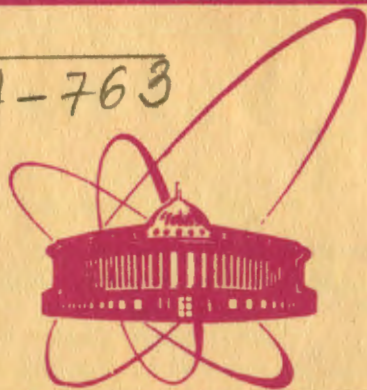


A-763



объединенный  
институт  
ядерных  
исследований  
дубна

6489/2-81

28/11-81

18-81-657

П.Ю.Апель

ИЗМЕРЕНИЕ ДИАМЕТРОВ  
ИЗБИРАТЕЛЬНО ТРАВИМЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ,  
ПРОИЗВОДИМЫХ В ПОЛИМЕРЕ  
ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ

Направлено в журнал "Nuclear Tracks"

1981

## ВВЕДЕНИЕ

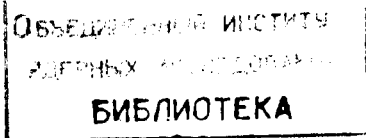
Кондуктометрический метод является весьма эффективным методом исследования процесса образования микропор при травлении пленочных материалов, облученных заряженными частицами. В случае, когда отношение скорости травления вдоль трека  $V_T$  к скорости травления материала  $V_B$  достаточно велико и образование всех сквозных пор происходит одновременно, метод дает возможность оценить размер избирательно вытравливаемого радиационного повреждения в окрестности траектории частицы. Подобные исследования проведены для слюды <sup>1/</sup>, а также для поликарбоната <sup>2,3/</sup>. В этих работах были использованы детекторы, облученные осколками деления, и поэтому полученные результаты являются усредненными для набора треков разных частиц разных энергий. Представляет интерес исследовать начальную стадию травления треков моноэнергетических частиц одного вида и соотнести размеры получаемых микропор с определенными зарядом ядра и энергией бомбардирующих частиц. В данной работе были проведены эксперименты с полиэтилентерефталатной /ПЭТФ/ пленкой, облученной тяжелыми ионами.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве детекторов использовались ПЭТФ пленки "хостафан" /фирмы "Kalle", ФРГ/ со средними толщинами 3,6 и 4,7 мкм. Облучение производилось перпендикулярными к поверхности образцов пучками ионов <sup>136</sup>Xe, <sup>84</sup>Kr и <sup>40</sup>Ar на циклотроне У-300 ОИЯИ. Плотность треков в образцах составляла от  $1 \cdot 10^6$  до  $2 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup>.

После облучения тяжелыми ионами детекторы хранились в течение полугода на воздухе при комнатной температуре. Затем для усиления скрытых следов частиц все образцы подвергались воздействию ультрафиолетового света /максимум интенсивности источника при 320 нм/ в течение 90 мин.

Конструкция кондуктометрической ячейки и измерительная схема описаны в <sup>4/</sup>. Дополнительно в ячейку был вмонтирован терморезистор для контроля температуры раствора в камере травления. К электродам ячейки прикладывалось синусоидальное напряжение частотой 1000 Гц с амплитудой не более 1В. Регистрируемое общее сопротивление ячейки как функция времени,  $R(t)$ , дается выражением



$$R(t) = R_0 + 4l / \pi k N d_{\text{эф}}^2(t), \quad (11)$$

где  $R_0$  - сопротивление ячейки, заполненной травителем;  $l$  - толщина образца;  $k$  - коэффициент электропроводности раствора;  $N$  - число пор в образце;  $d_{\text{эф}}(t)$  - эффективный диаметр пор.

Существенным моментом был выбор условий, обеспечивающих высокую избирательность травления  $V = V_T / V_B$ . Ранее было показано<sup>5/</sup>, что при травлении треков тяжелых ионов в ПЭТФ избирательность травления увеличивается с уменьшением концентрации щелочи и с повышением температуры. Предварительные опыты, проведенные при подготовке данной работы, показали, что хорошие результаты достигаются при травлении в 0,1N растворе едкого натра при 80 °C.

Время прогрева ячейки с образцом до температуры травления составляло 40 мин. Для лучшей воспроизводимости результатов время прогрева выдерживалось одинаковым во всех опытах, т.к. температура 80 °C примерно соответствует области стеклования ПЭТФ и поэтому в процессе термостатирования в пластике могут происходить релаксационные изменения<sup>6/</sup>. Термостатирование ячейки производилось с точностью  $\pm 0,2$  °C.

Плотность пор в исследуемых образцах определялась при помощи оптического и электронного микроскопов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис.1 представлены зависимости эффективного диаметра пор от времени травления для пленок, облученных ионами  $^{136}\text{Xe}$  и  $^{84}\text{Kr}$ . Кривые выходят из начала координат, что свидетельствует о том, что первые поры протравливаются насквозь за очень короткое время /несколько секунд/. Быстрый рост эффективного диаметра пор на начальной стадии травления обычно интерпретируется как разрушение разрушенного материала. Более тяжелый ион производит разрушение большего размера. Обращает на себя внимание существенное различие между кривыми 2 и 3, которые относятся к образцам, облученным ионами  $^{84}\text{Kr}$  с различными энергиями.

Для более детального рассмотрения энергетической зависимости размеров области радиационного повреждения, производимого ионами  $^{136}\text{Xe}$ , была облучена стопка более тонких детекторов и проведены измерения с каждым слоем из стопки /рис.2/. Изменение энергии ионов в каждом слое определялось из соотношения пробег-энергия, найденного автором работы<sup>7/</sup>. Для первых трех слоев, в которых энергия ионов меняется от 1,13 МэВ/нукл. до 0,32 МэВ/нукл., размеры образующихся микропор почти одинаковы. Диаметры  $d^*$  деформированных каналов составили 150-160 Å. В то же время  $d^*$  в четвертом слое значительно меньше и составляет около 125 Å.

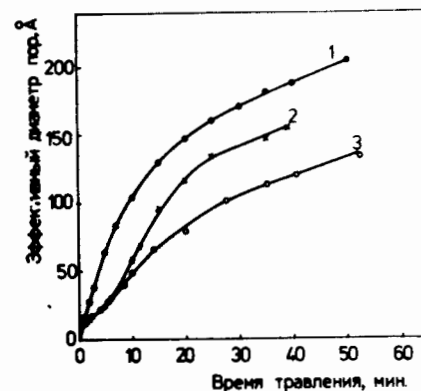


Рис.1. Эффективный диаметр пор как функция времени травления в 0,1N NaOH при 81,0 °C: 1 - образец, облученный ионами  $^{136}\text{Xe}$  /1,13 МэВ/нукл./; 2 - образец, облученный ионами  $^{84}\text{Kr}$  /0,89 МэВ/нукл./; 3 - образец, облученный ионами  $^{84}\text{Kr}$  /0,49 МэВ/нукл./. Толщина образцов - 4,7 мкм.

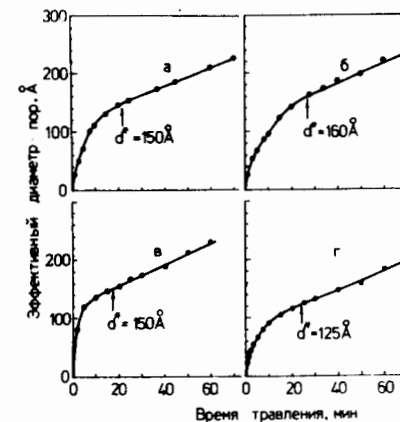


Рис.2. Эффективный диаметр пор как функция времени травления в 0,1N NaOH при 81,0 °C. Толщина образцов - 3,6 мкм. Энергия ионов  $^{136}\text{Xe}$  на входе и выходе каждого образца: а - 1,13 и 0,85 МэВ/нукл.; б - 0,85 и 0,59 МэВ/нукл.; в - 0,59 и 0,32 МэВ/нукл.; г - 0,32 и 0,12 МэВ/нукл.

Применение кондуктометрического метода для измерения размеров избирательно травимых повреждений, производимых ионами  $^{40}\text{Ar}$ , затруднялось относительно низкой скоростью травления вдоль трека. Для того, чтобы сократить время сквозного протравливания, мы воспользовались следующей методикой. Пленка толщиной 4,7 мкм, облученная ионами аргона, предварительно травилась с одной стороны концентрированным раствором щелочи при 20 °C. Травление останавливали, когда непротравленными оставались короткие участки треков /рис.3а/. Их длину  $l_1$  определяли исходя из толщины стравленного слоя  $h$  и диаметра  $D$  основания конуса травления, используя известные геометрические соотношения<sup>8/</sup>.

Затем пленка травилась в кондуктометрической ячейке. Проводимость  $g$  образца может быть описана следующим выражением:

$$g = \pi k N / 4 (l_1 / d_{\text{эф}}^2 + l_2 / D d_{\text{эф}}). \quad (12)$$

Здесь  $l_2$  - длина конусообразной части трека /см. рис.3а/;  $d_{\text{эф}}$  - эффективный диаметр поры на участке длиной  $l_1$ .

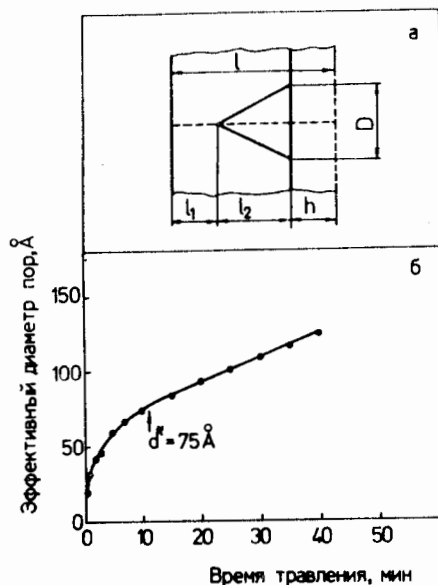


Рис.3. а - геометрия трека в образце, облученном ионами  $^{40}\text{Ar}$ , после предварительного травления. б - эффективный диаметр пор как функция времени травления в 0,1N NaOH при  $81,0^\circ\text{C}$ . Образец облучен ионами  $^{40}\text{Ar}/2,5\text{МэВ/нукл.}/$ . После предварительного травления длина протравленных участков треков равнялась 1,4 мкм.

На рис.3б представлен результат опыта, проведенного с образцом, в котором среднее значение  $l_1$  равнялось 1,4 мкм. Диаметр области, в которой локальная скорость травления превышает скорость травления неповрежденного полимера, составляет около 75 Å.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные эксперименты дают представление о диаметрах избирательно вытравливаемых каналов в ПЭТФ-пленке, облученной ионами  $^{136}\text{Xe}$ ,  $^{84}\text{Kr}$  и  $^{40}\text{Ar}$ . Эта информация может быть полезна при выборе методики получения экстремально малых пор в полимерах. Ионы ксенона с энергией от 1,1 до 0,3 МэВ/нукл. образуют разрушенные каналы с почти не меняющимся по длине диаметром. При энергии иона ниже 0,3 МэВ/нукл. трек начинает сужаться. Полагая, что в третьем слое /рис.2в/ поры имеют цилиндрическую форму, а в четвертом /рис.2г/ - коническую, легко рассчитать, что диаметр травимого повреждения при энергии ксенона 0,12 МэВ/нукл. составляет около 105 Å. Подобная энергетическая зависимость  $d^*(E)$  коррелирует с кривой потерь энергии  $\frac{dE}{dx}$  /9/, рассчитанной по методике /7/, и плохо согласуется с данными /9/.

Ионы ксенона /~0,5 МэВ/нукл./ и криптона /~1 МэВ/нукл./ могут рассматриваться как модели среднетяжелого и среднего легкого осколков деления тяжелого ядра. Поэтому, сравнивая результаты, полученные для  $^{136}\text{Xe}$  и  $^{84}\text{Kr}$ , можно судить об ожидаемом разбросе диаметров и форме микропор в пленке ПЭТФ, если она облучалась осколками деления.

Найденные в данной работе значения диаметров избирательно вытравливаемых каналов в ПЭТФ для ионов  $^{136}\text{Xe}$  и  $^{84}\text{Kr}$  близки к полученным в работе /3/, где исследовался макрофоль, облученный осколками деления  $^{252}\text{Cf}$ .

Кривая  $d_{\text{эфф}}(t)$  на рис.2г имеет вогнутый участок. Проводя более длительное травление, мы обнаружили, что для всех образцов имеет место эффект увеличения радиальной скорости травления с увеличением диаметра поры. Природа подобного явления, наблюдавшегося в слюде, обсуждалась в работе /1/. Объяснение, предложенное авторами /1/, может быть справедливым и для ПЭТФ, однако здесь необходимы дальнейшие исследования.

Диаметры каналов, внутри которых скорость травления превышает скорость травления неповрежденного полимера /от 75 Å для  $^{40}\text{Ar}$  до 160 Å для  $^{136}\text{Xe}$  /, превосходят размеры, которые можно ожидать исходя из расчетов распределения поглощенной дозы вокруг оси трека многозарядного иона /10,11/, а также из результатов экспериментов с газообразными мишенями /12/ и из дозовой зависимости скорости травления ПЭТФ, облученного электронами /13/ и  $\gamma$ -лучами /14/. Во-первых, этот факт дает основание предполагать, что первоначальное распределение повреждений в треке тяжелой заряженной частицы искажается при длительном хранении облученного полимерного детектора и воздействии ультрафиолетового света. Во-вторых, полученные размеры могут быть несколько завышены из-за неодновременности образования сквозных пор.

Автор благодарен А.Н.Кузнецову и О.Л.Ореловичу за помощь в эксперименте. Автор благодарит также Г.Претча за предоставление результатов расчетов соотношений пробег-энергия, В.П.Перельгина и С.П.Третьякову за полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bean C.P., Doyle M.V., Entine G. J.Appl.Phys., 1970, 41, p.1454.
2. Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. Nuclear Tracks in Solids. Univ. of California Press, Berkeley, 1975, p.11-15.
3. De Sorbo W. Nucl.Tracks, 1979, 3, p.13.
4. Анель П.Ю., Третьякова С.П. ОИЯИ, 13-11611, Дубна, 1978.
5. Tretjakova S.P. et al. Proc. of the 10th Int. Conf. on SSNTD. Lyon, 1-7 July 1979, p.2-3-13.
6. Kashmiri M.I., Sheldon R.P. J.Polym.Sci., 1969, B7, p.51.
7. Pretzsch G. Technische Universität, 05-17-77, Dresden, 1977.
8. Somogyi G., Szalay S.A. Nucl.Instr. and Meth., 1973, 109, p.211.

9. Northcliffe L.C., Shilling R.F. Nucl.Data, 1970, A7, p.233.
10. Katz R., Kobetich E.J. Phys.Rev., 1968, 170, p.401.
- †1. Fain J., Monnin M., Montret M. Radiat.Res., 1974, 57, p.379.
12. Varma M.N., Baum J.W., Kuehner V. Radiat.Res., 1975, 62, p.1.
13. Schlenk B., Somogyi G., Valek A. Radiat.Eff., 1975, 24, p.247.
14. Третьякова С.П., Мамонова Т.И. ОИЯИ, 14-11439, Дубна, 1978.

Рукопись поступила в издательский отдел  
22 октября 1981 года.