



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГУМАНИТАРНО-
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ФИЗИКИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ

**Особенности сателлитных спектров остовных фотоэлектронов продуктов
карбонизации ПВДФ**

Выпускная квалификационная работа

по направлению 44.03.05 Педагогическое образование

Направленность программы бакалавриата «Физика. Английский язык»

Проверка на объем заимствований:
52 % авторского текста

Выполнила:
Студентка группы ОФ-513/085-5-1
Хабибуллина Резида Варисовна
Res

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

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

Челябинск
2017

Оглавление

Введение.....	3
1. Литературный обзор.....	6
1.1. Конформационные типы ПВХДФ.....	6
1.2. Способы карбонизации поливинилиденфторида.....	7
1.2.1. Химическая карбонизация.....	7
1.2.2. Радиационная карбонизация ПВХДФ.....	9
1.3. Применение метода РФЭС для изучения строения и состава полимеров.....	12
1.3.1.Спектроскопия остовных уровней атомов.....	12
1.3.2. РФЭС.....	12
1.3.3. РФЭС — спектроскопия остовных уровней.....	16
2.Методика эксперимента, экспериментальные результаты и их обсуждение.....	19
2.1. Синтез образцов.....	19
2.2. Методика измерения РФЭС.....	19
2.2.1. Описание электронного спектрометра.....	19
2.3. Методика обработки РФЭС.....	23
2.4. Зависимость формы сателлитных спектров C1s фотоэлектронной линии от продолжительности радиационного дефторирования ПВХДФ.....	25
2.5. Влияние концентрации остаточного фтора на форму C1s-линии.....	31
2.6. Зависимость формы сателлитных спектров F1s фотоэлектронной линии от времени воздействия рентгеновским облучением.....	40
Выводы.....	53
Библиографический список.....	54

Введение

Эффект деградации поверхности поливинилиденфторида (ПВДФ) во время рентгеновского облучения достаточно хорошо известен, однако его детальный механизм еще не полностью понят. Результатом этого эффекта является дегидрофторирование поверхности образца с образованием атомов углерода, валентное состояние электронов которых отличается от характерной для исходного ПВДФ. Можно ожидать формирования наноразмерных цепей, графитоподобных и алмазоподобных фрагментов атомного упорядочения, или, скорее всего, сложной комбинации различных фаз углерода. Различные пропорции каждого из них могут быть ответственны за уникальные свойства модифицированной поверхности полимера, которые должны зависеть от дозы и спектрального состава излучения. Таким образом, определение типа валентного состояния атомов углерода и возможность варьировать их содержание на поверхности путем изменения внешних условий представляется перспективным не только для изучения механизма деградации, но и в различных практических аспектах [1].

ПВДФ имеет структурную формулу $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$. Он обладает сочетанием ценных свойств: относительно высокая температура плавления, высокая механическая прочность, стойкость к воздействию умеренно агрессивных сред и хорошая биосовместимость. Некоторые формы ПВДФ проявляют пироэлектрические и пьезоэлектрические свойства. ПВДФ в настоящее время активно используется для антикоррозионных покрытий, в качестве конструкционного материала, в пищевой промышленности, акустике, мембранных технологиях. Уникальные свойства ПВДФ мотивируют дальнейшие исследования его атомного строения и электронной структуры, а также изучение перспективы ещё более широкого использования данного полимера.

Действительно, ПВДФ – один из наиболее перспективных полимерных сегнетоэлектриков. В практических целях он используется в поляризованном состоянии, например, в преобразователях различного рода [2]. Однако не менее важно, что ПВДФ является перспективным исходным материалом для производства различных карбонизированных производных на его поверхности с помощью химической обработки, ионной и электронной бомбардировки и рентгеновского облучения. Дегидрофторирование происходит во всех случаях без разрыва углеродной связи, таким образом, открывая возможность создания фрагментов цепи, состоящих исключительно из атомов углерода. Одномерные углеродные структуры должны стать перспективными материалами для будущих применений в области микроэлектроники, СВЧ и электрических технологий, медицины и т.д. [3] Уникальное сочетание физико-химических свойств ПВДФ позволило данному материалу войти в так называемый «Список NASA», где представлены материалы, перспективные для использования в космосе [4].

Радиационная модификация ПВДФ позволяет придать полимеру новые полезные физические и химические свойства, расширяя области его применения. В частности, следует ожидать, что проводимость карбонизированного слоя окажется выше, чем у его полимерной основы. Это может предоставить возможность синтеза проводящих или/и полупроводниковых нанопленок на эластичной и прозрачной диэлектрической подложке для микро, наноэлектронных и фототронных устройств.

Радиационная модификация полимера может быть использована для получения квазистабильных углеродных одномерных структур, дополнительная обработка которых может вызвать дальнейшую модификацию атомного упорядочения в зависимости от природы и интенсивности внешнего воздействия.

Знание строения и свойств карбонизированного слоя позволило бы предсказывать поведение перспективных материалов на основе карбонизированного ПВХДФ в различных средах и прогнозировать область применения этих материалов. Так, можно предположить, что данные материалы будут обладать уникальными электрическими свойствами [2]. Из вышеизложенных соображений вытекают предмет, объекты, метод, цель и задачи данной выпускной квалификационной работы.

Предметом нашего исследования являются фотоэлектронные спектры.

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

Метод исследования - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

Цели исследования:

1. Зависимость формы сателлитных спектров C1s фотоэлектронной линии от продолжительности радиационного дефторирования ПВХДФ.
2. Влияние концентрации остаточного фтора на форму C1s-линии.
3. Зависимость формы сателлитных спектров F1s фотоэлектронной линии от времени воздействия рентгеновским облучением.

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

1. Литературный обзор

При составлении обзора научной литературы по теме ВКР в основном использована соответствующая глава диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук В.Е. Живулина [6].

1.1. Конформационные типы ПВДФ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) - полимерный материал, состоящий из углеродного скелета, к каждому атому углерода в котором попеременно присоединены два атома фтора и два атома водорода. Макромолекулы ПВДФ существуют как в неупорядоченном, аморфном, так и в упорядоченном, кристаллическом, состоянии. Кристаллическая фаза ПВДФ может находиться в трех различных модификациях: α , β и γ . Различные модификации отличаются конформационной структурой цепей (рис. 1) и характером упаковки макромолекул в элементарной ячейке кристаллитов. [5]

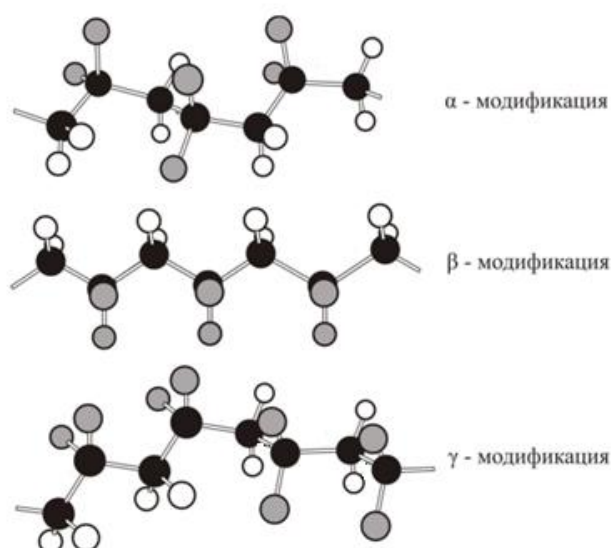


Рис. 1. Схематическое изображение структуры основных конформационных модификаций цепей ПВДФ α , β и γ . Разным цветом

обозначены различные атомы, фтор - белым, водород - серым, углерод - черным.
- черным.

1.2. Способы карбонизации поливинилиденфторида

1.2.1. Химическая карбонизация

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

Наличие в макромолекулах ПВДФ равного количества атомов фтора и водорода предоставляет гипотетическую возможность произвести наиболее полную реакцию дегидрофторирования с полным сохранением углеродного скелета и формированием карбиноидных структур. На рис. 2 приведена идеализированная схема-модель такой реакции.

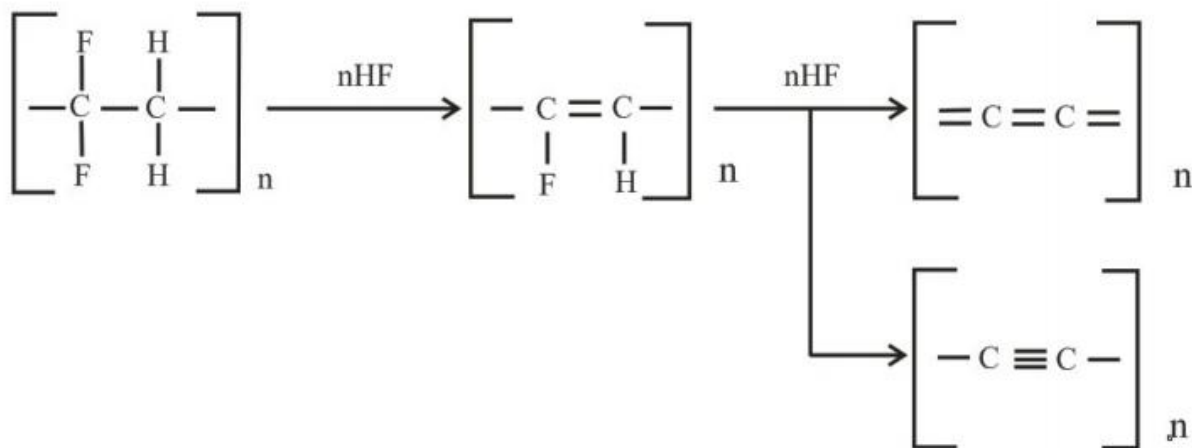


Рис. 2. Идеализированная схема-модель

Согласно данной модели, процесс дегидрофторирования ПВДФ происходит в два этапа. На первом, после отсоединения одного атома фтора и водорода и удаления их в виде молекулы HF, формируются

фторзамещенные полиеновые структуры. На втором этапе происходит исчерпывающее дегидрофторирование и образование фрагментов углеродных цепей, атомы которых связаны либо посредством двойных углерод-углеродных связей, либо чередованием тройных и одинарных углерод-углеродных связей.

В работе Кудрявцева Ю.П. «Эффективная дегидрофторизирующая система для поливинилиденфторида» (Известия Академии наук. Серия химическая. – 1992 – №5 – С.1223–1225.) предложена эффективная дегидрофторизирующая смесь для ПВДФ. Смесь состоит из насыщенного (20 мас. %) раствора КОН в этаноле и ацетона в объемном соотношении 1:9, соответственно. В результате обработки в течение 1 часа при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ этой смесью, по мнению авторов, пленка приобретала карбиновую структуру и содержала не более 1 мас. % остаточного фтора (рис. 3). Здесь необходимо отметить, что последний вывод основан на данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), поверхностная чувствительность которой составляет не более нескольких десятков атомных слоев. Поэтому весьма сомнительно относить полученный результат ко всему объёму исследованной плёнки. Авторами отмечается, что ПВДФ является наиболее перспективным исходным материалом для синтеза карбина благодаря лучшей растворимости, хотя реакция дегидрогалогенирования протекает в нём медленнее, чем в других галогенсодержащих полимерах вследствие наибольшей энергии связи углерод – галоген в ряду $\text{C-F} > \text{C-Cl} > \text{C-Br}$. [6]

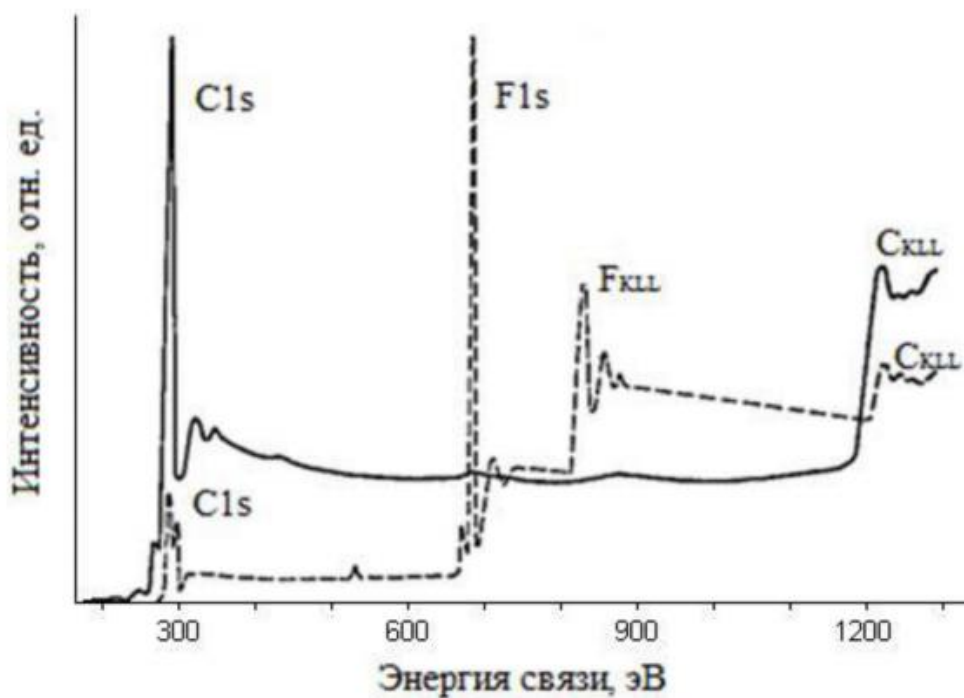


Рис. 3. Обзорные фотоэлектронные спектры исходной и дегидрофторированной в течение 1 часа при -20°C пленки ПВДФ (соответственно, штриховая и сплошная линии).

1.2.2. Радиационная карбонизация ПВДФ

Одним из способов получения цепочечных углеродных структур на поверхности ПВДФ является его радиационная карбонизация. Можно выделить три основных вида радиационного воздействия, применяемых для дегидрофторирования ПВДФ: электромагнитное излучение (воздействие фотонов); бомбардировка электронами (в основном, вторичными электронами при воздействии рентгеновским излучением); бомбардировка ионами.

Для дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров фотонами чаще всего используется мягкое рентгеновское излучение AlK_{α} ($E=1486,6$ эВ), MgK_{α} ($E=1253,6$ эВ), а также синхротронное излучение.

При ионном воздействии на поверхность ПВДФ применялись ионы кислорода с энергией 60 и 800 МэВ, криптона (43 МэВ/а.е.м.), ксенона (26 МэВ/а.е.м.) и аргона (600 эВ).

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

В работе Morikawa «Photoemission study of direct photomicro machining in poly(vinylidene fluoride)» (Journal of Applied Physics. – 2000. –V. 87. – P. 4010–4016) изучалась радиационная карбонизация плёнки ПВДФ толщиной 500 мкм (Goodfellow Corp.) под воздействием синхротронного излучения методами квадрупольной масс-спектрометрии и ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии (УФЭС) совместно с неэмпирическими методами молекулярной динамики. В работе использовался квадрупольный масс-спектрометр (Inficon N200M), с разрешением 1 а.е.м. в диапазоне 1–100 а.е.м. и чувствительностью около 10^{-11} Торр. Для предотвращения помех от посторонних сигналов применялась дифференциальная откачка. Масс-спектры продуктов элиминирования получены при давлении около 10^{-8} Торр.

Типичные масс-спектры представлены на рисунке 4. При выключенном источнике фон в камере создают H_2 , H_2O , CO или N_2 и CO_2 . При облучении наблюдается эволюция компонент H_2 , HF и F, парциальное давление которых соответствует 20:10:2. Углеродсодержащих молекул (C, CH, CH_2 , CF, CF_2 и др.) обнаружено не было. Отдельные измерения, выполненные с немонахроматическим рентгеновским мягким излучением (500–1000 эВ) показали идентичные результаты.

Из полученных данных масс-спектрометрии были сделаны следующие выводы. Во-первых, механизмы дегидрирования и дефторирования не зависят от энергии и вида радиационного воздействия.

Разрыв С–Н и/или С–F связей приводит к образованию углерод-углеродных двойных связей (C=C) в полимере, что согласуется с результатами, полученными методами ИК, УФЭС и РФЭС. Тем не менее, авторы подчёркивают, что процесс карбонизации и изменения химической структуры материала ещё остаются недостаточно ясными. Во-вторых, отсутствие углеродсодержащих молекул в масс-спектрах подтверждает, что разрыва цепей полимера не происходит в отличие от результатов такого же воздействия на тефлон [7].

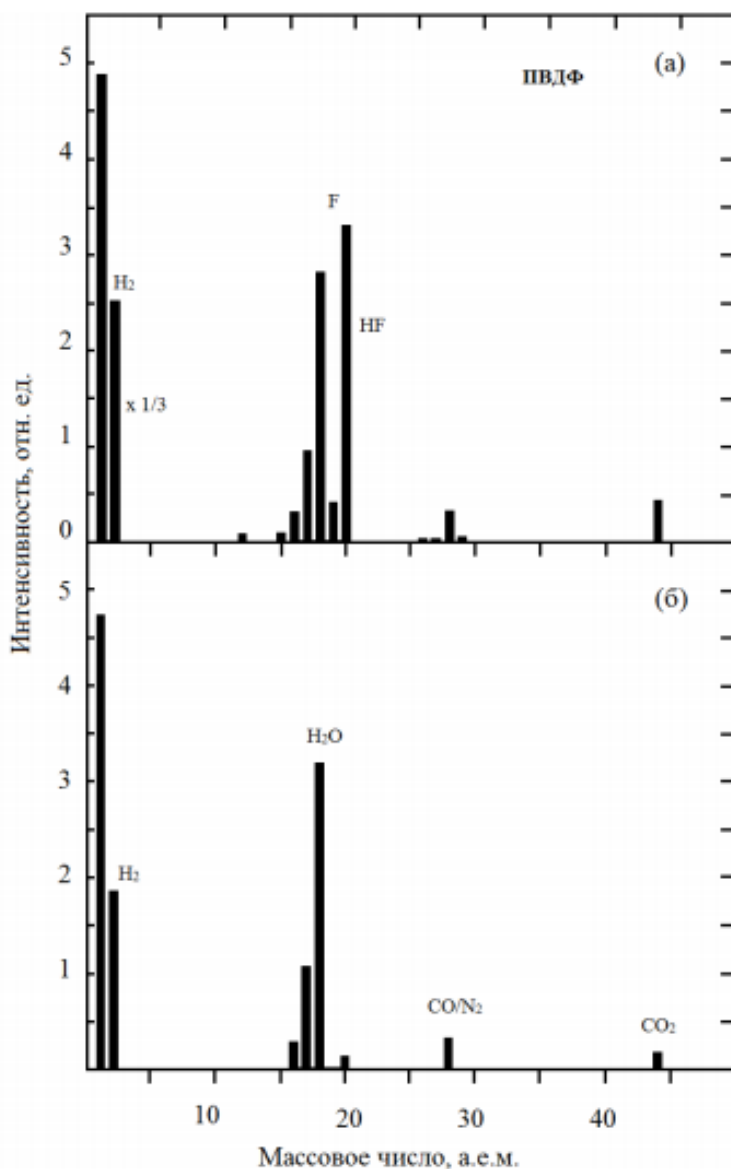


Рис. 4. Масс-спектр молекулярной эмиссии ПВДФ при воздействии рентгеновского излучения (а) в сравнении с фоновой составляющей (б).

1.3. Применение метода РФЭС для изучения строения и состава полимеров

1.3.1. Спектроскопия остовных уровней атомов

Во всех методах электронной спектроскопии анализ энергии электронов, испускаемых с поверхности, используется для сбора информации об уровнях энергии электронов в области поверхности. Эти уровни можно разделить на две группы: остовные уровни атомов (или уровни внутренних оболочек) и валентные уровни. При таком делении с остовными уровнями ассоциируются электронные состояния единичного атома, являющиеся поэтому в значительной степени характерными для атома данного сорта. Полагается, что энергетическое положение этих уровней относительно слабо зависит от того, свободен ли атом или он находится в поверхностных слоях твердого тела. Можно ожидать, что соответствующая им энергия связи составляет более 100-200 эВ. Методы спектроскопии, основанные на обнаружении этих уровней (спектроскопия остовных уровней атомов), по своей сути первоначально связываются с определением химической природы атомов, имеющих на поверхности. При этом также часто можно получить и информацию, касающуюся локального химического окружения. Среди методов изучения остовных уровней наиболее широко используются РФЭС и оже-электронная спектроскопия [8].

1.3.2. РФЭС

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия зародилась при исследовании фотоэффекта (открыт Герцем в 1887 г.), в ходе которого в качестве источника возбуждения фотоэлектронов использовалось рентгеновское излучение.

Метод РФЭС (X-rays photoelectron spectroscopy, XPS) имеет также другое название, введенное его основоположником Каем Зигбаном (Kai Siegbahn) из Университета г. Уппсала, Швеция – ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа (electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA).

РФЭС (ЭСХА) - совокупность методов определения строения химических соединений, состава и структуры поверхности твёрдых тел на основе анализа фотоэлектронов, вылетающих из вещества под воздействием рентгеновского излучения.

Характерными чертами метода РФЭС являются:

- Высокая разрешающая способность по энергиям (10^{-4} - 10^{-5}) (что соответствует 0,5-2 эВ при облучении рентгеновскими лучами)
- Энергия связи электронов на квантовых n -, l -уровнях определяются относительно уровня вакуума (или относительного уровня Ферми в металлах), а распределение интенсивности в электронной линии (полосе), обусловленной фотоионизацией внутреннего уровня или зоны проводимости, передает распределение электронов по состояниям этого уровня (зоны) [9].

Кинетическая энергия фотоэлектронов $E_{кин}$, выбитых рентгеновским квантом $h\nu$ (ν -частота рентгеновского излучения, h – постоянная Планка) с внутренних или внешних оболочек атома равна(1):

$$E_{кин} = h\nu - E_{св} \quad (1)$$

где $E_{св}$ - энергия связи электрона в образце, определяемая энергией электрона в атоме и взаимодействиями атома с другими атомами (химической связью в молекуле и взаимодействием с атомами других молекул). Таким образом, анализ кинетической энергии вылетающих из вещества электронов позволяет получить информацию об элементном составе образца, распределении химических элементов по поверхности

твёрдого тела, характере химических связей и других взаимодействиях атомов образца (рис. 5).

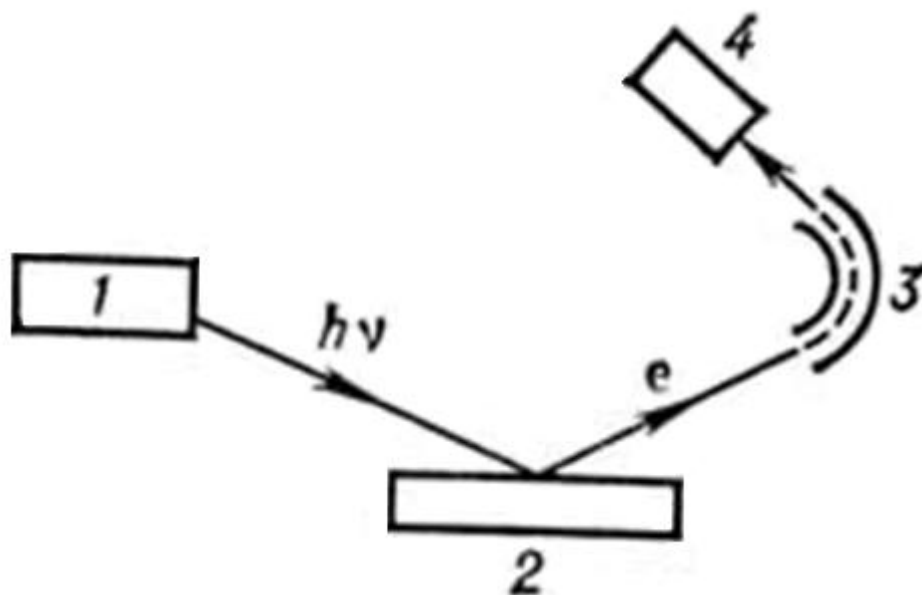


Рис. 5. Схема электронного спектрометра: 1 - источник излучения; 2 - образец; 3 - электронный энергоанализатор; 4 - детектор

В электронных спектрометрах, используемых в рентгеноэлектронной спектроскопии, на образец воздействуют излучением рентгеновской трубки (обычно линии Al K_{α} с энергиями квантов 1486 эВ) или рентгеновским синхротронным излучением. Выбитые электроны попадают в электронный энергоанализатор, который разделяет их по $E_{кин}$. Монохроматические пучки электронов попадают в детектор, измеряющий интенсивность пучков. Таким образом, получают рентгеноэлектронный спектр (рис. 6) - распределение рентгеновских фотоэлектронов по их кинетическим энергиям, максимумы в нём - спектральные линии - отвечают определенным атомам; максимумы иногда сливаются. Отдельные линии обозначают символом элемента, рядом с которым главное квантовое число и буквенный символ орбитального квантового числа указывают атомное состояние, в котором находился

данный фотоэлектрон до акта эмиссии (например, линия C1s означает, что электроны вылетают с уровня 1s углерода).

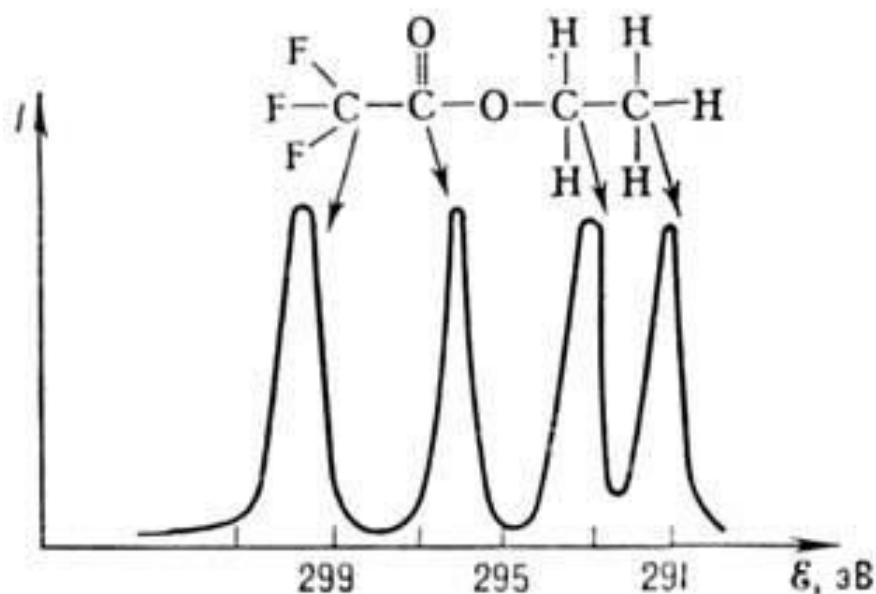


Рис. 6. Рентгенофотоэлектронный спектр C1s этилтрифторацетата

Величина $E_{cв}$ электрона внутренней оболочки атома A в химическом соединении определяется эффективным зарядом Z_A этого атома и электростатическим потенциалом U , создаваемым всеми другими атомами соединения (2):

$$E_{cв} = kZ_A + U \quad (2)$$

(k - коэф. пропорциональности). Значение $E_{cв}$ сравнивают с энергией связи аналогичного электрона в стандартном веществе (кристаллической модификации данного элемента) и вводят понятие химического сдвига $\Delta E_{cв}$. Знак $\Delta E_{cв}$ определяет знак эффективного заряда Z_A атома A в химических соединениях; значение $\Delta E_{cв}$ пропорционально Z_A . Поскольку эффективный заряд Z_A зависит от степени окисления атома A , характера соседних атомов и геометрической структуры соединения, по $\Delta E_{cв}$ можно также определять природу функциональных групп, степень окисления атома и т. д. [9].

1.3.3. РФЭС — спектроскопия остовных уровней

Целью спектроскопии остовных уровней является обеспечение анализа состава поверхности. Поскольку энергия остовных уровней в основном определяет сорт атома (несмотря на описанные выше сдвиги), наблюдение РФЭС-пигов, положение которых на шкале энергий соответствует определенной энергии связи, может рассматриваться как индикатор наличия в поверхностной области данного элемента. Таким образом, спектры РФЭС содержат информацию, по которой может быть определен состав поверхностной области. Дополнительная информация о точном положении пика может затем указывать на химическое состояние некоторых из этих элементов.

Полезность РФЭС (или любого другого аналитического метода) для анализа состава зависит от двух факторов: насколько чувствителен метод (какова минимальная определяемая концентрация) и как просто этот метод может быть сделан количественным (и насколько).

Определяющим параметром для решения обоих вопросов является сечение фотоионизации разных энергетических уровней различных атомов. Дополнительно мы должны иметь сведения о наличии энергетических уровней, которые могут быть использованы для анализа. На рис. 7 представлены графики зависимости энергии связи заполненных уровней элементов периодической системы от атомного номера. Из рисунка видно, что при энергии фотонов, превышающей 1 кэВ, возможна ионизация некоторых уровней всех элементов и что в большинстве случаев могут использоваться несколько уровней. Параметры, характеризующие ионизируемые уровни (главное квантовое число n и орбитальное квантовое число l), определяют величину сечения фотоионизации. Обычно сечение фотоионизации вычисляется с помощью «золотого правила»: интенсивность эмиссии пропорциональна квадрату матричного элемента $\langle f | \mathbf{H}' | i \rangle$, где гамильтониан \mathbf{H}' описывает взаимодействие между

электроном и электромагнитным полем, а f и i определяют конечное и начальное состояния. Эти состояния описываются многоэлектронными волновыми функциями, так что взаимодействие определяется всеми электронами. Хотя многочастичные эффекты могут быть в РФЭС существенны, обычно сечения вычисляются с использованием только одноэлектронных функций.

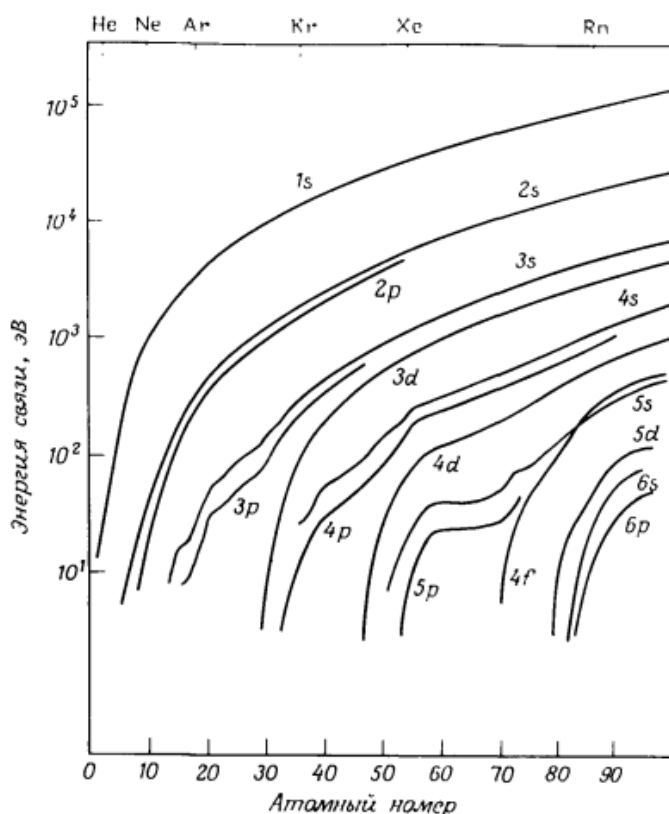


Рис. 7. Энергии связи заполненных электронных остоновых уровней для ряда элементов.

На форму наблюдаемых спектров заметно влияют многочастичные эффекты в конечном состоянии. В пределах приближения внезапности в соответствии с этим существует некоторое правило сумм, согласно которому одноэлектронное сечение равно полному сечению, полученному суммированием площади адиабатического пика и площадей всех спутников встряски и стряхивания. Это обстоятельство существенно для возможности проведения количественного химического анализа с помощью РФЭС. Обычно площадь пика в спектре легко измерить лишь в

случае отсутствия потерь энергии, в то время как на спектр характеристических потерь налагается «хвост неупругих потерь энергии», простирающийся за каждым пиком. Эта площадь, строго говоря, не является той величиной, которая пригодна для определения степени заполнения, если для калибровки используются расчетные значения сечений. Проблемы возникают и тогда, когда приходится сравнивать результаты анализа атомов одного сорта, находящихся в разных электронных окружениях (т.е. когда наблюдаемые многочастичные эффекты могут различаться).

Несмотря на эти проблемы, использование РФЭС как метода количественного анализа различных материалов оказывается возможным. Утверждается, что точность анализа может достигать уровня 5 или 10%, если позаботиться о способе калибровки. В каждом таком случае является обычным рассматривать фотоэмиссию с точки зрения «трехстадийной модели»: фотоионизация — перенос фотоэлектрона к поверхности — прохождение через поверхность. Последняя из этих трех стадий в случае РФЭС редко является предметом обсуждения. Если кинетическая энергия выходящих электронов мала (как в случае УФЭС), то может наблюдаться полное внутреннее отражение электронов, приблизившихся к поверхности под углом скольжения. Однако при энергиях, используемых в случае РФЭС, эта проблема исключается. Важным альтернативным третьим шагом, однако, является сбор и детектирование электронным анализатором [8].

2. Методика эксперимента, экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1. Синтез образцов

Методом РФЭС исследована кинетика радиационного дефторирования двух плёночных образцов модифицированного ПВХ марки Ф-2М (толщина 60 мкм, производитель ОАО "Пластполимер"), предварительно частично карбонизованных в течение 5 мин в дегидрофторирующем растворе (9 частей ацетона и 1 часть насыщенного раствора КОН в этаноле).

Прозрачные исходные плёнки в результате химической обработки темнеют, приобретая коричневую окраску. Один образец помещался в камеру спектрометра после промывки и высушивания на воздухе (образец 1). Другой перед измерениями РФЭС дополнительно подвергался термической обработке при 250 °С в течение 15 мин (образец 2). Термическая обработка вызывает ослабление окраски образца 2 и, как показали измерения РФЭС, увеличивает содержание фтора на его поверхности, что свидетельствует о частичной деструкции и удалении химически карбонизованного слоя.

2.2. Методика измерения РФЭС

2.2.1. Описание электронного спектрометра

Электронный спектрометр ИФМ-4 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 $7 \cdot 10^{-3}$.

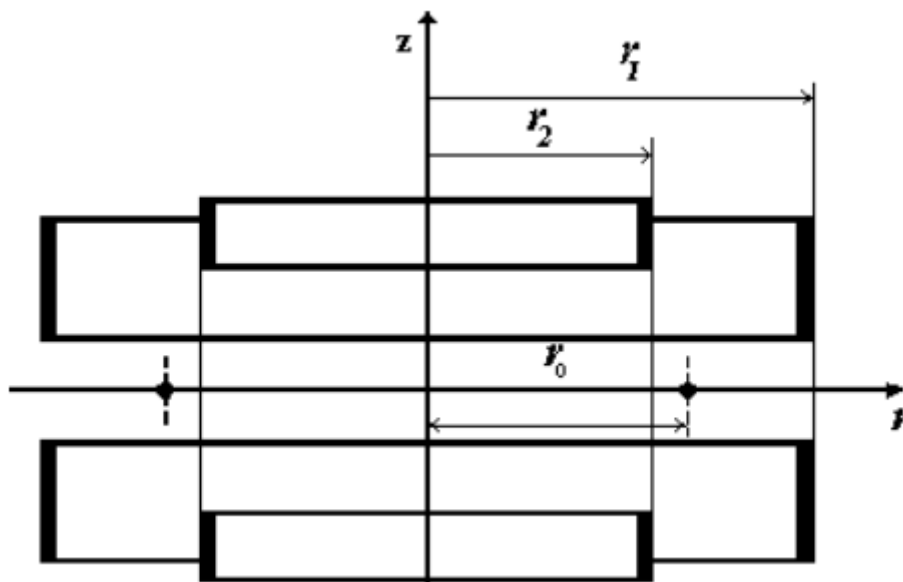


Рис. 8. Схема анализатора спектрометра ЭС ИФМ-4

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

Магнитный энергоанализатор спектрометра ИФМ-4 представляет собой две коаксиальные цилиндрические токовые катушки (рис. 8, 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 $\pi\sqrt{2}$ ($254,6^\circ$) (рис. 9). 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.

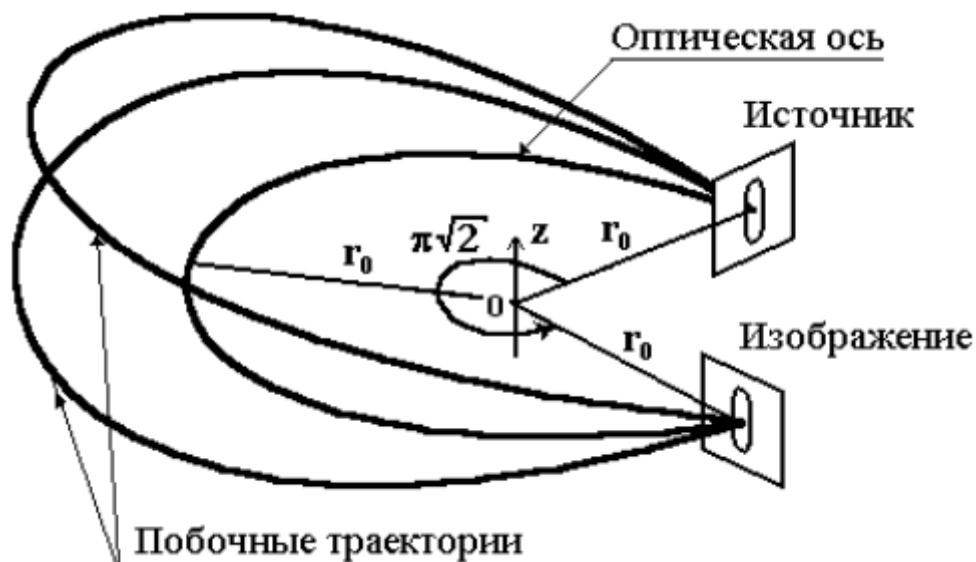


Рис. 9. Схема фокусирующего магнитного поля спектрометра ЭСИФМ- 4

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 приемлемую скорость накопления спектров и разрешение анализатора (2,85 эВ).

Рентгеновское излучение на пути от анода к образцу проходит через фильтрующую алюминиевую фольгу толщиной 7 мкм. В материале фольги электроны в результате поглощения рентгеновских квантов, а также перераспределения поглощенной энергии между электронами при столкновениях возбуждаются на более высокие уровни, в том числе выше уровня вакуума (то есть могут покинуть материал фольги). Подавляющая часть вышедших из фольги вторичных электронов имеет кинетическую энергию вблизи нуля. В используемом нами спектрометре энергоанализатор заземлен. Для сканирования спектра используется система, подающая на образец тормозящий (положительный) или

ускоряющий (отрицательный) эмитированные электроны потенциал, создающая эквипотенциальное пространство вокруг него и меняющая энергию электронов в пространстве между плоскопараллельными сетками на входе в энергоанализатор.

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

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

Многократные измерения при энергии пропускания 320 эВ показали, что величина доверительного интервала при определении энергетического положения составляет 0,12 эВ при доверительной вероятности 0,95. Этот результат соответствует данным метрологической аттестации спектрометра [11].

2.3. Методика регистрации РФЭС

Образцы размером $10 \times 8 \text{ мм}^2$ в камере спектрометра ЭС ИФМ-4 подвергались воздействию немонахроматического излучения алюминиевого анода рентгеновского источника, отфильтрованного алюминиевой фольгой. В этом излучении доминирует $Al K_{\alpha 1,2}$ -линия, энергия фотонов 1486,6 эВ. Облучение проводилось непрерывно в течение

280-290 мин каждый рабочий день (5 раз в неделю), одновременно происходила регистрация спектров фотоэлектронной и оже-эмиссии. Общее время экспозиции составило для образцов 1 и 2 соответственно 5272 и 8515 мин. В промежутки времени, когда рентгеновский источник был выключен, образцы оставались в камере спектрометра в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-9}$ Торр). Иногда измерения РФЭС демонстрировали слабый эффект увеличения концентрации фтора в приповерхностной области после длительного (ночного и после выходных дней) выключения рентгеновского источника, не наблюдавшийся ранее при измерениях не модифицированных предварительной химической обработкой плёнок ПВДФ.

Съёмка фотоэлектронных и оже-спектров проводилась в широких диапазонах энергий связи, включающих соответственно F2s, C1s, F1s-линии и C KVV-полосу вместе с сопутствующими сателлитными структурами. Интервал, содержащий C1s-линию (270 – 330 эВ), сканировался до и после регистрации других спектров и использовался для контроля постоянства мощности рентгеновского источника, мониторинга электростатической зарядки образца и измерения атомной концентрации фтора относительно углерода (F/C) из отношений интенсивности спектральных линий F1s/C1s и F2s/C1s. Спектры регистрировались единообразно в следующей последовательности: обзорный спектр в интервале энергий связи 250-750 эВ с шагом 1 эВ, длительность съёмки 10,5 мин; спектр остовных электронов углерода (C1s) с сателлитом энергетических потерь при энергии пропускания 320 эВ с шагом 0,5 эВ (270-330 эВ, 7,7 мин); спектр остовных электронов углерода без сателлита энергетических потерь при энергии пропускания 70 эВ с шагом 0,17 эВ (277-294 эВ, 42,7 мин); снова C1s; спектр валентных электронов при энергии пропускания 320 эВ с шагом 0,5 эВ (0-45 эВ, 42,7 мин), снова C1s; спектр остовных электронов фтора с сателлитом энергетических потерь при энергии пропускания 320 эВ с шагом 0,5 эВ (672-732 эВ, 51,0 мин);

снова C1s; спектр оже-электронов углерода с шагом 0,5 эВ (1270-1370 эВ, 84,4 мин); снова C1s; заключительный обзор [10].

2.4. Зависимость формы спутных спектров C1s фотоэлектронной линии от продолжительности радиационного дефторирования ПВДФ

Образцы пленки ПВДФ марки Kynar подвергались длительному воздействию рентгеновского излучения (порядка 5500 мин) в процессе съемки рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС). Полученные спектры мы обработали с помощью компьютерной программы ELSDF.

Для получения статистически достоверных данных мы суммировали C1s-спектры. Суммированные спектры представлены в табл. 1, в которой также указаны интервалы продолжительности облучения и относительной концентрации остаточного фтора.

- 1) KynlC102 – KynlC119 (6 спектров)
- 2) KynlC120 – KynlC153 (12 спектров)
- 3) KynlC154 – KynlC1b0 (19 спектров)
- 4) KynlC1e9 – KynlC1j9 (18 спектров)
- 5) KynlC1k0 – KynlC1n2 (11 спектров)
- 6) KynlC1n3 – KynlC1o3 (11 спектров)

Таблица 1

Интервалы продолжительности облучения и относительной концентрации остаточного фтора, в которых проводилось суммирование спектров

спектр	время, мин	F/C
KynlC102 – KynlC119	18,012-336,945	0,814 - 0,592
KynlC120 – KynlC153	339,128-1070,962	0,591 - 0,349
KynlC154 – KynlC1b0	1073,187-2177,487	0,349 - 0,242
KynlC1e9 – KynlC1j9	2955,962-4075,553	0,196 - 0,154
KynlC1k0 – KynlC1n2	4089,562-4735,712	0,153 - 0,146
KynlC1n3 – KynlC1o3	4748,028-5388,253	0,146-0,143

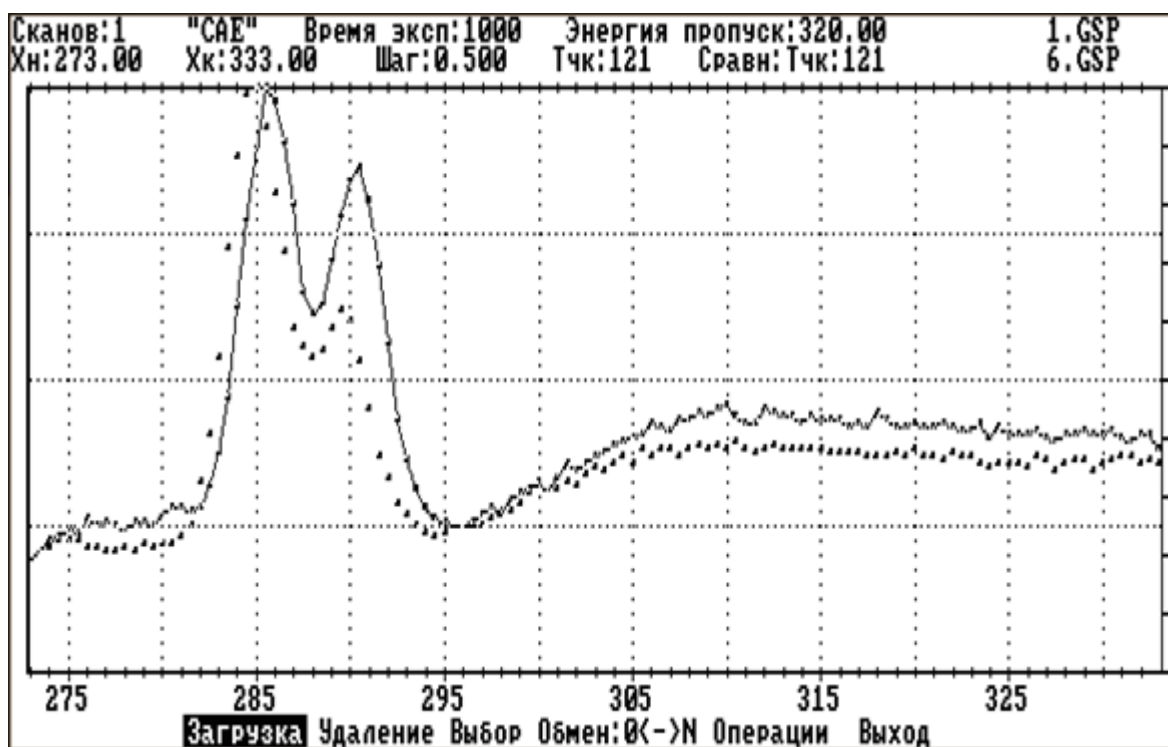


Рис. 10. Модификация формы C1s спектров и их смещение в сторону меньших энергий связи при радиационном воздействии

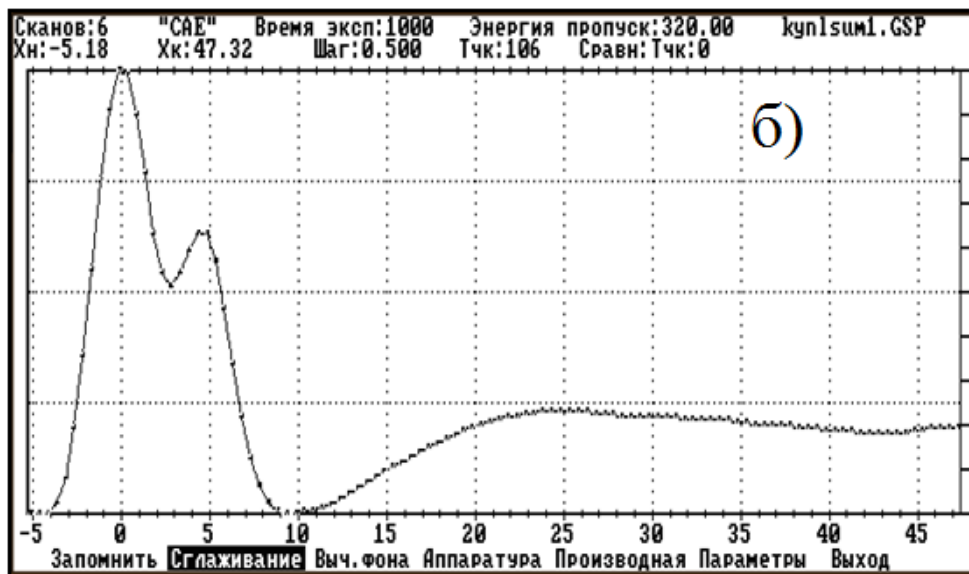
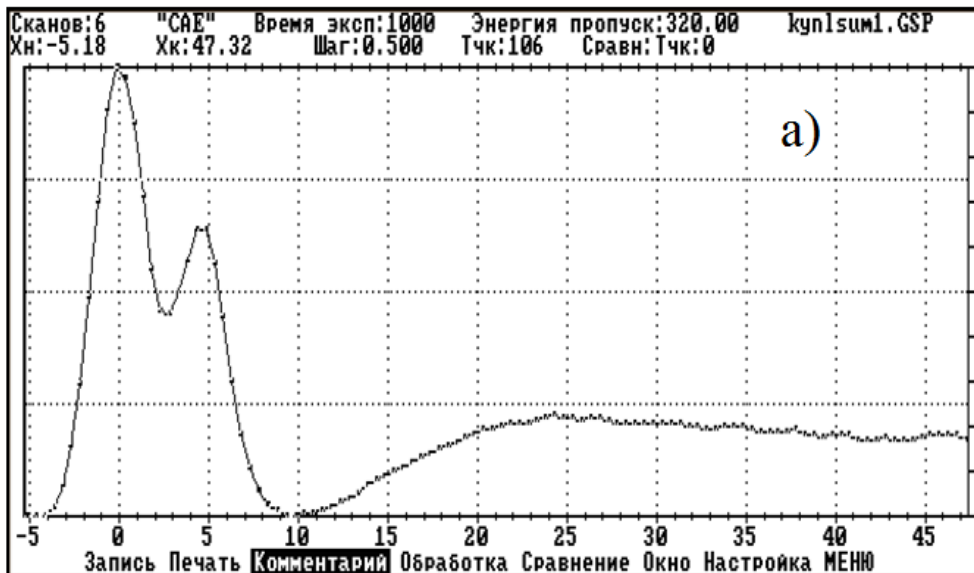
При исследовании непроводящих образцов их поверхность приобретает электростатическую зарядку, которая появляется как следствие создаваемого на поверхности положительного заряда в процессе фотоэмиссии. Для диэлектриков скорость оттока фотоэлектронов больше скорости, с которой они замещаются в образце и в результате происходит зарядка поверхности. Увеличивается проводимость исследуемой пленки под воздействием фотонов, происходит уменьшение фтора в ПВДФ, что приводит к смещению пиков в сторону меньших энергий связи (рис. 10).

Обработка в ELSDF:

1. В опции: Обработка – Сглаживание – L=5; 20 (аппроксимировали каждые 5 точек с помощью полиномов второй степени и применили этот алгоритм 20 раз).

2. Для обострения особенностей спектра: Обработка – Производная – Дифференцирование (2 раза) – Умножение на (-1). При первом дифференцировании спектра в точках экстремумов производная обращается в ноль. При втором – в точках максимумов

спектра значения второй производной окажутся отрицательными, а минимальные – положительными. Поэтому для восстановления соответствия между формами обострённого и исходного спектров необходимо вторую производную умножить на (-1).



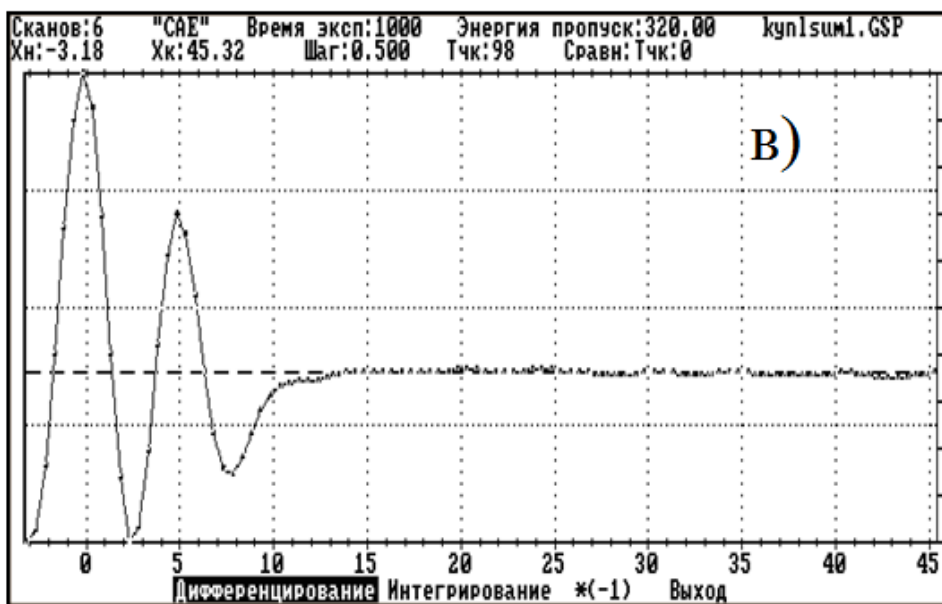


Рис. 11. Обработка в ELSDF. а) исходный спектр, б) сглаженный спектр, в) спектр после обострения методом второй производной

Для мониторинга изменения вклада CF_2 -групп в фотоэмиссию C1s электронов, проделали следующие операции:

1) Для увеличения точности выделения анализируемой спектральной области искусственно увеличили число точек, описывающих спектр: Обработка – Аппаратура – Шаг - 0,1425.

2) Измерили отношения интенсивностей в двух характерных точках сателлитных спектров - первого минимума и второго максимума - к максимуму первого пика: Обработка – Параметр - Точка.

Эти параметры измерялись для всех 6 суммированных спектров C1s электронов (табл. 1). Увеличение номера спектра соответствует большей продолжительности радиационной карбонизации и, соответственно, меньшему содержанию остаточного фтора на поверхности плёнки (рис. 12). Результаты измерений представлены на рисунках 13, 14 и в таблице 2.

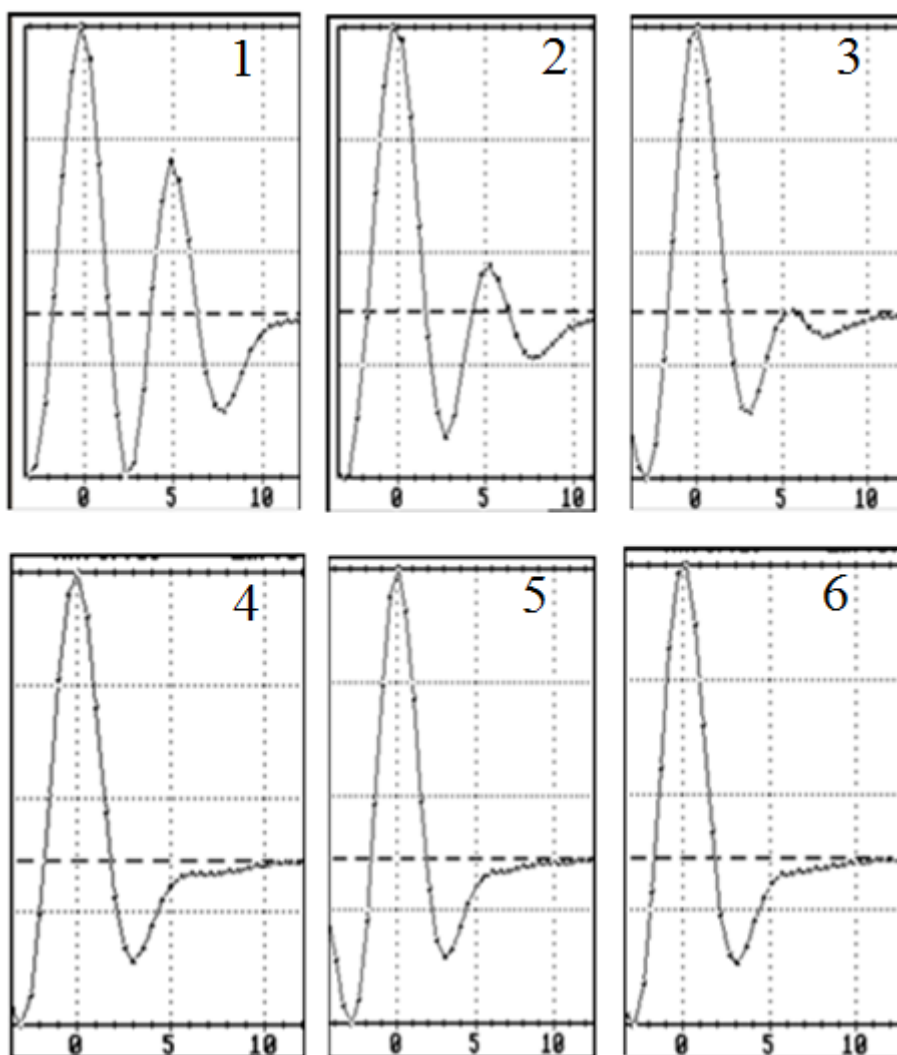


Рис. 12. Спектры после обострения методом второй производной. Увеличение номера спектра соответствует большей продолжительности радиационной карбонизации (Табл. 1)

Таблица 2

Параметризация спектров после обострения методом второй производной

№ спектра	интенсивность Min 1	положение Min 1	интенсивность Max 2	положение Max 2
1	0,003	2,32	0,700	4,82
2	0,092	2,75	0,473	5,25
3	0,148	3,12	0,372	5,62
4	0,143	3,06	0,332	5,62
5	0,146	3,06	0,325	5,62
6	0,137	3,19	0,323	5,62

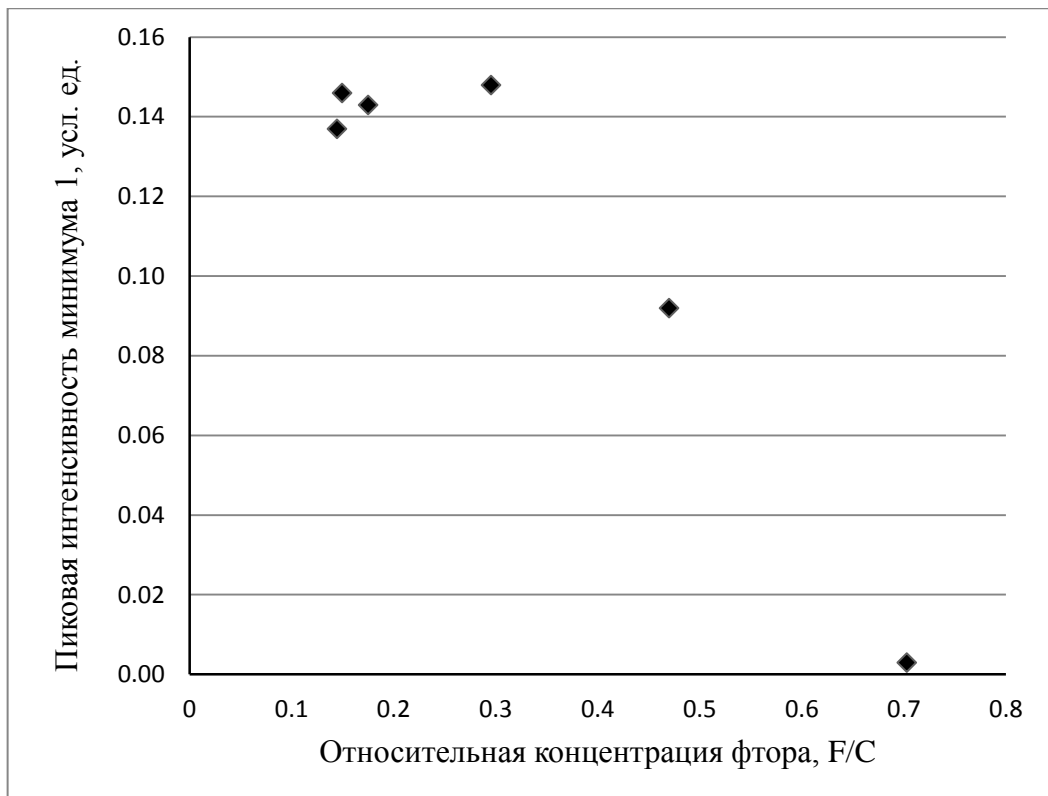


Рис. 13. Зависимость пиковой интенсивности минимума 1 от относительной концентрации фтора

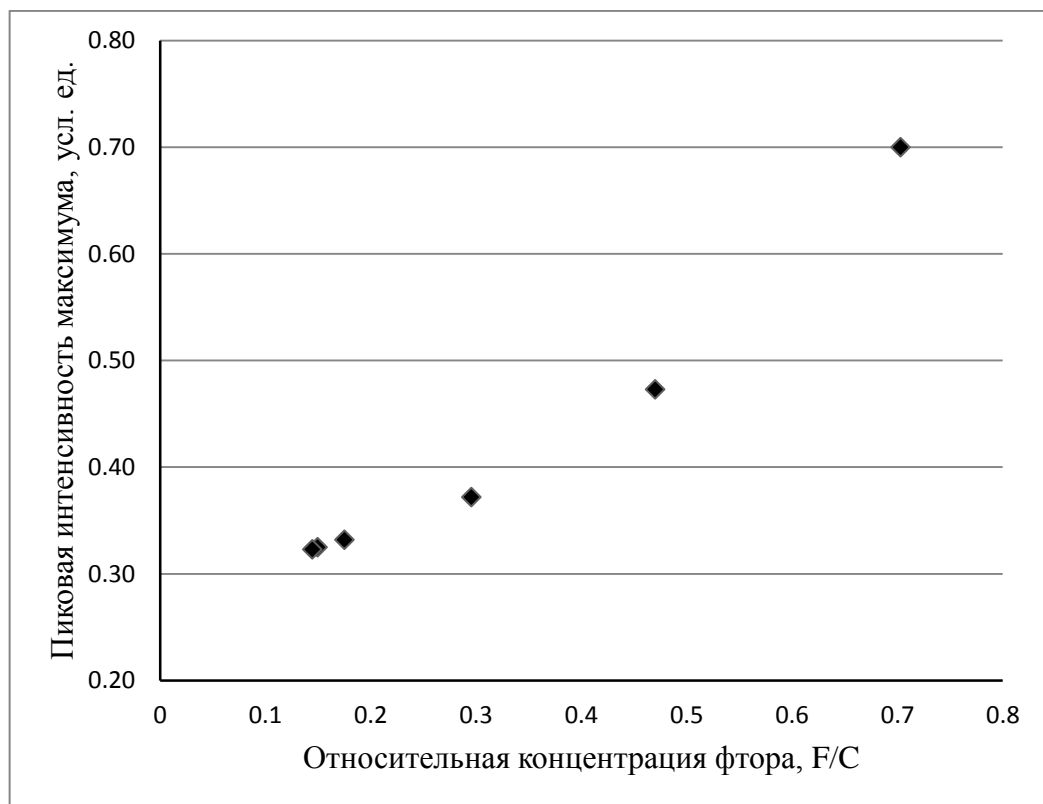


Рис. 14. Зависимость пиковой интенсивности второго максимума от относительной концентрации фтора

1) Из рис. 12 и 13 видно увеличение интенсивности первого минимума, что связано с увеличением количества CF функциональных групп, более устойчивых, чем CF₂-группы, к радиационному воздействию. При увеличении времени облучения мы видим, что минимум перестает изменяться. Это связано с тем, что когда на одном участке полимерной цепи распад CF₂-группы приводит к образованию CF-группы, в то же время, на другом участке может произойти распад CF-группы и образуется не связанный со фтором углерод. Таким образом, общее количество CF-групп должно стабилизироваться.

2) Из рис. 12 и 14 видно уменьшение интенсивности второго максимума при радиационном воздействии, что связано с уменьшением количества CF₂-групп.

2.5. Влияние концентрации остаточного фтора на форму C1s-линии

На рис. 15 представлены два спектра: F1s (симметричный пик) и - C1s электронов (присутствует асимметрия). Выполнив описанную в предыдущем разделе часть нашего исследования, мы выяснили, что в C1s спектр дают вклад CF- и CF₂-группы, создавая его асимметрию. Отсюда вытекала следующая задача: выяснить можно ли при помощи величины асимметрии C1s линии оценить концентрацию F?

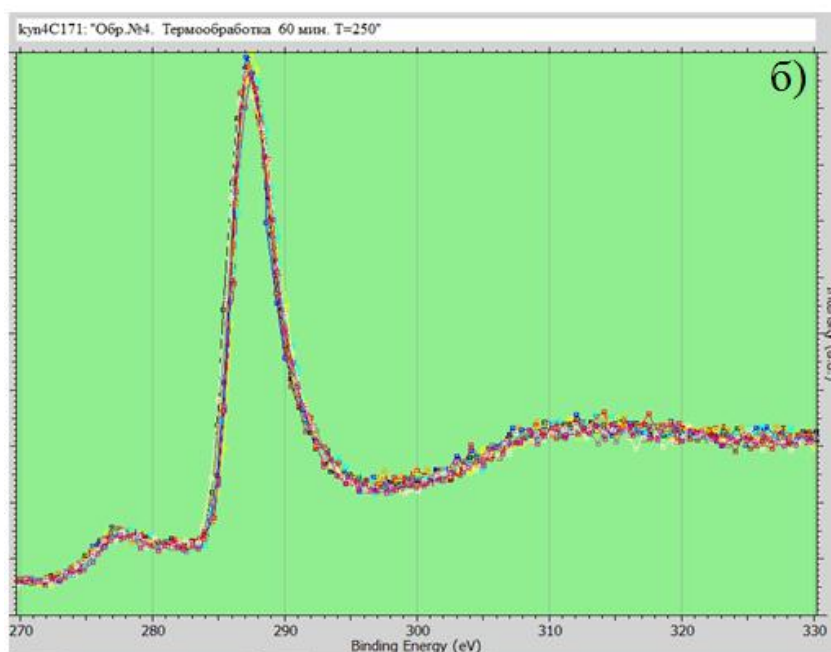
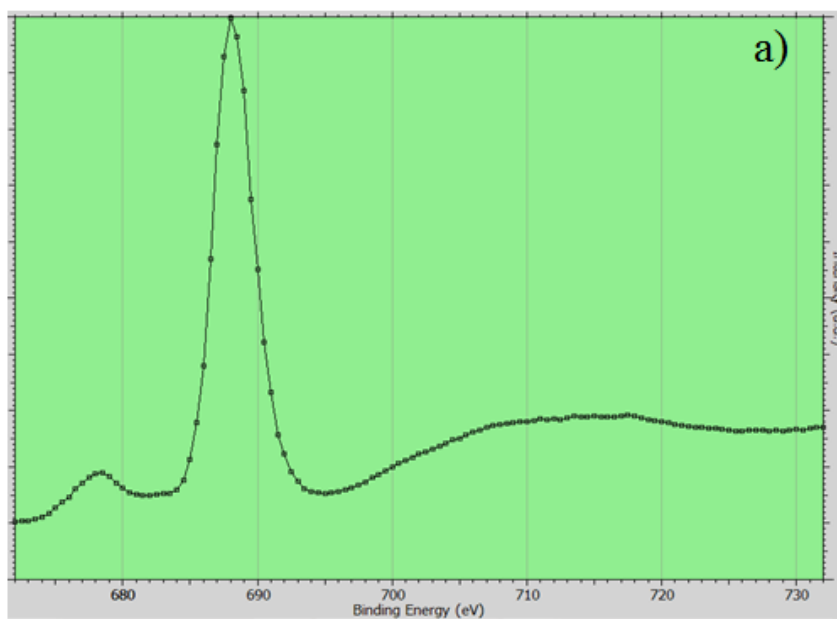
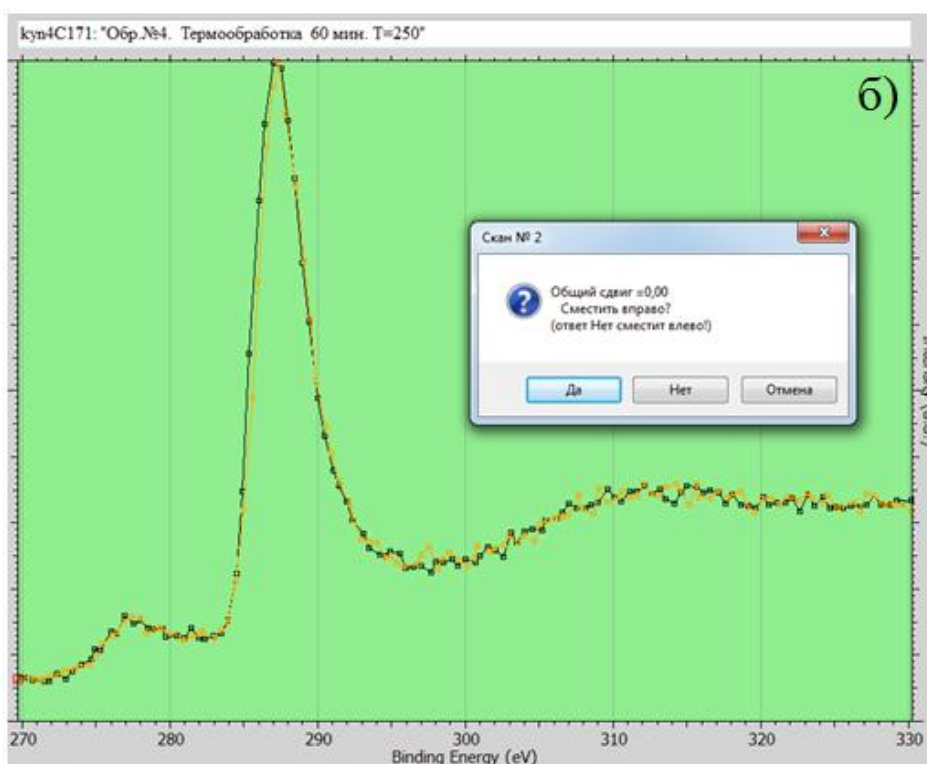
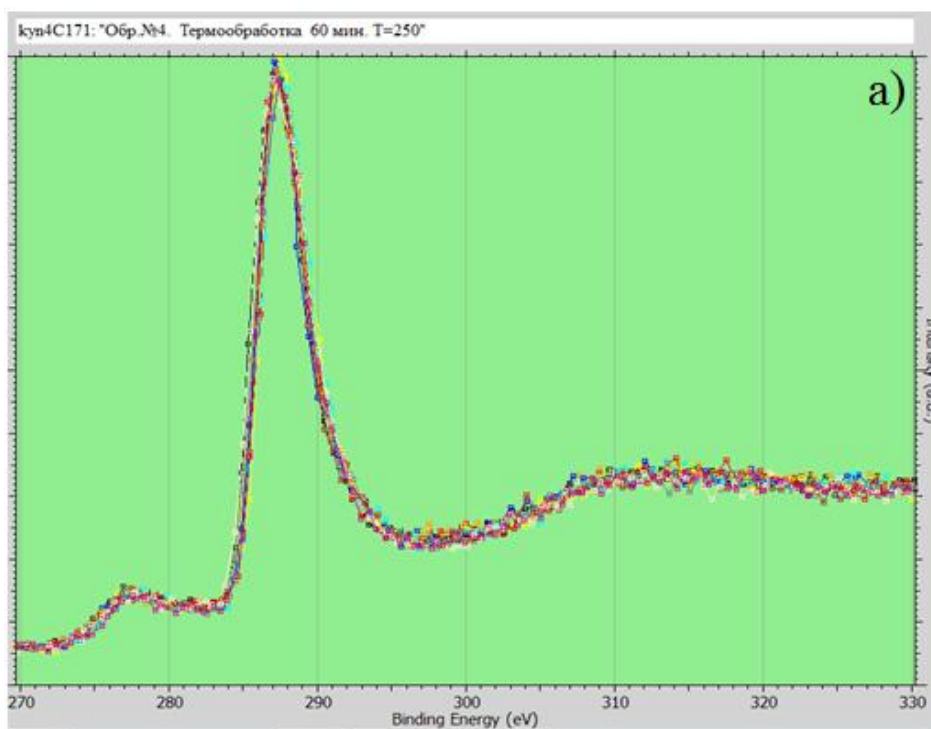


Рис. 15. Спектры F1s (а) и C1s (б) фотоэлектронов

Образцы ПВДФ были подвергнуты химической обработке (дегидрофторирование) в течение 3 часов и температурной обработке при 250 °С в течение 1 часа.

Регистрируемые спектры состояли из некоторого количества сканов (на рис. 15 представлен спектр куп4С171, состоящий из 10 сканов). Для повышения статистической достоверности результаты отдельных сканирований суммировались помощью компьютерной программы ЭС

ИМФ-4. Использовалась функция, которая позволяет сдвигать каждый скан по отдельности перед суммированием: Сканы – Усреднить (dE и сумма) (рис. 16).



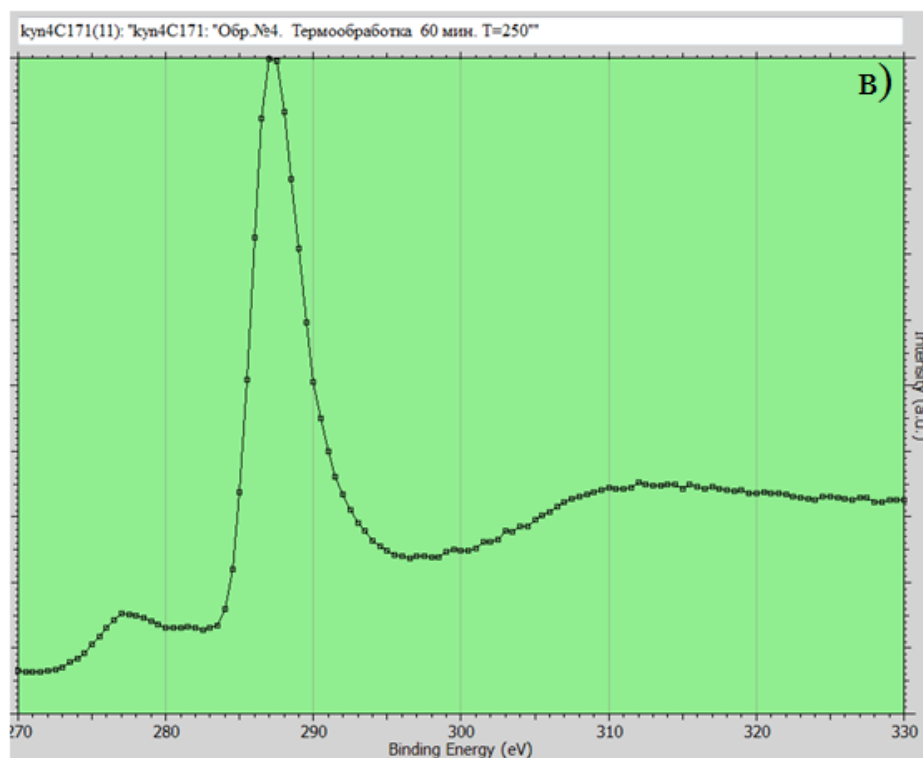
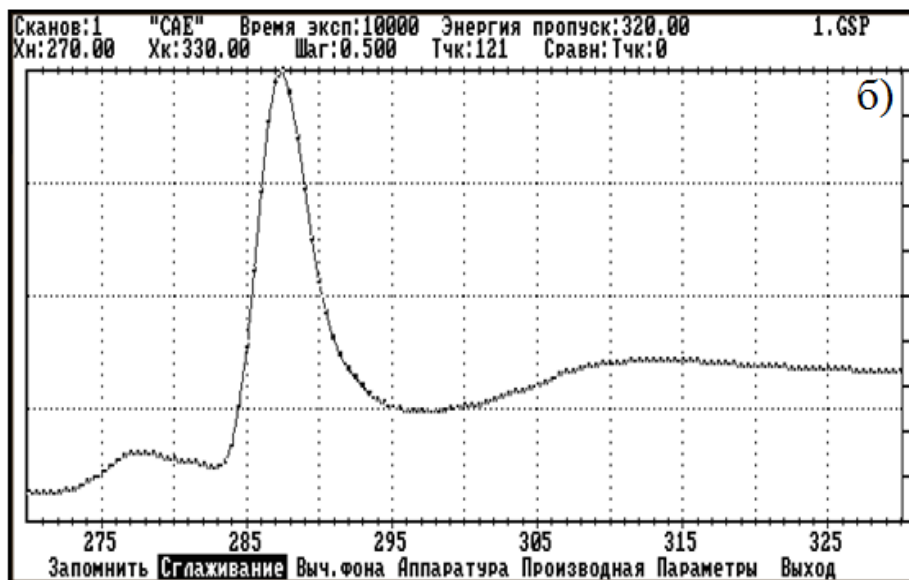
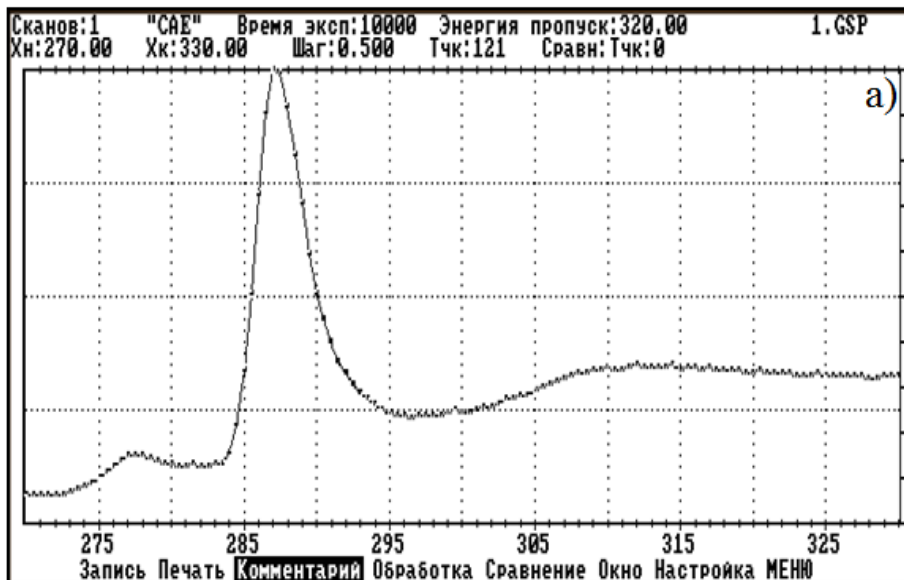


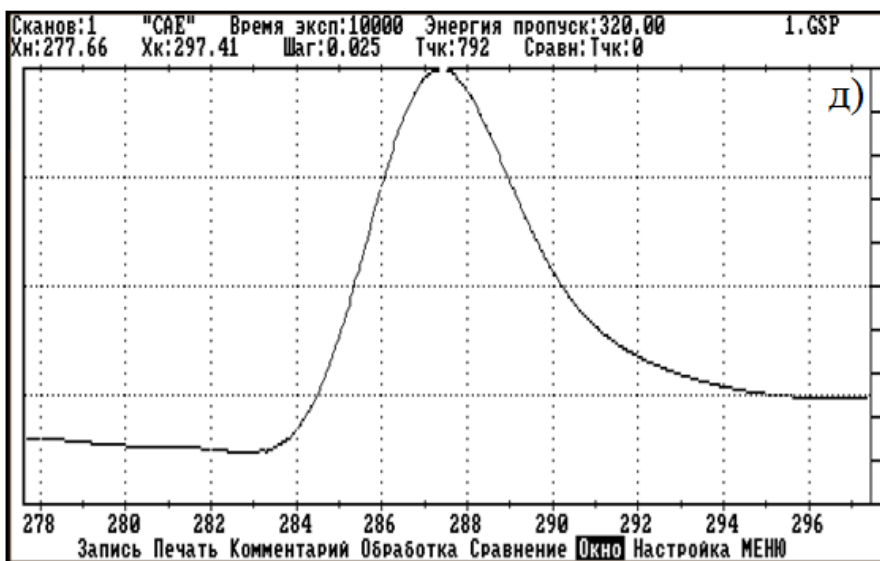
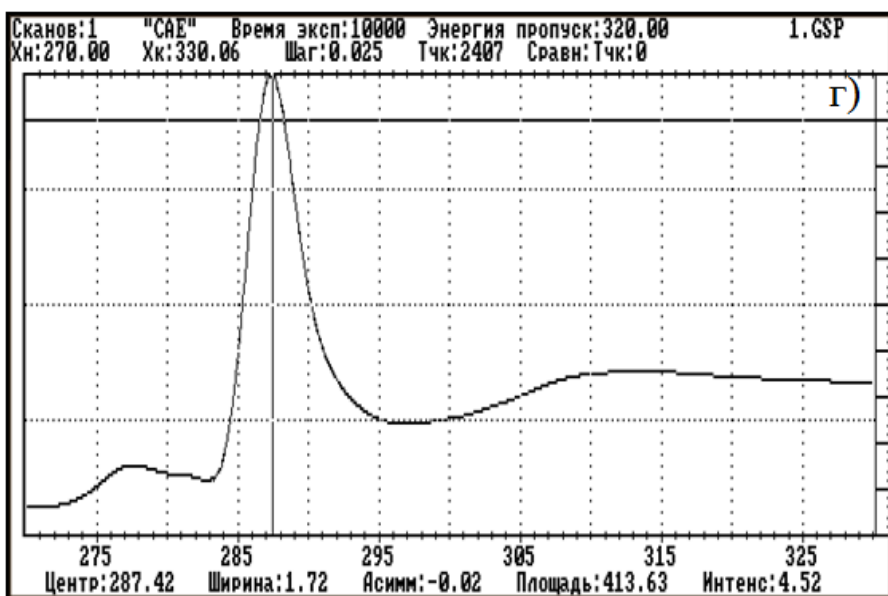
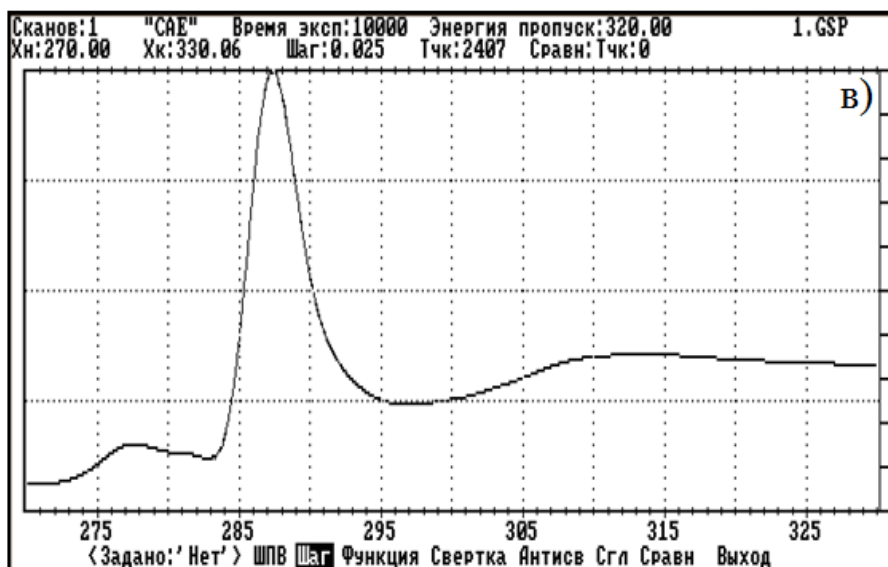
Рис. 16. Обработка в ЭС ИМФ-4, а) исходный спектр, б) сдвиг, в) усредненный по всем сканам (суммированный) спектр.

Усредненные спектры обработали с помощью компьютерной программы ELSDF:

1. Обработка – Сглаживание – L=5; 20
2. Аппаратура – Шаг – 0,1425
3. Для определения положения максимума спектрального пика последовательно использовали опции: «Параметры» – «Линия» (на уровне 0,9 максимальной высоты спектра) – «Центр»
4. Для выделения нужного интервала спектра использовали опцию «Окно».
5. Для того чтобы оставить вклад только основных фотоэлектронов, которые не потеряли энергии, использовали последовательность опций: Обработка – Вычитание фона – Другое – Константа – Удалить.
6. Для определения центра «тяжести» линии использовали последовательность опций: Обработка – Параметры – Линия (на уровне 0) – Центр. При этом на экране появляется вертикальная прямая, делящая

анализируемую спектральную линию на два участка равной площади. Параметр «Асимметрия» вычислялся как разность энергетических положений этой вертикальной прямой и максимума пика.





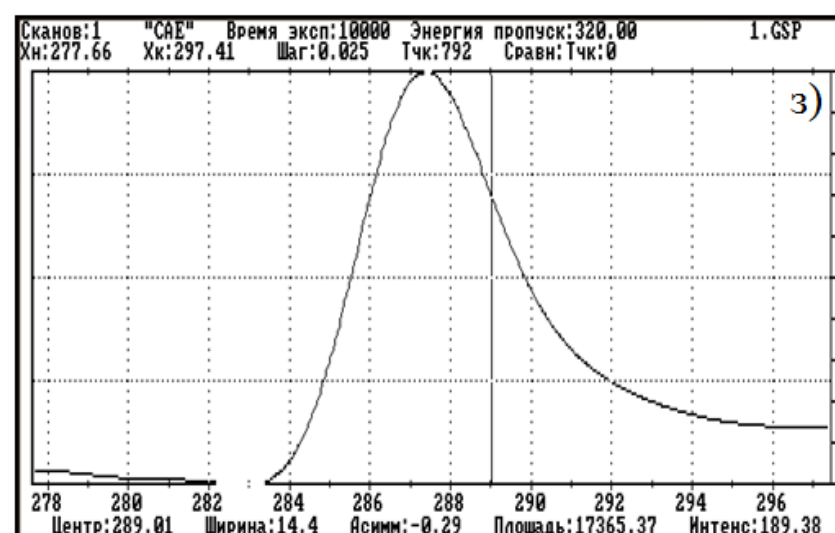
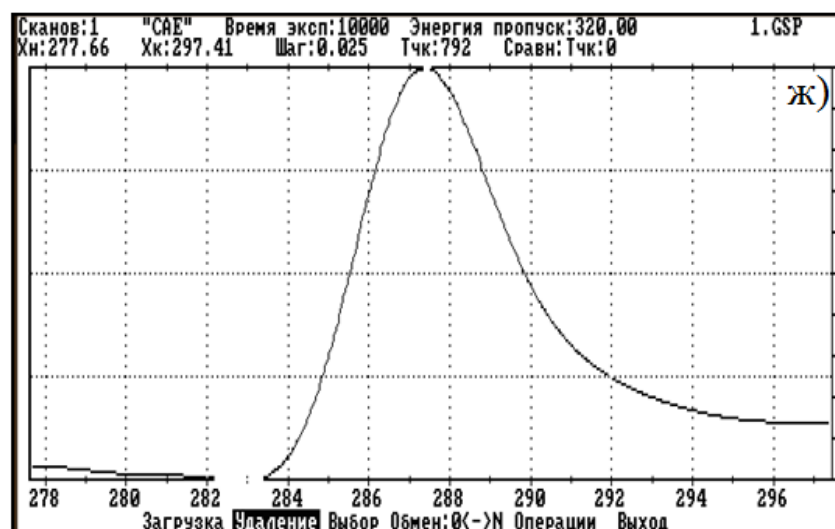
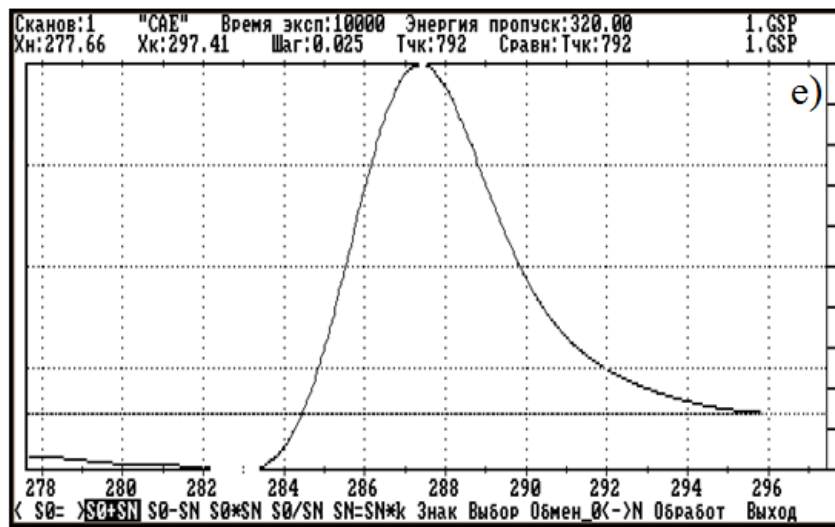


Рис. 17. Обработка в ELSDF: а) исходный спектр, б) сглаженный спектр, в) увеличение числа точек, г) определение положения максимума пика, д) выделение интервала -10 - +10 эВ от максимума пика, е) вычитание фона, ж) сравнение – удаление, з) определение асимметрии

Проблема данного метода заключается в том, что измеряется асимметрия C1s-пика, а содержание фтора измеряется с использованием площади F1s-пика. Провести регистрацию обеих спектральных линий одновременно невозможно, поэтому для определения концентрации фтора в любой заданный момент времени используется график зависимости концентрации от продолжительности экспозиции.

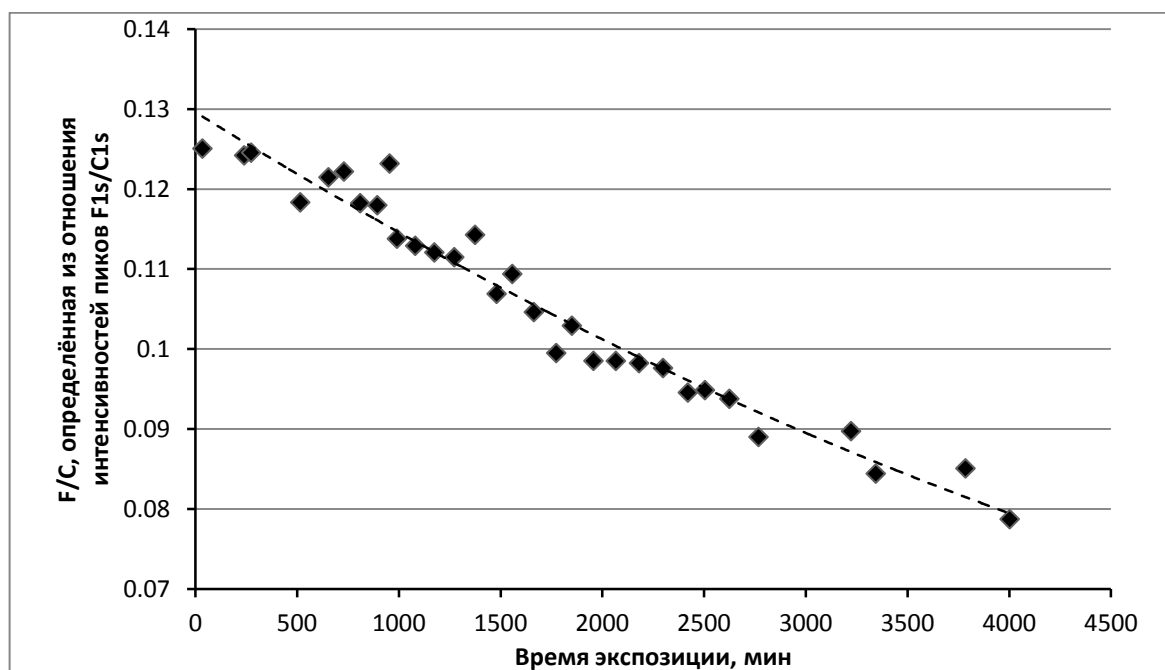


Рис. 18. Зависимость концентрации от времени экспозиции

На рис. 18 точками обозначены полученные экспериментальные данные. С помощью программы Excel мы построили полиномиальную линию тренда 2 степени (штриховая линия). Формула, описывающая линию тренда(3):

$$F/C = 8,32769 \cdot 10^{-10} t^2 - 1,58651 \cdot 10^{-5} t + 0,129611 \quad (3)$$

Подставив в эту формулу любое значение времени t , можно узнать концентрацию (F/C), которая должна быть в этот момент.

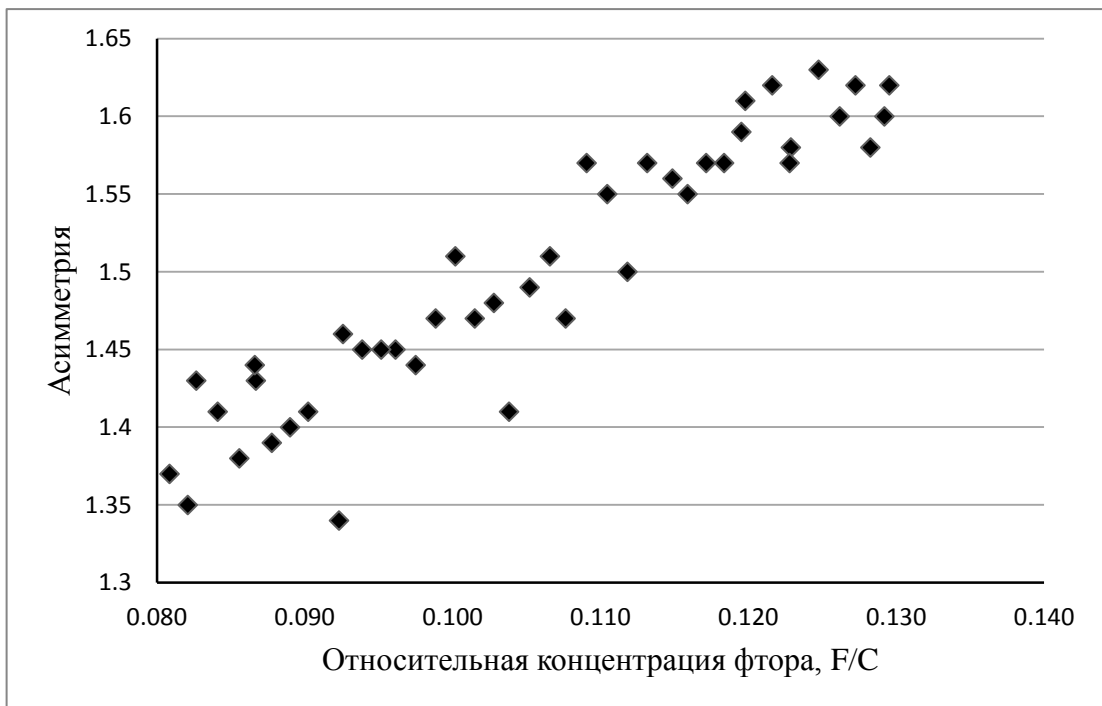
Данные, полученные при обработке спектров в ELSDF, мы занесли в таблицу 3 и построили график зависимости асимметрии от концентрации.

Таблица 3

Продолжительность облучения, расчетная относительная
концентрация остаточного фтора и величина асимметрии

Марка спектра	Экспозиция экспериментальная (мин)	Расчёт F/C	Асимметрия, эВ
C151	25,3	0,130	1,62
C153	43,9	0,129	1,60
C155	97,3	0,128	1,58
C157	154,7	0,127	1,62
C159	216,1	0,126	1,60
C162	299,8	0,125	1,63
C164	411,6	0,123	1,58
C165	416,7	0,123	1,57
C167	488,3	0,122	1,62
C170	601,2	0,120	1,61
C171	617,8	0,120	1,59
C173	691,8	0,118	1,57
C175	769,8	0,117	1,57
C177	851,8	0,116	1,55
C179	919,8	0,115	1,56
C182	1035,3	0,113	1,57
C184	1127,3	0,112	1,50
C186	1223,3	0,110	1,55
C188	1323,3	0,109	1,57
C190	1427,3	0,108	1,47
C192	1506,3	0,107	1,51
C194	1610,3	0,105	1,49
C196	1718,3	0,104	1,41
C198	1799,3	0,103	1,48
C1a1	1903,3	0,102	1,47
C1a3	2011,3	0,100	1,51
C1a5	2123,3	0,099	1,47
C1a7	2239,3	0,098	1,44
C1a9	2359,3	0,096	1,45
C1b1	2446,3	0,095	1,45
C1b3	2564,3	0,094	1,45
C1b5	2686,3	0,093	1,46
C1b6	2711,8	0,092	1,34
C1b9	2915,4	0,090	1,41
C1c1	3038,8	0,089	1,40
C1c3	3166,2	0,088	1,39
C1c5	3280,4	0,087	1,43

C1c6	3288,1	0,087	1,44
C1c8	3401,8	0,086	1,38
C1d0	3564,9	0,084	1,41
C1d2	3732,0	0,083	1,43
C1d4	3799,7	0,082	1,35
C1d6	3948,4	0,081	1,37



Рис, 19, Зависимость величины асимметрии от относительной концентрации фтора

Анализируя таблицу 3 и рис. 19, можно прийти к следующему выводу: вследствие радиационного облучения происходит уменьшение концентрации фтора в ПВДФ (уменьшение вклада CF - и CF_2 -групп), что приводит к меньшей величине асимметрии. Используя установленную зависимость можно оценить концентрацию без регистрации $F1s$ линии.

2.6. Зависимость формы спутных спектров $F1s$ фотоэлектронной линии от времени воздействия рентгеновским облучением

Под действием рентгеновского облучения происходит деградация поверхности ПВДФ, вследствие чего концентрация атомов фтора уменьшается. Дефторирование поверхности ПВДФ происходит неравномерно. В

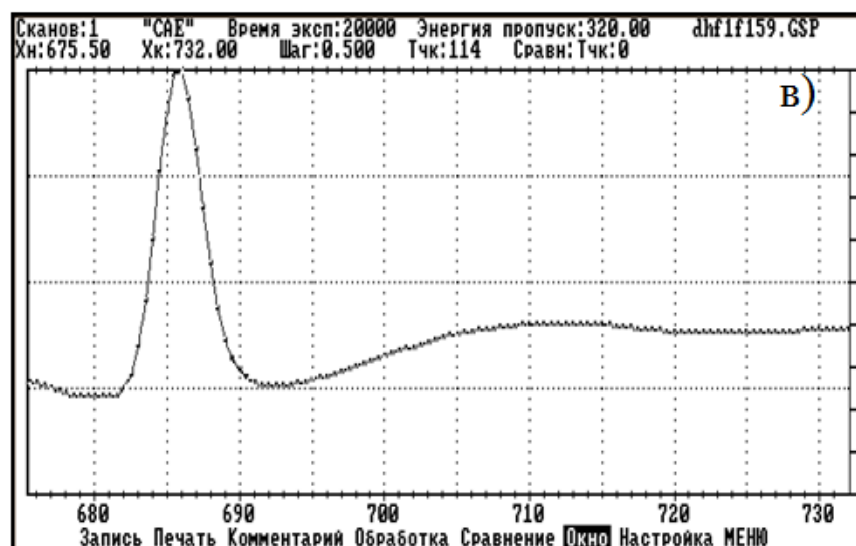
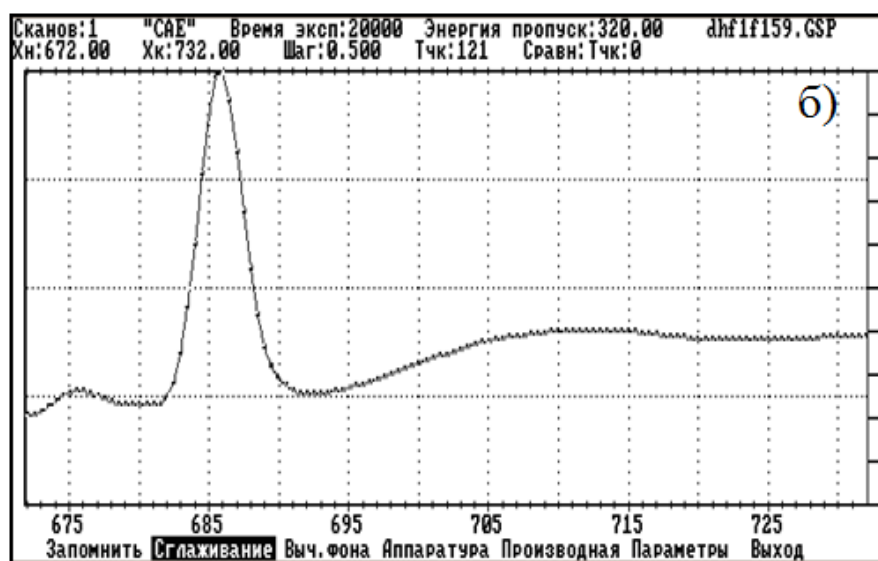
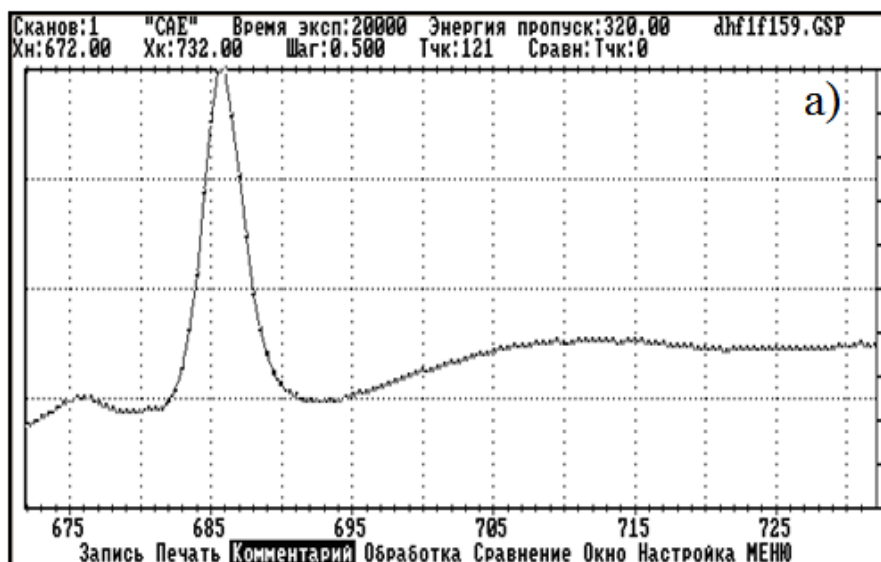
глубоких слоях содержится больше фтора, чем на поверхности, что объясняется тем, что количество фотонов, достигающих более глубоких слоев, уменьшается.

Пик F1s образуют электроны, вышедшие из приповерхностных слоев образца, а сателлитные спектры - электроны, вышедшие из более глубоких слоев, которые потеряли энергию в процессе транспорта к поверхности.

Образцы ПВДФ марки Ф-2М частично карбонизированы в течение 5 мин в дегидрофторирующем растворе (9 частей ацетона и 1 часть насыщенного раствора КОН в этаноле). Один образец помещался в камеру спектрометра после промывки и высушивания на воздухе (образец 1). Другой перед измерениями РФЭС дополнительно подвергался термической обработке при 250 °С в течение 15 мин (образец 2).

Для изучения зависимости формы сателлитных спектров F1s фотоэлектронной линии от времени воздействия рентгеновским облучением, мы обработали спектры с помощью компьютерной программы ELSDF. Каждый спектр обрабатывали следующим образом:

1. Обработка – Сглаживание – L=5; 20
2. Окно
3. Вычитание фона - Другое - Константа - Удалить
4. Сравнение – удаление
5. Обработка – Параметр – Линия (на уровне 0,95)



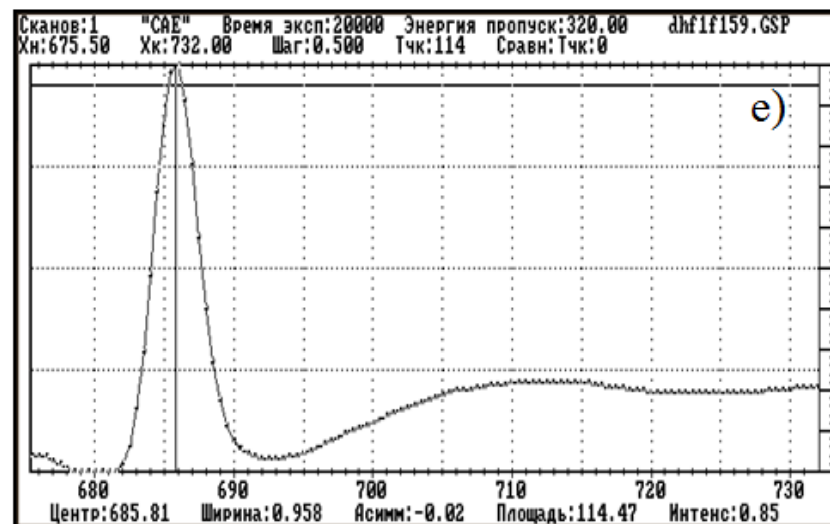
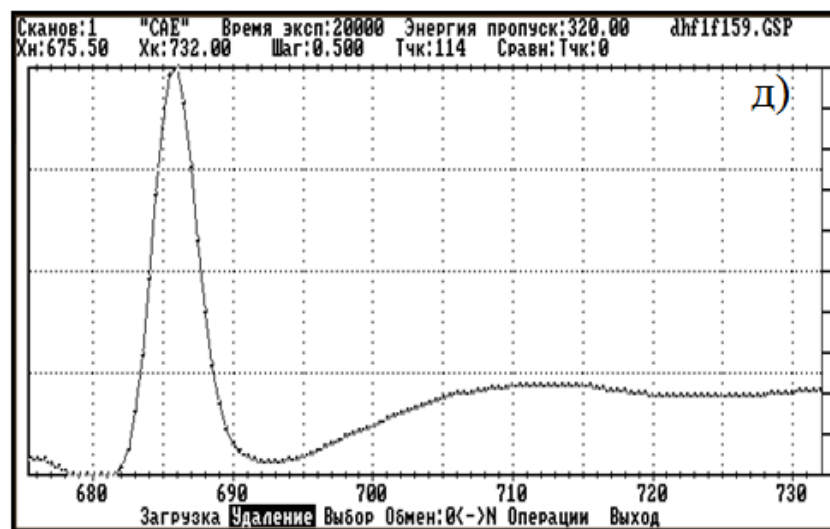
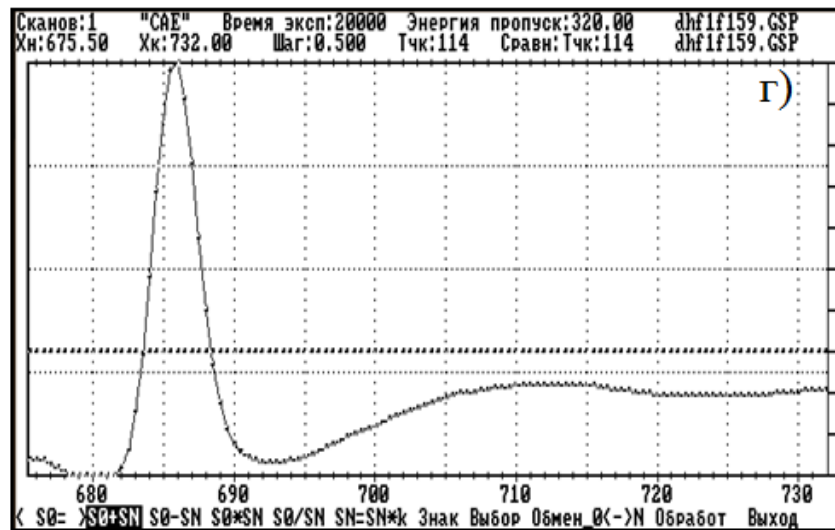
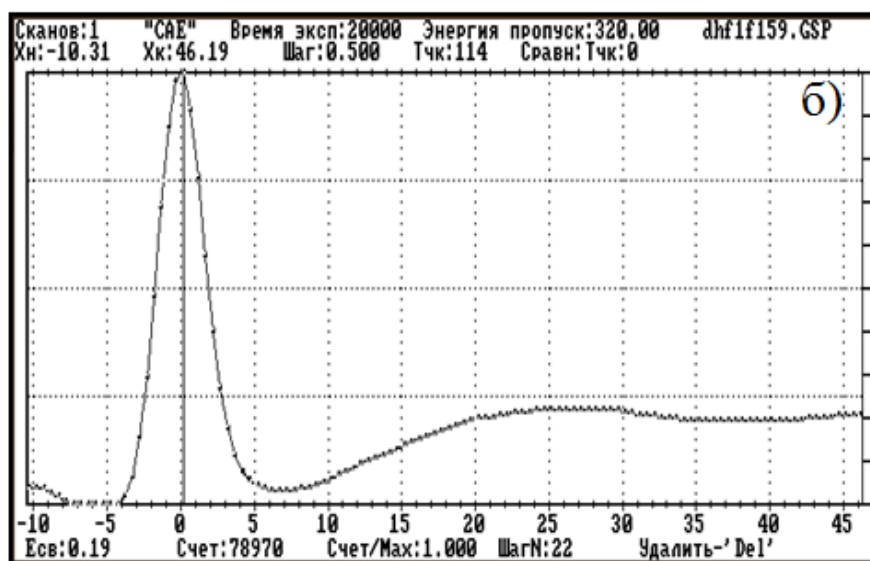
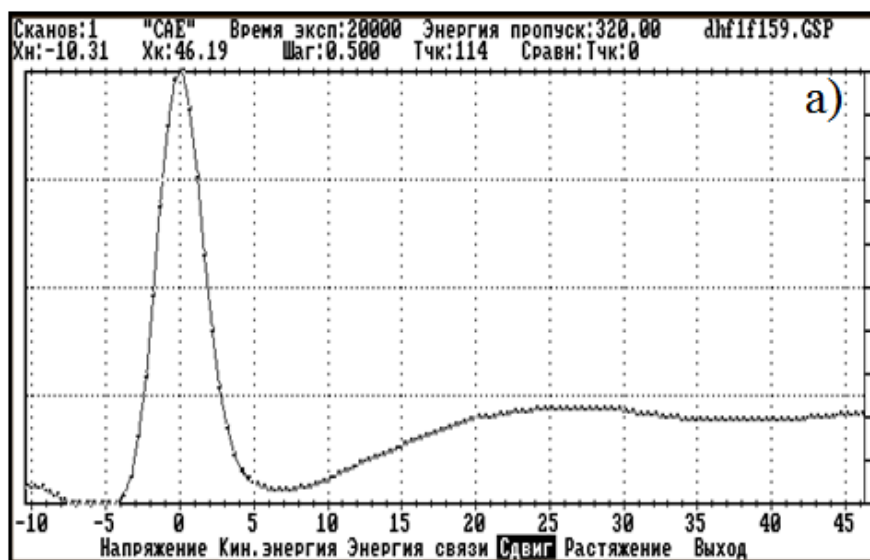
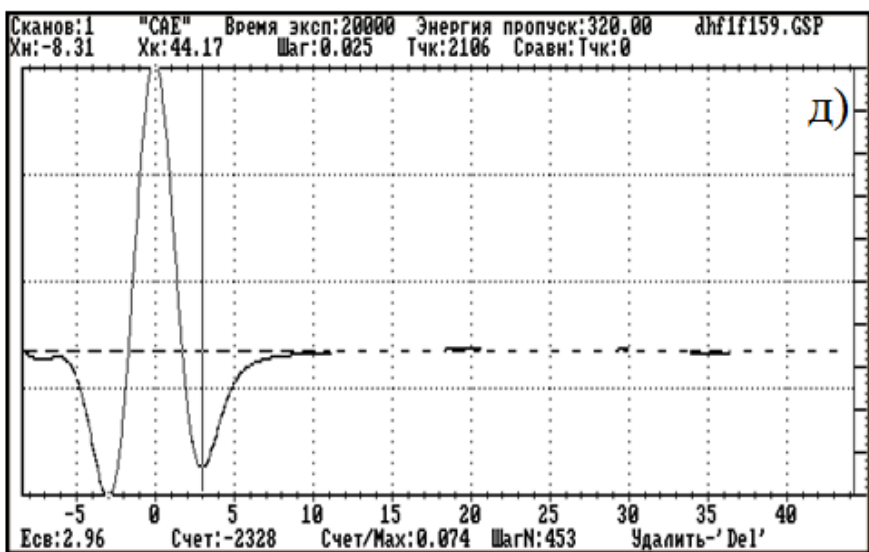
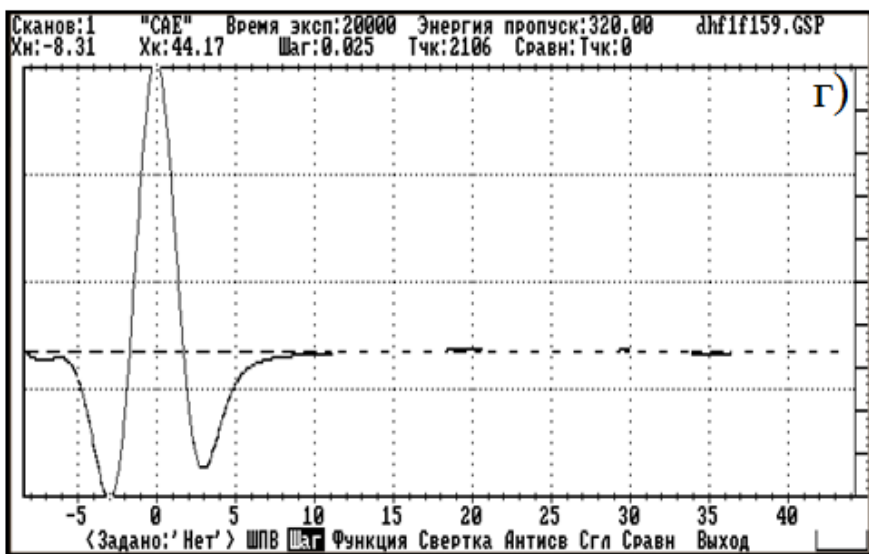
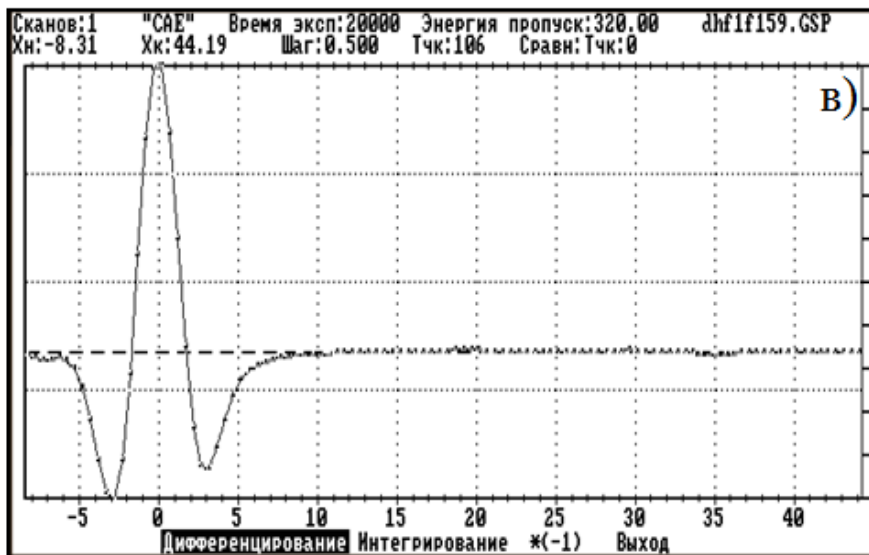


Рис. 20. Обработка в ELSDF: а) исходный спектр, б) сглаженный спектр, в) выделение необходимого интервала, г) вычитание фона, д) сравнение – удаление, е) определение положения максимума.

6. Спектр – шкала X – сдвиг(на 0)
7. Для определения энергии связи использовали опцию: Обработка – Параметр – Точка – Счет
8. Производная – Дифференцирование 2 раза – умножить на (-1)
9. Аппаратура – шаг
10. Обработка – Параметр – Точка – Счет в точке второго минимума, E связи
11. Окно на 7
12. Вычитание фона – Другое – Константа – Удалить
13. Сравнение – Удаление
14. Запись





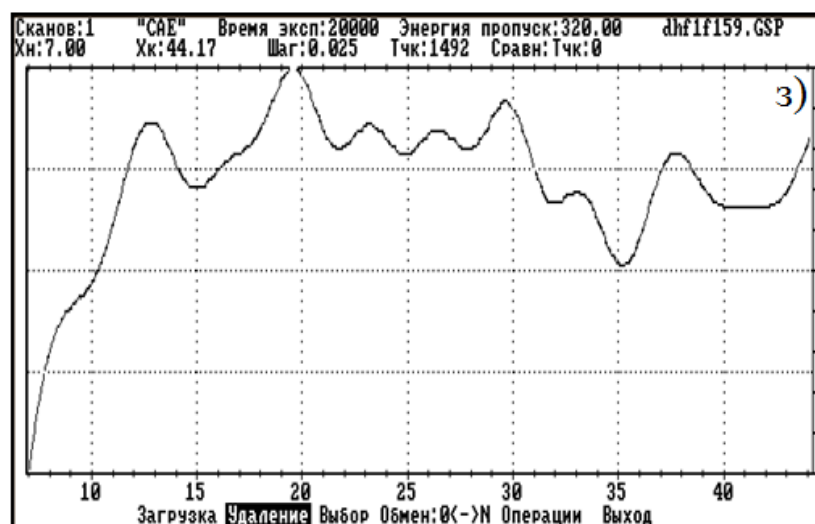
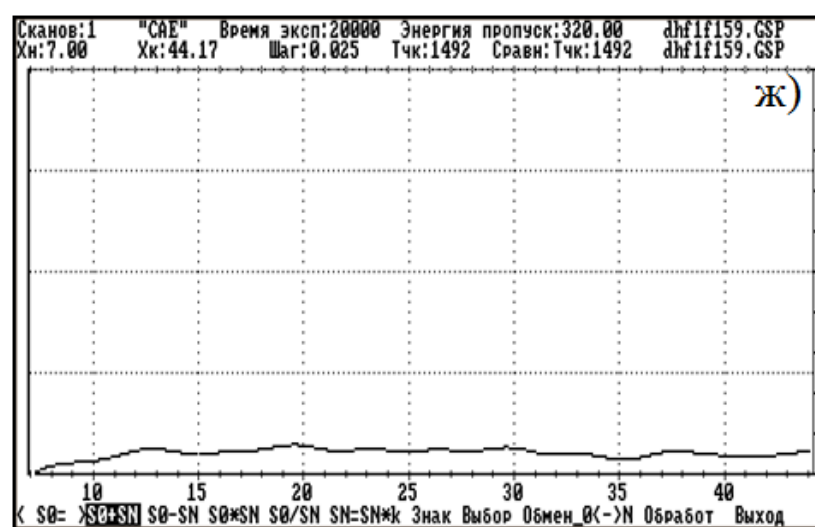
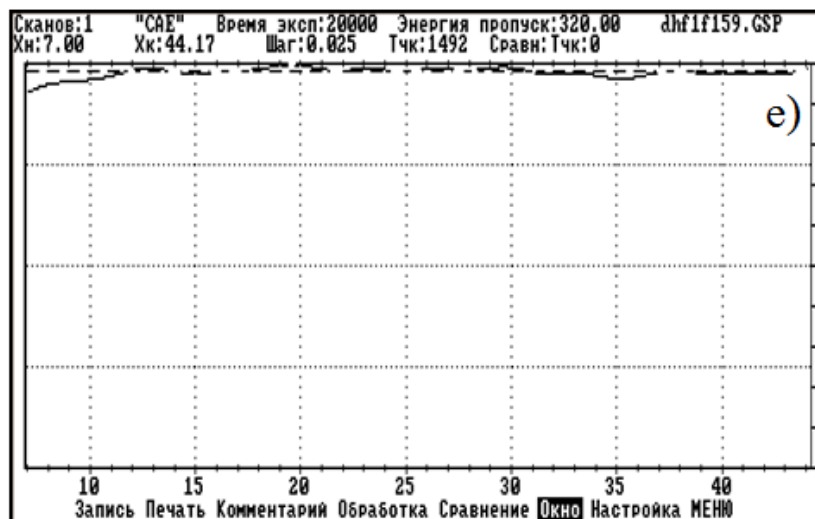
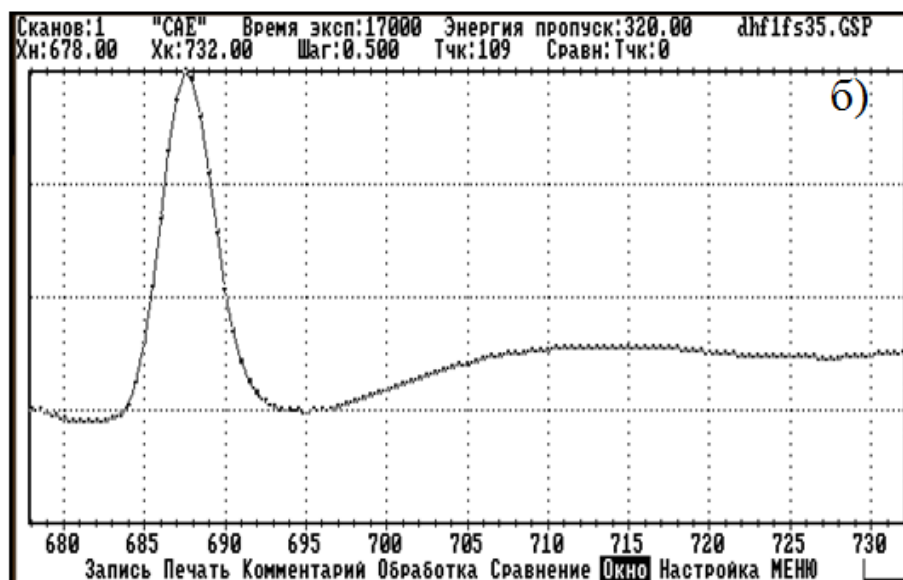
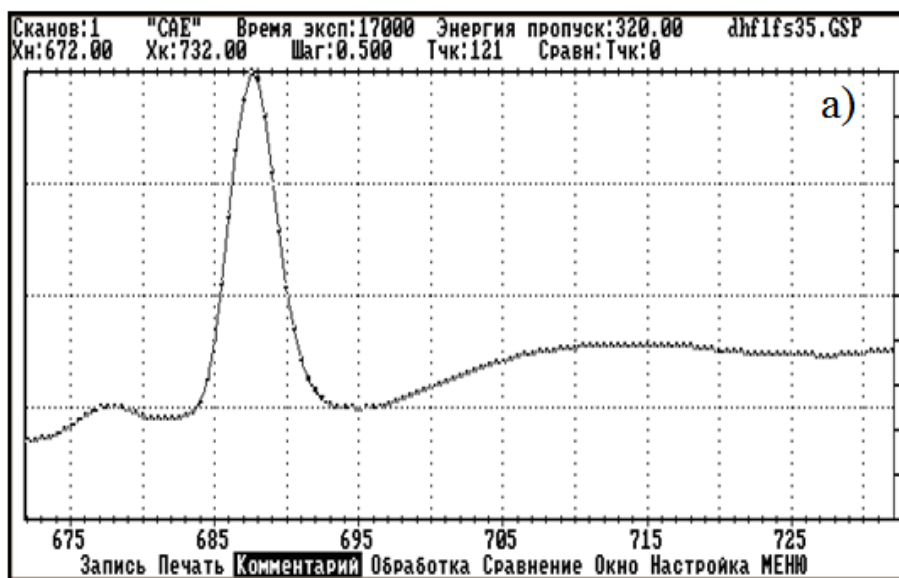


Рис. 21. Обработка в ELSDF: а) сдвиг спектра, б) определение энергии связи, в) вычисление производной, г) увеличение числа точек, д) определение энергии связи второго минимума, е) выделение необходимого интервала, ж) вычитание фона, з) сравнение – удаление

Вычисление отношения счёта в точке максимума сателлита к счёту в максимуме главного пика (параметр Счет/Мах):

1. Окно
2. Вычитание фона – Другое – Константа – Удалить
3. Сравнение – Удаление
4. Обработка – Параметр – Точка



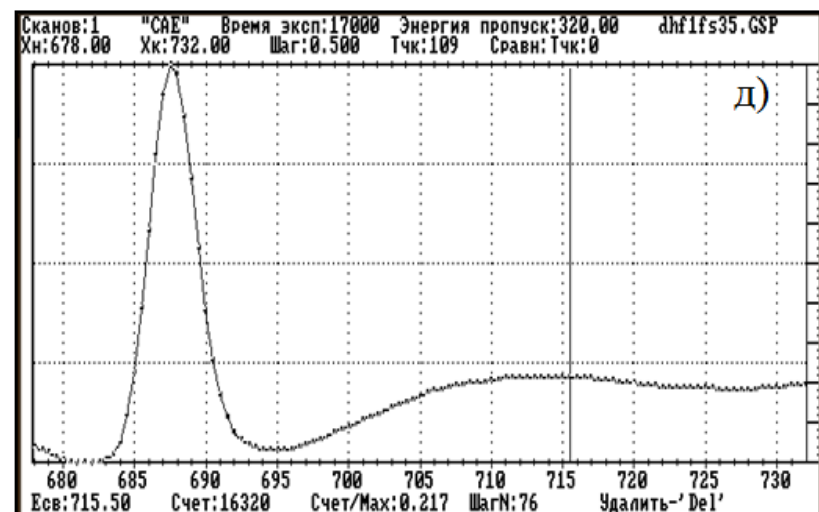
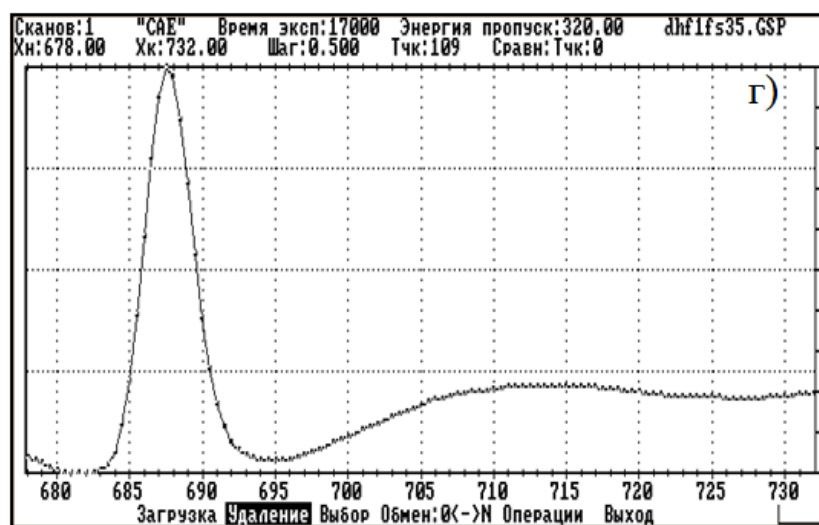
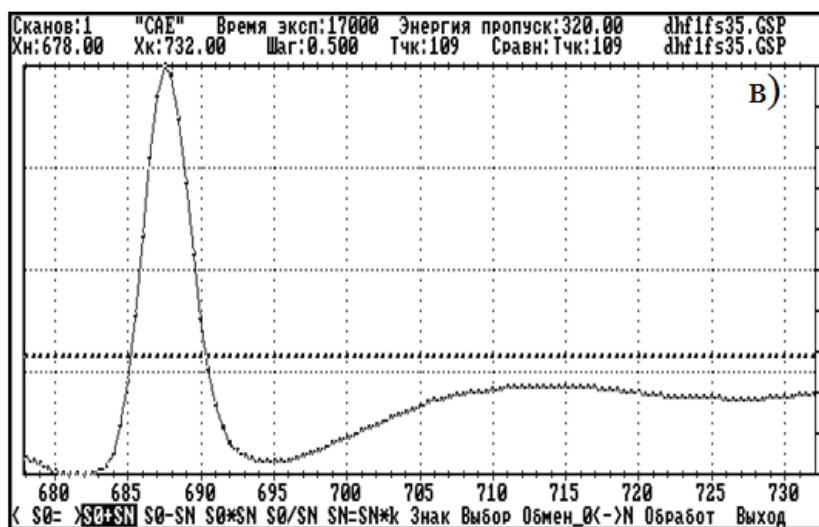


Рис. 22. Обработка в ELSDF: а) исходный спектр, б) выделение необходимого интервала, в) вычитание фона, г) сравнение – удаление, д) измерение параметра «Счет/Мах»

Таблица 4

Отношения счёта в точке максимума спутника к счёту в максимуме
главного пика

Марка спектра	max		min		Счет/max	F1s/C1s
	Е связи	Счет	Е связи	Счет		
dhf1f135	-0,15	75237	2,97	-2097	0,217	0,365
dhf1f159	0,19	78970	2,97	-2328	0,223	0,309
dhf1f170	-0,07	50859	3,01	-1638	0,225	0,294
dhf1f181	0,09	73392	3,09	-2209	0,233	0,269
dhf1f192	0,17	77125	3,07	-2274	0,241	0,256
dhf2f107	0,09	64750	3,09	-1925	0,247	0,239
dhf2f118	-0,03	60410	3,07	-1822	0,251	0,227
dhf2f129	-0,03	42617	3,1	-1255	0,261	0,216
dhf2f141	-0,09	24933	3,03	-691	0,277	0,210
dhf2f152	0,17	23451	3,09	-684	0,275	0,196
dhf2f164	-0,01	41308	3,04	-1254	0,266	0,187
dhf2f176	0,15	49293	3,15	-1447	0,282	0,183
dhf2f187	0,22	33046	2,92	-953	0,296	0,173
dhf2f198	-0,21	40224	2,89	-1238	0,294	0,161
dhf3f110	0,18	31151	3,11	-921	0,296	0,165
dht1f112	-0,24	174571	3,02	-5164	0,165	0,785
dht1f123	-0,25	138631	3,03	-4020	0,18	0,654
dht1f134	0,25	131000	2,98	-3890	0,187	0,606
dht1f145	0,14	136648	3,12	-4163	0,196	0,548
dht1f156	-0,06	129706	3,04	-3861	0,207	0,493
dht1f167	-0,04	115989	3,09	-3422	0,217	0,461
dht1f178	-0,12	106278	3,01	-3186	0,223	0,421
dht1f189	-0,22	97086	3,03	-2756	0,232	0,407
dht2f101	-0,15	99815	2,98	-2856	0,239	0,386
dht2f114	-0,24	93979	2,96	-2762	0,245	0,371
dht2f125	-0,1	52498	3,05	-1363	0,264	0,354
dht2f139	-0,25	72990	2,95	-2050	0,268	0,343
dht2f153	0,03	91095	3,1	-2623	0,264	0,317
dht2f164	0,12	80068	3,14	-2387	0,266	0,300
dht2f175	-0,07	78894	3,06	-2285	0,272	0,287
dht2f187	0,08	77605	3,13	-2286	0,279	0,277
dht2f199	0,22	70806	3,12	-2061	0,286	0,265
dht3f111	-0,24	33205	3,06	-947	0,296	0,263
dht3f122	0,14	71705	3,14	-2122	0,296	0,246
dht3f133	-0,16	35311	3,14	-978	0,305	0,237
dht3f145	0,23	61593	3	-1793	0,306	0,224
dht3f156	-0,2	63299	3,07	-1742	0,324	0,221

dht3f167	-0,15	56147	2,97	-1642	0,314	0,213
dht3f179	-0,12	57215	3	-1656	0,328	0,192
dht3f190	0,21	58786	3,11	-1708	0,335	0,187
dht4f101	-0,24	55246	3,03	-1578	0,342	0,179
dht4f112	0,16	43855	3,13	-1230	0,342	0,176
dht4f123	0,04	48808	3,09	-1429	0,34	0,173

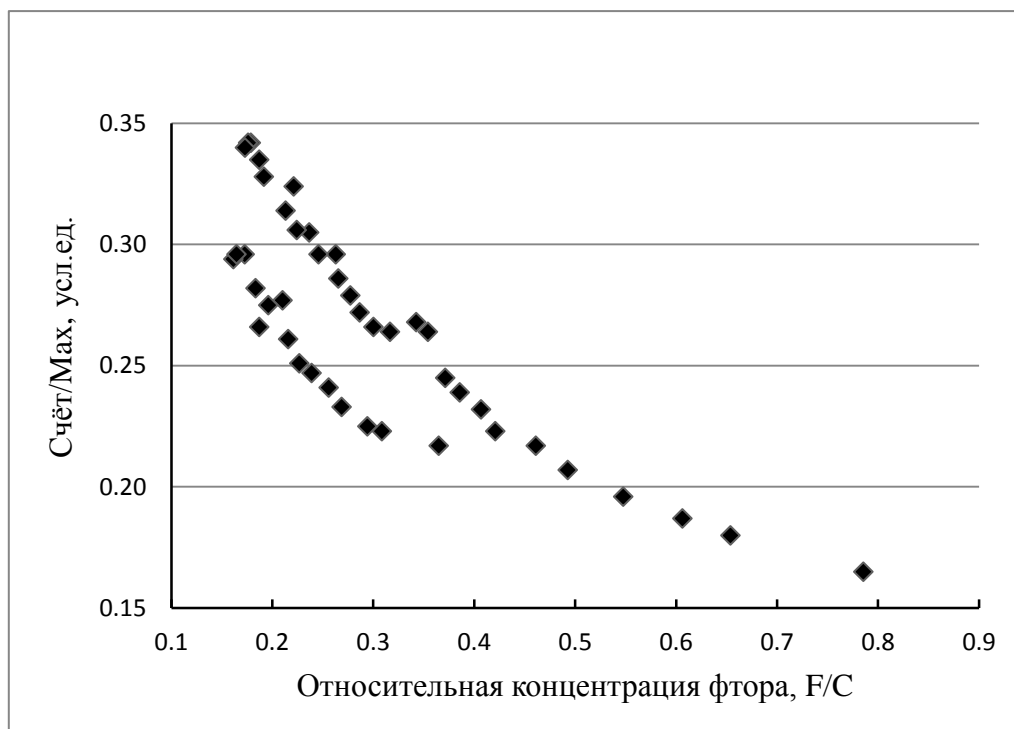


Рис. 23. Зависимость параметра «Счет/Мах» от относительной концентрации фтора для двух образцов. Верхняя и нижняя серии точек соответствуют химически дегидрофторированным образцам ПВДФ с дополнительной термической обработкой (образец 2) и без таковой (образец 1).

На рис. 24 представлены F1s спектры плёнки 2 на различных этапах облучения, верхний спектр – 225 мин, нижний – 8515 мин.

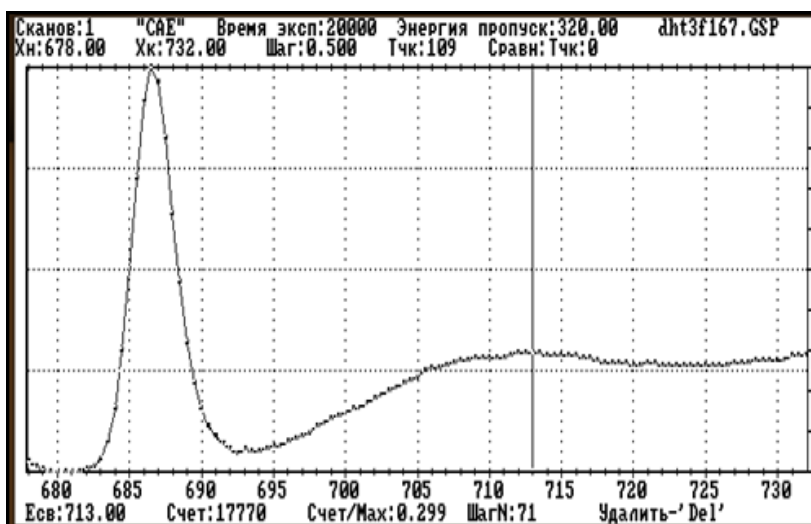
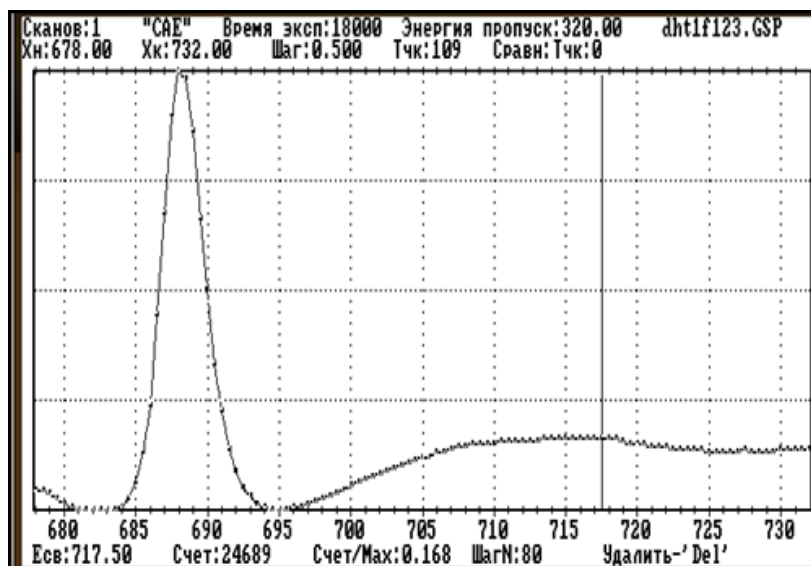


Рис. 24. Сравнение сателлитов F1s плёнки 2 на различных этапах облучения

Сравнение спектров на рис. 24 показывает, что происходит увеличение интенсивности сателлита энергетических потерь по сравнению с интенсивностью собственно F1s-линии. Это связано с тем, что в глубоких слоях образца фтора содержится больше, чем на поверхности. Поэтому вероятность неупругого взаимодействия возбужденных фотоэлектронов из глубоких слоев с электронами твердого тела в процессе транспорта к поверхности выше, чем у электронов, вышедших из приповерхностных слоев.

Все обработанные спектры были сохранены в таком виде:

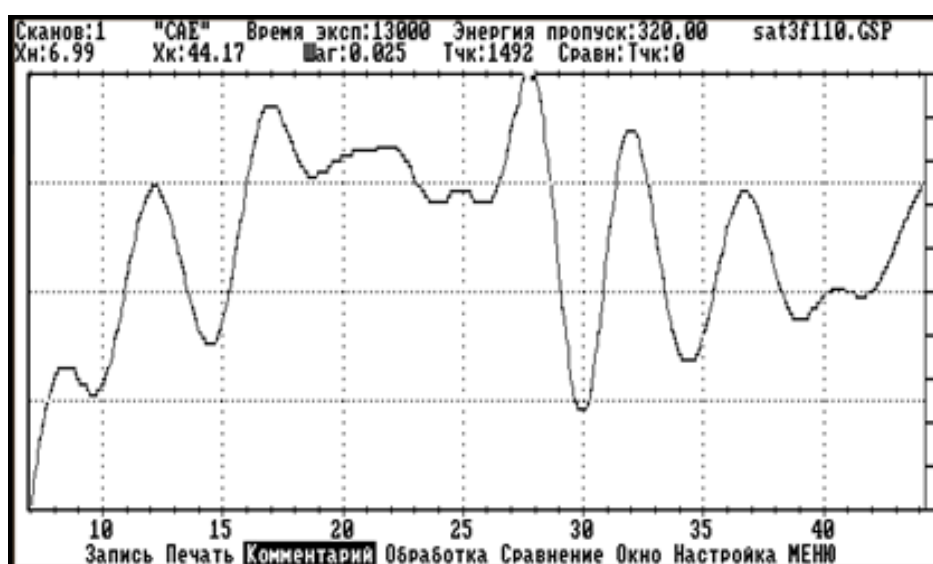
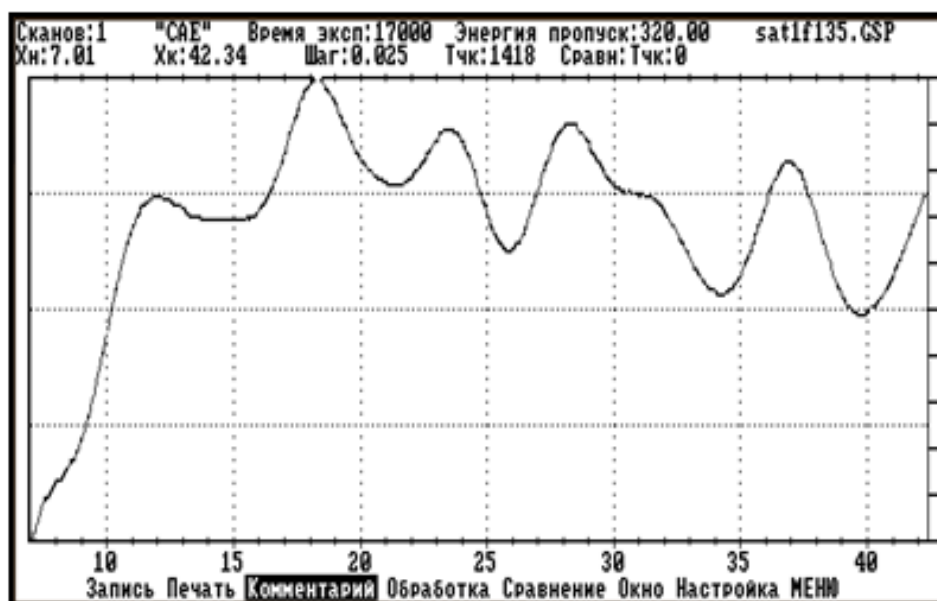


Рис. 25. Фотоэлектронные спектры сателлитов F1s линии плёнки ПВДФ при наименьшей (верхний спектр) и наибольшей (нижний спектр) дозах облучения

Представленные сателлиты являются фрагментами фотоэлектронных спектров исследованного образца 2 при наименьшей (верхний спектр) и наибольшей (нижний спектр) дозах облучения. Из рис. 25 видно, что форма сателлита изменилась, что представляет интерес для дальнейшего изучения.

Выводы

В ходе нашего исследования изучены особенности спутниковых спектров основных фотоэлектронов продуктов карбонизации ПВХФ. Обработана экспериментальная спектральная информация, на основе которой были получены следующие выводы:

1. Под действием рентгеновского облучения ПВХФ происходит распад CF_2 -групп и образование CF функциональных групп. Увеличение продолжительности облучения приводит к стабилизации количества CF -групп в образце.

2. Вследствие радиационного облучения происходит уменьшение концентрации фтора в ПВХФ (уменьшение вклада CF - и CF_2 -групп), что приводит к меньшей величине асимметрии. Таким образом, зная величину асимметрии можно оценить концентрацию фтора.

3. При длительном воздействии рентгеновского облучения происходит увеличение интенсивности спутника энергетических потерь по сравнению с интенсивностью собственно $F1s$ -линии. Это связано с тем, что в глубоких слоях образца фтора содержится больше, чем на поверхности. Поэтому вероятность неупругого взаимодействия возбужденных фотоэлектронов с глубокими слоями с электронами твердого тела в процессе транспорта к поверхности выше, чем у электронов, вышедших из приповерхностных слоев.

Библиографический список

1. Radiative defluorination of poly (vinylidene fluoride) under soft x-ray radiation / Chebotaryov S.S., Baitinger E.M., Volegov A.A., Margamov I.G., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L., Evsyukov S.E., Pesin L.A. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. - Vol.75 (2006) – P. 2024 – 2028.
2. Неоднородность распределения атомов фтора по глубине при радиационной карбонизации поливинилиденфторида./ Л. А. Песин, В.П. Андрейчук, В.М. Морилова, И.В. Грибов, Н.А.Москвина, В.Л. Кузнецов, С.Е.Евсюков, О.В.Корякова, А.Д. Мокрушин, Е.В. Егоров // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2013. – № 5 – с. 51-57.
3. Study of poly (vinylidene fluoride) radiative modification using core level spectroscop / Brzhezinskaya M.M., Morilova V.M., Baitinger E.M., Evsyukov S.E., Pesin L.A. // *Polymer Degradation and Stability*. — 2013. — Vol. 99 (2014) — P. 176.
4. 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
5. 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.
6. Живулин, В. Е. Синтез и свойства парамагнитных слоёв на поверхности поливинилиденфторида: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, Челябинск, 2016. – 127 с.

7. Морилова, В. М. Исследование карбонизации поливинилиденфторида методами эмиссионной и абсорбционной спектроскопии: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск, 2014.– 170 с.
8. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Вудраф, Т. Делчар; пер. Е.Ф.Шека – М.: Мир, 1989. – 410 с.
9. Зигбан, К. Электронная спектроскопия: монография/ К. Зигбан [и др]; пер. И. Б. Боровского.– М.: Мир. 1971. – С.5-6.
10. Беспаль, И,И, Идентификация типа гибридизации атомов углерода в продуктах радиационной карбонизации поливинилиденфторида методом оже-спектроскопии: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Челябинский государственный педагогический университет. Челябинск, 2012.–120 с.
11. Kinetics of PVDF film degradation under electron bombardment / L.A. Pesin, V.M. Morilova, D.A. Zhrebtsov, S.E. Evsyukov // Polymer Degradation and Stability. – 2013. –V. 98 (2). – P. 666-670.
12. Особенности электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида. / Л.А. Песин, С.С. Чеботарев, А.М. Кувшинов, И.И. Беспаль, И.В.Грибов, Н.А.Москвина, В.Л. Кузнецов, С.Е. Евсюков, А.В. Вязовцев, Н.С. Кравец // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2010. – № 3 – с. 37-44.