

УДК 548.7.734

## СТАНЦИЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ЭНЕРГИЙ КВАНТОВ 30–34 кэВ

© 2001 г. А. И. Анчаров<sup>1</sup>, Б. П. Толочко<sup>1</sup>, В. И. Кондратьев<sup>2</sup>, М. А. Шеромов<sup>2</sup>,  
В. М. Цуканов<sup>2</sup>, А. Ю. Манаков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 12.10.99 г.

Рентгенодифракционные исследования при энергии квантов 30–34 кэВ позволяют успешно изучать структуру веществ в условиях высокого давления и в аморфном состоянии. Описывается новая экспериментальная станция для исследований в данном диапазоне энергий квантов.

В большинстве случаев при проведении рентгеноструктурных исследований используется излучение с длиной волны от 0.7 до 2 Å. В некоторых случаях требуется рентгеновское излучение с более короткой длиной волны. При излучении структуры вещества под высоким давлением образец помещается между алмазными наковальнями. Для уменьшения поглощения излучения наковальнями требуется использовать более жесткое излучение. Известно, что применение алмазных наковален не позволяет получать структурную информацию в широком диапазоне углов. Переход на более жесткое излучение позволит увеличить количество структурной информации.

При изучении структуры жидких и аморфных веществ, для получения функции радиального распределения (ФРР) атомов путем фурье-преобразования требуется получать структурную информацию при максимально возможном значении волнового вектора. Обрыв экспериментальных данных приводит к сдвигу истинных максимумов на ФРР и появлению ложных максимумов. При использовании рентгеновского излучения с длиной волны 0.71 Å (MoK $\alpha$ ) обрыв экспериментальных данных происходит при значении волнового вектора 17 Å<sup>-1</sup>. Этого недостаточно, чтобы получить неискаженную ФРР. Использование излучения с длиной волны 0.4 Å продвинуло бы верхний предел в фурье-преобразовании до 30 Å<sup>-1</sup> и позволило получить неискаженную ФРР.

Станция для проведения рентгендифракционных исследований в области энергий квантов 30–34 кэВ была смонтирована на четвертом канале синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3. Первоначально станция предназначалась для рентгеновской ангиографии [1].

Излучение из накопителя по вакуумированному каналу попадает в блок монохроматора [2], в

котором установлены первичный коллиматор и аттенуатор. Аттенуатор изготовлен в виде ступенчатого клина из алюминия с пластинами толщиной от 0.5 до 10 мм с шагом 0.5 мм.

Монохроматизация излучения производится плоским кремниевым кристаллом толщиной 0.4 мм, установленным по Лауэ. Используется отражение от плоскостей (111). Дифрагированное излучение отбирается под углом ~6.5° вниз от плоскости накопителя. Расстояние от точки излучения до кристалл-монохроматора равно 9.5 м.

Монохроматизированное излучение по каналу поступает на станцию. На ней установлены две оптические скамьи шириной 250 мм и длиной 3 м, закрепленные на трех винтовых домкратах, позволяющих менять расстояние от пучка до поверхности скамьи от 350 до 150 мм (рис. 1, 2). Скамьи устанавливаются параллельно монохроматическому пучку и на них монтируется все экспериментальное оборудование.

Первым на станции установлен коллиматор (рис. 3). Он смонтирован на двух устройствах вертикального и горизонтального перемещения. Пучок формируется четырьмя ножами из вольфрамового сплава, установленными на упругом кольце. Деформируя кольцо, можно регулировать размер пучка. Рабочие грани ножей имеют толщину 1 мм, а минимальный размер пучка ~10 мкм. Поэтому требуется тщательно выставлять рабочие грани ножей вдоль пучка излучения. Для юстировки рабочих граней ножей параллельно направлению пучка в коллиматоре имеются устройства для поворота вокруг трех взаимно-перпендикулярных осей.

Для юстировки образца под пучком имеются устройства, обеспечивающие перемещение вдоль и поворот вокруг двух осей, перпендикулярных направлению падающего на образец пучка. Все

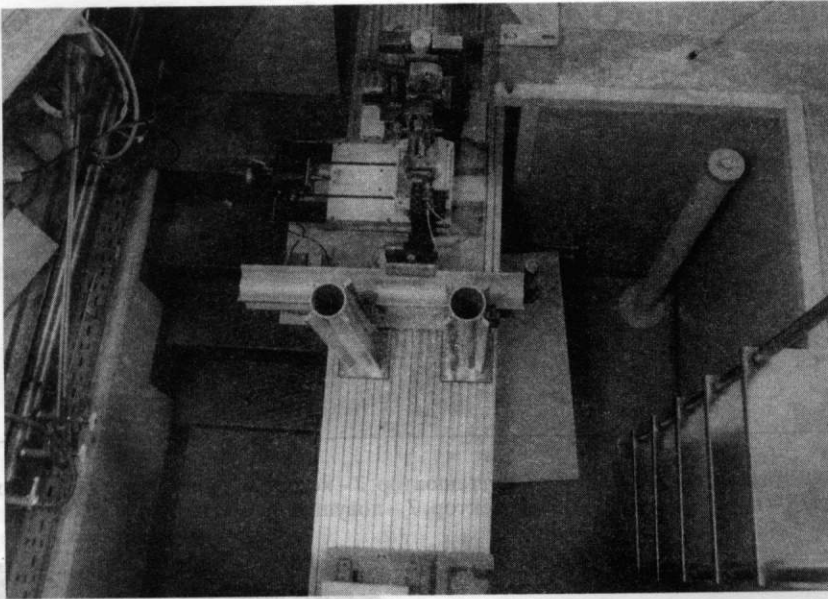


Рис. 1. Станция для проведения дифракционных исследований в области энергий квантов 30–34 кэВ. Вид сверху.

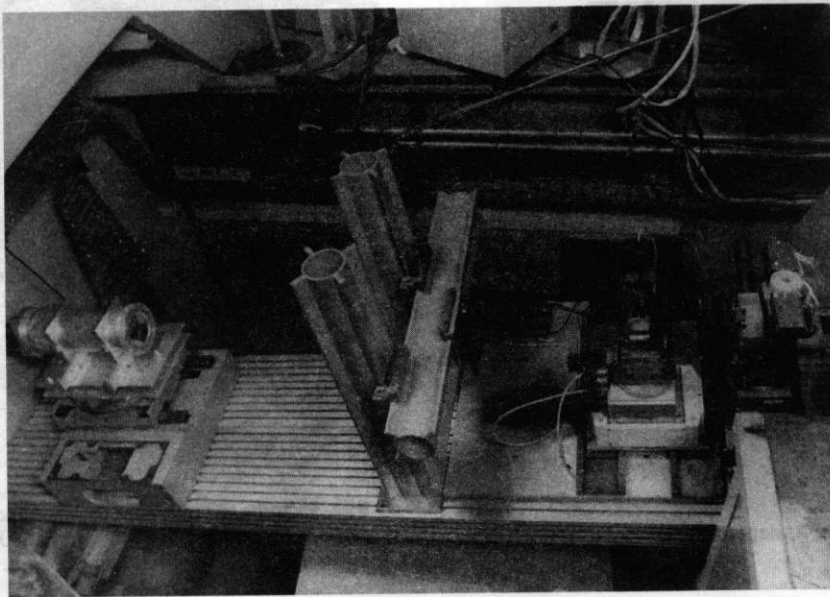


Рис. 2. Станция для проведения дифракционных исследований в области энергий квантов 30–34 кэВ. Вид сбоку.

повороты и перемещения осуществляются при помощи шаговых двигателей. На станции установлено 12 шаговых двигателей, управление которыми осуществляется через порт СОМ-2 посредством устройств КШД-485.

На устройство юстировки образца могут быть установлены либо ячейка высокого давления с алмазными наковальнями, либо большеобъемная камера высокого давления, либо камера Дебая.

Детектирование дифрагированного излучения производится двумя типами детекторов: двухкоординатным детектором ДЕД-5 [3] и запоминающими

экранами (image plate). Первый тип детектора используется для предварительной настройки коллиматора и образца, так как имеет невысокое пространственное разрешение ( $1.5 \times 1.5$  мм). Второй тип детектора предназначен для получения более качественных изображений (пространственное разрешение  $50 \times 50$  мкм).

Для юстировки коллиматора и образца в камере высокого давления был разработан малогабаритный детектор интенсивности первичного пучка. Он состоит из кристалла сцинтиллятора CsI и оптически соединенного с ним фотодиода (рис. 4).

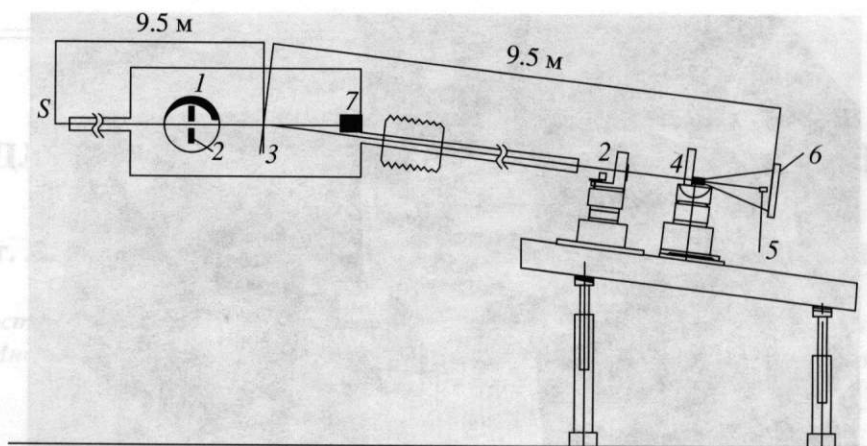


Рис. 3. Схема расположения элементов станции: 1 – аттенюатор, 2 – коллиматор, 3 – кристалл-монокроматор, 4 – ячейка высокого давления, 5 – ловушка-монитор, 6 – детектор, 7 – ловушка прямого пучка.

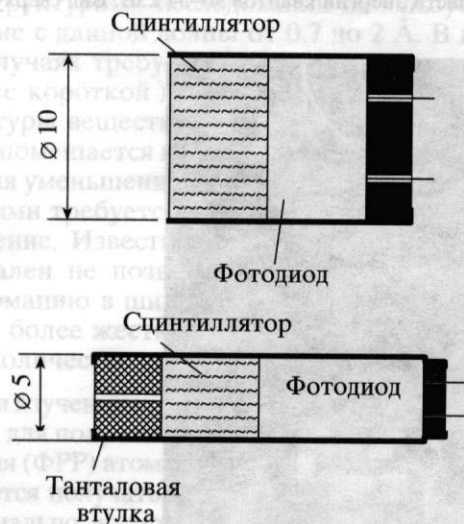


Рис. 4. Мониторы для измерения интенсивности первичного пучка.

После усиления сигнал с фотодиода может быть выведен на измерительный прибор или на компьютер.

Так как при работе на станции в основном используется схема съемки на просвет, то перед детектором необходимо располагать ловушку прямого пучка. Было решено совместить функции ловушки и монитора интенсивности прямого пучка в одном устройстве. Перед кристалл-сцинтиллятором установлен танталовый цилиндр высотой 4 мм с центральным отверстием диаметром 0.5 мм. Данное устройство позволяет эффективно поглощать первичный пучок и мониторировать его интенсивность.

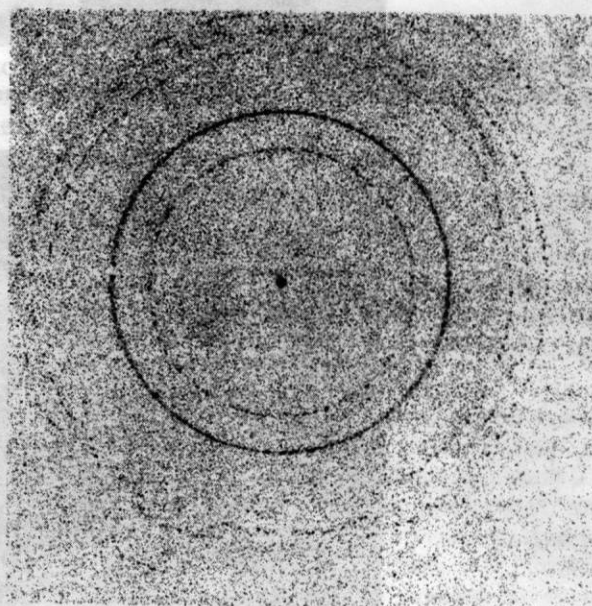


Рис. 5. Дифрактограмма от порошкового кварца. Расстояние от образца до кассеты 330 мм, размер пучка 100 × 150 мкм, экспозиция 0.5 кКл.

Пример дифрактограммы, полученной от порошкового кварца, приведен на рис. 5.

Авторы благодарят фонд INTAS (грант YSF 98-157) за финансовую поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mezentsev N.A., Pindiurin V.F. // Nucl. Instr. and Meth. 1987. V. A261. P. 301.
2. Barsukov V.P., Dolbnya I.P., Kolokolnikov Yu.M. et al. // Nucl. Instr. and Meth. 1991. V. A308. P. 419.
3. Aulchenko V.M., Baru S.E., Dubrovin M.S. et al. // J. Synchrotron Rad. 1998. V. 5. P. 263.

УДК 537.531.9:678.743

## АБЛЯЦИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МИКРОСТРУКТУР С ВЫСОКИМ АСПЕКТНЫМ ОТНОШЕНИЕМ

© 2001 г. В. П. Назьмов<sup>1</sup>, Л. А. Мезенцева<sup>1</sup>, В. Ф. Пиндюрин<sup>1</sup>, В. Е. Истомина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 22.10.99 г.

Приведены результаты экспериментального исследования абляции политетрафторэтилена под действием СИ рентгеновского диапазона спектра. Представлена физико-химическая модель абляции, объясняющая пороговую зависимость скорости удаления полимера от мощности СИ, а также влияние других параметров процесса облучения при формировании микроструктур с высоким аспектным отношением.

### ВВЕДЕНИЕ

Использование синхротронного излучения (СИ) в технологии создания микромеханических устройств является новым перспективным направлением [1]. При формировании изделий с высоким аспектным отношением для микромеханики используют толстые слои полиметилметакрилата (ПММА). Эти слои играют роль технологической матрицы, которая создается в следующих процессах: экспонирование синхротронным излучением ПММА через рентгеновскую маску и последующее растворение облученных участков. Для формирования функциональных слоев микромеханики могут быть использованы полимеры, обладающие специфическими свойствами, например, политетрафторэтилен (ПТФЭ). Пленки ПТФЭ обладают защитными и изолирующими свойствами, высоким механическим напряжением, термической и химической стойкостью. Причем для ПТФЭ возможно прямое удаление (или абляция) облученных участков под действием СИ [2, 3].

В настоящей работе экспериментально исследовано влияние условий облучения полимера на геометрические размеры получаемых микроструктур в форме отверстий, а также предложена физико-химическая модель абляции ПТФЭ под действием СИ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные пленки ПТФЭ толщиной 20 мкм и листы толщиной до 600 мкм облучены синхротронным излучением в диапазоне длин волн 0.5–5 Å на станции LIGA и в диапазоне 2–11 Å на станции рентгенолитографии на накопителе электронов ВЭПП-3. Облучение на станции LIGA проведено в условиях стандартной атмосферы, а на станции рентгенолитографии в вакуумной камере при ос-

таточном давлении воздуха 10 Па. Плотность дозы поглощенного в полимере излучения рассчитана численно по специальной программе.

Теплопроводность облученных листов полимера определена путем измерения временной зависимости температуры тела, нагреваемого кондукцией через прокладку из облученного полимера толщиной 200 мкм.

Температура плавления облученных полимерных пленок, при которой происходит превращение образца в каплю округлой формы, определена по методу Бециуса.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) парамагнитных центров получены на радиоспектрметре Р-1301 при комнатной температуре. Для калибровки использованы эталоны:  $Mn^{2+}$  в MgO и дифенилпикрилгидразил (ДФПГ).

Для формирования микроструктур использованы рентгеновские маски в виде сеток. Контраст масок для излучения диапазона 0.5–5 Å составляет 22, а для диапазона 2–11 Å – 620.

Измерение геометрических размеров полученных микроструктур выполнено на растровом электронном микроскопе SEM-505 и оптическом интерференционном микроскопе МИИ-4.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы, облученные СИ за различные интервалы времени, наблюдали в оптический микроскоп. Обнаружено, что процесс абляции характеризуется индукционным периодом. В течение индукционного периода происходит растрескивание и удаление полимера с поверхности на глубину не более 2–3 мкм. В дальнейшем возможны два пути развития процесса. 1. При низких значениях плотности мощности процесс характеризуется увели-

чением количества и размеров микротрещин в полимере. В результате образец превращается в порошок, как это наблюдается при его облучении  $\gamma$ -лучами [4]. 2. При плотности мощности поглощенного излучения  $W$ , превышающей некоторую величину, например,  $100 \text{ Вт/см}^2$ , для области облучения диаметром  $300 \text{ мкм}$  наблюдается эффективная абляция полимера. При этом происходит быстрое селективное удаление полимера, причем глубина профиля возрастает нелинейно с величиной  $W$ . На рис. 1 представлена фотография скола листового ПТФЭ толщиной  $600 \text{ мкм}$  с микроотверстиями, полученными в процессе эффективной радиационной абляции ПТФЭ. Стенки каналов – отвесные по всей длине. Дифракционные искажения в данной схеме облучения с учетом толщины образца не превышают  $0.1 \text{ мкм}$ .

При прогреве полимерного образца от специального нагревателя в процессе облучения глубина микроструктур увеличивается с ростом температуры нагревателя нелинейно (рис. 2). При облучении ПТФЭ через маску с отверстиями различного диаметра наблюдается различная глубина микроотверстий за фиксированное время (рис. 3), что связано с пространственным распределением радиационно-индуцированного теплового поля в полимере.

Известно, что при облучении ПТФЭ ионизирующим излучением наблюдается радиационная деструкция полимера [5]. В результате разрыва главных полимерных цепочек и отрыва атомов F в ПТФЭ возникают углеродные радикалы, которые при взаимодействии с кислородом воздуха превращаются в перекисные радикалы [6]. Отделившиеся легколетучие фторсодержащие молекулярные фрагменты диффундируют сквозь полимерную матрицу к поверхности и удаляются в процессе сублимации или испарения. О деструкции полимера можно косвенно судить по наличию перекисных радикалов и изменению их концентрации. На рис. 4 представлен ЭПР-спектр перекисных радикалов для различной плотности дозы поглощенного излучения  $D$  в пленках толщиной  $25 \text{ мкм}$ . С увеличением поверхностной плотности дозы  $D_n$  возрастает величина пика  $g_2$ , соответствующего концентрации концевых перекисных радикалов. Концентрация наблюдаемых перекисных радикалов в зависимости от удельной дозы поглощенного излучения  $D$  имеет линейную зависимость на начальном участке при  $D < 2 \text{ кДж/см}^2$ . Рассчитанный при малых  $D$  радиационный выход перекисных радикалов составил  $G_{\text{пр}} = 0.061 \pm 0.003$  на  $100 \text{ эВ}$  поглощенной энергии, что близко к результату, полученному для других видов ионизирующего излучения  $G_{\text{пр}} = 0.07 \pm 0.01$  [7]. Таким образом, можно полагать, что механизм деструкции ПТФЭ при облучении СИ такой же, как и для других типов ионизирующего излучения.

В течение индукционного периода, сопровождающегося разрушением полимерных цепочек, в

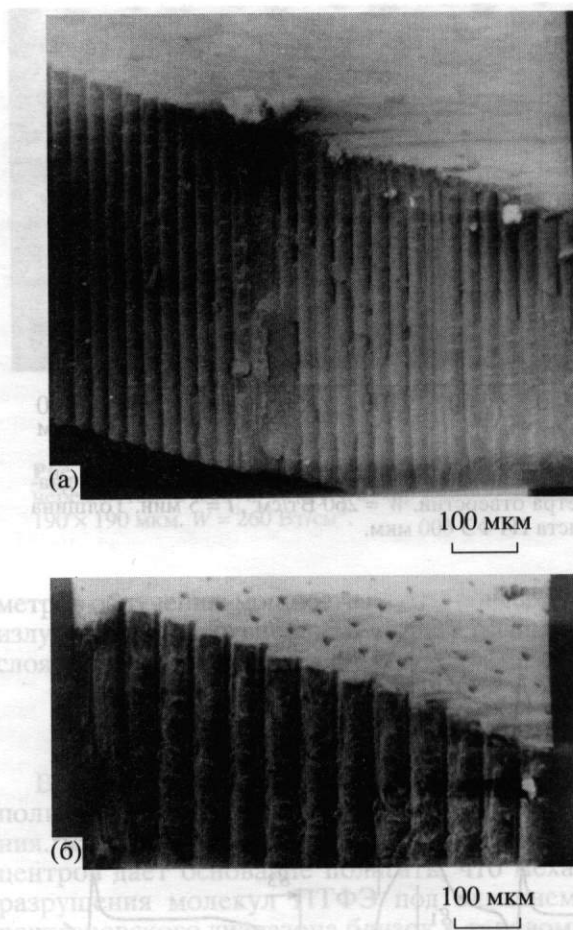


Рис. 1. Микрофотография скола листового ПТФЭ толщиной  $600 \text{ мкм}$  с микроотверстиями диаметром  $8 \text{ мкм}$ : а – общий вид; б – фрагмент скола.  $W = 195 \text{ Вт/см}^2$ ,  $t = 23 \text{ мин}$ .

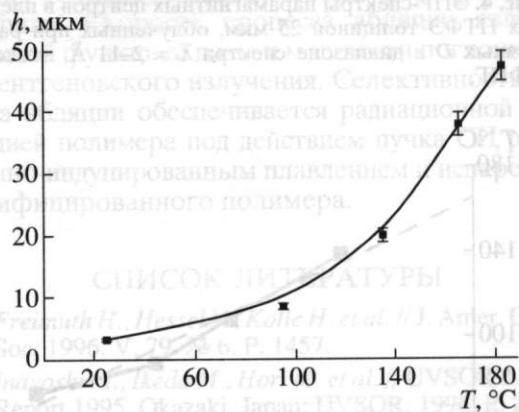


Рис. 2. Зависимость глубины профиля в процессе абляции ПТФЭ от температуры столика-держателя полимерного образца. Диаметр микроотверстий  $275 \text{ мкм}$ .  $W(0) = 113 \text{ Вт/см}^2$ ,  $t = 5 \text{ мин}$ .

полимере возникают микропустоты [8]. Они объединяются в микротрещины, достигающие глубины несколько десятков микрометров и приводящие к снижению теплопроводности полимера в

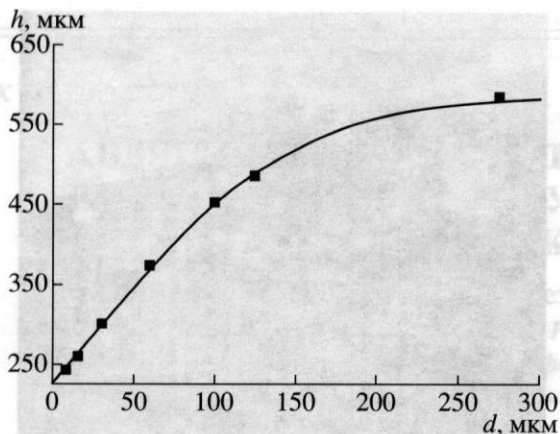


Рис. 3. Зависимость глубины абляции ПТФЭ от диаметра отверстий.  $W = 260 \text{ Вт/см}^2$ ,  $t = 5 \text{ мин}$ . Толщина листа ПТФЭ 600 мкм.

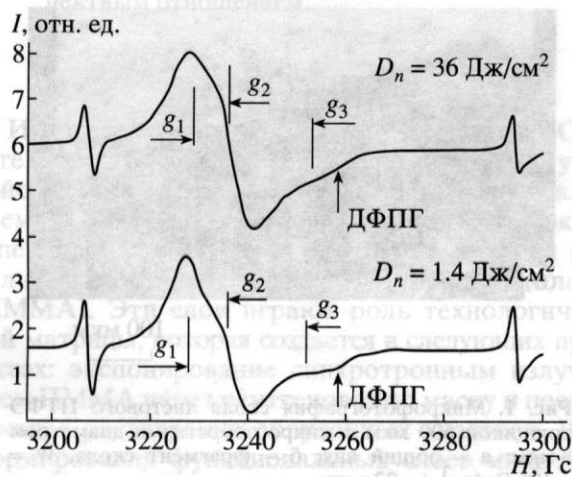


Рис. 4. ЭПР-спектры парамагнитных центров в пленках ПТФЭ толщиной 25 мкм, облученных при различных  $D$  в диапазоне спектра  $\lambda = 2-11 \text{ \AA}$ , эталон ДФПГ.

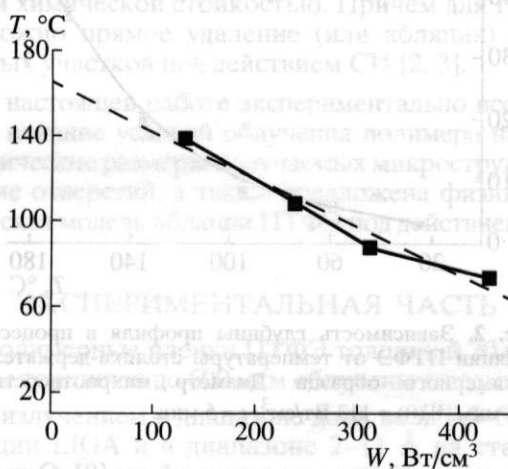


Рис. 5. Связь между температурой на поверхности и плотностью мощности поглощенного СИ при скорости абляции 1 мкм/мин.

облученной области. При плотности дозы поглощенного излучения  $D < 20 \text{ кДж/см}^2$  экспериментальная зависимость теплопроводности  $k$  [ $\text{Вт/м} \cdot \text{град}$ ] от  $D$  аппроксимируется выражением:

$$k(D) = 0.25 - 0.0069D, \quad (1)$$

где  $D$  измеряется в  $\text{кДж/см}^2$ .

В результате разрыва полимерных цепочек при поглощении рентгеновского излучения происходит уменьшение молекулярной массы полимера и, как следствие, уменьшение температуры плавления полимера. Экспериментально измеренная температура плавления облученного полимера при  $D < 20 \text{ кДж/см}^2$  подчиняется линейной зависимости:

$$T_{\text{пл}} = 327 - 7.5D, \quad (2)$$

где  $T_{\text{пл}}$  измеряется в  $^{\circ}\text{C}$ .

В течение индукционного периода, когда летучие фрагменты покидают поверхность полимера в процессе термической сублимации, константа скорости процесса  $k_A$  может быть выражена уравнением Аррениуса:

$$k_A = k_0 \exp(-E_a/k_B T), \quad (3)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $E_a$  – энергия активации. В процессе облучения температура на поверхности  $T = T_k + \Delta T$ , где  $T_k$  – комнатная температура. Радиационно-индуцированная температура  $\Delta T$ , в свою очередь, является функцией плотности мощности СИ и теплопроводности полимера:  $\Delta T = \Delta T[W, k(D)]$ .

Снижение теплопроводности и уменьшение температуры плавления облученной области полимера приведут к тому, что приповерхностная область облучаемого полимера на некотором участке находится в расплавленном состоянии. Чтобы экспериментально определить температуру поверхности облучаемого полимера, для условия, когда скорость абляции равна 1 мкм/мин, была измерена зависимость между температурой на поверхности, вызванной нагревом полимера от столика держателя, и плотностью мощности поглощенного излучения в приповерхностном слое (рис. 5). Экстраполяция данной зависимости до пересечения с осью ординат (пунктир на рис. 5) позволяет получить условную температуру на поверхности полимера в отсутствие излучения. Она близка к  $170^{\circ}\text{C}$ . Можно считать, что плавление модифицированного полимера в облучаемой области поверхности происходит при этой температуре. Профиль дна микроструктуры (рис. 6), имеющий форму мениска, подтверждает факт плавления полимера и качественно отражает пространственное распределение температуры на поверхности облученной области.

С ростом плотности дозы поглощенного излучения  $D$  растет количество разрывов главной по-

лимерной цепи и уменьшается масса летучих продуктов. Поскольку величина  $E_a$  зависит от массы летучих продуктов радиолитиза, то она является функцией плотности дозы поглощенного излучения  $E_a = E(D)$ . Поэтому с ростом величины  $D$  энергия активации процесса сублимации, усредняемая по спектру масс летучих продуктов, будет уменьшаться.

В условиях плавления модифицированного полимера происходит испарение последнего. С учетом выше изложенного константа скорости испарения будет иметь вид:

$$k_A(W, D) = k_0 \exp\left(-\frac{E_n(D)}{k_B T[W, k(D)]}\right), \quad (4)$$

где  $E_n(D)$  – энергия активации процесса испарения, усредненная по спектру масс летучих продуктов. Величина энергии активации процесса испарения, как правило, значительно меньше энергии активации процесса сублимации, поэтому при достижении температуры плавления модифицированного полимера на его поверхности происходит резкий рост скорости удаления полимера (эффективная абляция).

В случае, когда плавление модифицированного полимера происходит не только на поверхности, но и по всему объему облучаемой области, то радиационно-индуцированная температура на поверхности слоя будет снижаться за счет повышения теплопроводности расплава полимера. Это приведет к росту показателя степени в формуле (4) по абсолютной величине. В результате скорости абляции снизятся, что и наблюдается экспериментально.

Из численных расчетов теплового поля облучаемого полимера следует, что размер области, в которой температура поверхности превышает температуру плавления модифицированного полимера, меньше размера облученной области. Поэтому размер получаемых микроотверстий в полимере меньше размера отверстий в поглотителе рентгеновской маски. Например, при диаметре отверстий в рентгеновской маске 300 и 1.2 мкм получены цилиндрические отверстия в полимерном образце диаметром 275 и 0.7 мкм соответственно [9].

Предложенная модель абляции, индуцированной СИ, позволяет объяснить пороговый характер процесса удаления полимера при формировании микроструктур, а также индукционный период процесса. В течение индукционного периода, длительность которого зависит от величины плотности мощности, а также при плотности мощности ниже порогового значения происходит сублимация продуктов радиолитиза: не удаленный полимер превращается в порошок.

Предложенная модель процесса абляции качественно объясняет явление перепыления полимера за счет летучих продуктов радиолитиза и влияние пара-

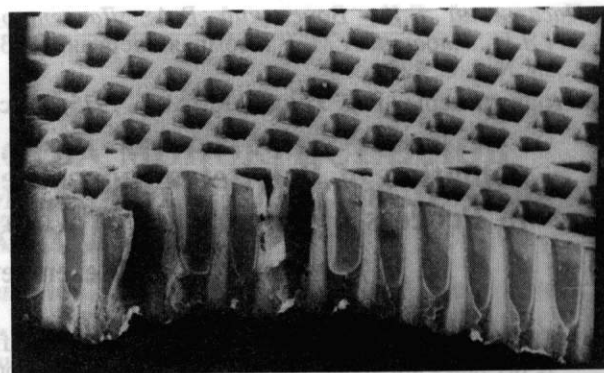


Рис. 6. Микрофотография скола облученного ПТФЭ через металлическую сетку. Размер микроотверстий  $190 \times 190$  мкм.  $W = 260$  Вт/см<sup>2</sup>.

метров облучения: мощности и дозы поглощенного излучения, а также внешнего нагрева полимерного слоя на скорость удаления ПТФЭ.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе облучения происходит деструкция полимера и снижается температура его плавления. Совпадение концентрации парамагнитных центров дает основание полагать, что механизм разрушения молекул ПТФЭ под влиянием СИ рентгеновского диапазона близок к таковому для других типов ионизирующих излучений. Температура на поверхности полимера достигает температуры плавления модифицированного полимера, при этом происходит его удаление (эффективная абляция) с формированием профиля. Скорость процесса абляции является сложной функцией дозы и мощности поглощенного рентгеновского излучения. Селективность процесса абляции обеспечивается радиационной деструкцией полимера под действием пучка СИ радиационно-индуцированным плавлением и испарением модифицированного полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freimuth H., Hessel V., Kolle H. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 6. P. 1457.
2. Inayoshi M., Ikeda M., Hori M. et al. // UVSOR Activity Report 1995. Okazaki, Japan: UVSOR, 1996. P. 234.
3. Inayoshi M., Ito M., Hiramatsu M. et al. // UVSOR Activity Report 1996. Okazaki, Japan: UVSOR, 1997. P. 230.
4. Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 232 с.
5. Чарльзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: ИЛ, 1962. 522 с.
6. Siegel S., Hedgpeth H. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 10. P. 3904.

- 7. Пасальский Б.К., Вонсяцкий В.А., Лаврентович Я.И., Кабакчи А.М. // Атомная энергия. 1973. Т. 35. № 6. С. 427.
- 8. Фторполимеры / Ред. Уолл Л. М.: Мир, 1975. 448 с.

- 9. Nazmov V.P., Pindyurin V.F., Mezentseva L.A. et al. // Abstr. book of SPIE's Internat. Symp. on Microlythography. Santa-Clara, California, USA, 1999. P. 46.

## Ablation of Poly(tetrafluoroethelene) under Synchrotron Radiation in Process of Formation of Microstructures with High Aspect Ratio

V. P. Nazmov, L. A. Mezentseva, V. F. Pindyurin, V. E. Istomin

The results of an experimental research of poly(tetrafluoroethelene) ablation under synchrotron radiation of the X-ray range are given. The physicochemical ablation model, explaining threshold dependence of speed of removal of polymer versus synchrotron radiation power, and also influence of other parameters of process of the irradiation is submitted during formation of microsturctures with high aspect ratio.

Рис. 6. Микрофотография слоя абляционного ПТФЭ. Ускорительный ток: 100 мА, W = 200 Вт, W<sub>0</sub> = 100 мкВт, W<sub>0</sub> = 0,05 ЭПТФЭ.



В процессе абляции происходит разрушение полимера и снижается температура его поверхности. Следовательно, коэффициент абляции в центре дает основание полагать, что механизм абляции молекул ПТФЭ под действием рентгеновского излучения связан с образованием других типов соединений. Температурная зависимость абляции в процессе абляции молекул ПТФЭ под действием рентгеновского излучения связана с образованием других типов соединений. Температурная зависимость абляции в процессе абляции молекул ПТФЭ под действием рентгеновского излучения связана с образованием других типов соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Friedrich H., Hessel V., Kollé H. et al. // J. Appl. Comput. Soc. 1996. V. 20. № 6. P. 1457.
2. Inagaki M., Ikeda M., Hori M. et al. // UVSOR Activity Report 1995. Osaka, Japan: UVSOR, 1996. P. 234.
3. Inagaki M., Ito M., Hiramatsu M. et al. // UVSOR Activity Report 1996. Osaka, Japan: UVSOR, 1997. P. 230.
4. Pankin A.A., Makhov G.F., Danilovskaya I.S. // Фотолитография. М.: Химия, 1978. 232 с.
5. Varelzon A. // Влияние температуры на абляцию полимера. М.: ИИ, 1987. 222 с.
6. Hessel V., Friedrich H. // J. Appl. Comput. Soc. 1996. V. 20. P. 3904.



УДК 546.623.34

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2001 г. Б. П. Толочко<sup>1</sup>, Ю. А. Гапонов<sup>1</sup>, Б. Б. Бохонов<sup>1</sup>, В. П. Исупов<sup>1</sup>, К. А. Тарасов<sup>1,2</sup>, М. Р. Шарафутдинов<sup>1</sup>, С. С. Шацкая<sup>1</sup>, М. А. Шеромов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 20.10.99 г.

Изучено термическое разложение интеркаляционных соединений гидроксида алюминия слоистого типа, содержащих комплексы переходных металлов [Medta]<sup>2-</sup>. Показано, что термолиз в вакууме при определенных температурах приводит к образованию композитов, содержащих наноразмерные частицы переходных металлов. С использованием методов малоуглового рентгеновского рассеяния и электронной микроскопии высокого разрешения определены размеры и морфология образующихся частиц металла.

### ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы, содержащие наноразмерные частицы переходных металлов (Ni, Co, Cu и др.) представляют интерес для различных областей техники (катализаторы гидрирования, компоненты магнитных жидкостей, магнитные носители информации, защитные экраны, антирадарные покрытия и др.). Большая перспектива использования таких композитов в современной технике стимулирует огромный интерес к усовершенствованию старых и разработке новых методов синтеза этих материалов. Существующие традиционные подходы к получению наноконпозиционных материалов при ряде своих достоинств обладают и существенными недостатками.

Так, для получения наноразмерных систем, содержащих мелкие металлические частицы, широко используется метод, основанный на пропитке заранее сформированной пористой матрицы как водными, так и неводными растворами соединений переходных металлов с последующим термическим разложением нанесенных соединений в нейтральной или восстановительной атмосфере. Этот подход широко используется в катализе для получения мелких частиц переходных металлов, нанесенных на катализатор [1]. Среди недостатков данного метода можно назвать плохое проникновение пропитывающего раствора в поры с нанометровыми размерами, что затрудняет получение наночастиц металла, равномерно распределенных в объеме носителя.

Другой метод синтеза систем, содержащих ультрамелкие металлические частицы переходных металлов, основан на термическом разложении

специально синтезированных соединений-прекурсоров [2, 3]. Этот метод позволяет получать системы с равномерно распределенными по объему мелкими частицами металлов. В качестве таких прекурсоров используют соли органических кислот переходных металлов. Однако термическое разложение таких солей часто приводит к образованию достаточно крупных (>50–100 нм) частиц, имеющих широкий разброс по размеру. Таким образом, создание прекурсоров, пригодных для получения систем с наноразмерными частицами металлов в неорганической диэлектрической матрице, совершенствование методов их синтеза, выявление условий и механизмов образования наноразмерных систем, а также исследование свойств самих наноконпозиционных систем представляет несомненный научный и практический интерес.

В качестве прекурсоров нами предлагается использовать слоистые интеркаляционные соединения на основе гидроксида алюминия, содержащие между гидроксидными слоями комплексы переходных металлов с органическими лигандами, например, с хелатирующими комплексонами  $[LiAl_2(OH)_6]_n[MY_m] \cdot pH_2O$ , где M = Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) и др.; Y – анионы органических кислот-комплексонов. Ближайшие расстояния между катионами переходных металлов зависят от размера органических лигандов и могут изменяться от 6 до 8 Å в межслоевом пространстве [4]. Ближайшие расстояния между катионами, находящимися в соседних слоях, также зависят от размера органических лигандов и могут достигать 15–20 Å. Термическое разложение таких соединений при определенных условиях может приводить к восстановлению ионов переходных металлов

до металлического состояния и частичному разрушению органических лигандов. Так как атомы образующегося металла экранированы атомами лиганда и находятся на значительном расстоянии друг от друга, а слои разделены гидроксидными пакетами, это должно приводить к затруднению процессов диффузии атомов металла друг к другу. В результате возможно образование композитов, содержащих наночастицы металлов, распределенные в объеме матрицы-носителя. Вариация природы комплексона, типа переходного металла, условий термоллиза может позволить регулировать средний размер и морфологию частиц металла, их распределение в матрице.

Исследование состояния металла, образующегося при термическом разложении интеркалятов, и явилось целью настоящей работы.

### МЕТОДИКА

Исследуемые интеркаляционные соединения  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n[\text{MY}_m] \cdot p\text{H}_2\text{O}$ , ( $[\text{MY}_m] - [\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{edta})]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{edta})]^{2-}$ ) являются двойными гидроксидными алюминия и лития (ДГАЛ), содержащими комплексы  $[\text{Medta}]$  (т.е. ДГАЛ( $\text{Medta}$ )). Они были получены при взаимодействии  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  с водными растворами натриевых солей, содержащих анионы этилендиаминтетрауксусной кислоты  $[\text{Medta}]^{4-}$  [5]. Химический и фазовый состав синтезированных соединений и продуктов их термоллиза исследован с применением методов химического анализа, рентгенофазового анализа, метода малоуглового рассеяния (МУР), электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР). Порошковые рентгенограммы получены при использовании дифрак-

тометров ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) и ДРОН-4 ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение). Измерения на малых углах выполнены при использовании станции "Дифракционное кино" накопительного кольца ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН [6]. Длина волны рентгеновского излучения составляла 1.497 Å, съемка дифрактограмм осуществлялась с помощью однокоординатного детектора ОД-2. Обработка данных МУР выполнена по методике, описанной в [7]. Электронно-микроскопические исследования выполнены при использовании электронных микроскопов высокого разрешения JEM-400 и JEM-200FXII со сканирующим устройством ASID-20.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходных интеркалятов и продуктов их термоллиза при различных температурах. Из этих рентгенограмм видно, что термическое разложение приводит к исчезновению рефлексов исходных соединений и появлению рефлексов, отвечающих металлам в ГЦК-решетке. Методом МУР образцы, полученные прокаливанием в вакууме исходных интеркалятов, изучены на предмет получения функции распределения по расстояниям  $p(r)$  (рис. 2). Последняя характеризует как максимальный размер рассеивающих центров, так и их форму. Так, значение расстояния  $r$ , при котором значение функции  $p(r)$  становится нулевым, характеризует максимальный размер рассеивающего центра (частицы, поры). Положение максимума кривой характеризует в случае сферического рассеивающего центра радиус рассеивающего центра. Наблюдаемый пик на кривой  $p(r)$  исследуемых мелкодисперсных образцов характеризует неоднородности электронной плотности с максималь-

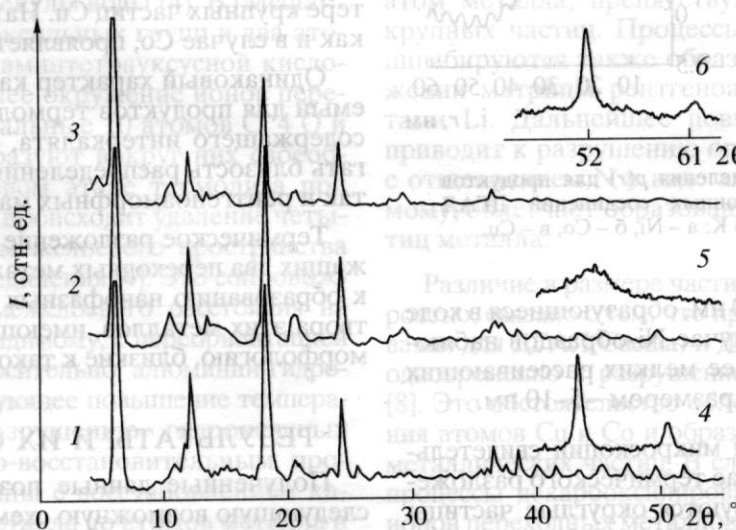


Рис. 1. Рентгенограммы исходных интеркаляционных соединений ДГАЛ( $\text{Medta}$ ) (1, 2, 3) и продуктов их термоллиза в вакууме (4, 5, 6):  $\text{CuK}_\alpha$  (1–5),  $\text{CoK}_\alpha$  (6); интенсивность  $I = 1000$  ед. (1–4, 6),  $I = 500$  ед. (5).

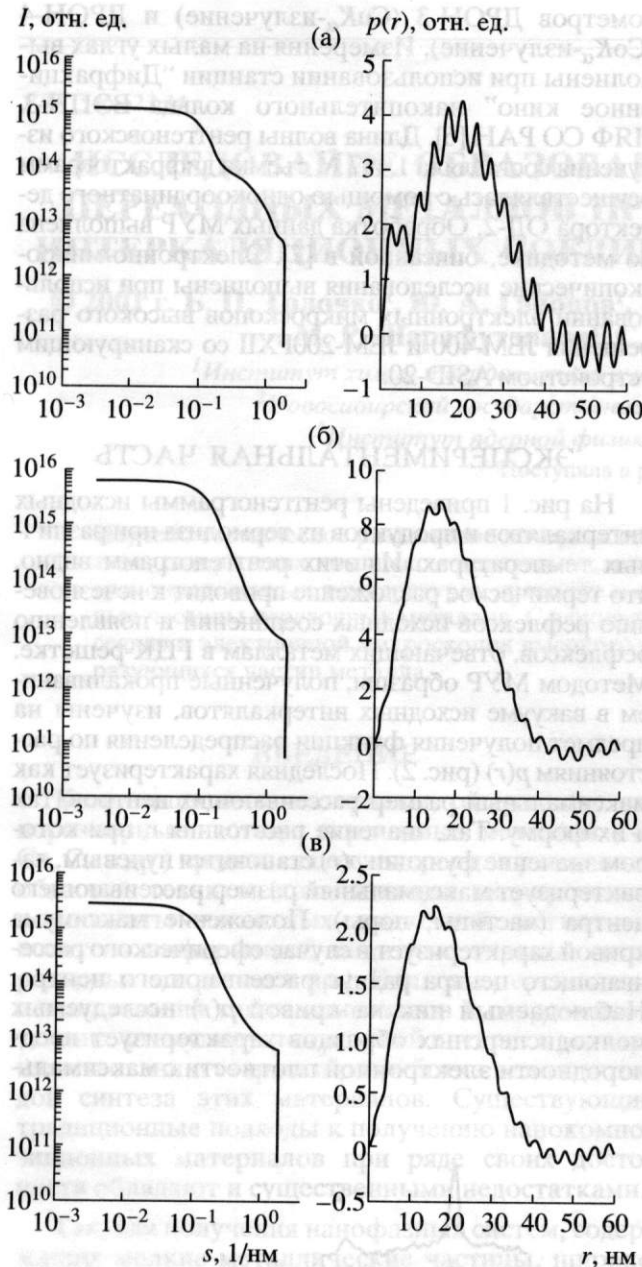


Рис. 2. Функции распределения  $p(r)$  для продуктов термического разложения интеркаляционных соединений ДГАЛ (Medta) в вакууме при 673 К: а – Ni, б – Co, в – Cu.

ными размерами  $\sim 40\text{--}50$  нм, образующиеся в ходе термического разложения. Однако в случае Ni-образцов наблюдается образование более мелких рассеивающих центров с характерным размером  $\sim 5\text{--}10$  нм.

Данные электронной микроскопии свидетельствуют о том, что в случае термического разложения ДГАЛ(Niedta) образуются округлые частицы Ni, равномерно распределенные в объеме матрицы. При высоком разрешении на этих частицах наблюдаются хорошо упорядоченные полосы решетки. Средний диаметр частиц близок к 5 нм при

очень узком распределении по размеру (рис. 3а). Оценка по формуле Шерера–Селякова размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц, полученных при термическом разложении при 673 К, дает для Ni  $3\text{--}4$  нм. Эти данные позволяют предполагать, что наблюдаемые в экспериментах по МУР характерные размеры рассеивающих центров в области 5 нм относятся к частицам Ni. Практическое совпадение размеров, найденных из ОКР и электронной микроскопии, свидетельствует о том, что частицы хорошо окристаллизованы и не имеют внутренних дефектов. Характерные размеры  $40\text{--}50$  нм, наблюдаемые в эксперименте по МУР, связаны, по-видимому, с неоднородностями матрицы, содержащей в своем составе рентгеноаморфный алюминат и углеродсодержащий продукт.

При термическом разложении интеркалята ДГАЛ(Coeda) происходит образование более крупных частиц Co, расположенных как на поверхности твердой фазы, так и внутри ее объема. Их размер, по данным ЭМВР (рис. 3в), может достигать 100 нм. Причем, частицы металла, расположенные в толще матрицы, имеют линзовидную форму (рис. 3г). Оценка размера ОКР дает значение, близкое к 14 нм. Это свидетельствует о том, что образующиеся частицы Co, как правило, состоят из отдельных блоков. Наличие таких блоков наблюдается и на электронно-микроскопических снимках, сделанных на просвет.

Термическое разложение ДГАЛ(Cuedta) приводит к появлению на поверхности и внутри рентгеноаморфной матрицы округлых частиц Cu с размерами, изменяющимися в пределах от 2 до 100 нм (рис. 3б). Оценка размера ОКР дает величину, близкую к 15 нм, что близко к значениям ОКР для Co и свидетельствует о блочном характере крупных частиц Cu. Наличие блоков, так же, как и в случае Co, проявляется на ЭМ-снимках.

Одинаковый характер картин МУР, наблюдаемый для продуктов термического разложения кобальт- и медьсодержащего интеркалята, позволяет предполагать близость распределения как частиц Cu и Co, так и рентгеноаморфных матриц, по размерам.

Термическое разложение интеркалятов, содержащих два переходных металла Co и Ni, приводит к образованию наночастиц твердого раствора этих металлов, имеющих размер ( $\sim 10$  нм) и морфологию, близкие к таковым для чистого Ni.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные позволяют представить следующую возможную схему образования наночастиц переходных металлов при термическом разложении интеркаляционных соединений. Структура этих соединений состоит из чередующихся слоев состава  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+$  и слоев, содержащих анионы

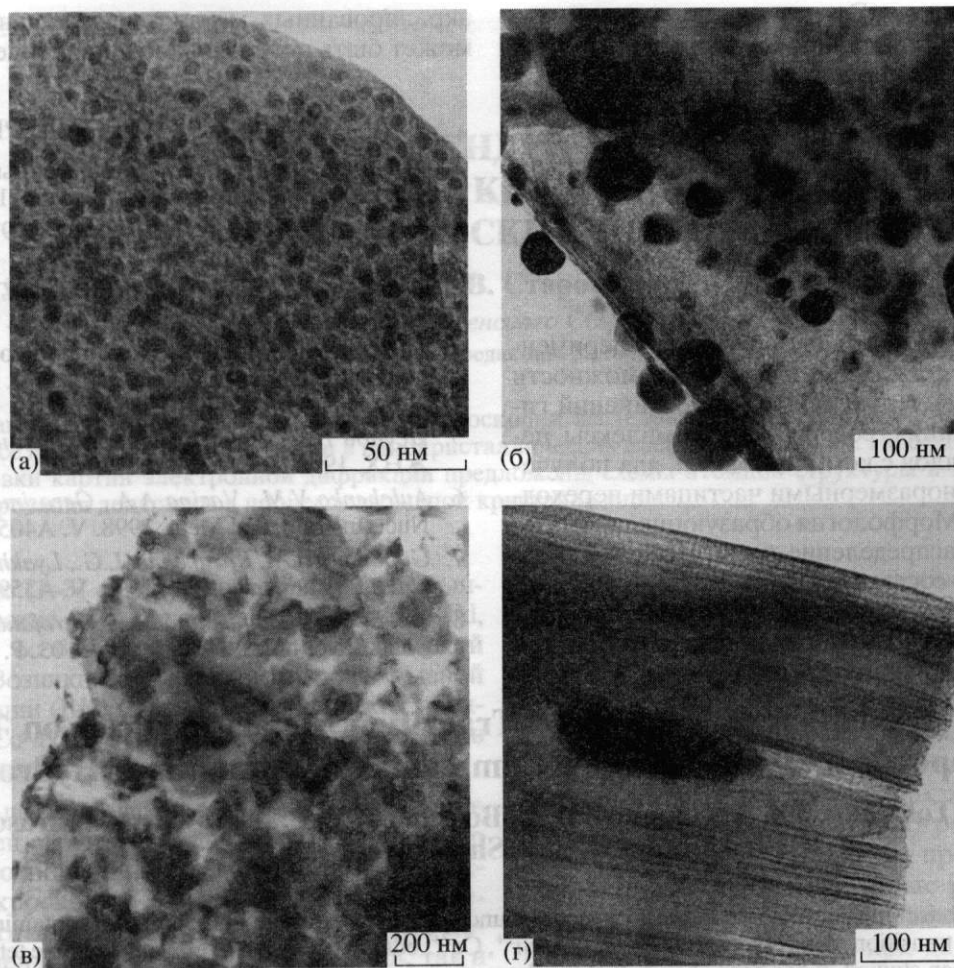


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки продуктов термического разложения: а – ДГАЛ(Niedta); б – ДГАЛ(Cuedta); в – ДГАЛ(Coedta), грань (001) кристалла; г – ДГАЛ(Coedta), вид вдоль плоскости (001) кристалла.

[Medta]<sup>2-</sup> и четыре молекулы воды [4]. В [Medta]<sup>2-</sup> четыре атома О карбоксильных групп и два атома N аниона этилендиаминтетрауксусной кислоты образуют ближайшее окружение ионов переходных металлов. Остальные 10 атомов С, 4 О и 10 Н комплексона образуют вокруг них своеобразную шубу. На первом этапе термоллиза при температурах до 473 К происходит удаление четырех молекул воды из межслоевого пространства интеркаляционного соединения [4]. Это сопровождается уменьшением межслоевого расстояния на ~2 Å, что связано, по-видимому, с переориентацией анионов [Medta]<sup>2-</sup> относительно алюминий-гидроксидных слоев. Последующее повышение температуры приводит к разрушению гидроксидных слоев и окислительно-восстановительным процессам, которые связаны с восстановлением катионов переходного металла до атомов металла и декарбоксилированием части карбоксильных групп комплексоната. Остающиеся атомы С (от шести до восьми на атом М при 673 К), а также атомы О и N могут достаточно плотно окружать

атом металла, препятствуя образованию более крупных частиц. Процессы коагуляции металла ингибируются также образующимися при разложении матрицы рентгеноаморфными алюминатами Li. Дальнейшее повышение температуры приводит к разрушению органической молекулы с отщеплением N в виде аммиака. Это, по-видимому, облегчает образование более крупных частиц металла.

Различие в размере частиц для интеркалятов, вероятно, связано с тем, что процесс декарбоксилирования для ДГАЛ(Cuedta) и ДГАЛ(Coedta) протекает одновременно с разрушением гидроксидного слоя [8]. Это обстоятельство облегчает процесс сближения атомов Cu и Co и образования наноразмерных металлических частиц. В случае же ДГАЛ(Niedta) процессы декарбоксилирования и восстановления ионов переходных металлов происходят при температурах более высоких (>573 К), чем начало разрушения гидроксидного слоя (>473 К). Таким образом, процессы деструкции матрицы и разрушения окружения катионов в значительной степени раз-

несены по времени. Это приводит к тому, что продукты деструкции гидроксидного пакета препятствуют сближению атомов Ni, что приводит к образованию более мелких его частиц. Для объяснения морфологии металлических частиц, образующихся при термическом разложении твердых растворов интеркалятов, необходимо более детальное изучение этих процессов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в настоящей работе экспериментальные данные свидетельствуют о возможности использования интеркаляционных соединений гидроксида алюминия, содержащих комплексы переходных металлов с комплексонами, для получения систем с наноразмерными частицами переходных металлов. Морфология образующихся частиц металла и их распределение по размерам зависят от химического состава исходного интеркаляционного соединения. Это позволяет получать системы с достаточно сильно различающимися размерами

экранированных металлических наночастиц, что может быть использовано в практических целях.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стайлз Э.Б.* Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия, 1991. 229 с.
2. *Помогайло А.Д.* // Усп. химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 750.
3. *Розенберг А.С., Джарджималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // ДАН. 1997. Т. 356. № 1. С. 66.
4. *Исупов В.П.* Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.21. Новосибирск: ИХТГМ, 1998. 340 с.
5. *Исупов В.П., Тарасов К.А., Чупахина Л.Э. и др.* // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 1. С. 22.
6. *Aulchenko V.M., Vazina A.A., Gerasimov V.S. et al.* // Nucl. Instrum. and Meth. 1998. V. A405. P. 487.
7. *Gaponov Yu.A., Karakchiev L.G., Lyakhov N.Z. et al.* // Nucl. Instrum. and Meth. 1995. V. A359. P. 170.
8. *Isupov V.P., Chupakhina L.E., Mitrofanova R.P. et al.* // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. P. 265.

## Studies on Formation of Nano-Sized Transition Metals Particles on Thermal Decomposition of Intercalation Compounds of Aluminium Hydroxide

**B. P. Tolochko, Yu. A. Gaponov, B. B. Bokhonov, V. P. Isupov, K. A. Tarasov, M. R. Sharafutdinov, S. S. Shatskaya, M. A. Sheromov**

The thermal decomposition of the intercalation compounds of layered aluminium hydroxide, containing complexes with transition metals  $[M\text{edta}]^{2-}$  ( $M - \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ;  $\text{edta}^{4-}$  – an anion of ethylenediamine tetraacetic acid) has been studied. It has been shown, that the thermolysis in vacuum at certain temperatures leads to formation of the composites containing nano-sized particles of the transition metals. The morphology and dimensions of the metal particles formed were determined with the help of small angle X-ray scattering and high resolution electron-microscopy methods.

УДК 536.531

## РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ТЕМПЕРАТУРА ТОЛСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2001 г. В. П. Назьмов, В. Ф. Пиндюрин

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 22.10.99 г.

Проведено исследование теплового поля в полимерных слоях толщиной 1 мм и более, находящихся под действием СИ методами математического моделирования и прямого измерения температуры. Для измерения температуры использованы пленочные бериллиевые терморезисторы. Рассмотрены различные условия облучения и теплопередачи.

### ВВЕДЕНИЕ

При облучении синхротронным излучением (СИ) толстых слоев полимерных материалов в процессе формирования микроструктур с высоким аспектным отношением радиационно-индуцированная температура на поверхности полимеров может достигать нескольких десятков градусов и влиять на происходящие в них индуцированные физико-химические процессы. Радиационно-индуцированное (РИ) повышение температуры приводит к увеличению радиационно-химического выхода деструкции макромолекул и диффузии летучих фрагментов, плавлению облученного полимера, увеличению скорости удаления полимера (абляции). Повышению температуры способствуют низкая теплопроводность полимеров и низкая теплопередача в разреженной атмосфере, где проводится облучение.

Расчеты температурного РИ-поля в полимерах практически отсутствуют в научной и технической литературе. Экспериментальное определение температуры приведено в [1, 2], где использованы терморезисторы из золота, имеющего в 40 раз больший массовый коэффициент ослабления рентгеновского излучения, чем материал полимера. Терморезистор в данном случае может являться источником тепла на поверхности полимера и искажать реальное распределение температурного поля в процессе облучения полимера.

В настоящей работе моделируется температурное поле в полимерном слое. Приведено сравнение численного расчета с экспериментальными данными, полученными с использованием бериллиевых терморезисторов.

### МОДЕЛЬ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОГО ТЕПЛООВОГО ПОЛЯ

Определение температурного поля в полимерном слое под действием рентгеновского излучения

является сложной задачей потому, что источник тепла распределен в трехмерном пространстве, а граничные условия являются неоднородными. К тому же одновременно существуют несколько каналов теплопередачи. В частности, одна часть тепловой энергии поступает кондукцией в столик-держатель полимерного слоя. Эта величина определяется теплопроводностью полимера, тепловым контактом полимерного слоя и столика, толщиной полимерного слоя, сечением поглощения полимером рентгеновского излучения с заданным спектром, значением РИ-температуры на поверхности. Другая часть тепловой энергии рассеивается в окружающую газовую среду и по величине также определяется значением РИ-температуры на поверхности и параметрами газовой среды. При атмосферном давлении тепловая энергия рассеивается путем естественной конвекции. При низком давлении  $\sim 10$  Па теплоотдача в газовую среду передается кондукцией в условиях вязкого течения газа, а в узком зазоре между полимерным слоем и столиком кондукцией в газе в условиях молекулярного течения газа. Поэтому тепловой контакт со столиком также имеет важное значение.

Поскольку облучаемые полимерные слои имеют довольно значительную массу и теплоемкость, тепловое поле в полимерном слое в первые моменты времени будет нестационарным.

РИ-температурой  $\Delta T$  в точке с координатами  $x, y, z$  будем называть изменение его абсолютной температуры  $T(x, y, z)$  относительно комнатной  $T_s$ , вызванное поглощением рентгеновского излучения:  $\Delta T(x, y, z) = T(x, y, z) - T_s$ .

Результаты временных измерений РИ-температуры слоев показывают, что время установления стационарного теплового потока происходит в течение нескольких десятков секунд после начала облучения и определяется коэффициентом

температуропроводности и толщиной полимерного слоя. Поскольку длительность облучения обычно превышает несколько минут, то можно считать, что в образце в процессе облучения поддерживается стационарное температурное поле.

Результаты ранее проведенных исследований показывают, что общие затраты тепловой энергии на разрыв химических связей, флуоресценцию и внешнюю фотоэмиссию не превышают 5% от энергии поглощенных рентгеновских квантов [3–7].

В модели расчета теплового поля использованы следующие положения: геометрические размеры облучаемой области на поверхности полимерного слоя во много раз превышают толщину слоя, поэтому тепловые потоки направлены, в основном, перпендикулярно к поверхности; доля рассеянной энергии с краев слоя пропорциональна отношению толщины слоя к его минимальному размеру на плоскости [8]. Поэтому неоднородное распределение стационарного РИ-поля температур может наблюдаться только в глубь толстого слоя. Моделирование теплового поля сводится к решению системы одномерных дифференциальных уравнений теплопроводности. В качестве граничных условий использованы вышеописанные условия теплообмена с окружающей средой. Для полимерного слоя стационарное уравнение теплопроводности [8]:

$$k_n \frac{d^2 \Delta T_n(z)}{dz^2} + W_n(0) \exp(-z/z_1) = 0, \quad (1)$$

где  $z$  – направление распространения пучка СИ;  $k_n$  – теплопроводность полимера;  $W_n(0)$  – удельная плотность мощности поглощенного излучения в приповерхностном слое полимера. Ослабление СИ в широком диапазоне спектра при проникновении на небольшую глубину, когда спектр еще не успевает заметно измениться, можно описать экспоненциальной зависимостью, здесь  $z_1$  – глубина ослабления излучения в  $e$  раз. Будем считать, что свойства полимера не меняются в процессе облучения. В газовой среде поглощение СИ не превышает 2% для условий облучения на станции LIGA накопителя ВЭПП-3 (диапазон спектра излучения 0.5–4 Å) и 0.3% для станции рентгенолитографии того же накопителя (диапазон спектра излучения 2–11 Å). Поэтому будем считать, что в газовой среде, имеющей тепловой контакт с полимером, внутренние источники тепла отсутствуют:

$$d^2 \Delta T_j(z)/dz^2 = 0, \quad (2)$$

$\Delta T_n(z)$ ,  $\Delta T_j(z)$  – РИ-температурное поле в слое полимера и в  $j$ -х средах, имеющих с ним тепловой контакт. Поскольку слой полиметилметакрилата (ПММА) толщиной ~100 мкм практически полностью поглощает СИ в диапазоне спектра 2–11 Å,

мощностью излучения, поглощаемого в столике-держателе, можно пренебречь.

Для граничных условий: равенство температуры на контактирующих поверхностях и равенство потоков тепла через контактирующие поверхности, общее решение уравнения (1) имеет вид:

$$\Delta T_n(z) = \frac{-W_n(0)z_1^2 \exp(-z/z_1)}{k_n} + Bz + C, \quad (3)$$

где  $B$  и  $C$  – постоянные величины. Как следует из уравнения (3), при прочих равных условиях величина РИ-температуры на поверхности толстого полимерного слоя выше для диапазона 0.5–4 Å, чем для диапазона 2–11 Å, так как более жесткое рентгеновское излучение обладает большей проникающей способностью и поэтому создает протяженный тепловой источник в объеме полимера.

Рассмотренное выше решение соответствует случаю, когда геометрические размеры облучаемой области полимерного слоя во много раз больше его толщины. Однако для микроструктур с высоким аспектным отношением глубина (или высота) структур сравнима или больше их размеров на плоскости. Поэтому при облучении полимера через рентгеновскую маску в области каждой микроструктуры будет сформировано соответствующее температурное поле. В этом случае теплопередача поглощенной энергии из облучаемых областей происходит кондукцией в столик и конвекцией с поверхности, и дополнительно кондукцией через боковые стенки в перемычки, разделяющие облученные области. Для структур с цилиндрической симметрией закон распределения температурного поля имеет вид [8, 9]:

$$\frac{\partial^2 \Delta T(r, z)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta T(r, z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Delta T(r, z)}{\partial z^2} + \frac{W_n(0)}{k_n} \exp(-z/z_1) = 0, \quad (4)$$

где  $r$  – расстояние от оси цилиндрической облученной области. По перемычкам тепловой поток также направлен в столик. При периодическом расположении структур для упрощения примем, что суммарная площадь облученной области радиусом  $r_1$  и перемычек вокруг нее равна  $\pi r_2^2$ . Если площадь облученной области сравнима или больше площади перемычек, тогда большая часть теплового потока также будет распространяться в глубь облученной области, к столику. Поэтому, при определении зависимости РИ-теплового поля от координат  $t$  и  $z$  использовано уравнение (3), полученное для функции  $\Delta T(z)$ . Представим решение уравнения (4) в виде  $\Delta T(z, r) = \Delta T(z)[1 + R(z, r)]$ , где  $R(z, r) \ll 1$ . Учи-

ывая условия на границе с соседними облучаемыми областями, получим:

$$\Delta T(r, z) =$$

$$= \left\{ \frac{\left[ \frac{K_1(br_2)}{I_1(br_2)} - \frac{K_1(br_1)}{I_1(br_1)} \right] I_0(br)}{K_0(br_1)I_1(br_1) + K_1(br_1)I_0(br_1)} + 1 \right\} \times \quad (5)$$

$$\times \frac{W_n(0)}{k_n} \exp(-z/z_1),$$

где

$$b^2 = \frac{W_n(0)}{\Delta T(z)k_n} \exp(-z/z_1),$$

$I_0(br)$ ,  $I_1(br)$ ,  $K_0(br)$ ,  $K_1(br)$  – модифицированные функции Бесселя и Ганкеля [10] (функция Макдональда) нулевого и первого порядка соответственно. Распределение РИ-теплового поля в перемычках цилиндрической формы имеет вид:

$$\Delta T(r, z) =$$

$$= \frac{\left[ \frac{K_1(br_2)}{I_1(br_2)} I_0(br) + K_0(br) \right]}{K_0(br_1)I_1(br_1) + K_1(br_1)I_0(br_1)} \frac{W_n(0)}{k_n} \exp(-z/z_1). \quad (6)$$

### СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В отдельных случаях значения РИ-температуры на поверхности и внутри толстого полимерного слоя были получены экспериментально с использованием пленочных терморезисторов из бериллия, нанесенных термическим распылением на поверхность полимерных образцов. Терморезистор представляет собой полосу металла шириной не более 0.8 мм, что значительно меньше угловой ширины пучка СИ (5 мм) и целиком находится в зоне облучения по горизонтали. Изменение мощности СИ по вертикали не превышает 3% на ширине полосы терморезистора. Измерения РИ-температуры на поверхности были проведены при средней величине тока электронов в накопителе для обеспечения работоспособности терморезисторов в течение всего периода измерений.

В условиях формирования микроструктур в листовом органическом стекле полученная экспериментально РИ-температура на поверхности полимера в медианной плоскости орбиты составила  $10 \pm 0.25$  К, при условии, что между столиком и полимерным образцом зазор шириной 10 мкм заполнен воздухом. Условия облучения: энергия электронов в накопителе  $E = 1.2$  ГэВ (диапазон спектра 2–10 Å), ток электронов  $I = 42$  мА,  $W_n(0) = 3.7 \cdot 10^7$  Вт/м<sup>3</sup>. Расчетная зависимость  $\Delta T(z)$  для указанного случая представлена на рис. 1а,  $\Delta T(z=0) = 10.9$  К. Пере-

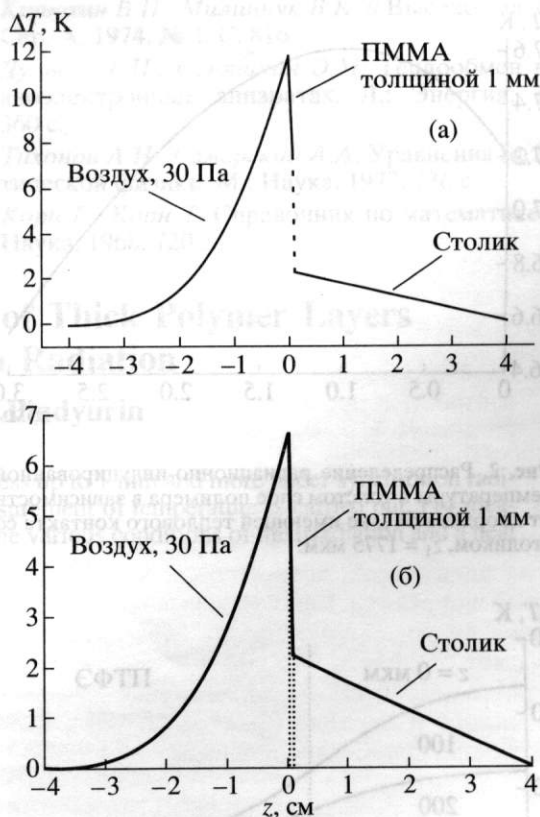


Рис. 1. Распределение радиационно-индуцированной температуры в зависимости от координаты  $z$  в толстом слое полимера, имеющем тепловой контакт со столиком: а – через воздушный зазор шириной 10 мкм,  $z_1 = 22$  мкм; б – через зазор шириной 100 мкм, заполненный воском.

пад температуры на зазоре между образцом и столиком отмечен пунктиром и достигает 5 К. В случае приклейки органического стекла слоем воска толщиной 100 мкм перепад РИ-температуры на зазоре практически отсутствует и  $\Delta T$  на поверхности достигает 6.4 К (рис. 1б). Измеренное значение на поверхности органического стекла со стороны приклейки  $\Delta T(1000) = 2.3 \pm 0.3$  К, что близко к расчетному значению 2.2 К. Можно ожидать, что с повышением величины тока в накопителе до 160 мА РИ-температура на облучаемой поверхности листового органического стекла достигнет 40–50 К, а для более тонких слоев, полученных непосредственной полимеризацией на подложке, 10–15 К. Аналогичная зависимость  $\Delta T(z)$  наблюдается также при облучении толстых слоев полимеров на станции LIGA при том же способе крепления.

Другой вид зависимости РИ-температуры в глубь полимера характерен для случая, когда отсутствует тепловой контакт полимера со столиком. При этом теплоотдача в окружающую воздушную среду осуществляется кондукцией, при-



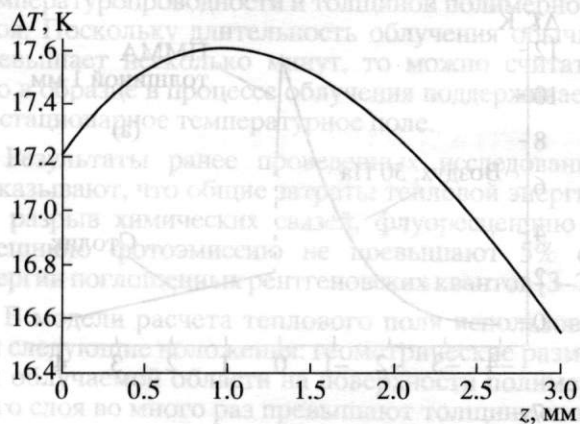


Рис. 2. Распределение радиационно-индуцированной температуры в толстом слое полимера в зависимости от координаты  $z$ , не имеющей теплового контакта со столиком,  $z_1 = 1775$  мкм.



Рис. 3. Расчетное радиальное распределение радиационно-индуцированного теплового поля в области микро-роструктур цилиндрической формы в толстом полимерном слое в зависимости от глубины  $z$ . Условия облучения:  $E = 2$  ГэВ,  $I = 150$  мА,  $W(0) = 2.3 \cdot 10^8$  Вт/м<sup>3</sup>.

чем движение воздуха подчиняется закону  $1/4$ . Измеренное значение на поверхности, противоположной облучаемой,  $\Delta T = 16 \pm 0.85$  К. Условия облучения:  $E = 2$  ГэВ, (диапазон спектра  $0.5-4$  Å),  $I = 38.5$  мА, при облучении мощность СИ была уменьшена фильтром из медной фольги толщиной  $47$  мкм, что дает  $W_n(0) = 2.4 \cdot 10^5$  Вт/м<sup>3</sup>. На рис. 2 представлено распределение РИ-температуры в глубь слоя органического стекла. Значение на необлучаемой поверхности  $\Delta T = 16.5$  К, что близко к экспериментальному. Максимальное значение РИ-температуры наблюдается в глубине слоя и с увеличением тока электронов до  $160$  мА может достигать  $80$  К. Следует отметить, что перепад температур между поверхностями мал по сравнению со значением на облучаемой поверхности.

Измерения величины  $\Delta T(z)$ , когда тепловое поле формируется рентгеновской маской, проводили для политетрафторэтилена (ПТФЭ). В связи с абляцией полимера с поверхности под действием СИ терморезистор располагали между слоями толщиной по  $600$  мкм. РИ-температура в отсутствие рентгеновской маски составила  $23 \pm 3$  К, а с рентгеновской маской с прозрачностью  $27\%$  —  $\Delta T(600) = 7 \pm 1$  К при условиях облучения:  $E = 2$  ГэВ,  $I = 40$  мА,  $W(0) = 6.1 \cdot 10^7$  Вт/м<sup>3</sup>. Расчетные значения для  $r_2 = 366$  мкм и  $r_1 = 150$  мкм близки к экспериментальным:  $24.7$  К и  $8.6$  К соответственно. В случае использования рентгеновской маски в расчете сделано усреднение температуры по поверхности терморезистора.

В каждой облученной области и в области перемены расчетное радиальное распределение РИ-температурного поля  $\Delta T(z, r)$  на поверхности слоя ПТФЭ толщиной  $600$  мкм будет иметь вид, представленный на рис. 3. В облученной области РИ-температура принимает максимальное значение на поверхности и может достигать нескольких десятков кельвинов. На глубине  $\sim 300$  мкм температура в облучаемой области и в области перемены практически сравниваются. Поэтому на глубине  $600$  мкм наблюдается хорошее согласие расчетного и экспериментального значений температуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Примененный метод моделирования РИ-температурного поля в толстых слоях облученных полимеров посредством решения системы дифференциальных уравнений теплопроводности позволяет получить хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений температуры как на поверхности, так и в глубине облучаемых полимеров. Время установления стационарного теплового потока и РИ-температура в первые моменты времени облучения могут быть определены теплофизическими параметрами немодифицированного полимерного слоя. В зависимости от толщины полимерного слоя, используемого в глубокой рентгенолитографии, и условий теплопередачи значения температуры на его поверхности в процессе облучения СИ могут достигать несколько десятков градусов по шкале Цельсия.

Авторы выражают свою искреннюю благодарность В.А. Василенко за изготовление терморезисторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manochara H.M., Calderon G., Klopff J.M. et al. // Proc. of SPIE. 1996. V. 2880. P. 183.
2. Vladimirovsky Y., Rau N., Manochara N. et al. // Proc. of SPIE. 1995. V. 2640. P. 184.
3. Чарльзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: ИЛ, 1962. 522 с.

4. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
5. Ichikawa T. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1995. V. 105. № 1-4. P. 150.
6. Betz H., Heinrich K., Heuberger A. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. B4. № 1. P. 248.
7. Кирюхин В.П., Милинчук В.К. // Высокомолекул. соед. Сер. А. 1974. № 4. С. 816.
8. Дульнев Г.Н., Семяшкин Э.М. Теплообмен в радиоэлектронных аппаратах. Л.: Энергия, 1968. 360 с.
9. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977. 736 с.
10. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1968. 720 с.

## Radiation Induced Temperature of Thick Polymer Layers under Synchrotron Radiation

V. P. Nazmov, V. F. Pindyurin

The research of a thermal field in polymeric layers by thickness up to 1 mm and more under synchrotron radiation by methods of mathematical modeling and direct measurement of temperature is carried out. For measurement of temperature Be film thermoresistors are used. The various conditions of the irradiation and a heat transfer from irradiated polymer are considered.

The additivity of the dynamic characteristics of water method. Also the elastic scattering fraction  $f_e$  in buffer SSC.

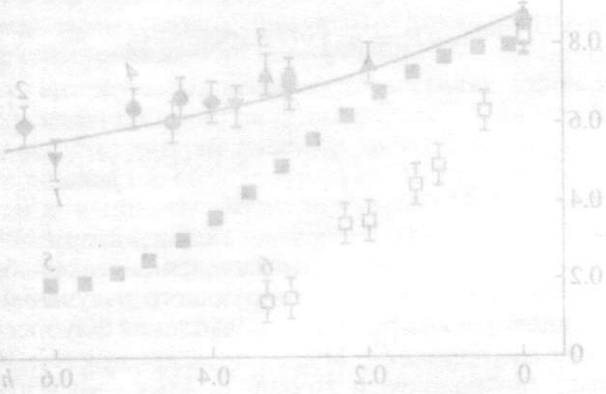


Рис. 1. Экспериментальная зависимость фактора Де-Валлея от степени гидратации для аниона -1, гликозамина - 2, тимицина - 3, АМФ - 4, ДНК в воде [5] - 5, ДНК в буфере - 6. Сила взаимодействия рассчитана по формуле (1).

Функциональные свойства структур и полимерных систем определяются взаимодействием с водой и ионами. В работе рассмотрены взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах.

В работе рассмотрены взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах.

Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах.

Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах.

Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах.

Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах. Исследованы взаимодействия с водой и ионами в полимерных системах.