

УДК 541.64:539.2:535.5

© 1992 г. С. С. Гусев, И. С. Малащенко, М. М. Кабаев,
Л. Е. Старовойтов

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ

Методами ИК-спектроскопии МНПВО и НПВО, эллипсометрии в видимой области спектра и растровой электронной микроскопии проведены исследования структурных и оптических свойств приповерхностных слоев ПЭТФ и фторопласта-4, модифицированных бомбардировкой ионами газов различной энергии и дозы. Определены показатели поглощения и преломления слоев и исследована кинетика их изменения в зависимости от энергии и дозы облучения. Показано, что в результате бомбардировки ионами для пленок фторопласта-4 резко возрастают оптические потери в результате приповерхностного их разрушения, а в пленках ПЭТФ формируется фильтрующий слой с оптическими параметрами, резко отличающимися от исходных для пленки.

Модификацию структуры и свойств поверхности твердых тел методом ионной бомбардировки широко применяют при создании полупроводниковых приборов и обработке материалов из металла [1, 2]. Последнее время значительный интерес к данному методу проявляется и с точки зрения приложения его к полимерам. Получаемые при этом результаты позволяют говорить о возможности создания новых методов управления структурой и свойствами полимерных материалов. Однако строение высокомолекулярных соединений, обусловленное их спецификой, и ряд процессов, связанных с разрушением, вносят определенные трудности при анализе взаимодействия ионов с поверхностью полимеров и требуют детального изучения.

При постановке задач на указанные исследования предпочтение имеют спектральные и оптические методы, позволяющие проводить неразрушающий анализ локальных областей систем. Таковыми являются методы ИК-спектроскопии внутреннего отражения и методы спектральной эллипсометрии [3, 4].

Рассмотрим результаты исследований строения, спектральных и оптических свойств поверхностных и приповерхностных слоев двух видов полимерных пленок, образцы которых подвергали облучению ионами разной энергии различными дозами.

Образцами для исследований служили стандартные промышленные пленки из ПЭТФ толщиной 100 и 10 мкм и пленки из фторопласта, толщина которых 40–80 мкм. Облучение производили ионами гелия, аргона, азота, кислорода на установке «Везувий-1» при значениях энергий 50, 75 и 175 кэВ. Дозы обработки меняли от 10^{13} до 10^{16} ион/см². Указанные образцы исследовали с помощью метода эллипсометрии в видимой области спектра, а также спектральными методами НПВО и МНПВО в ИК-области. Поляризационные углы измеряли на компенсаторном эллипсометре, работающем на длине волны 0,63 мкм, позволяющем проводить многоугловые измерения. При исследовании анизотропных образцов предварительно определяли направление оптических осей с помощью поляризационного микроскопа. Значения оптических параметров исследованных пленок рассчитывали, используя как слоевые

модели в приближении изотропности системы, так и модель изотропного слоя на анизотропной подложке.

Спектральные измерения выполнены с помощью спектрофотометра типа UR-20, оснащенного нестандартными устройствами МНПВО с элементами из германия и KPC-5 (с углами падения излучения соответственно 35 и 45°). Указанные устройства обеспечили регистрацию ИК-спектров поглощения приповерхностных слоев различной толщины.

Оптические параметры определяли методом Фаренфорта (метод двух углов, приближение полубесконечной среды) с помощью устройств однократного отражения с полуцилиндрами из KPC-5 [5]. Оценки произведены с использованием таблиц [6]. Указанные устройства использовали также выборочно при оценках оптических параметров в приближении однородный слой на подложке (метод пяти углов [7]). Интервал углов падения 34–60°.

Результаты исследований показали, что по мере повышения энергии и дозы облучения образцы из ПЭТФ приобретают бурый оттенок и зеркальный блеск со стороны облучаемой поверхности. Прямое микроскопическое наблюдение указывает на процесс травления, сопровождающегося совершенствованием поверхности вследствие полирующего эффекта. В зависимости от природы иона при одинаковых условиях облучения ряд эффективности полировки при воздействии на пленки ПЭТФ следующий: гелий, аргон, азот, кислород.

Внешние признаки модификации пленок фторопласта-4 при облучении указывают на то, что и в этом случае происходит процесс интенсивного травления с деструкцией приповерхностной зоны. Четко определяется бурая окраска, что свидетельствует о карбонизации, т. е. процессе обогащения области облучения углеродом вследствие разрыва химических связей при бомбардировке и удалении атомов водорода и кислорода [8, 9]. Ряд эффективности воздействия по ионам при этом следующий: кислород, аргон, азот. Указанные выше прямые наблюдения характерны и достигаются в значительной мере при больших энергиях и дозах (175 кэВ, 10^{16} ион/см²) облучения.

При исследовании ИК-спектров МНПВО исходных пленок ПЭТФ отмечалась критичность их к состоянию поляризации излучения, что доказывало анизотропию спектральных и оптических свойств данных пленок. В случае облученных пленок ИК-спектры приповерхностных слоев оказались не критичными ни относительно глубины проникновения, ни относительно поляризации излучения. Эти два обстоятельства однозначно указывают на довольно значительные размеры модифицированного приповерхностного слоя, с одной стороны, и на образование слоя с аморфизованной изотропной структурой, с другой.

К параметрам облучения полимерных образцов чувствительными оказались величины оптических параметров пленок: показателей преломления и показателей поглощения. Как было указано выше, для расчета показателей использовали методы НПВО и эллипсометрии. Метод НПВО использовали в области 10,6 мкм. Для пленок ПЭТФ это область, где проявляется поглощение упорядоченной фазы (кристалличности) полимера. Для пленок фторопласта-4 она не имеет специфического поглощения. Метод эллипсометрии использовали в области 0,63 мкм.

При изучении оптических свойств пленок ПЭТФ методом НПВО плоскую систему координат x , y привязывали к исследуемому образцу следующим образом: обе оси находились в плоскости пленки, причем ось x совпадала с направлением вытяжки, а ось y была перпендикулярна ему. Для исследования оптической анизотропии коэффициенты отражения пленок измеряли при такой ориентации образцов, при которой оси x и y поочередно были перпендикулярны плоскости падения. В этом случае вид уравнений для Френелевых коэффициентов отражения такой же, как и в случае изотропной среды. Расчеты параметров, входящих в комплексный показатель преломления исследуемой пленки ($N = n - jx$), проводили с использованием двухугловой методики Фаренфорта, что обеспечивало точное решение системы двух уравнений Френеля соответственно при углах 46 и 53°. В результате для коэффи-

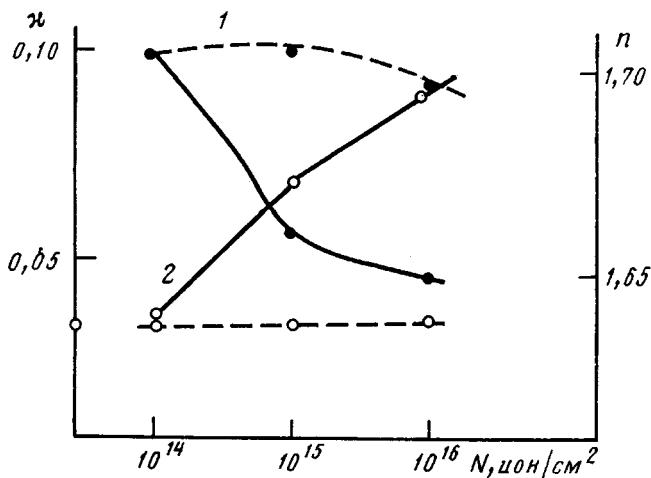


Рис. 1. Зависимости показателей преломления n (1) и поглощения x (2) облученных пленок ПЭТФ от дозы облучения. Здесь и на рис. 2: энергия ионов равна 50 (штриховые линии) и 175 кэВ (сплошные)

цифтов преломления и поглощения вдоль осей x и y на длине волны 10,6 мкм получили следующие значения: $n_x = 1,72$; $x_x = 0,11$; $n_y = 1,64$; $x_y = 0,04$ (погрешность $\approx 2 \cdot 10^{-3}$).

При определении показателей преломления исходной пленки методом эллипсометрии образец устанавливали на предметном столике таким образом, чтобы оптическая ось, определенная при помощи поляризационного микроскопа, располагалась либо в плоскости падения, либо перпендикулярно ей. При этом недиагональные элементы матрицы отражения обращались в нуль, что давало возможность при интерпретации измерений использовать формулы, аналогичные случаю изотропной среды. Измерения проводили с привлечением многоугловой методики. При расчетах предполагалось, что исследуемая пленка (одна сторона пленки была матовая) представляет собой однородную полусферическую среду с одноосной ориентацией. Полученные значения показателей преломления для обычного и необыкновенного лучей равнялись соответственно 1,705 и 1,745 (погрешность $\approx 5 \cdot 10^{-3}$).

При исследовании модифицированных образцов методом НПВО в области 10,6 мкм были получены следующие закономерности (рис. 1). В случае бомбардировки ионами Ag^+ с энергией 50 кэВ при дозах облучения, меньших, чем 10^{15} ион/ cm^2 , эффект изменения показателей преломления и поглощения по сравнению с исходным полимером крайне незначителен. Более эффективным является воздействие больших доз, особенно с повышением мощности ионных пучков. В таком случае четко прослеживается тенденция уменьшения показателей преломления и увеличение показателей поглощения. При этом отмечено, что при дозах $\approx 10^{15}$ ион/ cm^2 различия между показателями преломления и поглощения в направлениях x и y исчезают, что свидетельствует о формировании в приповерхностном слое исходного анизотропного материала области с изотропными оптическими характеристиками.

Для уточнения размеров данной зоны был применен метод эллипсометрии в видимой области. При интерпретации измерений привлекали модель одноосной пленки на одноосной подложке [10], причем предполагали, что при модификации поверхности полимера направление оптической оси не изменялось.

Результаты эллипсометрических измерений, позволяющие проследить тенденцию изменения оптических параметров образца при облучении различными дозами ионов при энергиях 50 и 175 кэВ, приведены в таблице.

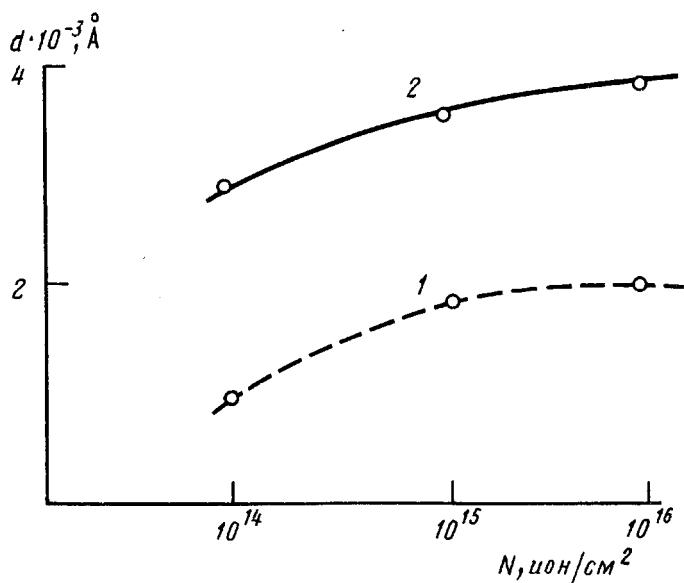


Рис. 2. Толщина модифицированного слоя пленки ПЭТФ в зависимости от дозы облучения

Как видно, при обработке исходной анизотропной пленки ПЭТФ ионами аргона различных энергий при дозах облучения, меньших 10^{15} ион/ cm^2 , в приповерхностном слое наблюдается тенденция уменьшения величин показателей преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей; появляется также поглощение, не зависящее от направления. В случае, когда доза облучения превышает 10^{15} ион/ cm^2 , в приповерхностном слое формируется изотропная область с высокими значениями показателей преломления и поглощения и толщинами, зависящими от энергии, причем полученные значения толщины хорошо коррелируют с величиной проекционного пробега ионов при данной энергии (0,2 мкм при энергии 50 кэВ и 0,35 мкм при энергии 175 кэВ) (рис. 2). Для образцов, обработанных дозами 10^{14} ион/ cm^2 при указанных энергиях, характерно отсутствие резкой границы между основной пленкой и приповерхностным модифицированным слоем. Зависимость оптических параметров залегающих слоев от энергии и дозы облучения позволяет предложить простой способ изготовления светофильтров.

Несколько иной характер изменения оптических свойств пленок фторопласта при облучении. Исследовать эти свойства оказалось возможным в процессе облучения только с использованием метода ИПВО. Сильные деструктивные процессы не позволили эффективно использовать метод

Изменение оптических показателей пленок ПЭТФ при облучении их ионами аргона

Энергия частиц, кэВ	Доза, ион/ cm^2	n_s	n_e	$n = \frac{n_s + n_e}{2}$	κ	$D, \text{\AA}$
		подложка	слой			
Исходный образец		1,705	1,745	—	—	—
50	10^{14}	1,705	1,745	1,605	0,0165	1020
175	10^{14}	1,705	1,745	1,665	0,140	2910
50	10^{15}	1,705	1,745	2,245 *	0,170	2010
175	10^{15}	1,705	1,745	2,200 *	0,370	3410
50	10^{16}	1,705	1,745	2,380 *	0,265	2070
175	10^{16}	1,705	1,745	2,340 *	0,255	3610

* $n_0 = n_e$.

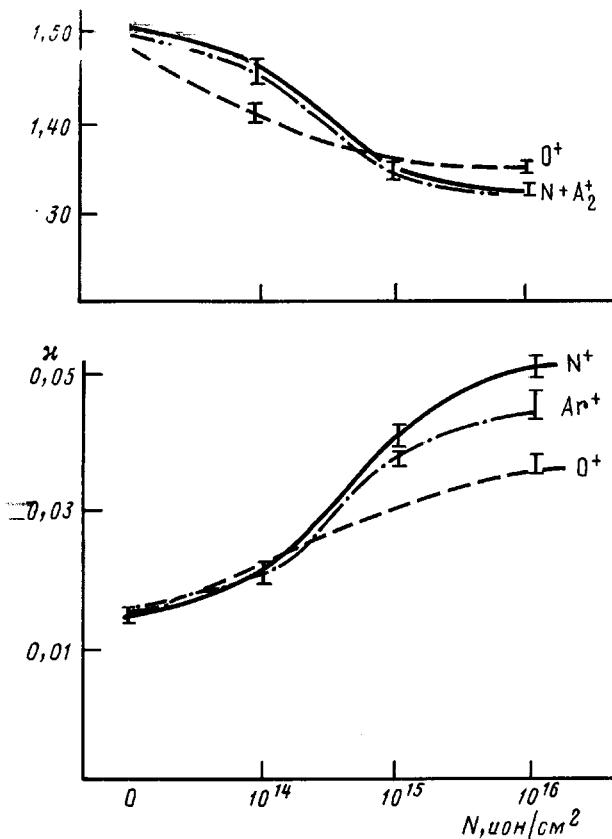


Рис. 3. Зависимости n и k облученных пленок фторопласта-4 от дозы облучения и рода ионов по данным НПВО в области 10,6 мкм (энергия ионов 175 кэВ)

эллипсометрии, особенно при больших дозах и мощностях. Характер изменения оптических показателей пленок фторопласта-4 демонстрируется данными рис. 3. Измерения коэффициентов внутреннего отражения произведены при углах 39 и 44°. Тенденции разрушения полимера сопровождаются снижением показателей преломления и накоплением поглощающих продуктов. Различия в зависимостях обусловлены природой ионов. По эффективности воздействия подтверждается ряд ионов, приведенный выше. При исследовании методом эллипсометрии слабо деструктированных образцов порядок величин оптических показателей такой же, как и по данным НПВО. Особенности формирования модифицированного слоя: исходные пленки имеют приповерхностный более плотный слой ($\Delta n=0,03$), при бомбардировке различия между модифицированными в указанными слоями сохраняются до дозы 10^{15} ион/ см^2 , процесс разрушения полимера начинается за плотным слоем; для этого требуются более низкие дозы, глубина разрушения порядка 6 мкм.

Анализируя приведенные экспериментальные результаты на основе сложившихся теоретических представлений о процессах взаимодействия макромолекулярной матрицы с ионными пучками, можно предполагать такие модели.

В случае пленок ПЭТФ реализуется процесс с образованием приповерхностного карбонизованного слоя. Концентрация продуктов разрушения у поверхности пленки оказывается значительно ниже, чем на глу-

бинах, близких к среднему проективному пробегу. Реализуются системы со скрытыми слоями, возможности технического использования которых весьма обширны.

В случае пленок фторопласта пригодна модель, согласно которой ионы сразу вызывают разрушение матрицы. Следствием этого является резкое увеличение удельной поверхности и накопление химически чистых центров, что приводит к резкому повышению силы адгезии. Причем взаимозависимость (как показали наши оценки) центров адгезии с дозой облучения может аналитически выражаться соотношением вида $\mu = 1 - \exp(-\sigma D)$, где сечение σ зависит от типа полимера и типа иона. Кстати, в качестве σ , по-видимому, могут выступать и оптические параметры, например показатель поглощения, эффективный размер шероховатостей и т. п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тез. докл. Всесоюз. конф. «Ионно-лучевая модификация материалов». Каунас, 1989. 223 с.
2. Металловедение алюминиевых сплавов/Под ред. Кишкина С. Т. М., 1985. 211 с.
3. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И. М., 1976. 472 с.
4. Основы эллипсометрии / Под ред. Ржанова А. В. Новосибирск, 1978. 424 с.
5. Головачев В. И., Гусев С. С. // Приборы и техника эксперимента. 1974. № 6. С. 202.
6. Гусев С. С., Головачев В. И. Таблицы для определения показателей преломления и поглощения конденсированных сред по коэффициентам нарушенного полного внутреннего отражения. Минск, 1981. 144 с.
7. Гусев С. С., Стасков Н. И., Филиппов В. В. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 49. № 6. С. 117.
8. Orvek K. J., Huffman G. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1985. V. 7/8. P. 501.
9. Balik C. M., Said M. F., Carlson J. D. // J. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 1. P. 817.
10. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М., 1981. 583 с.

Могилевское отделение
Института физики
Академии наук Беларуси

Поступила в редакцию
03.10.91

S. S. Gusev, I. S. Malashchenko, M. M. Kabaev,
L. Ye. Starovoitov

TRANSFORMATION OF STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF POLYMERS UNDER IONS BOMBARDMENT

Summary

Structural and optical properties of surface layers of PETF and fluoroplast-4 modified with gases ions bombardment with various energy and dose have been studied by ATR IR-spectroscopy, ellipsometry in the visible region and fast electronic microscopy methods. The absorption and reflection indexes of layers were determined and the kinetics of their change was studied for various energies and doses of irradiation. As a result of ions bombardment of fluoroplast-4 films the optical loss is shown to increase sharply because of films surface decay, while in PTFE films the filtrating layer is formed having the optical parameters essentially differing from initial ones for a film.