

# Химические аспекты имплантации высокоэнергетических ионов в полимерные материалы

Д.В.Свиридов

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

Белорусского государственного университета

220050 Минск, ул. Ленинградская, 14, Беларусь, факс + 37(517)226 – 5567

Обобщены данные по изучению воздействия пучков ускоренных ионов на полимерные материалы. Обсуждены механизмы химических процессов, протекающих в полимерной матрице при ионной имплантации и приводящих к кардинальному изменению электропроводности, микротвердости, гидрофильности и других характеристик поверхности облученных полимеров. Рассмотрены основные области применения ионно-имплантированных полимерных материалов.

Библиография — 188 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	363
II. Особенности взаимодействия высокоэнергетических ионов с полимерной мишенью	363
III. Химические процессы, протекающие при ионной бомбардировке полимеров	364
IV. Особенности строения и свойства ионно-имплантированного слоя	367
V. Перспективы практического использования ионно-имплантированных полимеров	372
VI. Заключение	374

## I. Введение

Достаточно продолжительная ионная бомбардировка полимера приводит к его глубокой трансформации и образованию специфических модификаций аморфного гидрогенизированного углерода, обладающего электропроводящими свойствами. Следствием такого ионного облучения является увеличение проводимости исходных полимеров-диэлектриков (например, таких как полиимид, полиэтилен) на 10–15 и даже 18 порядков. Выполненные в последнее десятилетие исследования позволили детализировать процессы в полимерных материалах, индуцируемые бомбардирующими ионами, и показали, что варьирование основных параметров ионного облучения (энергии и массы имплантируемых ионов, дозы имплантации, ионного тока) существенно сказывается на формировании углеродной фазы в имплантированном слое. Эти исследования показали также возможность эффективного управления не только электропроводящими, оптическими, но и трибологическими и гидрофобно-гидрофильными свойствами облученной поверхности полимера.

Особенности процесса ионной имплантации в полимерные мишени рассматривались в ряде обзорных работ.<sup>1–6</sup> Однако в этих работах основной акцент был сделан на систематизацию данных о природе электропроводящих свойств ионно-имплантированных полимеров. В настоящем

обзоре рассмотрены характер и механизмы химических реакций, протекающих в полимерной матрице при ионной бомбардировке по мере накопления высоких доз облучения, а также проанализирована роль, которую эти процессы играют в формировании свойств ионно-имплантированных слоев, образующихся вблизи поверхности полимерных материалов.

## II. Особенности взаимодействия высокоэнергетических ионов с полимерной мишенью

Специфика воздействия ионного облучения на полимерные образцы обусловлена прежде всего очень высокой плотностью энергии, передаваемой облучаемой мишени. В полимерной матрице энергетические потери налетающих ионов могут достигать десятков и сотен электронвольт в расчете на 1 Å пробега, причем эта энергия выделяется в чрезвычайно малом объеме вдоль трека иона за очень малое время ( $\sim 10^{-13}$  с).<sup>7</sup> С учетом того, что энергия разрыва химических связей в полимерах не превышает 10 эВ (4.3 эВ для связи C–H, 9.3 эВ для связи C=N), энергии, передаваемой тормозящей частицей, достаточно для разрыва большого числа химических связей в пределах трека уже при имплантации ионов с умеренной энергией (десятки – сотни килоэлектронвольт). Это, в свою очередь, создает предпосылки для глубоких превращений в облучаемом полимере в ходе ионной бомбардировки.

На характер химических процессов, индуцируемых в полимерной матрице при ионной имплантации, большое влияние оказывает наличие двух принципиально различных механизмов передачи энергии от налетающих ионов полимеру, а именно за счет неупругих (путем электронных воз-

Д.В.Свиридов. Доктор химических наук, главный научный сотрудник НИИ ФХП БГУ. Телефон: + 37(517)209 – 5180, e-mail: sviridov@bsu.by  
Область научных интересов автора: химия высоких энергий, фото-электрохимия.

буждений) и упругих (ядерных) столкновений.<sup>7</sup> Результатом действия первого механизма является возбуждение и ионизация молекул полимера, приводящие (в том числе и вследствие быстрой последующей нейтрализации) к образованию большого числа подвижных радикальных частиц (прежде всего радикалов Н<sup>•</sup>), а также макрорадикалов в виде фрагментов полимера. Ядерные столкновения сопровождаются множественным разрывом химических связей из-за смещения ядер, а также передачей значительной энергии полимерной матрице в виде фононов.<sup>7</sup> Смещенные атомы при наличии у них достаточной энергии, в свою очередь, порождают собственные каскады треков.<sup>1,7</sup> Вклад каждого из механизмов в энергетические потери налетающего иона характеризуется тормозными факторами  $S_n$  и  $S_e$  (для «ядерных» и «электронных» энергетических потерь соответственно), которые представляют собой изменение энергии иона в результате его взаимодействия с полимерной матрицей в расчете на единицу длины пробега. Значения  $S_n$  и  $S_e$  зависят от энергии и массы налетающих ионов, причем высокоэнергетические легкие ионы передают энергию преимущественно за счет электронных возбуждений, а тяжелые ионы теряют почти всю энергию в ядерных столкновениях.<sup>7,8</sup> По мере торможения иона вклад каждого из механизмов в общие энергетические потери существенно меняется (например, при имплантации ионов легких элементов роль «ядерных» потерь возрастает в конце тормозного пути<sup>7,8</sup>).

Таким образом, при торможении ионов внутри треков выделяется значительная энергия, что сопровождается образованием радикалов, вторичных ионов и электронов. При этом некоторая часть электронов ( $\delta$ -электроны) имеет энергию, достаточную для того, чтобы выйти из трека первичного иона.<sup>7,9</sup> Собственные вторичные треки этих электронов, в пределах которых также происходят возбуждение и ионизация материала, образуют область, получившую название «пинамбра».<sup>10</sup> Для ионов с энергией 100 кэВ–1 МэВ (в расчете на 1 нуклон) радиус первичного трека составляет 5–10 Å,<sup>11</sup> а радиус пинамбры достигает 50–100 Å (оценка получена для воды, которая по тормозной способности мало отличается от большинства полимеров).<sup>10,11</sup> Плотность энергии, выделяющейся в пинамбре, на порядок меньше, чем в ионном треке,<sup>1,9–11</sup> и протекающие в ней процессы можно рассматривать как чисто радиационные. В то же время ядро трека, в котором выделяется основное количество энергии, оказывается разогретым до очень высоких температур. Разогрев происходит под действием электронов, удерживаемых в треке сильным электрическим полем,<sup>12</sup> перпендикулярным оси трека, а также за счет прямой передачи колебательной энергии полимеру в ядерных столкновениях.<sup>7</sup> Температура в цилиндрическом треке как функция расстояния от его оси ( $r$ ) и времени, прошедшего после прохождения иона ( $t$ ), может быть оценена в рамках модели «тепловой клина» следующим образом:<sup>13–16</sup>

$$T(r, t) = \frac{T_0}{1 + 4\delta t/r_0^2} \exp \left[ -\frac{(r/r_0)^2}{1 + 4\delta t/r_0^2} \right],$$

$$T_0 = \frac{S}{\pi \rho C_V r_0^2},$$

где  $T_0$  — начальная температура (в момент возникновения теплового клина),  $\delta$  — теплопроводность конденсированной среды, в которой происходит торможение иона,  $r_0$  — радиус трека,  $S$  — суммарный тормозной фактор для налетающего иона,  $\rho$  — плотность полимера,  $C_V$  — его теплоемкость. При имплантации ионов с энергией 0.1–1 МэВ в различные полимеры значение  $T_0$  достигает  $\sim 10^4$  К, а охлаждение трека до температуры, устанавливающейся при ионном облучении полимерной мишени ( $\sim 100–150^\circ\text{C}$  (см.<sup>17,18</sup>)), происходит за

$10^{-9}–10^{-10}$  с. Приведенная формула дает только приближительную оценку параметров температурного импульса, возникающего при прохождении высокоэнергетического иона, однако она позволяет составить представление об основных характеристиках (в том числе и временных) теплового воздействия, сопровождающего ионную имплантацию. Следует отметить, что экспериментальная оценка температуры облака электронов, возникшего при ионизации атомов в треке, может быть получена из анализа спектра С (KVV) оже-электронов, генерируемых в подвергающемся ионной бомбардировке аморфном углероде (что соответствует условиям, складывающимся при высоких дозах имплантации в полимерные материалы); при этом теоретическая оценка температуры  $T_0$  находится в удовлетворительном соответствии с экспериментом.<sup>19</sup>

При накоплении дозы имплантации ионов принципиально меняется характер ионно-индуцированных процессов: вначале ионной бомбардировке подвергается исходный полимер, а после достижения некоторой дозы  $D_f$ , соответствующей однократному заполнению поверхности образца треками ионов, дальнейшая имплантация осуществляется в полимер, уже подвергшийся ионному облучению. В этом случае процессы, протекающие в полимерной мишени, представляют собой специфический импульсный терморациолиз, так как продукты радиационно-химических реакций (образующиеся внутри и вблизи трека, а также накопленные в полимерной матрице в ходе предыдущего облучения) принимают участие в термоиндуцированных реакциях, происходящих в тепловом клине.

### III. Химические процессы, протекающие при ионной бомбардировке полимеров

Исследование воздействия облучения ионами на различные полимерные материалы показало, что результатом высоких доз имплантации является карбонизация полимерной поверхности образца и образование на ней специфических форм аморфного гидрогенизированного углерода.<sup>20–24</sup> Карбонизация протекает эффективно, если энергетические потери налетающих ионов в расчете на единицу длины трека превышают некоторое пороговое значение ( $15–20 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{-1}$  в случае алифатических полимеров<sup>1</sup>), а накопление углерода в имплантированном слое сопровождается выделением больших количеств водорода (как правило, основного газообразного продукта ионной имплантации), низкомолекулярных углеводородов (прежде всего ацетилена), а также СО и СО<sub>2</sub> в случае кислородсодержащих полимеров (табл. 1).<sup>1,24–28</sup>

Количество газообразных продуктов, образующихся в ионно-индуцированных радиационно-пиролитических процессах, снижается по экспоненциальному закону по мере заполнения поверхности полимерной мишени ионными треками:<sup>1,5</sup>

$$Q = Q_0 \exp(-\varepsilon D),$$

где  $Q_0$  и  $Q$  — начальный и текущий выходы регистрируемого газообразного продукта соответственно,  $\varepsilon$  — сечение реакции, сопровождающейся выделением газов (по величине  $\varepsilon$  можно оценить реакционный объем, в котором сосредоточен процесс ионно-индуцированного терморациолиза),  $D$  — доза имплантации. Очевидно, что по значению  $\varepsilon^{-1}$  можно оценить  $D_f$  для облучаемого полимера в конкретных условиях имплантации.<sup>1,5</sup> Для ионов, энергия которых составляет сотни килоэлектронвольт, сечение ионно-индуцированных реакций, протекающих с выделением газов, составляет  $\sim 10^{-14}–10^{-15} \text{ см}^2$  (см.<sup>1,5,29</sup>). Поскольку радиационные процессы, сопровождающиеся генерацией водорода, происходят также и в пинамбре, то сечение реакции выделения водорода несколько превосходит сечения реакций образования углево-

**Таблица 1.** Относительный выход молекулярных продуктов, образующихся при облучении поверхности полимера ионами  $\text{He}^+$  с энергией 200 кэВ.<sup>1,24</sup>

Молекула (фрагмент)	Полиэтилен	Полистирол	Полиимид
$\text{H}_2$	1 <sup>a</sup>	1 <sup>b</sup>	1
$\text{CH}_4$	0.02	0.01	—
$\text{C}_2\text{H}_2$	0.11	0.53	0.05
$\text{C}_3\text{H}_5$	0.01	0.004	—
$\text{C}_6\text{H}_6$	—	0.013	—
$\text{CO}$			2
$\text{CO}_2$			1

**Примечание.** Все значения нормированы на величину выхода молекулярного водорода.

<sup>a</sup> Абсолютная величина выхода составляет 4.8 молекулы  $\text{H}_2$  в расчете на 100 эВ, передаваемых полимерной мишени.<sup>1</sup>

<sup>b</sup> Абсолютная величина выхода составляет 1.15 молекулы  $\text{H}_2$  в расчете на 100 эВ, передаваемых полимерной мишени.<sup>1</sup>

дородов, а также  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , генерация которых происходит непосредственно во внутреннем объеме трека.<sup>30</sup>

Важно, что вследствие протекания радиационно-химических процессов в пинамбре появляется возможность сшивания полимерных цепей. Например, для полиэтилена выход сшивки при электронном облучении, аналогичном действию  $\delta$ -электронов, в 3–5 раз превышает выход деструкции.<sup>31</sup> В этом случае уже после накопления малой дозы (на два порядка меньшей, чем  $D_f$  для ионов с умеренной энергией<sup>5,32</sup>) дальнейшая имплантация происходит в радиационно-сшитый полимер. Последнее обстоятельство должно существенно влиять на ход ионно-индуцированных пиролических процессов. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что термическое разложение радиационно-сшитого полиэтилена, в отличие от несшитого, приводит к образованию не смеси жидких углеводородов, а твердой пиролической фазы с отчетливо выраженными полупроводниковыми свойствами.<sup>33</sup>

Продукты, образующиеся в результате радиолиза, принимают участие в пиролических процессах, протекающих в области трека, либо накапливаются в имплантированном слое и расходуются на более поздних стадиях ионного облучения. Высокотемпературный пиролиз внутри трека и в областях, непосредственно к нему примыкающих, сопровождается разрывом полимерных цепей. Это создает условия для циклизации радиационно-генерированных ненасыщенных линейных фрагментов цепей, протекающей по механизму внутримолекулярного диенового синтеза (при температуре выше 800°C ароматические углеводороды существенно стабильнее линейных ненасыщенных углеводородов). По мере охлаждения трека образовавшиеся ароматические фрагменты (а также аналогичные фрагменты, присутствующие в исходном полимере и высвобождающиеся при его термордиолизе) соединяются друг с другом и стабилизируются за счет расширения системы сопряжения.<sup>3</sup>

По данным масс-спектрометрического анализа в состав отходящих газов, выделяющихся при ионной имплантации, помимо водорода входят углеводороды различной молекулярной массы.<sup>1,24,34</sup> Как правило, больше всего образуется ацетилена, который среди ациклических непредельных углеводородов наиболее стабилен при высокой температуре. Образование значительных количеств предельных углеводородов (метана, этана) наблюдается при ионном облучении полипропилена и полибутилена.<sup>34</sup> Несмотря на то, что скорость истечения образующихся газов достигает сотен метров в секунду,<sup>16</sup> большая их часть не успевает покинуть зону

нагрева за время рассасывания теплового клина. Очевидно, что часть этих углеводородов может прореагировать прежде, чем покинет трек, однако вклад таких процессов в формирование конечных продуктов термордиолиза остается невыясненным.

Образующиеся в треке полиядерные соединения (по сути дела, первичные углеродсодержащие кластерные структуры), а также другие продукты термордиолиза (ненасыщенные соединения, стабильные макрорадикалы) в ходе дальнейшей ионной имплантации участвуют в формировании углеродных кластеров. Карбонизация поверхности полимеров (как алифатических, так и ароматических) при облучении ионами умеренной энергии (сотни килоэлектронвольт) практически полностью завершается при дозе имплантации  $5 \cdot 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , и дальнейшая бомбардировка ионами вызывает лишь незначительные изменения в составе имплантированного слоя.<sup>35,36</sup> При этом полной карбонизации поверхности полимера не происходит. Например, имплантация в полиэтилен ионов  $\text{F}^+$  с энергией 150 кэВ ( $S_e/S_n \approx 5$ ) приводит к повышению поверхностной концентрации углерода с 33% (в исходном полимере) до 40%.<sup>35</sup>

Степень дегидрирования полимера в результате ионного облучения быстро возрастает по мере увеличения энергии, передаваемой налетающими ионами в ядерных столкновениях. Так, при имплантации в полиэтилен ионов  $\text{As}^+$  с энергией 150 кэВ ( $S_e/S_n \approx 0.3$ ) насыщение концентрации углерода в имплантированном слое достигается на уровне 65%.<sup>35</sup> Низкую эффективность дегидрирования в условиях преимущественной реализации механизма электронного торможения можно объяснить делокализацией возникающих возбуждений в объеме углеродных кластеров достаточно больших размеров. Прямой разрыв связей в ядерных столкновениях оказывается более эффективным для обеспечения глубокого дегидрирования полимерной матрицы, а достигаемый в этих условиях уровень карбонизации прежде всего определяется эффектами захвата радикалов водорода на оборванных углеродных связях. Высокий уровень дегидрирования полимера (содержание связанного водорода < 10%) при передаче энергии преимущественно по механизму электронного возбуждения достигается при бомбардировке ионами с энергией в несколько десятков мегаэлектронвольт.<sup>21</sup> В условиях делокализации возбуждения дегидрирование с образованием оборванных связей происходит на границах растущих кластеров, и при высоких дозах имплантации образуется карбонизированный материал с колебательным спектром, аналогичным колебательному спектру ионно-имплантированного графита.<sup>21</sup>

При имплантации высокоэнергетических ионов могут создаваться условия для образования в ионном треке фуллеренов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$ . Об этом свидетельствуют данные масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов, выделяющихся при имплантации в поливинилиденфторид ионов с энергией в несколько десятков мегаэлектронвольт,<sup>37</sup> а также данные хроматографического анализа продуктов, экстрагированных из ионно-имплантированного слоя на поверхности полиимида, облученного ионами  $\text{Li}^+$  с энергией 5 МэВ.<sup>38,39</sup> С учетом сложившихся к настоящему времени представлений о механизме формирования фуллеренов в плазме (парах)<sup>40–45</sup> можно предположить, что синтез объемных углеродных структур включает стадию коалесценции полициклических радикалов (например, объединения шести радикалов пердегидронафталина с образованием молекулы  $\text{C}_{60}$  (см.<sup>45</sup>)). Этому должны способствовать эффекты сжатия реакционного объема при «схлопывании» трека.<sup>44</sup> Возможно также, что процесс формирования фуллеренов включает стадию образования полиионов<sup>43</sup> (продуктов глубокого дегидрирования полимеров либо внутритрековой конверсии ацетилена), теряющих устойчивость по мере удлинения

молекулярной цепи. Энтальпия образования полиинов ( $27 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  в расчете на 1 атом углерода<sup>46</sup>) значительно больше энтальпии образования фуллерена ( $9.08 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  (см.<sup>47</sup>)), поэтому указанная реакция будет экзотермической. На возможность образования полиинов при ионной имплантации указывает факт накопления алкинильных групп в полимерных матрицах, подвергнутых облучению высокоэнергетическими ионами.<sup>48</sup>

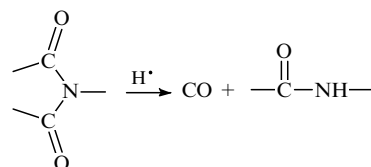
Состав полимерной матрицы может существенно влиять на состав продуктов, образующихся в результате ионно-индуцированного терморрадиолитического разложения, что особенно ярко проявляется в случае галогенированных полиолефинов. Основными газообразными продуктами ионного облучения перфторированных полиолефинов являются низшие непредельные перфторуглероды ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ), поскольку энергия связи  $\text{C}-\text{F}$  больше энергий связей  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{C}$ .<sup>24</sup> Вследствие этого признаки карбонизации при ионном облучении политетрафторэтилена (ПТФЭ) регистрируются только при очень высоких дозах,<sup>49</sup> а сама имплантация сопровождается эрозией полимерного образца<sup>50</sup> (вплоть до наблюдающейся в отдельных случаях сквозной перфорации<sup>24</sup>). При ионной бомбардировке частично галогенированных алифатических полимеров возможно протекание процессов радикального дегидрогалогенирования,<sup>1, 18, 23, 27</sup> сопровождающихся дегидрированием и выделением ацетилена (табл. 2). Накопление в полимерной матрице двойных связей является фактором, ускоряющим дегидрогалогенирование, а образующиеся при этом полиены принимают участие в формировании карбонизированной фазы. Эффективному протеканию ионно-индуцированной карбонизации поливинилхлорида,<sup>1, 18</sup> по-видимому, способствует то, что его термолитический разложение происходит при низких температурах ( $\sim 200^\circ\text{C}$  (см.<sup>51</sup>)).

При терморрадиолитическом разложении кремнийорганических полимеров из-за отсутствия эффективных механизмов перехода кремния в паровую фазу на поверхности постепенно накапливаются кластеры  $\{\text{SiO}_4\}$ . При облучении полиметилсилоксана ионами  $\text{Ag}^+$  (5 кэВ) после потери полимером большей части метильных групп на поверхности образца формируется углерод-силикатный композит состава  $\text{Si}_{1.3}\text{CO}_{2.0}$ , а в глубине имплантированного слоя —  $\text{Si}_{1.5}\text{CO}_{2.5}$ . В композитах атомы кремния непосредственно связаны с атомами кислорода.<sup>52</sup> В то же время при имплантации ионов  $\text{Ag}^+$  (2 МэВ) в сополимер полидиметилсилана и метилфенилсилана ( $\sim \text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{SiPhCH}_3 \sim$ )<sub>n</sub> формируется карбид кремния; этому способствует разрыв связей  $\text{Si}-\text{Si}$  и  $\text{C}-\text{H}$ , а также отщепление боковых метильных групп.<sup>53</sup>

Процессы передачи энергии от налетающих ионов к полимерной матрице в зависимости от механизма индуцируют существенно различающиеся радиационно-пиролитические реакции. Различия обусловлены тем, что при ядерных

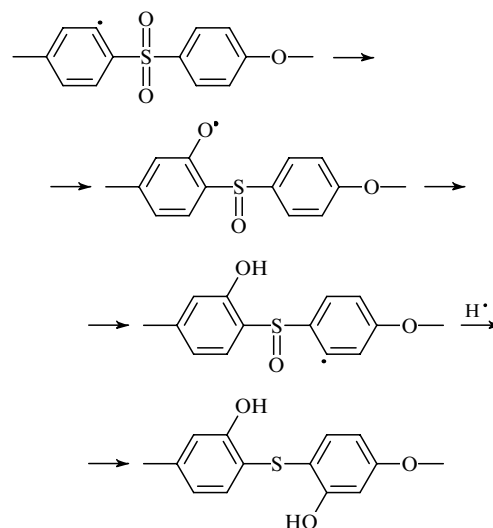
столкновениях имеет место прямой неселективный (т.е. практически статистический) разрыв химических связей, в то время как электронное возбуждение за время жизни возбужденного состояния ( $\sim 10^{-12}$  с) может мигрировать на значительное расстояние (расчеты показали,<sup>54</sup> что в случае алифатической цепи средний пробег возбуждения может достигать 100 полимерных звеньев), поэтому при передаче энергии по «электронному» механизму разрываться будут наиболее слабые связи. Таким образом, возможно селективное инициирование химических реакций в полимерной матрице, особенно если ионному облучению подвергаются гетероцепные полимеры.

При имплантации в полиимид ионов  $\text{N}^+$  с энергией 90 кэВ или  $\text{Ne}^+$  с энергией 150 кэВ ( $S_e/S_n > 6.5$ ) происходит разрыв связей между ароматическими циклами,<sup>55</sup> а имидные группы претерпевают превращение в амидные без фрагментации.<sup>56, 57</sup>



Этот процесс протекает на фоне дегидрирования полиимида и приводит к частичной потере карбонильных групп,<sup>58</sup> а также выделению  $\text{CO}$ , являющегося основным газообразным продуктом, образующимся в ходе ионного облучения полиимида.<sup>24</sup>

При облучении ароматического полиэфирсульфона в аналогичных условиях ( $S_e \gg S_n$ ) наблюдается быстрое разрушение сульфоновых групп и появление сульфоксидных, а затем (по мере дальнейшего накопления дозы имплантации) — и сульфидных групп за счет реакций с участием подвижных радикальных частиц  $\text{H}^\bullet$ .<sup>6, 59</sup>



При ионном облучении алифатических полисульфонов восстановление сульфоновых групп и их элиминирование (в виде диоксида серы) протекают с сопоставимыми выходами.<sup>60</sup>

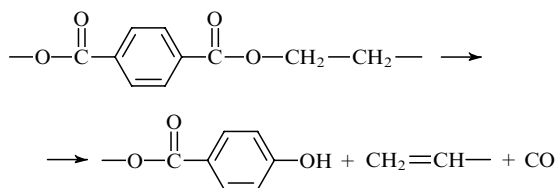
При низкой дозе имплантации ионов в полиэтилентерефталат (ПЭТФ) в условиях, когда превалирует механизм торможения за счет электронных возбуждений, в полимерной матрице образуются гидроксильные группы.<sup>61</sup>

**Таблица 2.** Относительный выход молекулярных продуктов, образующихся при облучении политетрафторэтилена<sup>24</sup> и сополимера этилена и тетрафторэтилена (Tefzel)<sup>23</sup> ионами  $\text{Si}^+$  с энергией 200 кэВ.

Продукт	ПТФЭ	Tefzel
$\text{H}_2$	—	4.34
$\text{C}_2\text{H}_2$	—	0.87
$\text{HF}$	—	3.91
$\text{C}_2\text{F}_4$	1	1
$\text{C}_2\text{F}_6$	2.05 <sup>a</sup>	0.35 <sup>a</sup>

**Примечание.** Все значения нормированы на выход  $\text{C}_2\text{F}_4$ .

<sup>a</sup> Определено по выходу фрагмента  $\text{CF}_3^+$ , регистрируемого в масс-спектре.



Возможность протекания таких процессов обуславливает быстрое накопление непредельных групп в ионно-имплантированном слое на поверхности ПЭТФ (в данном полимере они накапливаются быстрее, чем, например, в полибутилентерефталате<sup>62</sup>). По тому же механизму протекают ионно-индуцированные процессы при бомбардировке ПЭТФ высокоэнергетическими ионами (с энергией в несколько десятков мегаэлектронвольт и соответственно с высокими значениями  $S_e$ ),<sup>63</sup> а при имплантации ионов с энергией в несколько сотен мегаэлектронвольт достигается глубокое дегидрирование облучаемого полимера, сопровождающееся накоплением в ионно-имплантированном слое алкинильных групп.<sup>48</sup> Для полистирола и полиимида в таких условиях также характерно образование групп, содержащих тройную связь. В случае полиимида образуются изоцианатные ( $\text{—N=C=O}$ ) и цианатные ( $\text{—O—C}\equiv\text{N}$ ) концевые группы.<sup>48</sup>

Таким образом, если передача энергии полимерной мишени происходит преимущественно по механизму электронного возбуждения, то мостиковые связи разрушаются и функциональные группы трансформируются (в основном в направлении восстановления гетероатома), а ароматические фрагменты не разрушаются и могут принимать участие в образовании полициклических конденсированных структур. Гетероциклы с асимметричной системой делокализованных  $\pi$ -электронов значительно менее устойчивы; например, при облучении электронами (т.е. при передаче энергии полимерной мишени исключительно за счет электронных возбуждений) пиридиновый цикл в поли-2-винилпиридине быстро распадается с образованием аминогрупп,<sup>64</sup> в отличие от ароматических ядер в полиимиде, которые в этих условиях устойчивы.<sup>6,64</sup>

Следствием увеличения вклада «ядерных» потерь в общие энергопотери тормозящихся ионов является изменение характера процессов, протекающих в полимерной мишени, в частности, становится возможной деструкция высокоустойчивых ароматических колец. Так, при облучении ароматического полиэфирсульфона ионами  $\text{As}^+$  с энергией 50 кэВ ( $S_n/S_e = 5.6$ ) наблюдается не только разрушение сульфоновых групп, но и отщепление ацетилена с образованием 1,4-замещенного бутадиена.<sup>65</sup> Точно так же имплантация в полиимид ионов, теряющих энергию преимущественно в ядерных столкновениях, сопровождается разрушением ароматических колец и образованием ацетилена,<sup>24</sup> а также неселективной деградацией имидных групп с образованием целого ряда продуктов (рис. 1).<sup>6,66–68</sup> Аналогичные продукты зарегистрированы и при вакуумном термолитическом разложении полиимида,<sup>67</sup> однако их содержание существенно отличается от содержания в ионно-имплантированном слое (см. рис. 1), поскольку при ионной имплантации они образуются в ходе ряда параллельно протекающих радикальных процессов, а при термолитическом разложении — за счет последовательных химических превращений полимерной матрицы.

Общую картину процессов, протекающих при ионно-индуцированном терморрадиолитическом разложении полимеров, содержащих гетероатомы, можно описать следующим образом. В пределах некоторой дозы имплантации (соответствующей  $\sim D_f$ , т.е. однократному заполнению поверхности полимера ионными треками) наряду с дегидрированием в полимерной матрице протекают определенные однозначно идентифицируемые химические превращения, конкретное направление

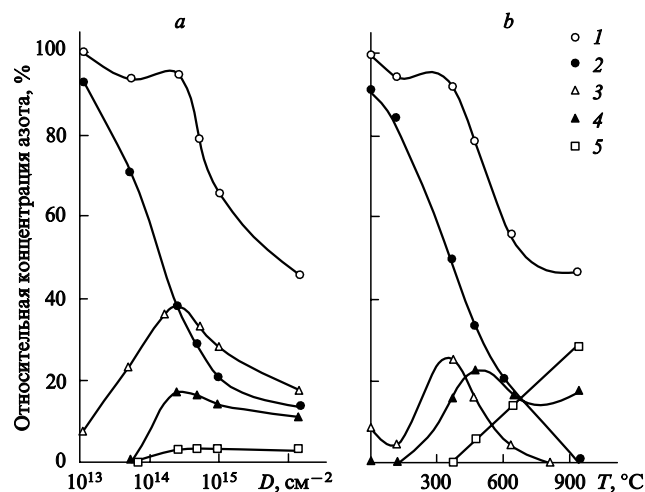


Рис. 1. Изменение относительной концентрации азотсодержащих

групп в полиимиде  $\text{—N—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—N—}$  в ходе им-

плантации  $\text{Ag}^+$  (5 кэВ) (a) и при термическом разложении (b) (по данным РФЭС).<sup>6,67</sup>  
1 — все азотсодержащие группы, 2 — имидные группы, 3 —  $\text{—C=N—}$ , 4 — пиридиновые группы, 5 — третичные амины.

которых определяется прежде всего соотношением передачи энергии имплантируемых ионов за счет электронных возбуждений и в ядерных столкновениях. В пределах этой дозы имплантации общая концентрация гетероатомов в ионно-имплантированном слое (азота в облученном полиимиде<sup>6,67</sup> или серы в облученном полисульфоне<sup>6,59</sup>) может оставаться практически неизменной (рис. 1, 2), а энергия имплантированных ионов расходуется на перестройку структуры полимера.<sup>6</sup> Высвобождающиеся на этой стадии ароматические фрагменты конденсируются в «предкарбоновые» структуры, причем в таких процессах могут принимать участие гетероатомы, включенные в состав пиридинового, пиранового и

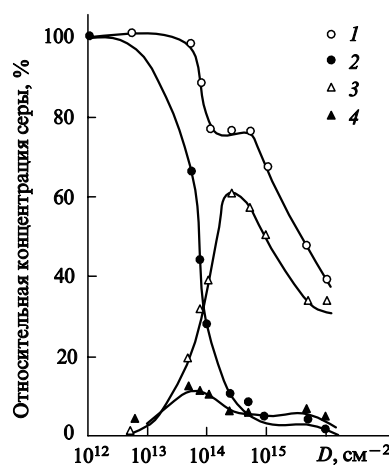


Рис. 2. Изменение относительной концентрации серосодержащих групп в полиэфирсульфоне в ходе имплантации  $\text{Ag}^+$  (150 кэВ).<sup>6</sup>

1 — все серосодержащие группы, 2 — сульфоновые группы, 3 — сульфидные группы, 4 — сульфоксидные группы.

тиопиранового циклов. Вследствие этого значительная часть гетероатомов (прежде всего серы и азота) сохраняется в имплантированном слое в химически связанной форме даже при высоких значениях дозы имплантации.<sup>6</sup>

#### IV. Особенности строения и свойства ионно-имплантированного слоя

Электронно-микроскопическое исследование ионно-имплантированных полимеров показало, что при высокой дозе имплантации в полимерной мишени появляются углеродные образования, размер которых может достигать нескольких десятков нанометров.<sup>23</sup> С использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов было установлено, что такие образования состоят из углеродных кластеров небольшого размера.<sup>69</sup> Найдено, в частности, что при высокой дозе облучения пленок ПЭТФ ионами  $B^+$  с энергией 50 МэВ в имплантированном слое формируются нанокластеры размером 6–7 нм, расположенные на расстоянии  $\sim 13$  нм друг от друга и объединенные в сферические агрегаты диаметром до 50 нм.<sup>69</sup> Эти результаты соответствуют данным оптической спектроскопии: по мере накопления дозы имплантации край полосы оптического поглощения облученного полимера сдвигается в длинноволновую область вследствие увеличения протяженности системы сопряжения в растущих углеродных кластерах. Величина сдвига свидетельствует о том, что размер кластеров, образующихся при имплантации умеренно энергетических ионов, не превышает нескольких нанометров.<sup>70–72</sup> С учетом подходов, разработанных для аморфного углерода,<sup>73</sup> средний размер углеродного кластера в имплантированном слое может быть оценен следующим образом:

$$E_g = 2|\beta|N^{-0.5},$$

где  $E_g$  — ширина оптической щели,  $\beta$  — резонансный интеграл (оценка методом Хюккеля дает  $\beta = 2.9$  эВ),  $N$  — число циклов в двумерном (плоском, предельно компактном) углеродном кластере (фрагменте слоя графита). По мере увеличения дозы имплантации  $D$  значение  $E_g$  уменьшается по экспоненциальному закону<sup>71, 72</sup>

$$E_g = E_{g0} + A \exp(-\eta D),$$

где  $E_{g0}$  — ширина энергетической щели, соответствующая кластерам максимальных размеров, которые могут сформироваться в данных условиях имплантации,  $\eta$  — сечение реакции роста углеродных кластеров,  $A$  — константа. Скорость роста углеродной нанофазы и значение  $\eta$  зависят прежде всего от природы полимера,<sup>71</sup> а значение  $E_{g0}$  определяется преимущественно массой и энергией имплантируемых ионов.<sup>3, 72</sup> При имплантации в полиолефины и полистирол легких ионов с энергией 100–300 кэВ значение  $E_g$  насыщается на уровне 0.6 эВ,<sup>70–72</sup> что соответствует кластерам со средним размером 2.7 нм, включающим  $\sim 75$  циклов. В то же время при облучении полиамида-6 в аналогичных условиях образуются кластеры меньшего размера ( $N \sim 60$ ,  $E_g = 0.76$  эВ (см.<sup>72</sup>)). Наличие у углеродных кластеров предельных для данных условий имплантации размеров можно объяснить<sup>3, 72</sup> делокализацией энергии налетающих ионов по углеродному каркасу и ее расходом в процессах разрыва — образования углеродных связей, сопровождающихся захватом радикалов  $H^\cdot$ . Это не вызывает существенных изменений в строении имплантированного слоя на уровне среднего порядка; в таких условиях с ростом дозы имплантации происходит постепенное увеличение размеров малых углеродных кластеров до предельно возможных.<sup>70</sup> Формирование в случае полиамида-6 углеродных кластеров меньших размеров<sup>72</sup> обусловлено включением гетероциклического азота в растущий кластер (например, за счет образования

пиридиновых циклов). При этом краевые гетероатомы не в состоянии выполнять роль центров роста углеродного кластера, а их присутствие в кластере приводит к уменьшению протяженных участков  $\pi$ -электронной системы сопряжения и, как следствие, к уменьшению эффективного размера углеродных кластеров, определяемого из электронных спектров.<sup>3, 72</sup>

Увеличение размеров и концентрации углеродных кластеров в ионно-имплантированном слое по мере роста дозы имплантации сопровождается повышением концентрации спиновых центров (радикалов, стабилизированных за счет делокализации их  $\pi$ -электронов по  $\pi$ -электронной системе углеродной нанофазы).<sup>25, 65, 74, 75</sup> Возрастание сигнала ЭПР в ходе имплантации хорошо коррелирует с завершением дегидрирования полимерной матрицы.<sup>17, 29</sup> При высоких дозах имплантации возможности для дальнейшего увеличения карбонизации поверхности оказываются исчерпанными, и создаются условия для компенсации оборванных связей за счет присоединения атомов углерода, поэтому концентрация спиновых центров в ионно-имплантированном слое начинает снижаться.<sup>17, 29, 65, 74, 76, 77</sup> Указанный эффект хорошо прослеживается для полиимида,<sup>29</sup> полиакрилонитрила<sup>74</sup> и других полимеров, содержащих большое число групп, способных к эффективной конденсации в ходе терморрадиолиза. Для полимеров алифатического ряда, для которых характерен существенно меньший выход углеродных кластеров, чем для полимеров, содержащих сопряженные связи, экстремум на зависимости концентрации спинов от дозы имплантации не проявляется (рис. 3) даже при высоких дозах ( $10^{17}$  см $^{-2}$ ).<sup>75, 78</sup> По мере увеличения дозы ширина линии ЭПР уменьшается из-за увеличения протяженности  $\pi$ -электронной системы сопряжения в ионно-имплантированном слое.<sup>29, 74, 78</sup> Иссле-

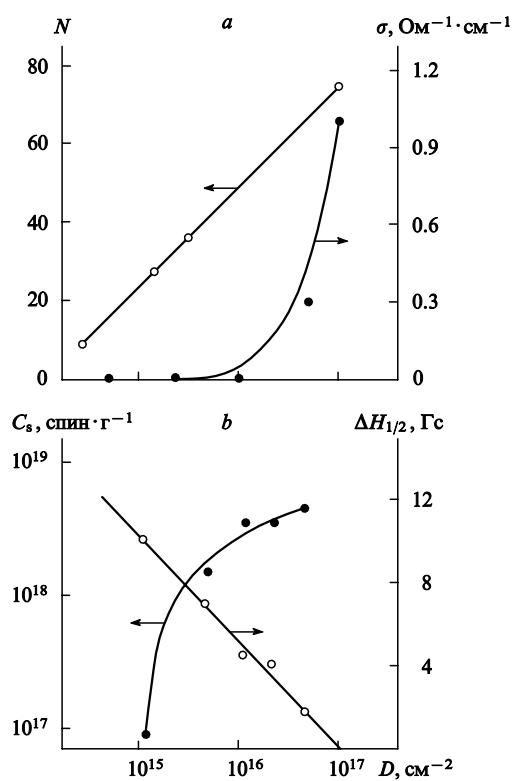


Рис. 3. Зависимость среднего числа циклов ( $N$ ) в углеродном кластере и проводимости ( $\sigma$ ) на постоянном токе ( $a$ ), концентрации неспаренных спинов ( $C_s$ ) и полуширины линии ЭПР ( $b$ ) от дозы имплантации для полиэтилена, облученного ионами  $B^+$  (100 кэВ).<sup>75</sup>

дования температурной зависимости ширины линии ЭПР, а также влияния на спектр ЭПР давления кислорода в процессе измерения показали, что в карбонизированном слое на поверхности полимеров, имплантированных высокой дозой ( $D > 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  для полиэтилена и полиимиды, облученных ионами  $\text{B}^+$  с энергией 100 кэВ), формируется квазидвумерный вырожденный электронный газ.<sup>75, 78, 79</sup>

Важной особенностью строения ионно-имплантированного слоя является наличие в нем нанопор, образующихся в местах прохождения треков налетающих ионов. Входные устья таких пор хорошо видны, например, на полученных методом атомно-силовой микроскопии изображениях поверхности ПЭТФ, подвергнутого облучению низкой дозой тяжелых высокоэнергетических ионов.<sup>80</sup> Развита система пор формируется и при имплантации низкоэнергетических (100–200 кэВ) ионов. Об этом свидетельствует возможность самопроизвольного внедрения в имплантированный слой молекулярного иода из паров,<sup>81, 82</sup> ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  (см.<sup>83–85</sup>) и объемных молекул (карборановый комплекс кобальта,<sup>86</sup> аминокислоты<sup>87</sup>) из водных растворов, а также возможность распространения процесса окисления радикальных центров на всю толщину имплантированного слоя.<sup>35, 88–90</sup> В ряде случаев эффекты изменения плотности полимера вдоль траектории движения имплантированного иона не приводят к формированию сквозных пор, поэтому имеет место медленная диффузия кислорода по ионно-индуцированным дефектам вдоль так называемого латентного трека (области локального понижения плотности, возникающей в полимерной матрице при прохождении иона). Так, в случае ионно-облученного полипропилена скорость движения фронта окисления в имплантированном слое не превышает  $4 \cdot 10^{-5} \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ , и для полного завершения окисления требуется несколько десятков суток,<sup>35</sup> а в случае полиэтилена, облученного в тех же условиях, окисление заканчивается практически сразу после разгерметизации имплантатора.<sup>35</sup> По данным метода ИК-спектроскопии связывание кислорода в ионно-имплантированном слое сопровождается образованием карбонильных<sup>88, 91</sup> и гидроксильных групп.<sup>92</sup>

Поскольку захваченный кислород накапливается в областях с высокой плотностью оборванных углеродных связей, образовавшихся при имплантации, то характер его распределения в облученном полимере содержит информацию о строении имплантированного слоя.<sup>3, 35, 89, 93</sup> По данным метода спектроскопии обратного резерфордского рассеяния концентрация захваченного кислорода в облученном полиэтилене монотонно растет в ходе ионного облучения<sup>90</sup> и достигает максимума при дозах имплантации  $(1-5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  в случае тяжелых ионов<sup>35, 93</sup> и  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  в случае легких ионов.<sup>88</sup> Общее количество кислорода, ассимилированного в имплантированном слое, может быть значительным (содержание кислорода в полиэтилене, облученном ионами  $\text{F}^+$  с энергией 150 кэВ, при дозе имплантации  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  составляет 0.24 в расчете на 1 атом углерода<sup>88</sup>). С учетом профилей распределения захваченного кислорода по глубине имплантированного слоя (глубинных профилей) установлено, что от дозы имплантации зависит роль, которую играют «электронный» и «ядерный» механизмы торможения в процессе генерации оборванных углеродных связей.<sup>88, 93</sup> Если ионному облучению подвергается исходный полимер либо полимер, находящийся на начальных стадиях дегидрирования, то образование свободных валентностей в формирующейся карбонизированной фазе является результатом прежде всего «электронных» потерь. Если же имплантации подвергается частично карбонизированный полимер, то оборванные углеродные связи образуются преимущественно в ядерных столкновениях, а энергия, передаваемая облучаемой мишени за счет электронных возбуждений, диссипирует в углеродных структурах либо расходуется в про-

цессах их перестройки. Поэтому даже в случае тяжелых ионов, характеризующихся высоким отношением  $S_n/S_e$ , реконструированный из спектров обратного резерфордского рассеяния глубинный профиль распределения кислорода соответствует при низких дозах имплантации ( $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) профилю для «электронных» потерь, а при более высоких — профилю для «ядерных» потерь.<sup>3, 88, 93</sup>

При высоких дозах имплантации возможно образование развитой карбонизированной фазы за счет связывания отдельных углеродных кластеров. В этом случае наблюдается значительное снижение количества центров захвата кислорода, и его концентрация в имплантированном слое, а также выход карбонильных групп в расчете на один имплантированный ион быстро уменьшаются с ростом дозы.<sup>93</sup> Минимум концентрации захваченного кислорода в имплантированном слое соответствует его максимальному обогащению углеродом в результате ионно-индуцированного терморрадиолиза.<sup>89</sup> Следует отметить, что при высокой дозе имплантации в полиэтилен и полиамид-6 ионов с умеренно высокой энергией (100–200 кэВ) — как легких, например,  $\text{B}^+$  (см.<sup>94, 95</sup>), так и тяжелых, например,  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{As}^+$  (см.<sup>3, 89, 93</sup>), — область максимальной карбонизации находится на некоторой глубине под поверхностью полимера,<sup>75, 95, 96</sup> о чем свидетельствуют профиль изменения относительной концентрации углерода по глубине приповерхностного слоя, а также наличие дополнительного максимума концентрации связанного кислорода на поверхности облученных образцов (профиль распределения кислорода по глубине в этом случае имеет два пика (рис. 4)). «Захороненный» карбонизированный слой отделен от поверхности слоем радиационно-поврежденного полимера, не подвергнувшегося, однако, карбонизации.<sup>75, 94, 96</sup> Указанный эффект можно объяснить более высоким тепловыделением в конце треков имплантируемых ионов, а также латеральным расширением зоны терморрадиолиза в пределах каскадов выбитых атомов.<sup>3</sup>

Исследования распределения имплантированной примеси методами обратного резерфордского рассеяния (в случае имплантации ионов тяжелых элементов) и нейтронного профилирования по глубине (в случае имплантации ионов легких элементов) показали, что в ряде случаев вследствие высокой проникаемости имплантированного слоя внедренная примесь может диффундировать из облученного полимера. При этом в порах, образованных треками имплантированных ионов, создаются условия для протекания специфических газотранспортных реакций. В таких слу-

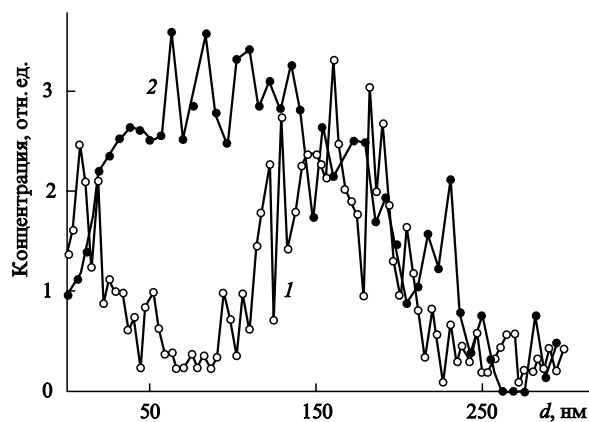


Рис. 4. Профили распределения захваченного кислорода (1) и приращения концентрации углерода (2) по глубине для полиэтилена, облученного ионами  $\text{As}^+$  (150 кэВ), доза имплантации  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (по данным работы<sup>89</sup>).

чаях имплантированную примесь в образце либо вообще не обнаруживают,<sup>97, 98</sup> либо профиль ее распределения так сильно отличается от расчетного,<sup>99, 100</sup> что это отличие нельзя объяснить ни изменением плотности полимера вследствие карбонизации и ионно-индуцированной эрозии поверхности образца, ни обратным рассеянием ионов при высоких дозах имплантации. Указанные эффекты наблюдаются, если имплантируемая примесь не может связаться с полимерной матрицей, или если продуктом взаимодействия примеси и матрицы являются летучие соединения (в этом случае сравнительно небольшого нагрева полимерной мишени достаточно для полной возгонки имплантируемой примеси). Такие условия имеют место, в частности, при имплантации ионов благородных газов,<sup>97, 98</sup> а также ионов  $F^+$  в полиолефины.<sup>88</sup> В последнем случае образуются летучие фториды углерода. Летучие соединения образуются и при имплантации ионов  $Sb^+$  в ПТФЭ, сопровождающейся возгонкой фторидов сурьмы.<sup>49</sup> В то же время, если поток имплантируемых ионов поддерживается на достаточно низком уровне, то ионы благородных газов остаются в полимерной мишени (например, ионы ксенона в полиэфирсульфоне,<sup>21</sup> ионы криптона в полиимиде<sup>101</sup>), но со временем они диффундируют из ионно-имплантированного слоя.<sup>102</sup> Если имплантация проводится в полимер, охлажденный до 90 К, то профиль распределения ионов инертных газов (в частности, ксенона<sup>103</sup>) по глубине совпадает с расчетным с точностью до 10%.

Диффузия низкомолекулярных химических соединений, образующихся при взаимодействии термализованных имплантированных ионов с полимерной матрицей (в том числе и при хранении), может существенно влиять на пространственное распределение имплантируемой примеси. Например, фосфор, имплантированный в молекулярную пленку, образованную диантрилиденовым производным  $\gamma$ -замещенного пирона, диффундирует к поверхности облученного образца (по-видимому, в составе фосфинов), а при контакте с кислородом воздуха фиксируется в форме соответствующих оксидов.<sup>104</sup> В результате профиль изменения концентрации фосфора имеет два максимума: один — на средней глубине проникновения имплантируемых ионов, а второй — на поверхности образца.<sup>104</sup> Высокая подвижность характерна также для имплантированного лития (форма его переноса не установлена), который частично диффундирует к поверхности облученных полимеров.<sup>105, 106</sup> Существенное перераспределение бора, имплантированного в различные полимеры, иллюстрирует рис. 5. По данным РФЭС бор, выходящий на поверхность полимера, находится в окисленном состоянии.<sup>108</sup> Предполагают,<sup>3</sup> что при имплантации ионов бора образуются летучие боралкилы; об этом свидетельствует тот факт, что атомарный бор, как показывают криохимические эксперименты с использованием атомарных пучков,<sup>109</sup> активно реагирует с углеводородами. При контакте с кислородом воздуха и атмосферной влагой образуются летучие алкилбороксиды и алкилборные кислоты. Этим обусловлена возможность термодесорбции имплантированного бора,<sup>110</sup> а также его полного исчезновения из имплантированного слоя при длительном хранении.<sup>97</sup>

Подвижность имплантируемой примеси при низкой дозе имплантации наблюдается, если торможение налетающих ионов сопровождается передачей полимеру значительной энергии ( $15\text{--}20\text{ эВ}\cdot\text{\AA}^{-1}$  (см.<sup>105</sup>)). Этой энергии достаточно для эффективного протекания радиационно-пиролитических процессов и обеспечения необходимого уровня уменьшения плотности материала полимерной мишени в треке имплантируемого иона. Диффузия в таких условиях осуществляется практически исключительно вдоль треков.<sup>106</sup> В то же время образование развитой карбонизированной фазы в полимерных образцах, подвергнутых ионному облучению высокой

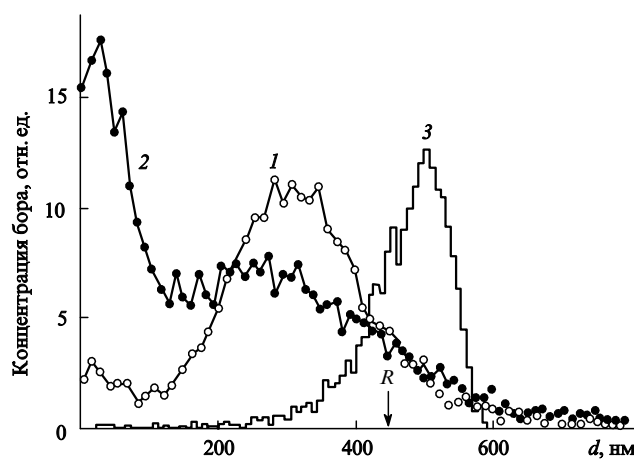


Рис. 5. Профили распределения бора по глубине для полиэтилена (1) и полиамида (2), облученных  $B^+$  (100 кэВ;  $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) (см. 3, 93), и расчетный профиль для бора, имплантированного в полиэтилен (3) (расчеты выполнены методом Монте-Карло с использованием программы TRIM<sup>107</sup>).

$R$  — средняя глубина проникновения имплантируемого иона.

дозой, создает барьер для диффузии имплантированной примеси к поверхности.<sup>111</sup>

Восстановительные условия, создающиеся в поверхностном слое полимерной мишени при ее бомбардировке ионами металлов, способствуют формированию металлической нанопазы.<sup>112</sup> Образование такой нанопазы исследовано на примере полиметилфенилсилоксана и эпоксидных смол, в которые имплантировали ионы  $Ag^+$ ,  $Fe^+$ ,  $Co^+$  (см. 113–118). Было установлено, что морфология образующейся металлической нанопазы во многом определяется вязкостью полимерной матрицы. При имплантации ионов в полимеры, находящиеся в вязкотекучем состоянии, происходит образование сферических наночастиц с узким распределением по размерам, а при переходе полимерной матрицы в стеклообразное состояние в имплантированном слое наблюдается формирование фасеточных металлических структур.<sup>114</sup> Сферические металлические частицы нанометровых размеров формируются также при высокой дозе имплантации ( $D = (1\text{--}5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) в полиимид ионов меди, цинка и серебра с энергией 150 кэВ,<sup>119, 120</sup> в то время как при имплантации ионов  $W^+$  наблюдается формирование нанопазы карбида вольфрама.<sup>121</sup>

Следствием глубоких структурных изменений в полимерной матрице, обусловленных ионной бомбардировкой, является существенное изменение полярности полимерной поверхности (рис. 6). Изменение может быть обусловлено как разрушением исходных (если таковые имеются), так и образованием новых полярных групп. Последние, в свою очередь, могут формироваться непосредственно в процессе имплантации (в случае полимеров, содержащих гетероатомы) либо в результате окисления радикальных центров при взаимодействии с кислородом воздуха. Например, трансформация имидной группы в амидную при низкой дозе имплантации ионов  $N^+$  (90 кэВ) в полиимид приводит к более чем двукратному уменьшению полярной составляющей поверхностной энергии.<sup>56</sup> Уменьшение полярности поверхности наблюдается также в случае ионного облучения ( $Sb^+$ , 150 кэВ) полиамида-6,<sup>49</sup> в то время как ионное облучение ПЭТФ ( $N^+$ , 90 кэВ), сопровождающееся превращением сложноэфирных групп в гидроксильные, приводит к незначительному (на 30%) увеличению полярности поверхности.<sup>61</sup> Указанные процессы перестройки полимерной поверхности



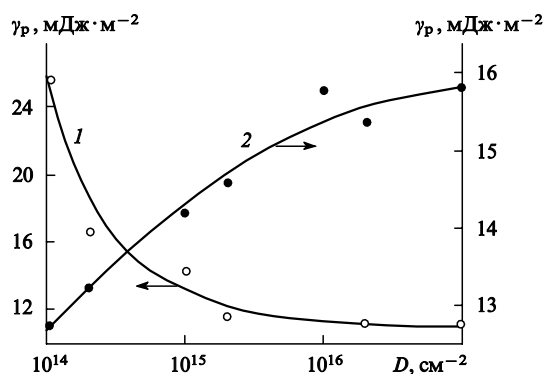


Рис. 6. Зависимость полярной составляющей поверхностной энергии ( $\gamma_p$ ) от дозы имплантации для пленок полиимида (1) и ПЭТФ (2), облученных ионами  $\text{N}^+$  (90 кэВ) (по результатам работ <sup>56,61</sup>).

происходят в области низких доз облучения. Полярность образцов, имплантированных в режиме высоких доз облучения, будет определяться прежде всего наличием карбонильных групп, образовавшихся с участием нескомпенсированных углеродных связей на границах углеродной фазы. В случае полимеров алифатического ряда (полиэтилен, полипропилен) образование карбонильных групп является основным фактором существенного повышения полярности поверхности полимера при всех дозах.<sup>49,88</sup> Увеличение полярности поверхности полисилоксанов в результате ионной имплантации обусловлено образованием в имплантированном слое включений нанодисперсной фазы  $\text{SiO}_2$ .<sup>52</sup>

На сорбционных свойствах облученных полимеров сказывается влияние развитой системы нанопор в имплантированном слое и ионообменный характер сорбционных центров внутри этих пор (адсорбционная емкость по катионам в случае облученных полиэтилена и полипропилена в 2–5 раз выше, чем по анионам <sup>84,85</sup>).

Образующиеся при ионной имплантации углеродсодержащие частицы армируют поверхность полимера, вследствие чего значительно (в некоторых случаях в 50–70 раз <sup>122–126</sup>) повышается микротвердость облученной поверхности. Эффекты такого рода наблюдали для различных полимеров: полиимида,<sup>28,123,126</sup> полистирола,<sup>122,123</sup> полиэтилена,<sup>92,127</sup> ПЭТФ,<sup>28</sup> поликарбоната ( $\sim \text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4\text{OSO} \sim \text{J}_n$ ),<sup>128</sup> частично фторированного полиэтилена,<sup>23</sup> полиэфирэфиркетона ( $\sim \text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4 \sim \text{J}_n$ )<sup>129</sup> и других, облучавшихся разными (преимущественно легкими и умеренно тяжелыми) ионами с энергией 100 кэВ–1 МэВ. Микротвердость продуктов карбонизации определяется прежде всего характером связывания отдельных углеродных кластеров в агрегаты.<sup>20</sup> Для достижения высоких значений микротвердости необходимо, чтобы налетающие ионы теряли энергию преимущественно за счет электронных возбуждений (это обеспечивает формирование углеродных кластеров) при относительно небольших энергопотерях в ядерных столкновениях. И хотя последние ответственны за формирование случайных сшивок между кластерами, общей тенденцией все же является увеличение микротвердости с ростом «удельного веса» энергопотерь, обусловленных электронными возбуждениями (рис. 7).<sup>122,130</sup> Однако, поскольку пороговая энергия смещения атома  $sp^3$ -гибридизованного углерода (80 эВ в алмазе) существенно выше энергии смещения атома  $sp^2$ -гибридизованного углерода (30 эВ в графите),<sup>5</sup> то можно ожидать, что вследствие ядерных столкновений в ионно-имплантированном слое постепенно накапливаются области с преимущественной  $sp^3$ -гибридизацией

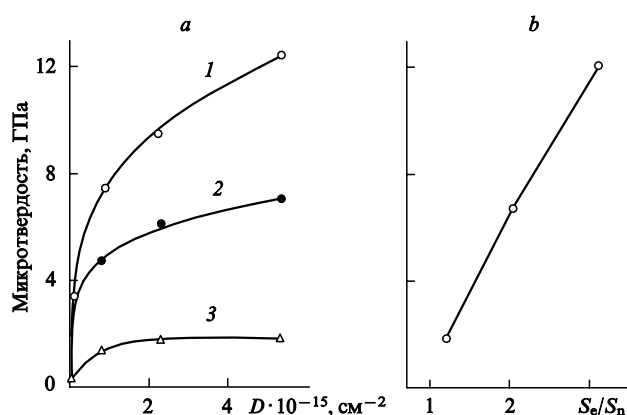


Рис. 7. Зависимость микротвердости поверхности полистирола, облученного ионами  $\text{Ag}^+$  от дозы облучения (a) и от относительной доли энергии, передаваемой полимеру налетающим ионом за счет электронных возбуждений и в ядерных столкновениях (b).<sup>122</sup> Энергия ионов, кэВ: 1 — 1000, 2 — 500, 3 — 200.

атомов углерода, характеризующиеся повышенной микротвердостью.

Одно из наиболее важных последствий ионной имплантации — появление электропроводящих свойств у изначально диэлектрических полимеров. Существенно, что электропроводность облученных полимеров обусловлена не ионным допированием, а образованием углеродсодержащих структур в имплантированном слое. Поэтому значение проводимости, меняющееся пропорционально оптическому поглощению карбонизированной фазы,<sup>131</sup> только косвенно зависит от природы имплантированных ионов, а в основном определяется величиной энергетических потерь при их торможении.<sup>1,17,21,129</sup> Так как проводящая фаза в ионно-имплантированном слое образована дискретными углеродными кластерами и их ассоциатами, то появление у облученного полимера электропроводящих свойств при накоплении дозы имплантации носит пороговый характер (см. рис. 3), а сам переход изолятор–проводник можно рассматривать как перколяционный.<sup>5,17,29,132</sup> Зависимость электропроводности  $\sigma$ , измеренной на постоянном токе, от дозы имплантации подчиняется следующему соотношению:<sup>1,17,29,132</sup>

$$\sigma \sim (D - D_c)^t,$$

где  $D_c$  — критическое значение дозы, соответствующее порогу протекания.

Терморрадиолиз в имплантированном слое происходит в условиях постепенного заполнения поверхности полимерной мишени ионными треками. Тем не менее формирование бесконечного проводящего кластера, как правило, наблюдается при дозах имплантации, соответствующих меньшей степени заполнения поверхности, чем это следует из двумерной задачи протекания. Например, порог протекания в случае полиимида, облученного ионами  $\text{N}^+$  (500 кэВ), соответствует степени заполнения 0.3 (см.<sup>29</sup>), в то время как теория предсказывает, что в идеальном случае протекание в двумерной системе должно возникать при степени заполнения  $\sim 0.45$ . Это дает основание предположить наличие определенного структурирования в углеродной фазе. В пользу такого предположения также свидетельствуют большие значения показателя степени  $t$  в приведенной выше формуле для полимеров с выраженной склонностью к образованию углеродных кластеров (полиимид,<sup>29</sup> полиакрилонитрил,<sup>17</sup> поли-2,6-диметилфениленоксид,<sup>17</sup> молекулярные пленки, образованные производными перилена<sup>18</sup>). В этом случае значения  $t$ , оцененные из угла наклона графика линейной

зависимости  $\lg \sigma \sim \lg(D - D_c)$ , достигают 4–5, если энергия при имплантации передается преимущественно в ядерных столкновениях, и даже 7–8, если превалирует механизм передачи энергии за счет электронных возбуждений. В то же время для плохо карбонизирующегося полиэтилена порог протекания при облучении ионами  $B^+$  (100 кэВ) отвечает значению  $D_c = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (т.е. в этом случае  $D_c > D_f$ ), а показатель степени  $\gamma$  в приведенной зависимости проводимости от дозы имплантации не превышает 2.<sup>75, 133</sup>

По мере накопления дозы ионного облучения в имплантированном слое возникает система проводящих островков, разделенных потенциальными барьерами.<sup>1, 18, 134</sup> При этом наноструктурированная карбонизированная фаза, формирующаяся непосредственно вблизи порога протекания, приобретает полупроводниковые свойства.<sup>135</sup> Исследование температурной зависимости проводимости ряда облученных полимеров (полиэтилен, полиэфирэфиркетон<sup>21, 136</sup> и др.) показало, что в результате формирования развитой карбонизированной фазы при высоких дозах имплантации осуществляется переход от одномерного зарядового транспорта к трехмерному. Аналогичное явление наблюдалось при высокой дозе имплантации полиимида ионами  $N^+$  с энергией 90 кэВ,<sup>56</sup> а также в случае полиамида-6, подвергнутого облучению ионами  $Sb^+$  (150 кэВ).<sup>49</sup> В случае полимеров с выраженной склонностью к карбонизации при облучении (таких как полипарафениленбензбисоксазол, полипарафениленбензбистиазол, полибензимидазобензфенантролин) ионно-имплантированный слой, формирующийся при высокой дозе имплантации ( $Kr^+$ , 200 кэВ,  $D = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ), характеризуется проводимостью, близкой к электропроводности металлов.<sup>137, 138</sup>

Значение проводимости имплантированного полиэтилена может быть повышено на 3 порядка за счет диффузионного допирования молекулярным иодом при дозах имплантации, близких к  $D_c$ .<sup>80</sup> Эффект допирования оказывается, однако, нестабильным, причем восстановление сопротивления ионно-имплантированного полиэтилена происходит существенно быстрее, чем изменение концентрации захваченного иода, диффундирующего из имплантированного слоя.<sup>139</sup> Отметим, что в случае полимеров, подвергнутых облучению высокой дозой, проницаемость имплантированного слоя для паров молекулярного иода вообще незначительна из-за разрушения системы трековых каналов при формировании углеродной нанофазы.<sup>81, 139</sup> Увеличение проводимости на два порядка наблюдается в случае допирования облученного полиэтилена хлоридом железа(III),<sup>84</sup> а также в результате обработки ионно-имплантированного полиимида молекулярным хлором (несмотря на то, что одновременно протекает процесс присоединения хлора к части ненасыщенных связей).<sup>140</sup>

Проводимость имплантированного слоя сильно зависит от деталей строения карбонизированной фазы (размера углеродных кластеров, характера их связывания в агрегаты, наличия гетероатомов). Поэтому электрическое сопротивление различных полимеров, подвергнутых ионной имплантации в одинаковых условиях, может отличаться на несколько порядков: например, удельное сопротивление полиэтилена и полиимида, облученных ионами  $He^+$  (1 МэВ,  $D = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ), составляет соответственно  $6.8 \cdot 10^{-3}$  и  $30 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  (см.<sup>55</sup>). Значение проводимости имплантированного слоя определяется также условиями имплантации, в частности энергией имплантируемых ионов, наличием (либо отсутствием) принудительного охлаждения полимерного образца (пленки полиимида, облученные в отсутствие охлаждения, характеризуются меньшим сопротивлением, чем при охлаждении<sup>141</sup>), толщиной полимерной пленки (в случае толстых пленок проводимость оказывается ниже из-за эффективного охлаждения имплантированного слоя в ходе

облучения<sup>25</sup>). Тем не менее общей тенденцией является увеличение проводимости облученных полимеров с ростом энергии имплантируемых ионов, причем наибольшие значения проводимости наблюдаются при передаче энергии от налетающих ионов преимущественно по «электронному» механизму.<sup>21, 65, 123, 130, 142</sup>

## V. Перспективы практического использования ионно-имплантированных полимеров

Первоначально интерес к изучению воздействия ионного облучения на полимеры был связан с разработкой резистов (как негативных, так и позитивных) для литографических процессов с субмикронным разрешением. Эффекты сшивания–деструкции, проявляющиеся при очень малых дозах имплантации ( $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) и ответственные за изменение растворимости облучаемого полимера, подробно описаны в обзорных работах.<sup>1, 143</sup> В то же время возможность инициирования при ионном облучении существенно различающихся радиационных и радиационно-пиролитических процессов (сшивка–фрагментация полимерных цепей при низкой дозе имплантации, разрушение функциональных групп при дозе имплантации, сопоставимой с  $D_f$ , и карбонизация полимера при высокой дозе имплантации) позволяет управлять сорбционными, трибологическими, оптическими и электропроводящими свойствами поверхности полимера. Это открывает новые области практического использования полимерных материалов.

При имплантации в ПЭТФ тяжелых высокоэнергетических ионов в полимере формируются латентные треки, что позволяет осуществлять сквозное гидролитическое травление полимерных пленок толщиной 10–20 мкм. Таким образом получают мембраны с регулируемым числом одинаковых пор,<sup>144–146</sup> диаметр которых можно варьировать в широком диапазоне (0.01–5 мкм) путем изменения продолжительности травления. Изучение характера энергетических потерь  $\alpha$ -частиц в полученных таким образом перфорированных пленках ПЭТФ позволило проследить за изменением формы каналов мембран на различных стадиях травления.<sup>147</sup> Исследования показали, что у таких каналов имеются протяженные цилиндрические участки (составляющие до 2/3 от общей толщины полимерной пленки), переходящие в конические устья.<sup>147</sup> Цилиндрические каналы с гладкими стенками формируются также при травлении облученного ионами полиимида в присутствии пероксида водорода<sup>148</sup> и гипохлоритов.<sup>149</sup> В то время как для многих полимеров (полиметилметакрилата,<sup>148</sup> поликарбоната<sup>146</sup> и др.) характерно образование каналов неправильной формы с большим разбросом по размерам. Высокая однородность каналов травления в ПЭТФ обусловлена особенностями строения латентного трека, радиус ядра которого не превышает нескольких нанометров.<sup>146, 150, 151</sup> Ядро трека образовано деструктурированным быстро растворяющимся полимером, содержащим большое число изолированных пор,<sup>152</sup> и окружено оболочкой из радиационно-сшитого полимера.<sup>80, 146, 150</sup> При имплантации ионов ксенона (1 МэВ на 1 нуклон) диаметр указанной оболочки достигает 50–60 нм и существенно превышает размеры пинамбры.<sup>80, 150</sup> Это можно объяснить формированием сшивок вследствие рекомбинации макрорадикалов, образующихся при взаимодействии полимерных цепей с атомами водорода, выбрасываемыми из трека<sup>146</sup> (в том числе и в результате гидродинамического удара, возникающего при прохождении тяжелого высокоэнергетического иона<sup>153</sup>). Выраженная пространственная селективность травления, по-видимому, в некоторой степени обусловлена упорядочением структуры полимера в результате переориентации макромолекул вдоль ионных треков.<sup>63</sup> Следует отметить, что принудительная

ориентация полимерных молекул по направлению ионного потока может наблюдаться не только при имплантации высокоэнергетических ионов, но и в условиях облучения ионами с энергией в несколько килоэлектронвольт<sup>154</sup> при дозе имплантации  $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Образование поверхностных пор, изменение полярной составляющей поверхностной энергии, а также появление центров специфической адсорбции в результате ионной бомбардировки может как позитивным,<sup>52, 155–162</sup> так и негативным<sup>156</sup> образом сказаться на эффективности адсорбции клеток живых организмов на поверхности полимеров (полистирола,<sup>156, 158, 159</sup> полиуретана,<sup>160, 161</sup> полиметилсилоксана,<sup>52</sup> коллагена<sup>156, 162</sup> и др.). Это открывает новые возможности для управления биологической совместимостью полимерных материалов. Как правило, эффективность адсорбции клеток немонотонно зависит от дозы имплантации (т.е. определяется не только эффектами изменения гидрофильности) и достигает максимума в области доз имплантации, несколько меньших  $D_f$ .<sup>158, 160</sup> Показано также, что изменение динамики адсорбции белка плазмы крови на поверхности силиконовой резины в результате облучения ионами  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  (150 кэВ) приводит к практически полному подавлению тромбогенеза.<sup>163</sup>

Вследствие увеличения плотности полимера при низкой дозе ионной имплантации возрастает его коэффициент преломления  $n$ . В ряде случаев относительное увеличение коэффициента преломления может быть очень значительным. Так, для полиметилметакрилата, теряющего при ионном облучении метоксильные группы и постепенно превращающегося в аналог сшитого полиэтилена,<sup>164</sup> отношение  $\Delta n/n$  достигает 0.3 (см.<sup>165, 166</sup>) при практически линейной зависимости коэффициента преломления от дозы имплантации, которая сохраняется вплоть до  $D \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , после чего полимер из-за карбонизации начинает терять прозрачность.<sup>166</sup> Это, в свою очередь, позволяет формировать на поверхности полимера световоды и другие элементы оптики (разветвители, интерферометры).<sup>167–169</sup> Существенно, что при использовании высокоэнергетических ионов, у которых максимум энергетических потерь сдвинут к концу трека, можно получать захороненные (в том числе и скрепляющиеся) структуры световодов, залегающие (в зависимости от энергии имплантируемых ионов) на глубине от нескольких единиц до нескольких десятков микрометров под поверхностью полимерного образца.<sup>167, 170</sup>

Получить нелинейно-оптические элементы в виде металлических частиц в диэлектрической матрице<sup>171</sup> за счет имплантации в полимер ионов соответствующих металлов трудно, так как по мере накопления дозы имплантации оптическая плотность полимерного носителя повышается. В то же время можно ожидать, что формирование металлической нанопазы при ионном облучении полимеров, содержащих химически связанные ионы металлов, будет происходить уже в области низких доз имплантации.

Как отмечалось выше, вследствие карбонизации полимеров при высокой дозе имплантации существенно повышается их микротвердость.<sup>28</sup> В ряде случаев она достигает значения 22 ГПа,<sup>123</sup> что выше твердости стали ( $< 12$  ГПа) и сопоставимо с твердостью пленок алмазоподобного углерода. Наилучшие результаты получены при одновременной имплантации ионов различной массы и энергии, характеризующихся различной глубиной проникновения и обеспечивающих различную степень карбонизации полимера.<sup>28</sup> Повышение твердости поверхности имплантированных полимеров (полиимида,<sup>123, 126, 172</sup> полистирола,<sup>122, 123</sup> поликарбоната,<sup>128, 173</sup> обычного<sup>92, 127</sup> и частично фторированного полиэтилена,<sup>23</sup> поли-2,6-диметилфениленоксида<sup>174</sup> и др.) приводит к снижению их электрического сопротивления<sup>122</sup> и сопровождается существенным повышением износостой-

кости.<sup>122, 124</sup> Зависимость износостойкости от дозы имплантации немонотонная, поскольку с ростом твердости увеличивается хрупкость имплантированного слоя, и постепенно уменьшается его адгезия к полимерной основе. Наблюдающееся для таких полимеров, как поликарбонат<sup>173, 175</sup> и поли-2,6-диметилфениленоксид,<sup>174</sup> резкое снижение коэффициента трения при ионном облучении, по-видимому, в значительной степени обусловлено повышением гидрофильности поверхности полимера, что способствует формированию поверхностного слоя хемосорбированной влаги с хорошими антифрикционными свойствами.

Поверхностный карбонизированный слой существенно повышает химическую стойкость облученных полимеров к действию органических растворителей, однако этот слой пористый и поэтому не полностью защищает полимерную подложку.<sup>176</sup> Высокая доза имплантации низкоэнергетических (25–40 кэВ) ионов  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Y}^+$ ,  $\text{Y}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  приводит к подавлению эрозии поверхности полиимида, ПЭТФ и ряда других полимеров под действием потока атомарного кислорода (т.е. в условиях, соответствующих космическому полету на околоземных орбитах) за счет формирования композитного оксидуглеродного покрытия.<sup>177</sup>

Полимеры, подвергнутые ионному облучению высокой дозой, представляют собой необычный электродный материал, поверхностные свойства которого могут меняться в зависимости от соотношения концентраций  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода в имплантированном слое. Поскольку углеродные кластеры, обуславливающие проводимость имплантированного слоя, имеют малый объем, то их окисление при анодной поляризации, наблюдающееся в отсутствие деполаризаторов, сопровождается необратимым снижением электрохимической активности облученного полимера.<sup>75</sup> В то же время для изначально электропроводящих полимеров (полианилина,<sup>178</sup> полипиррола,<sup>179</sup> политиофена,<sup>180</sup> полибитиофена,<sup>181</sup> полиэтокситиофена,<sup>182</sup> полиэтилендиокситиофена<sup>182</sup>), теряющих электрохимическую активность вследствие разрушения  $\pi$ -электронной системы сопряжения уже при низкой дозе имплантации ( $D < 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ),<sup>180</sup> наблюдается регенерация поверхности полимерного электрода при анодной поляризации вследствие электрохимического окисления карбонизированной фазы.<sup>179, 181, 183</sup> Возможность ионно-индуцированной пассивации электропроводящих полимеров по отношению к процессам электрополимеризации<sup>181, 183</sup> и электрохимического осаждения металлов<sup>179, 180, 182</sup> позволяет изменять профиль поверхности полимерных электродов<sup>181</sup> и формировать на ней металлические рисунки с микрометровым разрешением.<sup>179, 180, 182</sup>

Возможность изменять электропроводящие свойства имплантированных полимеров открывает новые перспективы для создания микроэлектронных систем, включая формирование проводящих дорожек на поверхности полимерных материалов,<sup>184</sup> получение планарных резисторов, сопротивление которых можно менять в широких пределах,<sup>2</sup> а также термисторов и болометров.<sup>2</sup> Ионную имплантацию можно применять для создания и более сложных полимерных электронных устройств — диодов, транзисторов. Для получения элементов полимерной электроники (в частности,  $p$ – $n$ -переходов<sup>185, 186</sup> и проводящих каналов полевых транзисторов<sup>187</sup>) важно, что многие изначально проводящие полимеры с развитой  $\pi$ -электронной системой сопряжения (полипарафениленвинилен, полиацетилен)<sup>186, 187</sup> устойчивы по отношению к ионно-индуцированному дегидрированию, поэтому для их допирования можно использовать имплантацию ионов с умеренной энергией ( $\sim 30$  кэВ). В этих условиях, наряду с чисто химическим допированием ( $p$ -типа в случае имплантации ионов иода и  $n$ -типа при имплантации ионов щелочных металлов) могут наблюдаться эффекты, связанные с образованием структурных дефектов в полимер-

ной матрице (например, в результате захвата электронов из валентной зоны полипарафенилена, образованной с участием  $\pi$ -орбиталей, на лежащие ниже  $sp^2$ -электронные уровни, отвечающие оборванным углеродным связям<sup>188</sup>). Пр продемонстрирована также возможность создания необычных электронно-переключающих устройств — аналогов полевых транзисторов<sup>3, 75, 94, 96</sup> — на основе имплантированных изначально диэлектрических полимеров (полиэтилена, полиамида-6) с «захороненной» карбонизированной фазой, которая отделена от поверхности непроводящим слоем толщиной  $\sim 10$  нм. Однородность этого слоя может быть повышена за счет электрохимической полимеризации диэлектрического полиортофенилендиамин в порах имплантированного слоя.<sup>75</sup> Пространственные характеристики такой структуры позволяют захороненному слою выполнять роль канала полевого транзистора, причем его сопротивление, измеренное на переменном токе, меняется более чем на четыре порядка при наложении внешнего управляющего электрического поля.<sup>3, 75, 94</sup>

## VI. Заключение

Рассмотренные выше результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что ионное облучение полимеров порождает специфические явления, которые в настоящее время следует рассматривать в рамках самостоятельного раздела химии высоких энергий. Ионно-индуцированные процессы в полимерной мишени представляют собой импульсный терморациолиз, протекающий в субнаносекундном диапазоне времен, причем в ряде случаев в условиях массового («нетермодинамического») разрыва связей в ядерных столкновениях. Налетающие ионы передают полимерной матрице значительную энергию, однако наблюдающаяся при этом карбонизация полимерной поверхности не сводится к простой «графитизации» полимера в пределах трека тормозящегося иона.

Процесс формирования карбонизированной фазы, протекающий на поверхности полимера по мере накопления дозы имплантации, включает ряд последовательных стадий, существенно отличающихся по характеру соответствующих им ионно-индуцированных реакций. Эти стадии включают: 1) дегидрирование полимера (протекающее, как правило, на фоне радиационного сшивания последнего) и трансформацию функциональных групп, что приводит к образованию предкарбоновых структур; 2) рост углеродных кластеров, предельный размер которых определяется энергией имплантируемых ионов; 3) агрегацию углеродных кластеров с образованием сопряженных и несопряженных связей. Энергетические потери высокоэнергетических ионов оказывают большее влияние на состав образующейся наноструктурированной карбонизированной фазы, чем природа облучаемого полимера. В то же время особенности строения углеродной нанопазы на уровне среднего порядка, определяющие такие фундаментальные свойства, как электропроводность и микротвердость, зависят от хода ионно-индуцированного терморациолиза и очень чувствительны к составу облучаемой полимерной мишени. В целом такой тип влияния природы полимера на свойства продуктов, образующихся при ионной имплантации, можно рассматривать как специфический эффект памяти.

На рис. 8 представлена диаграмма, отражающая на качественном уровне основные последствия ионного облучения полимеров. Меняя дозы ионного облучения, можно управлять как реологическими, так и сорбционными, электропроводящими, электрохимическими и оптическими свойствами полимеров, а также их микротвердостью, износостойкостью и биосовместимостью.



Рис. 8. Основные превращения в имплантированном слое и связанные с ними изменения физических и химических свойств в условиях облучения полимерной поверхности различными дозами ионов с энергией 0.1 – 1 МэВ.

Таким образом, ионное облучение является перспективным методом направленной модификации поверхности полимеров, так как при накоплении дозы имплантации протекают принципиально различные по своей природе процессы, управлять которыми можно путем варьирования энергии и массы имплантируемых ионов. Все возможности этого метода, а также детальный механизм физико-химических процессов, сопровождающих ионную имплантацию, еще предстоит исследовать.

Автор признателен Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работ по синтезу углеродных наноструктурированных материалов методами ионной имплантации.

## Литература

1. T.Venkatesan, L.Calcagno, B.S.Elman, G.Foti. In *Ion Beam Modification of Insulators*. (Eds P.Mazzoldi, G.W.Arnold). Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 301
2. R.E.Giedd, M.G.Moss, J.Kaufmann, Y.Q.Wang. In *Electrical and Optical Polymer Systems*. (Eds D.L.Wise, G.E.Wnek, D.J.Trantolo, T.M.Cooper, J.G.Gresser). Marcel Dekker, New York, 1998. P. 1011
3. D.V.Sviridov, I.P.Kozlov, V.B.Odzhayev. In *Electrical and Optical Polymer Systems*. (Eds D.L.Wise, G.E.Wnek, D.J.Trantolo, T.M.Cooper, J.G.Gresser). Marcel Dekker, New York, 1998. P. 387
4. В.Б.Оджаев, И.П.Козлов, В.Н.Попок, Д.В.Свиридов. *Ионная имплантация в полимеры*. Изд-во БГУ, Минск, 1998
5. J.Davenas, P.Thevenard. *Nucl. Instrum. Methods B*, **80/81**, 1021 (1993)
6. G.Marletta, F.Iacona. In *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*. (NATO ASI Series, Series E: Appl. Sci.). Vol. 290. (Ed. Y.Pauleau). Kluwer Academic, Dordrecht, 1995. P. 597
7. E.H.Lee. *Nucl. Instrum. Methods B*, **151**, 29 (1999)
8. J.P.Biersack. In *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*. (NATO ASI Series, Series E: Appl. Sci.). Vol. 290. (Ed. Y.Pauleau). Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1995. P. 39

9. E.J.Kobetich, R.Katz. *Phys. Rev.*, **170**, 391 (1968)
10. J.L.Magee, A.Chatterjee. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3529 (1980)
11. A.Mozumder. *J. Chem. Phys.*, **60**, 1145 (1974)
12. В.В.Катин, Ю.В.Мартыненко, Ю.Н.Явлинский. *Журн. техн. физики*, **59** (12), 88 (1989)
13. Дж.Динс, Дж.Виньярд. *Радиационные дефекты в твердых телах*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1960
14. A.Mozumder. *Adv. Radiat. Chem.*, **1**, 1 (1969)
15. R.R.Lucchese. *J. Chem. Phys.*, **86**, 443 (1987)
16. I.S.Bitensky, P.Demirev, B.U.R.Sundquist. *Nucl. Instrum. Methods B*, **82**, 356 (1993)
17. B.Wasserman. *Phys. Rev. B*, **34**, 1926 (1986)
18. M.L.Kaplan, S.R.Forrest, P.H.Schmidt, T.Venkatesan. *J. Appl. Phys.*, **55**, 732 (1984)
19. G.Schiwietz, G.Xiao, P.L.Grande, E.Luderer, R.Pazirandeh, U.Stettner. *Nucl. Instrum. Methods B*, **146**, 131 (1998)
20. E.H.Lee, D.M.Hembree Jr., G.R.Rao, L.K.Mansur. *Phys. Rev. B*, **48**, 15540 (1993)
21. C.J.Sofield, S.Sugden, J.Ing, L.B.Bridwell, Y.Q.Wang. *Vacuum*, **44**, 285 (1993)
22. G.Foti, R.Reitano. *Nucl. Instrum. Methods B*, **46**, 306 (1990)
23. G.R.Rao, Z.L.Wang, E.H.Lee. *J. Mater. Res.*, **8**, 927 (1993)
24. M.B.Lewis, E.H.Lee. *Nucl. Instrum. Methods B*, **61**, 457 (1991)
25. I.H.Loh, W.R.Oliver, P.Sioshansi. *Nucl. Instrum. Methods B*, **34**, 337 (1988)
26. L.Calcagno, G.Foti. *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 363 (1985)
27. T.Venkatesan, S.R.Forrest, M.L.Kaplan, C.A.Murray, P.H.Schmidt, B.J.Wilkens. *J. Appl. Phys.*, **54**, 3150 (1983)
28. E.H.Lee, M.B.Lewis, P.J.Blau, L.K.Mansur. *J. Mater. Res.*, **6**, 610 (1991)
29. J.Davenas. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **186**, 231 (1990)
30. D.K.Avasthi, J.P.Sing, A.Biswas, S.K.Bose. *Nucl. Instrum. Methods B*, **146**, 504 (1998)
31. T.Seguchi, N.Hayakawa, K.Yoshida, N.Tamura. *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 221 (1985)
32. A.Licciardello, M.E.Fragala, G.Compagnini, O.Puglisi. *Nucl. Instrum. Methods B*, **122**, 589 (1997)
33. Н.А.Бах, А.В.Ванников, А.Д.Гришина, З.А.Маркова, С.В.Нижний. В кн. *Радиационная химия полимеров*. Наука, Москва, 1966. С. 263
34. V.Picq, E.Balanzat. *Nucl. Instrum. Methods B*, **151**, 76 (1999)
35. V.Hnatowicz, J.Kvítek, V.Švorčík, V.Rybka. *Appl. Phys. A*, **58**, 349 (1994)
36. V.Hnatowicz, V.Peřina, V.Havránek, V.Voseček, J.Novotný, J.Vacík, V.Švorčík, V.Rybka, A.Kluge. *Nucl. Instrum. Methods B*, **161** – **163**, 1099 (2000)
37. G.Brinkmalm, P.Demirev, D.Fengoe. *Phys. Rev. B*, **47**, 7560 (1993)
38. L.T.Chadderton, D.Fink, H.J.Möckel, K.K.Dwivedi, A.Hammoudi. *Radiat. Eff. Defects Solids*, **127**, 163 (1993)
39. L.T.Chadderton, D.Fink, Y.Gramaly, H.J.Möckel, L.Wang, H.Omichi, F.Hosoi. *Nucl. Instrum. Methods B*, **91**, 71 (1994)
40. K.-H.Homann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2434 (1998)
41. Ю.Е.Лозовик, А.М.Попов. *Успехи физ. наук*, **167**, 751 (1997)
42. C.J.Pope, J.A.Marr, J.B.Howard. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11001 (1993)
43. N.S.Goroff. *Acc. Chem. Res.*, **29**, 77 (1996)
44. C.Z.Wang, C.H.Xu, C.T.Chan, K.M.Ho. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3563 (1992)
45. Б.М.Булычев, И.А.Удод. *Рос. хим. журн.*, **39**, 9 (1995)
46. S.E.Stein, A.Fahr. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3714 (1985)
47. H.D.Beckhaus, C.Ruchardt, M.Kao, H.F.Diederich, C.S.Foote. *Angew. Chem.*, **104**, 69 (1992)
48. T.Steckenreiter, E.Balanzant, H.Fuess, C.Trautmann. *Nucl. Instrum. Methods B*, **151**, 161 (1999)
49. V.Švorčík, V.Rybka, I.Mček, V.Popok, O.Jankovskij, V.Hnatowicz, J.Kvítek. *Eur. Polym. J.*, **30**, 1411 (1994)
50. Jizhong Zhang, Xiaoyan Ye, Xiaojun Yu, Hengde Li. *Mater. Sci. Eng. B*, **84**, 200 (2001)
51. E.Fitzer, K.Mueller, W.Schaefer. In *Chemistry and Physics of Carbon. A Series of Advances. Vol. 7*. Marcel Dekker, New York, 1971. P. 237
52. C.Satriano, E.Conte, G.Marletta. *Langmuir*, **17**, 2243 (2001)
53. S.S.Eskildsen, G.Sørensen. *Nucl. Instrum. Methods B*, **7/8**, 481 (1985)
54. И.Г.Каплан, В.Г.Плотников. *Химия высоких энергий*, **1**, 507 (1967)
55. J.Davenas, X.L.Xu, G.Boiteux, D.Sage. *Nucl. Instrum. Methods B*, **39**, 754 (1989)
56. V.Švorčík, R.Endršt, V.Rybka, E.Arenholz, V.Hnatowicz, F.Černý. *Eur. Polym. J.*, **31**, 189 (1995)
57. V.Švorčík, K.Prošková, V.Hnatowicz, E.Arenholz, A.Kluge. *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 131 (1999)
58. K.Sahre, K.-J.Eichhorn, F.Simon, D.Pleul, A.Janke, G.Gerlach. *Surf. Coat. Technol.*, **139**, 257 (2001)
59. G.Marletta, S.Pignataro, A.Tóth, I.Bertóti, T.Székely, B.Keszler. *Macromolecules*, **24**, 99 (1991)
60. F.Iacona, G.Marletta. *Nucl. Instrum. Methods B*, **166** – **167**, 676 (2000)
61. V.Švorčík, R.Endršt, V.Rybka, V.Hnatowicz, F.Černý. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 582 (1994)
62. V.Švorčík, V.Rybka, V.Hnatowicz, J.Kvítek. *Mater. Lett.*, **19**, 329 (1994)
63. M.Eßer, J.Fuhrmann. *Nucl. Instrum. Methods B*, **151**, 118 (1999)
64. G.Marletta. *Nucl. Instrum. Methods B*, **46**, 295 (1990)
65. L.B.Bridwell, R.E. Giedd, W.Yongqiang, S.S.Mohite, T.Jahnke, I.M.Brown. *Nucl. Instrum. Methods B*, **59/60**, 1240 (1991)
66. G.Marletta, F.Iacona. *Nucl. Instrum. Methods B*, **80/81**, 1405 (1993)
67. G.Marletta, F.Iacona, A.Toth. *Macromolecules*, **25**, 3190 (1992)
68. A.M.Ektessabi, S.Hakamata. *Thin Solid Films*, **377** – **378**, 621 (2000)
69. D.Fink, K.Ibel, P.Goppelt, V.Biersack, L.Wang, M.Behar. *Nucl. Instrum. Methods B*, **46**, 342 (1990)
70. О.Ю.Посудиевский, И.Г.Мясникова, А.А.Чуйко. *Докл. АН СССР*, **319**, 196 (1991)
71. L.Calcagno, G.Foti. *Nucl. Instrum. Methods B*, **59/60**, 1153 (1991)
72. И.П.Козлов, В.Б.Оджаев, И.А.Карпович, В.Н.Попок, Д.В.Свиридов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **65**, 377 (1998)
73. J.Robertson. *Adv. Phys.*, **35**, 317 (1986)
74. B.Wasserman, M.S.Dresselhaus, G.Braunstein, G.E.Wnek, G.Roth. *J. Electron. Mater.*, **14**, 157 (1985)
75. И.И.Азарко, И.А.Карпович, И.П.Козлов, В.Б.Оджаев, Д.В.Свиридов. *Поверхность*, 80 (1999)
76. О.Ю.Посудиевский, И.Г.Мясникова, А.А.Чуйко. *Докл. АН СССР*, **321**, 146 (1991)
77. F.F.Komarov, A.V.Leontyev, V.V.Grigorev. *Nucl. Instrum. Methods B*, **166** – **167**, 650 (2000)
78. I.I.Azarko, V.Hnatowicz, I.P.Kozlov, E.I.Kozlova, V.B.Odzhayev, V.N.Popok. *Phys. Status Solidi*, **146**, K23 (1994)
79. I.I.Azarko, I.A.Karpovich, I.P.Kozlov, V.B.Odzhayev, V.N.Popok, D.V.Sviridov. In *Proceedings of the 209th ACS National Meeting*. Anaheim, USA, 1995. P. 337
80. A.I.Vilensky, O.G.Larionov, R.V.Gainutdinov, A.L.Tolstikhina, V.Ya.Kabanov, D.L.Zagorski, E.V.Khataibe, A.N.Netchayev, B.V.Mchedlishvili. *Radiat. Measurements*, **34**, 75 (2001)
81. J.Davenas, X.L.Xu. *Nucl. Instrum. Methods B*, **71**, 31 (1992)
82. V.Hnatowicz, J.Vacík, V.Peřina, V.Švorčík, V.Rybka, V.Popok, O.Jankovskij, D.Fink, R.Klett. *Radiat. Measurements*, **25**, 71 (1995)
83. V.Hnatowicz, J.Kvítek, V.Peřina, V.Švorčík, V.Rybka, V.Popok. *Nucl. Instrum. Methods B*, **93**, 282 (1994)
84. V.Švorčík, E.I.Kozlova, V.Rybka, V.Hnatowicz. *Mater. Lett.*, **23**, 321 (1995)
85. V.Hnatowicz, J.Kvítek, V.Švorčík, V.Rybka, V.Popok. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 451 (1995)
86. V.Hnatowicz, J.Vacík, V.Rybka, V.Popok, V.Švorčík, D.Fink, D.Klett. In *Proceedings of the International Symposium «Ionizing Radiation and Polymers»*. Guadeloupe, France, 1994. P. 96
87. V.Švorčík, V.Hnatowicz, P.Stopka, L.Bačková, J.Heitz, R.Öchsner, H.Ryssel. *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 89 (2001)
88. V.Švorčík, V.Rybka, R.Endršt, V.Hnatowicz, J.Kvítek. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 542 (1993)
89. V.Hnatowicz, J.Kvítek, V.Švorčík, V.Rybka. *Eur. Polym. J.*, **29**, 1255 (1993)
90. V.Hnatowicz, J.Kvítek, V.Švorčík, V.Rybka, V.Popok. *Czech. J. Phys.*, **44**, 621 (1994)

91. G.-H.Wang, G.-Q.Pan, L.Dou, R.-X.Yu, T.Zhang, S.-G.Jiang, Q.-L.Dai. *Nucl. Instrum. Methods B*, **27**, 410 (1987)
92. O.N.Tretinnikov, Y.Ikeda. *J. Polymer Sci.*, **36**, 715 (1998)
93. V.N.Popok, V.B.Odzahev, I.P.Kozlov, I.I.Azarko, I.A.Karpovich, D.V.Sviridov. *Nucl. Instrum. Methods B*, **129**, 60 (1997)
94. V.N.Popok, I.A.Karpovich, V.B.Odzahev, D.V.Sviridov. *Nucl. Instrum. Methods B*, **148**, 1106 (1999)
95. V.B.Odzahev, I.I.Azarko, I.A.Karpovich, I.P.Kozlov, V.N.Popok, D.V.Sviridov, V.Hnatowicz, O.Jankovskij, V.Rybka, V.Švorčík. *Mater. Lett.*, **23**, 163 (1995)
96. V.N.Popok, V.B.Odzahev, I.I.Azarko, I.P.Kozlov, D.V.Sviridov. *Nucl. Instrum. Methods B*, **166–167**, 660 (2000)
97. D.Fink, M.Müller, U.Stettner, M.Behar, P.F.P.Fichtner, F.C.Zawislak. *Nucl. Instrum. Methods B*, **32**, 150 (1988)
98. R.B.Guimaraes, L.Amaral, M.Behar, F.C.Zawislak, D.Fink. *Nucl. Instrum. Methods B*, **39**, 800 (1989)
99. J.Vacík, V.Hnatowicz, J.Červená, V.Peřina, V.Popok, V.Odzahev, D.Fink. *Nucl. Instrum. Methods B*, **148**, 1126 (1999)
100. V.Hnatowicz, J.Vacík, J.Červená, V.Peřina, V.Švorčík, V.Rybka. *Nucl. Instrum. Methods B*, **136–138**, 568 (1998)
101. T.Hioki, S.Noda, M.Sugiura, M.Kakeno, K.Yamada, J.Kawamoto. *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 30 (1983)
102. J.R.Kaschny, L.Amaral, D.Fink, M.Behar. *Radiat. Eff. Defects Solids*, **125**, 289 (1993)
103. M.Behar, L.Amaral, J.R.Kaschny, F.C.Zawislak. *Phys. Lett. A*, **148**, 104 (1990)
104. Ю.И.Гудименко, Е.В.Котов, В.Е.Агабеков, Е.В.Бойко. *Поверхность*, 119 (1994)
105. M.Behar, P.F.P.Fichtner, P.L.Grande, F.C.Zawislak. *Mater. Sci. Eng. R, Rep.*, **15**, 1 (1995)
106. D.Fink, M.Müller, S.Ghosh, V.Hnatowicz, J.Vacík. *Appl. Phys. A*, **68**, 429 (1999)
107. J.P.Biersack, L.G.Haggmark. *Nucl. Instrum. Methods B*, **174**, 257 (1980)
108. V.N.Popok, I.I.Azarko, V.B.Odzahev, A.Tóth, R.I.Khaibullin. *Nucl. Instrum. Methods B*, **178**, 305 (2001)
109. P.L.Timms. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **14**, 121 (1972)
110. J.Vacík, V.Hnatowicz, J.Červená, V.Peřina, V.Popok, V.Odzahev, V.Švorčík, V.Rybka, E.Arenholz, D.Fink. *Nucl. Instrum. Methods B*, **166–167**, 637 (2000)
111. D.Fink, M.Müller, A.Schmoldt, J.K.Zhou, L.T.Chadderton, X.L.Xu. *Nucl. Instrum. Methods B*, **65**, 432 (1992)
112. V.Petkunov, V.Zhikharev, M.Ibragimova, E.Zheglov, V.Bazarov, I.Khaibullin. *Solid State Commun.*, **97**, 361 (1996)
113. A.L.Stepanov, S.N.Abdullin, V.Yu.Petkunov, Yu.N.Osin, R.I.Khaibullin, I.B.Khaibullin. *Philos. Mag. B*, **80**, 23 (2000)
114. S.N.Abdullin, A.L.Stepanov, Yu.N.Osin, R.I.Khaibullin, I.B.Khaibullin. *Surf. Coat. Technol.*, **106**, 214 (1998)
115. R.I.Khaibullin, Yu.N.Osin, A.L.Stepanov, I.B.Khaibullin. *Nucl. Instrum. Methods B*, **148**, 1023 (1999)
116. R.I.Khaibullin, Yu.N.Osin, A.L.Stepanov, I.B.Khaibullin. *Vacuum*, **51**, 289 (1998)
117. I.B.Khaibullin, R.I.Khaibullin, S.N.Abdullin, A.L.Stepanov, Yu.N.Osin, V.V.Bazarov, S.P.Kuzin. *Nucl. Instrum. Methods B*, **127/128**, 685 (1997)
118. B.Z.Rameev, B.Aktas, R.I.Khaibullin, V.A.Zhikarev, Yu.N.Osin, I.B.Khaibullin. *Vacuum*, **58**, 551 (2000)
119. K.Yoshida, M.Iwaki. *Nucl. Instrum. Methods B*, **19–20**, 878 (1987)
120. T.Kobayashi, T.Iwata, Y.Doí, M.Iwaki. *Nucl. Instrum. Methods B*, **175–177**, 548 (2001)
121. M.Iwaki. *Nucl. Instrum. Methods B*, **175–177**, 368 (2001)
122. E.H.Lee, G.R.Rao, M.B.Lewis, L.K.Mansur. *Nucl. Instrum. Methods B*, **74**, 326 (1993)
123. G.R.Rao, E.H.Lee. *J. Mater. Res.*, **11**, 2661 (1996)
124. H.Dong, T.Bell. *Surf. Coat. Technol.*, **111**, 29 (1999)
125. J.C.Pivin. *Nucl. Instrum. Methods B*, **127**, 685 (1997)
126. J.S.Chen, S.P.Lau, Z.Sun, B.K.Tay, G.Q.Yu, F.Y.Zhu, D.Z.Zhu, H.J.Xu. *Surf. Coat. Technol.*, **138**, 33 (2001)
127. G.R.Rao, K.Monar, E.H.Lee, J.R.Treglio. *Surf. Coat. Technol.*, **64**, 69 (1994)
128. E.Yap, D.G.McCulloch, D.R.McKenzie, M.V.Swain, L.S.Wielunski, R.A.Clissold. *J. Appl. Phys.*, **83**, 3404 (1998)
129. C.J.Bedell, C.J.Sofield, L.B.Bridwell, I.M.Brown. *J. Appl. Phys.*, **67**, 1736 (1990)
130. R.Öchsner, A.Kluge, S.Zechel-Malonn, L.Gong, H.Ryssel. *Nucl. Instrum. Methods B*, **80/81**, 1050 (1993)
131. K.Sakamoto, M.Iwaki, K.Takahashi. *J. Mater. Res.*, **11**, 2656 (1996)
132. F.H.Ruddy, J.Bartko, K.F.Schoch Jr. *J. Mater. Res.*, **3**, 1253 (1988)
133. Д.В.Свиридов. Дис. д-ра хим. наук. БГУ, Минск, 1999
134. P.Sheng, E.K.Sichel, J.I.Gittleman. *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1197 (1978)
135. A.De Bonis, A.Bearzotti, G.Marletta. *Nucl. Instrum. Methods B*, **151**, 101 (1999)
136. Y.Q.Wang, S.S.Mohite, L.B.Bridwell, R.E.Giedd, C.J.Sofield. *J. Mater. Res.*, **8**, 388 (1993)
137. G.Du, V.N.Prigodin, A.Burns, J.Joo, C.S.Wang, A.J.Epstein. *Phys. Rev. B*, **58**, 4485 (1998)
138. G.Du, A.Burns, V.N.Prigodin, C.S.Wang, J.Joo, A.J.Epstein. *Phys. Rev. B*, **61**, 10142 (2000)
139. O.Jankovskij, V.Švorčík, V.Rybka, V.Hnatowicz, V.Popok. *Nucl. Instrum. Methods B*, **95**, 192 (1995)
140. V.Švorčík, V.Rybka, I.Stibor, V.Hnatowicz. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 590 (1995)
141. А.Н.Алешин, А.В.Грибанов, А.В.Добродумов, А.В.Суворов, И.С.Шлимак. *Физика твердого тела*, **31**, 12 (1989)
142. K.-H.Bäther, U.Herrmann. *Surf. Coat. Technol.*, **74–75**, 670 (1995)
143. E.Reichmanis, L.F.Thompson. *Chem. Rev.*, **89**, 1273 (1989)
144. Г.Н.Флеров. *Вестн. АН СССР*, 35 (1984)
145. R.Spohr. *Ion Tracks and Microtechnology*. Vieweg, Braunschweig, 1990
146. П.Ю.Апель. *Химия высоких энергий*, **25**, 132 (1991)
147. J.Vacík, J.Červená, V.Hnatowicz, S.Posta, D.Fink, H.Naramoto, Y.Kobayashi, K.Hirata, P.Strauss. *Radiat. Eff. Defects Solids*, **147**, 177 (1999)
148. Д.Л.Загорский, В.В.Березкин, А.И.Виленский, Т.В.Цыганова, Б.В.Медлишвили. *Поверхность*, 41 (2000)
149. R.Sudowe, P.Vater, R.Brandt, J.Vetter, W.Ensinger. *Nucl. Instrum. Methods B*, **175–177**, 564 (2001)
150. А.И.Виленский, В.А.Олейников, Б.В.Медлишвили. *Химия высоких энергий*, **26**, 300 (1992)
151. P.Apel, A.Schulz, R.Spohr, C.Trautmann, V.Vutsadakis. *Nucl. Instrum. Methods B*, **146**, 468 (1998)
152. Ю.Д.Соколова, А.А.Мачула, В.К.Милинчук, Г.С.Жданов. *Коллоидный журн.*, **59**, 395 (1997)
153. В.И.Гольдманский, Е.Я.Ланцбург, Н.А.Ямпольский. *Письма в ЖЭТФ*, **21**, 365 (1975)
154. J.Stöhr, M.G.Samant, J.Lüning, A.C.Callegari, P.Chaudhari, J.P.Doyle, J.A.Lacey, S.A.Lien, S.Purushothaman, J.L.Speidell. *Science*, **292**, 2299 (2001)
155. J.D.Carlson, J.E.Bares, A.M.Guzman, P.P.Pronko. *Nucl. Instrum. Methods B*, **7/8**, 507 (1985)
156. Y.Suzuki, M.Kusakabe, M.Kaibara, M.Iwaki, H.Sasabe, T.Nishisaka. *Nucl. Instrum. Methods B*, **91**, 588 (1994)
157. H.Tsuji, H.Satoh, S.Ikeda, N.Ikemoto, Y.Gotoh, J.Ishikawa. *Surf. Coat. Technol.*, **103–104**, 124 (1998)
158. L.Bačáková, V.Švorčík, V.Rybka, I.Miček, V.Hnatowicz, V.Lisá, F.Kocourek. *Biomaterials*, **17**, 1121 (1996)
159. L.Bačáková, V.Mares, M.G.Bottone, M.G.Pellicciari, V.Lisá, V.Švorčík. *J. Biomed. Mater.*, **49**, 369 (2000)
160. L.Dejuu, Z.Jie, G.Hanging, L.Mozhu, D.Fuging, Z.Quing. *Nucl. Instrum. Methods B*, **82**, 57 (1993)
161. F.Z.Cui, Z.S.Luo. *Surf. Coatings Technol.*, **112**, 278 (1999)
162. K.Kurotobi, M.Kaibara, Y.Suzuki, M.Iwaki, H.Nakajima. *Nucl. Instrum. Methods B*, **175–177**, 791 (2001)
163. Y.Suzuki, M.Kusakabe, H.Akiba, K.Kusakabe, M.Iwaki. *Nucl. Instrum. Methods B*, **59**, 698 (1991)
164. B.Pignataro, M.E.Fragala, O.Puglisi. *Nucl. Instrum. Methods B*, **131**, 141 (1997)
165. L.Zhang, P.D.Townsend, P.J.Chandler, J.R.Kulisch. *J. Appl. Phys.*, **66**, 4547 (1989)
166. J.P.Biersack, R.Kallweit. *Nucl. Instrum. Methods B*, **46**, 309 (1990)

167. S.Brunner, D.M.Rück, W.F.X.Frank, F.Linke, A.Schösser, U.Behringer. *Nucl. Instrum. Methods B*, **89**, 373 (1994)
168. W.F.X.Frank, A.Schoesser, S.Brunner, F.Linke, T.K.Strempel, M.Eich. *Proc. SPIE*, **1774**, 268 (1993)
169. P.Cottin, R.A.Lessard, É.J.Knystautas, S.Roorda. *Nucl. Instrum. Methods B*, **151**, 97 (1999)
170. D.M.Rück. *Nucl. Instrum. Methods B*, **166-167**, 602 (2000)
171. R.F.Haglund, Li Yang, R.H.Magruder, C.W.White, R.A.Zuhr, L.Yang, R.Dorsinville, R.R.Alfano. *Nucl. Instrum. Methods B*, **91**, 493 (1991)
172. E.H.Lee, G.R.Rao, M.B.Lewis, L.K.Mansur. *J. Mater. Res.*, **9**, 1043 (1994)
173. J.San, B.Zhu, J.Liu, Zh.Liu, Ch.Dong, Q.Zhang. *Surf. Coat. Technol.*, **138**, 242 (2001)
174. J.San, J.Liu, B.Zhu, Zh.Liu, Ch.Dong, Q.Zhang. *Wear*, **251**, 1504 (2001)
175. G.R.Rao, P.J.Blau, E.H.Lee. *Wear*, **184**, 213 (1995)
176. L.Guzman, R.Celva, A.Miotello, E.Voltolini, F.Ferrari, M.Adami. *Surf. Coat. Technol.*, **103-104**, 375 (1998)
177. Z.A.Iskanderova, J.Kleiman, W.D.Morison, R.C.Tennyson. *Mater. Chem. Phys.*, **54**, 91 (1998)
178. Zh.-M.Liu, J.-L.Zhu, Y.-P.Guo, Zh.-W.Yu, P.-P.Qian, Z.-T.Ma. *Nucl. Instrum. Methods B*, **91**, 465 (1994)
179. S.Schiessel, G.K.Wolf. *Synth. Met.*, **67**, 273 (1994)
180. S.Schiessel, W.Ensinger, G.K.Wolf. *Nucl. Instrum. Methods B*, **91**, 473 (1994)
181. K.G.Jung, J.W.Schultze, K.S.Robinson, H.Schmiedel. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353**, 282 (1995)
182. T.Asmus, G.K.Wolf. *Nucl. Instrum. Methods B*, **166-167**, 732 (2000)
183. K.G.Jung, J.W.Schultze, Ch.Buchal. *Nucl. Instrum. Methods B*, **80/81**, 1076 (1993)
184. T.A.Tombrello. *Nucl. Instrum. Methods B*, **94**, 424 (1994)
185. T.Wada, A.Takeno, M.Iwaki, H.Sasabe, Y.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1194 (1985)
186. S.H.Lin, K.I.Sheng, T.W.Rong, J.R.Bao, W.M.Wang, H.H.Wan, Z.Y.Zhou, X.F.Zhu, F.J.Yang. *Nucl. Instrum. Methods B*, **59/60**, 1257 (1991)
187. K.Pichler, C.P.Jarrett, R.H.Friend, B.Ratier, A.Moliton. *J. Appl. Phys.*, **77**, 3523 (1995)
188. A.Moliton, B.Lucas, C.Moreau, R.H.Friend, B.Francois. *Philos. Mag. B*, **69**, 1155 (1994)

## CHEMICAL ASPECTS OF IMPLANTATION OF HIGH-ENERGY IONS INTO POLYMERIC MATERIALS

**D.V.Sviridov**

*Institute for Physicochemical Problems, Belarussian State University*

*14, Ul. Leningradskaya, 220050 Minsk, Belarus, Fax +37(517)226-5567*

Data on the study of the influence of accelerated ion beams on polymeric materials are generalised. The mechanisms of chemical processes occurring in a polymeric matrix upon ion implantation and resulting in a crucial change in the electrical conductivity, microhardness, hydrophilicity, and other characteristics of the irradiated polymer surface are discussed. The main applications of ion-implanted polymeric materials are considered.

Bibliography — 188 references.

*Received 31st January 2002*