Вісник ХНУ, № 1075, серія «Фізика», вип. 18, 2013. с. 24-29

PACS: 61.80.Jh; 61.82.Pv
УДК 541.183.4

Удосконалення умов опромінювання полімерних плівок іонами аргону та одержання трекових мембран з наскрізними порами діаметром ≤ 50нм

І.В. Воробйова[1], Б.В. Зайцев[2], А.П. Кобець[2]

[1]Харьківский Національний університет ім. Каразіна,
Украина, 61077, Харків, пл. Свободи, 4,
[2]Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут",
Україна, 61108, Харків, вул. Академічна, 1

Удосконалено усі системи Харківського лінійного прискорювача важких іонів ЛУМЗІ для опромінювання полімерної плівки прискореними іонами аргону з енергією 1 МеВ/нукл і дозою $10^7 \div 10^{10}$см$^{-2}$. Забезпечено рівномірний розподіл іонів по поверхні плівці з наперед заданою щільністю та направленням треків. Досліджено кінетику травлення треків іонів аргону для створення наскрізних пор. Методами електронної мікроскопії отримано залежності діаметрів наскрізних пор від часу травлення для різних концентрацій травника. Встановлено режими травлення для створення наскрізних пор з однаковим діаметром ≤ 5нм на всій поверхні та глибині плівки.

Ключові слова: іони аргону, опромінення, травлення наскрізних пор, електронна мікроскопія, трекові мембрани.

Усовершенствованы все системы Харьковского линейного ускорителя ЛУМЗИ для облучения полимерной пленки ускоренными ионами аргона с энергией 1 МэВ/нукл и дозой $10^7 \div 10^{10}$см$^{-2}$. Обеспечено равномерное распределение ионов по поверхности пленки с заранее заданной плотностью и направлением треков. Исследована кинетика травления треков для создания сквозных пор. Методами электронной микроскопии получены зависимости диаметров сквозных пор от времени травления в травителях разной концентрации. Определены условия травления для получения сквозных пор с одинаковым диаметром ≤ 5 нм на всей поверхности и в глубине пленки.

Ключеаые слова: ионы аргона, облучение, травление сквозных пор, электронная микроскопия, трековые мембраны.

At the Kharkov heavy ion linear accelerator (MILAC) a system for the irradiation of polymer films by Ar ions with energy of 1 MeV/u, with intensity ions of $10^7 \div 10^{10}$particles/s^{-2} and with uniform track distribution was developed. The kinetic of etching the through Ar ion tracks was studied. Changes in the diameter and depths of pores were investigation by methods of electron microscopy. A possibility to obtain of the through pores with diameter ≤ 5 nm was established.

Keywords: Ar ions, Irradiation, Through pore etching, Electron microscopy methods, Track membranes.

Пучки важких іонів знаходять широке прикладне застосування в багатьох областях науки і техніки. Серед багатьох напрямів промислового застосування лінійних прискорювачів важких іонів слід відзначити виробництво трекових мембран [1-6], які мають унікальні властивості. Звичайні фільтри дозволяють очистити розчини від часток, розмір яких більше 10 мкм. Більш глибоке очищення можливе лише з використанням мембранних технологій.

Переважними особливостями трекових мембран є:

- Висока ефективність фільтрації (не менше 99.9%);
- Висока однородність заданого розміру пор (±5%);
- Відсутність генерації часток матеріалом мембран;
- Гладка поверхня, міцність та гнучкість, стійкість до розтріскування;
- Біологічна інертність;
- Мембрани відповідають усім вимогам до медичних матеріалів і дають можливість якісної фільтрації медичних препаратів.

Процес одержання трекових мембран заснований на опроміненні полімерної монолітної плівки прискореними важкими іонами з наступною фізико-хімічною обробкою для формування пор заданого розміру [1-3]. Високоенергетичні важкі іони, проходячи крізь полімерну плівку, вступають в кулонівську взаємодію з електронною підсистемою полімеру, що супроводжується інтенсивною передачею енергії.

© Воробйова І.В. , Зайцев Б.В. , Кобець А.П. , 2013

Енергія передається середовищу локально вздовж траєкторії частки, при цьому відбувається збудження та іонізація атомів, що приводить до утворення суцільного протяжного дефекту структури або треку.

Експлуатаційні характеристики трекових мембран залежать від набору структурних параметрів: товщини мембрани, діаметра пор, розкиду діаметра пор, густини пор, форми пор. Кожний з цих параметрів накладає вимоги до пучків високоенергетичних іонів і до наступної фізико-хімічної обробки опромінених плівок. Густина пор в трекових мембранах складає від 10^6 до 10^{10} см$^{-2}$, тому при інтенсивності пучка важких іонів 10^{12} с$^{-1}$ опромінення 1 м^2 плівки вимагає до 100с, звідки визначається продуктивність прискорюючого комплексу для виробництва трекових мембран.

Трекові мембрани виготовляються, як правило, з лавсанової плівки (поліетилентерефталат) товщиною 10÷20 мкм, шириною до 320 мм, накрученої на бобіну (довжина плівки в бобіні 2÷2.5 тис. метрів). Пористість трекових мембран визначається міцністю плівки і складає від 10 до 25%.

Безсумнівним лідером у виробництві трекових мембран є Лабораторія ядерних реакцій ОІЯД м. Дубна, Росія. Опромінення пучками іонів Co, Kr, Xe, прискореними до енергій 1÷1,5 МеВ/нуклон, з інтенсивністю $5\cdot10^{12}$ с$^{-1}$ проводиться на циклотроні У-300 [1,3].

На Україні в даний час трекові мембрани не виробляються, проте після доробки і модернізації систем Харківського лінійного прискорювача важких іонів ЛУМЗІ досягнуті умови для опромінення іонами Ar полімерних плівок дозами до 10^{10} см$^{-2}$. Застосування лінійних прискорювачів важких іонів в найбільшій мірі відповідає виробництву трекових мембран. Основні переваги лінійного методу прискорення полягають у простоті виводу пучка з прискорювача, високій інтенсивності прискорених іонів, простій та дешевій конструкції систем прискорювача, малому рівні споживання енергії, що значно знижує експлуатаційні витрати, і, таким чином, знижує вартість виробництва трекових мембран. Після встановлення методики фізико-хімічної обробки опромінених плівок, можна буде одержувати якісні зразки трекових мембран для рішення багатьох прикладних задач.

Створення системи іонного опромінення лінійного прискорювача ЛУМЗІ.

Харківський лінійний прискорювач важких іонів ЛУМЗІ є складним фізико-технічним комплексом [4], що складається з таких основних систем: інжектор, передобдиркова секція на енергію 1 МеВ/н з A/q=15 (A-маса іона, q-його заряд), основна секція на енергію 8,5 МеВ/н з A/q=5, система живлення іонного джерела, вакуумна система, система термостабілізації, іонно-оптична система супроводження пучка, система управління, система живлення магнітних квадруполів трубок дрейфа. Структурну схему прискорювача наведено на рис. 1.

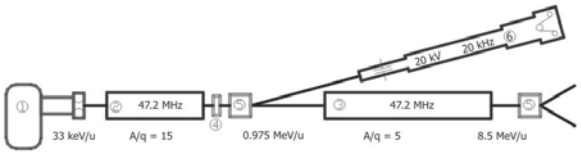


Рис. 1 Структурна схема лінійного прискорювача важких іонів ЛУМЗІ: 1 - інжектор з джерелами іонів типа дуоплазмотрон та MEVVA, 2 - передобдиркова секція на зустрічно-штирьовій прискорюючій структурі (IH-structure), 3 - основна секція на IH-structure, 4 - вуглецева обдиркова мішень, 5 - розподільний магніт; 6 - система іонного опромінення.

В передобдирковій секції застосована зустрічно-штирьова прискорююча структура Прискорююча структура зустрічно-штирьового типу при рівномірному розподілі прискорюючого поля в зазорах між трубками дрейфу забезпечує темп прискорення 3,5 МеВ/м. Таким чином, на довжині близько 4 м є можливість прискорювати іони з A/q=15 при середніх градієнтах електричного поля в прискорюючих зазорах 91 кВ/см.

Прискорений в передобдирковій секції пучок важких іонів проходить через камеру обдирання, де на вуглецевих фольгах відбувається підвищення зарядності іонів, що полегшує відхилення пучка магнітом.

Передобдиркова секція (рис.1, п.2) прискорювача ЛУМЗІ прискорює тризарядні іони аргону Ar_{40}^{+3} до енергії 1МеВ/нуклон. Потім в камері обдирання (рис.1., п.4) на вуглецевій плівці застосовується процес перезарядження пучка іонів аргону до дванадцятизарядного стану з подальшим відхиленням магнітом (рис.1., п.5) прискореного пучка у систему іонного опромінення.

Для забезпечення рівномірного розподілу треків у полімерній плівці із заданою щільністю і спрямованістю треків розроблена система іонного опромінення (рис.1., п.6) до складу якої входять: система формування профілю пучка, електростатичний скануючий пристрій, іонопровід змінного перетину і камера іонного опромінення зі стрічкопротягувальним механізмом.

В стрічкопротягувальному механізмі магнітофонного типу рухається полімерна плівка шириною до 320 мм із швидкістю близько 1м за хвилину. Плівка накручується з однієї бобіни на іншу, при цьому проходить через циліндричний барабан, на якому полімерна плівка опромінюється пучком важких

іонів під різними кутами, що значно знижує ймовірність перекриття пор після подальшої фізико-хімічної обробки. Для одержання достатньо рівномірного розподілу пор на поверхні плівки (±5%) створена система сканування пучка в горизонтальній площині з частотою до 20 кГц і величиною синусоїдальної напруги до 30 кВ. Цим забезпечується багаторазове проходження пучка по одній і тій самій площі, що дає рівномірний розподіл пор по поверхні.

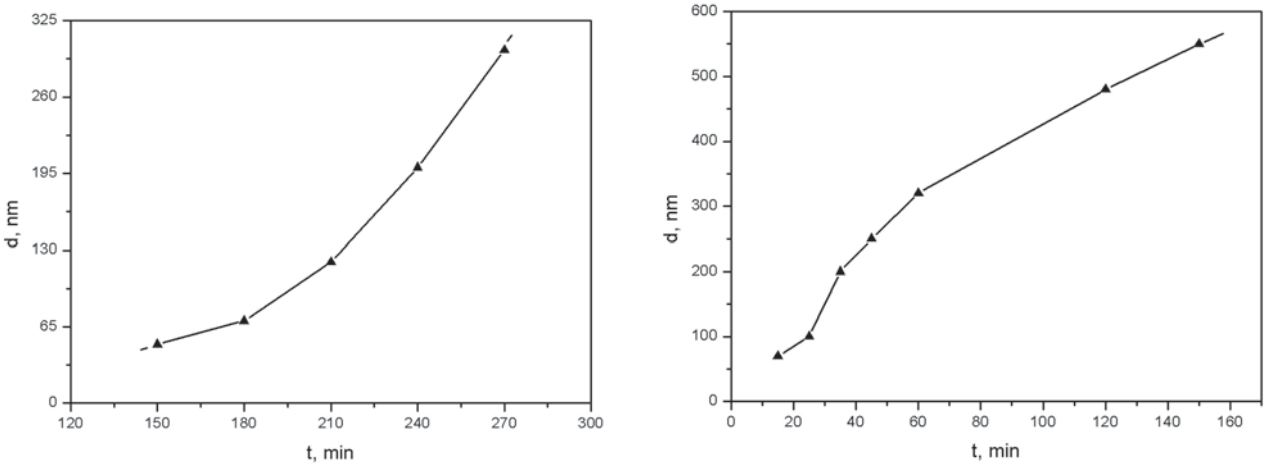
Хімічна обробка (сенсибілізація та травлення) полімерної плівки проводилася на дослідних зразках ПЕТФ-КЕ плівки (ГОСТ 24234-80) товщиною 6 мкм, опромінених іонами аргону Ar_{40}^{12+}, прискореними до енергії 1 МеВ/нуклон із середнім струмом 10^{10} часток за секунду.

Дослідження кінетики травлення пор

Проведено дослідження режимів травлення треків іонів Ar у ПЕТФ плівках, які дозволили б одержувати наскрізні пори діаметром <0.1мкм. Для травлення наскрізних каналів малих діаметрів необхідно вибрати розчини такої концентрації й температури травлення, при яких швидкість травлення пор убік збільшення діаметра була набагато менше, ніж швидкість травлення дефектної області треку в глибину плівки. Аналіз літературних і отриманих нами даних [5,6] дозволив припустити, що такі умови травлення реалізуються при витримці ПЕТФ плівок у розчинах NaOH слабкої концентрації. У раніше проведених дослідженнях ми використовували розчини NaOH з концентрацією 5N, 2N 0.5N і травлення плівок проводилося при 55°C [7]. Було встановлено, що в 5N розчині згодом травлення не тільки збільшується глибина пор, але й швидко збільшується їхній діаметр, так що до моменту формування наскрізних пор їхній діаметр уже перевищує 0.1 мкм. При травленні в 2N і 0.5N розчинах при 55°C мінімальний діаметр отриманих наскрізних пор виявився не достатньо малим ≥0.07 мкм. Крім того, в 2N і 0.5N розчинах при 55°C процес травлення триває досить довго [5,7]. Наприклад, при травленні в 0.5N розчині при 55°C час травлення наскрізних каналів досягає 3.5 години, що незручно для практичних застосувань. Тому ми підвищили температуру травлення до 70°C й використовували в якості травників 0.5N і 2N розчини NaOH. Для досліджень використовувалися ПЭТФ плівки, опромінені іонами Ar з енергією 1 МеВ/нукл. Доза опромінення змінювалася від 10^6см$^{-2}$ до 10^9см$^{-2}$. Сенсибілізація полягала в опроміненні всіх плівок ультрафіолетовим випромінюванням (УФ) з максимумом випромінювання в інтервалі довжин хвиль 320-360нм протягом 5-6 годин та витримки зразків у диметилформамиді (ДМФ) при кімнатній температурі протягом 15 хвилин. Як показали попередні дослідження, такий спосіб сенсибілізації значно підвищує швидкість травлення пор в глибину плівки [8-10]. Після травлення плівки розколювалися в рідкому азоті. Пори в об'ємі й на поверхні плівок досліджувалися в скануючому і в просвітчастому електронному мікроскопах по описаним у попередніх роботах методикам [8-10].

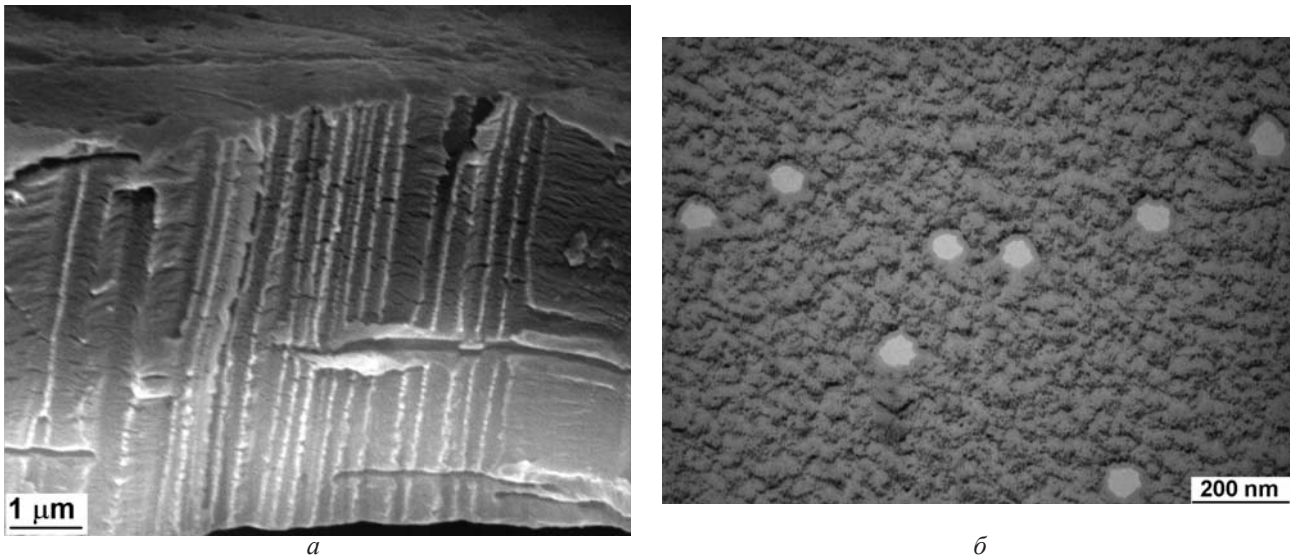
Для кожного часу травлення діаметр (d) пор вимірявся по електронномікроскопічним знімках пор на поверхні. Середнє значення діаметра пор визначалося в результаті виміру не менш 50 пор. Інформація про часи травлення й діаметри пор представлена в таблиці 1.

При травленні у 0.5N розчині наскрізні пори мінімального діаметра (40±10) нм вдалося одержати травленням протягом 130 хвилин. У 2N розчині наскрізні пори мінімального діаметра (50±10) нм протравлювалися протягом 12 хвилин. Скориставшись даними таблиці 1, порівняємо радіальну швидкість травлення пор (v_r) зі швидкістю травлення пор у глибину плівки (v_l), назвемо цю швидкість лінійною. Лінійну швидкість травлення ми визначали з даних



а *б*

Рис. 2. Залежності діаметрів пор від часу травлення в 0.5N розчині NaOH (а) та у 2N розчині (б).



а *б*

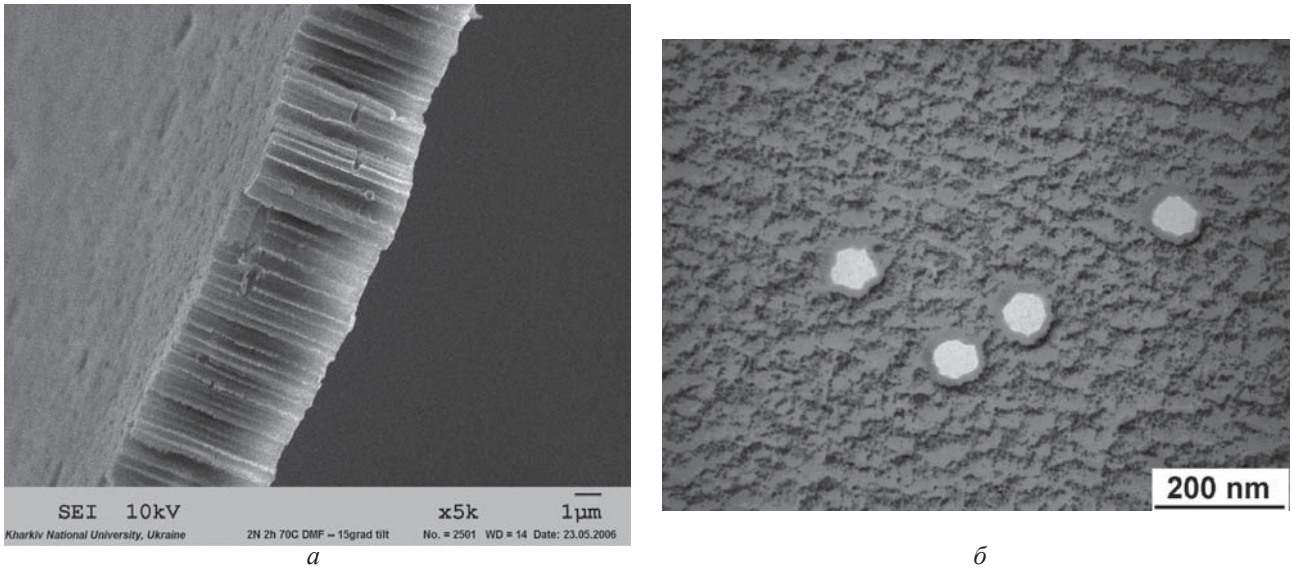
Рис. 3. Пори на торцевому відколі (а) і поверхні плівки (б), протравленої протягом 130 хвилин в 0.5N розчині NaOH при температурі70°С. Діаметр пор (40±10)нм.

про час прориву й товщині плівки. Як час прориву τ ми брали час, при якому формуються наскрізні пори найменшого діаметра. Для встановлення цього часу ми розколювали зразки після кожного травлення і фіксували мінімальний час, при якому протравлювалися наскрізні пори.

Встановлено, що для 0.5N розчину при товщині плівки 6 мкм швидкість травлення треків у глибину плівки (v_l) дорівнює 23нм/хв. За час прориву діаметри наскрізних пор досягли (40±10)нм. Це відповідає радіальній швидкості травлення пор v_r=0.15нм/хв. Для травлення у 2N розчині за час прориву ці швидкості відповідно дорівнюють 250нм/хв та 2.0нм/хв. Таким чином, швидкості травлення пор у 2N розчині майже на порядок більші, ніж у 0.5N розчині. Але відношення лінійної швидкості травлення пор до радіальної більше для 0.5N розчину(v_l / v_r =153 для 0.5N розчину ,v_l / v_r =125 для 2N розчину). Це забезпечує можливість одержання мембран з меншим діаметром наскрізних пор при травленні у 0.5N розчині ніж у 2N розчині. Але час травлення наскрізних пор у 0.5N розчині дуже великій, що робить цей розчин малоефективним для отримання мембран великої площі.

Графіки залежності діаметрів пор від часу травлення у 0.5N та 2N розчинах представлені рис. 2.

Отримані залежності принципово відрізняються для 0.5N та 2N розчинів NaOH. Основна відмінність спостерігається в області малих діаметрів пор. Якщо для 0.5N розчину NaOH на початковій стадії травлення діаметр пор повільно збільшується згодом травлення, то для 2N розчину NaOH, навпаки, діаметр пор швидко росте згодом травлення й вихід на лінійну залежність відбувається тільки після того, як діаметр пор стає ≥0.2мкм. Причина такої відмінності пов'язана з тим, що 2N розчин NaOH значно агресивніше, ніж 0.5N. Вже за короткий час виявляються наскрізні канали, що



а *б*

Рис. 4. Торцевий відкол (а) і пори на поверхні зразка (б), обробленого в 2N розчині NaOH протягом 15 хвилин.

полегшує вихід з області треку продуктів травлення й обновлення розчину в треку. Свіжий розчин активно впливає на дефектну область треку, прискорюючи процес травлення. Вихід на стаціонарну стадію для обох розчинів відбувається тільки після того, як повністю витравлюється дефектна область треку.

Наскрізні пори з мінімальним діаметром на торцевому відколі й поверхні мембрани після травлення у 0.5N розчині показані на рис. 3. На знімку торцевого відколу добре видно, що пори є наскрізними. Діаметр цих пор настільки малий (40±10) нм, що не було змоги їх побачити на поверхні зразка в скануючому електронному мікроскопі (рис. 3а). Пори стають видні тільки при дослідженні поверхні плівки методом реплік у просвітчастому електронному мікроскопі при великому збільшенні (рис. 3б).

Наскрізні пори з мінімальним діаметром на торцевому відколі й поверхні мембрани після травлення у 2N розчині NaOH показані на рис. 4.

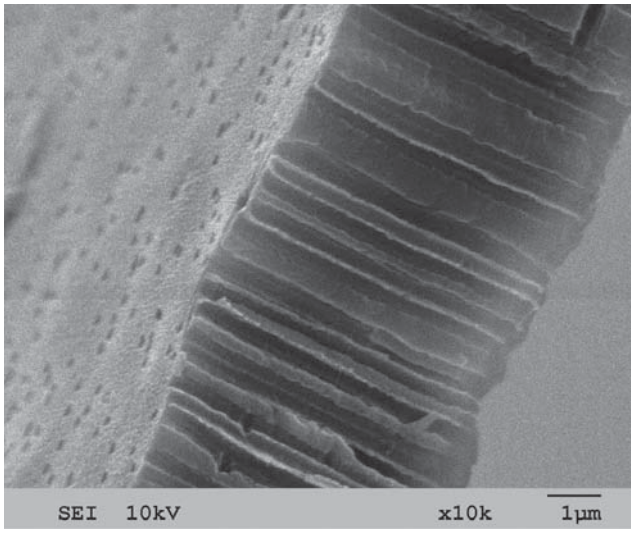


Рис. 5. Трекова мембрана з порами діаметром 0.09±0.01мкм.

Добре видно, що пори мають правильну круглу форму й постійний діаметр по всій товщині плівки. Короткий час травлення наскрізних пор при такому режимі обробки плівки більш ефективний для поточного створення мембран.

Мембрана, в якій добре видні пори як в об'ємі, так на поверхні після 20 хвилин травлення у 2N розчині NaOH показана на рис. 5.

На поверхні мембрани майже не спостерігаються пори, що перетинаються, навіть при такому достатньо великому діаметрі пор. Це свідчить про якісне розсіювання іонів при опромінюванні. Таким чином, отримані мембрани мають характеристики, які не відрізняються від характеристик мембран, опромінених більш важкими іонами.

Висновки

На Харківському лінійному прискорювачі важких іонів розроблено систему іонного опромінення із заданою щільністю і спрямованістю іонів, яка забезпечує рівномірний розподіл треків у полімерній плівці .

Досліджено кінетику травлення треків іонів аргону для створення наскрізних пор з діаметром ≥ (45±10) нм.

Встановлено, що підвищення температури травлення до 70°С приводить до того, що в опромінених іонами Ar ПЕТФ плівках лінійна швидкість травлення пор збільшується швидше, ніж радіальна. Це значно скорочує час прориву, протягом якого формуються наскрізні пори мінімального діаметра.

У мало концентрованому розчині NaOH (0.5N) навіть при температурі травлення 70°С час травлення, необхідний для формування наскрізних пор, дуже великий (130 хвилин). Збільшення діаметра пор відбувається повільно, що дозволяє одержувати мембрани з порами, діаметр яких відрізняється на невелику величину ±10нм. Основним недоліком цього режиму травлення є занадто великий час травлення наскрізних пор, що робить цей режим цікавим для наукових досліджень, але малоефективним для виробництва великих об'ємів трекових мембран.

При травленні в більше концентрованому розчині NaOH (2N) процес травлення й збільшення діаметра пор відбуваються швидко. При 70°С і радіальна, і лінійна швидкості травлення пор майже на порядок перевищують швидкості травлення в 0.5N розчині NaOH. Уже за 15 хвилин травлення виявляються наскрізні пори діаметром ≥50нм. Надходження свіжого розчину в область треку приводить до швидкого збільшення діаметра пор, що значно скорочує процес одержання мембран.

Використання лінійного прискорювача іонів та опромінення іонами Ar не впливає на якість мембран, але значно зменшує їх вартість в порівнянні з вартістю мембран, опромінених більш важкими іонами.

Таблиця 1.

Значення діаметрів пор при різних часах травлення в 0.5N (а) та 2N (б) розчинах NaOH при 70°С

T=70°C						
t, мин	130	150	180	210	240	270
d, nm	40±10	50±10	70±10	120±20	200±20	300±20

а

T=70°C							
t, min	15	25	35	45	60	120	150
d, nm	60±20	100±20	200±30	250±30	300±30	480±30	550±30

б

1. Г.Н. Флеров. “Перспективы развития физики тяжелых ионов”. Труды V Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, т.1, 23 (1976).
2. Г.Н. Флеров, П.Ю. Апель, А.Ю. Дидык, В.И. Кузнецов, Р.Ц. Оганесян. Препринт ОИЯИ, Р7-88-696, Дубна, (1988).
3. Г.Н. Флеров, А.М. Андриянов, С.Л. Богомолов, и др. Труды 10-го Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, т.2, ОИЯИ, Д9-87-105, Дубна, с.131, (1986).
4. V.A. Bomko, M.T.Bryk, M.P.Dyachenko, A.F., Kobets et. al. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-физические исследования. №2(46) Харьков, ННЦ ХФТИ, 193 (2006).
5. M.T. Bryk, A.F. Kobets, A. Kryshtal, I.V. Vorobyova, B.V. Zajtsev. Investigation of porous structure in the PET films irradiated with Ar ions. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 251, p.419 (2006).
6. P. Apel, A. Schulz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis, Nucl. Instr. and Meth. in Phis. Res., B146, 468 (1998) .
7. М.Т. Брык, Воробьева, Т.Г.Гарбовицкая, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец. Вісник ХНУ, с. Фізика, 651, в.8, 59 (2005).
8. V.A. Bomko, A.F. Burban, A.F. Kobets, A. Kryshtal, I.V. Vorobyova, B.V. Zajtsev. Nucl. Instr. and Meth. B 266, 256 (2008).
9. В.А. Бомко, А.Ф. Бурбан, И.В. Воробьева, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец, А.П. Кришталь. Вісник ХНУ, с. Фізика, в.10, 71 (2007).
10. Воробьева, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец. Вісник ХНУ, с. Фізика, в.15, 49 (2011).