

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ В
ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОЛИЛАКТИДА ПОСЛЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**

Д.А. Зуза¹, В.О. Коростелев¹, И.В. Васенина^{1,2}

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. И. А. Курзина

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: zzdnl@yandex.ru

**CONCENTRATION PROFILE OF METAL ATOMS IN POLYLACTIC ACID AFTER ION
IMPLANTATION**

D.A. Zuza¹, V.O. Korostelev¹, I.V. Vasenina^{1,2}

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Institute of High Current Electronics SB RAS Russia, Tomsk, Akademicheskii ave., 2/3, 634055

E-mail: zzdnl@yandex.ru

Abstract. *In the present work the effect of zinc, magnesium and silver ion implantation with exposure doses of $1 \cdot 10^{15}$ and $1 \cdot 10^{16}$ ion/cm², accelerating voltage of 20 kV and ion energy of 20, 30, 40 keV, respectively on polylactic acid (PL) films we investigated. The study of the state of the modified layer was carried out using the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and TRIM simulation code including dynamic composition changes (TRIDYN) methods. The influence of ion beams on the surface resistivity and the wetting contact angle was studied.*

Введение. С помощью метода ионной имплантации можно задавать поверхности определенные свойства, варьируя режимы ведения процесса, тем самым влияя на функциональные свойства полимерных материалов [1]. Актуальной задачей является изучение механизмов химических реакций макромолекул и изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое в условиях ионного облучения. Целью настоящей работы является изучение глубины проникновения пучков ионов металлов (Zn, Mg, Ag) в приповерхностные слои полилактида, а также исследования их химического состояния после проведения ионной имплантации.

Материалы и методы исследования. Полилактид получали методом координационной полимеризации с раскрытием цикла в присутствии октоата олова и лаурилового спирта в качестве катализатора и сокатализатора, соответственно. Синтез проводили в ротационном испарителе при температуре 170 °С в течение 6 часов. Очистку полученных полимерных образцов от остатков катализатора и непрореагировавших мономеров проводили путем двукратного переосаждения при интенсивном перемешивании 8-10 %-ного раствора полимера в хлороформе в пятикратный избыток охлажденного этанола. Полученные полимеры сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 20-24 часов [2].

Имплантация ионов Zn¹⁺, Mg^{1.5+}, Ag²⁺ производилась с применением экспериментальной установки, оснащенной источником ионов на основе вакуумного дугового разряда Mevva-5.Ru [3]

Имплантацию проводили до достижения экспозиционных доз $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ. Энергия имплантируемых ионов определялась произведением ускоряющего напряжения на значение средней зарядности ионов и составляла 20, 30 и 40 кэВ, соответственно.

Результаты.

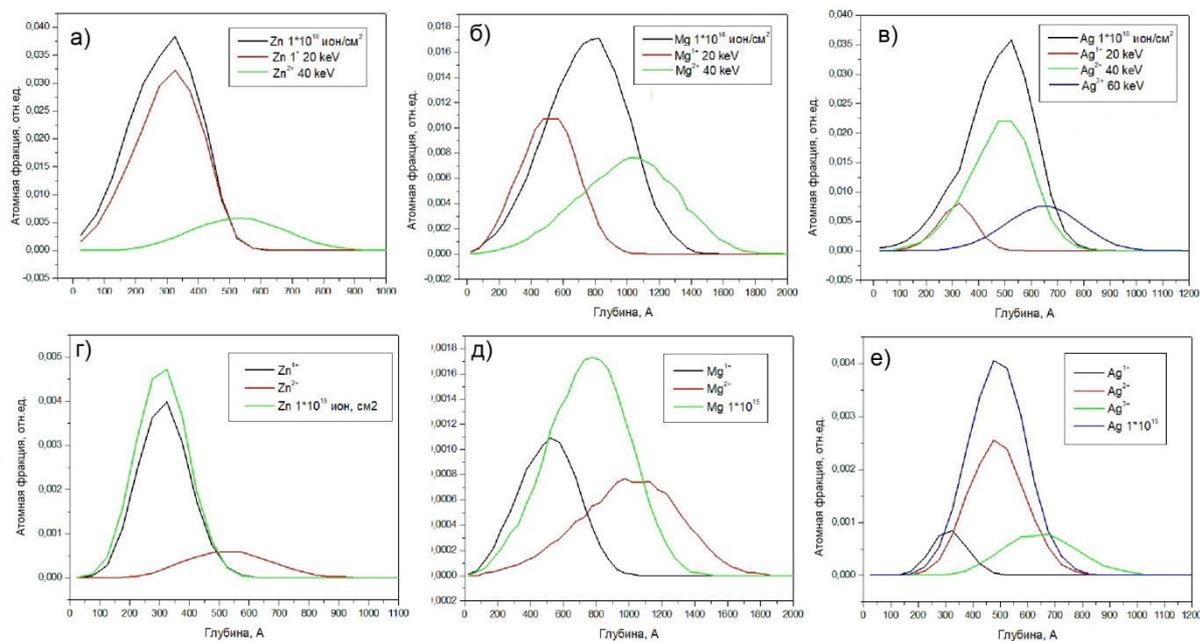


Рис.1 Распределение по глубине ионов а) цинка, б) магния, в) серебра – экспозиционная доза $1 \cdot 10^{16}$ ион/см², г) цинка, д) магния, е) серебра – экспозиционная доза $1 \cdot 10^{15}$ ион/см², внедренных в полилактид (по результатам расчетов TRIDYN)

На рисунке 1 представлены симуляции пробега ионов цинка, магния и серебра в зависимости от дозы облучения. При имплантации ионов цинка (рис. 1 а, г), проективный пробег ионов составляет до 625 А, причем самые высокие атомные фракции цинка будут на глубине примерно 325 А и иметь значения 0,005 для дозы $1 \cdot 10^{15}$ ион/см² и 0,038 для дозы $1 \cdot 10^{16}$ ион/см². Глубина проникновения ионов магния, если верить симуляции (рис. 1 б, д) будет составлять самое большое значение составляет 1475-1675 А, в зависимости от дозы. Самая высокая атомная фракция ионов магния будет на глубине 825 А, для дозы $1 \cdot 10^{15}$ ион/см², она составляет 0,002, для дозы $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² 0,017. Из рис 1 в, е видно, что глубина проникновения ионов серебра составляет 87-825 А, в зависимости от дозы, максимальная атомная концентрация серебра, на глубине примерно 525 А, составляет 0,036 для экспозиционной дозы $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² и 0,004 для дозы $1 \cdot 10^{15}$ ион/см².

Из данных РФЭС (рис. 2 а) видно, что серебро не образует химических связей и находится в металлическом состоянии, т.к. энергия связи пика $Ag3d_{5/2}$ составляет 368,1 эВ. Данными вторичной ионной масс-спектрометрия (ВИМС) было показано, что максимальная концентрация Ag в приповерхностных слоях не превышает 80 атн. %. На глубине более 5000 А концентрация Ag не превышает 1-2%. При этом наблюдается два пика серебра: первый – на глубине 1000 А, где концентрация серебра максимальна 80 атн. %, второй – на глубине 1800 А, где концентрация серебра составляет 50 атн. %. На самой поверхности ПЛ наблюдается до 40 атн. % атомов серебра и 40 атн. %.

углерода. Проникновение ионов серебра в полимер осуществляется следующим образом: часть ионов оседает на поверхности и теряет свой заряд, агрегируясь в металлические наночастицы, а другая часть ионов распределяется по Гауссовому закону по глубине поверхностного слоя. Воздействие ионной имплантации наблюдается на глубину до 6000 А. Воздействие высокоэнергетическими ионами приводит к модификации поверхностных свойств материалов.

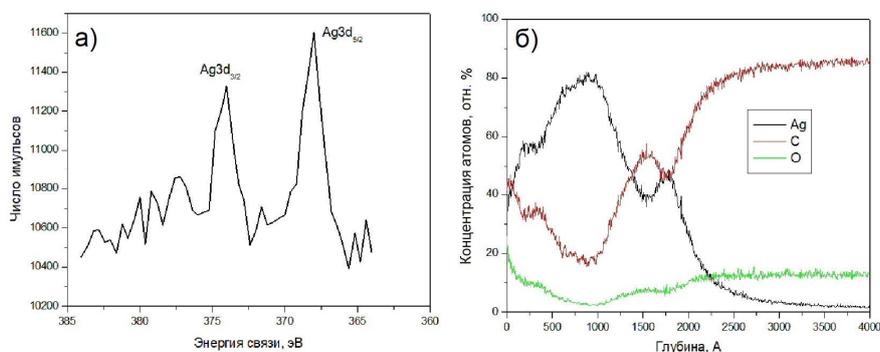


Рис. 2 а) РФЭС спектр полилактида, облученного атомами серебра дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см², б) распределение долей атомов по глубине в приповерхностном слое полилактида (ВИМС)

Заключение. Таким образом, были рассчитаны значения атомных фракций и глубина проникновения ионов методом TRIDYN, показано, что по увеличению глубины проникновения в мишень ионы металлов располагаются в следующем порядке: цинк – серебро – магний. Методом РФЭС показано, что серебро находится в металлическом состоянии и не образует новых химических связей. Методом ВИМС показано, что максимальная концентрация Ag на глубине 1800 А не превышает 80 отн. %.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке программы повышения конкурентоспособности ТГУ № 8.2.06.2017. Особую благодарность авторы выражают профессору М.С. Сальвадори (зав. лаборатории тонких пленок Института Физики Университета Сан-Паулу) за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pukhova I.V., Savkin K.P., Laput O.A., Lytkina D.N., Botvin V.V., Medovnik A.V., Kurzina I.A. Effects of ion- and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polylactic acid // Applied Surface Science, 2017. – V.422. – P. 856-862.
2. Ботвин В.В., Шаповалова Е.Г. Олигомеризация гликолевой и молочной кислот // XIV Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке», 2013. – Т.2. – с. 171-172.
3. Nikolaev A. G., Oks E. M., Savkin K. P., Yushkov G. Yu., Brown I. G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation. // Review of scientific instruments. – 2012. – V. 83. – P. 02A501.