

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИИМИДА,
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ag^+**

**С. А. Вабищевич¹, В. С. Волобуев², Д. И. Бринкевич²,
М. Г. Лукашевич², Ф. А. Нажим²**

¹Полоцкий государственный университет

²Белорусский государственный университет, brinkevich@bsu.by

В последнее время большой интерес проявляется к новому типу материалов – полимерным нанокомпозитам. В таких системах полимерная матрица содержит включения нанометрового размера другого вещества. Ионная имплантация позволяет эффективно и быстро получать желаемые металлополимерные композиты в форме тонких пленок. При этом исходная молекулярная структура и элементный состав облучаемого полимера, а также режимы ионного облучения определяют микроструктуру, фазовый состав и, соответственно, физико-химические свойства формируемого нанокомпозитного материала. Отметим, что интенсивное воздействие высокоэнергетичных ионов на полимер приводит к разрушению молекулярных связей в полимере. Однако, появление новых функциональных групп, изменение микроструктуры и морфологии поверхности полимера под ионным пучком обуславливает появление принципиально новых свойств у облученного приповерхностного слоя полимерной пленки. Полученные с помощью ионной технологии металлополимерные нанокомпозитные пленки являются перспективными материалами для микроэлектроники, устройств магнитной и магнитооптической записи и хранения информации, нелинейно-оптических приборов и устройств, газовых сенсоров, нанобатарей и защитных покрытий [1].

В данной работе исследованы пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиимида (ПИ) толщиной 40 мкм, имплантированные ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ, в интервале доз $1,0 \cdot 10^{16} - 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ в остаточном вакууме $10^{-5} \text{ мм. рт. ст.}$ на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. При заданных режимах и условиях имплантации температура облучаемых полимерных пленок не превышала 370 К.

Измерения микротвердости (H) проводились по стандартной методике на приборе ПМТ-3; результаты 50 испытаний подвергались статистической обработке. Измерялись обе диагонали отпечатка, а микротвердость (H) рассчитывалась по их среднему значению. Погрешность измерения H не превышала 3 %.

После процесса индентирования образцов как ПЭТФ, так и ПИ, при всех используемых нагрузках, на поверхности полимеров отчетливо наблюдается отпечаток только четырех ребер призмы индентора. Границы квадрата отпечатка плохо различимы и непосредственно сам отпечаток хорошо наблюдается только в поляризованном свете. Отпечаток индентора имеет форму квадрата с вогнутыми внутрь сторонами. Это свидетельствует, во-первых, о наличии достаточно существенного упругого последействия после снятия нагрузки и, во-вторых, об однородности механических свойств исследовавшихся образцов. Упругая релаксация отпечатка особенно хорошо

выражена при малых нагрузках и низких дозах имплантации, особенно у образцов ПЭТФ. При увеличении дозы имплантации доля упругой деформации падает и при $\Phi = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, деформация становится преимущественно пластической. Искажений отпечатков, сколов и трещин в углах не наблюдалось. Резюмируя результаты исследования при низких значениях нагрузки можно заключить, что в диапазоне доз имплантации $(3-7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в исследуемых нами образцах облученных полимеров наблюдается переход от частично упругой к пластической деформации. Кроме того, статистический анализ показывает, что в имплантированных образцах ПИ и ПЭТФ, случайное распределение величины H подчиняется нормальному (гауссову) закону. Это указывает на достаточно высокую однородность облученных образцов и отсутствие в них дефектов с размерами, сопоставимыми с размерами отпечатка индентора (2–5 мкм).

Микротвердость имплантированных образцов (рис. 1) существенно понижается (~ 2 раза) при возрастании нагрузки от 5 до 50 г, а при дальнейшем росте нагрузки изменяется незначительно. Такое поведение механических свойств полимера обусловлено наличием в нем тонкого приповерхностного слоя с высокой твердостью. Толщина этого слоя, по нашим оценкам, не превышает 0,1 мкм и сравнима с величиной проецированного пробега иона Ag^+ с энергией 30 кэВ в ПЭТФ и ПИ, т. е. с толщиной модифицированного имплантацией слоя полимера. За пределами этого слоя

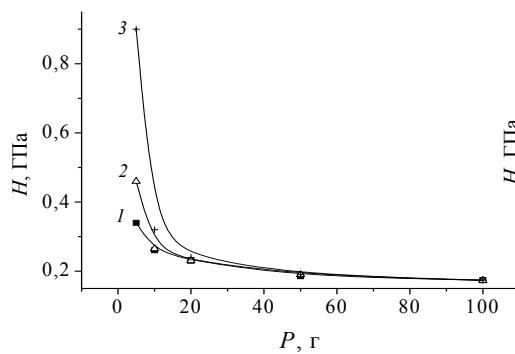


Рис. 1. Зависимость микротвердости от величины нагрузки образцов полиимида, имплантированных ионами Ni с дозами: $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (кривая 1) и $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (кривые 2 и 3). Плотность ионного тока: 4 (кривая 1), 8 (кривая 2) и 8 мкА/см² (кривая 3), соответственно

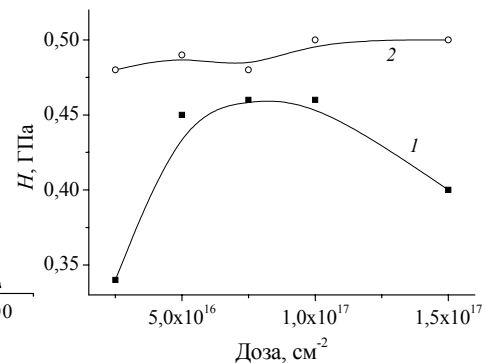


Рис. 2. Дозовые зависимости микротвердости (нагрузка 5 г) образцов ПИ (1) и ПЭТФ (2)

существенного изменения прочностных характеристик полимера не наблюдается.

Эффект приповерхностного упрочнения существенно возрастает при увеличении дозы ионов Ag^+ при имплантации полиимида (рис. 2). Однако, в ПЭТФ в диапазоне $\Phi = (1-15) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ величина микротвердости приповерхностного слоя изменяется незначительно, что указывает на существенную роль молекулярной структуры облучаемого полимера в формирование упрочняющего слоя. Отметим, что эффект приповерхностного слоя возрастает при увеличении плотности ионного тока имплантации. Формирование приповерхностного упрочненного слоя приводит также к короблению исследованных образцов – все исследованные полимерные пленки были

вогнуты с имплантируемой стороны, причем величина прогиба возрастала с ростом дозы имплантируемых ионов.

Приведенные экспериментальные данные недвусмысленно свидетельствуют о том, что микроструктура модифицированного ионным облучением поверхностного слоя полимера существенно отличается от структуры исходного объемного полимера. Сформированный имплантацией поверхностный слой имеет прочностные характеристики близкие к твердым (кристаллическим) материалам. Например, при механических повреждениях (царапинах) в этом слое наблюдалось характерное для кристаллических тел, но не для полимера, растрескивание. При этом, размеры трещин и расколов в слое возрастали с увеличением дозы облучения. Пластического последствия (восстановления отпечатка после снятия нагрузки) при наличии такого слоя не наблюдалось.

Совокупность полученных экспериментальных данных может быть объяснена, принимая во внимание основные положения физики радиационного воздействия на органические материалы. Известно [4], что при облучении полимеров имеет место сильная деструкция молекулярных цепей и формирование свободных радикалов в облученном слое. Формирование и последующая рекомбинация свободных радикалов приводят к образованию новых ковалентных связей между макромолекулами, к радиационно-стимулированному сшиванию макромолекул (что, на начальном этапе воздействия обуславливает упрочнение и потерю пластических свойств), а затем с последующим ростом дозы, к увеличению хрупкости полимерного материала. При низкой концентрации радикалов в облученном полимере будут преобладать монорадикальные реакции, что обуславливает деструкцию полимера по радикальному механизму. Возрастание концентрации свободных радикалов с ростом дозы имплантации (или плотности ионного тока) приводит к увеличению вклада бирадикальных процессов (в частности, сшивания) за счет реакции рекомбинации радикалов. При более высоких дозах эффекты от процессов сшивания полимера начинают доминировать над радиационной деструкцией. Отметим [4], что облучение приводит к разбуханию и, соответственно, к снижению плотности полимера в имплантированном слое. Различия в плотностях имплантированного слоя и полимерной матрицы, вероятнее всего, является причиной коробления имплантированных образцов полимера.

Как уже было отмечено выше, физико-механические характеристики имплантированных образцов полиимида и полиэтилентерефалата существенно различаются. Особенно ярко это проявляется при сопоставлении дозовых зависимостей эффекта радиационного упрочнения в ПИ и ПЭТФ (рис. 2). Так величина микротвердости приповерхностного слоя имплантированного ПЭТФ выходит на насыщение уже при минимальной дозе $1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и при дальнейшем росте дозы изменяется незначительно. Напротив, в ПИ эффект поверхностного радиационного упрочнения растет с дозой и достигает максимума при $\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Описанные выше особенности указывают на различные механизмы упрочняющего эффекта в имплантированных пленках ПИ и ПЭТФ. Из-за различий в химической структуре и радиационного воздействия на ПЭТФ по сравнению с ПИ, механизм радиационного упрочнения пленок ПЭТФ, по-видимому, идет по разным сценариям. Предположительно, доминирующим механизмом радиационного упрочнения пленок ПЭТФ является процесс формирования наночастиц металла, а в ПИ – углеродных нанокластеров в облученном слое.

Как известно [1, 2], при дозах выше, чем $1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в имплантированных полимерах наблюдаются процесс зарождения и роста наночастиц имплантированного

металла. Размеры таких металлических включений варьируются в пределах от 5 до 100 нм. Кроме того, хорошо известно [5], что наноструктурированные пленки имеют более высокую микротвердость, чем обычные крупнозернистые пленки. Предполагается, что границы нанозерен (в нашем случае, металлических нановключений) препятствуют перемещению дислокаций и возникновению микротрещин, что приводит к росту величины микротвердости. Вероятно, в случае ПЭТФ работает подобный механизм упрочнения, обусловленный наноструктурированием облученного слоя за счет формирования металлических наночастиц, концентрация которых возрастает с ростом дозы имплантации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Popok, V. N.* Compositional and structural alterations of polymers under low-to-medium-energy ion implantation / V. N. Popok // Surface Science Research. Amsterdam: Nova Science Publishers Inc. 2005. P. 147.
2. *Степанов, А. Л.* Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации (Обзор) / А. Л. Степанов // Журнал технической физики. 2004. Т. 74. № 2. С. 1.
3. *Герасимов, А. Б.* О распределении величины микротвердости по глубине образца / А. Б. Герасимов [и др.] // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 7. С. 1225.
4. *Грасси, Н.* Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Д. Скотт // М.: Мир, 1988. 246 с.
5. *Андриевский, Р. А.* Высокорастворимая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия наноструктурных боридонитридных пленок / Р. А. Андриевский, Г. В. Калинин, Д. В. Штанский // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 4. С. 741.