

УДК 539.21.6:539.1.04

## О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ОДНОМЕРНОГО УГЛЕРОДА ПРИ РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПВДФ

© 2008 г. С. С. Чеботарев<sup>1</sup>, Л. А. Песин<sup>1</sup>, И. В. Грибов<sup>2</sup>, Н. А. Москвина<sup>2</sup>,  
В. Л. Кузнецов<sup>2</sup>, С. Е. Евсюков<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Evonik Technochemie GmbH, Gutenbergstr, 2, 69221 Dossenheim, Germany

Поступила в редакцию 05.09.2007 г.

Исследовалась модификация РФЭС и C KVV-спектров в результате долговременного воздействия мягкого рентгеновского излучения, потока вторичных электронов и последующей бомбардировки ионами аргона поверхности частично кристаллической пленки поливинилиденфторида (ПВДФ). Глубокая радиационная карбонизация приводит к формированию карбиноидных структур (цепочечного углерода) на поверхности ПВДФ, в результате чего форма РФЭС углерода в карбонизованном образце отличается от таковых для графита и ПВДФ. Ионная бомбардировка демонстрирует нестабильность карбонизованной поверхности образца, приводя к формированию  $sp^2$ -гибридных связей атомов углерода. Полученные результаты являются косвенным экспериментальным доказательством, что до ионной бомбардировки связи  $sp$ -типа доминировали на карбонизованной поверхности ПВДФ.

### ВВЕДЕНИЕ

Вследствие своей уникальной электронной структуры одномерный углерода – карбин – может обладать весьма ценными электрофизическими свойствами, например, сверхпроводимостью и высокой фотопроводимостью. Существование карбина открывает перспективу создания новых материалов, например, для элементной базы микро- и наноэлектроники на основе углерода [1]. Теоретически бездефектные нитевидные кристаллы карбина должны быть наиболее прочными из всех известных материалов [1]. Кроме того, карбин обнаружил ряд свойств, весьма ценных для использования в медицине. Это отсутствие токсичности, высокая биологическая совместимость, а также значительно большая, по сравнению с другими материалами, тромборезистентность [2].

В настоящее время чистые кристаллы карбина, как правило, не удается синтезировать, в первую очередь, из-за сложности синтеза, а также высокой трудоемкости и наукоемкости производства. Синтезируемые материалы обычно содержат неуглеродные включения, в структуре кристаллов имеются вакансии, искривления цепи и межцепочечные сшивки. По этой причине продукты синтеза принято называть карбиноидами [1].

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является перспективным материалом для синтеза карбиноидных структур, поскольку в данном полимере имеется равное количество атомов фтора и водорода, что открывает перспективу более глубокой карбонизации в результате дегидрофторирования

(ДГФ). Ранее [3] было показано, что при облучении ПВДФ фотонами и заряженными частицами фтор с поверхности удаляется, главным образом, в виде фтористого водорода. В данной работе предложен метод глубокой карбонизации поверхности ПВДФ длительным комбинированным воздействием мягкого рентгеновского излучения и электронов различной энергии – радиационное ДГФ ПВДФ – для синтеза карбиноидных структур на его поверхности. Исследование модификации ПВДФ важно не только с точки зрения синтеза карбиноидов, но и представляет собственный научный интерес, поскольку этот полимер обладает целым рядом уникальных свойств и широко используется в промышленности и медицине [1–11].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиационному дегидрофторированию (ДГФ) подвергалась частично кристаллическая пленка ПВДФ марки Кунар (тип 720, толщина 50 мкм), изготовленная методом экструзии и любезно предоставленная фирмой Atofina (Франция). Пленка содержит около 50% кристаллической фазы, погруженной в аморфную. Свойства последней подобны таковым переохлажденной жидкости. Доминирующий тип конформации цепей и той, и другой фазы – альфа. Кристаллическая часть материала состоит из пластинчатых кристаллов толщиной порядка  $10^{-6}$  см и длиной –  $10^{-5}$  см. Этот материал был выбран по той причине, что в нем полимерные цепочки имеют большую длину и высокую степень ориентированности по сравнению с аморфным

ПВДФ. В этом случае можно предположить, что в процессе карбонизации межцепочечные шивки менее вероятны.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) измерены с помощью магнитного фотоэлектронного спектрометра ЭС ИФМ-4 [12]. Образец, подвергаемый ДГФ, представляет собой кусочек пленки ПВДФ размером  $10 \times 8$  мм<sup>2</sup>, при этом через энергоанализатор спектрометра проходят электроны, рожденные в области  $8 \times 2$  мм<sup>2</sup>. При измерении РФЭС использовался режим САЕ (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). 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. Как известно, основное число вторичных электронов имеет кинетическую энергию вблизи нуля. Многие зарубежные спектрометры с электростатическим анализатором конструктивно выполнены так, что образец (как и фольга) находится под потенциалом земли, а необходимое торможение при энергоанализе осуществляется за счет отрицательного потенциала энергоанализатора. В используемом нами приборе энергоанализатор заземлен, а для сканирования спектра используется система, подающая потенциал на образец, создающая эквипотенциальное пространство вокруг него и меняющая энергию электронов в пространстве между двумя 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 (в нашем случае – 320 эВ). Поэтому электроны, вылетающие из фольги с нулевой кинетической энергией, попадают на образец ускоренными (часто до заметной энергии – вплоть до 1 кэВ и выше) при регистрации спектра вблизи валентной полосы. Таким образом, радиационное ДГФ образца заключается в совокупном воздействии рентгеновского излучения и потока вторичных электронов различной энергии, который многократно увеличивает скорость деградации поверхности. При этом глубина проникновения рентгеновского излучения много больше глубины выхода анализируемых электронов и глубины проникновения вторичных электронов из фольги (порядка 20–100 Å), которая зависит от их энергии [13]. Класс точности энергоанализатора спек-

трометра – 0.007. В этом режиме размытие спектра, которое вносится aberrациями энергоанализатора постоянно по спектру и представимо в виде гауссовой кривой полушириной 2.2 эВ. Другой составляющей аппаратурных искажений спектрометра – шириной линии  $AlK_{\alpha 1,2}$ , используемой для возбуждения спектра, – можно практически пренебречь, так как она меньше 1 эВ.

Остаточное давление газов в вакуумной камере не превышало  $10^{-7}$  Па. Для возбуждения фотоэффекта использовалось немонахроматическое излучение алюминиевого анода, отфильтрованное алюминиевой фольгой. Наибольшую интенсивность в этом излучении имеют характеристические фотоны  $AlK_{\alpha 1,2}$  (1486.6 эВ). Измерения электронной эмиссии включали регистрацию следующих линий и полос: обзорных спектров в интервале энергии связи 0–1270 эВ; спектров остовных фотоэлектронов углерода (270–330 эВ), состоящих из собственно  $C1s$ -пика и широкого сателлита энергетических потерь; оже-спектров углерода (1170–1270 эВ); спектров валентных электронов (0–45 эВ); спектров остовных электронов фтора (670–730 эВ). В качестве держателя образца применялась специальная конструкция из меди в виде коробочки. Обращенная к образцу поверхность с окном для выхода анализируемых электронов подвергается такому же облучению, как и образец. Экспериментально подтвердилось, что такое устройство значительно снижает как величину электростатической зарядки образца, так и ее неоднородность.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате долговременных измерений РФЭС (7200 мин) наблюдалось ДГФ обращенной к источнику рентгеновского излучения поверхности частично кристаллической пленки ПВДФ. Первоначально прозрачная пленка приобрела при карбонизации неоднородный по интенсивности коричневый цвет и приобрела форму свитки таким образом, что ее вогнутая поверхность была обращена к источнику излучения. Специально проведенные расчеты методами молекулярной динамики (под руководством проф. Е.А. Беленкова) показали, что укорачивание длины цепочек (которое должно приводить к описанной выше деформации) может происходить только в том случае, если происходит трансформация полимерной пленки ПВДФ  $\beta$ -фазы в цепочку из атомов углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации с геометрией связей “кресло”. Следовательно, наблюдаемый экспериментально изгиб полимерной пленки мог бы, по видимому, свидетельствовать о преимущественном формировании графитоподобных структур в поверхностном слое, подвергнутому облучению. Однако, во-первых, исходная пленка представляет собой  $\alpha$ -фазу ПВДФ, а во-вторых, в РФЭС-спектрах дегидрофторированной пленки отсутствуют

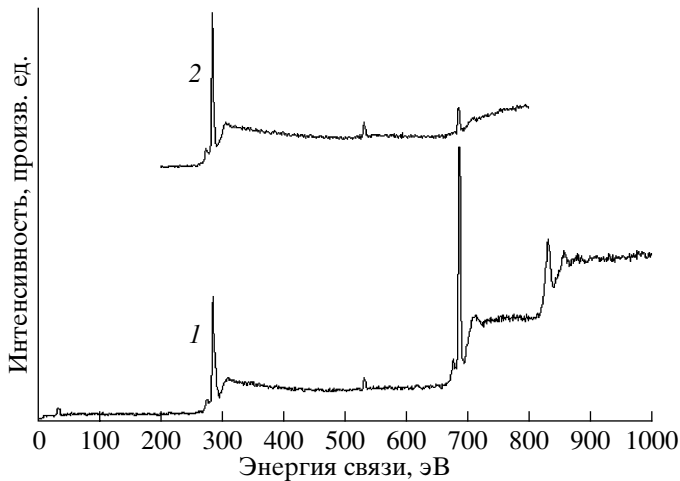


Рис. 1. Обзорные спектры ПВДФ спустя 300 мин (1) и 7200 мин (2) после начала эксперимента.

особенности, характерные для атомов углерода, находящихся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Таким образом, природа данного эффекта пока остается под вопросом, и для ее разъяснения требуется проведение дополнительных исследований.

На рис. 1 представлены обзорные спектры в начале (а) и в конце (б) эксперимента. Из рисунка видно, что отношение интенсивностей F1s- и C1s-линий существенно уменьшается в течение измерений РФЭС. На рис. 2 показано изменение химического состава образца в зависимости от времени экспозиции. Вычисления проводились по формуле (1) [14]:

$$C_X = \frac{I_X}{I_{C1s}} \frac{1}{\Omega_X'} \left( \frac{E_{C1s}}{E_X} \right), \quad (1)$$

где  $C_X$  – концентрация атомов исследуемого вещества в поверхностном слое образца;  $I_X$  – интегральная интенсивность фотоэлектронных спектров атомов X (в нашем случае F или O);  $I_{C1s}$  – интегральная интенсивность 1s-спектра углерода;  $E$  – кинетическая энергия фотоэлектронов;  $\Omega_X'$  – относительное (безразмерное) сечение фотоионизации некоторой электронной оболочки атома X, которое определяется отношением абсолютных сечений фотоионизации этой оболочки и основной оболочки углерода. Эти относительные сечения известны из таблиц, приведенных, например, в [15] для энергии фотонов 1486.6 эВ. Уравнение (1) позволяет вычислить относительную концентрацию атомов X, т.е. их количество, приходящееся на один атом углерода.

Поверхностное содержание фтора и кислорода, рассчитанное из отношений интегральных интенсивностей F1s/C1s и O1s/C1s спектров, показано на рис. 2. После 7000 мин облучения относительное содержание фтора на поверхности образца составляет около 5 и 6% при расчетах концентрации из отношения F1s/C1s и F2s/C1s соответственно. Низкую начальную концентрацию фтора мы объясняем высокой скоростью дефторирования сразу после включения рентгеновского источника до момента начала измерения первого спектра.

Как показали результаты, поверхностная концентрация кислорода, определенная из отношения интенсивностей O1s/C1s, составляла 3.5% в начале эксперимента и 4.8% в конце. По нашему мнению, кислород на поверхности присутствует в составе пластификаторов, используемых в технологическом цикле при производстве пленок ПВДФ марки Кунаг. Данное предположение подтверждается тем фактом, что после извлечения карбонизо-

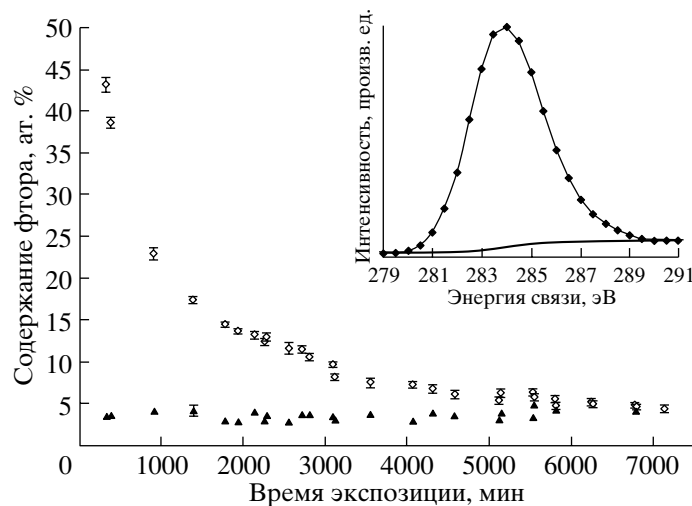
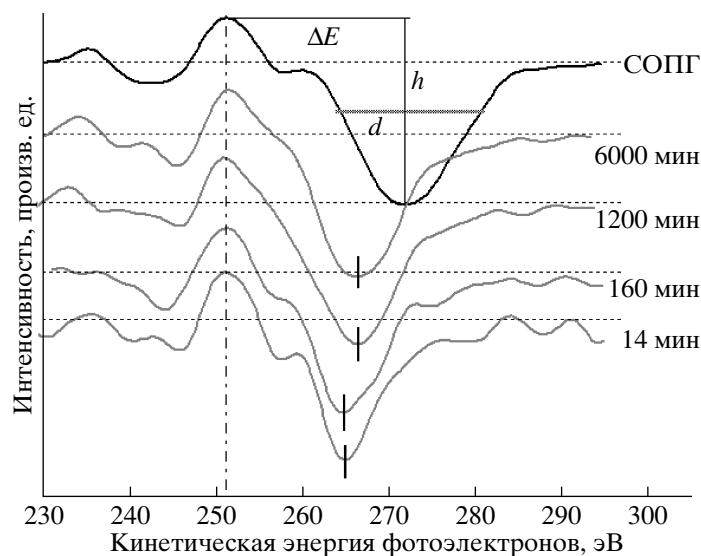


Рис. 2. Изменение относительной концентрации фтора в образце в зависимости от времени экспозиции (●); (▲) – изменение относительной концентрации кислорода в образце. На вставке показано вычитание фона из остовных спектров.



**Рис. 3.** Эволюция формы  $C KVV$ -спектров карбонизирующегося ПВДФ. Горизонтальная пунктирная линия обозначает линию нуля для каждой кривой. Спектры выравнивались по положению главного положительного максимума (вертикальная штрихпунктирная линия).

ванного образца из камеры спектрометра на воздух концентрация кислорода увеличивается до 9% за счет адсорбции, но затем быстро снижается до 4% при откачке и воздействии ионов. Погрешность измерений концентрации была оценена из соотношения шум/сигнал РФЭС.

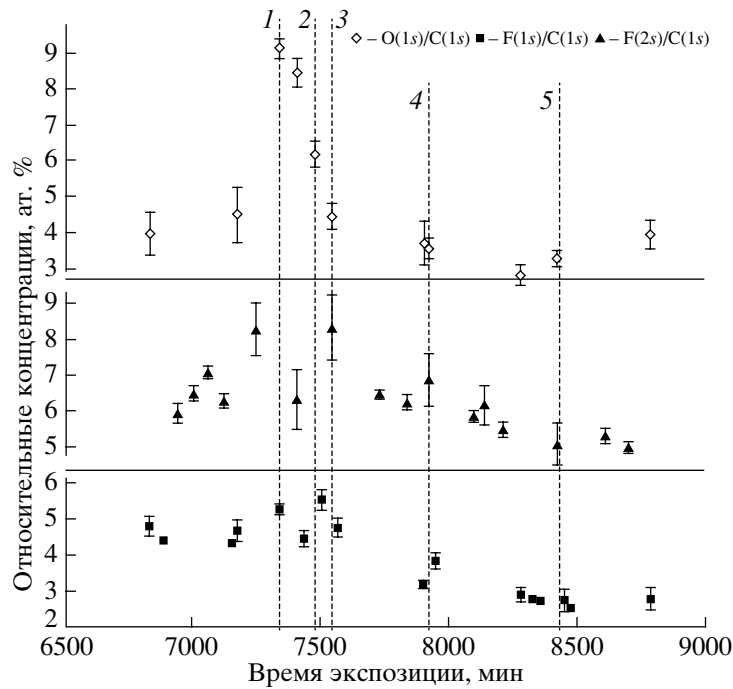
Эволюция первых производных  $C KVV$ -спектров образца в зависимости от времени экспозиции показана на рис. 3. Для сравнения приведен оже-спектр углерода высокоориентированного пиролитического графита (СОПГ), полученного термомеханической обработкой пиролитического графита [16].

Горизонтальная пунктирная линия обозначает линию нуля для каждой кривой. Спектры выравнивались по положению главного положительного максимума (вертикальная штрихпунктирная линия на рис. 3)  $C KVV$ -спектра СОПГ [17]. Поскольку СОПГ – проводящий материал, сдвиг спектра вследствие электростатической зарядки не наблюдается, а энергетическое положение этого пика составляет 252 эВ. Все спектры, нормированы на интенсивность первой производной  $C KVV$  графита – параметр  $h$  на рис. 3. Отрицательный минимум кривых (жирные вертикальные штрихи на рис. 3) по мере карбонизации сдвигается в сторону больших значений кинетической энергии. Для пленки ПВДФ после 14 мин экспозиции энергетическая разность между двумя главными особенностями первой производной оже-спектра (параметр  $\Delta E$ ) составляет 13.7 эВ, что соответствует  $sp^3$ -гибридизации исходного ПВДФ, а также полиэтилена и алмаза [18]. Для СОПГ соответствующая величина составляет 20 эВ ( $sp^2$ -гибридизация) [18]. При экспозиции пленки порядка 1000 мин эта

разность возрастает до 15.1 эВ, что, скорее всего, свидетельствует об изменении типа гибридизации атомов углерода в сторону уменьшения доли электронных состояний  $p$ -симметрии. При дальнейшем увеличении экспозиции эта величина не изменяется. Радиационная карбонизация также вызывает уширение отрицательного пика первой производной оже-спектров (измеряемый на высоте  $h/2$  параметр  $d$  показан на рис. 3 для СОПГ). Значение  $d$  увеличивается от 11 эВ (для 14 мин экспозиции) до 13.4 эВ (для 1200 мин) и практически не меняется в дальнейшем. Для СОПГ эта величина составляет 16 эВ.

По окончании глубокой радиационной карбонизации ПВДФ для проверки стабильности образовавшихся при дегидрофторировании углеродных связей проводилась бомбардировка полученного на пленке ПВДФ карбонизованного вещества расфокусированным пучком ионов аргона с энергией  $\sim 1$  кэВ при плотности тока  $\sim 6$  мА/м<sup>2</sup>. Четыре последовательные дозы облучения составляли  $0.2, 1.1, 3.9, 9.6 \times 10^{16}$  см<sup>2</sup>.

На рис. 4 показана модификация химического состава поверхности карбиноидной пленки в результате ионной бомбардировки, а также воздействия рентгеновского излучения и потока вторичных электронов. Приведены относительные концентрации химических элементов, вычисленные из отношений интенсивностей пиков следующих групп фотоэлектронов: (■) –  $O1s/C1s$  (определены из обзорных спектров), (◇) –  $F1s/C1s$  (определялись из обзорных спектров и специально регистрировавшихся остовных линий) и (▲) –  $F2s/C1s$  (из спектров валентной зоны ПВДФ и остовной линии углерода). Вертикальными пунктирными



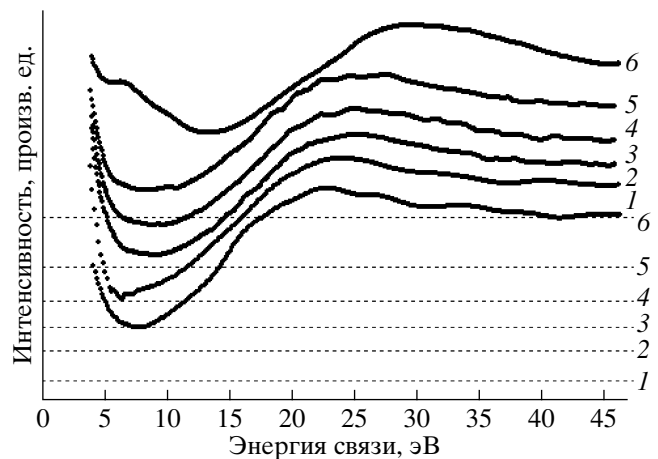
**Рис. 4.** Модификация химического состава поверхности карбиноидной пленки в результате ионной бомбардировки, воздействия рентгеновского излучения и потока вторичных электронов. Пунктирными линиями отмечены следующие этапы: 1 – извлечение образца на воздух; 2–5 – последовательное облучение ионами аргона (дозы – 0,2, 1,1, 3,9,  $8,6 \times 10^{16}$  см<sup>2</sup>). Доверительные интервалы определены из отношения интенсивностей спектральных линий и фонового шума, их величина зависит от числа сканирований и максимальная для обзорных спектров.

линиями показаны следующие этапы: 1 – образец вынимался на воздух, 2–5 – проводилась ионная бомбардировка с нарастающими дозами.

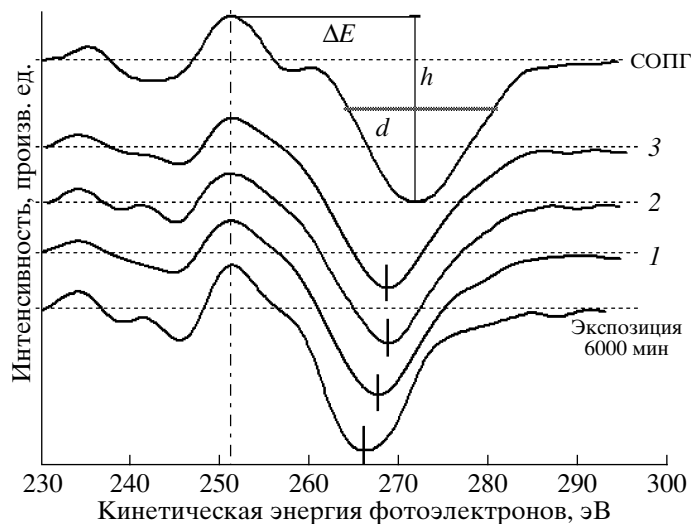
Как видно из рис. 4, после контакта с атмосферой на поверхности образца существенно увеличивается содержание кислорода ( $\diamond$ ). Вероятный механизм его присоединения – это физическая адсорбция. Ионная бомбардировка быстро очищает поверхность от кислорода, кроме того, вызывает уменьшение относительной концентрации фтора. В результате бомбардировки концентрация фтора, определенная из отношений  $F1s/C1s$  и  $F2s/C1s$ , уменьшалась с различной скоростью, достигнув при максимальной дозе, соответственно 2,5 и 5%. После ионной бомбардировки отношение концентраций ( $\approx 2$ ) заметно возросло по сравнению с карбонизованным образцом ( $\approx 1,2$ ). Это объясняется возникновением более существенно неоднородности распределения фтора по глубине в результате ионного травления поверхности ПВДФ, чем при радиационной карбонизации без участия ионов.

Для анализа модификации фотоэлектронных спектров остовных электронов углерода проводилась их единообразная обработка. Влияние немонохроматичности рентгеновского излучения учитывалось по программе вычитанием вклада фотоэлектронов, возбужденных всеми фотонами, кроме имеющих энергию 1486,6 эВ ( $AlK_{\alpha 1,2}$ ). Определя-

лось энергетическое положение  $C1s$ -пика и осуществлялась перенормировки шкалы энергии связи: за ноль принималось положение главного максимума  $C1s$ -линии. Спектры анализировались в интервале энергии связи от низкоэнергетического края до 45 эВ. На рис. 5 представлены спек-



**Рис. 5.** Модификация спутников спектров  $C1s$ -линии карбиноидного образца ( $\bullet$ ) в зависимости от дозы ионной бомбардировки. Кривая 1 соответствует спектру после рентгеновского облучения с максимальной экспозицией, кривые 2–5 – соответствуют дозам ионной бомбардировки (0,2, 1,1, 3,9,  $9,6 \times 10^{16}$  см<sup>2</sup>). Для сравнения приведен спутниковый спектр СОПГ (кривая 6). Пунктиром показаны линии нуля для каждого спектра.



**Рис. 6.** Модификация первых производных оже-спектров углерода карбиноидного материала в зависимости от дозы ионной бомбардировки (кривые 1–3). Для сравнения приведены спектр карбиноида перед бомбардировкой (рентгеновская экспозиция ~6000 мин) и спектр СОПГ. Горизонтальная пунктирная линия обозначает линию нуля для каждой кривой. Спектры выравнены по положению главного положительного максимума (вертикальная штрихпунктирная линия).

тры сателлитов  $C1s$ -линии. Из рисунка видно, что происходит смещение максимума сателлита  $C1s$ -линии в сторону больших значений энергии связи. Для спектров 1–5 также характерно увеличение интенсивности в интервале энергии связи 5–10 эВ. Возникновение данных особенностей в  $C1s$ -спектрах является характерным для атомов углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации [19]. Этот эффект связан с изменением структуры межзонных переходов при уменьшении ширины запрещенной зоны и модификации комбинированной плотности состояний. При этом возникает возможность пе-

рехода  $\pi \rightarrow \pi^*$ , что свойственно  $sp^2$ -гибридным углеродным структурам.

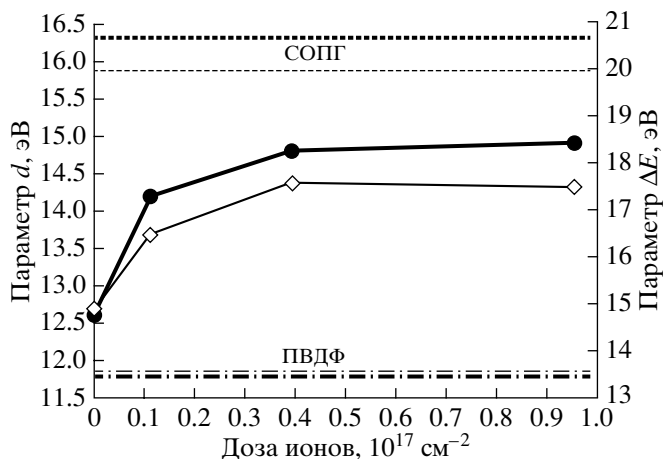
На рис. 6 представлена модификация первых производных  $C KVV$  спектров карбиноида в зависимости от дозы ионной бомбардировки (для сравнения приведен оже-спектр СОПГ). Все спектры нормированы на интенсивность первой производной  $C KVV$  СОПГ (параметр  $h$ ). Отрицательный минимум кривых (жирные вертикальные отрезки на рис. 6) сдвигается в сторону больших значений кинетической энергии.

Ионная бомбардировка увеличивает энергетическую разность между двумя главными особенностями первой производной оже-спектра, что приближает форму линии к характерной для СОПГ (рис. 7).

Ионная бомбардировка вызывает также уширение отрицательного пика первой производной (измеряемая величина  $d$ ). Оба эти параметра увеличиваются до некоторых значений, не достигая при этом характерных для СОПГ, после чего достигают насыщения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупный анализ данных свидетельствует о формировании  $sp^2$ -гибридной фазы в карбиноидной пленке под влиянием ионной бомбардировки. Механизм этого явления, по-видимому, заключается в возникновении межцепочечных сшивок и аморфизации структуры углеродного скелета. Характер модификации спектров свидетельствует о том, что до ионной бомбардировки межцепочечных сшивок в карбиноидном материале, полу-



**Рис. 7.** Зависимость параметров формы первой производной  $C KVV$ -спектров от дозы ионной бомбардировки.

ченном методом радиационной карбонизации, было относительно немного.

Результаты исследования являются косвенным экспериментальным доказательством того, что до ионной бомбардировки связи  $sp$ -типа доминировали на карбонизованной поверхности ПВДФ. В исходной пленке ПВДФ углеродные атомы находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии. Модификация формы  $C KVV$  спектров при радиационной карбонизации свидетельствует об изменении типа внутриатомной гибридизации [20], при этом особенности сателлитной структуры вблизи  $C1s$ -линии не содержат признаков, характерных для  $sp^2$ -гибридизованного углерода. По нашему мнению, это означает, что радиационное дегидрофторирование ПВДФ с помощью мягкого рентгеновского излучения и сопутствующего ему потока вторичных электронов позволяет синтезировать одномерные углеродные структуры (карбиноиды).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты Урал 01-02-96475 и 04-02-96052) и ректората Челябинского государственного педагогического университета. Авторы благодарны профессору Е.А. Беленкову за полезное обсуждение и предоставление результатов структурного моделирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eds. Heimann R.B., Evsykov S.E., Kavan L. // Carbyne and Garbynoid Structures. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999. P. 427.
2. Guseva M.B., Babaev V.G., Kudryavtsev Yu.P. et al. // Diamond and Related Materials. 1995. V. 4(9). P. 1142.
3. Morkikawa E., Choi J., Manohara H.M. et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87(8). P. 4010.
4. Holmes-Siedle A.G., Wilson P.D. // Mater. Desing. 1984. V. 4(6). P. 910.
5. Kawai H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1969. P. 975.
6. Tamura M., Yamguchi T., Oyaba T. et al. // J. Audio English Soc. 1975. V. 23(1). P. 21.
7. Murayama N., Nakanura H., Obara H. et al. // Ultrasonics. 1976. V. 14(1). P. 15.
8. Stiffler R., Henneke E.G. II. // Materials Evaluation. 1983. V. 41(8). P. 956.
9. Smolorz S., Grill W. // Research in Nondestructive Evaluation. 1995. V. 7(4). P. 195.
10. Chen Q.X., Payne P.A. // Measurement Sci. Technol. 1995. V. 6. P. 249.
11. Klee D., Zdemovic Z., Bosserhoff A. et al. // Biomaterials. 2003. V. 24(1). P. 3663.
12. Соколов О.Б., Кузнецов В.Л. // Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора. Челябинск: ЧПИ, 1990. С. 163.
13. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бриггса Д., Сиха М. М.: Мир, 1987. 564 с.
14. Pesin L.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372(5–6). P. 825.
15. Elliott I., Doyle C., Andrade J.D. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1983. V. 28. P. 303.
16. Свойства конструкционных материалов на основе углерода / Под ред. Соседова В.П. М.: Металлургия, 1975. 335 с.
17. Speranza G., Laidani N. // Diamond and Related Materials. 2000. V. 9. P. 1856.
18. Galuska A.A., Madden H.H., Allred R.E. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1988. V. 12. P. 293.
19. Kudryavtsev Y.P., Baitinger E.M., Kugeev F.F. et al. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1990. V. 50. P. 295.
20. Mizokawa Y., Miyasato T., Nakamura S. et al. // Surf. Sci. 1987. V. 182. P. 4331.

## About a Possibility of One-Dimensional Carbon Synthesis Via Radiative Carbonization of PVDF Surface

S. S. Chebotaryov, L. A. Pesin, I. V. Gribov, N. A. Moskvina,  
V. L. Kuznetsov, S. E. Evsyukov

Modification of the photoelectron and  $C KVV$ -spectra during the long-term surface degradation of partially crystalline PVDF under simultaneous soft X-ray and electron irradiation followed by Ar ion bombardment is studied. Deep radiative carbonization results in the formation of carbynoid structures (chait-like carbon) on the surface, and the shape of electron emission spectra of carbon of carbonized samples essentially differs from that of graphite and PVDF. The ion bombardment shows instability of carbonized sample surface and indicates conversion of a major type of hybrid states of carbon atoms from  $sp$ - to  $sp^2$  with increasing irradiation dose. These facts give indirect evidence for the formation of carbon  $sp$ -chain on the surface of PVDF during long-term radiative carbonization.