

С 344.1у

А - 763

Апель, П. Ю.
Б1-18-13023.

1107/80



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Б1-18-13023

ДЕПОНИРОВАННАЯ ПУБЛИКАЦИЯ

Дубна 1980

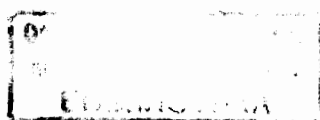
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

П.Ю. Апель

Б1-18-13023

ПРОЦЕСС ТРАВЛЕНИЯ УЛЬТРАМАЛЫХ ПОР В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕ-
ФТАЛАТНЫХ ПЛЕНКАХ, ОБЛУЧЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ.

25 декабря 79.



г. Дубна, 1977.

А Н Н О Т А Ц И Я

Развита кондуктометрическая методика исследования процесса образования микропор в полиэтилентерефталатной пленке, облученной ускоренными тяжелыми ионами, основанная на измерении электрической проводимости пленки при травлении. Выведены формулы, приближенно описывающие зависимость электропроводности полимерной пленки от времени ее химической обработки для случаев, когда в пленке имеется один сквозной трек или произвольное их число. Показано, что при известной скорости травления материала пленки V_B можно по результатам кондуктометрических измерений оценить число сквозных отверстий, разброс во времени их образования и продольную скорость травления следов заряженных частиц V_T .

Исследовано влияние различных факторов на скорость травления треков и избирательность травления $V = V_T / V_B$. Изучена прогрессия латентного трека при хранении облученных лавсановых пленок на воздухе и при облучении УФ-светом. Рассмотрено влияние условий травления - концентрации едкой щелочи и температуры - на геометрическую форму пор. Показано, что путем увеличения избирательности травления можно получить микропоры с диаметрами, равными размеру радиационного повреждения, который в случае использования ускоренных ионов ^{136}Xe различных энергий составляет 50-70⁰Å.

В В Е Д Е Н И Е

Методика изготовления микрофильтров путем облучения тонкого диэлектрика тяжелыми заряженными частицами и последующего травления была предложена в 1962 году [1]. Данный принцип реализован на практике в США, где на основе поликарбонатной пленки "Lexan" производят фильтрующий материал "Nucleopore".

В Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ разработана методика получения микрофильтров из лавсановой (полиэтилентерефталатной - ПЭТФ) пленки [2,3]. Процесс изготовления фильтров включает в себя следующие стадии обработки пленочного материала:

- а) облучение пленки тяжелыми ионами выведенного пучка циклотрона У-300;
- б) облучение ультрафиолетовым светом на воздухе;
- в) травление в растворе едкой щелочи;
- г) промывка и сушка.

Получаемые микрофильтры ("ядерные фильтры") имеют средний диаметр пор от 0,03 мкм до 2-3 мкм и характеризуются очень узким распределением пор по размерам. Это свойство отличает "ядерные фильтры" от всех фильтров других типов и делает их незаменимыми во многих областях науки и техники. Решение задачи получения микрофильтров с еще более малыми порами ($50\text{Å} - 300\text{Å}$), которые могут найти применение, например, в вирусологии, в технике газоразделения, требует преодоления ряда дополнительных трудностей.

В общем случае пора ядерных фильтров имеет форму двух усеченных конусов, совмещенных сечениями ("песочные часы"). Соотношение диаметров входного отверстия и самого узкого участка поры определяется четырьмя параметрами: толщиной пленки l_0 , скоростью травления неповрежденного полимера V_B , скоростью травления вдоль трека бомбардирующей частицы V_T и

временем травления t . В то время как V_B для данного материала зависит лишь от температуры и состава травителя, V_T определяется многими другими факторами, помимо уже названных - видом бомбардирующей частицы и ее энергией, условиями хранения облученной пленки, воздействием света, тепла и др. Это связано с тем, что V_T определяет скорость травления радиационно-деградированного материала в треке, который по сравнению с неповрежденным полимером обладает избыточной химической энергией и повышенной чувствительностью к внешним воздействиям. Изменение V_T особенно сказывается на первой стадии травления, когда формируются поры наименьших диаметров. В связи с этим встает вопрос о детальном исследовании закономерностей травления радиационно-поврежденной области трека. Нас будет интересовать область больших значений V_T , для изучения которой удобен кондуктометрический метод, предложенный в работе [4] и примененный впоследствии для наблюдения формирования микропор в слюде, облученной осколками деления [5]. Метод основан на регистрации образующихся при травлении сквозных пор в детекторе по уменьшению его электрического сопротивления.

Цель настоящей работы состояла в применении данного метода для изучения начальной стадии образования микропор в ПЭФ - пленке, облученной тяжелыми ионами.

I. Методика эксперимента.

I.I. Конструкция кондуктометрической ячейки.

Для опытов использовалась кондуктометрическая ячейка, конструкция которой изображена на рис. I. Исследуемый образец полимерной пленки I, облученный тяжелыми ионами, является изолирующей перегородкой между левой и правой частями камеры травления, в которых находятся платиновые или никелевые электроды 4 и 9.

Ячейка помещается в термостат. При достижении раствором необходимой температуры поднимаются поршни I1 и I2, предохраняющие образец от воздействия паров травителя. Раствор переводится в камеру травления при помощи поршней 5 и 8. Температура непосредственно в камере травления контролируется терморезистором 7. Объем камеры травления достаточен для того, чтобы расхождение щелочи на химическую реакцию с полимером практически не изменило исходную концентрацию. Все детали ячейки выполнены из фторопласта Ф-4. Травимая площадь образца составляла 1,76 см² или 0,10 см².

1.2. Исследуемые материалы и облучение.

В экспериментах использовалась ЛЭТФ - пленка отечественного производства (лавсан) с номинальной толщиной 8, 10, 12 мкм и плотностью 1,40 г/см³ и производства ФРГ (хостафан, фирма "Kalle") толщиной 3,7 мкм и плотностью 1,36 г/см³. Пленки облучались ионами ¹⁶O, ²²Ne, ⁴⁰Ar, ¹³²Xe, ¹³⁶Xe на циклотроне ЛЯР ОИЯИ. Плотность треков в образцах составляла 10⁶ - 10⁸ г/см⁻². Для изучения зависимости V_T от энергии бомбардирующей частицы использовались стопки пленки хостафан. Облучение производилось перпендикулярным к поверхности пленки пучком.

Экспонирование УФ-светом производилось при помощи батареи ламп ЛЭ-30, имеющих максимум интенсивности излучения в области 320нм.

1.3. Измерительная схема.

Электрическая схема установки для измерения сопротивления ячейки в процессе травления представлена на рис. 2а. Измерительная цепь питается источником синусоидального напряжения. Электрическая эквивалентная схема участка электрической цепи электрод - раствор - образец - раствор - электрод изображена на рис. 2б.

Емкость C подводщего кабеля и электродов достаточно мала ($\ll I\pi\Phi$) и при использовании низкочастотного сигнала может быть исключена из рассмотрения. Емкость C_M пленки - мембраны толщиной 3 - 10 мкм составляет сотни пикофарад. Сопротивление раствора $R_p' + R_p''$ имеет величину 3 - 20 Ом, в зависимости от концентрации, состава травителя и температуры. Измерения проводились на частоте 1000 гц, при которой исключается поляризация электродов. При нахождении активного сопротивления мембраны R_M в интервале $10^7 - 10^2$ Ом учитывали вклад величин C_M и $R_p' + R_p''$ в полное сопротивление ячейки.

На ячейку подавалось напряжение 0,5 - 2В. Протекание тока через сквозную пору в принципе может привести к разогреву находящегося в ней раствора. Теоретический расчет величины этого эффекта приведен в работе [6]. Исследуя травление идентичных образцов при напряжениях на ячейке, равных 1В, 2В, 3В, мы убедились, что изменение проводимости мембраны происходит одинаковым образом, и, следовательно, при данных условиях локальный разогрев травителя в порах практически отсутствует.

II. Зависимость электрической проводимости облученной мембраны от времени травления.

Теория и эксперимент.

2.1. Травление одного трека.

Для нахождения проводимости поры как функции времени воспользуемся общепринятыми представлениями о геометрии трека

тяжелой частицы в однородном и изотропном материале для случая, когда V_T не меняется по длине трека. Входной диаметр перпендикулярной к поверхности поры при условии $V_T \gg V_B$ к моменту времени t определяется по формуле

$$D_o = 2 V_B \cdot t \quad (1)$$

а диаметр в наиболее узкой части

$$D_i = 2 V_B (t - t_o) \quad (2)$$

где t_o - время сквозного протравливания трека.

Электрическое сопротивление раствора, заполняющего объем трека, определяется следующим выражением:

$$R = \int_0^{l - 2V_B \cdot t} \frac{1}{K} \cdot \frac{dx}{S(x)} \quad (3)$$

Здесь K - удельная электропроводность раствора,

$S(x)$ - площадь поперечного сечения трека на расстоянии от поверхности пленки.

Мы будем рассматривать начальную стадию травления пор, когда их диаметр много меньше длины. Поэтому при расчете сопротивления поры пренебрегаем граничными явлениями на концах поры, а также не будем учитывать, в дальнейшем, изменения толщины мембраны в результате травливания пластика с поверхности. Вычисляя интеграл (3) с учетом (1) и (2), получаем выражение для проводимости трека в момент t :

$$g(t) = \begin{cases} \pi K V_B^2 t (t - t_o) / l_o & , t \geq t_o \\ 0 & , t < t_o \end{cases} \quad (4)$$

или, что то же самое

$$g(t) = \pi K V_B^2 t(t-t_0) \theta(t-t_0) / l_0 \quad (5)$$

где

$$\theta(t-t_0) = \begin{cases} 1, & t \geq t_0 \\ 0, & t < t_0 \end{cases} \quad (6)$$

Справедливость формулы (5) проверялась непосредственными измерениями. В 6-микронной лавсановой пленке, облученной коллимированными осколками спонтанного деления ядер ^{244}Cm , для травления был выделен участок с одним перпендикулярным к поверхности следом тяжелой частицы по методике, описанной в работе [7]. После 1-часовой экспозиции УФ-светом детектор помещался в кондуктометрическую ячейку, сопротивление которой измерялось прибором В7-15, работающим в режиме омметра.

Большая величина сопротивления одной поры ($10^7 - 10^9$ Ом) позволила использовать в данном опыте измерительную цепь постоянного тока.

На рис.3 представлены кривые зависимости рассчитанного и измеренного в процессе травления электросопротивления раствора в треке от времени травления. На оси абсцисс отложена величина $t - t_0$, то есть время, прошедшее с начала падения сопротивления. Время сквозного протравливания t_0 составило 64 минуты. Удовлетворительное совпадение экспериментальной и расчетной кривых подтверждает предположения, на которых основывался вывод формулы (5): диаметр трека растет во времени линейно, начиная примерно от 20-30А в его наиболее узкой части, и скорость травления стенок канала трека равна скорости травления пленки с поверхности. Более низкое по сравнению с расчетным значение сопротивления в начальный момент образования сквозного канала, по-видимому, свя-

зано с более быстрым растворением сердцевины трека, состоящей из радиационно-поврежденного материала. Расхождение экспериментальных и расчетных значений R в интервале времени от 4 минут до 60 минут может быть вызвано следующими систематическими погрешностями: в измерении сопротивления - 4%, скорости травления пластика - 5%, толщины образца - 2,5%.

2.2. Травление набора треков.

На рис. 4 изображен типичный вид зависимости проводимости мембраны, облученной пучком тяжелых ионов, от времени травления. Экспериментальная кривая ни при каком выборе t_0 не описывается функцией вида $N \pi \kappa V_B^2 t(t-t_0)/l_0$, где N - число треков в образце. Характерным является то, что измеренная на опыте проводимость отличается от функции, пропорциональной $t(t-t_0)$, более медленным ростом на начальном участке, в то время как для одного трека мы наблюдали противоположное явление. Логично предположить, что не все поры в образце протравливаются одновременно.

Рассмотрим случай, когда в мембране имеется N треков тяжелых заряженных частиц. Проводимость мембраны G при травлении складывается из проводимостей n сквозных пор, образовавшихся к данному моменту времени t :

$$G(t) = \sum_{i=1}^{i=n} g_i(t) \quad (7)$$

где $g_i(t)$ - проводимость i -той поры.

Подставляя в (7) выражение (5) для $g_i(t)$, получаем:

$$G(t) = \sum_{i=1}^{i=n} \pi \kappa V_B^2 t(t-t_i) \theta(t-t_i) / l_0 \quad (8)$$

где t_i - время сквозного протравливания i -той поры.

Дифференцируя дважды по времени и учитывая, что при $t_n < t < t_{n+1}$ имеет место соотношение $\sum_{i=1}^{i=n} \theta(t-t_i) = n$, приходим к формуле, позволяющей находить число пор в любой момент травления:

$$n = \left(\frac{e_0}{2\pi K V_B^2} \right) \frac{d^2 G(t)}{dt^2} \quad (9)$$

На рис.4 представлен результаты обработки кривой $G(t)$ с помощью формулы (9).

Наблюдаемый разброс во времени сквозного протравливания треков заряженных частиц в полимерной мембране может быть обусловлен целым рядом причин: неоднородностью свойств материала, дисперсией толщины пластика, немногочисленностью пучка частиц.

Сравнение образцов, облученных ионами ^{16}O , ^{40}Ar и ^{132}Xe различных энергий, проведенное в работе [8], показало, что в случае использования ионов ксенона время сквозного протравливания и его дисперсия значительно меньше, чем в случае использования более легких ионов. Очевидно, что неодновременность открывания сквозных пор приводит к различию их минимальных диаметров, определяемых самыми узкими участками каналов. Если время сквозного протравливания велико, то получаемые микропоры характеризуются большой конусностью и большой дисперсией минимальных диаметров. Поэтому для формирования малых пор в облученном пластике следует рекомендовать использование наиболее тяжелых частиц, обладающих высокой ионизирующей способностью.

III. Параметры, определяемые с помощью кондуктометрического метода.

3.1. Скорость травления трека V_T .

Метод позволяет изучать кинетику образования сквозных пор в облученной мембране, характеризуемую функцией $n(t)$.

Зная последнюю, можно определить среднюю скорость травления треков частиц данного вида как отношение половины толщины пленочного детектора к времени сквозного протравливания половины общего числа треков t_c :

$$V_T = l_0 / 2 t_c \quad (10)$$

V_T представляет собой величину, усредненную по числу треков и по толщине пленки; V_T тем ближе к истинной скорости травления для данной частицы с определенной энергией, чем тоньше используемый пластиковый образец, т.е. меньше изменение потерь энергии частицы вдоль зафиксированного в пленке участка трека. Зная скорость травления трека и скорость травления неповрежденного полимера, находим величину $V = V_T / V_B$ - параметр, определяющий геометрию поры.

Для оценки точности измерения V_T проведена серия из 10 опытов для одинаковых образцов при одинаковых условиях. Средне-квадратичная ошибка одного измерения составила 6 %.

3.2. Число треков N .

Если проследить за ходом функции $n(t)$ до момента, превышающего время сквозного протравливания последнего трека, то можно оценить общее количество пор в образце. Это особенно важно в случаях, когда невозможен непосредственный подсчет треков. Методу можно рекомендовать для оценки величины N , но не для точного ее определения. Это обусловлено, например, тем, что в реальном случае скорость травления вдоль трека может меняться по его длине, что приведет к некорректности формулы (5).

Помимо этого, если одновременность образования сквозных пор

очень велика, то последние поры вносят весьма малый вклад в проводимость по сравнению с первыми. Для того, чтобы затем в результате дифференцирования $G(t)$ найти общее число пор, необходима практически недостижимая точность измерения электрической проводимости.

3.3. Скорость травления полимера V_B .

Если нам известно число частиц, прошедших через исследуемый образец, то, проведя кондуктометрические измерения на той стадии травления, когда все поры стали сквозными, можно решить обратную задачу - определить скорость травления пластика, используя в общем случае формулу

$$V_B = \left(l_0 \frac{d^2 G(t)}{dt^2} / 2. \pi K N \right)^{1/2} \quad (II)$$

Этот способ определения скорости травления пластика может быть полезен в тех случаях, когда избирательность травления V_T / V_B высока, а величина V_B очень мала и не может быть определена другими методами. Ниже будет приведено описание экспериментов, в которых кондуктометрическими измерениями определена величина V_B , составляющая $\sim 10 \text{ \AA} / \text{час}$.

IV. Влияние различных факторов на скорость травления трека.

Традиционным травителем для проявления треков тяжелых заряженных частиц в полиэфирных полимерах является водный раствор едкой щелочи. Мы рассмотрим закономерности травления следов тяжелых ионов в ПЭТФ-пленках в растворах едкого натра с целью определения условий, оптимальных для формирования однородных малых пор.

4.1. Хранение на воздухе и облучение УФ-светом.

Эффект прогрессии латентного трека в полимере при воздействии атмосферы, содержащей кислород, и УФ-облучении хорошо известен [4,9]. На рис. 5 и 6 показано, как изменяются t_c и V_T с увеличением экспозиции УФ-светом. В течение первых нескольких суток хранения на воздухе происходит быстрое усиление травимости следа, вызванное окислительной деструкцией поврежденных ионизацией областей, и лишь незначительные изменения происходят в течение последующего времени, когда наступает состояние, близкое к химическому равновесию между окружающей средой и веществом в треках тяжелых частиц. При воздействии УФ-излучения в атмосфере воздуха деструкция материала следа происходит значительно быстрее. Отметим, что в ПЭТФ-пленке, облученной тяжелыми ионами и УФ-светом, при последующем хранении также наблюдается пост-эффект. Рис. 7 показывает изменения, происходящие при хранении пленки после 170-минутной УФ-экспозиции. (От момента облучения тяжелыми ионами до обработки УФ-светом образцы в течение трех месяцев хранились на воздухе в темноте). По-видимому, кванты электромагнитного излучения с энергией 3,5 - 4 эВ порождают в областях треков нестабильные частицы (радикалы или другие ненасыщенные структуры), которые при последующем воздействии окружающей атмосферы в течение нескольких десятков часов переходят в легко растворимые в щелочи вещества. Эффект увеличения скорости травления не очень велик, но при разработке режима получения малых пор должен быть учтен.

4.2. Температура процесса травления.

Исследование зависимостей V_T от температуры травления (рис.8) показало, что скорость травления поврежденных ионизацией

областей лавсана возрастает с увеличением температуры быстрее, чем скорость травления неповрежденного материала. В интервале температур от 20°C до 50°C для скоростей травления справедливы уравнения Аррениуса:

$$V_B = V_{B0} \exp(-0.72 \text{ eV}/kT) \quad (12)$$

$$V_T^{Xe} = V_{T0}^{Xe} \exp(-1.10 \text{ eV}/kT) \quad (13)$$

$$V_T^{Ar} = V_{T0}^{Ar} \exp(-0.85 \text{ eV}/kT) \quad (14)$$

V_{B0} , V_{T0}^{Xe} , V_{T0}^{Ar} - предэкспоненциальные множители для скорости травления пластика, скорости травления треков ксенона и аргона, соответственно;

eV - электрон вольт;

k - постоянная Больцмана;

T - температура.

Различие энергии активации при травлении треков, образованных различными частицами, показывает, что эта величина может служить мерой плотности ионизации, т.е. поглощенной дозы в треке.

Эти результаты коррелируют с выводами работы [10], где найдено увеличение энергии активации травления ПЭТФ-материала, облученного электронами и осколками деления. В этой же работе показано, что изменение энергии активации количественно связано с поглощенной дозой ионизирующего излучения.

Предположив, что соотношения (12), (13), (14) справедливы в области $T > 50^\circ\text{C}$, можно найти численные значения параметра V при высоких температурах, при которых очень большая скорость процесса травления не позволяет провести непосредственные изме-

рения. В случае травления треков ионов ^{132}Xe имеем:

$$V = \left(V_{\text{то}}^{\text{Xe}} / V_{\text{во}} \right) \exp(-0.38 \text{ eV} / kT) \quad (15)$$

Выражение (15) показывает, что для достижения высокой избирательности травления деструктированного материала в треке тяжелой частицы необходимо вести процесс при высокой температуре. В частности, при 100°C параметр V достигает значения $\sim 10^4$.

4.3. Концентрация едкой щелочи.

Влияние концентрации щелочи на избирательность травления показывает рис.9. При содержании в растворе более $6\text{г} - \text{экв./л}$ NaOH соотношение скоростей травления трека и пластика резко падает. Сравнивая результаты, полученные при 40°C и 54°C , можно предположить, что тенденция уменьшения V с увеличением концентрации щелочи должна иметь место и при более высоких температурах. Наиболее вероятной причиной данной закономерности мы склонны считать плохую растворимость продукта гидролиза лавсана - соли терефталевой кислоты - в концентрированном растворе щелочи и связанное с этим замедление диффузионных процессов в узком канале трека. Какова бы ни была природа этого явления, очевидно, что при высоких концентрациях щелочи значительно увеличивается конусность пор.

4.4. Энергия бомбардирующей частицы.

Как уже упоминалось, для формирования однородной микропористой структуры в ПЭФ-пленке предпочтительно использовать наиболее тяжелые частицы (в нашем случае - $^{136}_{54}\text{Xe}$). Однако, ускоренные ионы ксенона, получаемые на циклотроне У-300 ЛЯР ОИЯИ,

имеют короткий пробег в пластике и потери энергии, сильно уменьшающиеся к концу пробега. С целью определения оптимальной энергии ионов ксенона проведено облучение стопки тонких образцов хостафана. Стопка содержала 7 слоев, каждый из которых имел толщину 3,7 мкм. Энергия бомбардирующих частиц составила 1,13 МэВ/нуклон. Все образцы были облучены одинаковой дозой УФ-света и выдержаны перед измерениями трое суток. В слое № 6 при травлении образуется на два порядка меньшее количество сквозных пор, чем в предыдущих слоях. Таким образом, средняя травимая длина трека для ионов ^{136}Xe (1,13 МэВ/н) заключена в пределах от 18,5 мкм до 22,3 мкм. Измерения, проведенные со слоями № 1-5, показали, как изменяется скорость травления по длине трека. Результаты иллюстрируются таблицей I.

Таблица I.

Скорость травления треков как функция энергии ионов ^{136}Xe .
(Условия травления - $6N \text{ NaOH}$, $39,5^\circ\text{C}$).

Номер слоя	Участок пробега, мкм	Энергия на входе в слой, МэВ/н	V_T , мкм/мин
1	0-3,7	1,13	1,78
2	3,7 - 7,4	0,82	2,02
3	7,4 - 11,1	0,51	1,93
4	11,1 - 14,8	0,29	1,75
5	14,8 - 18,5	0,14	0,64

На протяжении первых 15 мкм пробега ионов ^{136}Xe скорость травления при данных условиях (температуре и концентрации щелочи) меняется меньше, чем на 15%. Это обстоятельство, во-первых, позволяет рекомендовать ускоренные ионы ^{136}Xe с энергией $\sim 1,1$ МэВ/н для производства микрофильтров из выпускаемых промышленностью

ПЭТФ-пленок любой толщины от 6 мкм до 12 мкм. Во-вторых, постоянство V_T по длине трека позволяет применить к процессу травления математическое описание, изложенное в пунктах 2.1 и 2.2 и использовать кондуктометрическую методику для нахождения числа сквозных пор.

У. Формирование пор с диаметрами $\sim 50\text{Å}$ и измерение размеров радиационных повреждений, производимых тяжелыми ионами.

Измерение проводимости мембраны при большом значении параметра V и одновременном открывании всего числа пор позволяет определять диаметр деструктурированной области, локализованной вокруг траектории иона [5, II] .

Бин и Де Сорбо [II] провели измерение диаметра повреждения, произведенного осколком деления в 10 мкм - детекторе из поликарбоната при соотношении величин V_T и V_B , „близком к 10^4 .

Мы опишем эксперименты, проведенные с более тонким детектором ($\ell = 3,7$ мкм) при значениях V , достигающих 10^7 . При данных условиях травящий раствор проникает в трек по всей его длине в то время, когда входное отверстие еще не успевает растравиться до радиуса, превышающего длину пробега вторичных электронов.

На основании экспериментально измеренной функции $G(t)$ рассчитывалась зависимость диаметра D протравленного трека от времени травления по формуле

$$D(t) = \left[4\ell G(t) / \pi N K \right]^{1/2} \quad (16)$$

и локальная скорость травления V_e в радиальном направлении как функция расстояния от оси трека по формуле

$$V_e(r) = \frac{1}{2} \cdot \frac{dD}{dt}(r) \quad (17)$$

Эта информация интересна в связи с продолжающейся дискуссией о критериях травимости треков заряженных частиц; она позволяет косвенно оценить распределение поглощенной дозы, создаваемой вторичными электронами в окрестности траектории частицы.

Измерения проводились для набора образцов, которые идентичны использованным в опытах, описанных в пункте 4.4. На рис.10 представлены (а) зависимость электрической проводимости одного из образцов от времени травления, (б) средний диаметр треков, рассчитанный по формуле (16), (в) локальная скорость травления как функция радиуса поры. Условия травления будут описаны в последующих работах. После быстрого растворения центральной зоны трека скорость травления постепенно уменьшается, и, начиная с некоторого диаметра, травление происходит с постоянной скоростью $V_B = 10 \text{ \AA}/\text{час}$.

Определим характеристический радиус трека как расстояние, на котором локальная скорость травления спадает до значения равного $2 V_B$. Из работ [10,12] известно, что двукратное увеличение скорости травления соответствует примерно 200 Мрад поглощенной дозы электронов или γ -квантов. Как следует из наших экспериментов, характеристические радиусы треков в слоях 1, 2, 3, 4 составляют соответственно 25, 34, 32 и 22 \AA . В данной работе мы не будем подробно останавливаться на обсуждении полученных размеров треков и сравнении их с результатами теоретических расчетов распределения поглощенной энергии в треках тяжелых частиц в полимерах. Для этого потребуются дополнительные экстенсивные исследования. Однако, с уверенностью можно сказать, что существует возможность путем облучения ПЭТФ-пленок тяжелыми ионами и последующего травления получать микропоры с диаметрами около 50 \AA . Получение пор диаметром 50-70 \AA соответствует удалению из окрестности траектории частицы всего нескольких

монослоев полимера, имеющих толщину порядка $10\overset{\circ}{\text{А}}$. Таким образом, мы подходим к минимально возможным размерам микропор, которые могут быть сформированы методом травления.

Априори можно утверждать, что средний диаметр, вычисляемый из кондуктометрических данных, превышает средний размер частиц, которые могут пройти сквозь микрофильтр, т.к. в результате флуктуаций потерь энергии, статистического характера химического взаимодействия, присутствия различного рода микродефектов и других причин протравленный трек не может иметь одинаковое сечение по всей своей длине.

Окончательные заключения о параметрах фильтров с ультрамалыми порами можно будет сделать лишь после исследования их другими методами и применения в конкретных задачах.

З а к л ю ч е н и е

Основные выводы из проведенных экспериментов сделаны по ходу изложения. Автор считает своим приятным долгом поблагодарить Г.Н.Флерова и Ю.С.Замятнина, проявлявших постоянное внимание к работе, и С.П.Третьякову, под непосредственным руководством которой выполнена часть исследований.

Флеров

ЛИТЕРАТУРА :

- I. P.V.Price, R.M.Walker. Phys.Rev.Lett. 8, 217(1962)
P.V.Price, R.M.Walker. J.Appl.Phys. 33, 3407(1962)
2. Т.С.Зварова, Б.А.Гвоздев, И.Звара. К вопросу об изготовлении ядерных фильтров. ОИЯИ, БЗ-14-8291 (1974).
3. Г.Н.Акапьев, В.С.Барашенков, Л.И.Самойлова, С.П.Третьякова, В.А.Шеголев. К методике изготовления ядерных фильтров. ОИЯИ, Б1-14-8214 (1974).
4. W.T.Crawford, W.DeSorbo, J.S.Humphrey. Nature 220, 1313(1968)
5. C.P.Bean, M.V.Doyle, G.Entine. J.Appl.Phys. 41, 1454(1970)
6. C.P.Bean, R.W.DeBlois. Rev.Sci.Instr. 41, 909(1970)
7. О.Отгонсурен, В.П.Перелыгин, С.Г.Стеценко. Регистрация редких событий деления ядер в тонких слоях пластика методом совпадений. ОИЯИ, Р7-9551, Дубна (1976).
8. П.Ю.Апель, С.П.Третьякова. Изучение процесса травления следов тяжелых заряженных частиц кондуктометрическим методом. ОИЯИ, 13-11611, Дубна, (1978).
9. R.P.Henke, E.V.Benton, H.H.Neckman. Rad.Eff. 3, 43(1970)
10. B.Schlenk, G.Somogyi, A.Valek. Rad.Eff. 24, 247(1975)
11. R.L.Fleischer, P.V.Price, R.M.Walker. Nuclear Tracks in Solids. Principles & Applications. Berkeley, 1975
12. С.П.Третьякова, Т.И.Мамонова. Влияние γ -лучей на детектирующие свойства лавсана. ОИЯИ, 14-11439, Дубна (1978).

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Конструкция кондуктометрической ячейки.

I - образец;

2,3 - левая и правая половины камеры травления;

4,9 - электроды;

5,8 - поршни для введения раствора в камеру травления;

6 - раствор травителя;

7 - терморезистор;

10 - термометр;

11,12 - предохранительные поршни.

Рис. 2. а) Схема измерения сопротивления кондуктометрической ячейки при травлении;

б) электрическая эквивалентная схема ячейки с мембраной.

Рис. 3. Изменение электрического сопротивления детектора с одним треком осколка деления ядра ^{244}Cm при травлении.

Рис. 4. Электрическая проводимость лавсановой пленки, облученной ионами ^{136}Xe ($N \sim 2 \cdot 10^8$ треков), как функция времени травления (левая ордината). Изменение числа сквозных пор, рассчитанное по формуле (9) (правая ордината).

Рис. 5. Влияние времени хранения на воздухе на скорость травления треков ^{132}Xe (1 МэВ/н) и ^{40}Ar (5,5 МэВ/н) в лавсановой пленке.

Рис. 6. Зависимость скорости травления треков ^{22}Ne , ^{40}Ar и ^{132}Xe в лавсановой пленке от экспозиции УФ-светом.

Рис. 7. Влияние времени хранения после облучения УФ-светом на скорость травления треков ксенона в лавсановой пленке. Время облучения УФ-светом 170 мин.

Рис. 8. Температурные зависимости скорости травления пластика, скорости травления треков аргона и скорости травления треков ксенона в лавсане.

Рис. 9. Зависимость избирательности травления от концентрации едкого натра для образцов лавсана, облученных ионами ксенона.

Рис. 10. Кондуктометрические измерения при $V_T/V_B \sim 10^7$. Хостафан, облученный ионами ксенона с энергией 0,51 МэВ/н. Число треков в образце $1,8 \cdot 10^7$.

а) Зависимость электрической проводимости от времени травления; б) зависимость среднего диаметра пор от времени травления; в) локальная скорость травления как функция радиуса поры.

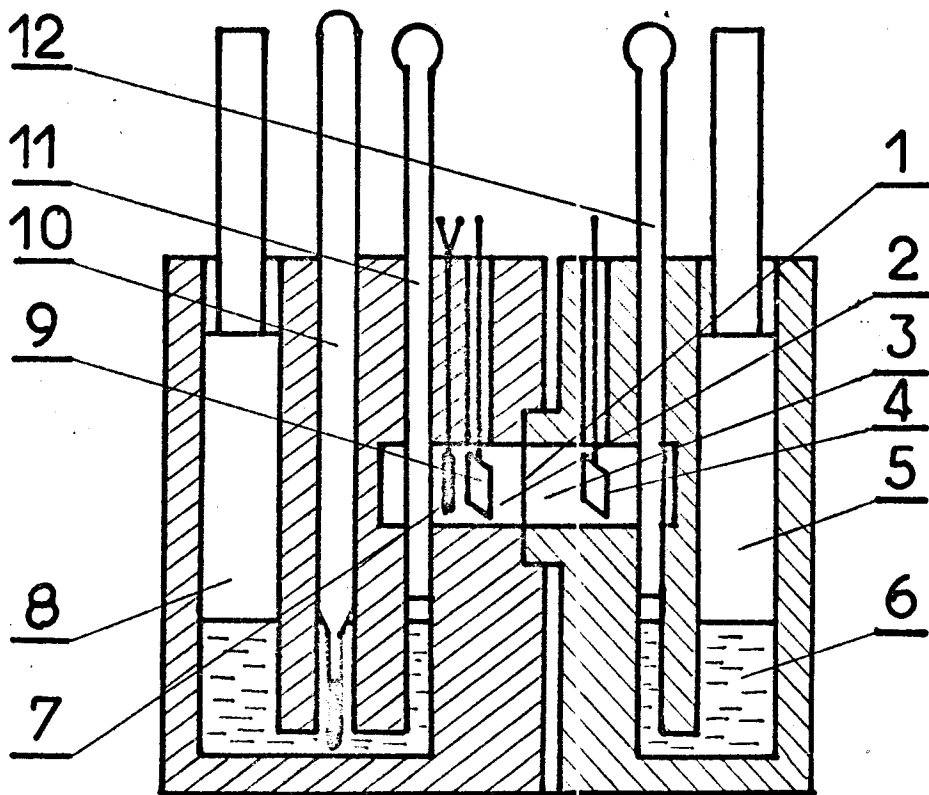


Рис. 1

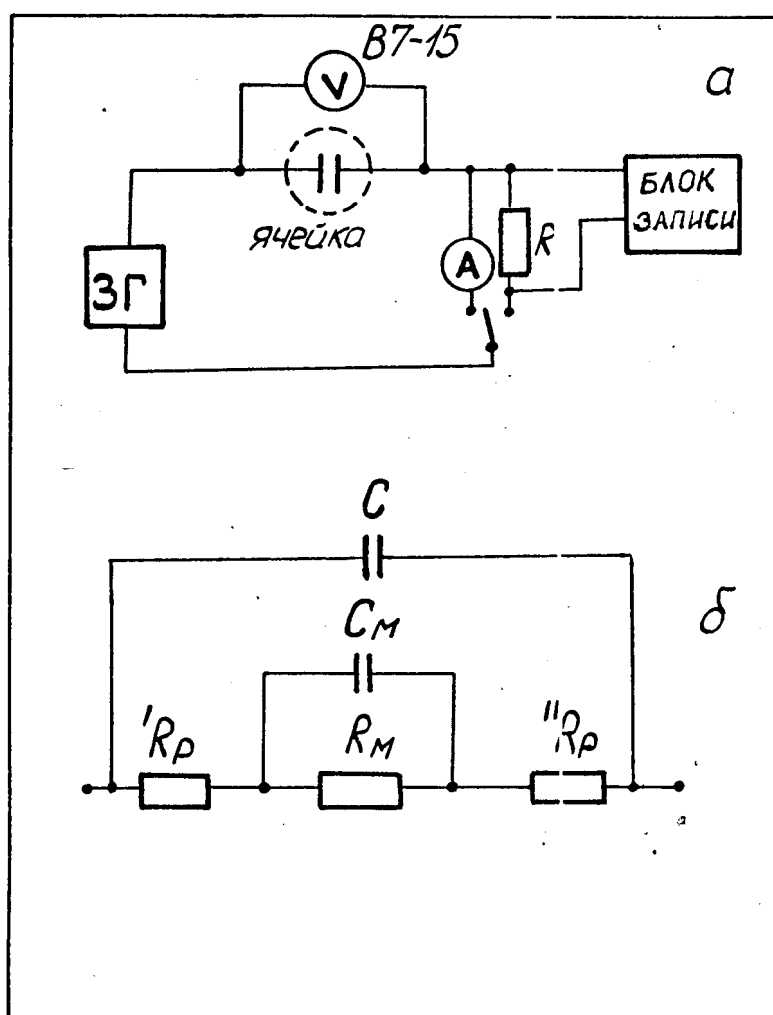


Рис. 2

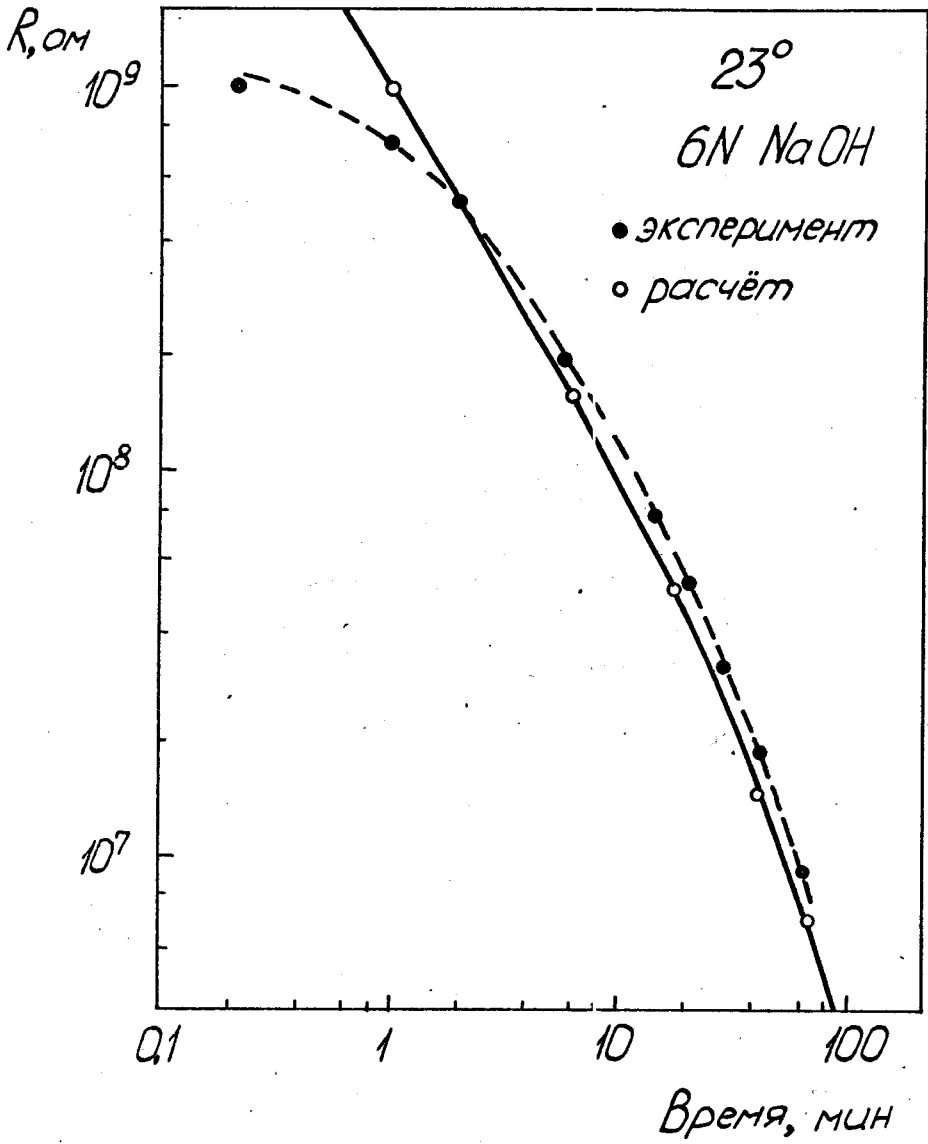


Рис.3

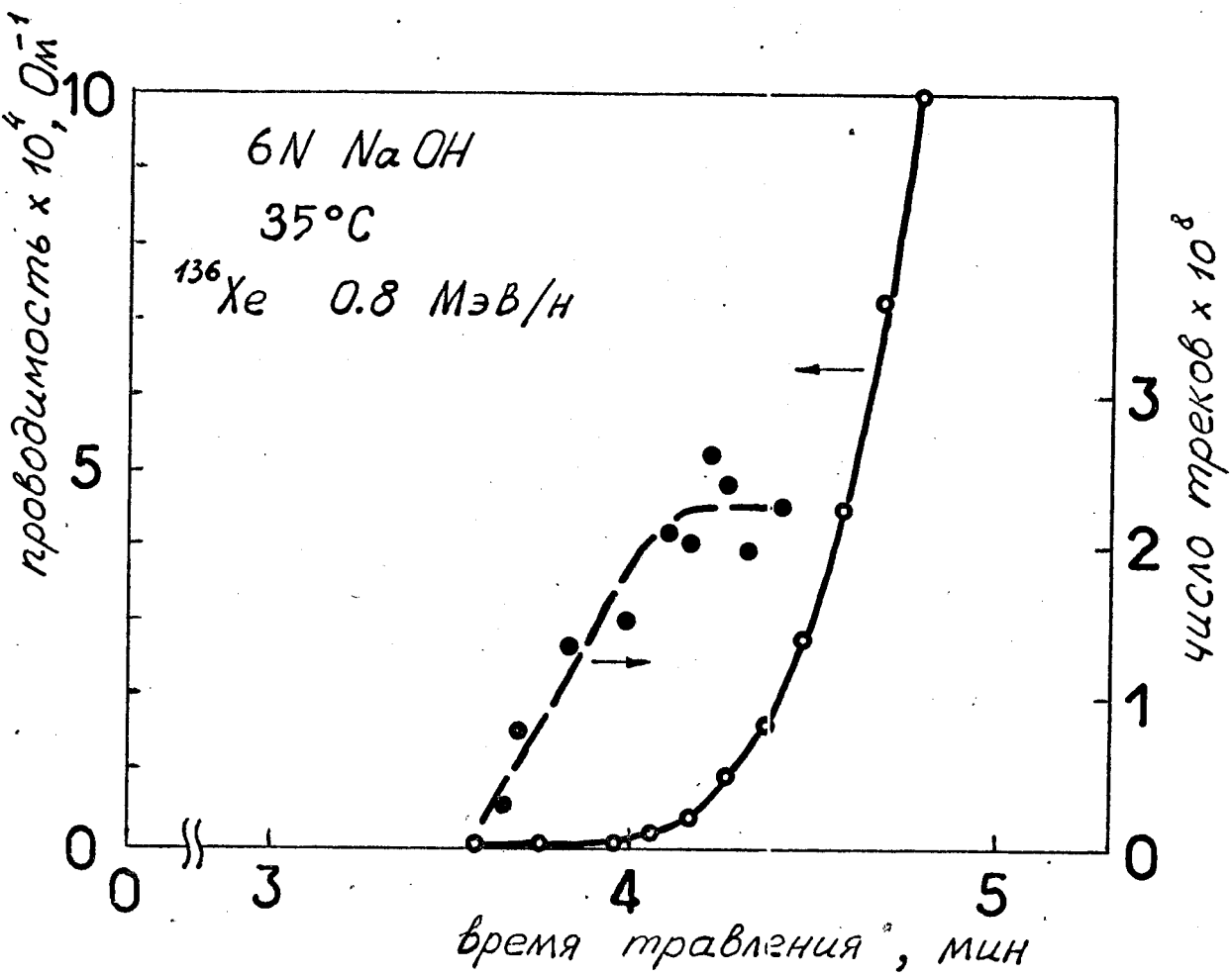


Рис. 4

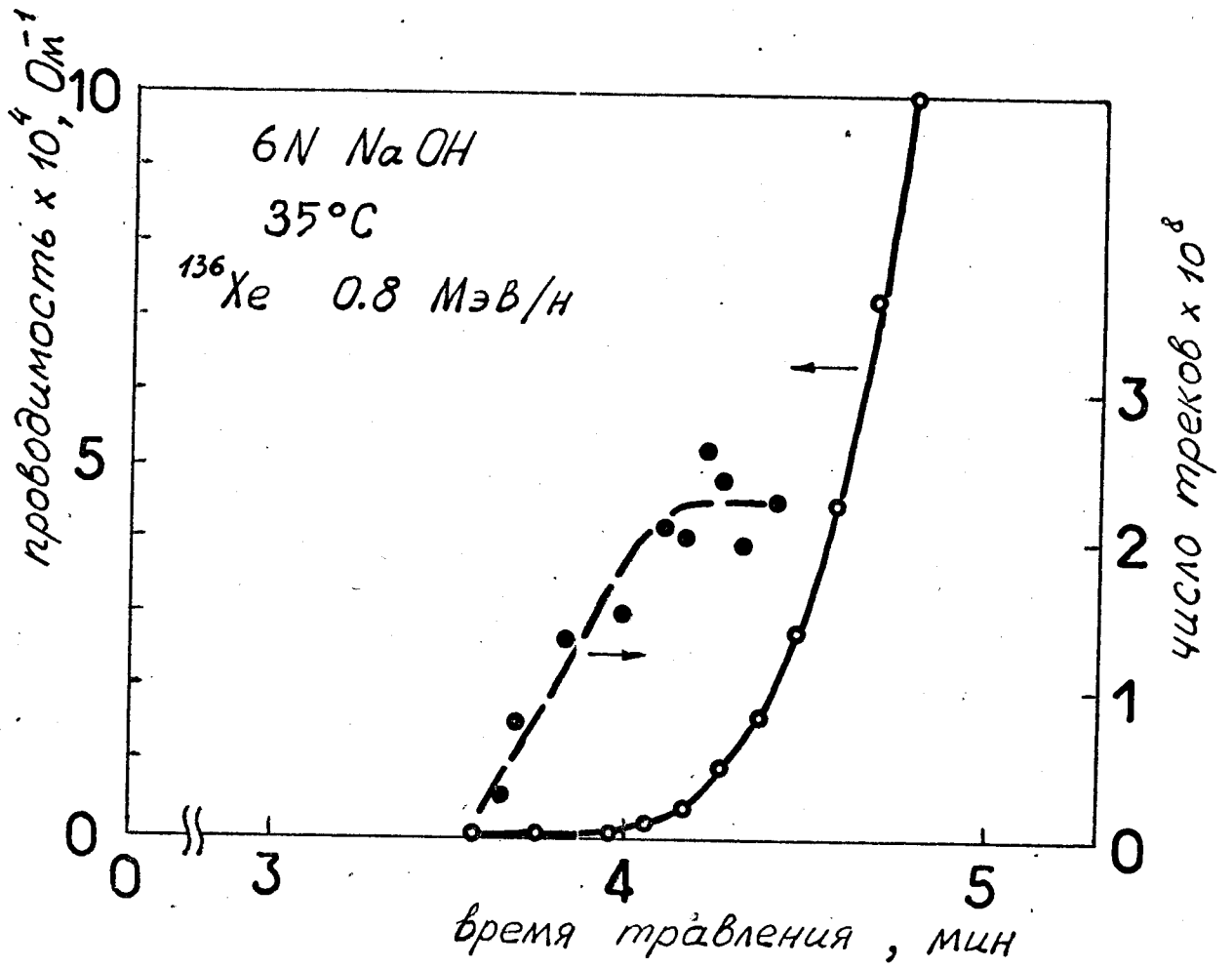


Рис. 4

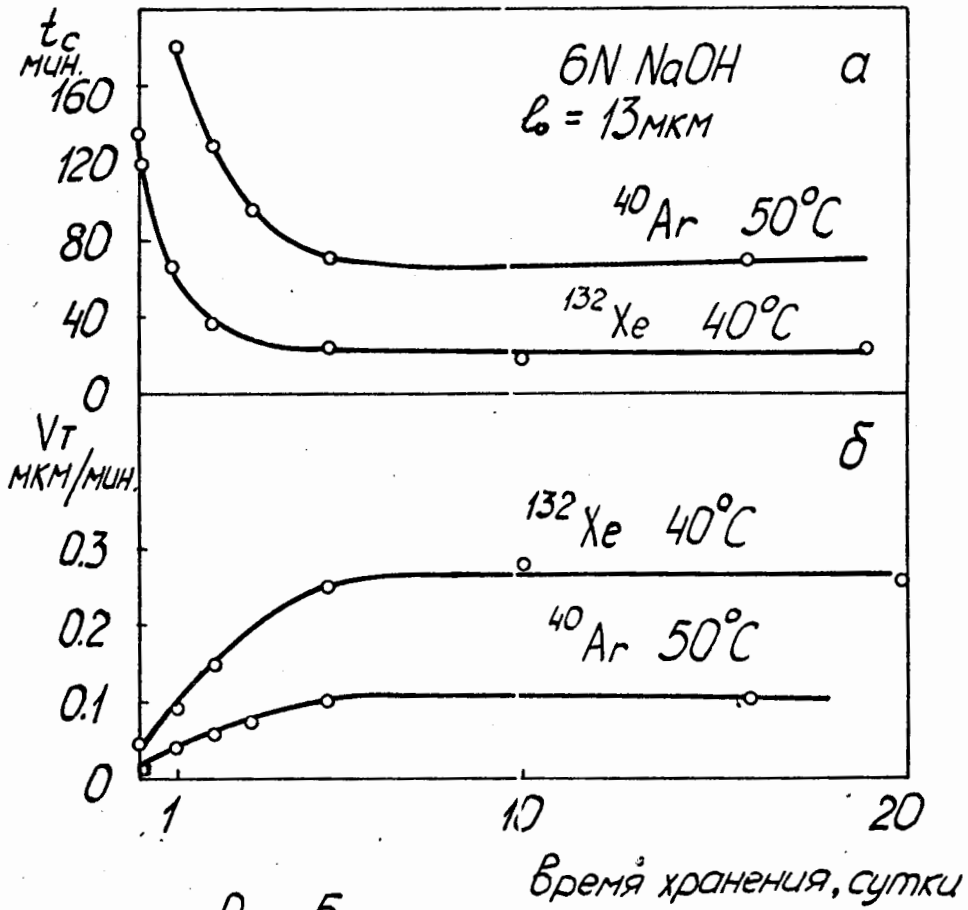
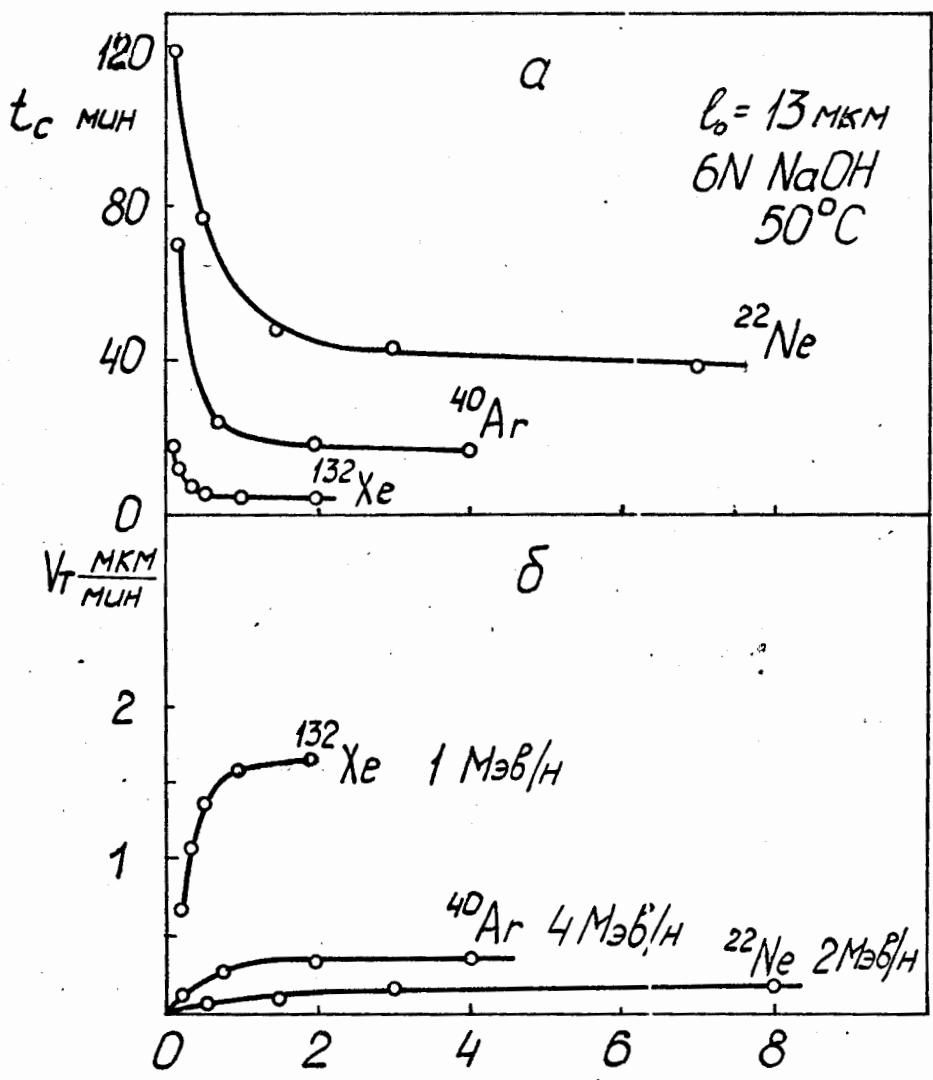


Рис. 5



Время облучения УФ-светом, час

Рис. 6

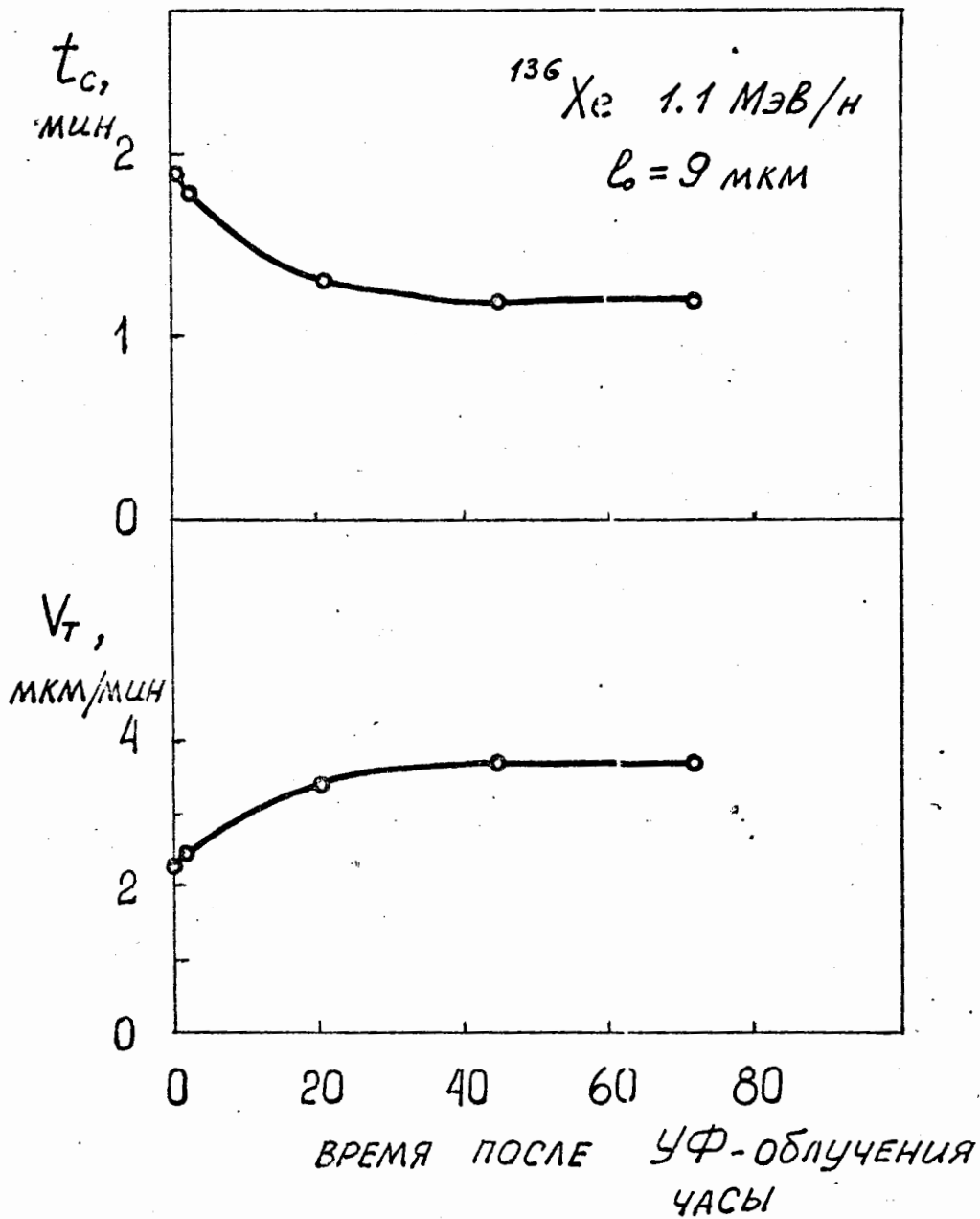


Рис. 7

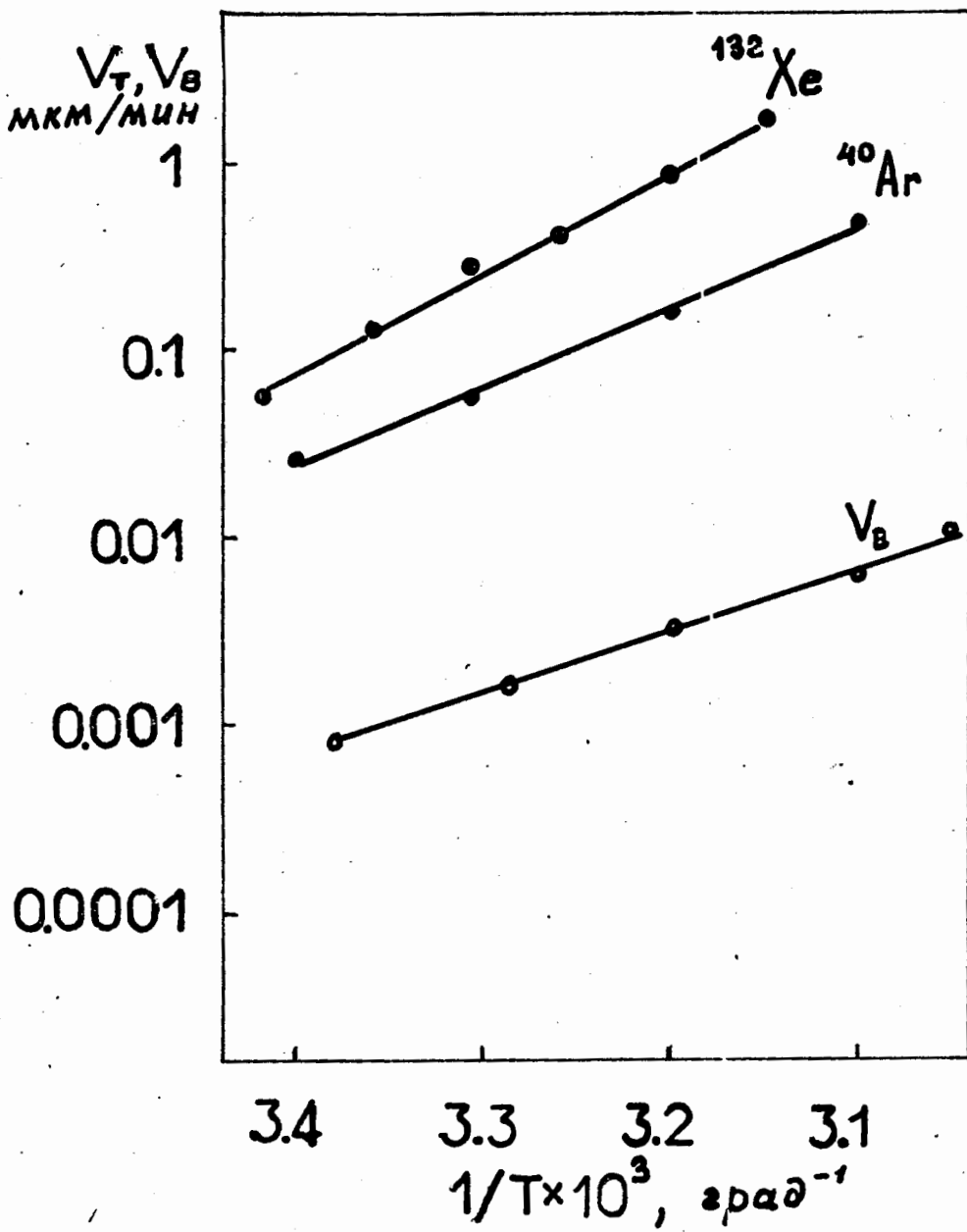


Рис. 8

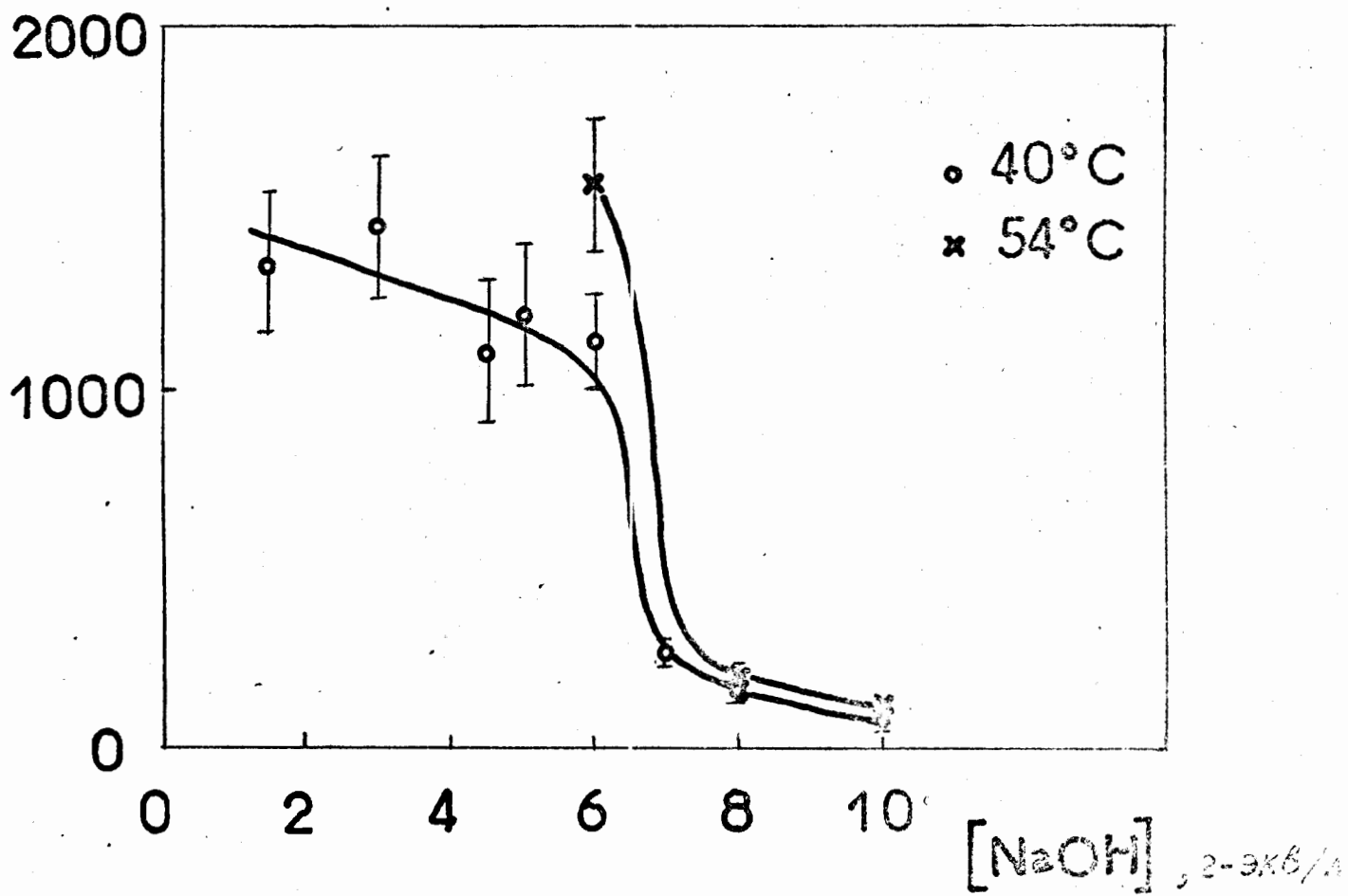


Рис. 9

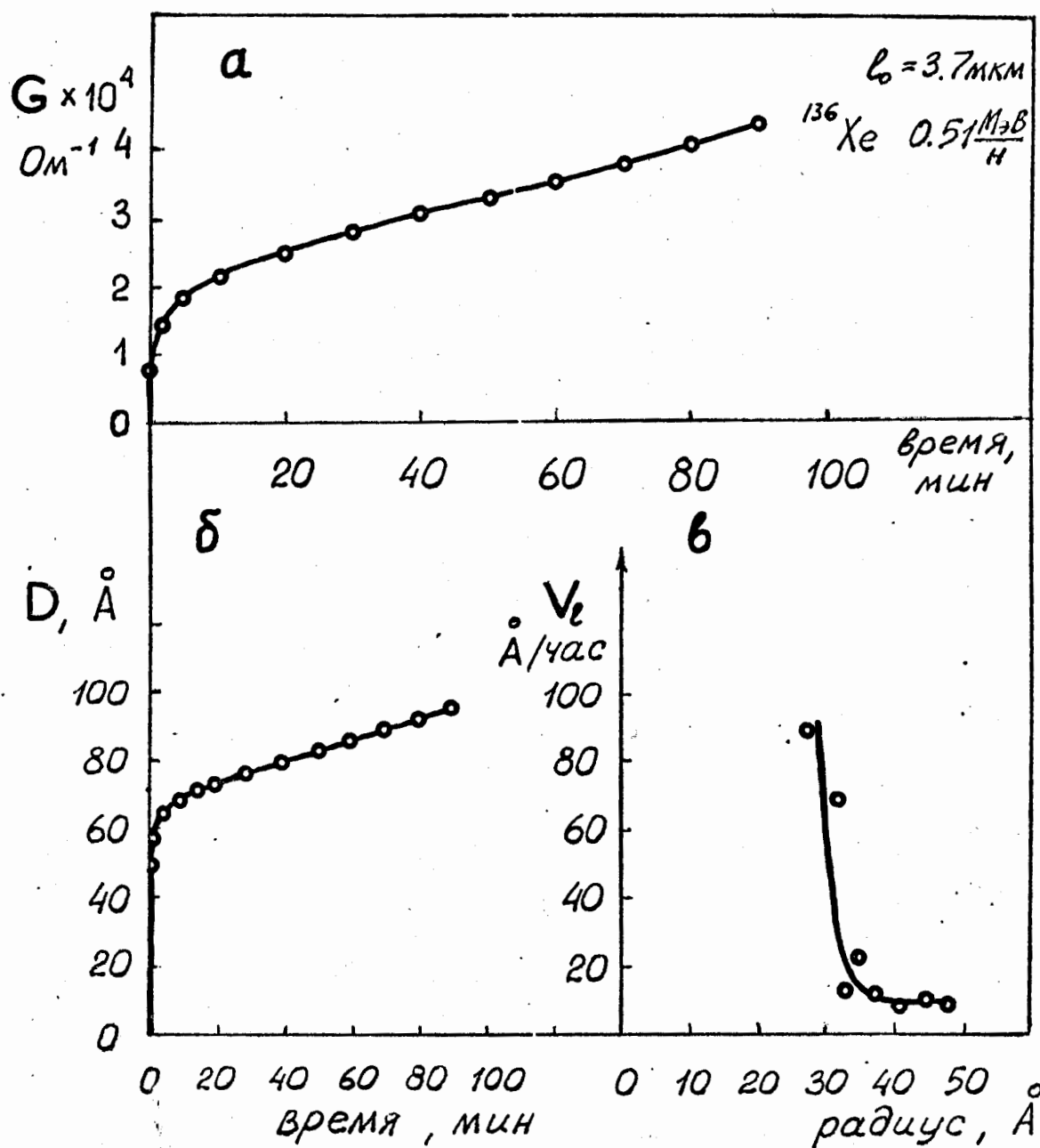


Рис. 10