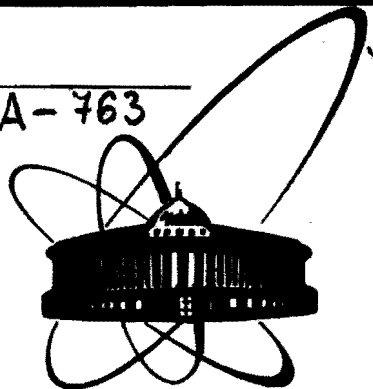


A-763



**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

18-86-788

П.Ю.Апель, Ш.А.Титова, С.П.Третьякова

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ ТРЕКОВ
ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПОЛИАРИЛАТЕ**

1986

1. ВВЕДЕНИЕ

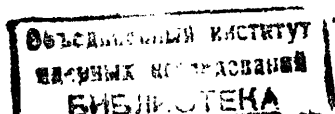
Хорошо известно, что ароматические полиэфиры (полиэтилен-терефталат, поликарбонат) являются одними из лучших полимерных трековых детекторов^{1,2/}. В настоящее время в СССР освоен выпуск ряда других полимеров этого же класса, в частности, полиарилатов^{3/}. Полиарилаты — эфиры ароматических дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов. Это типичные жесткоцепные полимеры, характеризующиеся высокой температурой плавления. В настоящей работе исследовали следующие виды полиарилатов: Д-4 — продукт поликонденсации дифенилолпропана и терефталевой и изофталевой кислот; Ф-2 — продукт поликонденсации фенолфталеина и терефталевой кислоты; ДФ-55 — продукт поликонденсации дифенилолпропана, фенолфталеина и терефталевой кислоты^{3/}. Изучалась возможность выявления треков тяжелых заряженных частиц в полиарилатах (ПАР) с помощью химического травления и влияния различных факторов на этот процесс. Объектами исследования служили пленки толщиной от 15 до 60 мкм, полученные методом полива.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. *Облучение ионами.* Образцы пленок ПАР толщиной от 15 до 60 мкм облучали ускоренными ионами азота, аргона и ксенона на ускорителе У-300 ЛЯР ОИЯИ. Энергия ионов менялась дискретно в диапазоне от 1 до 10 МэВ/нуклон; углы входа ионов в полимер варьировали от 10° до 90° .

2.2. *Облучение ультрафиолетовым светом.* Для облучения ультрафиолетовым (УФ) светом использовали лампы ЛЭ-30 с максимумом излучаемой мощности при 320 нм. Образцы располагали в 5 см от поверхности баллона лампы; при этих условиях плотность потока квантов УФ-излучения, падающих на образец, составляла $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ ч}^{-1}$.

2.3. *Облучение γ -квантами.* Облучение проводили на воздухе от источника ^{137}Cs (установка "Свет") при помощи дозы 0,84 Гр/с (84 рад/с).



2.4. *Условия химического травления.* Травление облученных образцов проводили в водных и водно-спиртовых растворах едкого кали. Растворы травления находились в термостатируемых боксах с притертыми крышками, качество термостатирования $\pm 1^\circ$.

2.5. *Наблюдение и измерение треков.* Наблюдения и измерения параметров протравленных треков в ПАР проводили с помощью оптического микроскопа.

Диаметр сквозных пор в образцах ПАР определяли методом пузырька, используя в качестве смачивающей жидкости изобутанол^{/4/}.

Травимая длина треков ионов ^{40}Ar в ПАР ДФ-55 была определена для ряда значений энергии бомбардирующего иона. Длина пробега R иона ^{40}Ar как функция энергии E была также найдена расчетным путем на основании данных из таблиц^{/5/}. При расчете пользовались правилом Брэгга и исходили из следующего атомного состава полимера: $\text{C}:\text{O}:\text{N} = 51:10:34$. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными (рис. 1) показывает их хорошее согласие.

Экспериментально был определен порог регистрации ионов в ПАР. Для этого проводили травление образцов, облученных ионами ^{14}N различной энергии. Во всех трех видах ПАР регистрация ^{14}N наблюдается при энергиях ≤ 7 МэВ/нуклон, что соответствует $dE/dx \geq 3$ МэВ см²/мг.

Скорость травления вдоль треков $V_{\text{тр}}$ определяли двумя способами. Длину треков L в образцах, облученных ионами под малыми углами к поверхности, измеряли при помощи оптического микроскопа и находили $V_{\text{тр}}$ как прирост величины L за определенное время травления Δt . Для образцов, облученных перпендикулярным к поверхности пучком, находили зависимость: диаметр пор "по пузырьку"^{/4/} — время травления; экстраполируя эту зависимость прямой линией, находили время сквозного травления t_0 и рассчитывали $V_{\text{тр}}$ по формуле

$$V_{\text{тр}} = \frac{\ell}{2t_0}, \quad (1)$$

где ℓ — толщина пленки ПАР.

Толщину образцов определяли с помощью оптиметра ИКВ-3 (точность $\pm 0,5$ мкм). Скорость травления пленки $V_{\text{пл}}$ находили как $\Delta \ell / \Delta t$.

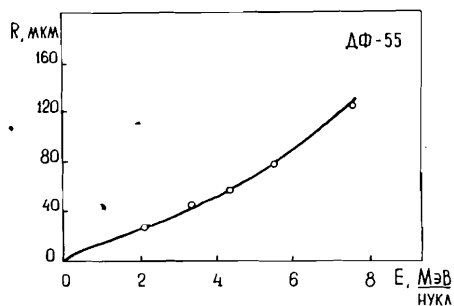


Рис.1. Длина пробега ионов ^{40}Ar в полиарилате ДФ-55 как функция энергии. Сплошная линия соответствует расчетным данным, кружками обозначены экспериментальные результаты.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Щелочной гидролиз полиарилатов, по-видимому, протекает по такому же механизму, как и щелочной гидролиз полиэтилентерефталата. Скорость травления ПАР растет с повышением концентрации едкого кали в растворе (рис. 2). Концентрационная зависимость $V_{\text{пл}}(C_{\text{кон}})$ нелинейна, что обусловлено ростом коэффициента активности ионов гидроксидов в рассматриваемом диапазоне концентраций. Полиарилат Д-4, как следует из экспериментальных данных, обладает наибольшей стойкостью по отношению к растворам щелочей.

Для ускорения процесса химического травления в растворы добавляли этиловый спирт. Травление в водно-спиртовых щелочных растворах дает более гладкую поверхность ПАР по сравнению с травлением в водных растворах КОН (полирующий эффект). С увеличением содержания этанола в растворе растет как $V_{\text{пл}}$ (см. рис. 3), так и $V_{\text{тр}}$, однако избирательность травления $V_{\text{тр}}/V_{\text{пл}}$ уменьшается (см. рис. 4). Обнаружено, что при содержании этанола выше 50% величины $V_{\text{тр}}$ и $V_{\text{пл}}$ становятся соизмеримыми. При этих условиях треки тяжелых ионов в ДФ-55 травлением не выделяются.

Действие этанола, вероятно, связано с тем, что ПАР набухают в спиртах. При этом облегчается доступ гидроксил-ионов к сложноэфирным связям. Другим возможным механизмом повышения скорости травления ПАР в водно-спиртовых растворах щелочи является реакция алкоголиза.

Температурные зависимости скорости травления ПАР представлены на рис. 5. В серии опытов, проведенных при различных температурах в диапазоне от 23° до 70° , установлено, что избирательность

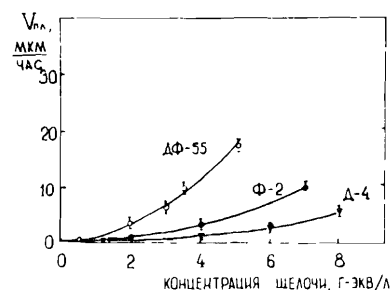


Рис.2. Зависимость скорости травления ПАР-пленок от концентрации едкого кали в водном растворе. Температура травления: ДФ-55 — 60°C , Д-4 — 67°C , Ф-2 — 50°C .

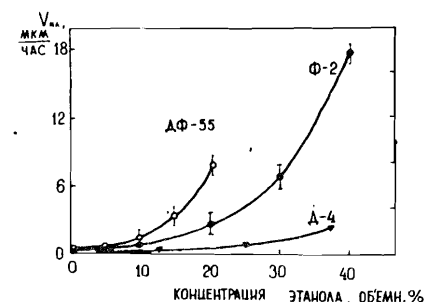


Рис.3. Скорость травления ПАР-пленок как функция концентрации этанола в щелочном растворе. Концентрация едкого кали — 2 г/экв/л (ДФ-55) и 1 г/экв/л (Ф-2 и Ф-4).

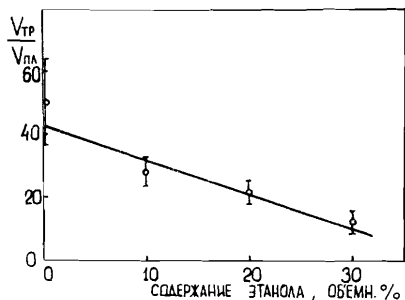


Рис.4. Зависимость избирательности травления $V_{тр} / V_{пл}$ треков ионов ^{40}Ar (220 МэВ) в 60 мкм ДФ-55 от концентраций этанола в 2н растворе КОН. Температура 23°C.

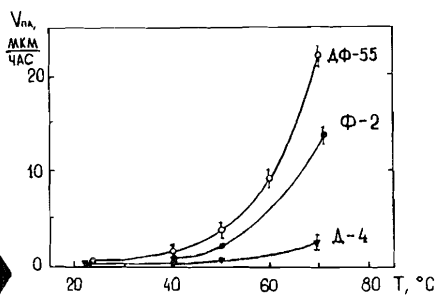


Рис.5. Температурная зависимость скорости травления ПАР. Условия эксперимента для ДФ-55: 2н водно-спиртовой раствор КОН (20% этанола по объему), 23°; для Ф-2: 4н водный раствор КОН, 50°; для Д-4: 4н водный раствор КОН, 60°.

травления треков в ДФ-55 снижается с повышением температуры. Следовательно, эффективная энергия активации травления треков $E_{тр}$ меньше эффективной энергии активации неповрежденного полимера $E_{пл}$. Анализируя литературные данные ^{6,7}, можно прийти к выводу о том, что такая закономерность характерна для типичных деструктурирующих полимеров, в то время как в случае одновременно протекающих в треке процессов деструкции и сшивания наблюдается противоположный эффект: $E_{тр} > E_{пл}$. Последнее имеет место в случае полиэтилентерефталата ^{8,9}.

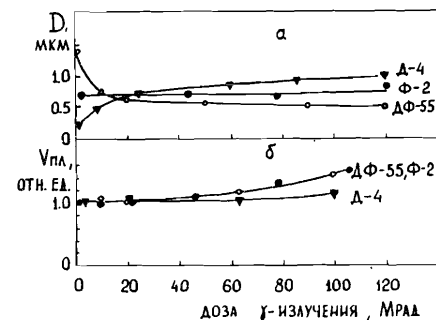
4. ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ

Ранее было установлено, что определенная доза γ -излучения может увеличивать избирательность травления треков в поликарбонате и полиэтилентерефталате ^{10,11}. Поэтому ожидалось, что применение γ -облучения даст возможность направленно изменять параметры пространственных треков (в частности, форму сквозных пор) в ПАР.

С целью установить, какой процесс — деструкция или сшивание преобладает в полиарилатах, проводили измерение удельной вязкости растворов облученных ПАР, а также определяли скорость травления $V_{пл}$ как функцию поглощенной дозы γ -излучения. Методом пузырька находили диаметр сквозных пор в образцах, облученных последовательно тяжелыми ионами и γ -радиацией, а затем протравленных.

Было обнаружено, что при дозе γ -излучения выше 60 Мрад уменьшается вязкость растворов всех исследуемых полиарилатов. Скорость травления пленок $V_{пл}$ незначительно увеличивается с ростом дозы в диапазоне от 0 до 100 Мрад. Эти эффекты связаны, очевидно, с деструкцией полимеров. В то же время оказалось, что влияние предварительного γ -облучения на процесс травления треков различно для

Рис.6. Параметры γ -облученных полиарилатных детекторов: а) диаметр сквозных пор в ПАР-пленках, протравленных в стандартных условиях, как функция дозы γ -облучения, б) скорость травления поверхности ПАР-пленок в зависимости от дозы γ -облучения. Условия травления: для Ф-2 и ДФ-55 указаны в подписи к рис.5, продолжительность травления 1 ч и 5,5 ч соответственно. Для Д-4: то же, что для ДФ-55, время травления 12 ч.

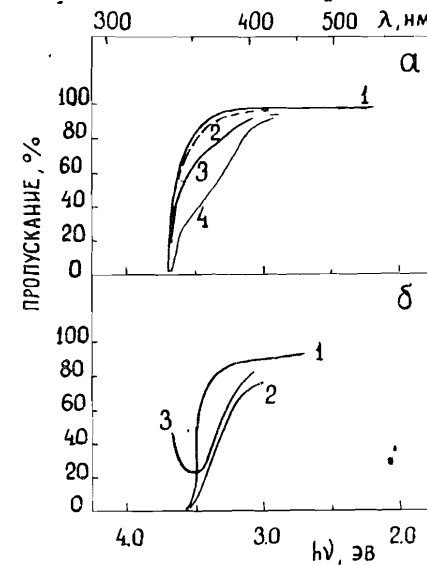


всех трех видов исследуемых ПАР. Так, доза ~ 10 Мрад значительно увеличивает диаметр сквозных пор в Д-4, в то время как на Ф-2 γ -облучение не оказывает влияния при дозах вплоть до ~ 112 Мрад, а в ДФ-55 с увеличением дозы от 0 до 20 Мрад наблюдается уменьшение диаметра сквозных пор (рис.6). Очевидно, что изменение диаметра пор, определяемого с помощью метода пузырька, при неизменной скорости травления полимера $V_{пл}$ возможно лишь за счет изменения величины $V_{тр}$. Следовательно, избирательность травления треков в ДФ-55 под действием γ -излучения падает ("радиационный отжиг"), в Ф-2 практически не изменяется, а в Д-4 — возрастает (сенсбилизация треков).

5. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Известно, что облучение полимерных детекторов на воздухе ультрафиолетовым светом разрушает образовавшиеся в областях радиационного воздействия тяжелые ионы структуры и делает материал в области треков более реакционноспособным ¹¹. В этой связи были сняты спектры пропускания ПАР в УФ-области до и после облучения тяжелыми ионами. Исследуемые пленки ДФ-55, Ф-2 и Д-4 оказались практи-

Рис.7. УФ — спектры пропускания ПАР-пленок: а) Д-4, толщина 20 мкм, спектры измерены относительно воздуха: 1 — необлученный образец, 2 — облученный ионами ^{40}Ar (200 МэВ), плотность треков 10^9 см^{-2} , 3 — облученный ионами аргона и γ -радиацией (70 Мрад), 4 — облученный ионами аргона и УФ-светом ($t_{УФ} = 6 \text{ ч}$); б) ДФ-55, толщина 60 мкм: 1 — необлученный образец относительно воздуха, 2 — облученный ионами ^{14}N с $E = 125 \text{ МэВ}$, плотность треков $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ относительно воздуха, 3 — облученный образец относительно необлученного.



чески непрозрачными для УФ-излучения с длиной волны менее 350 нм (рис.7). Облучение полимеров тяжелыми ионами приводит к появлению дополнительного поглощения с максимумом около 350 нм. Оно может быть обусловлено образованием о-оксикетонов, имеющих большой коэффициент экстинкции^{/12/}, а также других продуктов радиоллиза. Излучение от УФ-ламп, используемых в данной работе ($\lambda > 300$ нм), приводит не только к активации поврежденных участков, но и вызывает частичную деструкцию самих полимеров. Однако специально проведенные эксперименты показали, что разрушение полимеров, регистрируемое по увеличению скорости травления с поверхности, происходит лишь в тонком приповерхностном слое 2-3 мкм, а более глубокие слои не претерпевают изменений. Это согласуется с данными других работ по исследованию воздействия УФ-излучения на ПАР^{/13/}.

Влияние предварительной обработки УФ-излучением на диаметры сквозных треков в ПАР иллюстрируется рис.8 и рис.9. Состояние, близкое к насыщению, наступает после 2-4-часовой экспозиции, что соответствует интегральным потокам $(1-2) \cdot 10^{20}$ квант/см².

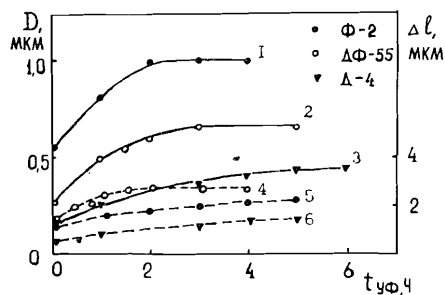


Рис.8. Зависимости диаметра сквозных пор в ПАР-пленках (кривые 1,2,3) и толщины стравливаемого слоя (4,5,6) от времени УФ-экспозиции на воздухе. Условия травления указаны в подписи к рис.6.

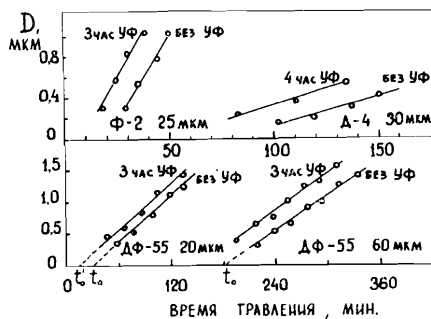


Рис.9. Диаметр сквозных пор в ПАР-пленках, определяемый с помощью метода "пузырька", как функция времени травления. Толщина образцов и время УФ-экспозиции указаны на графиках.

По имеющимся данным нельзя сделать однозначного вывода относительно причины замедления процесса сенсibilизации при $t_{уф} > 2$ ч. Возможно, что при указанных уровнях облученности процесс фотохимического окисления в треках проходит практически

полностью. Не исключено также, что при длительной экспозиции модификация приповерхностного слоя пленки приводит к тому, что он начинает задерживать излучение с $\lambda \approx 350-370$ нм, препятствуя дальнейшей прогрессии треклов (см. кривую 4 на рис.7а). В результате сенсibilизация треклов в ПАР УФ-облучением оказывается не столь эффективной, как в полиэтилентерефталате (ПЭТФ) или поликарбонате (ПК). Наблюдаемое увеличение избирательности травления треклов в ПАР (в 1,5-2 раза) существенно меньше эффекта УФ-сенсibilизации в ПЭТФ и ПК (увеличение $V_{тр}$ в 3-10 раз^{/1,8/}).

6. ОДНОРОДНОСТЬ ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Микрофотографии, иллюстрирующие вид протравленных треклов в ПАР и качество поверхности после травления, представлены на рис.10. Пленки ДФ-55 и Ф-2 имеют после травления достаточно гладкую поверхность, входные отверстия пор имеют форму правильных эллипсов или окружности в зависимости от угла входа ионов в образец. Особенно хорошее качество поверхности получается при использовании щелочных растворов с добавлением этанола. Пленка Д-4 после травления приобретает сильную шероховатость, вследствие чего счет треклов в ней затруднен. По-видимому, данный материал имеет весьма неоднородную структуру, которая "проявляется" при химической обработке.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение процесса травления треклов тяжелых ионов в ПАР показало, что они характеризуются низким порогом регистрации, несмотря на высокую радиационную стойкость данных материалов в полях γ -излучения. По-видимому, этот факт может служить косвенным доказательством "выключения" защитного действия ароматических группировок при облучении частицами с высокой ЛПЭ. Исследованные ПАР имеют близкие по параметрам регистрационные характеристики. Сенсibilизация треклов γ -излучением эффективна лишь для полимера Д-4. Фотоокисление приводит к прогрессии треклов во всех исследованных типах ПАР, однако рост избирательности травления невелик.

Авторы благодарят Г.Н.Флерова и Ю.Ц.Оганесяна за постановку задачи и постоянное внимание к работе, Л.А.Радивилу и С.А.Морозову — за предоставленные образцы полиарилатов.

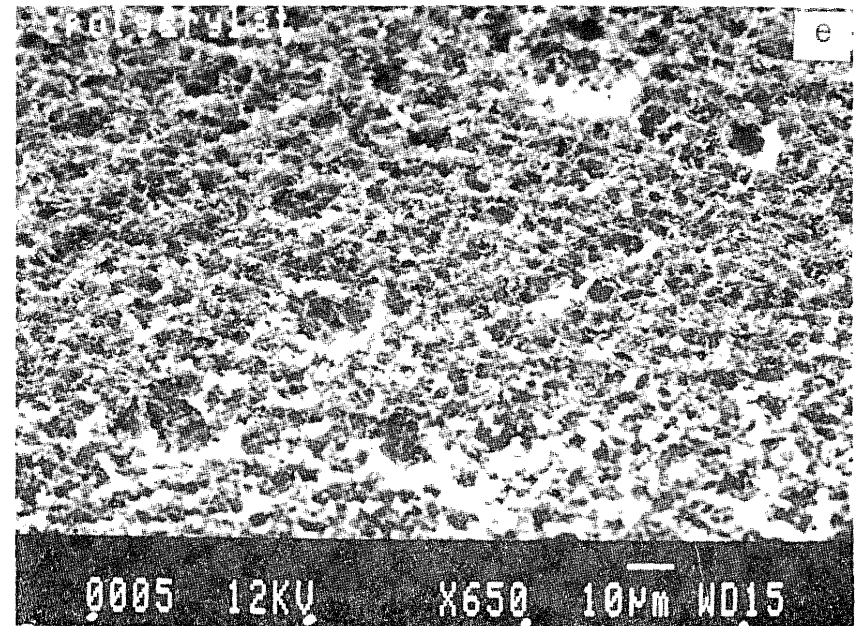
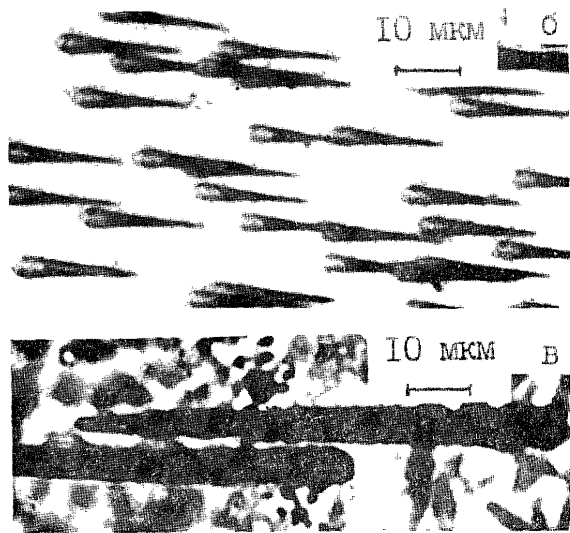
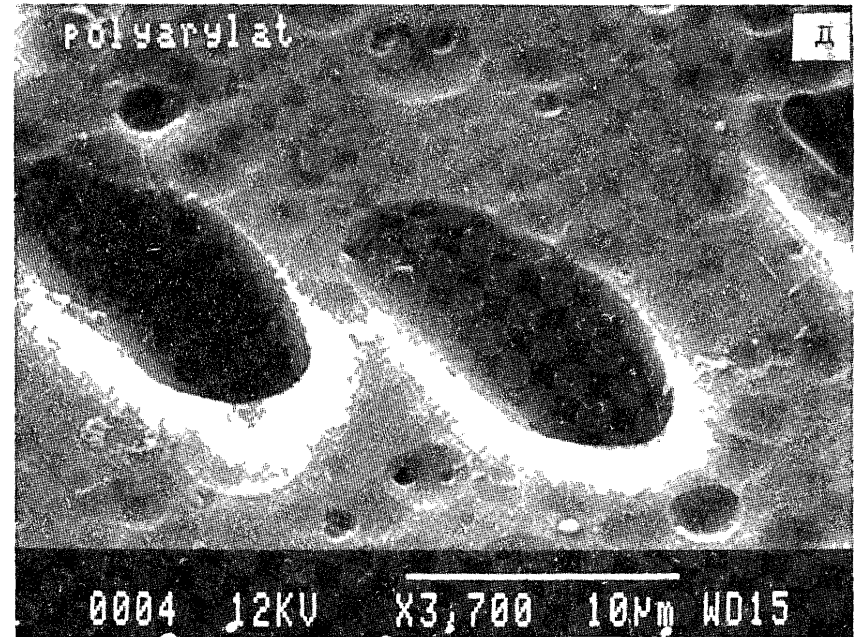
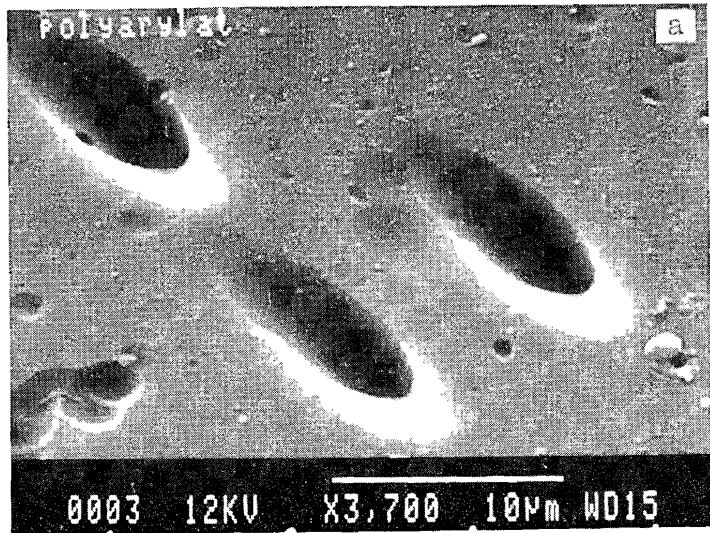


Рис.10. Электронные и оптические микрофотографии протравленных треков в полиарилате ДФ-55: а) электронная микрофотография входного отверстия поры, полученной травлением трека ^{40}Ar в водно-спиртовом 2H растворе щелочи, б) микрофотография треков ионов ^{40}Ar в ДФ-55, энергия ионов ~ 220 МэВ, в) то же, что б), но треки протравлены до конца пробега ионов, г) микрофотография поверхности пленки ДФ-55 с протравленными треками ионов ^{14}N с энергией 4,5 МэВ/нуклон (область вблизи порога регистрации), д) электронная микрофотография поверхности пленки Ф-2 с протравленными треками ионов ^{40}Ar (угол входа ионов в пленку 30° к поверхности); е) электронная микрофотография поверхности пленки Д-4 с протравленными треками осколков деления ядер урана-238.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флейшер Р.Л., Прайс П.Б., Уокер Р.М. Треки заряженных частиц в твердых телах. М.: Энергоиздат, 1981.
2. Флеров Г.Н. Вестник АН СССР, 1984, № 4, с.35.
3. Справочник по пластическим массам. Под.ред.Гарбара М.И., М.: Химия, 1969, т.2.
4. Григоров О.Н., Козьмина Э.П., Маркович А.В. Электрокинетические свойства капиллярных систем. Л.: Химия, 1958.
5. Northcliffe L.C., Shilling R.F. — Nucl.Data Tables, 1970. v.7, p.233.
6. Benton E.V. USNDR-TR-68-14, San Francisco Univ., 1968.
7. Schlenk B. et al. — Radiat.Eff., 1975, v.24, p.247.
8. Tretyakova S.P. et al. — In: Proc. 10th Int. Conf. on Solid State Nucl. Track Detectors. Pergamon Press, Oxford, 1980, p.283.
9. Апель П.Ю. и др. Препринт 12-84-773, Дубна, 1984.
10. Nicolae M. — Revue Roum.Phys., 1973, v.18, p.1131.
11. Третьякова С.П., Мамонова Т.И. — Атомная энергия, 1979, 47, с.261.
12. Коршак В.В., Саид-Галиев Э.Е. — Высокомолекулярные соединения, 1974, А16, с.2002.
13. Саид-Галиев Э.Е. и др. — Высокомолекулярные соединения, 1973, А13, с.906.

Рукопись поступила в издательский отдел
9 декабря 1986 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги,
если они не были заказаны ранее.

D2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
D11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.
D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
D1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
D17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р. 75 к.
D10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983	3 р. 50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/	13 р. 50 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
D11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р.
D13-85-793	Труды XП Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна 1985.	4 р. 80 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Апель П.Ю., Титова Ш.А., Третьякова С.П.
Изучение процесса травления треков заряженных частиц в полиарилате

18-86-788

Исследован процесс травления треков тяжелых ионов в трех типах полиарилатов. Химическую обработку облученных полиарилатов проводили водными и водно-спиртовыми растворами щелочи. Изучены зависимости параметров процесса травления от температуры и состава раствора. Исследована возможность сенсibilизации треков при помощи гамма- и ультрафиолетового излучения. Порог регистрации тяжелых заряженных частиц в полиарилатах равен ~ 3 МэВ см²/мг.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Apel P.Yu., Titova Sh.A., Tretyakova S.P.
Investigation of Charged Particle Etching Process
in Polyarylates

18-86-788

The etching of heavy ion tracks in three types of polyarylates was investigated. The chemical treatment of the irradiated polyarylates was performed in aqueous and alcohol-aqueous solutions of alkali. The parameters of the etching process was studied as functions of temperature and composition of the etchant. The possibility of sensibilization of the tracks by means of gamma-irradiation and ultraviolet exposure was examined. The threshold for the registration of heavy charged particles in polyarylates has been found to equal ca. 3 MeV cm²/mg.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986