

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

A 763

P16-89-401

П. Ю. Апель

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ ТРЕКОВ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ
В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Направлено в журнал "Химия высоких энергий"

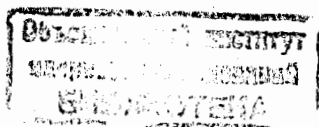
1989

В последние годы для изучения структуры треков многозарядных ионов в полимерах применяют метод химического травления, позволяющий найти размеры разрушенной микрообласти в окрестности траектории частицы. Измерение электрической проводимости тонкой пленки полимера в процессе травления дает возможность измерить радиус избирательно вытравливаемого на месте трека канала, начиная с размеров в десятые доли нанометра /1-4/. Критерием, определяющим возможность использования кондуктометрического метода для изучения поперечных размеров радиационных нарушений, служит величина $(\ell \cdot V_b) / (2V_t)$, где ℓ - толщина исследуемого образца, V_t - скорость проникновения травителя по сердцевине трека, V_b - скорость травления неповрежденного материала. Указанная величина должна быть меньше радиуса зоны нарушений. Для большинства материалов это условие трудновыполнимо, поэтому к настоящему времени кондуктометрические исследования структуры треков проведены с весьма ограниченным набором полимеров - полиэтилентерефталатом /ПЭТФ/ и поликарбонатом /ПК/ /1-9/. В настоящей работе анализируются данные для более широкого набора полимеров, в том числе впервые полученные результаты исследования структуры травимых треков в полиарилате /ПАР/ и полипропилене /ПП/. Принцип использованного в работе кондуктометрического метода подробно изложен в /1/. Методика описана в /2,5,6/. Методика облучения полимерных пленок ускоренными ионами представлена в /5,7/.

РЕЗУЛЬТАТЫ

ПЭТФ ($\sim \text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$)_n. Для исследований использовали двухосноориентированные пленки промышленного производства толщиной от 2,5 до 10 мкм. Типичные результаты иллюстрируются рис.1, где представлена зависимость эффективного диаметра пор в облученной ионами пленке от времени химического травления. Основные закономерности, наблюдаемые при травлении треков тяжелых ионов в ПЭТФ, можно сформулировать следующим образом:

1. Форма кривой $d_{\text{эф}}(t)$ практически одинакова при использовании травителей различного состава /при условии $V_t/V_b > 10^3$ /.
2. Кривые $d_{\text{эф}}(t)$ для образцов с одиночными треками и образцов с массивом треков различаются лишь начальным участком



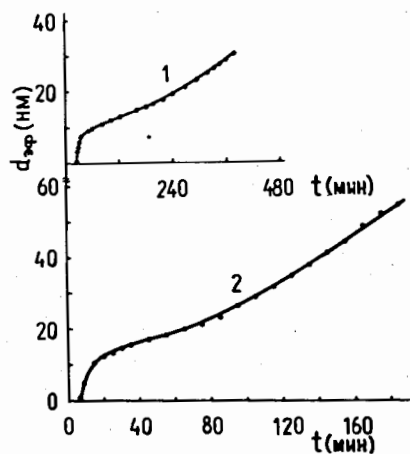


Рис. 1. 1 - эффективный диаметр поры $d_{эф}$, образующейся при травлении одиночного трека иона ^{129}Xe в 28-процентном водном растворе K_2CO_3 при 80°C , как функция времени травления t . 2 - эффективный диаметр пор при травлении массива треков ^{132}Xe как функция времени травления в 0,1 н NaOH при 81°C . Материал - ПЭТФ толщиной 5 мкм. Энергия ионов Xe на входе в пленку 0,9 МэВ/нуклон, на выходе - 0,5 МэВ/нуклон, средняя ЛПЭ составляет $\sim 1,1 \cdot 10^4$ эВ/нм.

$/d_{эф} < 5 \text{ нм}/$, где сказывается разброс времени образования сквозных пор в случае массива треков $^{5/}$.

3. Экспозиция ультрафиолетовым излучением, применяемая для увеличения избирательности травления треков V_t/V_b и, тем самым, для снижения параметра $(l \cdot V_b)/(2V_t)$, изменяет только скорость проникновения травителя по сердцевине трека и не изменяет формы кривой $d_{эф}(t)$ по крайней мере для $d_{эф} > 10 \text{ нм}^{5/}$.

4. На кондуктометрических кривых можно выделить начальный участок быстрого роста диаметра, который начинается в момент образования сквозных пор и заканчивается при $d_{эф} = 10-15 \text{ нм}$. Здесь радиальная скорость травления проходит через минимум, после чего медленно растет, приближаясь к постоянному значению. Начальный участок интерпретируется как быстрое растворение сильно разрушенного материала в сердцевине трека. Замедленное травление полимера в оболочке трека связывается с преимущественным сшиванием макромолекул; аргументы, обосновывающие это предположение, изложены в работах $^{6-8/}$.

5. В случае треков ионов с зарядом ядра $Z \geq 36$ и энергией $\sim 1 \text{ МэВ/нуклон}$ рост эффективного диаметра в области $d_{эф} \geq 20 \text{ нм}$ может быть хорошо описан дифференциальным уравнением

$$dr/dt = V \cdot \exp(-a/r) \quad /1/$$

при начальном условии $r = r_0$. Начальный радиус r_0 можно условно принять в качестве размера разрушенной /избирательно травимой/ области. В уравнении $/1/$ V - радиальная скорость травления при $r \rightarrow \infty$; a - параметр, характеризующий протяженность области преимущественного сшивания. Экспоненциальный вид функциональной зависимости между dr/dt и $1/r$ дает основание предполагать, что эта зависимость обусловлена изменением энергии активации процесса щелочного гидролиза полимера. Увеличение энер-

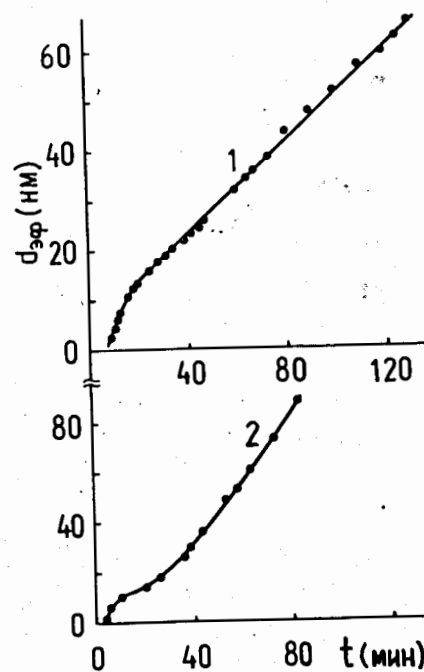


Рис. 2. Эффективный диаметр пор в ПК-пленке при травлении массива треков ионов ^{84}Kr (0,9 МэВ/нуклон) в 0,1 н NaOH при 80°C /кривая 1/ и ионов ^{129}Xe (1 МэВ/нуклон) в 1 н NaOH при 39°C /кривая 2/ как функция времени травления. Толщина пленки - 8 мкм.

гии активации, пропорциональное $1/r$, может быть связано, в свою очередь, с увеличением жесткости матрицы за счет сшивок, плотность которых спадает с радиусом.

В опытах с Xe $/Z = 54/$ и Kr $/Z = 36/$ параметр r_0 найден равным 4-5 нм и 3-4 нм соответственно с тенденцией к уменьшению при снижении энергии частицы. Аналогичным образом изменяется параметр a , который в случае треков Xe составляет 6-9 нм, а в случае треков Kr - 4-6,5 нм $^{5,7/}$.

Поликарбонат $(-\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}-)_n$. Имеющиеся в литературе сведения о травлении субмикроскопических пор в облученном ионами ПК противоречивы. В работах $^{1,3,4/}$ получены различные по форме зависимости $d_{эф}(t)$. Нами также получены результаты, которые нельзя интерпретировать однозначно. На рис. 2 /кривая 1/ представлены данные эксперимента с пленкой "макрофоль", облученной ионами Kr. Начиная с $d_{эф} = 15 \text{ нм}$ следует фаза травления с практически постоянной радиальной скоростью. Кривая 2 получена в опытах с образцами из другой партии ПК-пленки "макрофоль", облученной ускоренными ионами Xe. В отличие от кривой 1 здесь четко выражена область с пониженной скоростью травления. Минимум скорости соответствует радиусу $r \approx 7 \text{ нм}$. Характерно, что в образцах этой пленки при флюенсах ионов Xe $\geq 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ /доза $\geq 250 \text{ кГр}/$ наблюдали образование гель-фракции $^{8/}$, что свидетельствует о сшивании макромолекул ПК в треках тяжелых ионов. Таким образом, обобщая весь массив данных о травлении треков в ПК, можно констатировать, что для данного полимера процесс сшивания в оболочке трека вероятен, но менее характерен, чем для ПЭТФ. Противоречия между результатами различных авторов $^{1,3,4,8/}$ обусловлены, возможно, неодинаковыми условиями эксперимента, в частности влиянием примесей кислорода и влаги в полимере при облучении.

Полиарилат $(-\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-)_n$. Этот полимер представляет собой продукт поликонденсации дифенилолпропана и смеси терефталевой и изофталевой кислот. Таким образом, он содержит звенья, входящие в состав ПЭТФ, и звенья, входящие в состав ПК, однако в отличие от ПЭТФ не содержит метиленовых группировок. Использовали пленки ПАР толщиной 10 мкм, полученные методом полива. На рис.3 приведена типичная для данного вида ПАР зависимость эффективного диаметра пор от времени химической обработки. Фотосенсибилизация треков мягким УФ-излучением и выбор оптимального режима травления позволили достичь очень высокой избирательности травления ($V_t/V_b = 3 \cdot 10^4$), при этом параметр $(l \cdot V_b)/(2V_t)$ составил $< 0,2$ нм. Быстрая стадия травления завершается к моменту $d_{\text{эф}} = 15$ нм. В последующем наблюдается травление со скоростью, которая лишь незначительно растет с увеличением радиуса. В этом случае оценку величины r_0 можно получить линейной экстраполяцией участка $d_{\text{эф}}(t)$, соответствующего травлению с почти постоянной скоростью, до пересечения с осью ординат. Для треков ионов Хе в ПАР величина составляет $/4,0 \pm 0,5/$ нм. Исследование растворимости облученных образцов ПАР в хлороформе показало, что доза гелеобразования достигается при флюенсе ионов ксенона $3 \cdot 10^{10}$ см⁻².

Полипропилен $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$. Исследование структуры травмированных треков в ПП представляет особый интерес, поскольку по химическому составу этот полимер существенно отличается от всех ранее исследованных. Однако для ПП не найдено травителей, обеспечивающих высокую избирательность травления треков, а фотосенсибилизация треков в ПП УФ-излучением неэффективна. В экспериментах с очень тонкими < 2 мкм/ ПП-пленками нам удалось получить хорошо воспроизводимые кондуктометрические кривые, на кото-

рых просматриваются некоторые структурные особенности треков /рис.4/. За счет уменьшения толщины удалось снизить параметр $(l \cdot V_b)/(2V_t)$ до 0,025 мкм. Кривая

Рис.3. Эффективный диаметр пор в полиарилатной пленке /тип ДВ/, облученной ионами ¹³⁶Xe, как функция времени травления в 28-процентном растворе K₂CO₃ при 80°С. Толщина пленки - 10 мкм, энергия ионов на входе и выходе из пленки - 0,9 и 0,3 МэВ/нуклон соответственно.

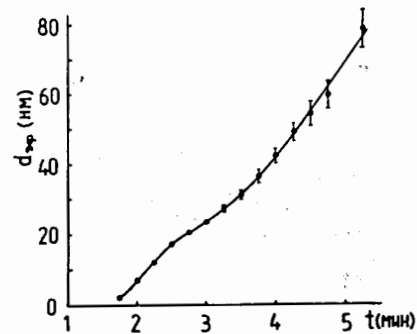
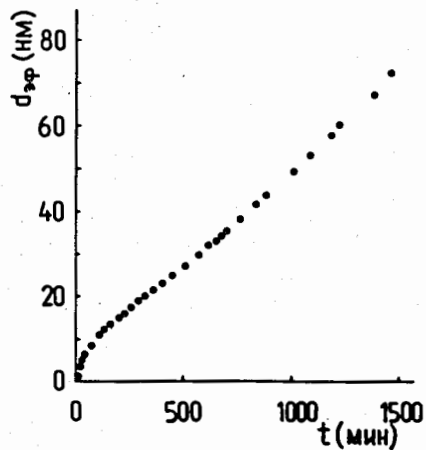


Рис.4. Эффективный диаметр пор в ПП-пленке, облученной ионами ¹³⁶Xe, как функция времени травления в смеси серной и хромовой кислот при 80°С. Толщина пленки - 1,8 мкм, энергия ионов на входе и выходе из пленки - 0,5 и 0,4 МэВ/нуклон соответственно.

$d_{\text{эф}}(t)$ состоит из выпуклого и вогнутого участков аналогично тому, что наблюдалось в ПЭТФ, однако эти участки не столь хорошо вы-

ражены из-за "плохих" условий эксперимента. Было проведено моделирование на ЭВМ участка кривой $d_{\text{эф}}(t)$ в области > 20 нм. При этом учитывалось, что из-за относительно высокого значения параметра $(l \cdot V_b)/(2V_t)$ протравливаемый канал трека имеет нецилиндрическую форму. Расчеты показали, что характер изменения радиальной скорости травления в оболочке трека отвечает уравнению вида

$$dr/dt = V \cdot \exp(-a_1/r^m) \quad /2/$$

при $r_0 = /5,6 \pm 0,5/$ нм, $a_1 = /85 \pm 12/$ нм², $V = /14 \pm 1/$ нм/мин. Величина V найдена прямыми электронно-микроскопическими измерениями после травления треков до диаметров ~ 1 мкм. Показатель степени m равен 2; это означает, что изменение скорости травления ПП в оболочке трека носит более резкий характер, чем в случае ПЭТФ.

Нерастворимая в тетралине при 120°С гель-фракция образуется при облучении ПП флюенсом ионов ксенона $\geq 10^{10}$ см⁻².

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов показывают, что трек сильноионизирующей частицы в полимере напоминает собой пару коаксиальных цилиндров /сердцевина и оболочка/, различающихся по характеру конечных радиационно-химических эффектов. Радиус сердцевины трека, состоящей из разрушенного материала, практически одинаков в полимерах разных типов. Вместе с тем известно, что радиационная стойкость полипропилена, оцениваемая величиной граничной поглощенной дозы электронного или гамма-излучения, примерно на порядок ниже радиационной стойкости ПЭТФ. Если бы сердцевина трека формировалась за счет механизма обычной ра-

диационно-химической деструкции, то различие в радиационной стойкости должно было бы привести к заметно различающимся размерам деструктированных областей в ПЭТФ и ПП, поскольку радиальное распределение создаваемой вторичными электронами поглощенной дозы весьма слабо зависит от атомного состава и плотности вещества^{/10/}. Поэтому представляется более вероятным, что определяющую роль в формировании сердцевин играет физический механизм, описываемый моделью ионного взрывного клина¹¹ или другими сходными моделями^{/11-13/}. Согласно^{/13/} радиус зоны разрушения зависит от диэлектрической проницаемости ϵ , модуля упругости E и плотности материала ρ следующим образом:

$$r_0 = [(1/E\epsilon)(\text{лпЭ}/\rho)]^{1/3} \quad /3/$$

Для рассмотренных полимеров величина, заключенная в квадратных скобках, различается не более чем в 2-2,5 раза, и поэтому радиус зоны нарушения должен меняться при переходе от одного полимера к другому не более чем на ~30%, что и наблюдается на опыте.

В оболочке трека, простирающейся до радиусов 30-50 нм, преобладает сшивание полимера и связанное с этим понижение скорости травления. Ранее предполагалось, что модификация полимера в оболочке обусловлена воздействием вторичных электронов^{/4,8,14,15/}. Однако с этой точки зрения трудно объяснить, почему радиальная скорость травления в треке при $r = 10-50$ нм изменяется довольно медленно /в частности, в ПЭТФ и ПАР/, в то время как локальная поглощенная доза спадает с радиусом очень быстро /быстрее, чем $1/r^2$ /^{/14-17/}. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что должен существовать некий общий для алифатических и ароматических полимеров механизм сшивания макромолекул в периферийных областях треков, для которого не характерна количественная взаимосвязь наблюдаемых эффектов с создаваемой дельта-электронами поглощенной дозой.

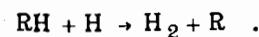
Рассмотрим процесс формирования трека в рамках модели ионного взрыва. Электростатическое расталкивание положительных ионов в течение короткого $/10^{-13}$ с/ времени приводит к смещению ионов и атомов по направлению от траектории частицы. Измерения плотности вещества треков, проведенные методом малоуглового рассеяния, дают оценку числа смещенных атомов^{/18/}. Так, в треках ионов Хе с энергией ~1 МэВ/нуклон в ПЭТФ на 1 нм длины трека смещается 500 ± 200 атомов. Автор^{/18/} при расчете предполагал, что количества смещенных атомов различной массы находятся в соответствии со стехиометрическим составом полимера. Тогда на 1 нм длины трека должно приходиться около 200 смещенных атомов водорода. Однако естественно предполагать, что

ионы и атомы водорода выбиваются из молекул полимера с большей вероятностью, чем более тяжелые фрагменты. Как показывают масс-спектрометрические измерения^{/19/}, протоны доминируют среди атомарных ионов, эмиттируемых из треков высокоэнергетических ионов в органическом веществе. Выбиваемые протоны характеризуются широким энергетическим распределением, максимум которого смещается в область более высоких энергий с ростом ЛПЭ /при ЛПЭ = $3 \cdot 10^3$ эВ/нм средняя энергия протонов составляет 6 эВ/. Наиболее высокоэнергетические протоны могут участвовать в упругих соударениях со смещением атомов. При этом, поскольку масса протона существенно меньше масс атомов углерода и кислорода, протон может выбить из молекулы только атом H. Подсчитаем сечение этого процесса. Воспользуемся формулой, которая получается из формулы Резерфорда для частиц равной массы и $Z = 1$:

$$\sigma = \pi e^4 (1/E_0)^2 (E_0/E_d - 1),$$

где e - заряд электрона, E_0 - энергия протона, E_d - энергия, необходимая для удаления атома водорода из молекулы. Принимая $E_0 = 10$ эВ и $E_d = 5$ эВ, получаем, что сечение столкновений с выбиванием атомов H составляет около $8 \cdot 10^{-16}$ см⁻², то есть достаточно велико. Таким образом, наиболее высокоэнергетические протоны, образовавшиеся в процессе ионного взрыва, могут эффективно порождать радикалы за счет выбивания атомов водорода из макромолекул. Этот процесс может происходить в тонком слое, непосредственно прилегающем к области "ионного взрыва", поскольку пробеги протонов с энергией в единицы-десятки эВ не превышают несколько нанометров.

Рассмотрим далее процессы с участием нейтральных атомов водорода, образовавшихся при атомных смещениях, распаде возбужденных молекул и нейтрализации замедлившихся протонов. Как известно^{/20-25/}, атомарный водород в полимерах обладает очень высокой реакционной способностью. Взаимодействуя с молекулами полимера, атомарный водород порождает радикалы "серединного" типа за счет отрыва водорода от CH_2 или CHR -групп:



/4/

В случае тепловых атомов водорода константа k скорости реакции /4/ при обычной температуре составляет $10^4 - 10^6$ л/моль·с, в частности для ПП $k \approx 6 \cdot 10^4$ л/моль·с^{/21,22,24/}. Сечение реакции /4/ особенно велико для "горячих" атомов водорода, поэтому они взаимодействуют с окружающими макромолекулами в непосредственной близости от места своего образования. Тепловые атомы водорода менее реакционноспособны и могут до взаимодействия пройти в полимере расстояние 10-100 нм^{/23,24/}. Для ароматичес-

ких соединений характерна реакция образования гексадиенильного радикала за счет присоединения H к бензольному кольцу ^{/20,25/}, хотя "горячие" атомы водорода, по-видимому, могут вступать и в реакцию отрыва H ^{/26/}. Константа скорости образования гексадиенильного радикала ниже константы скорости реакции /4/ в алифатических соединениях ^{/24, 25/}, поэтому естественно ожидать, что в полимерах с большим количеством ароматических звеньев размер оболочки трека будет больше, а концентрация радикалов в ней ниже. Размер оболочки трека, модифицированной воздействием атомов водорода, должен определяться соотношением характерного времени реакции взаимодействия с макромолекулами, $(k \cdot [M])^{-1}$, и времени диффузии атомов водорода, $b^2/4D$. /Здесь [M] - концентрация звеньев полимера, вступающих в реакцию /4/, b - радиус трека, D - коэффициент диффузии атомарного водорода в полимере/.

Диффузия атомов водорода из трека должна, очевидно, сопровождаться их рекомбинацией. Грубую оценку числа атомов n, избежавших рекомбинации и, следовательно, могущих вступить в реакцию /4/, можно получить при помощи соотношения /5/:

$$n = n_0 \frac{\ln\left(1 + \frac{k_p n_0}{4\pi DL}\right)}{\frac{k_p n_0}{4\pi DL}} \quad /5/$$

Согласно ^{/27/} здесь n_0 - начальное число атомов водорода в цилиндрическом треке длиной L, k_p - константа скорости рекомбинации. Для диффузионно-контролируемой реакции $k_p/D = 4\pi\Gamma_H$, где Γ_H - параметр соударения, принимаемый обычно для атомов водорода равным 0,05 нм. Полагая $n_0/L \approx 200$, получаем, что по крайней мере ~50 атомов H могут вступить в реакцию /4/ в оболочке трека на участке длиной 1 нм.

В свете вышесказанного схему образования сшитой области в оболочке трека можно представить следующим образом: генерация в сердцевине большого количества протонов и атомов водорода - их диффузия и взаимодействие с макромолекулами с образованием срединных радикалов - рекомбинация радикалов с образованием швиков. Разумеется, оболочка трека испытывает также воздействие дельта-электронов. Последние, в отличие от атомарного водорода, могут вызывать разрывы макроцепей. Конечные эффекты определяются соотношением вкладов каждого из этих процессов.

Автор глубоко благодарен В.И.Кузнецову за внимание и поддержку. Автор благодарит также Х.Зодана, А.И.Мжельского и В.С.Наумова за предоставленные образцы полимерных пленок, А.Ю.Дидыка и О.Л.Ореловича - за оказанную помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. DeSorbo W. - Nuclear Tracks., 1979, v.3, No.1/2, p.33.
2. Apel P.Yu. - Nuclear Tracks, 1982, v.6, No.2/3, p.115.
3. Schnoor B. et al. - Nucl.Tracks., Suppl. No.3. Oxford: Pergamon Press, 1982, p.51.
4. Guillot G., Rondelez F. - Journal of Applied Physics, 1981, v.52, No.12, p.7155.
5. Apel P.Yu., Pretzsch G. - Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1986, v.11, No.1/2, p.45.
6. Апель П.Ю. и др. - Препринт ОИЯИ 12-84-773, Дубна, 1984.
7. Апель П.Ю., Кравец Л.И. - В кн.: V Всесоюзное совещание по микродозиметрии. Тезисы докладов. М.: МИФИ, 1986, с.31.
8. Апель П.Ю. и др. - Препринт ОИЯИ 12-87-712, Дубна, 1987.
9. Heyna U. et al. - Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1986, v.12, No.1/6, p.33.
10. Waligorski M.P.R., Hamm R.N., Katz R. - Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1986, v.11, No.6, p.309.
11. Стародубцев С.В., Кив А.Е. - Известия АН УзССР, сер.физ.-мат.наук, 1963, т.3, с.41.
12. Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. - Journal of Applied Physics, 1965, v.36, No.11, p.3645.
13. Tombrello T.A. - Nucl.Instr.& Methods, 1984, v.B1, No.1, p.23.
14. Kobetich E.J., Katz R. - Phys.Rev., 1968, v.170, p.391.
15. Fain J., Monnin M., Montret M. - Radiat. Res., 1974, v.57, No.2, p.379.
16. Митерев А.М., Каплан И.Г., Борисов Е.А. - Химия высоких энергий, 1974, т.8, с.537.
17. Varma M.N., Baum J.W., Kuehner A.V. - Radiat. Res., 1975, v.62, No.1, p.1.
18. Albrecht D. - GSI Report 83-13, Darmstadt, 1983, p.142.
19. Dueck P. et al. - Surface Sci., 1980, v.95, No.2, p.603.
20. Дубинская А.М., Душкина Л.И. - Высокомолек.соед., 1972, т.14/A/, № 2, с.1467.
21. Дубинская А.М., Юсубов Н.Н. - Изв. АН СССР, сер.хим., 1974, № 7, с.1484.
22. Дубинская А.М., Юсубов Н.Н. - Изв.АН СССР, сер.хим., 1975, № 9, с.2095.

23. Ingalls R.B., Wall L.A. - J. Chem. Phys., 1961, v.35, No.1, p.379.
24. Дубинская А.М. - Успехи химии, 1978, т.47, № 8, с.1169.
25. Wall L.A., Ingalls R.B. - J.Chem. Phys., 1964, No.4, p.1112.
26. Филатов Е.С., Дубовой В.П., Кукин П.П. - Химия высоких энергий, 1968, т.2, № 6, с.501.
27. Бяков В.М., Ничипоров Ф.Г. - Внутритрековые химические процессы. М.: Энергоатомиздат, 1985, с.103.

Рукопись поступила в издательский отдел
5 июня 1989 года.