения относительной концентрации остаточного фтора F/C , интегральной интенсивности $SKVV$ спектров и параметров, измеряемых на дифференцированных $SKVV$ спектрах.

Глава 3. Модификация $SKVV$ -спектров в результате радиационной карбонизации ПВДФ

3.1. Изменения параметров дифференцированных $SKVV$ спектров в результате карбонизации ПВДФ различными радиационными воздействиями

На рис. 3.1 и 3.2 представлены зависимости параметров первой производной $SKVV$ спектров исходного ПВДФ и продуктов его радиационной карбонизации от вычисленной описанным выше способом концентрации остаточного фтора, соответствующей промежуткам времени сканирования $SKVV$ спектров.

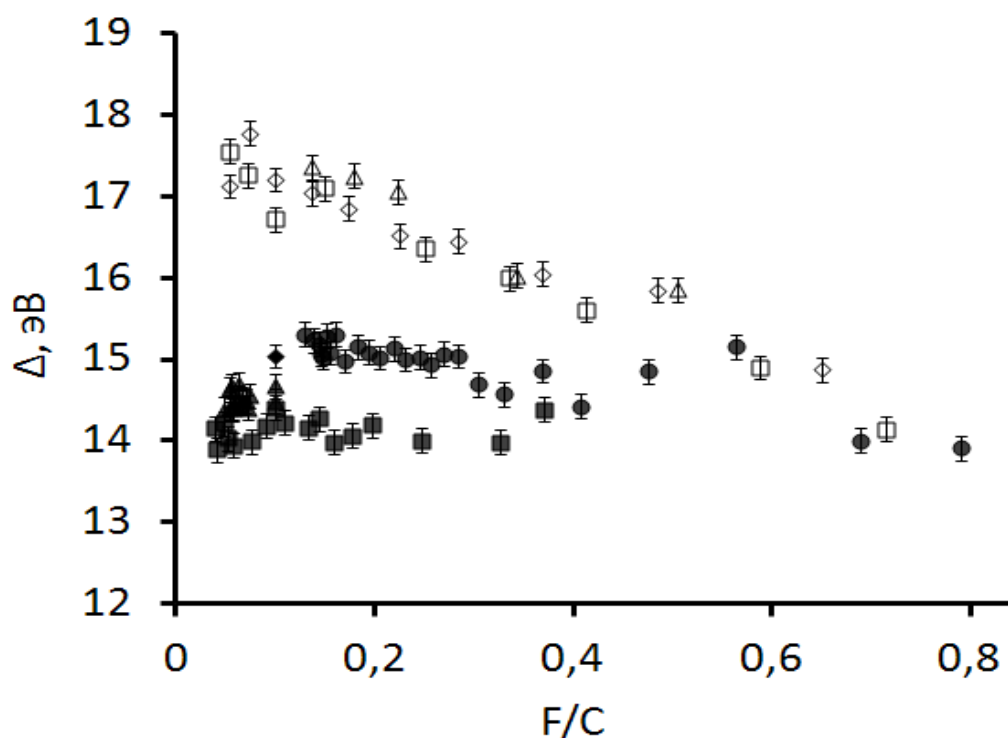


Рис. 3.1. Изменение параметра Δ в зависимости от F/C для серий экспериментов по карбонизации пленки ПВДФ. Чёрные маркеры: (\bullet , \blacklozenge , \blacktriangle , \blacksquare) – воздействие I, серии, соответственно, 1, 4, 5, 7. Пустые маркеры: (\square , \diamond , \triangle) – воздействие II, серии 2, 3, 8.

Полное время экспозиции для каждого C KVV -спектра отсчитывалось от момента включения рентгеновского источника (начала

регистрации самого первого фотоэлектронного спектра в экспериментальной серии) до половины промежутка времени сканирования данного оже-спектра. Содержание фтора определялось подстановкой полного времени экспозиции в полиномиальное уравнение (13), описывающее монотонное уменьшение F/C в результате радиационной карбонизации.

Из рис. 3.1 видно, что параметр Δ (разность энергетических положений главных особенностей первых производных сглаженных C KVV-спектров) в целом возрастает при карбонизации, причем в случае ионной бомбардировки – значительно сильнее (пустые маркеры), достигая значений 17-18 эВ. Последний факт, скорее всего, связан с формированием sp^2 структур на поверхности пленок под воздействием Π (ионов Ar^+). Параметр Δ для сильно ориентированного пиролитического графита (СОПГ) по данным наших специально проведённых контрольных измерений составляет 20,2 эВ, что хорошо согласуется с величиной 20 эВ, приведённой в работе [98]. В спектрах исходного ПВДФ величина данного параметра близка к 14 эВ, что также соответствует результатам [98], полученным для sp^3 гибридного состояния углеродных атомов. Возможно, что сравнение величины параметра Δ , измеряемой в эксперименте, с характерными для графита и алмаза, соответственно, 20 и 14 эВ позволит в будущем разработать методику количественного определения содержания атомов углерода в sp^2 гибридном состоянии в различных углеродсодержащих веществах.

Из этого же рисунка следует, что данный параметр при дефторировании воздействием I (рентгеновского излучения и сопутствующей электронной бомбардировки вторичными электронами) изменяется немонотонно. В экспериментальной серии 1 (залитые кружки) при уменьшении F/C от 0,7 до 0,55 происходит заметное увеличение параметра Δ , затем его величина уменьшается, а при F/C < 0,4 вновь

несколько возрастает, возможно, с некоторой тенденцией к насыщению при малых концентрациях остаточного фтора. При этих концентрациях разброс экспериментальных данных соответствует расчётной погрешности и значительно меньше первоначального роста параметра Δ . Это свидетельствует о том, что последний эффект не является погрешностью эксперимента, а отражает формирование галогензамещенных полиеновых структур, для которых характерна sp^2 гибридизация атомов углерода.

Для серий 5, 7 надёжное определение параметров первых производных (рис. 3.1) оказалось возможным лишь для малых концентраций остаточного фтора в образце ($F/C < 0,4$), так как при быстрых изменениях химического состава поверхности плёнки в начале серий для его мониторинга регистрировались большей частью фотоэлектронные спектры. В этих сериях наблюдается насыщение при заметно меньшем значении параметра Δ , чем для серий 1, 4. Если полагать, что рост обсуждаемого параметра отражает увеличение числа атомов с внутриатомной гибридизацией типа sp^2 , то последний факт можно объяснить меньшей скоростью образования сшивок углеродного скелета вследствие менее интенсивного потока вторичных электронов на образец при той же мощности рентгеновского источника. Это, скорее всего, связано с иной геометрией взаимного расположения образцов и фильтрующей алюминиевой фольги в камере спектрометра. При проведении серий 1, 4 фольга располагалась на входном окне домика образца для уменьшения эффекта зарядки при использовании стандартного держателя, а серий 5, 7 – на выходном окне рентгеновского источника, то есть существенно дальше от исследуемой плёнки.

Параметр h_1/h_2 (рис. 3.2) в целом уменьшается при карбонизации. Как и в случае параметра Δ , изменения более существенны и монотонны при ионной бомбардировке. При воздействии I первоначальное уменьшение параметра h_1/h_2 сменяется некоторой тенденцией к

насыщению при малых содержаниях фтора. В случае ионной бомбардировки наблюдается уменьшение параметра h_1/h_2 до значений менее 0,25. Очевидная корреляция вариаций обоих параметров дифференцированных С KVV спектров позволяет предположить, что они должны отражать одни и те же химические и структурные превращения при карбонизации ПВДФ. Поэтому существенное изменение параметра h_1/h_2 под воздействием ионов Ar^+ естественно также связать с формированием sp^2 структур на поверхности пленок, хотя механизм и природа этого экспериментально наблюдаемого эффекта не очевидна. Поясним это высказывание подробнее.

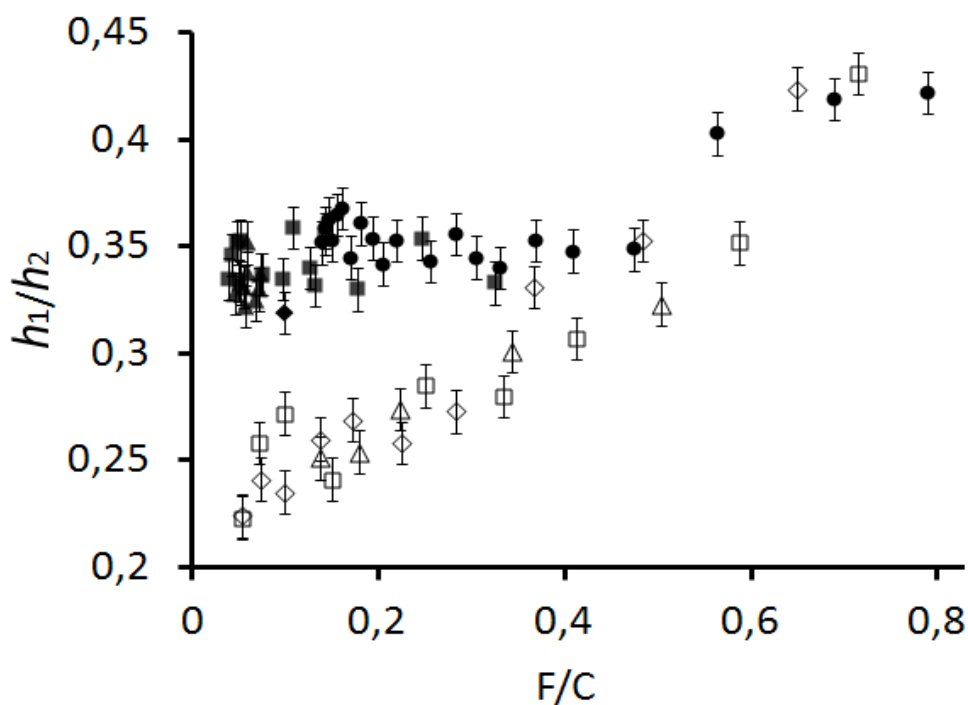


Рис. 3.2. Зависимости параметра h_1/h_2 от F/C для серий экспериментов по облучению пленки ПВДФ. Чёрные маркеры (●, ◆, ▲, ■) – воздействие I, серии, соответственно, 1, 4, 5, 7. Пустые маркеры (□, ◇, Δ) – воздействие II, серии 2, 3, 8.

Если при анализе вариаций параметра Δ его приближение к величине, характерной для графита, можно объяснить появлением и усилением вклада π -электронов в низкоэнергетическую область

самосвёртки плотности состояний, то в случае параметра h_1/h_2 в настоящее время можно лишь предположительно указать физическую причину его изменений при карбонизации плёнки. Это связано с отсутствием в научной литературе однозначной трактовки природы самой сателлитной особенности $C KVV$ спектра. Если основываться на гипотезе, что сателлит обусловлен энергетическими потерями за счёт кулоновского отталкивания двух электронных вакансий в валентной оболочке одного атома в конечном состоянии оже-процесса [93], то можно предположить, что его интенсивность будет определяться продолжительностью существования двухдырочного состояния. Время, необходимое для делокализации дырок определяется количеством ближайших углеродных соседей атома, в котором происходит оже-процесс. В исходном полимере, имеющем sp^3 гибридизацию атомов, таких соседей два. Атомы водорода и фтора, являющиеся «бахромой» углеродного скелета полимерной цепи, вряд ли могут рассматриваться в качестве возможных каналов делокализации. При формировании сшивки двух соседних углеродных цепей гибридное состояние участвующих в ней атомов меняется на sp^2 , количество ближайших соседей увеличивается до трёх. Вероятность «рассасывания» двухдырочного состояния увеличивается, а время его существования, соответственно, уменьшается. Это должно приводить к уменьшению интенсивности сателлитной особенности по сравнению с интенсивностью собственно оже-полосы. Сравнение с интегральным спектром показывает, что воздействие II «размывает» сателлитную особенность, делает её менее контрастной и интенсивной, что и вызывает уменьшение параметра h_1/h_2 в дифференциальном спектре. Подобный эффект «размытия» наблюдается и при воздействии I, правда в значительно меньшей степени. В этом случае уменьшение величины отношения h_1/h_2 является в основном следствием увеличения h_2 за счёт более резкого роста оже-эмиссии вблизи области максимальных кинетических энергий $C KVV$ электронов.

Обращают на себя внимание некоторые иные закономерности поведения обоих определяемых параметров. И в том, и в другом случаях воздействия I и II при больших экспозициях и дозах приводят к достоверным различиям численных значений исследуемых параметров, существенно превышающим разброс экспериментальных данных.

Наоборот, при небольших экспозициях и дозах (до значения относительной концентрации остаточного фтора в образце $F/C \sim 0,5$) поведение измеряемых параметров происходит практически одинаково. Возможно, что это подобие связано с тем, что первая стадия реакции дегидрофторирования поверхности полимера $-(CH_2 - CF_2)_n \xrightarrow{h\nu, e^-, Ar^+} -(CH = CF)_n - + HF \uparrow$ идет независимо от рода воздействия на полимер. Значение $F/C = 0,5$ соответствует гипотетическому идеальному случаю, когда первая стадия прошла исчерпывающим образом, а вторая ещё не началась. При этом CF_2 группы в анализируемом слое вещества полностью отсутствуют, превратившись в CF . Однако такой вариант вряд ли возможен, так как попадание фотона, электрона или иона в определённый участок цепи носит случайный характер. Скорее всего, в частично карбонизованном слое одновременно присутствуют углеродные атомы, ковалентно связанные с двумя или одним атомом фтора или водорода, а также связанные исключительно с углеродом, в том числе и атомы, участвующие в сшивании соседних цепей. Тем не менее, согласно результатам исследования [116], скорость реакции $-(CH = CF)_n \xrightarrow{h\nu, e^-, Ar^+} -(C \equiv C)_n - + HF \uparrow$ значительно ниже, поэтому CH и CF группы первоначально накапливаются.

При дальнейшей карбонизации ($F/C < 0,5$) процесс идет под совместным воздействием фотонов и электронов и при бомбардировке ионами по-разному. В первом случае («мягкая» деградация) сшиванию участков «голых» (без фтора и водорода) цепей препятствуют участки с остаточными CF_2 , CH_2 , CF и CH группами. Это можно представить

следующим образом: напротив фрагмента одной цепи углеродного скелета, имеющего состав $-C \equiv C - C \equiv C - CH = CF - CH_2 -$, выстраивается фрагмент соседней, имеющий вид $-CH = CF - CH_2 - C \equiv C - C \equiv C -$. Затем при дальнейшем дегидрофторировании ($F/C < 0,4$) протяженность фрагментов, в которых отсутствуют атомы неуглеродной природы, увеличивается. Это приводит к увеличению вероятности появления «голых» участков соседних цепей напротив друг друга – начинаются сшивки. В результате этого величина параметра Δ возрастает.

В случае воздействия ионов («жесткая» деградация) энергии и импульса частицы хватает на разрыв связей атомов углерода с фтором и водородом сразу из двух или большего количества соседних цепей точно напротив друг друга. В результате создаются условия для формирования сшивки, поэтому параметр Δ при ионной бомбардировке растет быстрее и его возрастание при карбонизации имеет монотонный характер. Мы полагаем, что этот факт свидетельствует о постепенной трансформации полиеновых структур при более глубокой карбонизации в углеродный материал с доминированием графитоподобного типа атомного упорядочения.

Для оценки влияния ионной бомбардировки на параметры C_{KVV} спектров предварительно карбонизованной поверхности ПВДФ был проведен специальный эксперимент, в котором исходный образец вначале подвергался длительному воздействию I (серия 6), и только после того, как концентрация остаточного фтора достигла значений $F/C < 0,2$, была начата дозированная бомбардировка ионами (серия 11). Разумеется, что между ионными бомбардировками при измерении содержания остаточного фтора поверхность образца подвергалась воздействию I. Несмотря на то, что исследуемый слой образца к моменту первого включения ионной пушки уже подвергся глубокой карбонизации, бомбардировка приводит к изменениям значений исследуемых параметров (Δ и h_1/h_2). Эти изменения

показывают, что ионная бомбардировка меняет тип гибридизации валентных электронов в направлении, характерном для sp^2 структур. На рис. 3.3 представлено изменение параметра Δ от концентрации остаточного фтора, соответствующей промежуткам времени сканирования S KVV спектров.

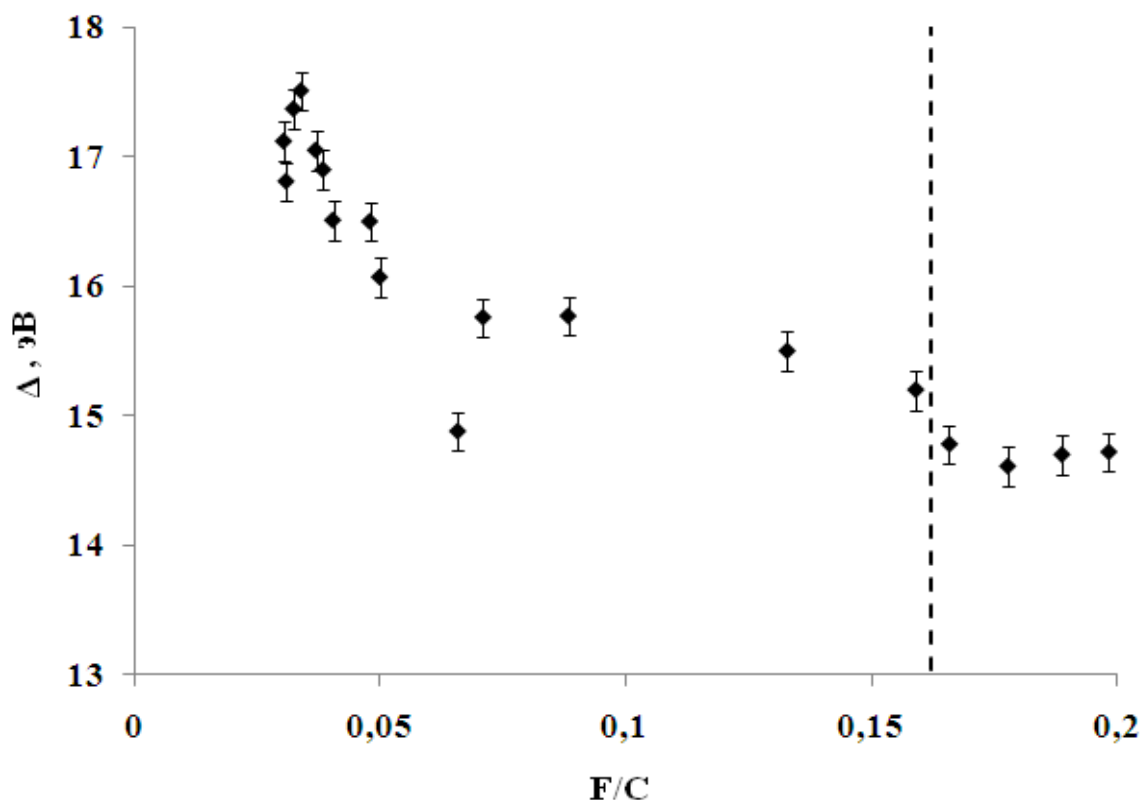


Рис. 3.3. Зависимость параметра Δ от F/C для серии экспериментов по облучению предварительно карбонизованной пленки ПВДФ ионами Ag^+ (серия 11). Вертикальная штриховая линия соответствует окончанию измерений серии 6 и началу первой ионной бомбардировки. Точки справа от этой линии получены в конце серии 6.

При сопоставлении значений параметра Δ , представленных на рис. 3.1 и 3.3 видно, что длительное использование в качестве дефторирующего излучения комбинированного воздействия I (совместно AlK_{α} фотонов и вторичных электронов) в серии 6 приводит к таким же изменениям поверхностного слоя образца, которые наблюдались и в других сериях, когда применялся аналогичный вид воздействия. При этом

обсуждаемый параметр достигает величин около 14-15 эВ. После ряда последовательных включений ионной пушки параметр Δ возрастает вплоть до значений 17,5 эВ, что соответствует результатам, полученным в сериях измерений 2, 3, 8 также с использованием воздействия II.

Зависимость параметра h_1/h_2 от концентрации остаточного фтора в этом же эксперименте представлена на рис. 3.4. До начала ионной бомбардировки исследуемый параметр достигает значений $\sim 0,3$, характерного для образцов, подвергавшихся только воздействию I. После начала воздействия II поведение параметра резко изменяется. Величина параметра h_1/h_2 уменьшается до значений 0,2, что также характерно для образцов, подвергавшихся карбонизации путём бомбардировки ионами Ar^+ .

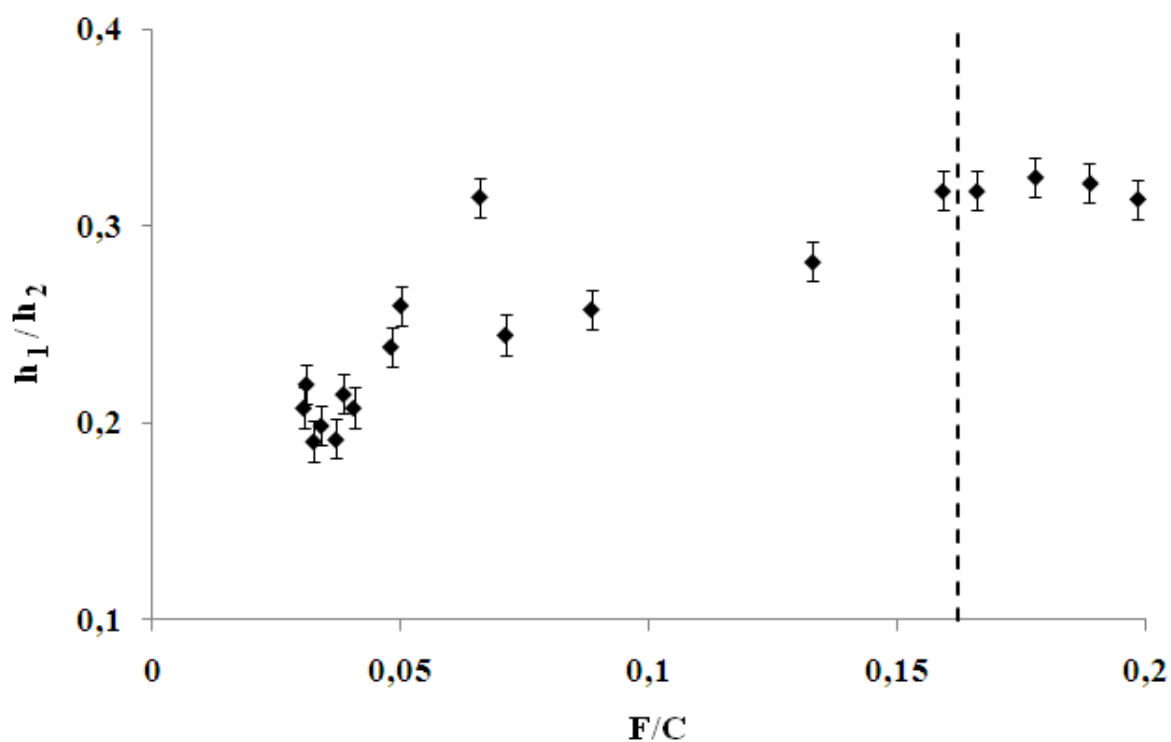


Рис. 3.4. Зависимость параметра h_1/h_2 от F/C для серии экспериментов по облучению карбонизованной пленки ПВДФ ионами Ar^+ (серия 11). Вертикальная штриховая линия соответствует окончанию измерений серии 6 и началу первой ионной бомбардировки. Точки справа от этой линии получены в конце серии 6.

На рисунках 3.3 и 3.4 обращает на себя внимание точка, резко выпадающая из общих закономерностей вариации параметров Δ и h_1/h_2 при проведении измерений в экспериментальной серии 11. С KVV спектр, соответствующий этой точке, регистрировался после продолжительного (в течение 56 суток) перерыва в эксперименте. Всё это время образец оставался в камере спектрометра в условиях высокого вакуума (10^{-9} - 10^{-7} Торр). Когда эксперимент возобновился, оказалось, что оба параметра первой производной данного спектра практически вернулись к их значениям до ионной бомбардировки. Достоверность результатов этого измерения подтверждается изменением формы $C1s$ спектра, которая стала такой же, как до начала ионных бомбардировок.

Этот факт спонтанной релаксации последствий воздействия II для нас представляется удивительным: мы полагали, что трансформация гибридного состояния атомов карбонизованного слоя к sp^2 -типу в результате бомбардировок ионами является необратимой вследствие термодинамической устойчивости графитоподобного типа атомного упорядочения. При этом содержание остаточного фтора в поверхностном слое плёнки не увеличилось, а даже несколько уменьшилось. Данное уменьшение соответствует совокупной продолжительности воздействия I между регистрациями обсуждаемого и предыдущего С KVV спектров (уравнение 13). Это позволяет исключить возможность возвращения карбонизованного слоя в состояние, предшествовавшее ионным бомбардировкам, за счёт диффузии в него атомов фтора из более глубоких слоёв, где содержание галогена более высокое. Таким образом, механизм обнаруженного эффекта пока неясен, однако представляет научный интерес и нуждается в дополнительном специальном изучении. С практической точки зрения важен факт обнаружения влияния высоковакуумной выдержки на свойства поверхностного слоя продуктов радиационной карбонизации

ПВДФ, поскольку он показывает возможность направленного изменения этих свойств, комбинируя воздействия I, II и высокого вакуума.

Таким образом, анализ поведения параметра Δ дифференцированных C KVV спектров свидетельствует об увеличении содержания углеродных атомов в состоянии sp^2 гибридизации в результате бомбардировки ионами аргона. Этот результат воздействия II одинаков в случаях любого его чередования с воздействием I, то есть не зависит от последовательности обоих применяемых воздействий. Поскольку параметр h_1/h_2 нами введен впервые, а трактовка природы сателлитной особенности оже-спектра углерода неоднозначна, интерпретация вариаций данного параметра при карбонизации ПВДФ в настоящее время не может быть однозначно соотнесена с изменениями конкретных особенностей зонной структуры и атомного упорядочения полимера и его карбонизованных производных. Тем не менее, взаимная корреляция изменений обоих параметров косвенно свидетельствует о чувствительности параметра h_1/h_2 к модификации ПВДФ. Оба параметра явно демонстрируют различный характер модификации полимера при двух различных видах радиационного воздействия, но позволяют надёжно идентифицировать наличие лишь sp^2 гибридизованных атомов углерода. Важнейшим для нас представляется факт отсутствия спектроскопических признаков sp^2 гибридизации в случае применения для карбонизации ПВДФ только воздействия I. Это позволяет утверждать, что при облучении полимера фотонами мягкого рентгеновского излучения и сопутствующими им вторичными электронами, ускоренными электрической системой торможения спектрометра, доминирующий тип гибридизации в карбонизованном слое отличается от sp^2 . В свете представлений о термодинамической стабильности графитоподобного типа структурного упорядочения углерода, этот экспериментальный факт, также как и поведение карбонизованного слоя при длительной выдержке в условиях высокого вакуума, вызывает удивление.

Тем не менее, прямое подтверждение этого вывода дает сравнение спектров остовных электронов углерода, полученных с образцов, подвергнутых облучению с долговременной экспозицией фотонами (серии 1, 6) и ионами (серии 3, 11). Эти спектры представлены на рис. 3.5.

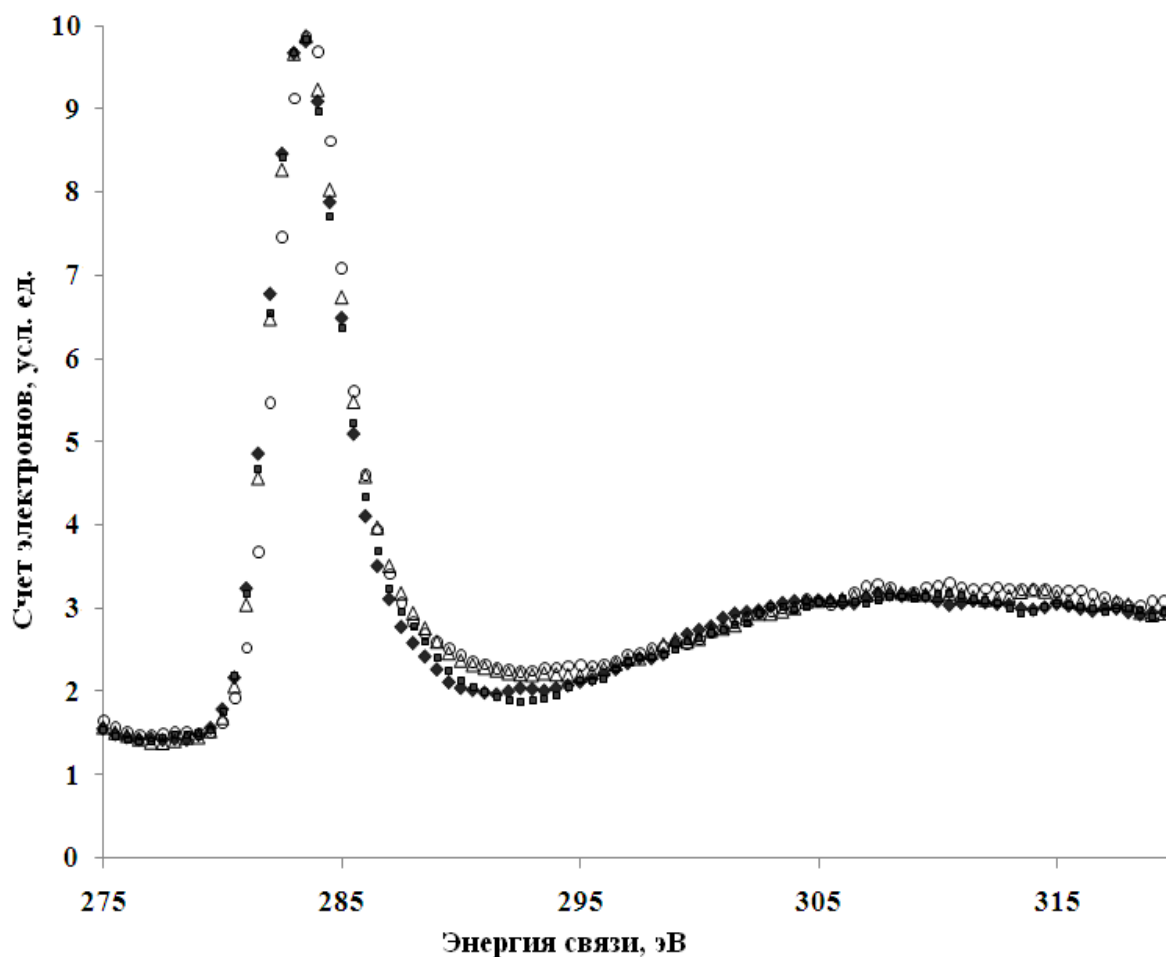


Рис. 3.5. $C1s$ -спектры карбонизованных пленок ПВДФ, полученные в конце серий 1 (◆), 6 (■), в которых образец подвергался максимальному по продолжительности воздействию I, а также в конце серий 3 (△), 11 (○), в которых образец подвергался максимальному воздействию II. Спектры выровнены по положению максимума их главного пика и нормированы по площади в одинаковых энергетических интервалах.

Наибольшее различие формы спектров имеет место при энергиях связи, отстоящих от главного максимума $C1s$ -пика на 6-8 эВ. Оно не может быть обусловлено химическим сдвигом за счёт связей атомов углерода с атомами фтора, потому что при облучении ионами содержание фтора не

увеличивается, а, напротив, уменьшается. Данная спектральная особенность является следствием существования в образцах, облученных ионами, так называемого π -плазмона, характерного для sp^2 -гибридных углеродных структур [117]. Более того, ионная бомбардировка вызывает сдвиг положения основного широкого сателлита спектра энергетических потерь (« $\sigma+\pi$ плазмон») в сторону больших энергий связи, что также характерно для sp^2 -гибридизации.

Заметим, что существует трактовка [118], основанная на гипотезе о дискретности типов гибридизации: в природе реализуется лишь три типа гибридных орбиталей углерода – $s^1p^1\pi^2$, $s^1p^2\pi^1$ и $s^1p^3\pi^0$ (карбиновая, графитовая и алмазная конфигурации соответственно). В рамках этой гипотезы промежуточные значения параметров Δ и h_1/h_2 объясняются различными количественными соотношениями атомов углерода в этих гибридных состояниях. В основе альтернативной интерпретации [11] лежит предположение о множественности типов гибридизации $s^u p^{j-u} \pi^{4-j}$, связанной с различной степенью искажения валентных углов и длин связей в неравновесных углеродных структурах и органических веществах (u и j могут принимать и целочисленные, и дробные значения).

На основании лишь того факта, что оба параметра дифференцированных $C KVV$ спектров (Δ и h_1/h_2) в результате карбонизации ПВДФ совместным воздействием AlK_α фотонов и сопутствующих вторичных электронов меняются незначительно, недостаточно оснований считать, что в получаемом материале преобладающим типом гибридизации остается sp^3 . Дело в том, что спектроскопические критерии идентификации sp -гибридного состояния ни в данном исследовании, ни в более ранних работах с досточной надёжностью не выявлены. Проведённое нами сравнение формы $C KVV$ и $C1s$ спектров сильно карбонизованного ПВДФ и полиэтилена выявило хотя и стабильно воспроизводимые, но очень малые отличия, изучение которых требует проведения специального исследования.

Разумными, однако, представляются следующие косвенные подтверждения того, что при радиационном воздействии I на поверхности ПВДФ формируются карбиноидные углеродные структуры. Во-первых, эксперимент надёжно свидетельствует о дефторировании поверхности. Дефторирование обязано приводить к трансформации валентного состояния углеродных атомов вследствие разрыва ковалентных фтор-углеродных связей, поэтому характерная для углерода исходного ПВДФ sp^3 гибридизация сохраниться не может. Это согласуется с поведением обоих параметров первых производных C_{KVV} на начальной стадии карбонизации (рис. 3.1, 3.2). Во-вторых, с точки зрения термодинамики маловероятной представляется последующая трансформация sp^2 гибридных фторзамещённых полиеновых структур в менее энергетически выгодную тетрагональную координацию. В-третьих, обнаруженное нами постепенное увеличение поверхностной проводимости при карбонизации плёнки [2а] также свидетельствует о формировании цепочечного углерода, который, судя по данным [6, 69], должен обладать полупроводниковыми свойствами.

Таким образом, используя различные типы воздействий, можно получать модифицированные углеродные структуры на основе ПВДФ с заранее заданными свойствами. Электронная структура карбонизованного слоя и, следовательно, характер атомного упорядочения в нем зависит от того, фотоны или ионы используются для дефторирования. В последнем случае очевидны признаки доминирования sp^2 -гибридного состояния атомов углерода, проявляющиеся в форме $CKVV$ и $C1s$ -спектров.

3.2. Изменения параметра неконтрастности $CKVV$ -спектра в результате карбонизации ПВДФ различными радиационными воздействиями

На рис. 3.6 представлены результаты обработки C_{KVV} спектров плёнок ПВДФ, карбонизованных только совместным воздействием I, то есть рентгеновского излучения и вторичных электронов (серии 1, 5, 7). Для всех C_{KVV} спектров измерялась неконтрастность и рассчитывалось значение

концентрации остаточного фтора F/C . Из рис. 3.6 видно, что зависимости параметра неконтрастности от содержания фтора монотонны. В целом их форма хорошо воспроизводится для различных серий измерений. Характер зависимостей несколько отличается от линейного. Скорее всего, причиной нелинейности является возникновение и увеличение по мере карбонизации градиента концентрации фтора по глубине, что приводит к изменениям поведения фона при энергиях связи, превышающих 690 эВ.

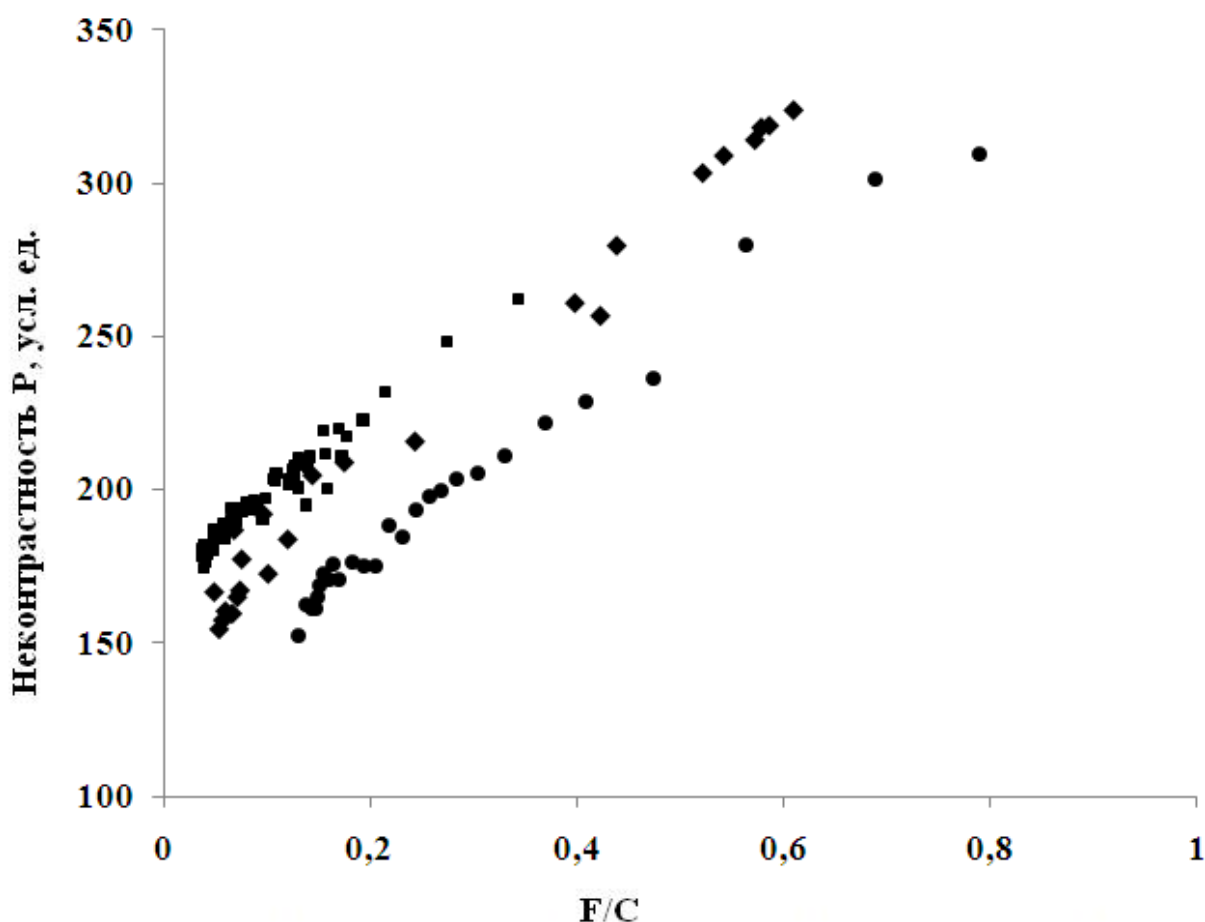


Рис. 3.6. Зависимость параметра P от F/C при воздействии I в сериях экспериментов: (●) – 1, (■) – 5, (◆) – 7.

Приведенные на рис. 3.6 зависимости в дальнейшем могут использоваться в качестве градуировочных кривых. По динамике изменений параметра P можно восстановить картину убыли фтора в любой момент эксперимента, измеряя в ходе процесса глубокой радиационной

карбонизации ПВДФ исключительно лишь СКVV-спектры. Для этого необходимо в самом конце измерений, когда содержание фтора и электронная структура плёнки изменяются очень медленно, измерить параметр F/C традиционным методом, используя интегральные интенсивности F1s и C1s линий. Это даёт реперную точку, от которой затем нужно построить в область высоких концентраций фтора кривую $P = f(F/C)$, подобную по форме наиболее статистически достоверной и подробной зависимости, полученной в серии 1 (рис. 3.6).

Для более надёжной проверки предположения о сходном поведении параметра неконтрастности С KVV спектра ПВДФ и его карбонизованных радиационным способом производных в зависимости от концентрации остаточного фтора были проведены эксперименты с двумя пленками ПВДФ марки Ф-2МЭ отечественного производства, в которых в отличие от плёнки Кунар в основном присутствует аморфная фаза и превалирует конформация β-типа. Условия и методика проведения данных экспериментов были полностью аналогичны описанным в главе 2.

Зависимости параметров неконтрастности P , определенных для С KVV спектров пленок Ф-2МЭ толщинами 20 и 60 мкм, от концентрации остаточного фтора F/C представлены на рис. 3.7. Для сравнения на этот же рисунок помещены результаты для серий 1 и 6. Из рисунка видно, что форма зависимостей параметра неконтрастности P от содержания фтора в целом хорошо воспроизводится для ПВДФ различных марок и фазового состава. Количественные различия величин неконтрастности объясняются различными порогами дискриминации счётчика электронов при проведении экспериментов.

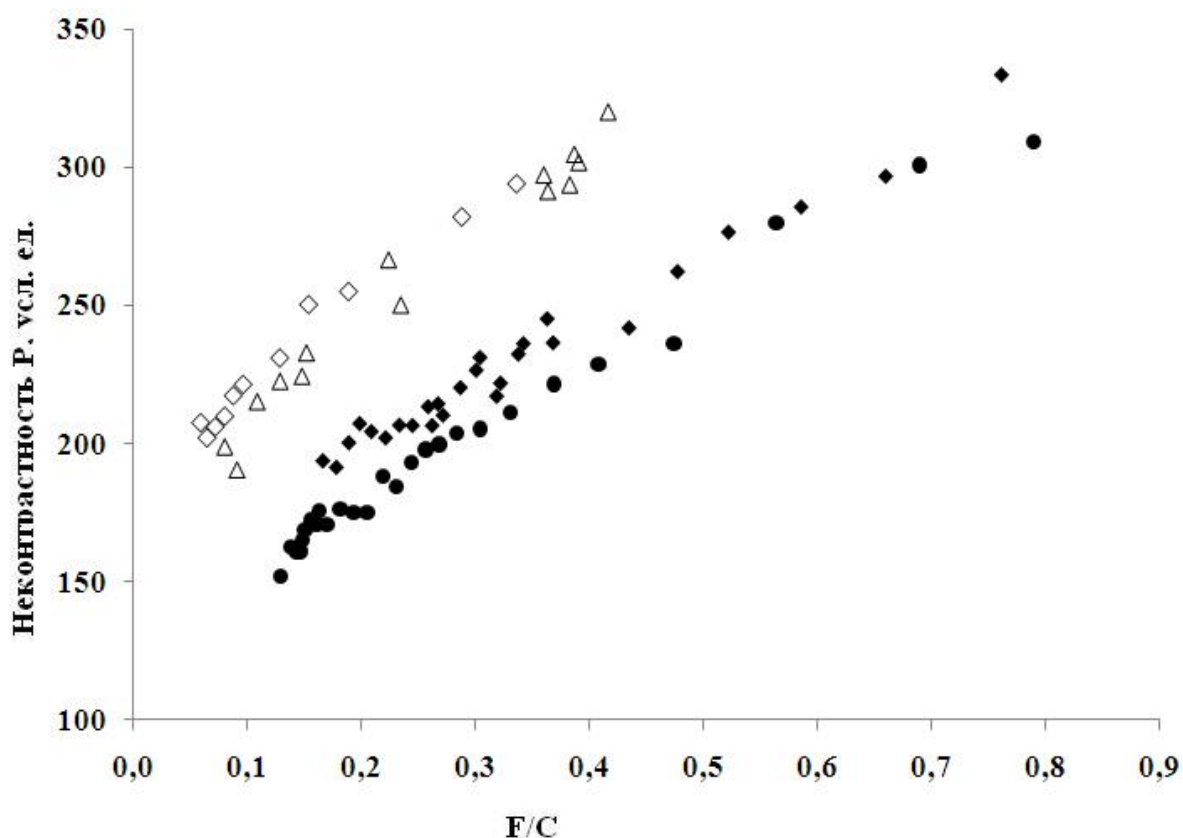


Рис. 3.7. Зависимость параметра P от F/C при воздействии I на пленки ПВДФ Кунар в сериях экспериментов: (●) – 1, (◆) – 6. Пустыми маркерами представлены аналогичные зависимости, полученные для ПВДФ марки Φ-2МЭ: (Δ) – толщина 20 мкм, (◇) – толщина 60 мкм.

Аналогичные измерения были проведены также в процессе карбонизации ПВДФ при воздействии II. Изменения параметра неконтрастности (P) в зависимости от величины относительной концентрации остаточного фтора (F/C) для случаев различных радиационных воздействий I и II в сериях 1–3 представлены на рисунке 3.8. В этих экспериментах порог чувствительности детектора оставался постоянным.

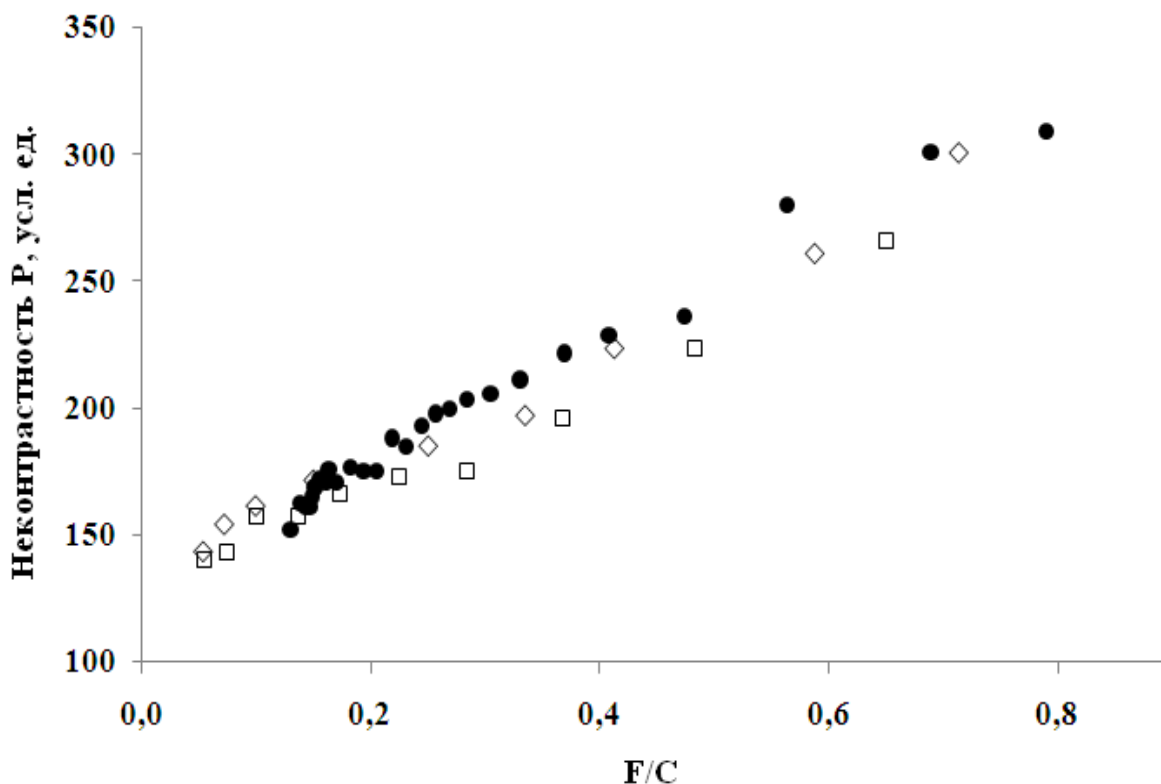


Рис. 3.8. Зависимость параметра P от F/C при воздействии I (● – серия 1), воздействии II (◆ – серия 2, □ – серия 3).

Первая точка в серии 2 (самый правый ромбик) получена до ионной бомбардировки. Её положение на графике отлично согласуется с данными, полученными в серии 1 для малых экспозиций. Из рисунка видно, что ионная бомбардировка (серии 2, 3) приводит к некоторому уменьшению параметра P , по сравнению с серией 1, в которой для карбонизации использовалось лишь воздействие I. Одним из возможных объяснений может быть изменение плотности самого близкого к поверхности слоя вещества, в наибольшей степени подверженного воздействию ионов. Поскольку длина тройных углерод-углеродных связей в карбиноидном веществе меньше, чем характерная для sp^2 состояния с двойными связями [6], плотность этого слоя должна уменьшаться в результате воздействия II. Первоначальное уменьшение параметра P при первом включении ионной пушки, скорее всего, связано с увеличением sp^2 -гибридных атомов углерода

за счет сшивок карбиноидных цепей под воздействием ионной бомбардировки. Происходящее «графитирование» поверхности приводит к уменьшению плотности поверхностного карбонизованного слоя. Вследствие этого увеличивается глубина выхода оже-электронов углерода и, соответственно, их количество. В результате параметр I , используемый как знаменатель дроби в формуле для вычисления параметра P , возрастает. Количество эмитируемых F KVV - и $F1s$ -электронов, определяющих интенсивность фоновой составляющей вблизи порога C KVV спектра (параметр H), тоже возрастает, но слабее, чем параметр I . Это связано с тем, что кинетическая энергия F KVV - и $F1s$ -электронов превышает таковую C KVV -электронов. Плотность более толстого слоя вещества, из которого выходят электроны атомов фтора, изменяется вследствие воздействия Π слабее, нежели более тонкого слоя, из которого могут эмитировать оже-электроны углерода. Таким образом, параметр H оказывается менее чувствительным к изменению плотности поверхностного слоя, чем I , и их отношение – параметр P – несколько уменьшается.

Последующий небольшой рост параметра P (в серии 2) можно объяснить более длительным воздействием (~ 300 мин), чем для других доз (200 мин и менее) AlK_{α} фотонов. В результате этого происходит уменьшение концентрации остаточного фтора, а количество sp^2 -гибридных атомов не изменяется. Об аналогичном эффекте упоминается в [119].

Таким образом, удалось выявить корреляцию между неконтрастностью P C KVV спектра и содержанием остаточного фтора F/C, что дает возможность определять значение последнего параметра, опираясь на анализ только C KVV спектров.

3.3. Выводы по главе

- Получена совокупность спектральных данных, характеризующих различия процессов дефторирования ПВДФ при воздействии мягкого рентгеновского излучения и сопутствующего ему потока вторичных электронов, и расфокусированного пучка ионов аргона (соответственно, воздействия I и II).

- Выявлены принципиальные отличия результатов карбонизации поверхности ПВДФ при воздействиях I и II. Отличия можно объяснить формированием sp^2 -структур на поверхности плёнки за счёт сшивок углеродных цепей под воздействием ионов Ag^+ .

- Выявлено близкое подобие формы (наклона) зависимости неконтрастности C KVV спектров от относительной концентрации остаточного фтора в разных сериях опытов, что демонстрирует возможность измерения средней концентрации остаточного фтора при использовании лишь одного C KVV спектра.

Основные результаты и выводы

В результате экспериментальных исследований и их анализа получена совокупность основных результатов, на основании которых сформулированы выводы данной диссертационной работы:

1. Получены зависимости относительной концентрации фтора на поверхности частично кристаллического поливинилиденфторида от времени экспозиции для 11 экспериментальных серий при длительном совместном воздействии рентгеновского излучения и электронной бомбардировки, а также дозированной бомбардировки ионами аргона.

2. Предложена и апробирована методика определения относительной концентрации остаточного фтора в любой момент времени радиационного воздействия на образцы с использованием интерполяции данных полиномом шестой степени.

3. Выявлен новый параметр, позволяющий идентифицировать тип внутриатомной гибридизации углерода на основании анализа формы первой производной $C\ KVV$ спектра. Произведено сопоставление зависимости выявленного параметра – отношения пиковых интенсивностей двух главных особенностей дифференцированных оже-спектров углерода - от остаточной концентрации фтора в образце, с аналогичной зависимостью параметра, предлагаемого в литературе [98]. Совместное использование данных параметров позволяет идентифицировать sp^2 -гибридное состояние атомов углерода в продуктах радиационной карбонизации ПВДФ.

4. Выявлены изменения параметров формы первых производных оже-спектров углерода при облучении рентгеновскими фотонами (совместно с вторичными электронами) и ионами Ag^+ , специфичные для каждого из этих двух различных карбонизирующих воздействий, что демонстрирует чувствительность указанных параметров к типу внутриатомной гибридизации углерода.

5. Показана возможность измерения концентрации остаточного фтора в продуктах радиационного дефторирования ПВДФ с использованием только C_{KVV} спектров, то есть без проведения специальных сканирований спектров остовных электронов углерода и фтора.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в изданиях, которые по решению ВАК включены в перечень ведущих рецензируемых научных журналов:

1а. Особенности спектров электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида / А.В. Вязовцев, Н.С. Кравец, С.С. Чеботарев, **И.И. Беспаль** [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия Математика. Механика. Физика. – 2009. – № 22 (155). – Вып. 1. – С. 45 – 51.

2а. Особенности электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида / Л.А. Песин, С.С. Чеботарев, А.М. Кувшинов, **И.И. Беспаль** [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 3. – С. 37–44.

Другие публикации и тезисы докладов:

3а. Модификация поверхности поливинилиденфторида ионной бомбардировкой / А.М. Кувшинов, С.С. Чеботарев, **И.И. Беспаль** [и др.] // Тезисы докладов XXXVIII Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М., 2008. – С. 154.

4а. Особенности спектров электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида мягким рентгеновским излучением и ионной бомбардировкой / С.С. Чеботарев, А.В. Вязовцев, Н.С. Кравец, **И.И. Беспаль** [и др.] // Тезисы докладов XXXIX Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М., 2009. – С. 89.

5а. Методы синтеза и идентификации продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида / Л.А. Песин, И.В. Грибов, С.Е. Евсюков, **И.И. Беспаль** [и др.] // Сборник тезисов V международной конференции по физической электронике «UzPEC-5». – 28 – 30 октября 2009 г., Узбекистан, Ташкент. – С. 38.

6. Electron emission spectra of radiatively carbonized PVDF films / S.S Chebotaryov, L.A. Pesin, A.M. Kuvshinov, **I.I. Bernal** [et al.] // Materials Science: an Indian Journal. – 2011. – V. 7 (2). – P. 69 – 77.

Список цитированной литературы

1. Heimann, R.B. Carbyne and carbynoid structures / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov; L. Kavan. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 438 p.
2. Энциклопедия полимеров. Том 1. / Гл. ред. В.А. Каргин. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – 1244 стб.
3. Park, Y.J. Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions/ Y.J. Park, Y.S. Kang, C. Park // European Polymer Journal. – 2005. – V. 41. – P. 1002-1012.
4. Gentamicin supplementation of polyvinylidenefluoride mesh materials for infection prophylaxis / Junge K., Rosch R., Klinge U. [et al.] // Biomaterials. – 2005. – V.26 (7). – P. 787–793.
5. Surface modification of poly(vinylidenefluoride) to improve the osteoblast adhesion / Klee D., Ademovic Z., Bosserhoff A. [et al.] // Biomaterials. – 2003. – V. 24 (21). – P. 3663–3670.
6. Шулепов, С.В. Физика углеродных материалов / С.В. Шулепов. – Челябинск: Metallurgy, Челябинское отделение, 1990. – 336 с.
7. Коулсон, Ч. Валентность / Ч. Коулсон. – М.: Мир, 1965. – 426 с.
8. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 1997. – 528 с.
9. Блайт, Э.Р. Электрические свойства полимеров / Э.Р. Блайт, Д. Блур. – М.: Физматлит, 2008. – 376 с.
10. Robertson, J. π -Bonded Clusters in Amorphous Carbon Materials // Phil. Mag. B. – 1992. – V. 66 (2). – P. 199-209.
11. Влияние дефектов структуры на интенсивность спектров электронной эмиссии углерода / Л.А. Песин, Е.М. Байтингер, И.Н. Ковалев [и др.] // Журнал структурной химии. – 1999. – Т.40 (3). – С.493-499.
12. Шулепов, С. В. Атом углерода и искусственный графит / С.В. Шулепов. – Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1965. – 116 с.

13. Бах, Н.А. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников./ Н.А. Бах, А.В. Ванников, А.Д. Гришина. – М.: Наука, 1971, – 361 с.
14. Магруппов, М.А. Полупроводниковые пирополимеры / М.А. Магруппов // Успехи химии. – 1981. – Т. 50 (11). – С.2106-2131.
15. Ионная имплантация полимеров / В.Б. Оджаев, И.П. Козлов, В.Н. Попок, Д.В. Свиридов. – Минск.: Белгосуниверситет, 1998. – 197 с.
16. Бартенев, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. – М.: Химия, 1990. – 432 с.
17. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2009. – 560 с
18. Синдо, А. Карбонизация полимеров и получение карбоновых волокон / А. Синдо // Успехи химии, 1973. – Т. 42 (2). – С. 301-322.
19. Мадорский, С.М. Термическое разложение органических полимеров / С.М. Мадорский. – М.: Мир, 1974. – Т.2. – С.327-360.
20. Карбонизация и графитизация полимерных покрытий на пористых керамических носителях / Д.М. Амирханов, О.К. Алексеева, С.Ю. Алексеев [и др.] // Сборник тезисов докладов 2-й Международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, 15-17 окт., 2003. – М.: ПРЕСТО-РК, 2003, – С. 44.
21. Formation of β - carbyne by dehydrohalogenation / V.V. Korshak, Yu.P. Kudryavtsev, Yu.V. Korshak [et al.] // Macromol. Chem., Rapid Commun. – 1988. – V. 9 (1). – P. 135-140.
22. Кудрявцев, Ю.П. Эффективная дегидрофторирующая система для поливинилиденфторида / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, В.Г. Бабаев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1992. –№ 5. – С. 1223- 1225.

23. Евсюков, С.Е. Химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров / С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // Успехи химии. – 1991. – Т. 60 (4). – С. 764-796.
24. Evsyukov, S.E. Synthesis of carbynoid materials by chemical dehydrohalogenation of halogen-containing polymers / S.E. Evsyukov //in: Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications. Ed. by F. Cataldo //Chemistry and Physics of Carbon, V. 29. – New York: Marcel Dekkert Inc 2004. – 360 p.
25. Cataldo, F. Synthesis of polyynes by dehydrohalogenation of chlorinated paraffins. // Angew. Makromol. Chem. – 1999. – V. 264. – P. 65-72.
26. XPS studies of directly fluorinated HDPE: problems and solutions /A.M. Ferraria, J.D. Lopes da Silva, A.M. Botelho do Rego // Polymer. – 2003. – V. 44. – P. 7241-7249.
27. Du Toit, F.J. Surface fluorination of polypropylene-1. Characterization of surface properties/ F.J. Du Toit, R.D. Sanderson // J. Fluorine Chem. – 1999. – V. 98 (2). – P. 107-114.
28. Beamson, G. High resolution XPS of organic polymers. The scienta ESCA300 database / G. Beamson, D. Briggs. – New York: Wiley. – 1992.
29. Русаков, В.П. Производство полимеров / В.П. Русаков. – М.: Высшая школа, 1988. – 280 с.
30. Ferroelectric polymers – chemistry, physics and applications / Ed. H.S. Nalva. – N.Y.: Marcel Dekkert Inc., 1995. – 912 p.
31. Kawai, H. The Piezoelectricity of Poly(vinylidene Fluoride) // Japan Journal of Applied Physics. – 1969. – V. 8. – P. 975–976.
32. ПВДФ-датчик динамического давления / В.А. Борисенок, В.Г. Симаков, В.Г. Куропаткин [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2008. – № 4. – С. 113 – 121.
33. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский //

- Успехи химии. – 1996. – Т.65(10). – С. 936 – 987.
34. Кочервинский, В.В. Исследование подвижности в пленках сегнетоэлектрического поливинилиденфторида различной структуры / В.В. Кочервинский, И.А. Малышкина, Д.В. Воробьев, Н.П. Бессонова. – Физика твердого тела. – 2010. – Т.52(9). – С. 1841 – 1848.
 35. Photodegradation of poly(tetrafluoroethylene) and poly(vinylidene fluoride) thin films by inner shell excitation / К.К. Okudaira, Н. Yamane, К. Ito [et al.] // Surface Review and Letters. – 2002. – V. 9 (1). – P. 335–340.
 36. Structure of Phase-Separated Ferroelectric/ Semiconducting Polymer Blends for Organic Non-volatile Memories / C.R. McNeill, К. Asadi, В. Watts [et al.] // Small. – 2010. – 4. – P. 508–512.
 37. Фазовый переход в сегнетоэлектрических кристаллах сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом / К.А. Верховская, А.А. Плаксеев, Н.Д. Гаврилова [и др.] // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51 (10). – С. 2055-2058.
 38. Loi-zhou, Song. Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng / Song Loi-zhou, Zheng Qui-yan, Wong Ya-nan, Liu Qian // Polym. Mater. Sci. Technol. Eng. – 2009. – V. 25 (4). – P. 155-158.
 39. Preparation of organic-inorganic hybrid cation-exchange membranes via blending method and their electrochemical characterization / Zuo Xingtao, Yu Shuili, Xu Xia [et al.] // Journal Membr. Sci. – 2009. – V. 328 (1-2). – P. 23-30.
 40. Jun, Lu. Fabrication and actuation of electro-active polymer actuator based on PSMI-incorporated PVDF / Lu Jun, Kim Sang-Gyun, Lee Sunwoo, Oh Il-kwon // Smart Mater. And Structural. – 2008. – V. 17 (4). – P. 045002/1-045002/10.
 41. Chemical dehydrochlorination of polytrichloro-butadienes – A new route to carbines / I.I. Vointseva, L.M. Gilman, Yu.P. Kudryavtsev [et al.] // European Polymer Journal. – 1996. – V. 32. – P. 61–68.

42. О возможности синтеза одномерного углерода при радиационной карбонизации ПВДФ / С.С. Чеботарев, Л.А. Песин, И.В. Грибов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – №7. – С.49-55.
43. Le Moel, A. Modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under high energy heavy ion, X-ray and electron irradiation studied by X-ray photoelectron spectroscopy/ A. Le Moel, J.P. Duraud, E. Balanzat // Nucl. Instrum. and Methods in Physics Research. – 1986. – V. 18. – P. 59-63.
44. Duca, M.D. Effect of X-rays on poly(vinylidene fluoride) in X-ray photoelectron spectroscopy / M.D. Duca, C.L. Plosceanu, T. Pop // Journal Appl. Polym. Sci. – 1997. – V. 67. – P. 2125-2127.
45. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бригса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с.
46. Photoemission study of direct photomicro machining in poly(vinylidene fluoride) / E. Morikawa, J. Choi, H.M. Manohara [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2000. – V. 87. – № 8. – P. 4010-4016.
47. Определение истинной формы фотоэлектронного спектра валентных состояний углерода карбиноидных пленок, синтезированных из поливинилиденфторида / А.Г. Сарайкин, С.С. Чеботарев, С.Е. Евсюков [и др.] // Известия челябинского научного центра. – 2003. – Вып. 1 (18). – С. 27-32.
48. Упрощенный способ измерения концентрации фтора на поверхности поливинилиденфторида и продуктов его частичной карбонизации / Л.А. Песин, И.В. Воинкова, С.Е. Евсюков [и др.] // Известия челябинского научного центра. – 2004. – Вып. 4 (26). – С. 21-25.
49. Elliott, I. Calculated core-level sensitivity factors for quantitative XPS using an HP 5950B spectrometer / I. Elliott, C. Doyle, J.D. Andrade // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1983. – V. 28. – P. 303-316.

50. Изменения формы фотоэлектронных и оже-спектров углерода в процессе радиационной карбонизации поливинилиденфторида / С.С. Чеботарев, Л.А. Песин, И.В. Грибов [и др.] // Известия челябинского научного центра. – 2005. – Вып. 2 (28). – С. 13-18.
51. Модификация поверхности поливинилиденфторида в процессе измерения спектров электронной эмиссии / И.В. Грибов, Л.А. Песин, С.Е. Евсюков [и др.] // Химическая физика. – 2005. – Т. 24 (3). – С. 38-46.
52. Сапожникова, Т.С. Ab initio моделирование электронной структуры поливинилиденфторида по мере карбонизации / Т.С. Сапожникова, А.А. Мирзоев. – Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50 (6). – С. 1143 – 1145.
53. Kinetics of radiation-induced carbonization of poly(vinylidene fluoride) film surface / A. Kuvshinov, L. Pesin, S. Chebotaryov [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – V. 93. – P. 1952 – 1955.
54. Исследование механизмов радиационной карбонизации поливинилиденфторида на основе анализа кинетических параметров / А.М. Кувшинов, Л.А. Песин, М.В. Кузнецов [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия Математика. Механика. Физика. – 2009. – № 22 (155). – Вып. 1. – С. 72 – 79.
55. Кинетика дефторирования поливинилиденфторида при воздействии рентгеновского излучения и вторичных электронов / А.М. Кувшинов, С.С. Чеботарев, Л.А. Песин [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – №2. – С.45-51.
56. Физическая энциклопедия / Гл. редактор А.М. Прохоров. – М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1992. – Т. 3. – 672 с.
57. Watts, John F. An introduction to surface analysis by XPS and AES/ John F. Watts, John Wolstenholme. – Chichester: Wiley, 2003.
58. Кузьмин, М.В. Трансформация Оже-спектров пленок иттербия нанометровой толщины, вызываемая адсорбированными молекулами

- монооксида углерода и кислорода / М.В. Кузьмин, М.А. Митцев // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53 (3). – С.569-572.
59. Еловигов, С.С. Оже-электронная спектроскопия / С.С. Еловигов // Соросовский Образовательный Журнал. – 2001. – № 2. – С. 82-88.
60. Методы анализа поверхности / под ред. А. Задерны. – М.: Мир, 1979. – 582 с.
61. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Мир, 2003. – 683 с.
62. Лифшиц, В.Г. Процессы на поверхности твердых тел / В.Г. Лифшиц, С.М. Репинский. – Владивосток: Дальнаука, 2003. – 704 с.
63. www.scirus.com
64. Фельдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фельдман, Д. Майер. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
65. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар. – М.: Мир, 1989. – 410 с.
66. Шульман, А.Н. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела / А.Н. Шульман, С.А. Фридрихов. – М.: Наука, 1977. – 550 с.
67. Gavriljuk, Y.L. Electron Energy States of Carbon in Auger, Energy Loss and X-Ray Spectroscopies / Y.L. Gavriljuk, V.G. Lifshits // Solid State Communications. – 1980. – V. 36. – P. 155-158.
68. Seah, M. P. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids / M. P Seah, W. A. Dench // Surf. Interf. Anal. – 1979. – № 1, 2 – С. 11.
69. Байтингер, Е.М. Электронная структура конденсированного углерода / Е.М. Байтингер. – Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1988. – 152 с.
70. Беленков, Е.А. Углеродные фазы из sp^2 -гибридизированных атомов с трехмерной жесткосвязанной структурой / Е.А. Беленков, В.А. Алипаша // Известия вузов. Физика. – 2010. – № 12. – С. 53-58.

71. Сладков, А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода / А.М. Сладков; [Отв. ред. Ю.Н. Бубнов]. – М.: Наука, 2003. – 151 с.
72. Борисов, А.М. Модификация структуры и эмиссионные свойства углеродных материалов при высокодозном ионном облучении / А.М. Борисов, Ю.С. Виргильев, Е.С. Машкова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 1. – С.58-74.
73. Закономерности ионно-электронной эмиссии одномерного углерод-углерод композиционного материала / Н.Н. Андрианова, А.М. Борисов, Ю.С. Виргильев [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 5. – С.59-63.
74. Баран, Л.В. Эволюция структуры фуллеритовых пленок, конденсированных на различные подложки / Л.В. Баран // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – №9. – С.84-88.
75. Давыдов, И.В. Моделирование структуры и устойчивости полимеров на основе фуллеренов C_{20} / И.В. Давыдов, А.И. Подливаев, Л.А. Опенов // Известия вузов. Физика. – 2009. – № 11. – С. 79-84.
76. Елецкий, А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179 (3). – С. 225-242.
77. Характеризация фторированных многостенных углеродных нанотрубок методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии / М.М. Бржезинская, Н.А. Виноградов, В.Е. Мурадян [и др.] // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50 (3). – С. 565-571.
78. Воробьева, А.И. Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок / А.И. Воробьева. // Успехи физических наук. – 2010. – Т.180 (3). – С. 265-288.
79. Мусатов, А.Л. Автоэлектронная эмиссия из одностенных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия / А.Л. Мусатов, К.Р. Израэльянц,

- Е.Г. Чиркова Е.Г., А.В. Крестинин // Физика твердого тела. –2011. – Т. 53 (7). – С. 1428 – 1432.
80. Любутин, И.С. Фазовые состояния и магнитные свойства наночастиц железа в каналах углеродных нанотрубок / И.С. Любутин, К.В. Фролов, О.А. Аносова // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 136. – Вып. 2(8) – С. 302-310.
81. Булярский, С.В. Термодинамика и кинетика адсорбции атомов и молекул углеродными нанотрубками / С.В. Булярский, А.С. Басаев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. –2009. – Т. 135 (4). – С. 788-799.
82. Ершова, О.В. Управление движением наноэлектромеханических систем на основе углеродных нанотрубок с помощью электрического поля / О.В. Ершова, Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. –2008. – Т. 134. – Вып. 4 (10). – С. 762-771.
83. Фальковский, Л.А. Оптические свойства допированных графеновых слоев / Л.А. Фальковский // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2008. – Т. 133 (3). – С. 663-669.
84. Морозов, С.В. Электронный транспорт в графене / С.В. Морозов, К.С. Новоселов, А.К. Гейм // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178 (7). – С. 776-780.
85. Елецкий, А.В. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А.В. Елецкий, И.М. Искандерова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков // Успехи физических наук. –2011. – Т.181 (3). – С. 233-268.
86. Ктиторов, С.А. Рассеяние электронов в монослойном графене: модели кольцеобразной ямы / С.А. Ктиторов, Н.Е. Фирсова // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53 (2). – С. 384-388.
87. Федоров, А.С. Подвижность вакансий при деформации и их влияние на упругие свойства графена / А.С. Федоров, Д.А. Федоров, З.И. Попов //

- Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 139 (5). – С. 938-942.
88. Романенко, А.И. Неоднородные электронные состояния в углеродных наноструктурах различной размерности и кривизны образующих их графеновых слоев / А.И. Романенко, А.В. Окотруб, В.Л. Кузнецов // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175 (9). – С. 1000-1004.
89. Гофман, И.В., Механические и термические свойства нанокпозиционных пленок на основе ароматического полиимида и углеродных наноконусов / И.В. Гофман, И.В. Абалов, В.Е. Юдин // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53 (7). – С.1433-1439.
90. Galuska, A. Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon / A. Galuska, H. Madden, R. Allred // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1988. – V 12. – P. 293–303.
91. Dementjev, A.P. Electron Spectroscopy Characterization of Carbon Surface/ A.P. Dementjev // New Diamond and Frontier Carbon Technology. – 2001. – V 11(1). – P. 37 – 51.
92. Cini, M. Theory of the Auger effect in solids: Plasmon effects in electron spectroscopies of valence states/ M. Cini // Physical Review B. – 1978. – V. 17(6). – P. 2486–2493.
93. Cini, M. Dynamical screening effects on Auger CVV line shapes of solids / M. Cini, A. D'Andrea. //Physical Review B. – 1984. – V. 29(12). –6541–6547.
94. Ramaker, D. E. Final-state rule for Auger line shapes/ D. E Ramaker //Physical Review B. – 1982. – V. 25(12). – P. 7341–7350.
95. Dunlap, B.I. Effect of screening on the carbon KVV Auger line shape of alkali-metal – intercalated graphite / B.I. Dunlap, D.E. Ramaker, J.S. Murday //Physical Review B. – 1982. – V 25(10). – P. 6439–6446.

96. Dynamic Core-Hole Screening Effects in the C-KVV Auger Line Shape of Graphite / J.E. Houston, D.E. Ramaker, J.W. Rogers [et al.] // Physical Review Letters. – 1986. – V 56(12). – P. 1302–1304.
97. Relationship between the Auger line shape and the electronic properties of graphite / J.E. Houston, J.W. Rogers, Jr., R.R. Rye [et al.] // Physical Review B. – 1986. – V. 34 (2). – P.1215–1225.
98. Galuska, A. Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon / A. Galuska, H. Madden, R. Allred // Surface Science. – 1988. – V. 32. – P. 253-272.
99. Mizokawa, Y. Comparison of the C KLL first-derivative auger spectra from XPS and AES using diamond, graphite, SiC and diamond-like-carbon films / Y. Mizokawa, T. Miyasato, S. Nakamura // Surface Science. – 1987. – V 182. – P. 431-438.
100. Дементьев, А.П. Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц / А.П. Дементьев, К.И. Маслаков. // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 4. – С. 168-170.
101. Хвостов, В.В. Оже-спектроскопия аморфных пленок углерода / В.В. Хвостов, В.Г. Бабаев, М.Б. Гусева // Физика твердого тела. – 1985. – Т. 27 (3). – С.887-891.
102. Изменения формы фотоэлектронных и оже– спектров углерода в процессе радиационной карбонизации поливинилиденфторида / С.С. Чеботарев, Л.А. Песин, И.В. Грибов [и др.] // Известия Челябинского научного центра. – Снежинск: Изд-во: РФЯЦ-ВНИИТФ. 2005.– Вып. 2(28).– С. 13–18.
103. Speranza, G. Semi-quantitative description of C hybridization via s- and p-partial density of states probing: an electron spectroscopy study / G. Speranza, N. Laidani. //Diamond and Related Materials. – 2000. – V. 9. – P. 1856–1861.
104. Speranza, G. Measurement of the relative abundance of sp^2 and sp^3 hybridised atoms in carbon based materials by XPS: a critical approach. Part

- I / G. Speranza, N. Laidani. //Diamond and Related Materials. – 2004. – V 13. – P. 445–450.
105. Speranza, G. Measurement of the relative abundance of sp^2 and sp^3 hybridised atoms in carbon based materials by XPS: a critical approach. Part II / G. Speranza, N. Laidani. //Diamond and Related Materials. – 2004. – V 13. – P. 451–458.
106. Байтингер, Е.М. Влияние типа гибридизации электронов на интенсивность Оже-спектров углерода / Е.М. Байтингер, Л.А. Песин, А.В. Чередниченко // Известия вузов. Физика. – 1996. – № 8. – С. 111-115.
107. Соколов, О.Б. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора / О.Б. Соколов, В.Л. Кузнецов. – Челябинск, ЧПИ, 1990. – 60 с.
108. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. В двух частях. Часть вторая. Технологические процессы производства полимерных пленочных материалов и искусственной кожи / Г.П. Андрианова, К.А. Полякова, А.С. Фильчиков, Ю.С. Матвеев. – М.: Легпромбытиздат, 1990.- 384 с.
109. Морилова, В.М. Влияние одноосного растяжения плёнок поливинилиденфторида на форму и положением СН-пигов в ИК-спектрах / В.М. Морилова, О.В. Корякова, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин // Вестник Челябинского государственного университета.– 2011. – № 7 (222). – Серия Физика. Вып. 9. – С. 35 – 39.
110. Pesin L.A. Structure and properties of glass-like carbon // Journal of Materials Science. – 2002. – V. 37. – P. 1-28.
111. Кугеев, Ф.Ф. О строении углеродных волокон по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ф.Ф. Кугеев, Е.М.

- Байтингер, Ю.А. Тетерин, С.Г. Гагарин. // Химия твердого топлива. – 1991. – № 3. – С. 120 -125.
112. Pesin, L.A. A new structural model of glass-like carbon / L.A. Pesin, E.M. Baitinger. // Carbon. – 2002. – V. 40 (3). – P. 295-306.
113. In situ observation of modification of carbon hybridization of poly(vinylidene fluoride) during XPS/XAES measurements / L.A. Pesin, I.V. Gribov, V.L. Kuznetsov [et al.] // Chem. Phys. Letters – 2003. – № 372 (5 – 6). – P. 825 – 830.
114. Shirley, D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold / D.A. Shirley // Physical Review B. – 1972. – V 5. – P. 4709-4714.
115. Сухов, А.Н. Математическая обработка результатов измерений / А.Н. Сухов. – М.: Типография МИСИ им. В.В. Куйбышева, 1982. – 93 с.
116. A model of radiation-induced degradation of poly(vinylidene fluoride) surface during XPS measurements / I.V. Voinkova, N.N. Ginchitskii, I.V. Gribov [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2005. – V. 89. – P. 471–477.
117. Electronic structure of carbene studied by X-ray emission spectroscopy / Y.P. Kudryavtsev, E.M. Baitinger, F.F. Kugeev [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1990. – V.50. – P. 295–307.
118. McCulloch, D.G. Structural Investigation of Xenon Ion-Beam-Irradiated Glassy Carbon / D.G. McCulloch, S. Praver, A. Hoffman // Physical Review B. – 1994. – 50, № 9. – P. 5909–5917.
119. Влияние термической обработки и ионной бомбардировки на электронную структуру предварительно карбонизованной поверхности поливинилиденфторида / Л.А. Песин, И.В. Грибов, Н.А. Москвина [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия Математика. Механика. Физика. – 2011. – № 32 (249). – Вып. 5. – С. 103–108.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Результаты обработки С KVV спектров ПВДФ

Название спектра	Экспозиция, мин	F/C, отн. ед.	Интенсивность I, отн. ед.	Δ , эВ	h_1/h_2 , отн. ед.	Неконтрастность P, усл. ед.
Серия 1						
Kynlau11	180	0,689	68,25	14,04	0,419	301
Kynlau22	391	0,564	79,27	15,67	0,407	280
Kynlau32	596	0,474	85,41	15,4	0,349	236
Kynlau42	806	0,408	89,13	14,54	0,348	229
Kynlau48	969	0,369	85,68	15,69	0,357	222
Kynlau59	1187	0,331	77,99	15,22	0,336	211
Kynlau68	1386	0,305	81,44	15,09	0,345	205
Kynlau78	1591	0,284	89,00	15,44	0,361	204
Kynlau87	1782	0,268	87,73	15,72	0,347	200
Kynlau97	1948	0,257	82,50	15,40	0,333	198
Kynlaua7	2141	0,244	85,22	15,70	0,351	193
Kynlaub9	2357	0,231	85,50	15,41	0,330	185
Kynlauc8	2563	0,219	89,58	15,43	0,353	188
Kynlaue0	2793	0,205	86,41	15,44	0,331	176
Kynlauf1	3011	0,193	85,56	15,44	0,364	175
Kynlaug0	3244	0,182	84,73	15,11	0,66	177
Kynlauh1	3520	0,170	89,62	15,41	0,337	171
Kynloui0	3700	0,163	89,90	15,27	0,376	175
Kynloui5	3774	0,161	93,64	16,13	0,370	171
Kynlauj4	3989	0,155	98,51	15,55	0,373	172
Kynlauk9	4260	0,151	93,11	16,03	0,353	169
Kynlaum1	4498	0,148	90,98	16,08	0,341	165
Kynlaun0	4698	0,146	90,78	15,39	0,363	161
Kynlao1	4924	0,143	93,90	16,10	0,359	161
Kynlaup2	5144	0,138	86,90	15,27	0,352	162
Kynlau01	5351	0,130	89,10	15,84	0,356	152

Результаты обработки C KVV спектров ПВДФ (продолжение)

Название спектра	Экспозиция, мин	F/C, отн. ед.	Интенсивность I, отн. ед.	Δ , эВ	h_1/h_2 , отн. ед.	Неконтрастность P, усл. ед.
Серия 2						
Kyisau07	120	0,714	64,29	14,14	0,431	300
Kyisau17	314	0,588	65,07	14,90	0,352	261
Kyisau30	579	0,413	74,32	15,61	0,307	223
Kyisau37	731	0,335	79,16	16,00	0,280	197
Kyisau48	975	0,254	86,71	16,36	0,285	185
Kyisau57	1165	0,150	88,67	17,10	0,241	171
Kyisau66	1371	0,199	92,87	16,72	0,272	161
Kyisau75	1558	0,072	98,02	17,27	0,258	154
Kyisau84	1753	0,053	94,10	17,56	0,223	143
Серия 3						
Kyinau08	196	0,650	72,41	14,87	0,424	267
Kyinau17	393	0,484	73,22	15,85	0,353	223
Kyinau26	579	0,368	80,76	16,05	0,331	196
Kyinau35	774	0,284	89,12	16,45	0,273	175
Kyinau44	980	0,225	93,67	16,52	0,258	173
Kyinau55	1198	0,173	96,46	16,85	0,269	166
Kyinau64	1393	0,137	95,41	17,04	0,260	157
Kyinau73	1581	0,099	86,33	17,21	0,235	157
Kyinau82	1768	0,074	102,25	17,78	0,241	143
Kyinau91	1941	0,054	94,38	17,13	0,224	141
Серия 4						
Kyrrautb	7613	0,099	100,94	15,04	0,319	179
Серия 5						
Srg0au23	191	0,363	23,34	14,38	0,376	262
Srg0au44	310	0,289	20,37	13,92	0,356	276
Srg0au50	354	0,273	22,89	13,78	0,333	248
Srg0au80	623	0,214	21,74	14,00	0,354	232

Результаты обработки С KVV спектров ПВДФ (продолжение)

Название спектра	Экспозиция, мин	F/C, отн. ед.	Интенсивность I, отн. ед.	Δ , эВ	h_1/h_2 , отн. ед.	Неконтрастность P, усл. ед.
Srg0au95	808	0,193	22,28	14,23	0,369	223
Srg1au06	981	0,177	23,40	14,06	0,333	217
Srg1au08	1069	0,169	23,30	14,15	0,346	219
Srg1au16	1205	0,159	25,74	13,88	0,344	200
Srg1au28	1429	0,142	22,86	14,26	0,356	211
Srg1au38	1631	0,131	25,08	13,87	0,351	201
Srg1au46	1787	0,126	23,90	14,20	0,323	208
Srg1au81	2532	0,122	20,91	14,10	0,329	201
Srg1au97	2889	0,109	21,04	14,12	0,359	205
Srg2au05	3247	0,098	21,93	14,20	0,327	197
Srg2au10	3363	0,095	22,25	14,28	0,325	194
Srg2au18	3608	0,089	21,69	14,18	0,357	196
Srg2au20	3701	0,088	21,28	14,14	0,352	197
Srg2au34	4087	0,080	18,72	13,80	0,327	196
Srg2au41	4352	0,075	18,80	13,71	0,337	193
Srg2au62	4924	0,065	17,74	14,17	0,344	189
Srg2au79	5477	0,058	18,06	13,99	0,343	185
Srg2au88	5717	0,057	17,57	13,94	0,348	184
Srg3au02	6320	0,052	16,28	14,03	0,353	185
Srg3au11	6593	0,049	16,69	13,91	0,328	187
Srg3au12	6353	0,049	16,36	14,03	0,328	186
Srg3au22	6950	0,048	16,50	14,11	0,352	183
Srg3au40	7468	0,041	15,97	13,91	0,387	179
Srg3au42	7543	0,039	15,99	14,02	0,344	177
Srg3au46	7695	0,038	16,54	14,03	0,352	175
Srg3au 54	7892	0,037	16,34	13,89	0,350	178
Srg3au67	8335	0,036	16,36	13,91	0,338	181

Результаты обработки C KVV спектров ПВДФ (продолжение)

Название спектра	Экспозиция, мин	F/C, отн. ед.	Интенсивность I, отн. ед.	Δ , эВ	h_1/h_2 , отн. ед.	Неконтрастность P, усл. ед.
Серия 6						
Кynkau07	89	0,762	36,59	13,51	0,382	334
Кynkau19	266	0,660	40,27	14,65	0,391	297
Кynkau28	430	0,586	44,52	14,49	0,356	286
Кynkau40	610	0,522	45,90	14,26	0,358	277
Кynkau52	771	0,477	44,78	14,46	0,361	263
Кynkau66	966	0,435	33,23	14,77	0,351	242
Кynkau99	1419	0,368	48,34	14,31	0,323	236
Кynkaua1	1465	0,363	51,29	14,52	0,334	245
Кynkaub2	1673	0,342	25,04	14,74	0,348	236
Кynkaub5	1721	0,338	50,37	14,66	0,363	232
Кynkauc7	1903	0,322	36,30	14,68	0,299	222
Кynkauc9	1944	0,318	38,36	14,92	0,347	217
Кynkaue0	2133	0,304	55,06	14,45	0,337	231
Кynkaue2	2178	0,301	57,40	14,52	0,335	226
Кynkauf4	2370	0,287	36,74	14,81	0,333	220
Кynkaug7	2595	0,271	61,79	14,94	0,296	210
Кynkaug9	2662	0,267	60,03	14,76	0,353	215
Кynkauh7	2742	0,262	25,55	14,62	0,333	207
Кynkaii0	2798	0,258	57,81	14,62	0,323	213
Кynkauj4	3029	0,245	61,57	14,72	0,341	207
Кynkauk3	3237	0,233	63,18	14,68	0,320	206
Кynkaul7	3477	0,221	61,35	14,90	0,337	202
Кynkaun2	3754	0,208	60,69	14,91	0,346	204
Кynkauo5	4000	0,198	68,86	14,72	0,314	207
Кynkaup7	4232	0,189	63,41	14,70	0,322	200
Кynkaus0	4481	0,178	65,63	14,61	0,325	191

Результаты обработки С KVV спектров ПВДФ (продолжение)

Название спектра	Экспозиция, мин	F/C, отн. ед.	Интенсивность I, отн. ед.	Δ , эВ	h_1/h_2 , отн. ед.	Неконтрастность P, усл. ед.
Серия 7						
Sergau02	24	0,609	22,33	13,98	0,423	324
Sergau08	61	0,586	26,09	14,12	0,368	319
Sergau11	84	0,572	21,77	14,39	0,384	314
Sergau18	135	0,542	22,76	14,66	0,387	309
Sergau23	172	0,521	21,58	14,17	0,417	303
Sergbc64	378	0,422	30,95	-	-	257
Sergbc67	438	0,397	30,73	-	-	260
Sergbcg1	1004	0,239	37,53	-	-	216
Sergbcl6	1522	0,170	41,01	-	-	209
Sergbcp5	1889	0,143	34,27	-	-	205
Sergbcu7	2447	0,119	37,86	-	-	184
Serhau02	3051	0,102	35,25	14,42	0,312	171
Serhau04	3104	0,100	35,66	14,67	0,316	172
Serhau08	3195	0,098	35,12	14,40	0,321	173
Serhab12	3291	0,095	38,47	-	-	181
Serhbc67	4196	0,075	42,55	-	-	177
Serhau70	4288	0,073	39,33	14,31	0,335	167
Serhau74	4437	0,071	39,91	14,23	0,320	165
Serhbc78	4654	0,067	38,19	-	-	176
Serhau80	4699	0,067	36,44	14,47	0,331	167
Serhau84	4810	0,066	37,76	14,05	0,316	159
Serhau86	4964	0,064	42,15	14,32	0,313	154
Serhau90	5099	0,063	38,44	14,28	0,332	165
Serhau97	5694	0,061	35,80	14,49	0,338	161
Serhau99	5748	0,060	35,72	14,04	0,338	164
Serhaua3	5876	0,059	36,58	13,94	0,322	160
Serhaua7	5966	0,058	35,84	14,34	0,321	163

Результаты обработки С KVV спектров ПВДФ (продолжение)

Название спектра	Экспозиция, мин	F/C, отн. ед.	Интенсивность I, отн. ед.	Δ , эВ	h_1/h_2 , отн. ед.	Неконтрастность P, усл. ед.
Serhaub1	6135	0,058	36,59	14,11	0,330	162
Serhaub6	6256	0,057	41,18	14,28	0,327	155
Serhaub8	6320	0,057	41,51	14,39	0,322	155
Serhauc0	6375	0,056	43,04	14,27	0,346	157
Serhauc5	6509	0,055	39,55	14,31	0,340	167
Serhauc7	6570	0,054	39,99	14,46	0,322	161
Serhaud6	6793	0,053	36,14	14,33	0,339	154
Serhaud8	6847	0,052	36,64	14,33	0,323	156
Serhaug2	6998	0,050	31,89	14,13	0,334	167
Serhaug4	7137	0,048	32,60	14,02	0,331	166
Serhaug6	7240	0,047	32,22	13,90	0,324	168
Serhaug8	7269	0,046	32,59	13,94	0,328	166
Серия 8						
Ky1au10	155	0,504	85,34	16,33	0,360	224
Ky1au24	383	0,342	94,93	17,72	0,343	182
Ky1au37	665	0,224	96,18	18,05	0,312	178
Ky1au50	882	0,179	99,04	17,69	0,295	161
Ky1au64	1117	0,136	100,35	17,79	0,274	152
Серия 9						
Ky2au08	153	0,690	80,24	14,59	0,390	276
Ky2au23	373	0,521	78,32	14,89	0,367	251
Ky2au36	597	0,422	87,29	14,74	0,364	223
Серия 10						
Ky3au02	43	0,789	69,40	15,04	0,453	309
Ky3au14	263	0,566	78,52	14,22	0,401	254
Ky3au26	472	0,415	81,37	14,43	0,390	229
Ky3au38	685	0,401	83,52	14,44	0,338	215
Ky3au51	903	0,339	85,22	14,48	0,351	200

Результаты обработки C KVV спектров ПВДФ (продолжение)

Название спектра	Экспозиция, мин	F/C, отн. ед.	Интенсивность I, отн. ед.	Δ , эВ	h_1/h_2 , отн. ед.	Неконтрастность P, усл. ед.
Серия 11						
Куіраu09	5157	0,159	68,40	15,20	0,318	184
Куіраu22	5416	0,133	70,52	15,50	0,282	175
Куіраu33	5655	0,088	77,32	15,77	0,258	157
Куіраu47	5873	0,071	64,70	15,76	0,245	152
Куіраu57	6031	0,066	45,33	14,88	0,315	170
Куіраu66	6240	0,055	73,87	16,07	0,275	154
Куіраu76	6456	0,048	77,75	16,05	0,239	146
Куіраu85	6655	0,041	80,85	16,51	0,208	135
Куіраu94	6850	0,039	80,59	16,90	0,215	140
Куіраua3	7050	0,037	87,03	17,05	0,192	124
Куіраub2	7244	0,034	90,45	17,51	0,199	124
Куіраuc1	7431	0,032	87,62	17,37	0,191	124
Куіраud0	7647	0,031	81,50	16,91	0,202	131
Куіраue0	7846	0,030	87,99	17,12	0,208	123
Ф2М-Э (толщина 60 мкм)						
F260au12	148	0,336	69,16	14,54	0,316	294
F260au18	220	0,288	69,61	14,86	0,309	282
F260au32	470	0,188	74,17	15,09	0,323	255
F260au41	679	0,153	75,00	15,07	0,320	251
F260au52	899	0,128	79,70	14,98	0,312	231
F260au70	1368	0,096	80,82	15,05	0,304	222
F260au81	1594	0,087	76,14	15,44	0,312	218
F260au93	1819	0,080	82,77	15,28	0,287	210
F260aua6	2082	0,071	85,40	15,48	0,306	206
F260aub5	2315	0,064	86,34	15,34	0,294	202
F260auc9	2573	0,059	79,68	15,46	0,326	208

Результаты обработки C KVV спектров ПВДФ (продолжение)

Название спектра	Экспозиция, мин	F/C, отн. ед.	Интенсивность I, отн. ед.	Δ , эВ	h_1/h_2 , отн. ед.	Неконтрастность P, усл. ед.
Ф2М-Э (толщина 20 мкм)						
F220au19	108	0,435	56,58	13,96	0,403	315
F220au21	155	0,399	54,53	14,62	0,301	326
F220au22	163	0,395	60,63	15,55	0,366	292
F220au23	171	0,391	58,68	15,42	0,317	302
F220au24	179	0,387	58,48	15,70	0,311	305
F220au25	187	0,383	59,93	15,00	0,342	294
F220au26	194	0,379	61,03	15,60	0,404	290
F220au27	202	0,376	53,59	14,29	0,332	322
F220au28	225	0,364	58,17	15,08	0,283	291
F220au29	232	0,360	57,16	15,84	0,322	297
F220au46	516	0,235	64,67	15,14	0,296	250
F220au47	551	0,224	61,62	15,68	0,303	267
F220au68	891	0,152	63,09	15,28	0,300	233
F220au69	926	0,148	65,67	15,71	0,289	225
F220au81	1162	0,129	57,04	15,34	0,312	223
F220au96	1406	0,109	60,75	14,83	0,314	216
F220aua8	1691	0,091	62,60	15,26	0,290	191
F220auc0	1954	0,080	57,69	15,22	0,295	199