

УДК 621.315.592

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИИМИДА,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ НИКЕЛЯ**

*канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ  
(Полоцкий государственный университет);*

*канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ, В.С. ВОЛОБУЕВ, Ф.А. НАЖИМ,  
канд. физ.-мат. наук, доц. М.Г. ЛУКАШЕВИЧ, д-р физ.-мат. наук, проф. В.Б. ОДЖАЕВ  
(Белорусский государственный университет, Минск);  
В.Ф. ВАЛЕЕВ, канд. физ.-мат. наук Р.И. ХАЙБУЛЛИН  
(Учреждение РАН Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского)*

*Исследовано влияние имплантации ионов никеля с энергией 40 кэВ и дозой в интервале от  $1,0 \cdot 10^{16}$  до  $1,5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> на величину микротвердости, элементный состав и морфологии поверхности промышленных пленок полиимида и полиэтилентерефталата. Показано, что с ростом дозы имплантации происходит кардинальное изменение морфологии новообразований на поверхности полимера – наблюдается переход от отдельных конусообразных островков к сплошной лабиринтообразной структуре, резкое увеличение (в 5...8 раз) шероховатости поверхности, а также переход от пластичного к хрупкому поведению имплантированного полимерного материала. Предложена модель, объясняющая формирование конусообразных новообразований на поверхности полимера при сравнительно низких ( $\sim 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) дозах имплантации ионов никеля. Экспериментальные результаты обсуждаются, принимая во внимания различия в молекулярной структуре, а также особенности процессов карбонизации полимеров под ионным пучком, формирования и роста наночастиц никеля в облученном слое указанных полимеров.*

**Введение.** В последнее время все больший интерес проявляется к новому типу материалов – полимерным нанокомпозитам. В таких системах полимерная матрица содержит включения нанометрового размера другого вещества (магнитных и немагнитных металлов, диэлектриков). Среди разнообразных способов получения таких композитов (золь-гель химический синтез, вакуумное осаждение, совместная плазменная полимеризация и др.), метод высокодозной ионно-лучевой имплантации выделяется возможностью формирования наночастиц имплантируемой примеси на различных глубинах под поверхностью облучаемой матрицы при практически неограниченной концентрации вводимой примеси. В случае имплантации ионов металлов в различные полимеры данный метод позволяет эффективно и быстро получать желаемые металлополимерные композиты в форме тонких пленок. При этом исходная молекулярная структура и элементный состав облучаемого полимера, а также режимы ионного облучения (тип и энергия иона, доза имплантации и др.) определяют микроструктуру, фазовый состав и, соответственно, физико-химические свойства формируемого нанокомпозитного материала [1 – 2]. Отметим, что интенсивное воздействие высокоэнергетических ионов на полимер приводит к разрушению молекулярных связей в полимере.

Однако появление новых функциональных групп, изменения микроструктуры и морфологии поверхности полимера под ионным пучком обуславливают появление принципиально новых свойств у облученного приповерхностного слоя полимерной пленки. Полученные с помощью ионной технологии металлополимерные нанокомпозитные пленки с необычными свойствами являются перспективными материалами для микроэлектроники, устройств магнитной и магнитооптической записи и хранения информации с высокой плотностью, при создании нелинейно-оптических приборов и устройств, для создания новых газовых сенсоров, нанобатарей и защитных покрытий [3]. С другой стороны, введение в полимер неорганических наночастиц позволяет целенаправленно управлять его физико-механическими характеристиками [4].

В свете вышеизложенного особый интерес представляют исследования прочностных свойств полимеров, имплантированных ионами тяжелых металлов. В данной работе исследованы физико-механические характеристики двух типов полимеров, имплантированных ионами никеля в широком дозовом диапазоне, полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиимида (ПИ), различающиеся степенью поликристалличности, молекулярной структурой и элементным составом.

**Методика эксперимента.** Промышленные пленки полиэтилентерефталата и полиимида толщиной 40 мкм были имплантированы ионами никеля с энергией 40 кэВ, в интервале доз  $1,0 \cdot 10^{16} \dots 1,5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>, при плотности ионного тока  $j = 4$  мкА/см<sup>2</sup> в остаточном вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный

контакт плёнок с металлическим основанием, охлаждаемым проточной водой. При заданных режимах и условиях имплантации температура облучаемых полимерных пленок не превышала 370 К.

Морфология поверхности модифицированной имплантацией полимерной плёнки исследовалась методом атомно-силовой и магнитосиловой микроскопии при комнатной температуре в полуконтактной моде на частоте 145 кГц на приборе Solver P-47. Использовались кантеливеры серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм. Элементный состав приповерхностного слоя определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1455 VP. Измерения микротвердости проводились по стандартной методике на приборе ПМТ-3 и результаты 40...50 испытаний подвергались статистической обработке [4]. При этом погрешность измерения микротвердости не превышала 3 %. При микро- и наноиндентировании наблюдается изменение формы отпечатка за счет упругого последствие при разгрузке. В достаточно пластичных материалах вершины отпечатка своего положения не меняют, т.е. расстояние между вершинами при возврате сохраняется [5]. Поэтому измерялись обе диагонали отпечатка, а микротвердость рассчитывалась по их среднему значению.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** После процесса индентирования имплантированных образцов как ПЭТФ, так и ПИ при всех используемых нагрузках на поверхности полимеров отчетливо наблюдается отпечаток только четырех ребер призмы индентора. Границы квадрата отпечатка плохо различимы, и непосредственно сам отпечаток хорошо наблюдается только в поляризованном свете. Отпечаток индентора имеет форму квадрата с вогнутыми внутрь сторонами. Это свидетельствует, во-первых, о наличии достаточно существенного упругого последствие после снятия нагрузки и, во-вторых, об однородности механических свойств исследовавшихся образцов. Упругая релаксация отпечатка особенно хорошо выражена при малых нагрузках и низких дозах имплантации. Так, в образцах имплантированных с низкими дозами  $(1...3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , при нагрузке 5 г наблюдалось размытие границ отпечатка индентора, что приводило к возрастанию погрешности измерений до 5...8 %. При более низких нагрузках, 2 г и ниже, во всех исследованных образцах отпечаток индентора отсутствует, т.е. имеет место полное упругое восстановление после снятия нагрузки. Упругая релаксация отпечатка более ярко выражена для образцов ПЭТФ, чем для ПИ. При увеличении дозы имплантации доля упругой деформации падает, и при дозе  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и выше деформация становится преимущественно пластической, т.е. коэффициент восстановления отпечатка (отношение диагоналей невосстановленного к восстановленному отпечатку  $d_{\text{невост}}/d_{\text{вост}}$ ) равен 1. Искажений отпечатков, сколов и трещин в углах не наблюдалось.

Резюмируя результаты исследования при низких значениях нагрузки, можно заключить, что в диапазоне доз имплантации  $(3...7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в исследуемых нами образцах облученных полимеров наблюдается переход от частично упругой к пластической деформации. Кроме того, статистический анализ показывает, что в имплантированных образцах ПИ и ПЭТФ, распределение случайной величины микротвердости подчиняется нормальному (гауссову) закону. Это указывает на достаточно высокую однородность облученных образцов и отсутствие в них дефектов с размерами, сопоставимыми с размерами отпечатка индентора 2...5 мкм. Установлено, что микротвердость имплантированных образцов (рис. 1 и 2) существенно понижается (до 50 %) при возрастании нагрузки от 5 до 20 г, а при дальнейшем росте нагрузки изменяется незначительно.

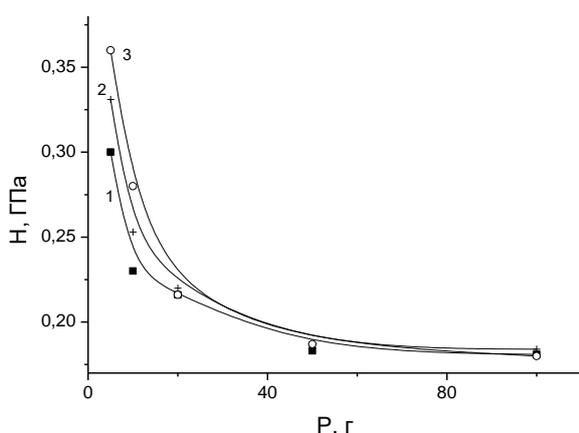


Рис. 1. Зависимость микротвердости от величины нагрузки образцов полиимида, имплантированных ионами Ni с дозами:  $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (кривая 1) и  $12,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (кривые 2 и 3). Плотность ионного тока равна 4 (для кривой 1), 8 (кривая 2) и 12 мкА/см<sup>2</sup> (кривая 3)

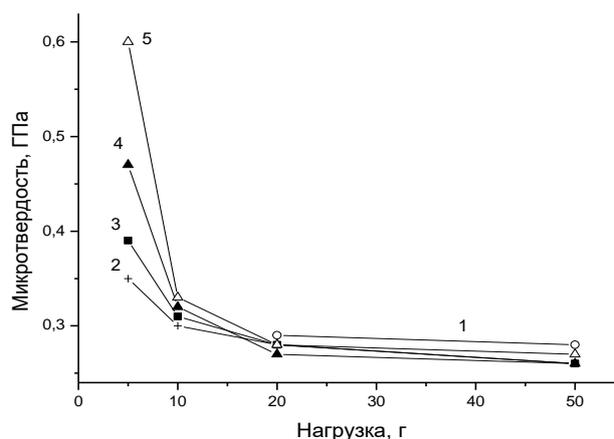


Рис. 2. Зависимость микротвердости от величины нагрузки образцов полиэтилентерефталата, имплантированных ионами Ni<sup>+</sup> с дозами:  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (кривые 1 и 2);  $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (кривая 3) и  $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (кривые 4 и 5). Плотность ионного тока равна 4 (для кривых 1,3 и 4) и 8 мкА/см<sup>2</sup> (для кривых 2 и 5)

Такое поведение механических свойств полимера обусловлено наличием в нем тонкого приповерхностного слоя с высокой твердостью. Толщина этого слоя, по нашим оценкам, не превышает 0,1 мкм и сравнима с величиной проецированного пробега иона  $\text{Ni}^+$  с энергией 40 кэВ в ПЭТФ и ПИ, т.е. с толщиной модифицированного имплантацией слоя полимера. За пределами этого слоя изменения прочностных характеристик полимера не наблюдается. Эффект приповерхностного упрочнения существенно возрастает при увеличении дозы ионов  $\text{Ni}^+$  при имплантации полиэтилентерефталата (рис. 4). Однако в полиимиде в диапазоне доз  $(1 \dots 12) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  величина микротвердости приповерхностного слоя изменяется незначительно (рис. 3), что указывает на существенную роль молекулярной структуры облучаемого полимера в формировании упрочняющего слоя. Отметим, что эффект приповерхностного слоя возрастает при увеличении плотности ионного тока имплантации как для ПИ (см. рис. 3), так и для ПЭТФ (кривая 2, см. рис. 4). Формирование приповерхностного упрочненного слоя приводит также к короблению исследовавшихся образцов – все исследованные полимерные пленки были вогнуты с имплантируемой стороны, причем величина прогиба возрастала с ростом дозы имплантируемых ионов.

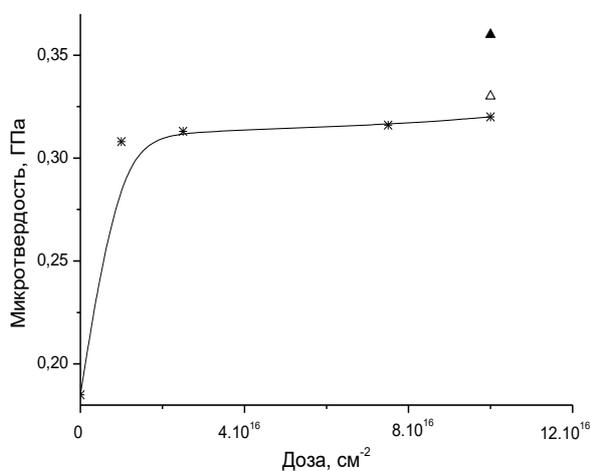


Рис. 3. Зависимость микротвердости ПИ, имплантированного ионами  $\text{Ni}^+$  при плотности ионного тока  $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ , от дозы имплантации. Треугольниками отмечены значения микротвердости образцов ПИ, имплантированных с максимальной дозой при плотности ионного тока  $8 \text{ мкА/см}^2$  (светлый треугольник) и  $12 \text{ мкА/см}^2$  (темный треугольник). Величина нагрузки 5 г

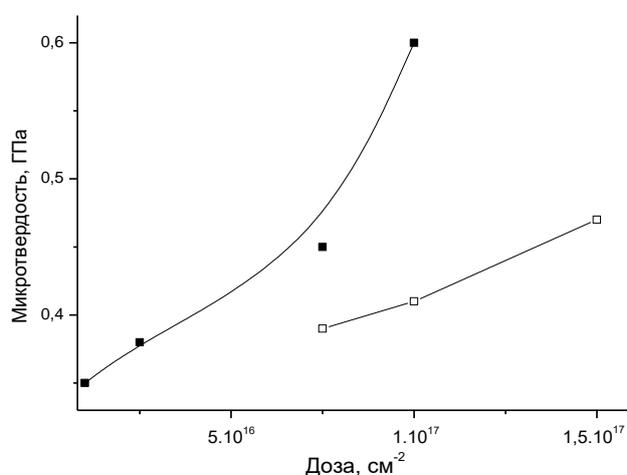


Рис. 4. Дозовая зависимость микротвердости ПЭТФ, имплантированного ионами  $\text{Ni}^+$  при плотности ионного тока 4 (кривая 1) и  $8 \text{ мкА/см}^2$  (кривая 2). Величина нагрузки 5 г

Приведенные экспериментальные данные недвусмысленно свидетельствуют о том, что микроструктура модифицированного ионным облучением поверхностного слоя полимера существенно отличается от структуры исходного объемного полимера. Сформированный имплантацией поверхностный слой имеет прочностные характеристики близкие к твердым (кристаллическим) материалам. Например, при механических повреждениях (царапинах) в этом слое наблюдалось характерное для кристаллических тел, но не для полимера, растрескивание. При этом размеры трещин и расколов в слое возрастали с увеличением дозы облучения. Пластического последствия (восстановления отпечатка после снятия нагрузки) при наличии такого слоя не наблюдалось. Рассчитанный с помощью программы TRIM проецированный пробег ионов  $\text{Ni}$  с энергией 40 кэВ в обоих типах исследованных полимеров составляет величину, по порядку равную 50 нм.

В работе [2] показано, что синтезированные в полимере в результате высокодозной имплантации наночастицы различных металлов располагаются на глубине среднего пробега иона, т.е. в нашем случае синтезированные наночастицы никеля залегают на глубине  $\sim 50 \text{ нм}$  от поверхности. Рассчитанная по методике [7] величина микротвердости приповерхностного слоя имеет близкие значения для обоих типов полимера: 4,8 ГПа для ПЭТФ и  $\sim 3,5 \text{ ГПа}$  для ПИ, и более чем на порядок, превосходит микротвердость исходных неимплантированных образцов полимеров: 0,19 ГПа для ПИ и 0,27 ГПа для ПЭТФ. Отметим, что микротвердость полученного имплантацией поверхностного упрочненного слоя даже выше микротвердости массивных пленок никеля ( $\sim 3 \text{ ГПа}$  [8]).

Установлено, что при дозах больше, чем  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  имела место негомогенная деформация облученного слоя с образованием полос сдвига вдоль граней пирамиды индентора. При малых нагрузках по-

лосы сдвига не наблюдаются. Критическая нагрузка, при которой наблюдались полосы сдвига, составляла ~30...40 г. Локализованная негомогенная деформация обнаружена для многих типов твердых тел: металлических стекол, металлов и сплавов, ионных кристаллов, полимеров [9]. Природа этого явления обсуждается, однако удовлетворительного физического объяснения этому явлению до сих пор нет [9 – 11]. Образование полос сдвига обычно наблюдается у пленок с большой величиной пластической деформации [11]. Однако в нашем случае, в отличие от работы [11], при негомогенной деформации не наблюдалось образования и развития радиальных трещин в углах отпечатка.

Критической дозой, при которой наблюдается резкое изменение прочностных свойств пленки полиэтилентерефталата, является  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Если при меньших дозах имплантации ПЭТФ ведет себя в основном как пластичный материал (например, наблюдается восстановление отпечатка при снятии нагрузки), то при дозах, превышающих  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , он проявлял себя как хрупкий материал. Так, на отпечатках под вершиной индентора наблюдалась сетка растрескивания, при механических повреждениях на имплантированной поверхности появляются расколы.

Отметим, что наблюдается хорошая корреляция описанных выше измерений микротвердости с результатами, полученными с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Типичные для обоих полимеров трёхмерные изображения имплантированной поверхности ПЭТ, полученные с помощью АСМ, показаны на рисунке 5. Дозовые зависимости средней величины шероховатости для обоих полимеров показаны на рисунке 6.

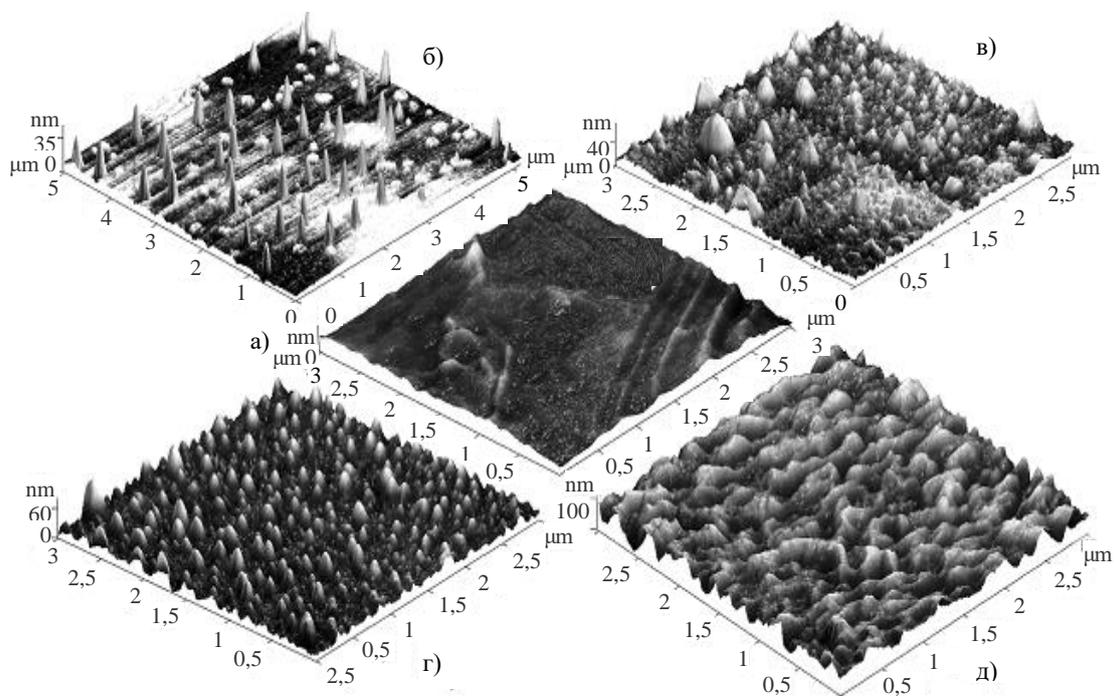


Рис. 5. Трёхмерное изображение (АСМ) поверхности плёнки ПЭТФ, имплантированной ионами  $\text{Ni}^+$ : а – исходный образец; б – доза  $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; в – доза  $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; г – доза  $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; д – доза  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Видно, что рельеф неимплантированной поверхности достаточно гладкий, средняя шероховатость  $R_a = 2,42 \text{ нм}$ , а отдельные складки, возможно, являются следствием ориентированности полимера в плёнке. Имплантация ионов никеля дозой  $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  приводит к появлению на имплантируемой поверхности полимерной пленки конусообразных образований с высотой до 40 нм и диаметром основания до 200 нм. Плотность таких образований достигает  $2 \text{ мкм}^{-2}$ . Шероховатость при этом изменяется незначительно:  $R_a = 2,5 \text{ нм}$ . При увеличении дозы имплантации до  $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (рис. 5, в, г) высота подобных конусообразных образований уменьшается, а диаметр их основания увеличивается до 800 и более нм. При этом увеличивается как количество таких новообразований на единице площади, так и средняя величина шероховатости до значения  $R_a = 8,5 \text{ нм}$ , а также начинается их перекрытие. При максимальной дозе имплантации  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  вышеописанные неоднородности поверхности в виде отдельных конусообразных островков полностью сливаются, превращаясь в единую лабиринтоподобную структуру (рис. 5, д) с максимальным значением шероховатости  $R_a = 17 \text{ нм}$ .

На изображениях магнитно-силового микроскопа при сканировании по той же поверхности присутствует лишь однородный фон без каких-либо контрастных областей. Это свидетельствует о том, что структурные образования на имплантированной поверхности не обладают ярко выраженными магнитными свойствами в направлении, перпендикулярном к плоскости поверхности полимерной пленки, а спонтанная намагниченность синтезированных металлополимерных нанокомпозитов ориентирована в плоскости плёнки.

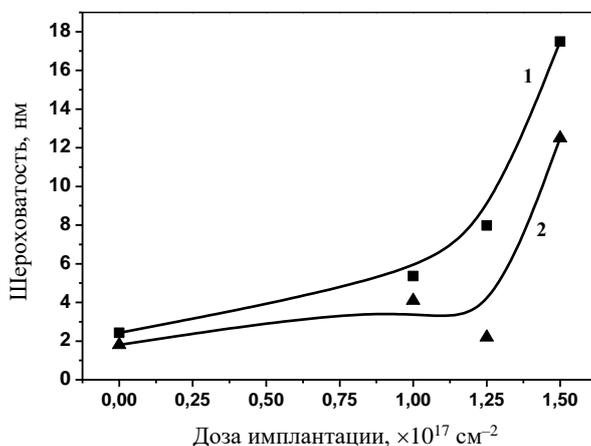


Рис. 6. Зависимость шероховатости имплантированной поверхности плёнок от дозы имплантации ионов никеля для ПЭТФ (кривая 1) и ПИ (кривая 2)

Как хорошо известно, ионная имплантация в полимеры приводит к увеличению процентной доли углеродной фазы и образованию графитоподобных кластеров в облученном слое за счет обеднения в нем (выделения) летучих компонент, в первую очередь водорода и кислорода. В случае имплантации металлических ионов с высокими дозами (концентрациями), как и в нашем случае, это приводит также к росту наночастиц металлической примеси в имплантированном слое полимера [1, 12]. На рисунке 7 показано изменение элементного состава облученного слоя полимера (углерода, кислорода и внедренного никеля) с ростом дозы имплантации ионов никеля.

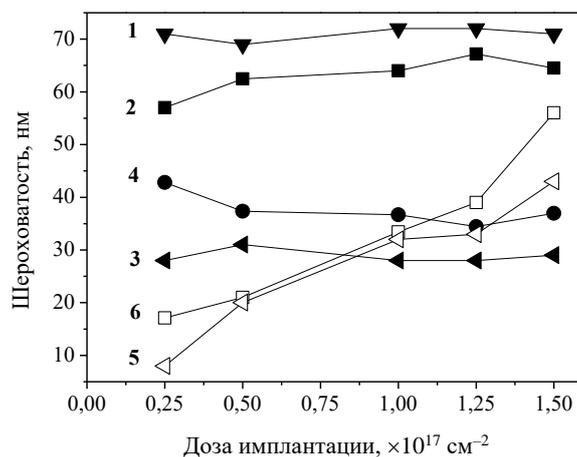


Рис. 7. Зависимость элементного состава приповерхностного слоя образцов ПИ (кривые 1,3 и 5) и ПЭТФ (кривые 2,4 и 6) от дозы имплантации: углерод – 1, 2; кислород – 3, 4; никель – 5, 6 (данные для 5, 6 умножены на 100)

Указанные эффекты графитизации более четко выражены при имплантации полиэтилентерефталата (рис. 7, кривые 2 и 4), чем для более термостойкого полиимида. Кроме этого, отсутствие резкого контраста на изображениях поверхности, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, говорит о том, что структурные новообразования на поверхности имплантированного полимера, ранее показанные на рисунке 5, имеют неметаллическую природу, т.е. не являются прямым следствием выхода наночастиц никеля на поверхность полимера.

Совокупность полученных экспериментальных данных исследования микротвердости, элементного состава и морфологии поверхности имплантированных полимеров могут быть объяснены, принимая во внимание основные положения физики радиационного воздействия на органические материалы.

Известно [13, 14], что при облучении полимеров высокоэнергетичными ионами имеет место сильная деструкция молекулярных цепей и формирование свободных радикалов в облученном слое. Формирование и последующая рекомбинация свободных радикалов приводит к образованию новых ковалентных связей между макромолекулами, к радиационно-стимулированному сшиванию макромолекул, что на начальном этапе воздействия обуславливает упрочнение и потерю пластических свойств, а затем, с последующим ростом дозы, приводит к увеличению хрупкости полимерного материала. При низкой концентрации радикалов в облученном полимере будут преобладать монадикальные реакции, что обуславливает деструкцию полимера по радикальному механизму. Возрастание концентрации свободных радикалов с ростом дозы имплантации (или плотности ионного тока) приводит к увеличению вклада бирадикальных процессов (в частности, сшивания) за счет реакции рекомбинации радикалов. При более высоких дозах эффекты от процессов сшивания полимера начинают доминировать над радиационной деструкцией.

Отметим [13], что облучение приводит к разбуханию и, соответственно, к снижению плотности полимера в имплантированном слое. Различие в плотностях имплантированного слоя и полимерной матрицы, вероятнее всего, является причиной коробления имплантированных образцов полимера.

Изменение морфологии поверхности имплантированного полимера (*swelling*) – может быть обусловлено действием различных факторов:

- 1) образованием углеродных и металлических нанокластеров в матрице полимера;
- 2) выходом газообразных продуктов деструкции полимера;
- 3) локальным разогревом матрицы в области ионного трека;
- 4) процессами распыления приповерхностного слоя полимера.

Указанные факторы обуславливают изменение морфологии поверхности полимера при высоких дозах имплантации, однако не способны, на наш взгляд, адекватно объяснить формирование при низкой дозе  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  на имплантируемой поверхности полимерной пленки конусообразных образований с высотой до 40 нм и диаметром основания до 200 нм (см. рис. 5, б).

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии [15 – 17] размеры металлических кластеров, формируемых в ПИ и ПЭТФ при имплантации ионов кобальта и железа при аналогичных режимах и дозе  $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , варьируются в пределах 15...50 нм. Вследствие близости химико-физических свойств никеля, кобальта и железа следует ожидать, что имплантация ионов никеля в данные полимерные матрицы будет приводить к формированию наночастиц никеля с размерами, по порядку величины равными размерам наночастиц кобальта и железа. Другими словами, диаметр формируемых наночастиц никеля значительно меньше, чем диаметры основания вышеуказанных конусообразных образований на поверхности облученных полимеров. Следовательно, свеллинг, обусловленный формированием металлоуглеродных кластеров в приповерхностном слое полимера, нельзя считать основным механизмом образования таких структур. Вместе с тем надо отметить, что при максимальной дозе имплантации наблюдается корреляция между морфологией поверхности имплантированного полимера (см. рис. 5, д) и лабиринтоподобной структурой металлоуглеродных кластеров внутри полимерной матрицы [17]. Отметим также, что явление свеллинга поверхности полимерных пленок имеет место не только при имплантации, но и при воздействии лазерными наносекундными импульсами с энергией ниже пороговой величины энергии испарения [18]. Кроме того, при распылении приповерхностного слоя полимера на АСМ-изображениях должны наблюдаться (по крайней мере, при малых дозах) кратеры, которые на рисунке 5, б не видны. Выход газообразных продуктов деструкции полимера также не может быть основной причиной формирования конусообразных образований вследствие больших размеров (до 200 нм в основании) и достаточно правильной формы указанных образований.

Объяснить формирование конусообразных образований можно, принимая во внимание особенности молекулярной структуры и специфику радиационного воздействия на полимеры:

- во-первых, следует учитывать гетерогенность (сильную неоднородность) макроструктуры полимера. Согласно современным воззрениям, в полимерах существуют как области с высокой степенью «кристалличности», в которых макромолекулы достаточно сильно связаны между собой, так и аморфные области с пониженной плотностью [13, 14]. «Кристаллические» включения как бы «плавают» в аморфных областях. Их размеры обычно составляют от десятков нанометров до нескольких микрометров [19, 20];

- во-вторых, радиационная деструкция полимеров приводит к значительному разбуханию полимера [13]. В наших экспериментах это выражено как процесс коробления образцов при дозах формирования конусообразных образований на поверхности;

- в-третьих, как было показано в работе [14], при исследовании влияния  $\gamma$ -облучения на различные полимеры имеет место высокая локальная неоднородность процессов радиационно-индуцированной деструкции и сшивания полимеров – радиационные явления наиболее интенсивно протекают в аморфных областях.

Учитывая вышесказанное, можем предположить, что в результате ионной имплантации процессу разбухания в первую очередь подвержены аморфные области полимера, что способствует выталкиванию «кристаллических» включений, «плавающих» в аморфной фазе. Находящиеся до облучения вблизи поверхности «кристаллические» включения полимера вследствие эффекта «выталкивания» могут формировать конусообразные образования с субмикронными размерами, наблюдавшиеся на АСМ-изображениях (см. рис. 5, б).

Как уже было отмечено, физико-механические характеристики имплантированных образцов полиимида и полиэтилентерефталата существенно различаются. Особенно ярко это проявляется при сопоставлении дозовых зависимостей эффекта радиационного упрочнения в ПИ (см. рис. 3) и ПЭТФ (см. рис. 4). Так, величина микротвердости приповерхностного слоя имплантированного ПИ выходит на насыщение уже при низшей дозе  $1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и при дальнейшем росте дозы увеличивается незначительно. Напротив, в имплантированном ПЭТФ эффект поверхностного радиационного упрочнения начинает проявляться только при дозах выше, чем  $(2 \dots 5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , и не достигает насыщения даже при максимальном значении дозы, используемой в наших экспериментах. Кроме того, в имплантированных образцах ПИ наблюдалось интенсивное трещинообразование, причем мелкие трещины наблюдались не в углах отпечатков (что характерно для обычных твердых материалов, например, полупроводниках), а по всей границе квадрата отпечатка. Растрескивание наблюдалось также вокруг других механических повреждений (например, царапин) имплантированной поверхности и у края пленки. Это свидетельствует о высокой хрупкости имплантированного ПИ, а также, вероятнее всего, о наличии механических напряжений на границе интерфейса: имплантированный слой – подложка полимера. На наличие больших механических напряжений в имплантированном ПИ указывает также очень высокое коробление образцов. Кроме того, в имплантированном ПИ наблюдались искажения (вогнутость сторон) отпечатка индентора. То есть имплантированный ПИ ведет себя как хрупкий материал при относительно невысокой величине микротвердости. В полиэтилентерефталате искажения формы отпечатка не наблюдались даже при минимальных исследовавшихся дозах, а трещинообразование – слабо выражено даже при максимальных дозах. То есть механические характеристики имплантированных образцов ПЭТФ были близки к аналогичным характеристикам твердых материалов, например, полупроводников.

Заметны различия и в характере изменения элементного состава при имплантации ПИ и ПЭТФ (см. рис. 7). Так, в ПЭТФ наблюдалось обеднение приповерхностного слоя кислородом и возрастание содержания в нем углерода (кривые 2, 4). В полиимиде изменение элементного состава приповерхностного слоя было ниже погрешности измерения метода рентгеноспектрального анализа (кривые 1, 3).

Описанные выше особенности указывают на различные механизмы упрочняющего эффекта в имплантированных пленках ПИ и ПЭТФ. В монографии [21] отмечалось, что эффект радиационного упрочнения полимеров обычно обусловлен армирующим воздействием углеродных графитоподобных кластеров, формирующихся при ионной имплантации. В случае ПИ полная карбонизация облученного слоя полимера достигается уже при дозах  $1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  [21], что согласуется с полученными в настоящей работе экспериментальными данными по дозовой зависимости микротвердости для ПИ.

Из-за различий в химической структуре и радиационного воздействия на ПЭТФ по сравнению с ПИ механизм радиационного упрочнения пленок ПЭТФ, по-видимому, идет по иному сценарию. На это указывают не только приведенные выше данные, но и отсутствие корреляции между дозовыми зависимостями величины упрочняющего эффекта и концентрацией парамагнитных ЭПР-центров, обусловленных формированием углеродной фазы. Так, ЭПР-спектры имплантированных образцов полиэтилентерефталата содержали одиночную изотропную симметричную линию с  $g = 2,0026 \pm 0,0005$ , которая по своим характеристикам ( $g$ -фактор, полуширина) близка к линии, характерной для аморфного углерода. Такие спектры ЭПР типичны для имплантированных полимеров [21]. Концентрация парамагнитных центров слабо изменялась с ростом дозы имплантации. С другой стороны, упрочнение имплантированного слоя ПЭТФ наблюдалось только при дозах выше, чем  $2,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , и росло вплоть до максимальной дозы, равной  $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (см. рис. 4). Это предполагает, что доминирующим механизмом радиационного упрочнения пленок ПЭТФ является процесс формирования наночастиц никеля, а не углеродных нанокластеров в облученном слое.

Как известно [1, 2, 12, 15 – 17], при дозах выше, чем  $1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , в имплантированных полимерах наблюдается процесс зарождения и роста наночастиц имплантированного металла. Размеры таких металлических включений варьируются в пределах от 5 до 100 нм [1, 2, 12, 15 – 17]. Кроме того,

наноструктурированные пленки имеют более высокую микротвердость, чем обычные крупнозернистые пленки [9, 10, 22]. Причем у этих пленок повышение микротвердости (прочности) сопровождается увеличением стойкости к образованию микротрещин. Предполагается, что границы нанозерен (в нашем случае металлических нановключений) препятствуют перемещению дислокаций и возникновению микротрещин, что приводит к росту величины микротвердости. Вероятно, в случае ПЭТФ работает подобный механизм упрочнения, обусловленный наноструктурированием облученного слоя за счет формирования металлических наночастиц, чья концентрация возрастает с ростом дозы имплантации.

**Заключение.** Исследовано влияние имплантации ионов никеля с энергией 40 кэВ и дозой в интервале от  $1,0 \cdot 10^{16}$  до  $1,5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> на величину микротвердости, элементный состав и морфологии поверхности промышленных пленок полиимида и полиэтилентерефталата. Показано, что радиационно-стимулированный процесс упрочнения полимерных материалов неразрывно связан с изменением элементно-фазового состава и микроструктуры имплантированного слоя, чья толщина сравнима с величиной среднестатистического проецированного пробега ионов никеля в полимере.

Анализ экспериментальных зависимостей микротвердости от величины нагрузки и дозы имплантации указывает на различные механизмы упрочнения в пленках ПИ и ПЭТФ. Установлено, что с ростом дозы имплантации происходит кардинальное изменение морфологии новообразований на поверхности полимера – наблюдается переход от отдельных конусообразных островков к сплошной лабиринтообразной структуре, резкое увеличение (в 5...8 раз) шероховатости поверхности, а также переход от пластичного к хрупкому поведению имплантированного полимерного материала.

Предложена модель, объясняющая формирование конусообразных новообразований на поверхности полимера при сравнительно низких ( $\sim 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) дозах имплантации ионов никеля.

Наблюдаемые различия физико-механических характеристик имплантированных пленок полиэтилентерефталата и полиимида обсуждаются, принимая во внимание их молекулярную структуру, особенности процессов карбонизации полимеров под ионным пучком и формирование наночастиц никеля в облученном слое.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Stepanov, A.L. Optics of metal nanoparticles fabricated in organic matrix by ion implantation / A.L. Stepanov, R.I. Khaibullin // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2004. – V. 7. – P. 108 – 125.
2. Степанов, А.Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации (обзор) / А.Л. Степанов // *Журнал технической физики.* – 2004. – Т. 74, № 2. – С. 1 – 12.
3. Popok, V.N. Compositional and structural alterations of polymers under low-to-medium-energy ion implantation / V.N. Popok // *Surface Science Research*; ed. C.P. Norris. – Amsterdam: Nova Science Publishers Inc, 2005. – P. 147 – 193.
4. Наноконпозиции алифатического полиуретана с двуокисью кремния, полученные методом совместного синтеза: морфология и механические характеристики / И.В. Гофман [и др.] // *Физика твердого тела.* – 2010. – Т. 52, № 3. – С. 564 – 571.
5. Калоша, В.К. Математическая обработка результатов эксперимента / В.К. Калоша, С.И. Лобко, Т.С. Чикова. – Минск: Высш. шк., 1982. – 103 с.
6. Сойфер, Я.М. Исследование локальных механических свойств монокристаллов хлористого калия методом атомно-силовой микроскопии / Я.М. Сойфер, А. Вердян // *Физика твердого тела.* – 2003. – Т. 45, № 9. – С. 1621 – 1625.
7. О распределении величины микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов [и др.] // *Физика твердого тела.* – 1999. – Т. 41, № 7. – С. 1225 – 1227.
8. Шугуров, А.Р. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования / А.Р. Шугуров, А.В. Панин, К.В. Оскомов // *Физика твердого тела.* – 2008. – Т. 50, № 6. – С. 1007 – 1012.
9. Андриевский, Р.А. Высокорастворимая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия наноструктурных боридонитридных пленок / Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Д.В. Штанский // *Физика твердого тела.* – 2000. – Т. 42, № 4. – С. 741 – 746.
10. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Д.В. Штанский [и др.] // *Физика твердого тела.* – 2003. – Т. 45, № 6. – С. 1122 – 1129.
11. Малыгин, Г.А. Механизм формирования микрополос сдвига при пластической деформации нанокристаллических материалов / Г.А. Малыгин // *Физика твердого тела.* – 2009. – Т. 51, № 9. – С. 1709 – 1715.

12. Свиридов, Д.В. Химические аспекты имплантации высокоэнергетических ионов в полимерные материалы / Д.В. Свиридов // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 11.
13. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 246 с.
14. Песчанская, Н.Н. Скачкообразная деформация  $\gamma$ -облученного полиметилметакрилата / Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский, А.С. Шведов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 1218 – 1222.
15. Ion synthesis of iron granular films in polyimide / R.I. Khaibullin [et al.] // Nucl Instr Meth Phys Res B. – 2002. – V. 191. – P. 810 – 814.
16. Compositional alteration of polyimide under high fluence implantation by  $\text{Co}^+$  and  $\text{Fe}^+$  ions / V.N. Popok [et al.] // Surf. Sci. – 2003. – V. 532. – P. 1034 – 1039.
17. Ferromagnetic resonance study of iron implanted PET foils / C. Okay [et al.] // Phys. Stat. Sol. – 2006. – V. 203. – P. 1525 – 1532.
18. Мальшев, А.Ю. Модель лазерного свеллинга полимеров при воздействии наносекундных импульсов / А.Ю. Мальшев, М.Ю. Битюрин // Квантовая электроника. – 2009. – Т. 35, № 9. – С. 825 – 830.
19. Физикохимия полимеров. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
20. Нанометровые неоднородности деформации  $\gamma$ -облученного полиметилметакрилата / В.В. Шпейзман [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 2. – С. 248 – 252.
21. Ионная имплантация полимеров / В.Б. Оджаев [и др.]. – Минск: БГУ, 1998. – 197 с.
22. Панин, А.В. Исследование механических свойств тонких пленок Ag на кремниевой подложке методом наноиндентирования / А.В. Панин, А.Р. Шугуров, К.В. Оскомов // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 11. – С. 1973 – 1977.

Поступила 23.06.2010

#### PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF SURFACE LAYERS OF POLYETHYLENTEREPHTHALATE AND POLYIMIDE, IMPLANTED BY NICKEL IONS

**S. VABISHCHEVICH, D. BRINKEVICH, V. VOLOBUEV, F. NAJIM,  
M. LUKASHEVICH, B. ODZHAEV, V. VALEEV, R. KHAIBULIN**

*Microhardness, composition and surface roughness of thin polyethylene terephthalate and polyimide films implanted by 40 keV  $\text{Ni}^+$  ions in the dose range  $1,0 \cdot 10^{16}$  до  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  have been investigated. It is shown that roughness increases up to 5...8 times, surface morphology changes from single cone off formation to labyrinthic-like structure and transition from plastic to frail conduct of implanted samples with dose increasing are observed. Experimental results are discussed in a framework of different molecular structure, as well as carbonization processes, nucleation and growth of nickel nanoparticles into these polymers.*