

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО КАРБОНИЗОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА¹

Л.А. Песин², И.В. Грибов³, Н.А. Москвина⁴, В.Л. Кузнецов⁵, С.Е. Евсюков⁶, М.Е. Богатырева⁷, А.В. Хананова⁸

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучена модификация поверхности поливинилиденфторида в процессе радиационной карбонизации, а также последующих отжига и ионной бомбардировки. При радиационной карбонизации синтезированы углеродные структуры, тип внутриатомной гибридизации валентных электронов которых отличается и от sp^2 , и от sp^3 . Термическая обработка в вакууме инициирует их трансформацию к алмазоподобному, а ионная бомбардировка – к графитоподобному типам гибридизации.

Ключевые слова: ПВДФ, радиационная карбонизация, отжиг, ионная бомбардировка, гибридизация.

Введение

При воздействии излучений и потоков частиц различной природы во многих полимерах наблюдается явление радиационной деградации. Исследования данного явления для поливинилиденфторида проведены в работах [1–3]. В [2, 3] показано, что при радиационной деградации поливинилиденфторида (ПВДФ) происходит карбонизация его поверхности вследствие дегидрофторирования. Равные количества водорода и фтора при атомах углерода в элементарном звене исходного ПВДФ выделяют этот материал среди прочих фторсодержащих полимеров и дают надежду успешного синтеза цепочечных углеродных структур в полииновой и/или кумуленовой формах при глубокой карбонизации этого материала путем исчерпывающего дегидрофторирования. Углеродные вещества, содержащие такие одномерные структуры, получили название карбиноидных материалов или карбиноидов [4]. Карбиноиды могут найти применение в твердотельной и эмиссионной электронике [5, 6], оптике, медицине [7–9] и других областях современной техники. При радиационной карбонизации, а тем более при последующей термической обработке и/или ионной бомбардировке карбонизованной поверхности полимера возможен синтез и других аллотропных форм углерода, в том числе наноструктурных. Многообразие форм углерода и сложность модельного описания процесса карбонизации не позволяют в настоящее время прогнозировать результаты радиационной деградации ПВДФ и ставят задачу поиска методов идентификации электронной и атомной структуры модифицированного слоя поверхности. В [10, 11] показана индивидуальность формы спектров электронной эмиссии углерода образцов, отличающихся типом атомного упорядочения, поэтому особенности спектров продуктов радиационной карбонизации ПВДФ весьма полезны для решения этой задачи [12].

Образцы и методика эксперимента

Радиационной карбонизации подвергались пленки ПВДФ марки Кунар (тип 720, толщина 50 мкм), произведенные фирмой Atofina (Франция) методом выдувной экструзии. Исходная пленка содержит около 50 % кристаллической фазы, равномерно распределенной в аморфной

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проекты РФФИ-Урал 04-02-96052 и 07-02-96008), а также ректората ГОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет».

² Песин Леонид Абрамович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет. e-mail: pesin@cspu.ru

³ Грибов Игорь Васильевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, Институт физики металлов УрО РАН. e-mail: gri@imp.uran.ru

⁴ Москвина Наталья Анатольевна – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, Институт физики металлов УрО РАН.

⁵ Кузнецов Вадим Львович – доктор технических наук, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

⁶ Евсюков Сергей Евгеньевич – кандидат химических наук, лаборатория синтеза, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

⁷ Богатырева Мария Евгеньевна – студентка, Челябинский государственный педагогический университет.

⁸ Хананова Александра Викторовна – студентка, Южно-Уральский государственный университет.

фазе. Доминирующий тип конформации цепей и той, и другой фазы – альфа [13]. Кристаллическая часть материала состоит из пластинчатых кристаллов толщиной порядка 10^{-6} см и длиной 10^{-5} см. Измерения проводились с помощью спектрометра ЭС ИФМ-4 [14]. Спектры электронной эмиссии возбуждались немонахроматическим рентгеновским излучением алюминиевого анода, отфильтрованного алюминиевой фольгой. Энергия фотонов $AlK_{\alpha 1,2}$, доминирующих в этом излучении, составляет 1486,6 эВ. Давление остаточных газов в камере спектрометра не превышало 10^{-7} Па. Образцы представляли собой прямоугольные пленки ПВДФ размером 10×8 мм, при этом через энергоанализатор спектрометра проходят электроны, рожденные в области 8×2 мм. Для достаточного статистического усреднения данных в течение коротких промежутков времени измерения спектров использовалась энергия пропускания магнитного анализатора спектрометра 320 эВ. Это было важно для мониторинга быстрых изменений химического состава поверхности пленки при облучении фотонами AlK_{α} . Как показала оценка по ширине F1s линии на половине ее высоты, энергетическое разрешение при этих условиях оказывается порядка 3 эВ. В спектрометре ЭС ИФМ-4 входная диафрагма анализатора и фильтрующая фольга заземлены, в то время как тормозящий или ускоряющий потенциал прикладывается к держателю образца. При положительном потенциале электростатическое поле, будучи задерживающим для эмитированных электронов, ускоряет вторичные электроны, рождающиеся в фольге вследствие частичного поглощения ею рентгеновского излучения источника. Таким образом, во время измерений РФЭС образец подвергается одновременному комбинированному воздействию мягкого рентгеновского излучения и потока вторичных электронов, в результате чего его поверхность дефторируется.

Для изучения возможности модифицирования карбонизованной таким образом поверхности ПВДФ проведены две серии экспериментов. В первой из них (в дальнейшем – серия 1) после радиационной карбонизации в течение 9 000 мин была достигнута атомная концентрация остаточного фтора относительно углерода $F/C = 0,04$. Затем с помощью специальной печки, расположенной непосредственно в вакуумной камере спектрометра, производился ступенчатый отжиг образцов. Печка представляет собой экранированную вольфрамовую спираль диаметром 0,3 мм, расположенную рядом с держателем образца и питаемую постоянным током. Экран из танталовой фольги позволяет направить тепловое излучение спирали преимущественно на держатель. При градуировке печки в держатель помещался имитатор образца, и производилось несколько циклов измерений для каждой задаваемой начальной величины тока накала. Это позволило разработать режим нагрева и остывания, при котором желаемую температуру можно было достичь приблизительно через 10 мин после выставления требуемой величины накала и стабилизировать с точностью $15-20^\circ$ в течение последней, самой продолжительной (30 мин) ступени отжига. Продолжительность всех предыдущих составляла 10 мин с момента включения печки. Максимальные температуры в каждой ступени отжига составляли около 70, 130, 180, 190, 200, 240, 250, 260 и 300°C . По окончании всех термических воздействий для исследования стабильности поверхности к воздействию атмосферных газов образец дважды извлекался из СВВ камеры спектрометра на воздух, где пребывал соответственно в течение 5 и 60 мин. В течение предварительной радиационной карбонизации, после каждой ступени отжига и каждого пребывания пленки на воздухе проводились измерения спектров электронной эмиссии, включающие регистрацию обзорных, C1s, F1s, SKVV спектров и спектров валентных электронов.

Другая серия РФЭС экспериментов (серия 2) проведена для исследования модификации предварительно карбонизованной поверхности ПВДФ расфокусированным пучком ионов аргона с энергией 600 эВ со ступенчатым нарастанием кумулятивной дозы в интервале $4 \cdot 10^{13} - 10^{16}$ ион/см². Предварительная карбонизация осуществлялась, как и в серии 1, фотонами и вторичными электронами, но в течение меньшего промежутка времени (4240 мин, концентрация остаточного фтора $F/C = 0,17$).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Серия 1. На рис. 1 представлена зависимость содержания остаточного фтора от продолжительности радиационного воздействия в интервале 5500–13 500 мин. Здесь и далее указана общая продолжительность дефторирования пленки ПВДФ. В процессе ступенчатого отжига (9000–12 500 мин) параметр F/C изменяется немонотонно. Наиболее существенно концентрация фтора начинает уменьшаться, когда температура, достигаемая при отжиге, превышает температуру плавления полимера (180°C). При температуре отжига 200°C параметр F/C достигает минимума

(0,008), при дальнейшем повышении температуры возрастает до 0,014 и увеличивается после экспозиции в воздухе до 0,018. Наиболее вероятно, увеличение скорости дефторирования выше 180 °С объясняется термической деградацией оставшихся после длительной радиационной карбонизации немногочисленных фторсодержащих фрагментов полимерных цепей. Последующее увеличение F/C в анализируемом методом РФЭС поверхностном слое может быть следствием диффузии фторсодержащих фрагментов макромолекул ПВДФ из более глубоких слоев вещества, карбонизованных излучением в меньшей степени. При повышенных температурах, особенно выше точки плавления полимера, такая диффузия может протекать с заметной скоростью.

Следующим этапом было выявление доминирующих типов гибридизации атомов углерода на различных этапах эксперимента. Такой анализ, как правило, затруднен рядом обстоятельств. Во-первых, форма $C1s$ спектров позволяет надежно идентифицировать лишь sp^2 форму углерода при достаточно большом содержании атомов в этом гибридном состоянии [12]. Форма спектров остовных электронов углерода в производных ПВДФ, карбонизованных AlK_{α} фотонами, искажена химическими сдвигами тем сильнее, чем больше содержание в образце остаточного фтора, в то время как остальные параметры формы линии и сателлита практически идентичны таковым, характерным для sp^3 гибридных углеродных структур (алмаз, полиэтилен). Поэтому, хотя в наших опытах форма $C1s$ спектров исследуемого образца до и после отжига была совершенно одинакова (рис. 2) и не содержала особенностей, характерных для sp^2 структур, вывод о том, что отжиг не приводит к изменению атомного упорядочения в карбонизованном слое вещества, представляется недостаточно обоснованным. Во-вторых, форма спектров валентных электронов углерода наших образцов, как правило, искажена вкладом $F2p$ фотоэлектронов, что также затрудняет идентификацию гибридного состояния углеродных атомов.

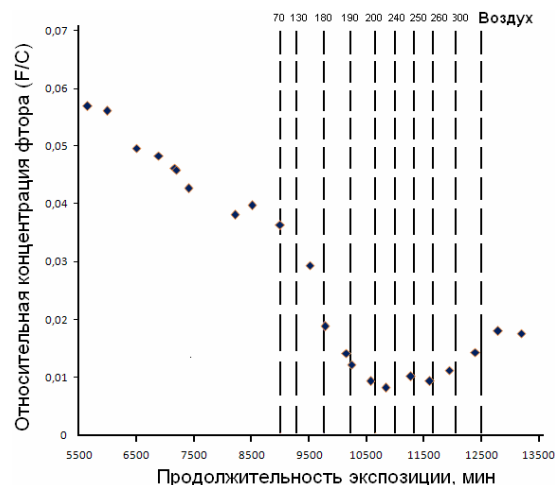


Рис. 1. Зависимость относительной атомной концентрации остаточного фтора (F/C) от продолжительности воздействия AlK_{α} фотонов в интервале 5500–13 200 мин. Вертикальными штриховыми линиями отмечены промежутки времени, в которые рентгеновский источник отключался и проводился отжиг, а над линиями указаны максимальные температуры (в градусах Цельсия), достигнутые на каждой ступени отжига. Точка, расположенная справа от вертикальной штриховой линии при 12 500 мин, соответствует данным РФЭС, полученным после 5 мин пребывания образца в воздухе, крайняя правая точка графика получена после часовой выдержки образца в воздухе

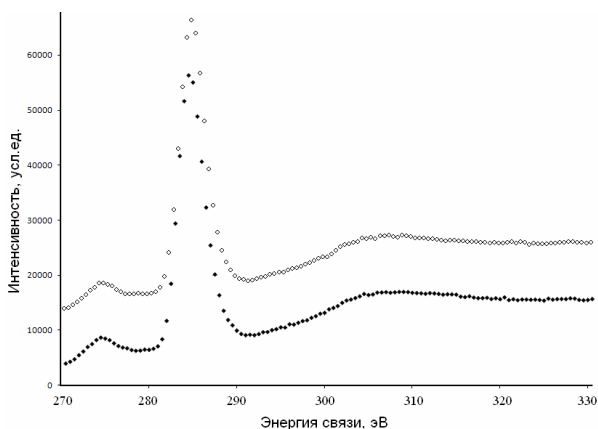


Рис. 2. Спектры остовных электронов углерода после 9 000 мин радиационной карбонизации исходного образца AlK_{α} фотонами (♦) и после максимального термического воздействия (◊)

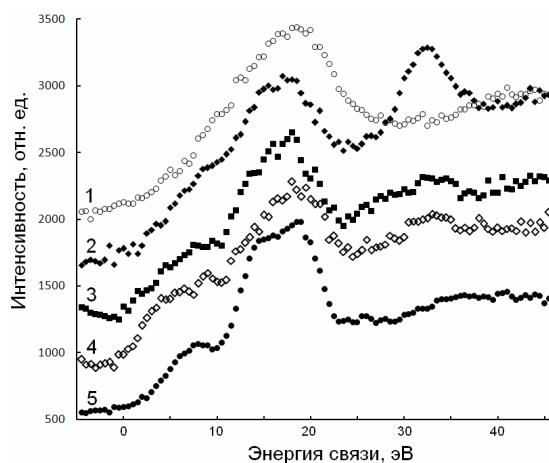


Рис. 3. Спектры валентных электронов сильно ориентированного пиролитического графита (1), исследуемого образца после 9 000 мин радиационной карбонизации (2), его же после максимальной термической обработки (3), его же после часовой выдержки на воздухе (4) и полиэтилена (5)

Эту последнюю трудность нам удалось преодолеть, благодаря достигнутой нами рекордно малой концентрации остаточного фтора. На рис. 3 представлены спектры валентных электронов графита (1), исследуемого образца после 9 000 мин радиационной карбонизации (2), его же после максимальной термической обработки (3), его же после часовой выдержки на воздухе (4) и полиэтилена (5). Из рисунка видно, что до отжига форма спектра исследуемого образца имеет качественное сходство с таковой графита, несмотря на то, что, как отмечалось выше, спектры $C1s$ фотоэлектронов свидетельствуют об отсутствии заметного вклада sp^2 структур. Наплыв при 9 эВ обусловлен вкладом $F2p$ состояний. В результате отжига и последующей выдержки на воздухе форма спектров в интервале энергий связи до 10 эВ отчетливо приобретает черты и особенности, характерные для полиэтилена, то есть для sp^3 гибридного состояния углеродных атомов. Уменьшение содержания фтора при отжиге (см. рис. 1) и отсутствие заметного вклада $O2s$ состояний (25 эВ) даже после часовой выдержки образца на воздухе позволяет исключить предположение, что наблюдаемые особенности обусловлены вкладом $F2p$ и $O2p$ (8–9 эВ) фотоэлектронов. С другой стороны, именно отсутствие вклада $O2s$ состояний демонстрирует стабильность химического состояния карбонизованного слоя поверхности полимерной пленки после термической обработки.

Серия 2. Для идентификации характера модификации электронной структуры карбонизованного слоя ПВДФ при бомбардировке ионами применялись описанные в [12] алгоритмы параметризации формы спектров электронной эмиссии: разность энергетических положений главных экстремумов первой производной $СКVV$ полосы Δ (критерий Галуски [10]) и асимметрия $C1s$ линии ΔE . Оба параметра в целом возрастают при увеличении кумулятивной дозы ионной бомбардировки, что характерно для увеличения содержания sp^2 гибридных связей в образце. Совокупность данных свидетельствует, что, как и в случае серии 1, длительное облучение AlK_{α} фотонами и вторичными электронами приводит к формированию на поверхности ПВДФ углеродных образований, тип внутриатомной гибридизации которых отличается от sp^2 . Бомбардировка карбонизованного слоя пучком ионов аргона с кинетической энергией 600 эВ вызывает трансформацию углеродного вещества в структуры с доминированием sp^2 гибридных связей. В качестве подтверждения этого вывода на панелях *a*, *б* и *в* рис. 4 приведены дозовые зависимости, соответственно, параметров формы $СКVV$ (Δ), и $C1s$ (ΔE) спектров и относительной атомной концентрации остаточного фтора (F/C).

Первая зависимость (рис. 4*a*) демонстрирует изменение параметра формы $С KVV$ спектра от присущего углеродным структурам, получаемым при карбонизации фотонами, к характерным для карбонизации под влиянием ионной бомбардировки [12]. Вполне вероятно, что разброс точек в обсуждаемой зависимости не связан лишь с погрешностью эксперимента, а отражает некоторую немонотонность процесса модификации атомного упорядочения углерода под действием ионов.

Дозовая зависимость параметра асимметрии $C1s$ линии ΔE (рис. 4*б*) имеет более сложный характер, который объясняется конкурирующим влиянием уменьшения содержания остаточного фтора и изменением типа гибридизации углерода. Первоначальный рост, скорее всего, связан с увеличением sp^2 гибридных атомов углерода за счет сшивок карбиноидных цепей под воздействием ионной бомбардировки. Последующее резкое уменьшение мы объясняем более длительным воздействием (370 мин), чем для других доз (около 200 мин) AlK_{α} фотонов. В результате этого произошло уменьшение концентрации остаточного фтора при дозе $1,5 \cdot 10^{15}$ ион/см² (ступенька на рис. 4*в*) и, соответственно, вызываемых им химических сдвигов, а количество sp^2 гибридных атомов не изменилось. При дальнейшем увеличении дозы содержание фтора уменьшается зна-

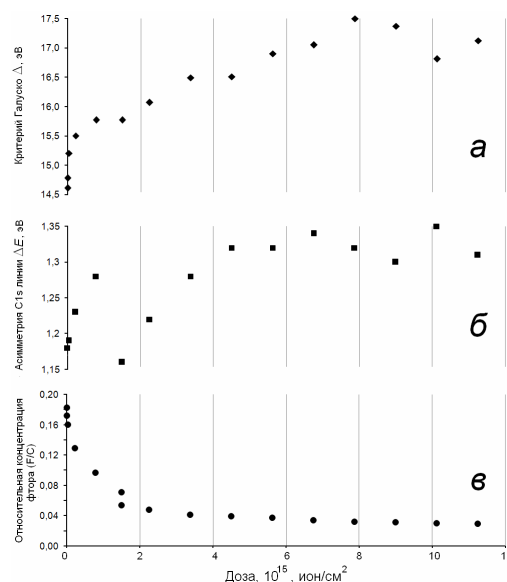


Рис. 4. Дозовые зависимости параметра Δ (\blacklozenge); две нижние точки получены до ионной бомбардировки (*a*), параметра асимметрии $C1s$ линии ΔE (\blacksquare); крайняя левая точка получена до ионной бомбардировки (*б*), относительной атомной концентрации остаточного фтора F/C (\bullet); две верхние точки получены до ионной бомбардировки (*в*)

чительно слабее, поэтому параметр асимметрии в целом растет за счет роста содержания атомов углерода в sp^2 состоянии. Данный факт связан с тем, что асимметрия формы $C1s$ линии усиливается вследствие появления особенности, характерной для атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации и связанной с изменением структуры межзонных переходов при уменьшении ширины запрещенной зоны и модификации комбинированной плотности состояний. При этом возникает возможность электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$, что свойственно sp^2 -гибридным углеродным структурам.

Таким образом, обобщая представленные результаты, можно утверждать, что при радиационной карбонизации поверхности ПВДФ AlK_{α} фотонами и сопутствующими вторичными электронами нам удалось синтезировать углеродные структуры, тип внутриатомной гибридизации валентных электронов которых отличается и от sp^2 , и от sp^3 . Термическая обработка в вакууме инициирует их трансформацию к алмазоподобному (sp^3), а ионная бомбардировка данных структур – к графитоподобному (sp^2) типам гибридизации.

Литература

1. Duca, M.D. Effect of X-rays on poly(vinylidene fluoride) in X-ray photoelectron spectroscopy. / M.D. Duca, T.L. Plosceanu, T. Pop // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – V. 67, № 13. – P. 2125–2129.
2. Morikawa, E. Photoemission study of direct photomicro machining in poly(vinylidene fluoride). / E. Morikawa, J. Choi, N.M. Manohara *et al.* // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87, № 8. – P. 4010–4016.
3. Chebotaryov, S.S. Modification of X-ray excited photoelectron and C KVV Auger spectra during radiative carbonization of poly(vinylidene fluoride) / S.S. Chebotaryov, A.A. Volegov, L.A. Pesin *et al.* // Physica E: Low dimensional systems and nanostructures. – 2007. – V. 36, № 2. – P. 184–189.
4. Хайманн, Р.Б. Аллотропия углерода / Р.Б. Хайманн, С.Е. Евсюков // Природа. – 2003. – № 8. – С. 66–72.
5. Эмиссионные характеристики волокон на основе линейно-цепочечного углерода / Ю.Г. Коробова, В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов, М.Б. Гусева // Вестник Московского университета, Серия 3. Физика. Астрономия. – 2008. – № 1. – С. 33–39.
6. Высокоэффективный холодный катод на основе углеродного волокна / В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов, М.Б. Гусева и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 5. – С. 89–96.
7. Способ получения тромборезистентного материала / В.В. Коршак, Н.Б. Доброва, Ю.П. Кудрявцев и др. // Авт.свид. СССР № 1526308. – 1989.
8. Использование нового синтетического материала «Карбилан» при поражении мочевых путей (экспериментальная работа) / В.И. Кирпатовский, И.С. Мудрая, Ю.В. Кудрявцев и др. // Урология. – 2001. – № 3. – С. 12–18.
9. Экспериментальное обоснование применения новых поливинилиденфторидных эндопротезов с карбиновым покрытием для герниопластики / А.И. Бежин, А.А. Должиков, В.А. Жуковский и др. // Вестник новых медицинских технологий. – 2007. – Т. 14, № 1. – С. 99–101.
10. Galuska, A.A. Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon / A.A. Galuska, H.H. Madden, R.E. Allred // Applied Surface Science. – 1988. – V. 32, № 3. – P. 253–272.
11. Вяткин, Г.П. Определение характера гибридизации валентных состояний углерода спектроскопическими методами / Г.П. Вяткин, Е.М. Байтингер, Л.А. Песин. – Челябинск: ЧГТУ, 1996. – 103 с.
12. Особенности спектров электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида. / А.В. Вязовцев, Н.С. Кравец, С.С. Чеботарев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2009. – Вып. 1. – № 22(155). – С. 45–51.
13. Влияние одноосного растяжения на фазовые превращения пленок из поливинилиденфторида. / П.С. Семочкин, В.П. Андрейчук, Л.А. Песин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2009. – Вып. 12. – № 10(143). – С. 80–84.
14. Соколов, О.Б. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора / О.Б. Соколов, В.Л. Кузнецов. – Челябинск: ЧПИ, 1990. – 60 с.

Поступила в редакцию 16 марта 2011 г.

HEAT TREATMENT AND ION BOMBARDMENT EFFECTS ON THE ELECTRON STRUCTURE OF PRELIMINARY CARBONIZED POLYVINYLIDENFLUORIDE SURFACE

L.A. Pesin¹, I.V. Gribov², N.A. Moskvina³, V.L. Kuznetsov⁴, S.E. Evsyukov⁵, M.E. Bogatyryova⁶, A.V. Khananova⁷

Polyvinylidenfluoride surface modification in the course of preliminary radiative carbonization and consequent thermal annealing and ion bombardment was studied using XPS technique. Radiative carbonization allows to create carbon species with interatomic hybridization mode distinct from sp^2 and sp^3 . Heat treatment and ion bombardment in vacuum initiate their transformation into diamond-like and graphite-like structures accordingly.

Keywords: PVDF, radiative carbonization, annealing, ion bombardment, hybridization.

References

1. Duca M.D., Plosceanu T.L., Pop T. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. Vol. 67, no 13. pp. 2125–2129.
2. Morikawa E., Choi J., Manohara H.M., Ishii H., Seki K., Okudaira K.K., Ueno N. *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87, no. 8. pp. 4010–4016.
3. Chebotaryov S.S., Volegov A.A., Pesin L.A., Evsyukov S.E., Moskvina N.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L. *Physica E: Low dimensional systems and nanostructures.* 2007. Vol. 36, no 2. pp. 184–189. DOI: 10.1016/j.physe.2006.10.011.
4. Hajmann R.B., Evsjukov S.E. *Priroda.* 2003. no. 8. pp. 66–72. (in Russ.).
5. Korobova Yu.G., Babaev V.G., Khvostov V.V., Guseva M.B. Emission characteristics of linear-chain carbon fibers. *Moscow University Physics Bulletin.* 2008. Vol. 63, no. 1. pp. 33–38.
6. Babaev V.G., Hvostov V.V., Guseva M.B., Savchenko N.F., Belokoneva Ju.G. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija.* 2007. no. 5. pp. 89–96. (in Russ.).
7. Korshak V.V., Dobrova N.B., Kudrjavcev Yu.P., Korshak Yu.V., Evsyukov S.E., Il'ina M.B., Sidorenko E.S. *Avt. svid. SSSR* no. 1526308. 1989.
8. Kirpatovskij V.I., Mudraja I.S., Kudrjavcev Yu.V., Kudrjavcev Yu.P., Evsyukov S.E. *Urologija.* 2001. no. 3. pp. 12–18. (in Russ.).
9. Bezhin A.I., Dolzhikov A.A., Zhukovskij V.A., Netjaga A.A., Plotnikov R.V. *Vestnik novyh medicinskih tehnologij.* 2007. Vol. 14, no. 1. pp. 99–101. (in Russ.).
10. Galuska A.A., Madden H.H., Allred R.E. Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon. *Applied Surface Science.* 1988. Vol. 32, no. 3. pp. 253–272.
11. Vjatkin G.P., Bajtinger E.M., Pesin L.A. *Opredelenie haraktera gibridizacii valentnyh sostojanij ugljeroda spektroskopicheskimi metodami* (Defining the nature of hybridization of valence states of carbon by spectroscopic methods). Chelyabinsk: ChGTU, 1996. 103 p. (in Russ.).
12. Vyazovtsev A.V., Kravets N.S., Chebotarev S.S., Bepal I.I., Kuvshinov A.M., Evsyukov S.E., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L., Pesin L.A. *Vestnik YuUrGU. Serija «Matematika. Mehanika. Fizika».* 2009. Vol. 1, no. 22(155). pp. 45–51. (in Russ.).
13. Semochkin P.S., Andreychuk V.P., Pesin L.A., Evsyukov S.E., Koryakova O.V., Belenkov E.A., Shakhova I.V. *Vestnik YuUrGU. Serija «Matematika, fizika, himija».* 2009. Vol. 12, no. 10(143). pp. 80–84. (in Russ.).
14. Sokolov O.B., Kuznecov V.L. *Razvitie jeksperimental'nyh vozmozhnostej metoda jelektronnoj spektroskopii s ispol'zovaniem magnitnogo jenergoanalizatora* (The development of the experimental capabilities of the method of electron spectroscopy using a magnetic energy analyzer). Chelyabinsk: ChPI, 1990. 60 p. (in Russ.).

¹ Pesin Leonid Abramovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics department, Chelyabinsk State Pedagogical University. e-mail: pesin@cspu.ru

² Gribov Igor Vasilievich is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Senior Staff Scientist, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences. e-mail: gri@imp.uran.ru

³ Moskvina Natalia Anatolievna is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), scientific associate, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

⁴ Kuznetsov Vadim Lvovich is Dr. Sc. (Engineering), Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

⁵ Evsyukov Sergey Evgenievich is Cand. Sc. (Chemistry), Synthesis Laboratory, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

⁶ Bogatyryova Mariya Evgenievna is student of Chelyabinsk State Pedagogical University.

⁷ Khananova Aleksandra Viktorovna is student of South Ural State University.