

УДК 546.28:621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ

*А.А. ХАРЧЕНКО, канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ,
канд. хим. наук С.Д. БРИНКЕВИЧ*

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

*канд. физ.-мат. наук, доц. М.Г. ЛУКАШЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук В.С. ПРОСОЛОВИЧ,
д-р физ.-мат. наук, проф. В.Б. ОДЖАЕВ
(Белорусский государственный университет, Минск)*

Методом атомно-силовой микроскопии исследована модификация поверхности пленок полиимида, полиэтилентерефталата и полиэфирэфиркетона при γ -облучении и имплантации ионами Ni^+ , Ag^+ , Ar^+ , Fe^+ и V^+ с энергиями 30...100 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{15}$... $1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻². Обнаружено формирование при низких дозах облучения конусообразных структур высотой до 80 нм и диаметром в основании до 400 нм, хаотично расположенных на поверхности полимерных пленок. Их образование обусловлено преимущественной локализацией радиационно-химических процессов вблизи дефектов структуры (границы раздела фаз) полимера. Формирование указанных дефектов за пределами зоны имплантации обусловлено переносом возбуждения и/или миграцией дырок из области трека иона.

Введение. Среди разнообразных способов получения полимерных нанокомпозитов (золь-гель химический синтез, вакуумное осаждение, совместная плазменная полимеризация и др.) метод ионно-лучевой имплантации выделяется возможностью формирования наночастиц имплантируемой примеси на различных глубинах под поверхностью облучаемой матрицы при практически неограниченной концентрации вводимой примеси. 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 формируемой нанокомпозитной пленки [1; 2]. Отметим, что интенсивное воздействие высокоэнергетических ионов на полимер приводит к появлению принципиально новых свойств у облученного приповерхностного слоя полимерной пленки.

В свете вышеизложенного особый интерес представляют исследования изменения морфологии поверхности полимеров в процессе облучения высокоэнергетичными частицами.

Цель настоящей работы – выявление особенностей модификации поверхности различных полимеров при ионной имплантации и γ -облучении.

Методика эксперимента. Промышленные пленки полиимида (ПИ), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) были имплантированы ионами Ni, Ag, Ar, Fe и V с энергиями 30...100 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{15}$... $1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻² в остаточном вакууме 10^{-5} Па на имплантаторе ИЛУ-3 при плотности ионного тока $j = 4$ мкА/см². Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт пленок с металлическим основанием, охлаждаемым водой. При таких условиях в процессе имплантации температура образцов не превышала 350 К. Облучение полимерных пленок γ -квантами проводилось на установке МРХ- γ -25М с источником ⁶⁰Со. Мощность поглощенной дозы составляла $0,36 \pm 0,008$ Гр/с. Интервал поглощенных доз 6...2900 кГр.

Морфология поверхности модифицированной имплантацией полимерной пленки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц на приборе Solver P-47. Одновременно измерялась среднеарифметическая шероховатость (R_a) поверхности. Использовались кантилеверы серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм.

Результаты и их обсуждение. При низкой поглощенной дозе наблюдалось «залечивание» каверн, существовавших в исходных образцах ПЭЭК и ПИ, что приводило к небольшому снижению шероховатости. Это характерно в основном для γ -облученных образцов. Вероятнее всего, это обусловлено тем, что энергия, поглощаемая при облучении, превышает потенциальный барьер конформационной перестройки молекул полимера. Молекулы становятся подвижными, поверхностная энергия минимизируется за счет уменьшения площади поверхности, что стимулирует «залечивание» каверн и, соответственно, снижение шероховатости. Возможны также рекристаллизация поверхностного слоя и движение участков поверхности в масштабе сферолитов [6].

Облучение γ -квантами ориентированных пленок полиимида приводило к формированию волнистой поверхности (рис. 1). Это можно объяснить следующим: при выравнивании поверхности валик давит

на выступающие части пленки, при этом происходит частичная кристаллизация и ориентация полимера. Отметим, что радиационная деструкция полимеров приводит к значительному разбуханию полимера [3]. С другой стороны, при γ -облучении различных полимеров имеет место высокая локальная неоднородность процессов радиационно-индуцированной деструкции и сшивания полимеров [4]. Радиационные явления наиболее интенсивно протекают в аморфных областях.

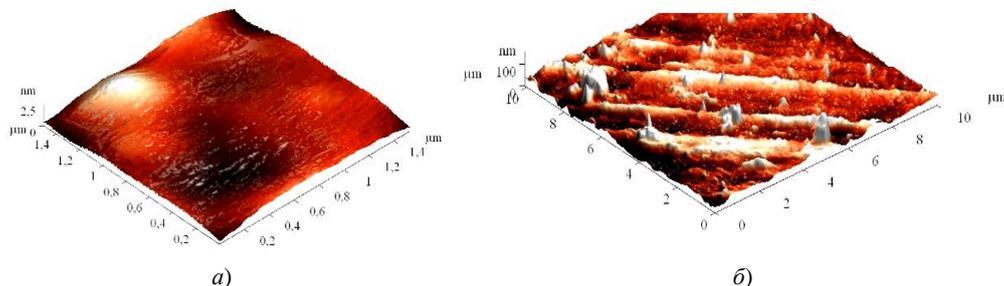


Рис. 1. Трехмерное АСМ-изображение поверхности пленки исходного (а) и γ -облученного (б) полиимида (поглощенная доза 123 кГр)

Учитывая вышесказанное, можем предположить, что в результате ионной имплантации процессу разбухания в первую очередь подвержены аморфные области полимера, что при облучении частично ориентированных полимеров приводит к формированию «волн» на поверхности.

Облучение γ -квантами приводит также к появлению на поверхности полимерной пленки конусообразных структур с высотой до 80 нм и диаметром в основании до 400 нм (см. рис. 1).

Аналогичная модификация поверхности полимера наблюдалась и при низких дозах имплантации ($\Phi < 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) ионов металлов (рис. 2...5). Плотность таких образований достигает 2 мкм^{-2} . Шероховатость при этом изменяется незначительно. Конусообразные структуры распределены по поверхности хаотично. Плотность и размеры этих образований зависели от вида полимерного материала и условий облучения. Конусообразные структуры наиболее отчетливо проявлялись при имплантации ПЭТФ ионами Ni^+ (рис. 3, б). Их высота составляла $\sim 40 \text{ нм}$, а диаметр в основании – до 100 нм, при этом плотность их распределения по поверхности достигала 5 мкм^{-2} в отдельных местах. При имплантации ионов Ag^+ (рис. 4) их размеры и плотность были существенно ниже.

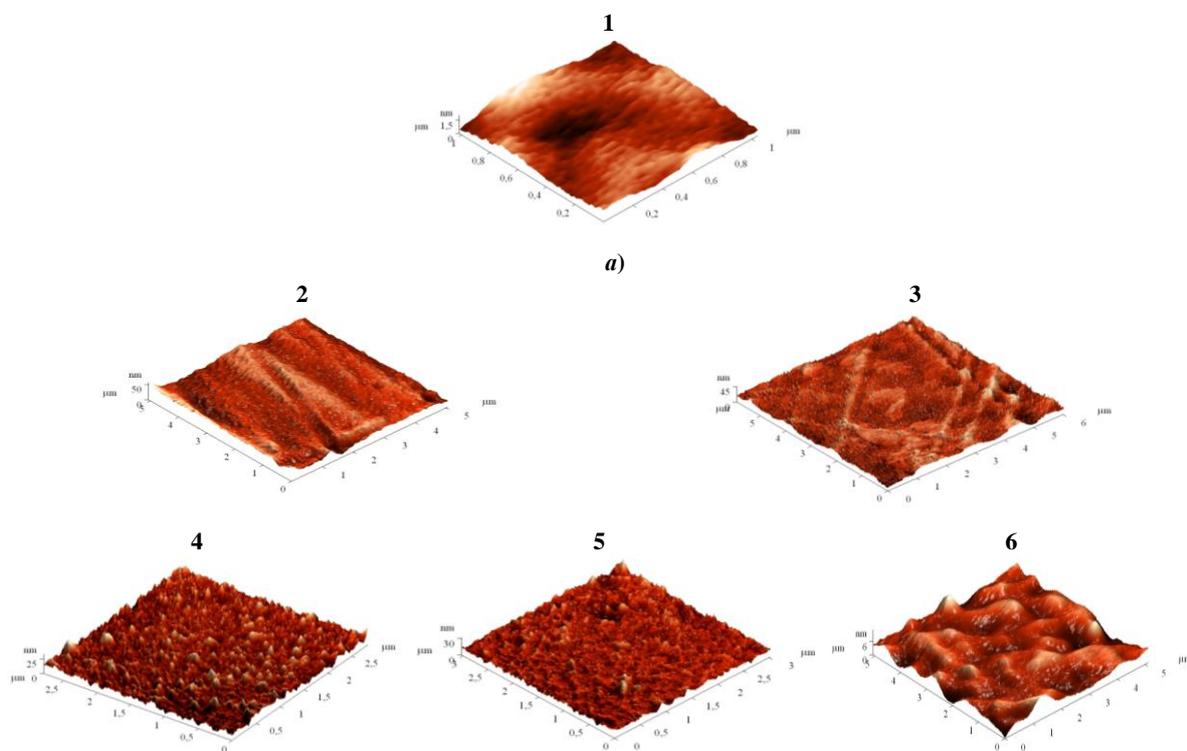


Рис. 2. Трехмерное изображение АСМ-поверхностей исходной (1) и имплантированных ионами никеля (а, 2...6) и серебра (б, 7...11) пленок полиимида. Флюенс, см^{-2} : (2, 7) – $0,25 \cdot 10^{17}$; (3, 8) – $0,5 \cdot 10^{17}$; (4, 9) – $0,75 \cdot 10^{17}$; (5, 10) – $1 \cdot 10^{17}$; (7, 11) – $1,5 \cdot 10^{17}$

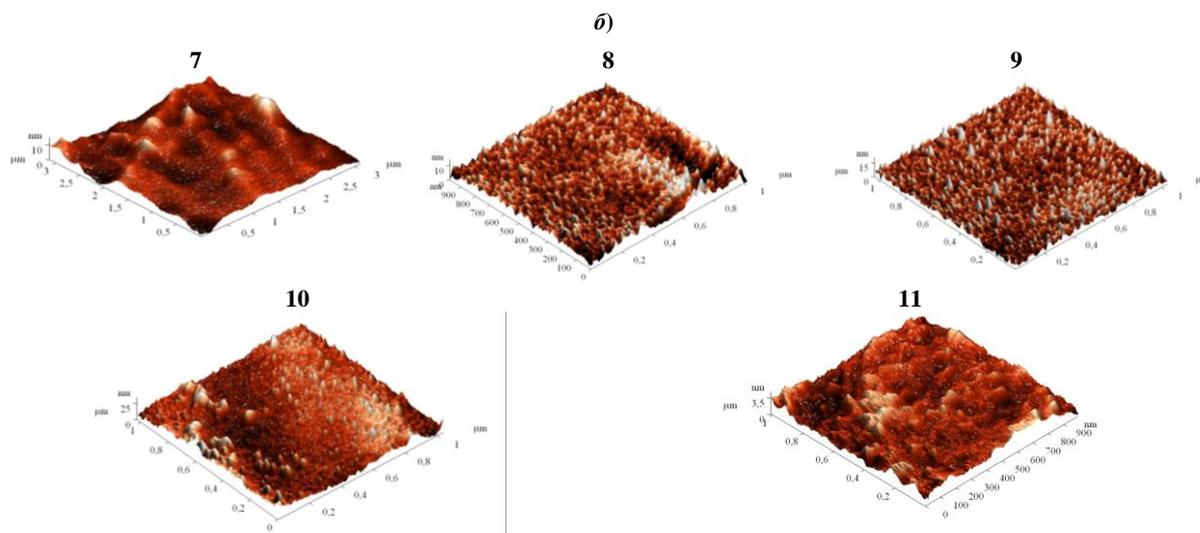


Рис. 2 – Окончание (начало см. с. 84). Трёхмерное изображение АСМ-поверхностей исходной (1) и имплантированных ионами никеля (а, 2...6) и серебра (б, 7...11) плёнок полиимида. Флюенс, см⁻²: (2, 7) – $0,25 \cdot 10^{17}$; (3, 8) – $0,5 \cdot 10^{17}$; (4, 9) – $0,75 \cdot 10^{17}$; (5, 10) – $1 \cdot 10^{17}$; (7, 11) – $1,5 \cdot 10^{17}$

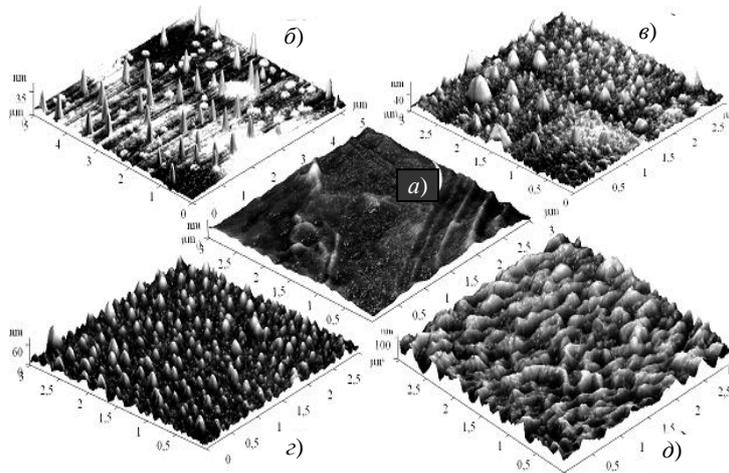


Рис. 3. АСМ-трёхмерное изображение поверхности плёнки ПЭТФ, имплантированной ионами Ni⁺. Флюенс, см⁻²: а – 0; б – $2,5 \cdot 10^{16}$; в – $1 \cdot 10^{17}$; г – $1,25 \cdot 10^{17}$; д – $1,5 \cdot 10^{17}$

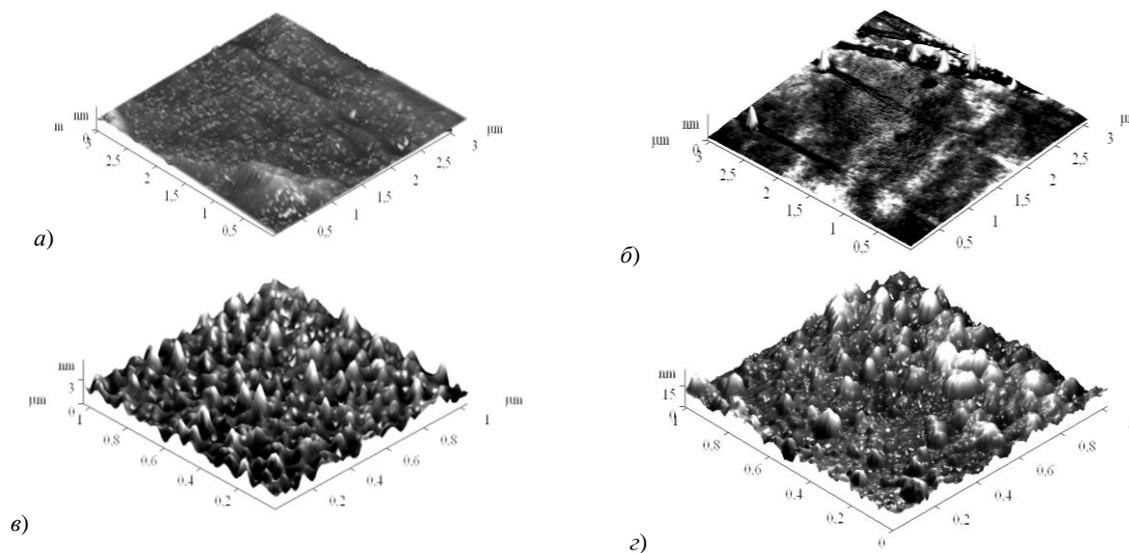


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности плёнки ПЭТФ, имплантированной ионами Ag⁺. Флюенс, см⁻²: а – исходный образец; б – $2,5 \cdot 10^{16}$; в – $1 \cdot 10^{17}$; г – $1,5 \cdot 10^{17}$

При имплантации ПИ (см. рис. 2) и ПЭЭК (рис. 5) плотность таких конусообразных структур была существенно ниже, а диаметр в основании достигал 200...400 нм, что больше, чем в ПЭТФ. В полиимиде они наблюдались лишь при $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и распределены неравномерно: большая часть поверхности свободна от таких структур, имеются области их локализации с плотностью до 1...2 шт. на $\mu\text{м}^2$. Более отчетливо они наблюдались при γ -облучении.

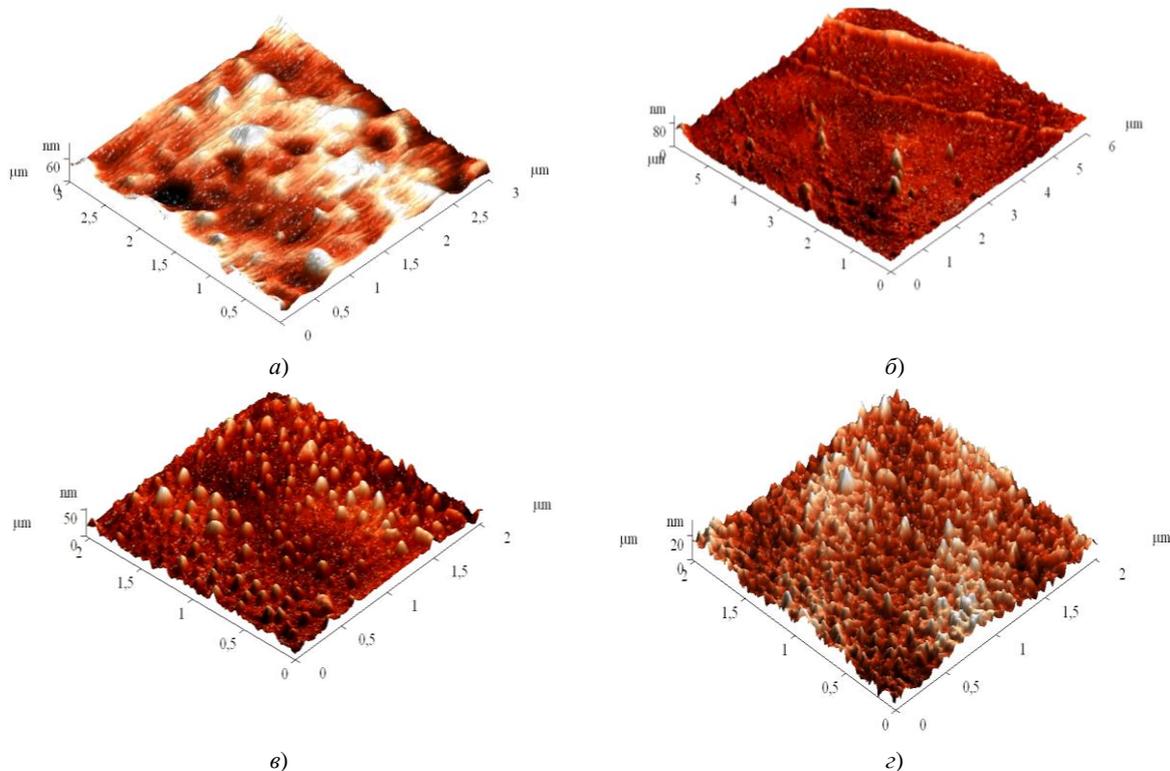


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности полиэфирэфиркетона, исходного (а) и имплантированного ионами Ni^+ (б...г).
Флюенс, см^{-2} : б – $1 \cdot 10^{16}$; в – $5 \cdot 10^{16}$; г – $1 \cdot 10^{17}$

При увеличении дозы имплантированных ионов высота подобных конусообразных структур уменьшается, а диаметр их основания увеличивается до 800 нм (см. рис. 2, в, г и 3, в). При этом увеличивается как количество таких образований на единице площади, так и средний диаметр в основании, а также начинается их перекрытие. Шероховатость поверхности растет как для полиимида (рис. 6), так и для полиэтилентерефталата (рис. 7).

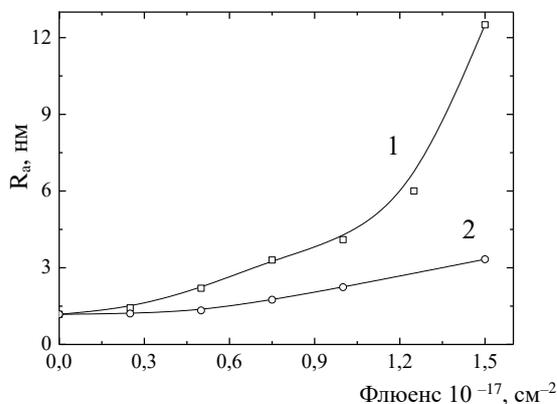


Рис. 6. Зависимость шероховатости поверхности пленок полиимида, имплантированных ионами никеля (1) и серебра (2), от дозы имплантации при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$

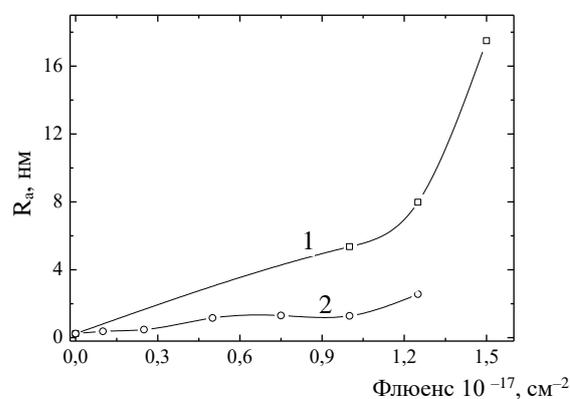


Рис. 7. Зависимость шероховатости поверхности пленок ПЭТФ, имплантированных ионами никеля (1) и серебра (2), от дозы имплантации при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$

При дозе имплантации $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ вышеописанные неоднородности поверхности в виде отдельных конусообразных островков полностью сливаются. Морфология поверхности качественно меняется, превращаясь в сплошную лабиринтоподобную структуру (см. рис. 1, д). При этом наблюдается резкий рост шероховатости до $R_a = 17 \text{ нм}$ при имплантации ионов никеля (рис. 6 и 7 кривые 1).

Отметим, что для тяжелых ионов серебра доза начала формирования лабиринтоподобной структуры и роста шероховатости поверхности несколько выше, чем для более легких ионов Ni^+ . Такая закономерность наблюдалась как для полиимида (см. рис. 6), так и для полиэтилентерефталата (см. рис. 7).

Изменение морфологии поверхности имплантированного полимера может быть обусловлено действием различных факторов:

- 1) образованием углеродно-металлических нанокластеров в модифицированной имплантацией приповерхностной области полимера;
- 2) процессами деструкции и распыления приповерхностного слоя полимера;
- 3) локальным разогревом матрицы в области ионного трека;
- 4) деформацией полимерной основы под действием давления, оказываемого выходом газообразных продуктов деструкции полимера.

Наблюдающаяся при больших дозах имплантации лабиринтоподобная структура поверхности полимера обусловлена, на наш взгляд, действием преимущественно первых двух факторов: 1) деструкцией и распылением приповерхностного слоя полимера и 2) образованием углеродно-металлических нанокластеров.

Распыление приповерхностного слоя в процессе ионной имплантации может приводить к выходу на поверхность полимера углеродно-металлических нанокластеров, сформировавшихся в имплантированном слое на начальной стадии имплантации. Для проверки данного утверждения нами были проведены исследования модификации поверхности пленки полиимида сфокусированными (диаметр $\sim 1 \text{ мкм}$) пучками Fe и Au с энергией 100 кэВ в интервале доз $1,0 \cdot 10^{16} \dots 1,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока 4 мкА/ см^2 .

Полученное методом атомно-силовой микроскопии трехмерное изображение поверхности полиимида, имплантированного пучком ионов Fe^+ дозой $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, представлено на рисунке 8.

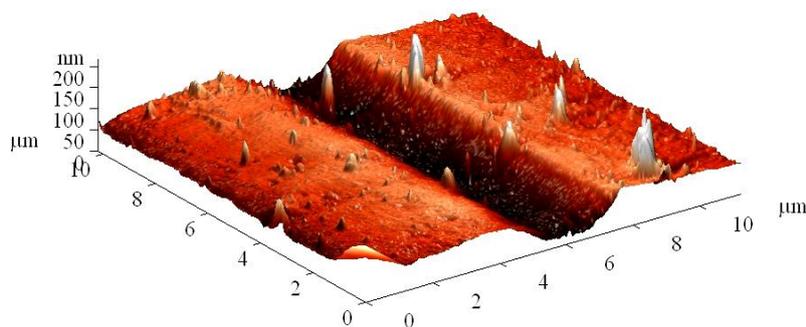


Рис. 8. Трехмерное АСМ изображение поверхности пленки полиимида, имплантированной сфокусированным пучком ионов Fe^+ дозой $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Аналогичные изображения были получены и для ионов Au^+ . Видно, что сфокусированный ионный пучок формирует на поверхности полиимида «канавку», ширина которой при увеличении дозы ионов слабо возрастала в пределах $2 \dots 4 \text{ мкм}$ [5], что несколько больше диаметра ионного пучка. Глубина этих «канавок» слабо возрастала с ростом флюенса ионов, для ионов Fe^+ составила $\sim 80 \text{ нм}$ при $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и около 110 нм при $\Phi = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Для ионов Au^+ она была несколько ниже и в этом же диапазоне доз ионов возрастала с 55 до 70 нм [5]. Отметим, что рассчитанные с помощью программы SRIM [6] пробеги (R_p) ионов Fe^+ и Au^+ в полиимиде составили 110 и 60 нм со среднеквадратичным отклонением $\Delta R_p = 30$ и 9 нм соответственно.

С учетом вышесказанного можно утверждать, что при дозах свыше $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается выход имплантированного слоя на поверхность полиимида. При больших дозах имплантации происходит распыление имплантированного слоя. При этом скорость распыления металлических нанокластеров ниже, чем скорость деструкции и распыления окружающих их остатков полимерной матрицы. Поэтому при этих дозах на поверхности полимера формируется лабиринтоподобная структура, коррелирующая со структурой металлических нанокластеров. Аналогичные выводы справедливы, на наш взгляд, также для полиэтилентерефталата и полиэфирэфиркетона.

Конусообразные структуры имеют другую природу и воздействием четырех перечисленных выше факторов объяснены быть не могут. Отметим, что «конусы» наблюдаются не только при низких дозах имплантации, но и при других видах воздействия: при γ -облучении; при воздействии лазерными наносекундными импульсами с энергией ниже пороговой величины энергии испарения [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 «конусов» на обратной (не облучаемой) стороне пленки, которое не было каким-то образом объяснено.

Формирование подобных «конусов» за пределами области воздействия фокусированного ионного пучка представлено на рисунке 8. Причем наблюдались они на достаточно большом удалении (до 5 мкм и более) от «канавок», сформированных фокусированным ионным пучком Fe^+ и Au^+ с энергией 100 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{17} \dots 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. То есть наблюдался определенный эффект «дальнодействия» – радиационно-стимулированная модификация полимера происходила на расстояниях в несколько микрометров от области высокоэнергетического воздействия.

Объяснить формирование «конусов» можно, принимая во внимание особенности молекулярной структуры и специфику радиационного воздействия на полимеры. При высокоэнергетичном 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 цепи макромолекулы 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». Так, по данным авторов [10], энергия возбуждения может передаваться в полимере на расстояние более 1000 мономерных звеньев.

С другой стороны, следует учитывать микрофазную неоднородность (микронеоднородность) макроструктуры полимера. 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 и являются, на наш взгляд, проявлением такой локализации радиационно-индуцированной модификации полимеров, приводящей к локальному хаотичному вспучиванию поверхности полимера. В пользу такого предположения говорит также формирование сплошной линии «конусов» вдоль структурного дефекта – царапины на поверхности γ -облученного полиимида (рис. 9).

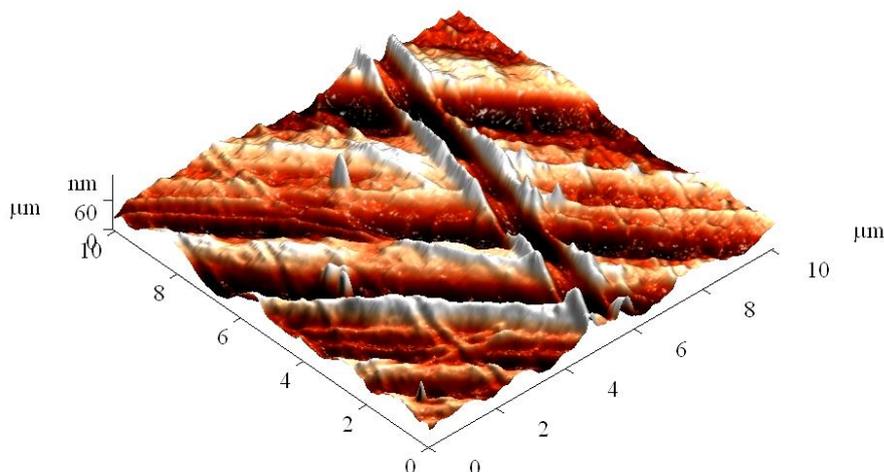


Рис. 9. Трехмерное АСМ изображение поверхности (с царапиной) пленки γ -облученного полиимида. Поглощенная доза 100 кГр

Возможен также другой «термодинамический» подход к объяснению возникновения «конусов» на поверхности облученных полимеров, который дополняет изложенное выше и позволяет оценить размер «конуса». Этот подход предполагает наличие локальных упругих напряжений сжатия в полимере, например, у границы раздела микрофаз. Плотность упругой энергии в сжатом материале [11]

$$f = p^2/2E,$$

где p – напряжение; E – модуль упругости.

При релаксации напряжений сжатия может приводить к формированию «конуса». Будем считать упругие напряжения сферическими с радиусом r , при образовании «конуса» освобождается упругая энергия в объеме $\sim r^3$, равная

$$-\Delta F_{\text{упр}} = f \cdot r^3 = (p^2/2E) r^3,$$

и требуется затрата работы на создание новой поверхности площадью $\sim l^2$:

$$\Delta F_{\text{нов}} = l^2 \sigma.$$

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

Изменение энергии системы

$$\Delta F = \Delta F_{\text{упр}} + \Delta F_{\text{нов}} = l^2 \sigma - (p^2/2E) r^3.$$

Предполагая полную релаксацию $\Delta F = 0$, можно оценить размеры конусов в основании:

$$l = p (r^3/2E\sigma)^{1/2}.$$

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

Отметим, что высокоэнергетичное 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 с высокой степенью достоверности способен описать формирование «конусов» за пределами области высокоэнергетического воздействия.

В области имплантации картина усложняется. Вследствие высокой локальной неоднородности процессов радиационно-индуцированной модификации полимеров возможно формирование полей упругих напряжений в процессе облучения. То есть одновременно протекают два процесса:

- 1) релаксация существующих упругих напряжений;
- 2) формирование новых деформационных полей.

Заключение. В результате проведенного исследования получены следующие результаты:

- обнаружено формирование при γ -облучении и низких дозах имплантации ионов конусообразных структур высотой до 80 нм и диаметром в основании до 400 нм, хаотично расположенных на поверхности полимерных пленок полиимида, полиэтилентерефталата и полиэфирэфиркетона;
- образование конусообразных структур обусловлено преимущественной локализацией радиационно-химических процессов вблизи дефектов структуры (границы раздела фаз) полимера;
- формирование указанных дефектов за пределами зоны имплантации обусловлено переносом возбуждения и/или миграцией дырок из области трека иона.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Попок, 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.
3. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 246 с.

4. Песчанская, Н.Н. Скачкообразная деформация γ -облученного полиметилметакрилата / Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский, А.С. Шведов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 1218 – 1222.
5. Формирование низкоразмерных структур на полимерной пленке фокусированным ионным пучком / А.А. Харченко [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2012. – № 2. – С. 29 – 31.
6. Ziegler, J.F. The stopping and range of ions in solids / J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. – New York, 1985 (SRIM-2010 software at <http://www.srim.org>).
7. Малышев, А.Ю. Модель лазерного свеллинга полимеров при воздействии наносекундных импульсов / А.Ю. Малышев, М.Ю. Битюрин // Квантовая электроника. – 2009. – Т. 35, № 9. – С. 825 – 830.
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 // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. – 2012. – Т. 53, № 1. – С. 50 – 72.

Поступила 19.09.2013

INVESTIGATION OF POLIMERS SURFACE MODIFIED BY IRRADIATION

**A. KHARCHENKO, D. BRINKEVICH, S. BRINKEVICH,
S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH,
M. LUKASHEVICH, V. PROSOLOVICH, V. ODZHAEV**

The modification of polyimide, polyethyleneterephthalate and polyetheretherketone films surface at the γ -irradiation and Ni^+ , Ag^+ , Au^+ , Fe^+ and B^+ 30...100 keV ions implantation in the fluence range $1 \cdot 10^{15}$... $1,5 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} have been investigated by the atomic force microscopy. The formation of single cone off with height up to 80 nm and diameters up to 400 nm on the polymer films surface was observed at low implantation doze. Their formation is due to the predominant localization of radiation-chemical processes near the defect structure (the interface) polymer. The formation of these defects outside the implantation range is caused by the transfer of excitation and/or migration of holes from the field ion track.