

PACS: 61.80.Jh; 61.82.Pv

УДК 541.183.4

## Дослідження оптимальних умов створення трекових мембран з діаметром пор $\geq 50$ нм на основі ПЕТФ плівок, опромінених іонами аргону

І.В. Воробйова<sup>1</sup>, Б.В. Зайцев<sup>2</sup>, А.Ф. Кобець<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Харківський національний університет ім. Каразіна,

Україна, 61077, Харків, пл. Свободи, 4

<sup>2</sup>Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут",

Україна, 61108, Харків, вул. Академічна, 1

Досліджені методи сенсibilізації для створення трекових мембран з нанорозмірними порами на основі ПЕТФ (поліетилентерефталат) плівок, опромінених іонами аргону. Встановлені оптимальні умови хімічної обробки плівок для створення мембран, якість яких не відрізняється від якості мембран, створених з використанням більш важких іонів.

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

The methods of sensibilization and etching the through pores of small radii in polyethyleneterephthalate films irradiated with Ar ions having the energy of 1 MeV/nucl was studied. The most effective conditions of the films processing for obtaining the track membranes with the same properties as membranes irradiated by more heavy ions were established.

**Keywords:** Ar ions, irradiation, through pore etching, electron microscope, track membranes.

Исследованы методы сенсibilізації для создания трековых мембран на основе полиетилентерефталатных пленок, облученных ионами аргона с энергией 1 МэВ/нукл. Определены оптимальные условия химической обработки пленок для получения трековых мембран, качество которых не хуже, чем у мембран, полученных после облучения более тяжелыми ионами.

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

### Вступ

Одержання зразків полімерних трекових мембран для виконання якісної ультратонкої фільтрації вимагає проведення теоретичних і експериментальних досліджень для виявлення оптимальних умов опромінювання та фізико-хімічної обробки полімерних плівок.

На Харківському лінійному прискорювачі важких іонів ЛУМЗІ удосконалені усі системи іонного опромінюючого комплексу, що дає можливість підвищення інтенсивності і стабільності прискореного пучка іонів аргону на виході передобдиркової секції. Мінімізовані втрати пучка прискорених іонів в іонопроводі на шляху його транспортування до мішені і забезпечений рівномірний розподіл треків по поверхні, що опромінюється. Використання іонів аргону значно здешевлює вартість трекових мембран у порівнянні з використанням більш важких іонів [1, 2]. Тому розробка повного циклу (опромінення, сенсibilізація, травлення) створення мембран з

нанорозмірними порами з використанням іонів аргону має велике практичне значення.

З використанням прискорених іонів аргону пори з діаметрами  $\geq 50$  нм можна отримати лише за рахунок неординарних методів сенсibilізації, які потрібно здійснити перед травленням, щоб збільшити швидкість травлення вздовж треку. В цій статті виконані більш детальні, ніж у попередніх працях [3-7], дослідження методів сенсibilізації з метою встановлення найбільш простих та ефективних умов обробки полімерної плівки для отримання якісних трекових мембран з використанням іонів аргону.

### Матеріал і методи досліджень

Опромінювання поліетилентерефталатної (ПЕТФ) плівки товщиною 6 мкм виконувалося прискореними іонами аргону з енергією 1 MeV/нуклон. Прискорені в передобдирковій секції лінійного прискорювача ЛУМЗІ тризарядні іони аргону обдирали до дванадцятикратного стану на вуглецевій фользі,

відхиляли магнітом, розсіювали квадрупольними лінзами і рівномірно опромінювали полімерну плівку в пристрої іонного опромінювання. Доза опромінювання відповідала щільності треків  $5 \cdot 10^6 - 10^7$  треків/см<sup>2</sup>.

Для підвищення швидкості травлення треків використовуються різні методи сенсibilізації, що передують хімічному травленню. Найчастіше використовують два методи сенсibilізації: перший – традиційний, заснований на опроміненні ультрафіолетом (УФ) [8-10], другий – полягає в обробці опромінених плівок різними розчинниками [11, 12]. Дія опромінення УФ на кінетику розтравлювання пор у ПЭТФ плівці, орпроміненої іонами Ag, у залежності від температури та концентрації травника досліджена у [3-7]. Встановлено, що для досягнення максимальної швидкості травлення час опромінення УФ з максимум випромінювання в інтервалі довжин хвиль 320 – 360 нм, повинен бути не менше 4 годин. Такий спосіб сенсibilізації дав можливість отримати пори, мінімальний діаметр яких дорівнює  $(70 \pm 10)$  нм. У якості розчинника досліджена дія диметілформаміду (ДФМ), який дає можливість збільшити швидкість травлення треків іонів Хе у більше ніж 30 разів [11, 12]. Ми використали новий метод, який полягає в спільній дії опромінення УФ і обробки розчинником. Ідея такого сполучення полягає у такому. Під дією УФ уламки полімерних ланцюгів, що утворилися при прольоті прискореного важкого іона, нейтралізуються і не мають можливості з'єднатися, тобто зберігається стійка дефектність у зоні треку. Під дією розчинника збільшується вільний обсяг у зоні треку внаслідок кристалізації. При спільній дії УФ і розчинника травник швидше проникає в ядро треку за рахунок збільшення вільного обсягу, а уламки полімерних ланцюгів, зафіксовані УФ опроміненням, легше виводяться з зони треку.

У статті досліджена температурна та часова залежність швидкості травлення пор у зразках, оброблених диметілформамідом за різні проміжки часу при різних температурах. Усі зразки були

опромінені УФ протягом 4 годин. Встановлена також залежність якості мембран від способів промивання зразків після обробки ДФМ. Після сенсibilізації зразки протравлювалися у 2N розчині NaOH при  $(55 \pm 1)^\circ\text{C}$  різні проміжки часу. Пористу структуру на верхній і нижній поверхнях плівки досліджували за електронномікроскопічним методом реплік в трансмісійному електронному мікроскопі (ТЕМ-125). Пори на торцевих відколах досліджували у растровому електронному мікроскопі JSM-840.

### Результати та обговорення

Досліджено залежність швидкості травлення пор від часу обробки зразків у ДФМ при фіксованій температурі. Зразки занурювали в ДФМ при температурі  $55^\circ\text{C}$  і витримували у ньому різні проміжки часу, які становили: 5, 10, 15 і 30 хвилин. Після витримки в ДФМ зразки промивали у воді з подальшим травленням. Травлення проводили в 2N розчині NaOH при  $55^\circ\text{C}$  протягом 30 хвилин. При такому часі травлення в контрольних зразках, опромінених тільки УФ, ми взагалі не виявляли пор, що протравилися. Експерименти показали, що витримка в ДФМ приводить до істотного збільшення швидкості травлення пор, так як в зразках, оброблених ДФМ, пори добре видно при тому ж збільшенні. Встановлено, що діаметр пор досягає максимального значення після витримки у ДФМ протягом 10 хвилин і не збільшується при більш тривалому часі витримки. Тому обробка ДФМ може не перевищувати 10 хвилин.

Однак, ці експерименти показали, що обробка ДФМ із наступним промиванням у воді має і побічні негативні дії. У результаті витримки в ДФМ зразки псуються: на їхній поверхні утворюються непрозорі плями, псується рельєф поверхні, зразки стають мутними. Проведено серію експериментів з метою встановлення таких умов промивання зразків, які б не ушкоджували поверхню. У цих експериментах після витримки протягом визначеного часу в ДФМ зразки або висушували, або промивали у воді або у спирті.

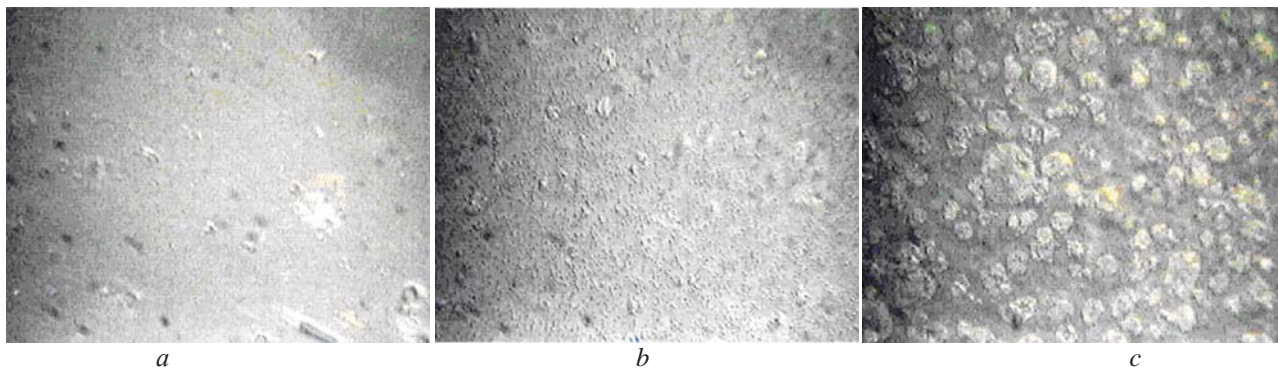


Рис. 1. а) Зразок протравлений без обробки ДФМ. б) Зразок перед травленням витриманий у ДФМ і промитий у спирті. с) Зразок перед травленням витриманий у ДФМ і промитий у воді.

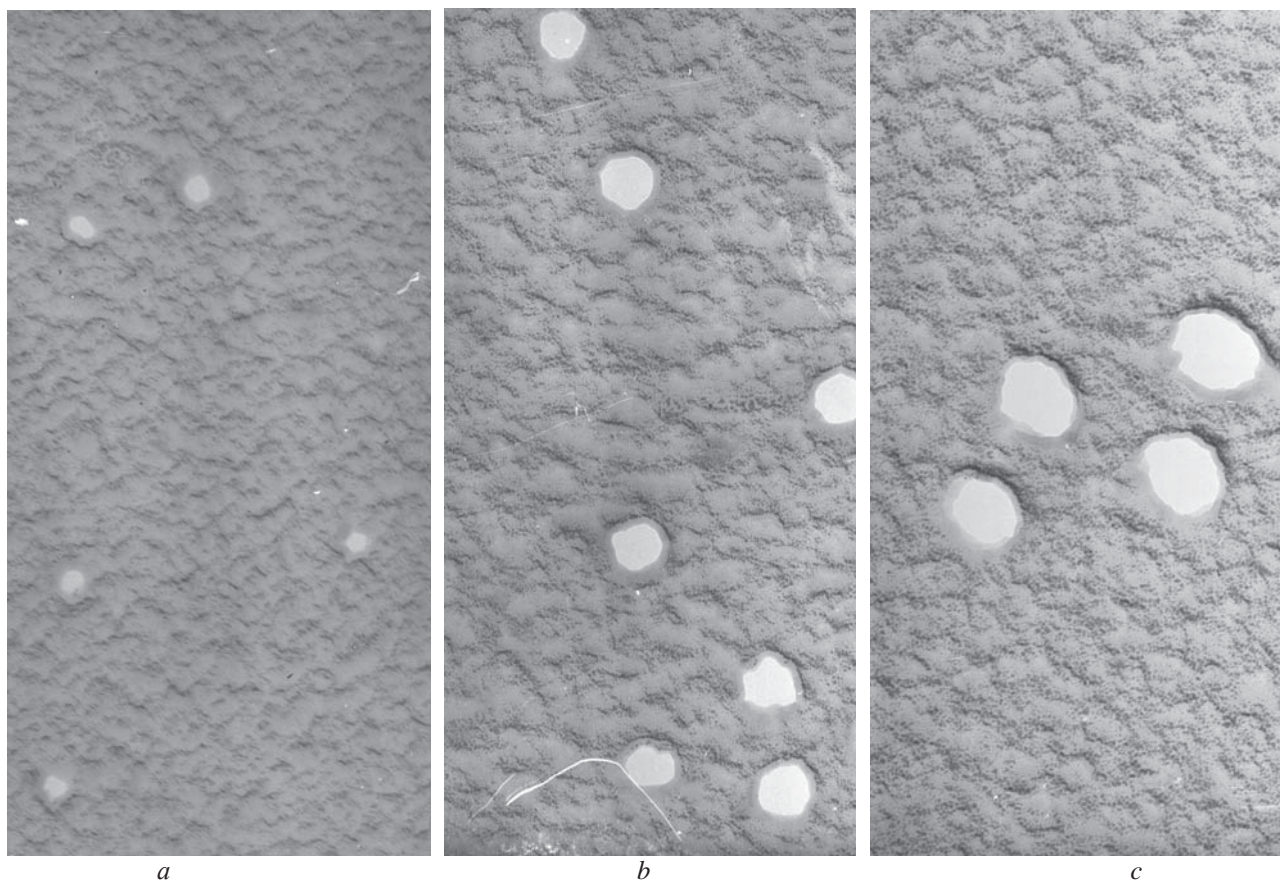


Рис. 2. Пори в ПЕТФ плівці, обробленій ДФМ і протравленій в 2N розчині NaOH при  $T=55^{\circ}\text{C}$ . Час травлення: а.  $t = 0.5$  години. б.  $t = 1$  година. с.  $t = 1.5$  години. Опромінення УФ протягом 5 годин. Збільшення 32000.

Потім зразки протравлювали і проглядали в оптичному мікроскопі при збільшенні в 1000 разів. Встановлено, що найменше зразки псуються, якщо після витримки в ДФМ їх просто висушувати. Після промивання в спирті і більше всього після промивання у воді зразки значно псуються. На рис. 1 показані характерні види поверхні зразків: а) без обробки ДФМ, б) обробленого ДФМ і промитого в спирті, с) обробленого в ДФМ і промитого у воді. Усі зразки одночасно протравлювали в 2N розчині NaOH при  $55^{\circ}\text{C}$ .

Видно, що в зразку, неопрацьованому ДФМ, пори практично не протравилися. У зразку, обробленому ДФМ і промитому в спирті, пори протравилися, а структура поверхні мало змінилася в порівнянні з неопрацьованим ДФМ зразком. У зразку, промитому після ДФМ у воді, на поверхні, крім пор, з'явилась велика кількість макроскопічних плям. У таблиці 1 наведено дані про середнє число плям на однаковій площі, рівній  $1.2 \times 10^{-4} \text{ см}^2$ , у зразках, оброблених різними способами.

Ці експерименти показали, що при усіх видах промивання при витримці в ДФМ при  $55^{\circ}\text{C}$  поверхня зразків гірша, ніж поверхня неопрацьованих у ДФМ зразків. Псування зразків може бути пов'язане з тим, що при  $55^{\circ}\text{C}$  під дією ДМФ не тільки збільшується вільний обсяг у зоні треку, а й виникають хімічні

реакції на поверхні плівки [11]. Тому було досліджено залежність швидкості травлення пор від температури ДФМ. Зразки витримували у ДФМ протягом 10 хвилин при різних температурах:  $55^{\circ}\text{C}$ ,  $41^{\circ}\text{C}$ ,  $35^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ . Щораз, одночасно зі зразками, які опромінювали УФ і витримували у ДФМ, протравлювався зразок, оброблений тільки УФ. Після витримки в ДФМ зразки висушували. Травлення всіх зразків проводилося в 2N розчині NaOH при  $55^{\circ}\text{C}$ .

Експерименти показали, що після обробки в ДФМ при всіх температурах пори протравлювалися набагато швидше, ніж у зразку без обробки в ДФМ. Чим вищою була температура ДФМ, тим більша кількість нових плям з'являється на поверхні. Встановлено, що поверхня плівки практично не змінюється після обробки в ДФМ при температурі  $30^{\circ}\text{C}$  (додаткові плями не з'являються). Що особливо важливо – швидкість травлення пор у зразках, оброблених у ДФМ при  $30^{\circ}\text{C}$ , практично така ж, як і при обробці ДФМ при більш високих температурах.

З проведених експериментів можна зробити висновки, що витримка в ДФМ істотно збільшує швидкість травлення пор. Витримка у ДМФ може не перевищувати 10 хвилин. Поверхня зразків найменше псується, якщо їх тільки висушувати або промивати в спирті. Тому при виготовленні мембран найбільш



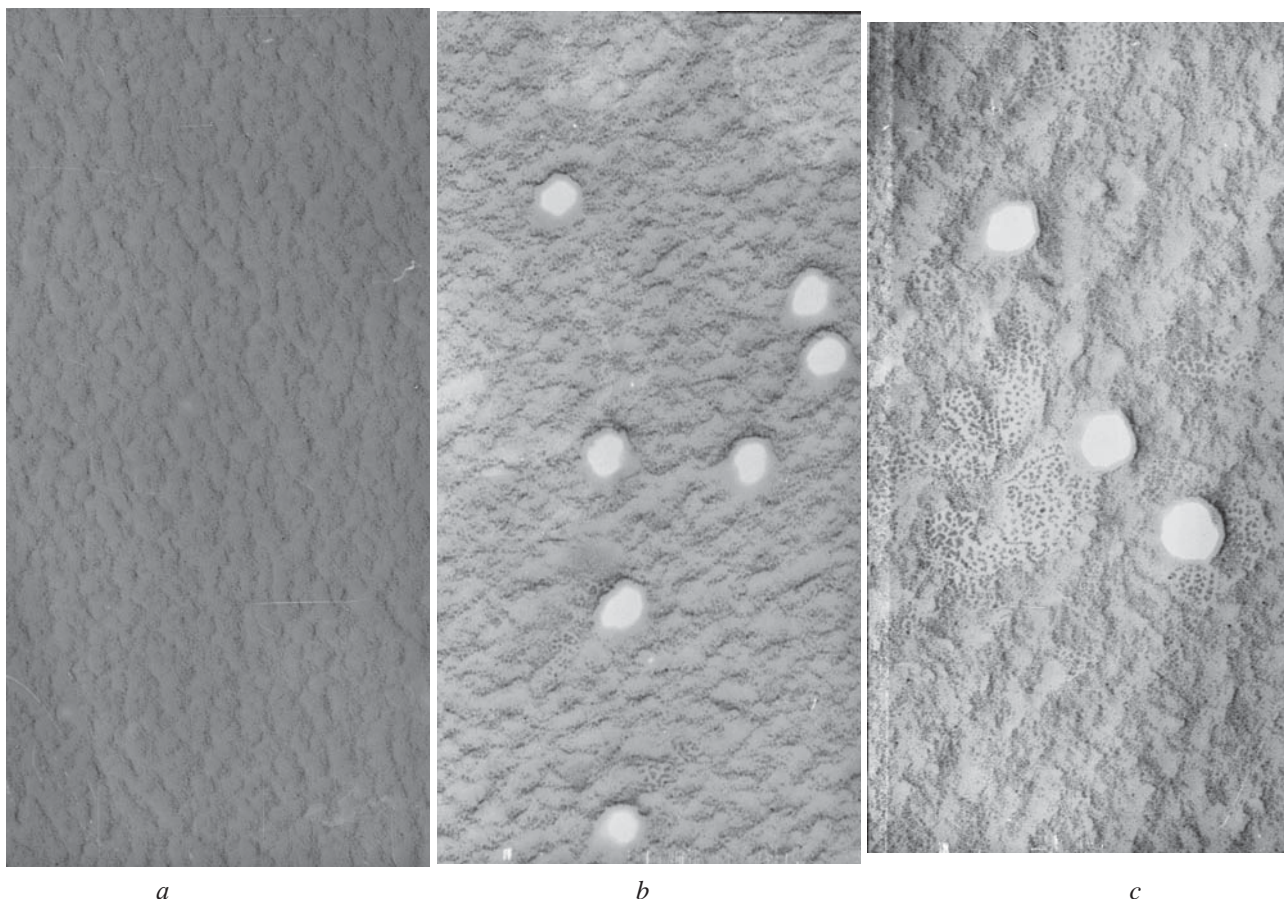


Рис. 3. Пори в ПЕТФ плівці, протравленої в 2N розчині NaOH при  $T = 55^{\circ}\text{C}$ . Час травлення: а.  $t = 0.5$  години, б.  $t = 1$  година, с.  $t = 1.5$  години. Опромінення УФ протягом 4 годин. Збільшення 32000.

ефективним є такий режим фізико-хімічної обробки опромінених іонами аргону зразків:

1. Опромінення УФ протягом проміжку часу  $\geq 4$  годин.
2. Витримка у ДФМ при  $30^{\circ}\text{C}$  протягом 10 хвилин.
3. Висушування або промивання в спирті.
4. Травлення зразків у розчинах NaOH різної концентрації.

Встановлені умови сенсibiliзації ми використали для дослідження залежності середнього діаметра пор від часу травлення у 2N розчині NaOH. Як показали наші попередні дослідження, травник такої концентрації дозволяє отримувати мембрани з порами, які мають найменший діаметр. Проведені електронномікроскопічні дослідження, що дають можливість побачити канали на початкових стадіях травлення. У цих дослідженнях з поверхні зразків, як оброблених так і необроблених у ДФМ і одночасно протравлених у 2N розчині NaOH при  $55^{\circ}\text{C}$  різні проміжки часу, знімали відтінені золотом вуглецеві репліки. Репліки вивчали з використанням трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ-125). Встановлено, що на всіх етапах травлення діаметри пор значно більші в зразках, оброблених ДФМ (рис. 2 і 3). Після травлення протягом 30 хвилин діаметри пор

у плівці, обробленої ДФМ, досягають  $(50 \pm 10)$  нм. У плівці без обробки у ДФМ при такому ж часі травлення пори взагалі не виявлені (рис. 3а).

За електронномікроскопічними мікрофотографіями визначені середні значення діаметрів пор у залежності від часу травлення. Дані про значення середніх діаметрів пор занесені в таблицю 2.

На рис. 4, відповідно до даних таблиці 2, представлені графіки залежності діаметра пор від

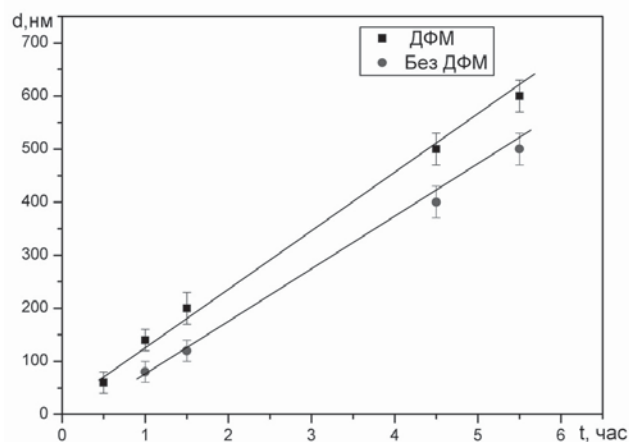


Рис. 4. Залежності діаметра пор від часу травлення. Верхня пряма – зразок витримано у ДФМ. Нижня – без витримки в ДФМ.

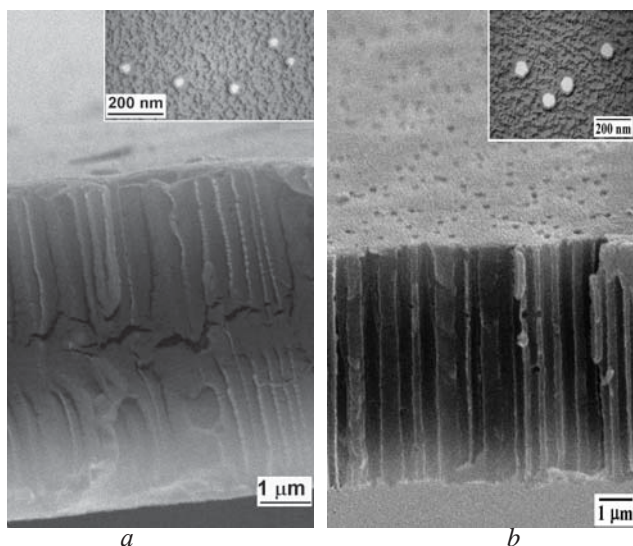


Рис.5. Пори на торцевих відколах. а – зразок необроблений ДФМ, б- зразок оброблений ДФМ.

часу травлення для зразків як оброблених так і необроблених ДФМ. Видно, що для діаметрів пор  $>100$  нм нахил прямих практично однаковий для обох зразків. Це свідчить про те, що швидкості збільшення діаметрів пор мало відрізняються. Цей результат не є несподіваним, тому що при таких діаметрах пор протравлюється вже об'єм плівки, а не лише дефектна область треків. Основна різниця у швидкості травлення спостерігається на початковій стадії, коли ще

виявляються розходження дефектності в ядрі треків в оброблених і необроблених ДФМ зразках. Радіус 25 нм (найменший, який ми отримали) також більше радіуса ядра треку, який для іонів Хе  $\approx 15$  нм [13] і має бути менше для іонів Аг такої ж енергії. По тому, що в зразках, неопрацьованих ДФМ, при травленні протягом 30 хв пори взагалі не протравилися, можна зробити висновок, що дефектність у ядрі треку у цьому випадку мала для того, щоб швидкість травлення уздовж треків була набагато більше швидкості травлення неушкодженої плівки. У зразку, обробленому ДФМ, при цьому ж часі травлення пори протравилися, що свідчить про те, що ядро треку після обробки ДФМ протравлюється зі значно більшою швидкістю. В плівках, оброблених ДФМ, підвищена швидкість травлення зберігається до досягнення радіуса  $\approx 25$  нм. При більшій тривалості травлення пори протравлюються в обох зразках, їх радіус перевищує радіус ядра треку і травлення в них відбувається з однаковою швидкістю.

Для переконання в тому, що отримані канали є наскрізними, а пори мають правильну циліндричну форму, було досліджено торець протравлених плівок. Для таких досліджень плівки після травлення розколювали у рідкому азоті і на поверхню розколу напильовали шар вуглецю. Торцеві відколи досліджували з використанням скануючого електронного мікроскопа. Характерний вигляд пор в об'ємі плівці після травлення протягом 0.5 години у 2N розчині NaOH показаний на рис.5.

Добре видно, що в зразку обробленому ДФМ протравилися наскрізні пори, а в зразках необроблених ДФМ пори протравилися на третину товщини плівки. Діаметр отриманих наскрізних пор не перевищує 50 нм.

### Висновки

Виконані дослідження показують, що ПЕТФ плівки, опромінені іонами аргону, можна ефективно використовувати для створення мембран з наскрізними порами, діаметр яких можна змінювати від 50 нм до декількох мікрон часом травлення. Метод сенсibiliзації, який складається з опромінювання плівок ультрафіолетовим випромінюванням та подальшим витриманням у ДФМ, значно збільшує швидкість травлення вздовж треку. Це дозволяє створювати мембрани з нанорозмірними порами, діаметр яких не змінюється вздовж усієї товщини плівки.

1. P. Apel, A. Schulz, R. Shpor, C. Trautman, V. Vutsadakis, Nucl. Instr. and Meth. B 146, 468 (1998).
2. B. Sartowska, M. Buczkowski, W. Starosta, Materials Chemistry and Physics, v. 81, 352 (2003).
3. M.T. Bryk, A.F. Kobets, A. Kryshal, I.V. Vorobyova, B.V.

Таблиця 1

Зразок, не оброблений ДФМ,	Зразок, оброблений ДФМ і промитий у воді	Зразок, оброблений ДФМ і промитий у спирті	Зразок, оброблений ДФМ і висушений
30	60	40	35

Таблиця 2

t, година	0,5	1	1,5	4,5	5,5
d, нм, ДФМ	50 $\pm$ 10	140 $\pm$ 20	180 $\pm$ 30	520 $\pm$ 30	600 $\pm$ 30
d, нм, без ДФМ	–	80 $\pm$ 20	120 $\pm$ 20	400 $\pm$ 30	520 $\pm$ 30

- Zajtsev, Nucl. Instr. and Meth. B 251, 419 (2006).
4. V.A. Bomko, A.F. Burban, A.F. Kobets, I.V. Vorobyova, B.V. Zajtsev, Nucl. Instr. and Meth. B 266 256 (2008).
  5. И.В. Воробьёва, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец, Вісник ХНУ імені І.Н. Каразіна, с. Фізика, 865, в.12, 35 (2009).
  6. И.В. Воробьёва, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец, Вісник ХНУ імені І.Н. Каразіна, с. Фізика, 1075, в.18, 24 (2013).
  7. И.В. Воробьёва, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец, Вісник ХНУ імені І.Н. Каразіна, с. Фізика, 962, в.15, 49 (2011).
  8. И.В. Воробьёва, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец, Вісник ХНУ імені І.Н. Каразіна, с. Фізика, 651, в. 8, 59 (2005).
  9. Л.И. Самойлов, П.Ю. Апель, Коллоидный журнал, т.58, в.1, 140 (1996).
  10. Z. Zhu, Y. Maekawa, H.Koshikawa at all, Nucl. Instr. and Meth., B 217, 449 (2004).
  11. H.V. Luck, H.Matthes, V. Gemende at all, Nucl. Instr. and Meth., B 50, p. 395, 1990.
  12. Y.D. Luck, Nucl. Instr. and Meth., v. 213, p. 507, 1983.
  13. P. Apel, A. Schulz, R. Spohr at all, Nucl. Instr. and Meth., B 146, p. 468, 1998.