

УДК 541.183

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ИОНАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ С УДЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИЕЙ 1 МЭВ/НУКЛОН

В.И. ГОЛОВЧУК, канд. физ.-мат. наук **Д.И. БРИНКЕВИЧ**,
д-р физ.-мат. наук, проф. **М.Г. ЛУКАШЕВИЧ**, д-р физ.-мат. наук, проф. **В.Б. ОДЖАЕВ**,
канд. физ.-мат. наук, доц. **В.С. ПРОСОЛОВИЧ**
(Белорусский государственный университет, Минск);
канд. физ.-мат. наук **А.А. ХАРЧЕНКО**
(Филиал БНТУ «Борисовский государственный политехнический колледж»);
канд. физ.-мат. наук, доц. **С.А. ВАБИЩЕВИЧ**, **Н.В. ВАБИЩЕВИЧ**
(Полоцкий государственный университет)

Представлены результаты исследования модификации поверхности пленок полиэтилентерефталата в процессе ионной имплантации ионами Ag и Xe с удельной энергией ~ 1 МэВ/нуклон в диапазоне доз от $5 \cdot 10^8$ до $1 \cdot 10^{17}$ см⁻². Экспериментально показано, что в процессе имплантации ионами инертных газов с удельной энергией ~ 1 МэВ/нуклон происходит модификация морфологии поверхности пленок полиэтилентерефталата, выражающаяся в формировании неравномерно распределенных по поверхности конусообразных структур. С увеличением дозы размеры структур (высота и диаметр в основании) увеличиваются, а концентрация их на единицу поверхности снижается. Наблюдаемые при имплантации изменения морфологии поверхности пленок полиэтилентерефталата обусловлены релаксацией напряжений, образовавшихся в процессе изготовления полимерной пленки, и радиационно-химическими процессами в приповерхностном слое полиэтилентерефталата.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, высокоэнергетичная ионная имплантация, атомно-силовая микроскопия, модификация поверхности.

Введение. Трековые мембраны (ТМ) – пористые полимерные пленки с микронными или нанопорами – предназначены для прецизионного фильтрования микро- и наночастиц, включая бактерии и кровяные тельца. Они нашли широкое применение в медицине, в процессах фильтрации воздуха и жидкостей, фармацевтических препаратов и биологических сред, а также в качестве шаблонов для получения наноструктур [1, 2]. Существенное преимущество ТМ как фильтров – одинаковый размер пор, который можно варьировать в широких пределах, изменяя время травления, тип травителя и т.д. [3].

Основным материалом ТМ является полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Трековые мембраны на основе ПЭТФ могут использоваться в качестве оптических фильтров для мягкой рентгеновской и жесткой ультрафиолетовой областей спектра с высоким уровнем блокировки ультрафиолетового и видимого фонового излучения. Мембраны на основе ПЭТФ достаточно прочны и термостойки, что позволяет использовать их в бортовой аппаратуре рентгеновских телескопов в условиях открытого космоса на околоземной орбите [4]. Для изготовления ПЭТФ-мембран широко используется облучение ионами благородных газов с удельной энергией в несколько МэВ/нуклон [2, 4].

Полиэтилентерефталат также широко применяется в качестве пленочной основы носителей информации и электроизоляции в конденсаторах.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния высокоэнергетичной имплантации инертных газов (Xe, Ar) на рельеф поверхности пленок полиэтилентерефталата.

Методика эксперимента. Пленки ПЭТФ толщиной 40 ± 2 мкм имплантировались ионами Ag и Xe с удельной энергией ~ 1 МэВ/нуклон и дозами (Φ) от $5 \cdot 10^8$ до $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² при комнатной температуре на импульсном циклотроне ИЦ-9. Проецированный пробег (R_p) ионов составлял ~ 20 мкм. Плотность ионного тока варьировалась в интервале от 0,3 до 2,5 мкА/см². Морфология поверхности полимерной пленки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц на установке Solver P-47. Использовались кантилеверы серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм. Выбранная для характеристики поверхности величина шероховатости поверхности (R_a) (далее, шероховатость) определялась как среднее арифметическое значение высоты микронеоднородностей, измеренное от средней плоскости профиля, определенной методом наименьших квадратов, в пределах заданной плоскости с областью сканирования 20×20 мкм и проведенными не менее пяти раз измерениями на одном образце.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Рельеф исходной неимплантированной поверхности пленки достаточно гладкий (рисунок 1), средняя шероховатость R_a не превышает 2 нм. На

рисунках 2 и 3 приведены типичные АСМ 3D-изображения поверхностей пленок ПЭТФ, имплантированных ионами инертных газов с удельной энергией 1 МэВ/нуклон. В имплантированных дозой от $5 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^{15}$ см⁻² образцах АСМ-изображения как имплантированной, так и неимплантированной (обратной) поверхностей ПЭТФ пленки существенно не отличались. На них наблюдались хаотично расположенные конусообразные структуры высотой до 70 нм и диаметром в основании до 100–200 нм (см. рисунок 2). Шероховатость при этом изменяется незначительно. С увеличением дозы размеры структур (высота и диаметр в основании) увеличиваются, а концентрация их на единицу поверхности снижается, что видно из рисунка 2, б и рисунков 3, а и б. Так, если при $\Phi = 5 \cdot 10^8$ см⁻² плотность конусообразных структур составляла ~ 10 мкм⁻², высота – менее 10 нм, а диаметр в основании ~ 50 нм (см. рисунок 2, а), то при $\Phi = 1 \cdot 10^{17}$ см⁻² плотность снижалась до $(5-10) \cdot 10^{-2}$ мкм⁻² при среднем диаметре в основании около 400 нм (рисунок 3, б). Однако в отличие от имплантации ионами с энергией 30–100 кэВ [5] перекрытия указанных структур и образования на поверхности сплошной лабиринтоподобной структуры не наблюдалось.

На имплантированной поверхности помимо конусообразных структур наблюдалось формирование волнистой поверхности с периодом ~ 1 мкм и высотой около 20–30 нм (см. рисунок 1, в). Формирование «волн» при имплантации может быть связано с частичной ориентацией и кристаллизацией полимерной пленки в процессе изготовления. С другой стороны, при облучении полимеров имеет место высокая локальная неоднородность процессов радиационно-индуцированной деструкции и сшивания полимеров [6]. Радиационные эффекты наиболее интенсивно проявляются в аморфных областях [6], что при облучении частично ориентированных полимеров может приводить к формированию «волн» на поверхности.

Конусообразные структуры наблюдались ранее не только при ионной имплантации, но и при других видах высокоэнергетического воздействия, например, при γ -облучении полимеров [7]. Кроме того, они могут формироваться за пределами области высокоэнергетического воздействия. Так, в работе [8] при облучении пленок ПЭТФ толщиной 3,8 мкм вакуумно-ультрафиолетовым излучением в спектральном диапазоне 115–135 нм наблюдалось формирование подобных конусообразных структур на обратной (необлучаемой) стороне пленки. В настоящей работе также наблюдалась радиационная модификация поверхности далеко за областью пробега ионов – на обратной (неимплантированной) стороне пленки ПЭТФ на расстоянии ~ 20 мкм от области пробега ионов.

Объяснить формирование конусообразных структур можно принимая во внимание особенности молекулярной структуры и специфику радиационного воздействия на полимеры. При высокоэнергетическом воздействии происходит процесс ионизации, заключающийся в удалении электрона с определенной молекулярной орбитали и формировании так называемой «дырки». В макромолекулах следует учитывать возможность образования делокализованных ионизированных состояний с эффективным размером, существенно превышающим размер элементарного звена, и возможность быстрой (недиффузионной) миграции «дырки» по цепочке макромолекул на значительные в молекулярном масштабе расстояния. Такое же рассмотрение применимо и к возбужденным состояниям. Первичные физические процессы (ионизация или возбуждение) и следующие за ними химические изменения (разрыв связи, деструкция) могут быть разделены существенным расстоянием вследствие эффективной миграции «дырок» и переноса возбуждения [9]. Формирование «конусов» вне пределов зоны высокоэнергетического воздействия обусловлено переносом возбуждения и/или миграции «дырки».

В полимерах возможны различные механизмы передачи энергии: в виде упругих волн (колебаний атомов) или посредством передачи энергии возбуждения молекул по электронной подсистеме. При этом наличие длинных цепочек и периодичность структуры полимеров способствует передаче энергии из области проецированного пробега ионов на сравнительно большие расстояния. Прямое воздействие ионов на полимер, а также нейтрализация разноименно заряженных ионов и рекомбинация свободных радикалов в треке иона приводят к образованию молекул в возбужденном состоянии. Перенос энергии возбуждения возможен на значительные расстояния вглубь полимера. Оценки показывают, что средний «пробег» электронного возбуждения по алифатической цепочке составляет более 100 связей С–С [10]. Однако, данные расстояния существенно меньше, чем толщина исследуемых пленок (40–50 мкм). Поэтому корректно объяснить радиационно-стимулированные процессы на обратной стороне пленки передачей энергии возбуждения электронной подсистемы молекул не представляется возможным. Вероятнее всего, энергия из области пробега ионов на обратную сторону пленки передается с помощью упругих волн, которые могут распространяться по цепочке молекул либо по границам раздела фаз.

Следует учитывать микрофазную неоднородность (микрорегетерогенность) макроструктуры полимера [9]. При этом возможен перенос электрона или «дырки» через границу раздела фаз, что может привести к локализации радиационных повреждений в определенных микрообластях системы или вблизи раздела фаз [9]. Конусообразные структуры на поверхности полимера могут, на наш взгляд, являться проявлением такой локализации радиационно-индуцированной модификации полимеров, приводящей к локальному хаотичному вспучиванию поверхности материала. Косвенным подтверждением этого предположения может служить скопление конусообразных структур вблизи дефектов поверхности, наблюдавшееся в [7].

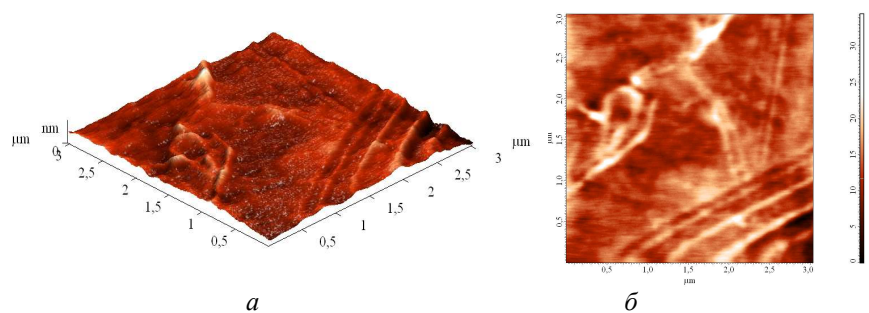


Рисунок 1. – Характерные АСМ-изображения исходного ПЭТФ в режимах топографии (а) и фазового контраста (б)

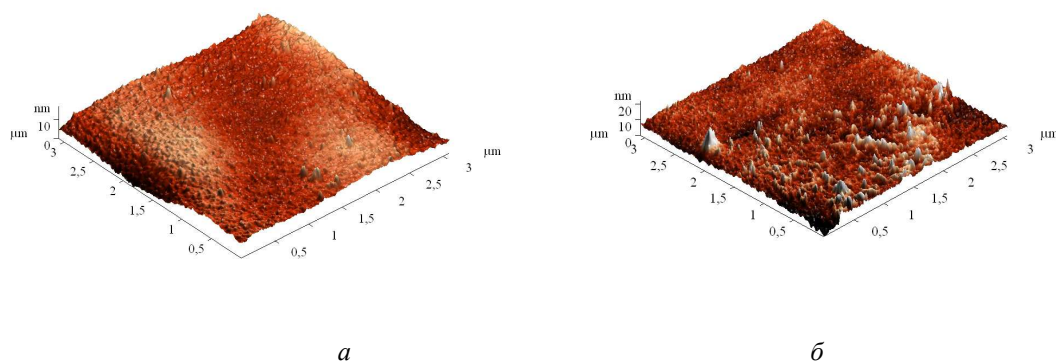


Рисунок 2. – Атомно-силовая микроскопия 3D-изображения поверхностей пленок ПЭТФ, имплантированных ионами Хе с удельной энергией 1 МэВ/нуклон. Доза, см⁻²: а – $5 \cdot 10^8$; б – $1 \cdot 10^{12}$

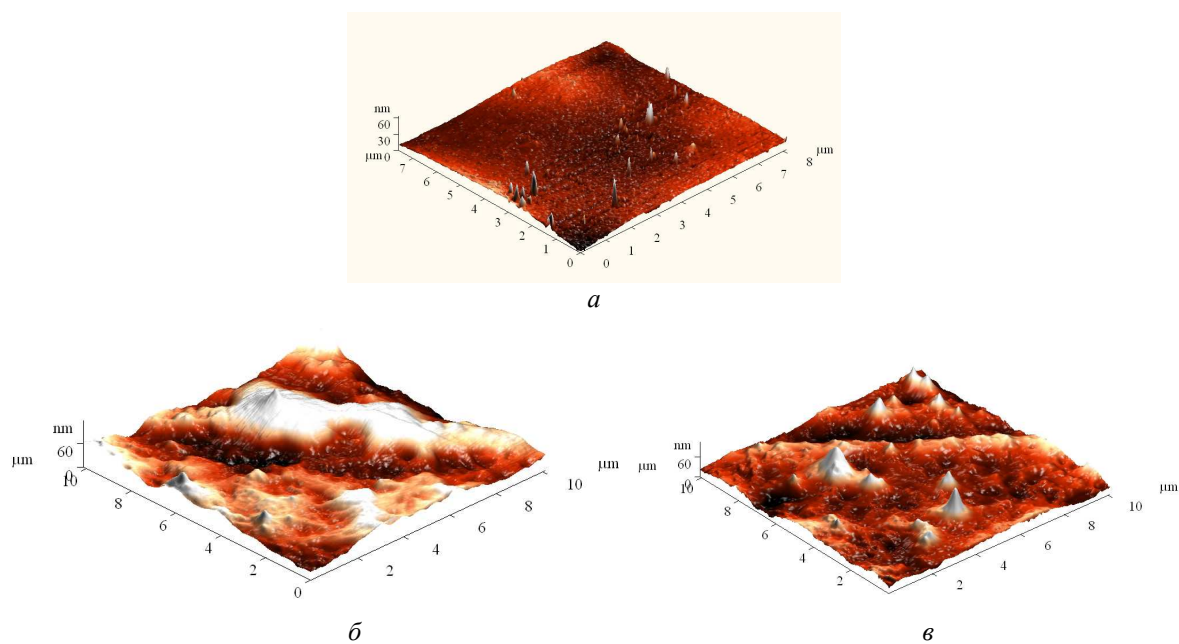


Рисунок 3 – Атомно-силовая микроскопия 3D-изображения поверхностей пленок ПЭТФ, имплантированных ионами Аг с удельной энергией 1 МэВ/нуклон. Доза, см⁻²: а – $1 \cdot 10^{14}$; б – $5 \cdot 10^{16}$; в – $1 \cdot 10^{17}$

Возможен также и другой подход к объяснению возникновения конусообразных структур на поверхности облученных полимеров, который дополняет изложенное выше и позволяет оценить размер конусообразных структур. Этот подход предполагает наличие локальных упругих напряжений сжатия в полимере, например, у границы раздела микрофаз либо вблизи крупных структурных дефектов.

Плотность упругой энергии в сжатом материале [11]

$$\omega = \frac{p^2}{2E},$$

где p – напряжение;
 E – модуль упругости.

При релаксации напряжений сжатия может происходить формирование конуса. Будем считать упругие напряжения сферическими с радиусом r , то при образовании конуса освобождается упругая энергия равная

$$-\Delta W_{\text{упр}} \approx \omega r^3 = \frac{p^2 r^3}{2E}.$$

Требуемая работа по созданию новой поверхности площадью $\sim l^2$ составляет

$$\Delta W_{\text{нов}} \approx \sigma l^2,$$

где σ – поверхностная энергия;
 l – радиус конуса в основании.

Изменение энергии системы $\Delta W = \Delta W_{\text{нов}} + \Delta W_{\text{упр}} \approx \sigma l^2 - \frac{p^2 r^3}{2E}$. Предполагая полную релаксацию $\Delta W = 0$, можно оценить размеры формирующихся конусов в основании

$$l \approx \frac{pr^{3/2}}{\sqrt{2E\sigma}}. \tag{1}$$

Таким образом, размеры формирующихся конусов прямо пропорциональны величине напряжений сжатия и размерам напряженной области в степени 3/2.

Согласно формуле (1), нами была проведена оценка величины напряжений сжатия p , необходимой для формирования экспериментально наблюдавшихся конусообразных структур. Для расчета этих напряжений использовались значения модуля упругости E и поверхностной энергии σ для пленок ПЭТФ из [12]. Оказалось, что для формирования экспериментально наблюдавшихся конусообразных структур с диаметром в основании ~ 200 мкм достаточны упругие напряжения в пределах 0,1–1 МПа. Отметим, что такие значения напряжений характерны для пленок, полученных методом экструзии [13].

Высокоэнергетическое облучение выступает в данном случае в качестве лишь «спускового крючка» для высвобождения энергии, запасенной в деформированных областях полимера. Поэтому такие процессы могут протекать далеко за пределами области высокоэнергетического воздействия.

Такой подход способен с высокой степенью достоверности описать формирование конусообразных структур за пределами области высокоэнергетического воздействия. В области имплантации картина усложняется. Вследствие высокой локальной неоднородности процессов радиационно-индуцированной модификации полимеров в процессе их облучения возможна как релаксация существующих, так и формирование новых полей упругих напряжений, что должно приводить к трансформации конусообразных структур в процессе облучения.

Заключение. Таким образом, экспериментально показано, что в процессе имплантации ионами инертных газов с удельной энергией ~ 1 МэВ/нуклон происходит модификация морфологии поверхности пленок полиэтилентерефталата, выражающаяся в формировании неравномерно распределенных по поверхности конусообразных структур. С увеличением дозы размеры структур – высота и диаметр в основании – увеличиваются, а концентрация их на единицу поверхности снижается. Наблюдаемые при имплантации изменения морфологии поверхности ПЭТФ обусловлены релаксацией напряжений, образовавшихся в процессе изготовления полимерной пленки, и радиационно-химическими процессами в приповерхностном слое полиэтилентерефталата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мембраны и нанотехнологии // В.В.Волков [и др.] / Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 11-12. – С. 67–99.

2. Кириш, Ю.Э. Полимерные мембраны как химические гетерогенные каналные наноструктуры / Ю.Э. Кириш, С.Ф. Тимашев // Крит. технологии. Мембраны. – 1999. – № 1. – С. 15–46.
3. Особенности разрушения трековых мембран и композитов полимер-металл на их основе методом шаблонного синтеза / В.Н. Гумирова [и др.] // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 2. – С. 328–331.
4. Дифракционные фильтры на основе полиимидных и полиэтиленнафталатных трековых мембран / А.В. Митрофанов [и др.] // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76, № 9. – С. 121–127.
5. Радиационная модификация поверхности полимеров / А.А. Харченко [и др.] // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2015. – № 4. – С. 60–65.
6. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 246 с.
7. Модификация приповерхностной области пленки полиимида имплантацией ионов бора / А.А. Харченко [и др.] // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2015. – № 1. – С. 94–99.
8. Исследование поверхности пленок из полиэтилентерефталата, модифицированных вакуумно-ультрафиолетовым облучением на воздухе / А.В. Митрофанов [и др.] // Поверхность. – 2009. – № 7. – С. 30–38.
9. Экспериментальные методы химии высоких энергий / под общ. ред. М.Я. Мельникова. – М.: МГУ, 2009. – С. 169–178.
10. Светочувствительные полимерные материалы / под ред. А.В. Ельцова. – Л.: Химия, 1985. – 296 с.
11. Щукин, Е.Д. Влияние активной среды на механическую устойчивость и повреждаемость поверхности твердого тела / Е.Д. Щукин // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. – 2012. – Т. 53, № 1. – С. 50–72.
12. Энциклопедия полимеров. – М.: Сов. Энциклопедия, 1977. – Т. 3. – 575 с.
13. Расчетно-экспериментальное исследование формирования структуры термоэлектрического материала на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом горячей экструзии / М.Г. Лаврентьев [и др.] // Термоэлектричество. – 2012. – № 4. – С. 36–42.

Поступила 16.03.2018

**MODIFICATION OF THE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS
SURFACE IN IMPLANTATION BY HIGH-ENERGY IONS OF INERT
GASES WITH SPECIFIC ENERGY 1 MeV/ NUCLEON**

**V.I. GOLOVCHUK, D.I. BRINKEVICH, M.G. LUKASHEVICH,
V.B. ODZHAEV, V.S. PROSOLOVICH, A.A. KHARCHENKO,
S.A. VABISHCHEVICH, N.V. VABISHCHEVICH**

The results of a study of the modification of the surface of polyethylene terephthalate films during ion implantation with Ar and Xe ions 108-with specific energy ~ 1 MeV/nucleon in the dose range (F) from $5 \cdot 10^8$ to $1 \cdot 10^{17}$ cm⁻² are presented. It has been experimentally shown that during the implantation with ions of inert gases with a specific energy of ~ 1 MeV/ nucleon, the morphology of the surface of polyethylene terephthalate films is modified, which is manifested in the formation of nonuniformly distributed cone-shaped structures over the surface. As the dose increases, the dimensions of the structures - the height and diameter at the base - increase, and their concentration per unit surface decreases. Changes in the morphology of the polyethylene terephthalate films surface observed during implantation are due to relaxation of stresses formed during the manufacture of the polymer film and radiation-chemical processes in the near-surface layer of polyethylene terephthalate.

Keywords: polyethylene terephthalate, high-energy ion implantation, atomic force microscopy, surface modification.