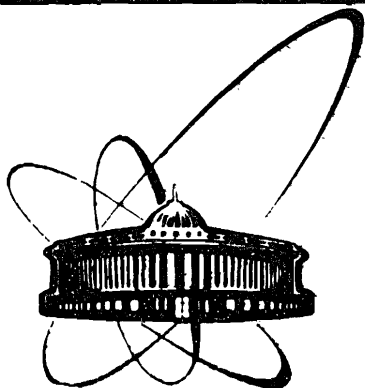


87-597



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P7-87-597

О.Е.Александров, В.Д.Селезнев, В.В.Овчинников,
П.Ю.Апель, О.Л.Орелович

ИЗУЧЕНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ВХОДНОГО ПРОФИЛЯ
ПОРЫ ЯДЕРНОЙ МЕМБРАНЫ

Направлено в журнал "Поверхность. Физика,
химия, механика"

.1987

Исследование входного профиля поры ядерной мембраны (ЯМ) приобрело актуальность в связи с разработкой и практическим применением ультрафильтрационных мембран с диаметрами пор менее ~ 50 нм [1]. Для успешного использования ЯМ необходимо точное знание их структурных параметров. Однако, как показывает опыт, между результатами электронно-микроскопических измерений диаметров пор в диапазоне 15-50 нм и данными проточной порометрии (газдинамический и гидродинамический методы) имеются систематические расхождения [1,2].

Указанные расхождения могут быть обусловлены воронкообразной формой входного отверстия, которое приводит к завышенной оценке диаметра канала при просмотре поверхности мембраны на электронном микроскопе. К такому же выводу можно прийти при изучении тонких срезов ЯМ с порами малых диаметров (см.рис.1а).

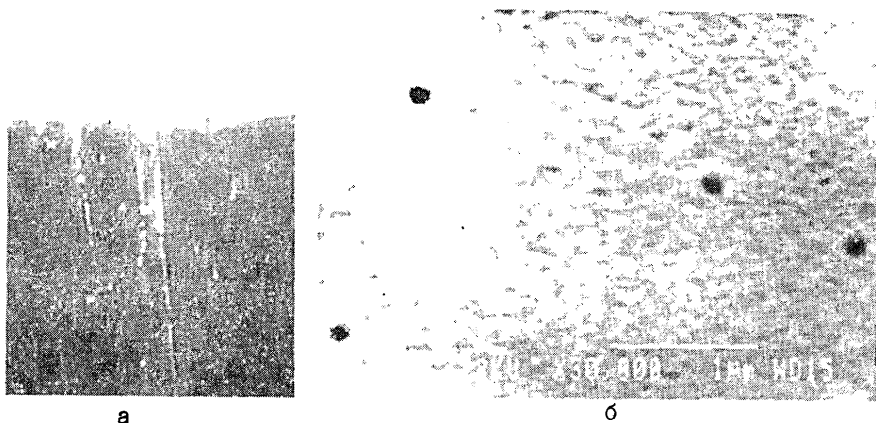
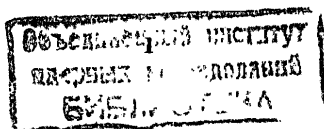


Рис.1. Электронные микрофотографии среза и поверхности ПЭОФ ядерной мембраны (а и б соответственно).



Строгого аналитического описания эволюции входного профиля поры, учитывающего наличие радиационно-модифицированного материала в окрестности трека частицы, до сих пор не получено.

В настоящей работе сделана попытка построения математической модели травления сколотрековой области полимера. На основе данной модели и эмпирических формул для локальной скорости травления построены профили пор в ядерных мембранах из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК).

Постановка задачи, выбор граничных условий

Рассмотрим имеющиеся экспериментальные данные о ранней стадии травления треков тяжелых ионов в полимере.

В работах [3,4] исследована эволюция треков ионов с большим атомным номером в ПЭТФ. Установлено, что движение раствора травителя, соответствующее скорости травления трека V_T , происходит в цилиндре радиусом $\sim 1,5$ нм. Дальнейший радиальный рост пор удовлетворительно описывается следующим выражением для радиальной скорости травления V_r :

$$V_r = (V_B + V_D) \exp(-a/r), \quad (1)$$

где $V_D = V_D(D(r))$ — функция, описывающая быстрый рост скорости травления с поглощенной дозой $D(r)$ в области радиусов $r \leq 8$ нм, a — константа, зависящая от параметров бомбардирующей частицы и характеризующая протяженность области сшивания макромолекул ПЭТФ в оболочке трека; V_B — скорость травления бесконечно удаленной от оси трека области материала.

В работе [5] приведены аналогичные данные для ПК. Здесь дана эмпирическая формула для радиальной скорости травления трека, которая, так же как и в [3,4], найдена на основе кондуктометрических экспериментов с тонкими полимерными детекторами.

Однако в структуре области радиационного повреждения между ПЭТФ и ПК имеется принципиальное различие. Трек тяжелой частицы

в ПК характеризуется, согласно [5], монотонным спадом скорости травления с ростом радиуса. Напротив, в ПЭТФ трек имеет оболочку, в которой скорость травления принимает минимальное значение, после чего вновь увеличивается с радиусом. Эти особенности двух указанных полимеров должны привести к различию профилей входных отверстий протравленных треков в ПЭТФ и ПК.

Необходимо также отметить, что функции V_r , найденные в [3-5], относятся к радиальной скорости травления, усредненной по всей длине трека, в то время как для нас важно знать поведение V_r в приповерхностном слое полимера. Известно, что в ряде случаев свойства полимера в тонких приповерхностных слоях отличаются от объемных. Так, в [6] обнаружено, что в аморфном неориентированном ПЭТФ имеется приповерхностный слой толщиной ~ 40 нм, в котором плотность существенно ниже, чем в объеме материала. Однако для исследуемых в настоящей работе объектов — **двухосно-ориентированных** аморфно-кристаллических пленок — указанный эффект неизвестен. Работами нескольких исследователей [7,8] показано, что тонкий приповерхностный слой обогащен атомами углерода за счет того, что кислородсодержащие группы имеют преимущественную ориентацию вглубь полимера. Этот эффект, по-видимому, проявляется на глубинах, равных 1-2 размерам мономерного звена ПЭТФ, и также не будет приниматься нами во внимание.

Для простоты мы также полагаем, что заряженная частица входит в полимер, неся равновесный для данной скорости заряд, а радиальное распределение поглощенной энергии в треке $D(r)$ не меняется по глубине. В силу вышеизложенного в дальнейших расчетах будем использовать полученные в [3-5] функции $V_r(r)$ без каких-либо коррекций.

Наконец, необходимо рассмотреть вопрос о форме поверхности околотрековой области полимера в начальный момент травления. При взаимодействии тяжелого иона с твердым телом может происходить

распыление атомов вещества с поверхности. Анализ экспериментальных данных [9] показывает, что коэффициент распыления наиболее чувствителен к структуре вещества и, в частности, резко зависит от распределения по размерам зерен вещества в поверхностных слоях материалов. Высокие значения коэффициента распыления (до 10^4 атомов/ион) наблюдаются для материалов с весьма малыми размерами зерен (~ 5 нм) [10]. Это связано с затруднением диссипации энергии из микрообъемов, через которые проходит заряженная частица. При увеличении размеров зерен коэффициент распыления падает на несколько порядков. Рассматриваемые нами полимеры имеют монолитную структуру, и поэтому нет оснований полагать, что коэффициент распыления в нашем случае будет значителен.

Для проверки этого предположения была исследована поверхность ПЭТФ-пленки, облученная большим флюенсом ионов Хе (~ 1 МэВ/нуклон). Рельеф отенялся напылением слоя серебра под малым ($\sim 10^\circ$) углом к поверхности пленки. Просмотр на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 не выявил каких-либо специфических неровностей, которые можно было бы интерпретировать как кратеры, образовавшиеся в местах входа ионов в полимер.

Приведенные данные позволяют остановиться на выборе плоской границы поверхности околотрековой области полимера.

Математическая модель травления

Пусть скорость травления любой точки поверхности направлена по нормали к ней, а треки расположены достаточно далеко друг от друга, так, что их "влиянием" друг на друга можно пренебречь. Полимерная пленка представляет собой однородный изотропный материал. Найдем зависимость движения поверхности травления поры от времени.

Для удобства рассмотрим **трек** тяжелого иона, перпендикулярный плоскости поверхности пленки и расположенный вдоль оси Z . Тогда в цилиндрической системе координат поверхность трека можно задать следующим образом:

$$r = r(V_z; t), \quad Z = Z(V_z; t), \quad (2)$$

где V_z описывается выражением (1)*

Считая V_z гладкой непрерывной функцией во всем диапазоне рассматриваемых радиусов, можно предположить, что решение (2) существует и оно единственно. Зафиксируем в (2) переменную $V_z = V_{z_0}$, тогда получим параметрическое задание линии движения точки поверхности. Причем, очевидно, что в начальный момент времени ($t = t_0$) эта точка имеет координаты $Z = 0$ и $r_0 = r(V_{z_0}; t_0)$. (Здесь можно рассматривать линию движения точки поверхности как некий аналог линии тока).

Для получения аналитического выражения линии движения произвольной точки поверхности травления проведем некоторые геометрические построения (рис.2). По определению кривизна определяется как

$$K = d\theta/dS,$$

где dS - дифференциально малый отрезок кривой; $d\theta$ - угол между касательными в точках, ограничивающих dS (см.рис.2).

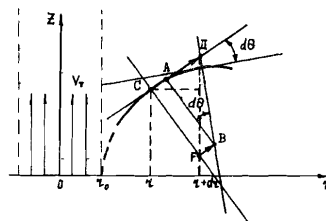


Рис.2. Геометрическое построение линии движения произвольной точки поверхности травления полимера.

Пусть r соответствует моменту времени $t = t$, а $r + dr$ - моменту $t = t + dt$, тогда, рассматривая единичный участок нормали к линии движения точки как участок поверхности травления, найдем угол $d\theta$, на который этот участок повернется через время dt .

*Заметим, что величина V_z в (2) представляет собой локальную скорость травления на расстоянии r от центра трека, которая имеет произвольное направление и поэтому несет иной смысл по сравнению с V_z в (1).

Очевидно, что $tg \theta \approx d\theta = AD/AB$, где $AD=CD-FB$. Поскольку $CD = V_2 dt$, а $FB = V_{z_0} dz$, то можно записать, что $AD = V_2 dt - V_{z_0} dz$, или, после разложения в ряд по dz , $AD = [V_2 - (V_2 + V_2' dz + \dots)] dt \approx V_2' dz dt$. Теперь найдем AB . Из рис. 2 $AB = CF = CD/tg \theta$, где $CD = V_2 dt = [1 + (z_2')^2]^{0.5} dz$. Отсюда

$$d\theta = \frac{z_2' V_2'}{V_2} dz.$$

В то же время при малости приращения dz можно определить dS как $[1 + (z_2')^2]^{0.5} dz$. Тогда

$$K = \frac{z_2' V_2'}{V_2 [1 + (z_2')^2]^{0.5}}. \quad (3)$$

С другой стороны, кривизну кривой для касательной в точке (z_0, z_0) , описываемой уравнением типа $(z - z_0) = z_2' (z - z_0)$, можно определить следующим образом:

$$K = \frac{\frac{dz_2'}{dz}}{[1 + (z_2')^2]^{1.5}}. \quad (4)$$

Приравняв (3) и (4), получим выражение

$$\frac{dz_2'}{[1 + (z_2')^2]^{1.5} dz} = \frac{z_2' V_2'}{V_2 [1 + (z_2')^2]^{0.5}},$$

которое после интегрирования преобразуется к виду

$$z_2' = \left[\frac{C_1^2 V_2^2}{1 - C_1^2 V_2^2} \right]^{0.5}, \quad (5)$$

где C_1 - константа интегрирования.

В начальный момент времени фронт травления движется перпендикулярно исходной поверхности, то есть выполняется условие $z_2'(t=t_0) \rightarrow \infty$. Тогда из (5) находим, что $C_1 = (V_{z_0})^{-1}$, или

$$z_2' = \left[\frac{V_2^2}{V_{z_0}^2 - V_2^2} \right]^{0.5}. \quad (6)$$

Выражение (6) легко интегрируется для всех z , при которых $V_{z_0} > V_2$, то есть

$$z_2 = \int_{z_0}^z \left[\frac{V_2^2}{V_{z_0}^2 - V_2^2} \right]^{0.5} dz. \quad (7)$$

Однако для случая $V_2 > V_{z_0}$ следует изменить пределы интегрирования, а именно:

$$z_2 = \int_z^{z_0} \left[\frac{V_{z_0}^2}{V_2^2 - V_{z_0}^2} \right] dz. \quad (8)$$

Поскольку скорость V_2 задана в любой точке траектории, то, очевидно, что время перемещения точки из z в $z + dz$ можно записать как $dt = dS/V_2$. Подставляя сюда выражение для dS , легко получить интегральное уравнение вида

$$t = \int_{z_0}^z \frac{1}{V_2} \frac{V_{z_0} dz}{[V_{z_0}^2 - V_2^2]^{0.5}} \quad (V_{z_0} > V_2) \quad (9)$$

Аналогично для $V_2 > V_{z_0}$:

$$t = \int_z^{z_0} \frac{1}{V_2} \frac{V_2 dz}{[V_2^2 - V_{z_0}^2]^{0.5}}. \quad (10)$$

Зависимости (9) и (10) дают уравнение типа $t = t(z, z_0)$, а поскольку подынтегральное выражение всегда положительно, то есть функция $t = t(z, z_0)$ является монотонно возрастающей, то должна существовать обратная ей зависимость - $z = z(t, z_0)$.

Исходя из этого, (7) и (8) можно переписать в виде

$$z(z = z(t, z_0); z_0) = \int_{z_0}^{z(t, z_0)} \frac{V_2 dz}{[V_{z_0}^2 - V_2^2]^{0.5}} \quad (11)$$

и

$$z(z = z(t, z_0); z_0) = \int_{z(t, z_0)}^{z_0} \frac{V_{z_0} dz}{[V_2^2 - V_{z_0}^2]^{0.5}}. \quad (12)$$

Тогда окончательно для движения поверхности травления можно записать

$$z = z(z_0, t), \quad z = z(t, z_0). \quad (13)$$

Сравнивая (13) с (2) в параметрическом задании и рассматривая ζ_0 как параметр, аналогичный V_{z_0} , получим параметрическое задание искомой поверхности травления.

Построение профиля поры

Полиэтилентерефталат. Перейдем к построению входного профиля поры на основе численных расчетов.

Вид функции $V_D(D(\zeta))$ был взят из работы [4]:

$$V_D = V_T' [1 - \exp(-D(\zeta)/D_0)]^M, \quad (14)$$

где $V_T' = V_T - V_B$; D_0 - характерный для данной системы "полимер-заряженная частица" коэффициент; M - показатель степени (подбирается эмпирическим путем).

Коэффициенты a , D_0 и M были определены из результатов кондуктометрических экспериментов с одиночными треками ионов ^{129}Xe с энергией 0,96 МэВ/нуклон: $a = 8,8$ нм; $D_0 = 3,4$ МГр; $M = 4$. Радиальное распределение поглощенной дозы рассчитывалось, согласно [4], по приближенной формуле $D(\zeta) \approx A/\zeta^n$, где $A = 18,0$ МГр, а $n = 2,1$. Скорость травления ПЭТФ вне трека была принята равной $V_B = 15$ нм/ч, а для скорости травления сердцевин трека были выбраны два значения: $V_T = \alpha V_B$, где $\alpha = 10^3$ и $\alpha = 10^4$.

Для построения линии движения точки поверхности травления необходимо задаться величиной V_{z_0} , то есть скоростью, направленной в начальный момент времени t_0 вдоль оси трека (точка $Z = 0$ и $\zeta = \zeta_0$). При этом следует иметь в виду, что на границе сердцевин трека ($\zeta = \zeta_0$) наблюдается скачок скорости травления от V_T до V_z . Однако функция V_z в соответствии с (1) (после подстановки выражений (14) и (15)) имеет две точки экстремума - максимум при $\zeta \approx 2$ нм и минимум при $\zeta \approx 6$ нм. Поэтому в качестве V_{z_0} целесообразно выбрать радиальную скорость травления в точке $\zeta = 2$ нм ($V_{z_0} > V_z$ во всем диапазоне ζ), полагая при этом,

что в процессе травления поверхность поры начина^{ет} движение в плоскости $Z = 0$.

Для отыскания зависимости $Z = Z(t, \zeta_0)$ следует воспользоваться выражением (9) ($V_{z_0} > V_z$). Однако для описания травления поверхности ПЭТФ ($\zeta_0 > 2$ нм) следует воспользоваться как (9), так и (10). Полученные кривые для ПЭТФ ЯМ представлены на рис.3.

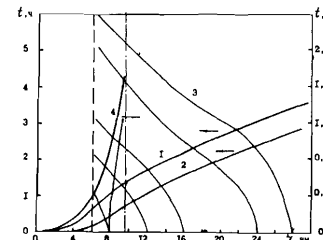


Рис.3. Зависимости $Z = Z(t, \zeta_0)$ для ПЭТФ и ПК ЯМ.

Кривые 1, 2 и 3 соответствуют ПЭТФ ЯМ для $\alpha = 10^3$ ($\zeta_0 = 2$ нм), $\alpha = 10^4$ ($\zeta_0 = 2$ нм) и $\alpha = 10^3$ ($\zeta_0 > 2$ нм) соответственно. Кривые 4 соответствуют ПК ЯМ для $\zeta_0 = 1$ и 8 нм. Пунктирная линия указывает на область в ПЭТФ ЯМ, в которой $V_z > V_{z_0}$ для любого $\zeta > 6$ нм. Штрихпунктирная линия обозначает границу области травления ПК ЯМ ($\zeta \leq 9,7$ нм), описываемую выражением (18).

Затем на основе (11) и (12) в (13) можно найти зависимость $Z = Z(\zeta_0, t)$, характеризующую движение единичного участка нормали к поверхности травления. По данной методике были проведены построения входного профиля поры в различные моменты времени травления ζ . На рис.4 (а, б) изображены входные профили поры в ПЭТФ ЯМ для $\alpha = 10^3$ и 10^4 соответственно.

Поликарбонат. В работе [5] была предложена следующая эмпирическая формула для радиальной скорости травления:

$$V_z = V_0 \exp[-E(\zeta)/kT], \quad (16)$$

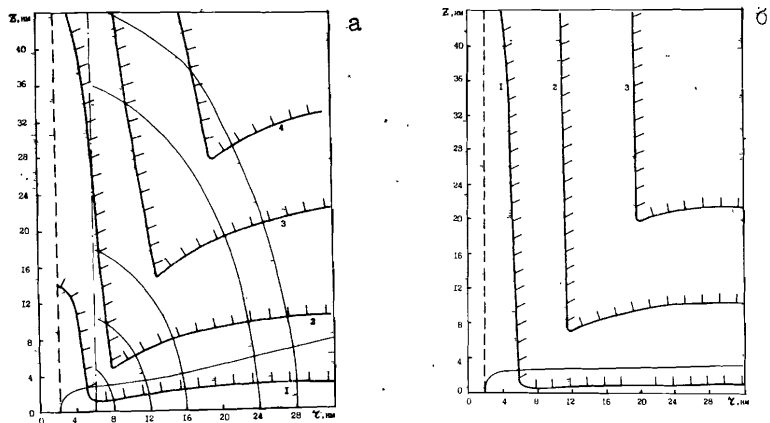


Рис.4. Профили поры ПЭТФ ЛМ в различные моменты времени травления τ : а - $\alpha = 10^3$ (1,2,3,4 - $\tau = 0,3; 1; 2$ и 3 ч); б - $\alpha = 10^4$ (1,2,3 - $\tau = 0,1; 1$ и 2 ч). Тонкими линиями построены зависимости $Z = Z(\tau_0, t)$, выходящие из точки с координатами $Z=0$ и $\tau = \tau_0$.

где $v_0 = 72 \cdot 10^{14}$ нм/ч, а

$$E(\tau) = E(\infty) - 0,2 \text{ eV} \left[1 - \left(\frac{\tau}{9,7 \text{ нм}} \right)^3 \right], \quad \tau \leq 9,7 \text{ нм}, \quad (17)$$

$$E(\tau) = E(\infty), \quad \tau > 9,7 \text{ нм}.$$

Подставляя (17) в (16) и принимая во внимание, что при таком подходе, в отличие от ПЭТФ, на границе сердцевинки трека заряженной частицы нет скачка скорости травления, а максимальная скорость

$V_2(\tau=0) = 4,116 \cdot 10^3$ нм/ч, окончательно можно записать

$$V_2 = v_0 \exp \left\{ 7,87 \left[1 - \left(\frac{\tau}{9,7} \right)^3 \right] - 36 \right\}, \quad \frac{\text{нм}}{\text{ч}}. \quad (18)$$

Положим $\tau_0 = 1$ нм, тогда из (9) получим кривые, представленные на рис.3 (4 - для $\tau_0 = 1$ нм и $\tau_0 = 8$ нм). Аналогично тому, как это было сделано для ПЭТФ ЯМ, были выполнены построения профиля поры для различных τ в ПК ЯМ (рис.5).

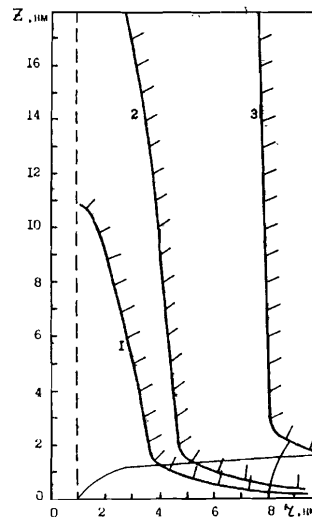


Рис.5. Профили поры ПК ЯМ в различные моменты времени травления (1,2,3 - $\tau = 0,1; 0,2$ и 1 ч). Тонкими линиями построены зависимости $Z = Z(\tau_0, t)$ для $\tau_0 = 1$ и 8 нм.

Заключение. Построенная математическая модель универсальна в том смысле, что она пригодна для любой формы зависимости $V_2(\tau)$, и поэтому может быть распространена на треки тяжелых заряженных частиц в любом полимере.

Суммируя результаты расчетов для конкретных объектов, следует отметить следующее. На начальной стадии травления ПЭТФ-мембраны формируется воронкообразный профиль, который при дальнейшей эволюции исчезает и сменяется кольцеобразным выступом, окружающим входные отверстия поры. При определенных условиях эти кольцеобразные выступы удается наблюдать экспериментально (см. рис.1б). Иная картина наблюдается в случае ПК, где на всей начальной стадии травления сохраняется воронкообразная форма пор. Такая закономерность, очевидно, распространяется на все полимеры, в которых треки тяжелых заряженных частиц не имеют зон с преимущественным сшиванием макромолекул.

При достаточно длительном травлении, когда химический агент удаляет весь радиационно-модифицированный материал в

окрестности трека, форма входного ствертия **соответствует** простому пересечению плоской поверхности с цилиндрической **границей поры** (при $\lambda \gg l$).

Обнаруженные эффекты необходимо учитывать при исследовании "ядерных" пор субмикронных размеров и, в частности, при определении параметров ядерных ультрафильтрационных мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Апель П.Ю. и др. - Коллоид. ж., 1985, т.47, №1, с.3.
2. Кузнецов В.И. и др. Сообщение ОИЯИ, I8-83-576, Дубна, 1983.
3. Апель П.Ю. и др. Препринт ОИЯИ, PI2-84-773, Дубна, 1984.
4. Apel P.Yu., Pretzsch G. - Nucl. Tracks Radiat. Meas., 1986, v.11, N 1/2, p.45.
5. Флейшер Р.Л., Прайс П.В., Уокер Р.М. Треки заряженных частиц в твердых телах. т.1, Методы исследования треков. М., Энергоиздат, 1981. 145с.
6. Воронин И.В. и др. Сб. научн. тр. Всес. н.-и.и **проект. ин-т химико-фотограф. пром.**, 1978, № 26, с.98.
7. Thomas G.E. et al. - Appl. Surface Sci., 1980, v.6, No. 3/4, p.204.
8. Briggs D. et al. - Polymer, 1980, v.21, No. 8, p.895.
9. Баранов И.А., Обнорский В.В. Вопр. атомн. науки и техники. Сер.: Физ. радиац. поврежд. и радиац. матер. (Харьков), 1981, № 5/19, с.37.
10. Rogers M. - J. Nucl. Mat., 1965, v.16, N 3, p.298.

Рукопись поступила в издательский отдел
29 июля 1987 года.

Александров О.Е. и др.
Изучение эволюции входного профиля поры
ядерной мембраны

P7-87-597

На основе выбора плоской границы поверхности околотрековой области полимера ядерной мембраны и предположения об однородности структуры материала вдоль трека заряженной частицы построена математическая модель движения фронта травления для заранее заданной функции радиальной скорости травления деструктированного материала - V_r . Для полимерных мембран с различным видом функции V_r - полиэтилентерефталатной и поликарбонатной, построены профили поры в различные моменты времени травления. Электронно-микроскопический анализ показал качественное соответствие полученных профилей геометрии входных участков пор.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод А.В.Пашкевич

Aleksandrov O.E. et al.
Study of the Evolution of the Entrance Profile
of Pores in Nuclear Membrane

P7-87-597

The mathematical model for describing of the movement of the etching surface for a given function of the radial etching rate of destroyed material, V_r , is constructed under the assumption that the boundary surface of the track region of the polymer is plane and the material has uniform structure along the charged particle track. The pore profiles in polymeric membranes with different forms of the function V_r (polyethylene terephthalate and polycarbonate membranes) are drawn for various etching times. The analysis made using an electron microscope has shown the qualitative correspondence of the calculated profiles to the geometry of the entrance sections of pores.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987