

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Технолошко-металуршки факултет

Милош Т. Ненадовић

**Морфолошка и структурна својства
наночестица сребра и злата добијених
јонском имплантацијом у полиетилен
велике густине**

докторска дисертација

Београд, 2015.

Ментори:

др Ђорђе Јанаковић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета,
Универзитета у Београду

др Златко Ракчевић, научни саветник, Институт за нуклеарне науке „Винча“,
Лабораторија за атомску физику

Чланови комисије:

др Рада Петровић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета,
Универзитета у Београду

др Светлана Штрбац, научни саветник, Институт за хемију, технологију и
металургију

Датум одбране

ЗАХВАЛНИЦА

Ова докторска дисертација је урађена у Институту за нуклеарне науке „Винча”, у Лабораторији за атомску физику под руководством др Златка Ракочевића, научног саветника у Институту за нуклеарне науке у Винчи. Др Златку Ракочевићу се нарочито захваљујем јер ми је омогућио да се бавим веома актуелном научном проблематиком као и на веома корисним научним, стручним и пријатељским саветима током израде ове дисертације.

Велику захвалност дугујем и другом ментору др Ђорђу Јанаћковићу, редовном професору Технолошко-металуршког факултета, као и члановима комисије др Ради Петровић, редовном професору Технолошко-металуршког факултета и др Светлани Штрбац, научном саветнику из Института за хемију, технологију и металургију, на сарадњи и несебичној стручној и научној помоћи коју су ми пружили, да бисмо квалитет ове докторске дисертације подigli на виши ниво.

Захвалност дугујем и др Горану Дражићу из националног Института за хемију у Љубљани на веома квалитетним сликама електронске микроскопије. Захваљујем се др Миодрагу Митрићу, научном саветнику у Институту у Винчи на прецизно урађеним дифрактограмима код детекције наночестица сребра и злата. Такође се захваљујем и редовном професору Технолошко –металуршког факултета др Мирјани Ристић на извршеним ICP – MS мерењима. Велику захвалност дугујем и колегама из Института за молекуларну генетику и генетичко инжењерство др Бранки Васиљевић, научном саветнику и др Јасмини Никодиновић Рунић, вишем научном сараднику лабораторије за молекуларну генетику и екологију микроорганизама на несебичној помоћи код одређевања инхибиторних својстава модификованих полимера.

Такође бих се захвалио и мојим колегама из Лабораторије за атомску физику: др Мирјани Новаковић, научном сараднику; др Маји Поповић, научном сараднику; Александру Максићу, истраживачу сараднику; Јелени Поточник, истраживачу сараднику; Данилу Кисићу, истраживачу приправнику и Игору Петерки, техничару одржавања, на значајној помоћи и доброј радној атмосфери без којих ова дисертација не би била овако квалитетна.

Огромну захвалност дугујем мојим родитељима др Томиславу Ненадовићу, научном саветнику у пензији, који на жалост није више са нама и др Милице Ненадовић, научном саветнику у пензији, на несебично пруженој љубави и на томе што су ми омогућили да остварим овај успех.

На крају посебно бих се захвалио мојој супрузи др Снежани Ненадовић, научном сараднику, на свакој врсти подршке и разумевању које ми је пружила током израде ове докторске дисертације, јер је и сама недавно прошла кроз исто. Највише бих се захвалио мојој ћерки Љубици јер је имала стрпљења када је тата морао да „учи“ и мом малом сину Јакову који још не зна чиме се мама и тата баве али ускоро ће сазнати.

Морфолошка и структурна својства наночестица сребра и злата добијених јонском имплантацијом у полиетилен велике густине

РЕЗИМЕ

У овој докторској дисертацији су испитана морфолошка и структурна својства наночестица сребра и злата које су добијене јонском имплантацијом у полиетилен велике густине (HDPE). Поред основних својстава испитане су и потенцијалне примене ових материјала као и њихово понашање у реалним условима. Јони сребра и злата имплантирани су дозама од $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 и енергијама од 50, 100, 150 и 200 keV. Избор ових доза и енергија су последица детаљних истраживања о могућностима постизања оптималних наноструктурних својстава система метал – полимер.

Прелиминарни прорачуни пројектованих домета, расподеле јона, енергетских губитака и потенцијалних радијационих оштећења извршени су програмским пакетом SRIM (Stopping Range of Ions in Matters). Имплантиране јонске врсте у полимерној основи су потврђене методама Рендгенске дифракције (XRD), Масене спектрометрије (ICP – MS), Рендгенске фотоелектронске спектроскопије (XPS) и трансмисионе и сканирајуће електронске микроскопије (TEM, SEM). Оптичка својства и степен активације полимера наночестицама сребра и злата испитивани су спектроскопском елипсометријом (SE). Узорци HDPE са инкорпорираним наноструктурним честицама даље су карактерисане следећим методама: Микроскопијом у пољу атомских сила (AFM), применом тачкастог (tapping mode) и фазног начина снимања (phase mode) извршене су топографска и фазна анализа промена насталих на површини HDPE; Промене у структури попречног пресека као и анализе зона радијационог оштећења праћене су микроскопијом са променљиво - контролисаном силом (AFM – FMM) заснованој на контролисаним осцилацијама на областима различите вискозности у материјалу. Анализом функције спектра снаге (PSD) испитане су површинске

појаве настале јонском имплантацијом и представљени су основни механизми реакција на површини анализом нагиба PSD функције. Додатне информације о површинским својствима и адхезивности површина добијених јонском имплантацијом добијене су мерењем контактнег угла и израчунавањем површинске енергије. Разлике у дозама имплантације као и енергијама условиле су настанак површина различитих поларности и афинитета.

Промене у хемијском саставу површине потврђене су методом инфрацрвене спектроскопије FTIR-ATR (FTIR - attenuated total reflectance), где је уочен настанак нових хемијских веза услед јонске имплантације.

Симулација услова реалне експлоатације извршена је у озон генератору у току од 2 сата. Узорци имплантирани јонима злата различитих енергија показали су различиту отпорност на дејство озона. Најстабилнији међу њима је узорак имплантиран јонима злата енергије 150 keV. Наноструктурни системи метал полимер испитани су на инхибицију на два најчешћа клиничка микроорганизма *S. aureus* и *E. coli*. Због своје потенцијалне примене у биомедицини веома је важно испитати понашање ових система у микробиолошки непожељним срединама. Истраживања су показала да су јони сребра и злата добри инхибитори у случају *S. aureus* док је за инхибицију *E. coli* полимерни материјал потребно додатно оплеменили неким антибиотицима или биоцидима.

Кључне речи: Јонска имплантација, полиетилен велике густине (HDPE), сребро, злато, микроскопија у пољу атомских сила (AFM), микроскопија са променљиво – контролисаном силом (AFM – FMM)

Научна област: Хемија и хемијска технологија

Ужа научна област: Инжењерство материјала

УДК број:

Morphological and structural properties of silver and gold nanoparticles obtained by ion implantation in high density polyethylene

ABSTRACT

In this doctoral dissertation the morphological and structural properties of silver and gold nanoparticles, obtained by ion implantation in high density polyethylene (HDPE) have been studied. In addition to the basic properties, potential applications of these materials and their behavior were also investigated in real conditions. Silver and gold ions have been implanted with doses of $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ and $1 \cdot 10^{16}$ ions/cm² and energies of 50, 100, 150 and 200 keV. The selection of the doses and energies were the result of detailed research on the possibilities of achieving optimal properties of nanostructured systems metal - polymer.

Preliminary calculations of the projected range, distribution of ions, energy loss and potential radiation damage were performed using software package SRIM (Stopping Range of Ions in Matters). The presence of implanted ion species in the polymer matrix was confirmed by X-ray diffraction (XRD), Mass spectrometry ICP – MS, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission and scanning electron microscopy (TEM, SEM). Optical properties and the degree of the polymer activation with nanoparticles of silver and gold were performed using spectroscopic ellipsometry (SE). Confirmed nanostructured particles incorporated in the polymer matrix are further characterized by the following methods: Atomic Force Microscopy (AFM), using the tapping mode and phase mode for topographic and phase analysis of the changes on the HDPE surface; Changes in the cross section as well as the analysis of radiation damage zone were performed using Force Modulation Microscopy (AFM – FMM), based on the controlled oscillations in areas with different viscosities in the material. Power Spectral Density (PSD) was used for the investigation of the surface phenomena caused by ion implantation and presented the basic surface reactions mechanisms analysing the slope of PSD functions. Additional information on surface properties and surface adhesion obtained by ion implantation were obtained using the Contact Angle Measurement (CAM) and

calculating the free surface energy. Differences in the implantation doses and energies have caused the formation of different surface polarity and affinity.

Changes in the chemical composition of the surface were confirmed using infrared spectroscopy FTIR-ATR (FTIR - attenuated total reflectance), where new chemical bonds are obtained due to ion implantation.

Simulation of the conditions of the real operation was performed in the ozone generator during the 2 hours. Samples implanted with gold ions of different energies showed different resistance to ozone. The most stable among them was the gold implanted sample with the energy of 150 keV. Nanostructured metal – polymer systems were tested for inhibition of the two most common clinical microorganism *S. aureus* and *E. coli*. Because of their potential applications in biomedicine it is very important to examine the behavior of these systems in microbiological undesirable areas. The obtained results have shown that silver and gold ions are good inhibitors in the case of *S. aureus*, while for the inhibition of *E. coli*, polymeric material should be further enhanced using certain antibiotics or biocides.

Keywords: Ion implantation, high density polyethylene (HDPE), silver, gold, atomic force microscopy (AFM), force modulation microscopy (AFM - FMM)

Scientific field: Chemistry and chemical technology

Field of Academic Expertise: materials Engineering

UDK number:

САДРЖАЈ:

ЗАХВАЛНИЦА.....	1
РЕЗИМЕ	4
ABSTRACT	6
САДРЖАЈ:.....	8
УВОД.....	15
1 Увод	15
1.1 Преглед истраживања и резултата из литературе	18
ТЕОРИЈСКИ ДЕО	22
2 Полиетилен велике густине (HDPE)	22
2.1 Фазна и физичка стања полимера	24
2.2 Разградња полимера	26
2.3 Јонска разградња	31
3 Јонска имплантација.....	33
3.1 Енергијски губици	34
3.2 Домет јона.....	38
3.3 Јонска имплантација у полимерне материјале	40
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	45
4 Експерименталне технике	45
4.1 Опис инсталације 500 keV јонског имплантера.....	45

4.2	AFM Микроскоп (Atomic Force Microscope - Микроскоп у пољу атомских сила) 50	
4.2.1	Tapping Mode – Тачкаста метода.....	54
4.2.2	Phase mode – Фазни начин снимања	54
4.2.3	Force-Modulation Microscopy (FMM) – Микроскопија са променљиво - контролисаном силом.....	55
4.3	Спектроскопски елипсометар (SE – Spectroscopic Ellipsometry)	59
4.4	Мерење контактног угла	62
5	Ток експеримента.....	63
5.1	Симулација имплантационог профила и електронских и нуклеарних губитака	64
5.2	Јонска имплантација Ag^+ и Au^+ јона	66
5.3	Морфолошка и структурна анализа наночестица сребра и злата у полиетилену велике густине	67
5.3.1	Анализа узорака масеном спектрометријом (ICP – MS).....	67
5.3.2	Рендгено – структурна анализа (XRD)	67
5.3.3	Електронска микроскопија.....	70
5.3.4	Рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS - X Ray Photoelectron Spectroscopy).....	73
5.4	Преглед осталих коришћених техника.....	75
	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈЕ	79
6	Анализа оптичких параметара имплантираног полиетилена велике густине 79	
6.1	Оптичка карактеризација узорака	79

6.2	Елипсометријска карактеризација	81
6.2.1	Карактеризација узорака имплантираних јонима сребра енергије 60 keV	81
6.2.2	Карактеризација узорака имплантираних јонима злата енергије 200 keV	84
6.2.3	Карактеризација узорака имплантираних јонима злата различитих енергија дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	87
6.2.4	Карактеризација узорака имплантираних прво јонима сребра па јонима злата	90
6.2.5	Карактеризација узорака имплантираних прво јонима злата а затим јонима сребра.....	93
7	Карактеризација површинских структурних и морфолошких промена и анализа попречног пресека помоћу микроскопа атомских сила – AFM	96
7.1	Карактеризација неимплантираног полиетилена велике густине (HDPE)	96
7.2	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	98
7.3	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	101
7.4	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm ²	104
7.5	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV, дозе $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	108
7.6	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	110

7.7	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV, дозе $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm ²	113
7.8	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 50 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	116
7.9	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 100 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	118
7.10	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 150 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	122
7.11	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $1 \cdot 10^{15}$ и јонима злата енергије 200 keV, дозе $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	125
7.12	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ и јонима злата енергије 200 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	128
7.13	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $1 \cdot 10^{16}$ и јонима злата енергије 200 keV, дозе $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm ²	131
7.14	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV дозе $1 \cdot 10^{15}$ и јонима сребра енергије 60 keV дозе $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	135
7.15	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV дозе $5 \cdot 10^{15}$ и јонима сребра енергије 60 keV дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm ²	138
7.16	Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV дозе $1 \cdot 10^{16}$ и јонима сребра енергије 60 keV дозе $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm ²	140

8	Анализа површина	145
8.1	Анализа површинске храпавости (RMS).....	145
8.1.1	Површинска храпавост полиетилена велике густине појединачно имплантираног јонима сребра и злата	145
8.1.2	Површинска храпавост полиетилена велике густине имплантираног јонима сребра и злата	147
8.1.3	Површинска храпавост полиетилена велике густине имплантираног јонима злата различитих енергија	149
8.2	Карактеризација површине имплантираних узорака анализом функције спектра снаге (PSD - Power Spectral Density).....	150
8.2.1	PSD анализа узорака појединачно имплантираних јонима сребра и јонима злата	151
8.2.2	PSD анализа узорака имплантираних јонима злата различитих енергија.....	156
8.2.3	PSD анализа узорака имплантираних и јонима сребра и јонима злата	158
8.3	Анализе површина са AFM фазне слике	162
8.3.1	Фазне слике површине HDPE појединачно имплантираног јонима сребра енергије 60 keV и јонима злата енергије 200 keV	162
8.3.2	Фазна слика површине HDPE имплантираног јонима злата различитих енергија.....	166
8.3.3	Фазне слике површине HDPE имплантираног и јонима сребра и јонима злата	168
9	Мерење контактнoг угла и одређивање слободне површинске енергије ..	173
9.1	Контактни угао и површинска енергија HDPE појединачно имплантираног јонима сребра и јонима злата.....	174

9.2	Контактни угао и површинска енергија HDPE имплантираног јонима злата различитих енергија	177
9.3	Контактни угао и површинска енергија HDPE имплантираног и јонима сребра и јонима злата	179
10	Анализа површина инфрацрвеном спектроскопијом (FTIR-ATR)	183
11	Испитивање стабилности полиетилена велике густине симулацијом експлоатације у реалним условима озон третманом	185
11.1	Топографска анализа озонираних узорака HDPE	186
11.2	Анализа површинске хрпавости (RMS) и функције спектра снаге (PSD)	189
11.3	Анализа фазне слике површине	193
11.4	Одређивање контактног угла и површинске енергије	195
12	Испитивање антибактеријских својстава HDPE имплантираног јонима сребра и јонима злата	200
12.1	Испитивање инхибиторних својстава узорака HDPE имплантираних појединачно јонима сребра и јонима злата	200
12.2	Испитивање инхибиторних својстава узорака HDPE имплантираних и јонима сребра и јонима злата	201
13	ЗАКЉУЧАК	204
14	ЛИТЕРАТУРА	219
15	БИОГРАФИЈА	229
16	Изјава о ауторству	230
17	Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада	231

18	Изјава о коришћењу	232
----	--------------------------	-----

УВОД

1 Увод

Са појавом јонске имплантације као веома напредне технике за модификацију површина материјала, уочена је велика могућност њене примене. Када се говори о имплантацији у мекане (soft) материјале пре свега се мисли на имплантацију у полимерне материјале. Најчешће испитивани полимери су полиетилен велике густине (HDPE) и полиетилен-терефталат (PET). Они су последњих година привукли пажњу веома великог броја истраживача, због својих јединствених карактеристика. Предност полимерних материјала у односу на неке друге је у њиховој релативно малој густини и веома великој инертности. Ако се такав материјал додатно модификује јонима неког метала или гаса тај полимер може добити још боља својства [1, 2].

Најважнија примена имплантације у полимерне материјале се односи на биокомпатибилне материјале. Захваљујући пре свега својој малој густини и инертности, модификовани полимер се може користити као кардиоваскуларни имплант, вештачки срчани зализак па чак и као вештачки крвни суд [3]. Постоји могућност појаве инфекције на уграђеним медицинским помагалима па се из тог разлога површина полимера модификује јонима сребра да би се умањио ефекат бактеријске адхезије [4]. Модификацијом медицинских полимера повећава се могућност њихове клиничке примене, и смањује број одбачених имплантата као и број смртних случајева.

Имплантацијом јона сребра у полимерни материјал поред антибактеријских својстава мења се површинска тврдоћа и отпорност на хабање. Због тога се полимерни материјали користе и као замена за неки део коштаног ткива које трпи напрезање на смицање и има повећану отпорност на хабање. То су најчешће делови кука. Такође и у овом случају треба узети у

обзир и бактериолошки аспект овог импланта и потребу да се модификује тако да адхезија микроорганизама буде минимална.

У случајевима када је потребно модификовати и механичка и биолошка својства, полимер се може третирати јонима различитих метала да би се добио жељени материјал [3,5].

Са друге стране полимери модификовани јонском имплантацијом су привукли пажњу истраживача који се баве електронским уређајима. Њихова мала густина, могућност манипулације и веома различите електричне особине навеле су научнике да покушају да конструишу електронске уређаје који садрже полимере имплантиране јонима метала и неметала. Још једна предност полимера као матрикса за електронске уређаје је и њихова ниска цена на тржишту. Ипак, полимери имају и мане као што су неједнака тврдоћа, термичка нестабилност и недефинисане диелектричне особине. Модификацијом путем јонске имплантације сребра, злата, бакра, хрома и силицијума, ради се на побољшању електричних својстава полимера и повећању могућности њихове примене у будућности као веома брзих прекидача [4,6].

Такође полимери модификовани јонима тешких метала могу наћи потенцијалну примену и у сензорским системима. Радијациона оштећења у полимеру узрокована јонском имплантацијом, у одређеној мери појачавају сензорске особине материјала. Степен оштећења, структурне и хемијске промене, које за последицу имају стварање нанокмпозита метал-полимер, доводе до појаве измењене електронске структуре која утиче на промену оптичких особина материјала. Приликом промене концентрације неког гаса у датом материјалу, долази до оптичке резонанције у систему метал-полимер, која је последица присуства имплантираних јона метала. Изузетно брз одзив оваквих система пружа могућност будуће примене нанокмпозита метал-полимер у различитим врстама сензора [7-10].

Метални нанокластери који се формирају као последица јонске имплантације у материјалу представљају веома интересантну групу нових материјала у нелинеарној оптици. Брзина одзива на створеним металним кластерима је за око три реда величине већа у односу на почетни материјал и налази се у домену пикосекунди. Повећана магнитуда оптичке нелинеарности и веома кратко време одзива квалификују ову групу материјала за замену постојећих прекидача новим оптичким чије би време одзива било много брже а прецизност већа [6,8].

За добијање ове врсте нанокompозита могу се користити и неке друге методе као што су сол-гел поступци или метода јонске измене, међутим јонском имплантацијом се постиже најхомогенија расподела честица, тачно одређене стехиометрије са веома прецизном контролом дубинске расподеле, коју у осталим случајевима синтезе није могуће контролисати. Проблеми везани за малу растворљивост метала у полимерном матриксу се избегавају јонском имплантацијом као и могућност добијања неких нестехиометријских односа. Термичким третманом добијених нанокompозита може доћи до дифузионог уређења и до смањења ефекта радијационог оштећења у материјалу. То може позитивно утицати на оптичка својства и брзину одзива ових наноструктурних система [9,10].

У последње време све актуелнија је коимплантација најчешће два јона племенитих метала у полимерне и некрystalне материјале. Формирање нанокompозита од два јона односно њихово наноструктурно легирање, доводи до још бољих оптичких својстава и до појачања нелинеарности код трећег степена коефицијента оптичког одзива. Уочено је да се најбољи ефекат оптичке нелинеарности постиже на нанометарским кластерима димензија од 5 nm до 20 nm [10,11].

Циљ ове докторске дисертације био је усмерен ка добијању јединствених и специфичних својстава наноструктурних система метал – полимер и потпуном разумевању њихових морфолошких и структурних карактеристика. Одабир јона сребра и злата за имплантацију у полиетилен велике густине је

резултат иницијалних истраживања која су веома актуелна у свету. То показују и бројне публикације које су објављене у вези са наноструктурним системима метал – полимер. Наноструктурни системи на бази племенити метал - полимер су у фокусу истраживања због јединствених својстава која се могу мењати променама дозе и енергије имплантације. Основна идеја ове дисертације је била добијање наноструктурних честица сребра и злата или малих кластера веома близу површине. Такве структуре у полимерној основи би утицале на потпуно другачија својства и понашање површине добијеног материјала. Из тог разлога су коришћени јони сребра енергије 60 keV и јони злата енергије 200 keV. Јони сребра енергије 60 keV су изабрани у циљу истраживања радијационог оштећења полимера при релативно малим енергијама. Са друге стране јони злата енергије 200 keV су одабрани да би се установиле последице имплантације тешког јона велике енергије. Реакциони механизми имплантације две јонске врсте различитих енергија се битно разликују и веома је важно истражити сличности и разлике у њима. Такође, очекује се да различите енергије и дозе два битно различита јона, доведу до значајних разлика како у структурним и морфолошким својствима модификованог полиетилена велике густине, тако и у осталим аспектима карактеризације ових наноструктурних материјала.

1.1 Преглед истраживања и резултата из литературе

Када је средином 20. века јонска имплантација почела да се примењује на модификацију површина материјала, нису се знали прави домети ове технике на пољу ових истраживања. Међу првима који су пријавили значајне помаке у сфери имплантације јона азота и бора у силицијумске подлоге [12], успели су да допирају основни материјал у циљу развоја полупроводничких технологија [13]. Даљим развојем ове напредне технике јавили су се многи аутори који су са успехом публиковали модификована и унапређена својства разних група

материјала [14,15]. Интересовање за јонску модификацију полимерних материјала почело је релативно скоро, пре око 20 година. Примећене су значајне промене у структури и електричним својствима полимера модификованим јонима метала [16,17], као и механичких и триболошких карактеристика које је било важно изменити [3,10]. У прелиминарним истраживањима у вези са имплантираним полимерним материјалима типа: полиетилен велике густине (HDPE), поли-метил-метакрилат (PMMA), полистирен (PS), коришћени су првенствено јони водоника и азота [18-21]. Имплантацијом јона гаса у почетним фазама истраживања уочени су механизми радијационих оштећења полимерних материјала под дејством убрзаних јона [22-25]. Након тога бројни аутори су публиковали сличне резултате, да би се нешто касније јавила идеја за модификацијом не само оптичких и механичких својстава, већ и електричних и биолошких. Основна идеја је била да се полимерни материјал оплемени убацивањем још неке јонске врсте у своју запремину, где би на тај начин формиране наночестице давале другачији одзив и понашање у различитим срединама [11, 26]. Одређени напредак је постигнут, али и даље ограничавајући фактор код формирања наночестица јонском имплантацијом чини непрецизна контрола величине и расподеле тих наночестица. Оптимални опсег величина наночестица имплантиране јонске врсте би требало да буде у интервалу од 5 до 10 nm [15]. Са повећањем дозе имплантације у циљу повећања концентрације убачених јонских врста, долази до агрегације и повезивања кластера у континуалне слојеве који некад нису од користи [27-31].

Постоје и додатни проблеми везани за јонску имплантацију у полимерне материјале, а то су високе локалне температуре (thermal spike), као и неравномерна модификација у кристалним и аморфним подручјима полимера [3,6,10]. Поједини аутори тврде да само аморфна подручја трпе промене изазване јонском имплантацијом, док други сматрају да и кристална подручја трпе промене [32-34].

У последње време све су интересантнији системи метал-полимер, где је имплантирани метални јон племенит. Постоје бројне публикације које говоре у

прилог томе. Нарочито важно је да имплантација јона племенитих метала доводи до посебних оптичких и сензорских својстава модификованих полимера [35-38]. Овако измењени полимерни материјали могу да буду веома брзи сензори у различитим оптичким и другим срединама [39-41].

Полимерни материјали модификовани јонском имплантацијом су у великој мери нашли примену у добијању биокompatибилних материјала и у клиничкој примени у медицини [42, 43]. Имплантирани јони сребра или злата у полимерни материјал веома близу површине могу бити веома ефикасно средство за спречавање раста микроорганизама и њихову инхибицију [44-46]. Уграђени вештачки срчани залисци, стентови и вештачки крвни судови, могу бити одбачени од стране организма због постојања хроничних инфекција. Зато је веома важно добити медицинске импланте који могу да се одупру инфекцијама и да не доведу до запаљенског процеса на месту на коме су уграђени. Имплантирани јони сребра, ако се налазе довољно близу површине могу дифузионим процесима да утичу на инхибиторна својства модификованих полимера [47]. Поред ових својстава, полимери који би требало да служе у медицинске сврхе морају да буду прихватљиви за организам и да нису токсични. Зато је испитивање биокompatибилности јонски имплантираних полимера веома сложен и мултидисциплинаран процес [44, 48]. Да би један материјал ушао у потпуну клиничку примену потребно је понекад и више од десет година интензивних истраживања и то није гаранција да ће се он задржати [42,45].

Како се полимерни материјали веома много користе у свим сегментима живота и рада, тако се и модификовани полимери све више користе у индустрији, технологији и науци. Из тог разлога је веома важно проценити век трајања одређеног материјала јер ће то битно утицати на његов пласман на тржиште, као и на његову тржишну цену. Старење, термолиза, фотохемијска разградња, дејство озона и многи други процеси су неминовни када говоримо о полимерним материјалима. Много је аутора који су покушали да утврде разлоге и механизме деградације полимерних материјала [48, 49] и да покушају да продуже животни век нарочито модификованих полимерних материјала. Они

полимери који су претходно већ претрпели одређену деформацију, дејство снопа јона или јонизујућег зрачења, посебно су подложни деградацији [50-53]. Због тога је веома важно испитати све могуће недостатке ове врсте модификованих полимера, предвидети њихово понашање у реалној експлоатацији и продужити им радни век колико је то могуће [54].

ТЕОРИЈСКИ ДЕО

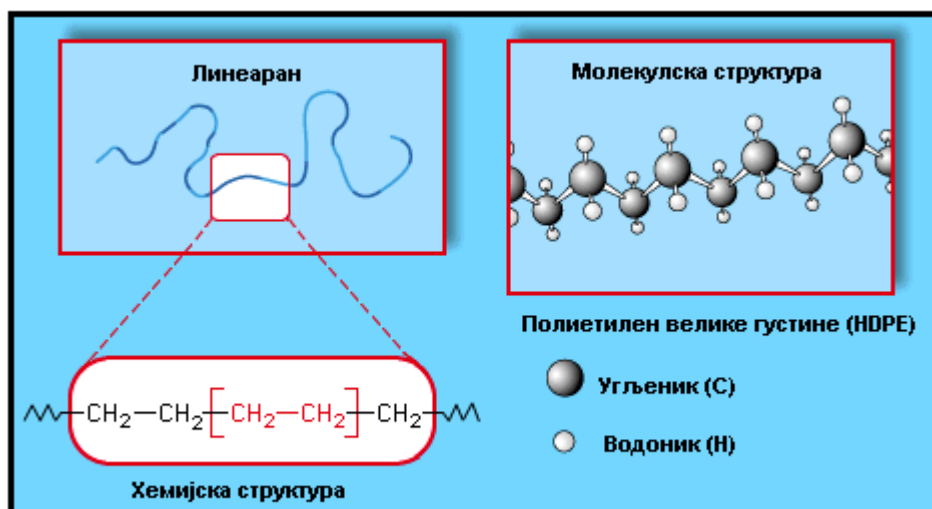
2 Полиетилен велике густине (HDPE)

Полиетилен велике густине (HDPE) спада у групу полиетилена (полимера етилена) који се добијају полимеризацијом етилена у присуству различитих катализатора и при различитим притисцима. Његова хемијска формула може се представити на следећи начин: $(-CH_2-CH_2-)_n$, при чему се представљени сегмент полимерног ланца назива мономер док n представља степен полимеризације. Његовим понављањем у структури ланца настаје полимер. Полиетилен велике густине представља линеаран макромолекул и његова молекулска маса се може кретати од неколико десетина хиљада (10^4 g/mol) па све до неколико милиона (10^7 g/mol). Хемијска и структурна формула су приказане на слици 1. Дужине полимерних ланаца статистички варирају и могу се представити Гаусовском расподелом. У полиетилену су заступљене ковалентне С-С и С-Н везе, чије енергије дисоцијације не прелазе 10 eV [10].

Овај специфичан материјал откривен је тридесетих година 20. века, али је са масовнијом производњом започето тек 60 тих година прошлог века. Изванредна изолациона својства допринела су његовој великој примени при изради проводника за радаре у Другом светском рату, где се показао као веома чувана војна тајна. Након тога запажена су и друга добра својства овог материјала као што су висока постојаност према хемикалијама у води, добра механичка својства (еластичност, растегљивост, тврдоћа) и једноставност прераде [1, 2, 6].

Одређени проблеми су се јавили при производњи полиетилена а били су везани за контролу физичко – хемијских параметара у току процеса производње. На тај начин је добијено неколико врста полиетилена. Полиетилен произведен при високом притиску имао је веома разгранате полимерне ланце и нешто мању густину па је због тога добио назив полиетилен мале густине (LDPE – Low Density Polyethylene). Полиетилен произведен при знатно нижим

притисцима од неколико МПа у присуству катализатора на основу оксида хрома, одликовао се јако малом разгранатошћу полимерних ланаца који су били скоро линеарни (слика 1). Овај структурни облик полиетилена добио је назив полиетилен велике густине (HDPE – High Density Polyethylene). Он се за разлику од полиетилена мале густине одликовао још бољим механичким, физичким и хемијским својствима. Тако је HDPE постао комерцијално најзаступљенији полимер у погледу светске производње полимера. Поред тога постоје још два типа полиетилена а то су полиетилен средње густине (MDPE – Medium Density Polyethylene) и високомолекулски полиетилен (UHMWPE – Ultra High Molecular Weight Polyethylene). Ипак MDPE и UHMWPE немају тако широку примену и индустријску производњу, тако да је фокус ове докторске дисертације био на полиетилену велике густине као комерцијално најзаступљенијем и најзначајнијем полиетилену [1].



Слика 1. Хемијска и структурна формула полиетилена велике густине

2.1 Фазна и физичка стања полимера

Фазна стања полимера показују врло специфична својства. Због величине макромолекула, количина топлоте потребна за одржавање састава у гасовитом стању тако је велика да пре долази до кидања хемијске везе него до прелаза у гасовито стање. Да би се остварило течно стање молекули морају бити покретљиви [2]. Уколико су они везани хемијским или јаким физичким везама то је могуће постићи тек кидањем тих веза. Према томе, могућа су два фазна стања полимера:

- Чврсто
- Течно.

Међутим, полимере није могуће у потпуности описати у тим стањима. Полимери у чврстом стању могу бити кристални и аморфни, а исто тако и у течном стању. Према томе, полимери могу бити у неколико физичких стања [1, 2, 7].

Физичка стања полимера последица су покретљивости кинетичких јединица, сегмената и читавих макромолекула, због утицаја температуре. У зависности од температуре могућа су три физичка стања полимера:

- Стакласто и кристално
- Вискоеластично или гумасто
- Вискофлуидно или течно.

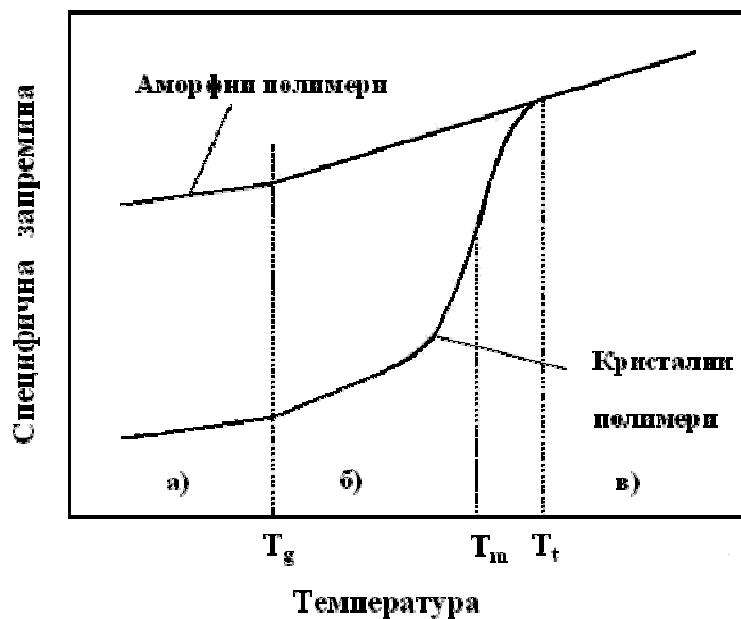
Стакласто, кристално и вискоеластично физичко стање одговара чврстом фазном стању, док вискофлуидно стање одговара течном фазном стању.

Прелази из једног у друго стање дешавају се при одређеним температурама које зависе од конфигурације, конформације и међумолекулских утицаја. У стаклом и кристалном стању не постоји покретљивост ни сегмената нити читавих макромолекула [1-3]. Присутно је само вибрационо кретање атома око равнотежног положаја, односно долази до промене само међуатомских валентних веза и углова. У вискоеластичном стању енергија топлотног кретања сегмената довољна је да се савлада потенцијална баријера интеракцијом са другим сегментом па полимерни ланац постаје флексибилан што је резултат промене макромолекулске конформације. У вискофлуидном стању, због повећаног топлотног утицаја, присутна су велика кретања сегмената читавих макромолекула [2,20,21].

Физичка стања полимера приказана су на слици 2. Загревањем полимера повећава се покретљивост првенствено сегмената, затим ланца, па линеарно чврсти полимери прелазе из стаклог, односно кристалног стања, преко вискоеластичног у вискофлуидно стање. Снижењем температуре полимер пролази кроз сва три стања у супротном смеру. Прелази из једног у друго физичко стање окарактерисани су температурама прелаза и могу бити:

1) Остакљавање или температура стаклог прелаза, T_g - прелаз из стаклог у вискоеластично стање. 2) Топљење, T_m - температура топљења кристалне фазе. 3) Течење, T_t - прелаз из вискоеластичног у вискофлуидно стање. Течење не представља фазни прелаз, јер није термодинамички, него кинетички параметар.

Будући да чврсти полимери могу бити у кристалном или стаклом физичком стању, могућа су два прелаза из чврстог у течност стање. То су топљење, прелаз кристала из уређености далеког у уређеност блиског поретка и остакљивање, прелаз у коме чврста супстанца добија особине течности без промене фазе (термодинамичких својстава), односно задржава уређеност блиског поретка. То значи да стакласта фаза није прави фазни прелаз, није фазни прелаз ни првог ни другог реда, па се може посматрати једино као квази прелаз другог реда.



Слика 2. Зависност специфичне запремине од температуре: а) стакласто стање, б) вискоеластично стање и в) вискофлуидно стање.

Физичка стања и прелазне температуре обично се приказују као у дијаграму зависности специфичне запремине од температуре (слика 2). Уочава се да полимери загревањем прелазе из стакластог, односно кристалног стања у вискоеластична при температури остакљивања T_g , а затим у вискофлуидно стање на температури T_t . Кристални полимери, осим T_g аморфних подручја, имају и температуру топљења T_m . Због своје уређености, специфична молекулска запремина кристалних полимера доста је мања у односу на аморфни [1-11].

2.2 Разградња полимера

Под разградњом полимера се подразумева сваки процес којим се мења његова структура, састав, поредак и тиме мењају употребна својства [2,4]. У том најширем смислу, разградња је последица промене у молекулској и надмолекулској структури изазваних хемијским или физичким утицајем [10, 12,

55]. У ужем смислу разградња је физичко- хемијски процес којим се мења конфигурација макромолекула. С обзиром на врсту утицаја разликује се више типова разградње:

- топлотна,
- оксидациона,
- озонска,
- фотохемијска (електромагнетно зрачење),
- јонизациона (радиоактивно зрачење),
- хемијска,
- механичка,
- старење (временски утицај),
- биолошка (биоразградња).

Полимери су током свог животног века у сталној интеракцији са околином и поступно се разграђују без обзира што се доста чини да се то спречи. Процеси разградње полимера одвијају се у условима производње, прераде, употребе и одлагања. Склоности ка разградњи и брзини разградње, специфични су за сваки полимер а такође зависи и од њихове примене. Последице разградње су очвршћавање, повећавање кртости, погоршање механичких, еластичних, триболошких и других својстава [1,6].

Дакле, процеси разградње су углавном непожељни. Да би се они успорили и тиме продужио век трајања полимера, у полимерни материјал се додају разни стабилизатори: топлотни, антиоксиданси, антиозонанти или ултравиолетни стабилизатори [2, 28, 29]. Избор стабилизатора зависи од типа полимера и

спољашњих утицаја током полимерног стварања. У новије време отпорност полимерних материјала се повећава различитим начинима оплемењивања њихових површина, реакцијама са убрзаним сноповима различитих врста јона (јонска имплантација) [6-8, 30].

Разградња може бити и намерна па се назива изазвана разградња. Новији видови изазване разградње су фотохемијска и биоразградња којима се изазива убрзана разградња полимерних материјала по завршетку њиховог употребног циклуса. Изазвана контролисана јонска разградња доводи до побољшања својства полимера, углавном триболошких и хемијских чиме се продужава животни век модификованог полимера, али и даје нова могућност примене таквих материјала [31-35].

Разградња се најчешће одиграва хемијским процесима, цепањем примарних или секундарних валентних веза, што даје резултате смањења молекулских маса као и умрежавањем и циклизацијом производа разградње [2, 36]. Овај тип разградње је иреверзибилан, а остварује се кроз три основна механизма:

- цепање основног ланца,
- цепање бочних група (ланаца) везаних на основу полимерног ланца и
- јонска катализована реакција бочних група (ланаца).

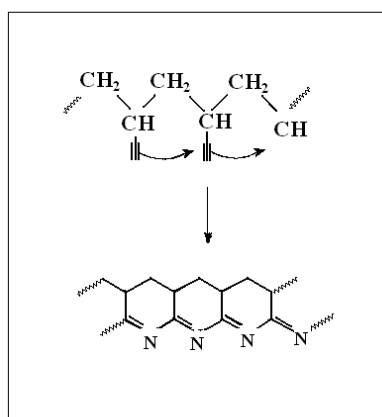
Настали продукти по хемијском саставу се углавном разликују од мономера. То могу бити кратколанчани молекули (олигомери) или продукти разградње мономера.

Деполимеризација је процес супротан полимеризацији и представља узастопно одвајање мономера почевши с краја ланца [2, 4]. Коначни продукт разградње је мономер или продукти разградње мономера. Реакције цепања обухватају:

- иницијацију, која се најчешће јавља настајањем радикала и то статистички уздуж ланаца или на крајевима ланаца
- депропагацију (узастопно одвајање фрагмената ланаца)
- терминацију [2, 40].

Треба истаћи да се све реакције цепања ланаца не одвијају механизмом слободних радикала. Цепање бочних група (ланаца) везаних на основни полимерни ланац назива се структурирање и представља претварање линеарних макромолекула у цикличне или умрежене структуре [2, 4, 38]. Механизам структурирања представљен је на слици 3. Овај процес може бити реверзибилан.

Јонска катализована реакција бочних група (ланаца) резултат је цикличног или умреженог макромолекулског ланца. Којим ће се хемијским процесом полимер разградити зависи првенствено од његове структуре као и од начина на који се изазива разградња [2, 4, 8].



Слика 3. Схематски приказ структурирања полимерних ланаца

Интензитет процеса разградње зависи од хемијских и физичких особина полимера. Уопштено, аморфна подручја се много брже разграђују од кристалних јер су им молекули мање уређени а структура им је више отворена, доступнија кисеонику, агресивнијим гасовима (озону) или дејству убрзаних јона [4, 10, 42]. При температурама вишим од температуре остакљивања полимерни молекули су покретљивији и подложнији неким типовима разградње. Неке функционалне групе у бочним ланцима подложне су хемијској разградњи, као што је одвајање ОН групе.

Функционалне групе на крајевима ланца, као што су $>C=O$ групе, осетљиве су на ултраљубичасту (UV) светлост. Брзина разградње слободно радикалским реакцијама повећава се са присуством Н-атома, лако уклоњивих из полимерног ланца [2, 11]. Због тога је брзина разградње тим већа што је мања енергија дисоцијације C-H везе у $-C-C-$ ланцу.

2.3 Јонска разградња

Хемијске промене у полимерним материјалима могу бити изазване и јонским зрачењем. Зрачење гама или X-зрацима (електромагнетним зрачењем високих енергија) и честично зрачење (честице, електрони, јони, неутрони) изазивају јонско избацивање електрона из неких молекула чврсте супстанце, па посредно или непосредно преводe те молекуле у високоенергетско или ексцитовано стање: $R \rightarrow R^*$. Ексцитовани молекули предају своју енергију суседним молекулима као топлоту или емитују фотоне [2, 3, 6]. Понекад се енергија претвара у ексцитациону и локализује на одређену хемијску везу што доводи до цепања везе. Суседни макромолекули активирани радикалима могу међусобно да реагују што ће довести до умрежавања ланаца. Умрежавањем се повећава молекулска маса полимера, као и повећан садржај нетопљивог гела, што даље знатно мења механичка својства и побољшава топлотну стабилност молекула.

Контролисано настајање макрорадикала и њихово умрежавање користи се као изазвана јонска разградња у производњи полимера побољшаних механичких и топлотних својстава [1-4]. Озрачени полимери показују већу отпорност на пузање, хабање као и издржљивост да повишеним температурама.

Алтернативно, цепање везе у основном полимерном ланцу може дати као резултат и смањење молекулске масе.

Осетљивост полимера на јонско зрачење може се приказати радијационохемијским приносом G , тј. бројем радиолитичких реакција насталих апсорпцијом 100 eV зрачења. Вредност G за умрежавање $G(u)$, издвајањем водоника $G(dh)$ или за цепање ланаца $G(c)$, приказана је за неке уобичајне полимере у табели 1. Ако је $G(u) \ll G(c)$, полимер се зрачењем разграђује.

Табела 1. Хемијски принос у радиолитичким реакцијама

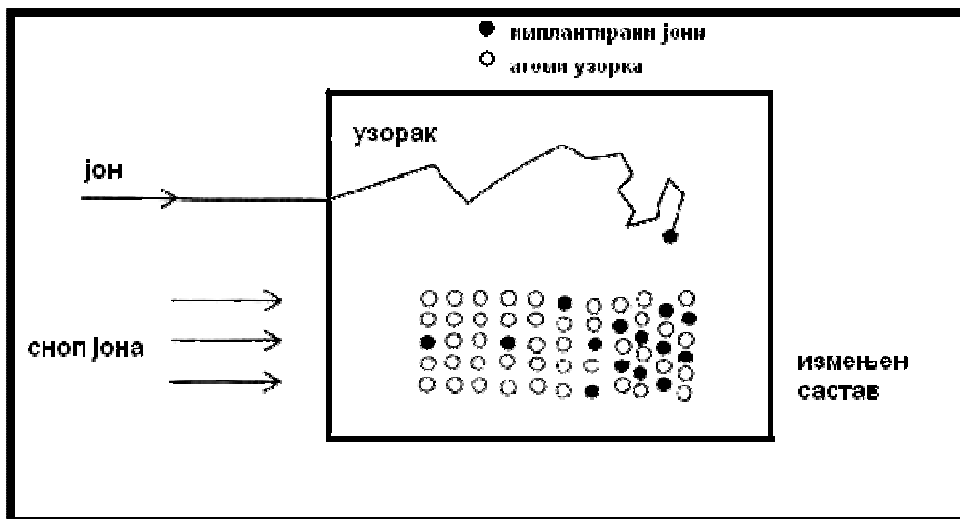
Полимер	$G(u)$	$G(c)$	$G(dh)$
PE	2	0	4
PP	0,26	0,29	2,6
PIB	0,04	0,01	0,02
PA 6,6	0	1,20	-

Комерцијално разградња полимера јонским зрачењем користи се за добијање умрежених материјала [2, 10]. Зрачење продире дубоко у материјал, а његов утицај не зависи од температуре, што омогућава да се полимерни ланци умрежавају након што је материјал већ обликован. Резултат умрежавања зрачењем је већа топлотна стабилност и мање пузање материјала [1, 24]. Претпоставља се да се умрежавање одвија само у аморфном подручју, међутим све је више аутора који тврде да и кристално подручје трпи промене изазване деловањем убрзаних јона и да и у њему долази до умрежавања [3, 4, 6, 10].

3 Јонска имплантација

Јонска имплантација се појавила средином 20. века и показала се веома моћном на пољу модификације површина материјала. Њена предност у односу на неке друге технике је и у томе што може да ствара и нестехиометријска једињења (нестехиометријске чврсте растворе) у материјалу, па на тај начин расте и број различитих производа добијених јонском имплантацијом. Чврсти раствори који настају не морају стриктно да прате стехиометријски однос, већ могу да имају жељени и потребни састав. На тај начин се постиже веома разноврстан спектар могућих нових једињења у површинском делу материјала мете. Са појавом неких нових структура и стехиометрија добијају се и нове карактеристике и особине имплантираних материјала [3-6,10].

Када се сноп убрзаних честица (пројектила) усмери на површину узорка (мете), долази до интеракције брзих пројектила са атомима мете. Проласком убрзаног јона кроз узорак он претрпи низ судара са атомима мете и околним електронима где у сваком судару губи енергију [8].



Слика 4. Процес модификације материјала јонском имплантацијом

Када изгуби скоро сву своју кинетичку енергију, јон се зауставља на одређеној дубини у узорку. За такав јон се каже да је уграђен (имплантиран) у мету. Страни јон у узорку мења и физичка и хемијска својства датог материјала [9,55-57]. Овакав процес модификације материјала уграђивањем страног јона, назива се јонска имплантација. Схематски приказ јонске имплантације приказан је на слици 4.

3.1 Енергијски губици

Енергија упадног јона при проласку кроз узорак опада услед преноса енергије при судару са атомима мете. При тим сударима долази до појаве дефеката (дислокације, интерстиције, ваканције) и промене у саставу и структури мете. Промене структуре мете уношењем дефеката изазваних јонском имплантацијом називају се радијациона оштећења. Механизми губитка енергије упадних јона морају се разумети да би се контролисала својства и састав имплантираних материјала [58]. Губици енергије одређују расподелу имплантираних јона по дубини мете, као и радијационо оштећење које настаје при продирању пројектила кроз мету. Теорија која се најчешће користи за објашњење овог феномена је теорија Lindhard, Scharff и Schiott (LSS теорија) [8,9].

Према LSS теорији, пројектил приликом продирања кроз мету губи енергију у следећа три основна процеса:

- а) директним сударима јона са језгрима мете – нуклеарни губици,
- б) ексцитацијом и јонизацијом електрона везаних за атоме мете – електронски губици и
- в) изменом наелектрисања између упадног јона и атома мете – енергетски губици.

Сва три процеса дају различите доприносе укупном губитку енергије јона дуж његове путање и ради једноставности третирају се независно. Сви процеси прате закон о одржању енергије, тако да диференцијална једначина укупног енергетског губитка има следећи облик :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ukupno}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{jezgra}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elektroni}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{izmene}} \quad (1)$$

Енергије јона које се најчешће користе за имплантацију су у области 5 – 500 keV. При овим условима доминантан је процес губитка енергије у директним сударима пројектила са језгрима мете, што је представљено првим чланом у једначини 1. Интеракција пројектила и језгара атома мете у првој апроксимацији може се посматрати као класичан еластични судар, тако да је енергија коју упадни јон преда језгру мете по LSS теорији једнака:

$$T = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (2)$$

где је M_1 - маса пројектила, M_2 - маса атома мете, E_1 - енергија пројектила и ϕ - угао расејавања пројектила.

Да би се добио израз за губитак енергије пројектила у интеракцији са језгрима атома мете, потребно је израчунати ефикасни пресек σ , за пренос енергије T са пројектила на језгро атома мете. За израчунавање ефикасног пресека, неопходно је познавање облика интеракционог потенцијала између језгра и пројектила. LSS теорија узима потенцијал облика:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi_{TF}\left(\frac{r}{a}\right) \quad (3)$$

где је ϵ_0 - електрична пропустљивост вакуума, Z_1 - атомски број пројектила, Z_2 - атомски број атома мете, r - растојање између пројектила и атома мете, и ϕ_{TF} - нумеричка Томас - Фермијева функција дата једначином:

$$\phi_{TF}\left(\frac{r}{a}\right) = 1 - \left(\frac{r}{a}\right) \left[\left(\frac{r}{a}\right)^2 + 3 \right]^{-1/2} \quad (4)$$

где је a - радијус пројектила.

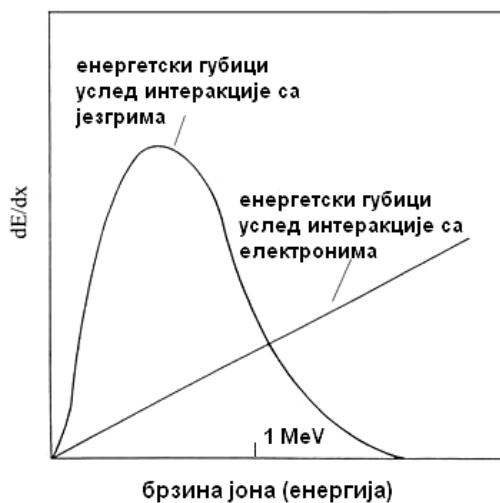
Коначно, израз за губитак енергије упадног јона у интеракцији са језгрима атома мете које даје LSS теорија изгледа:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{jezgra}} = \sigma \frac{M_1 + M_2}{4\pi e^2 Z_1 Z_2 M_1} \quad (5)$$

Поред нуклеарних губитака пројектил губи енергију и у интеракцији са електронима мете (други члан у једначини 1). У сударима са електронима мете долази до преноса мале количине енергије са пројектила на електроне мете. Међутим, велика густина електрона и велика фреквенција таквих судара, обезбеђује континуални губитак енергије упадног јона. LSS теорија уводи претпоставку да су ти губици пропорционални брзини јона:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elektroni}} = \xi \frac{8\pi e^2 N a_0 Z_1 Z_2 v}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{3/2} v_0} \quad (6)$$

где је v - брзина пројектила, v_0 - Борова брзина ($Z_1 e^2 / \hbar$), a_0 - Боров радијус, N - број атома мете по јединици запремине и ξ - нумерички фактор ($\sim 3^{1/6}$). Графички приказ енергетских губитака при сударима са језгрима и електронима дат је на слици 5.



Слика 5. Допринос нуклеарних и електронских губитака у зависности од брзине (енергије) пројектила

Са слике 5 се може запазити да су нуклеарни губици значајни у области када пројектил има малу брзину, односно губи енергију у сударима и почиње да успорава (први члан у једначини 1). Електронски губици долазе до изражаја при великим енергијама, пропорционални су брзини пројектила и то је приказано другим чланом у једначини 1. То је најчешћи случај код јонске имплантације када се користе јони енергија мањих од 1 MeV (слика 5). LSS теорија подразумева да је брзина пројектила пропорционална квадратном корену његове енергије [8,9,58].

Код јона већих енергија, пројектили на свом путу кроз мету избацују електроне из својих положаја тако да се електронски губици боље описују Bethe-Bloch-овим формализмом: губитак енергије опада са порастом енергије пројектила. У случају јона малих брзина, где доминирају нуклеарни губици, процеси енергетских губитака су описани електростатичком интеракцијом између пројектила и атома мете Thomas – Fermi потенцијалом.

Када се говори о енергетским губицима услед измене наелектрисања онда се узима у обзир да они представљају само неколико процената укупних губитака, тако да се трећи члан у једначини 1 најчешће занемарује.

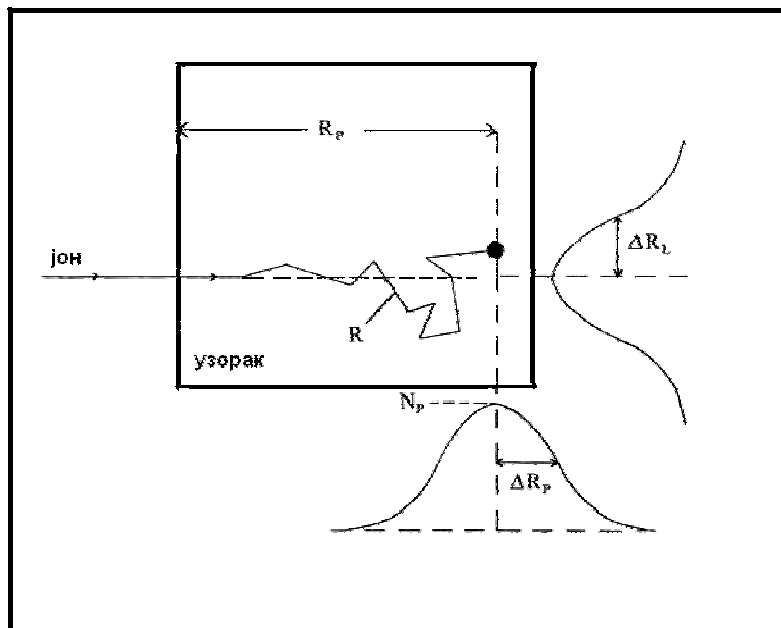
3.2 Дошет јона

Упадни јон проласком кроз мету претрпи низ судара са атомима и електронима мете током којих губи енергију dE/dx . Губитак енергије се креће у интервалу од неколико до 100 eV/nm. Брзина којом пројектил губи енергију када продире у мету зависи од масе упадног јона, атома мете, енергије и упадног угла пројектила на површину мете. Познавајући енергетске губитке може се дефинисати дужина пута коју упадни јон пређе до заустављања, односно дошет јона. Дошет јона у мети R је дефинисан једначином 7:

$$R = \int_0^{E_0} \frac{dE}{(dE/dx)_{\text{укупно}}} \quad (7)$$

где је E_0 - упадна енергија јона.

Код јона великих енергија где доминирају губици енергије услед интеракције са електронима мете, јон незнатно скреће са упадног правца тако да се може узети да је путања у почетку скоро праволинијска. Када јон изгуби знатан део своје почетне енергије почињу да доминирају губици услед интеракције са језгрима атома мете, који узрокују расејање јона под великим угловима. Упадни јон се више не креће праволинијски већ има више цик-цак путању (слика 6). Због тога ће, дубина продирања која се посматра дуж упадног правца кретања јона бити значајно мања од укупног пута R који пређе јон при проласку кроз мету. Тако је средња дубина до које пројектил продире, R_p , врло важан параметар и зове се пројектовани дошет. Он представља пројекцију домета на упадни правац снопа [8, 12, 58].



Слика 6. Схематски приказ укупног домета R , пројектованог домета R_p , и стандардних девијација пројектованог домета ΔR_p , ΔR_L .

Пошто се енергија губи у интеракцији пројектила са атомима мете и електронима у низу судара, губитак енергије и пројектовани домет имају статистичко ширење. Код аморфних и ситнозрних поликристалних материјала расподела пројектованог домета је приближно Гаусовска [10,13, 59]. Поред пројектованог домета, R_p , постоје и његове две стандардне девијације. ΔR_p представља паралелну а ΔR_L нормалну на правац кретања упадног јона (слика 6). Ова два параметра су веома корисна јер дефинишу укупни пут који пређе пројектил у току судара са метом. Њихове вредности веома зависе од врсте материјала мете и могу много варирати у случају имплантације у полимерне материјале [3,10].

3.3 Јонска имплантација у полимерне материјале

Ефекат јонске имплантације на структуру и састав полимерних материјала је веома сложен феномен [60,61]. Бројни физички и хемијски процеси се дешавају приликом итеракције убрзаних јона са дугачким ланцима полимерне мете [62-64]. Чак и у случају јонске имплантације при малим енергијама густина пренете енергије може достићи и неколико стотина eV по 1 nm пређеног пута једног јона [3,10,61]. Са друге стране, енергија цепања ковалентне везе у полимерима никад не прелази 10 eV. То указује да енергија пренета од стране убрзаног јона доводи до прекидања веома великог броја ковалентних веза дуж и око путање јона [65]. Радијационо веома оштећена област дуж и око путање јона се назива латентна трајекторија (latent track), док се сам процес деградације полимерног материјала назива радиолиза. Експериментално је потврђено да су латентне трајекторије стабилне у већини случајева и да не долази до њиховог нестанка током дугог периода након имплантације [10, 64, 66]. Латентна трајекторија се састоји од језгра и омотача. Пречник језгра је најчешће у интервалу од 1 до 10 nm у зависности од режима имплантације (енергија, доза), врсте јона и структуре полимера. Језгро се одликује мањом густином материјала због веома великог степена прекинутих веза и формирања фрагмената малих маса [10,67]. Неки од насталих фрагмената мале масе могу бити испарљиве компоненте (гасови), који веома брзо дифундују кроз полимерни материјал и напуштају га у процесу дегазације [58,68]. Омотач латентне трајекторије је мање радијационо оштећена област, најчешће умрежен полимер. Удаљавањем од омотача латентне трајекторије концентрација умреженог материјала опада и на неком коначном растојању има структуру основног полимера.

Густина радијационог оштећења се мења и дуж правца латентне трајекторије а она зависи од енергије имплантације и масе јона.

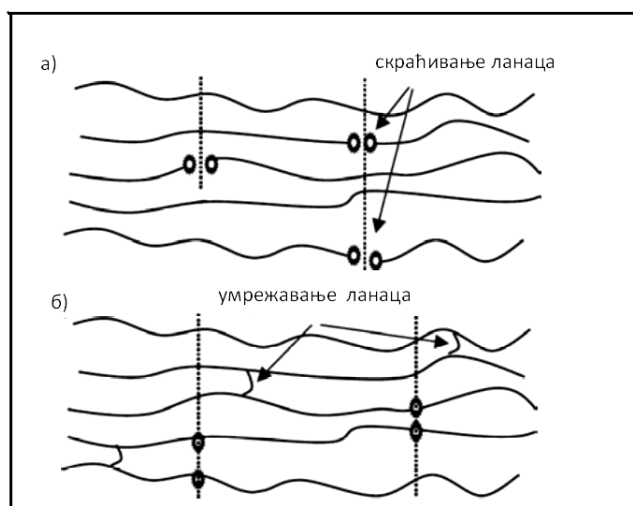
Енергија која се ослободи приликом судара убрзаног јона и атома полимерне основе не доводи само до радијационог оштећења већ и до

загревања [10, 58, 61]. Део пренете енергије судара узрокује вибрациону ексцитацију полимерних атома у периоду од 10^{-14} – 10^{-12} s након удара јона. Тада се енергија ексцитације претвара у топлотну енергију и резултује појавом локално веома велике температуре (thermal spike), која у језгру латентне трајекторије износи око 1300 K. На растојању од само 7 до 8 nm од главног правца трајекторије температура опада на око 370 K. Феномен појаве локално велике температуре у језгру трајекторије доводи до додатне деградације полимера под утицајем температуре која се назива термолиза [69,70]. Зато се код имплантације у полимерне материјале не говори само о феномену радијационе деградације (радиолизе) већ постоји симултано дејство радиолизе и термолизе [10,71].

На пренос енергије са јона на полимер током судара утичу два доминантна механизма. То су еластични нуклеарни судари и нееластичне електронске интеракције [72-75]. Оба процеса се дешавају симултано у току судара убрзаних јона са полимерном основом, како на површини тако и на коначној дубини. Енергетски губици који се у овим процесима јављају су нуклеарни (S_n) и електронски (S_e). Нуклеарни губици доминирају код интеракције тешких јона са полимером, а електронски губици код лаких јона [58,76]. У случају имплантације у полимерне материјале лаким јонима се сматрају сви јони релативне атомске масе мање од 20, а преко те масе јони се сматрају тешким. Сходно овом тумачењу треба имати у виду да су јони сребра и злата веома тешки јони и да њихова интеракција са полиетиленом велике густине може изазвати мноштво неочекиваних ефекта. Оно што се очекује од овакве врсте интеракције је да доминантни процеси буду нуклеарни губици, међутим због велике електронске густине полимера нису занемарљиви ни електронски губици [77-79].

Оба процеса енергетских губитака на крају доводе до промене у структури полимерне основе. Као последица имплантирања јона у полимер јављају се два међусобно супротстављена процеса [10,61]:

- скраћивање дугачких полимерних ланаца и фракционисање (scission)
- настајање слободних радикала који доводе до умрежавања и стварања коњугованих веза (cross-linking)

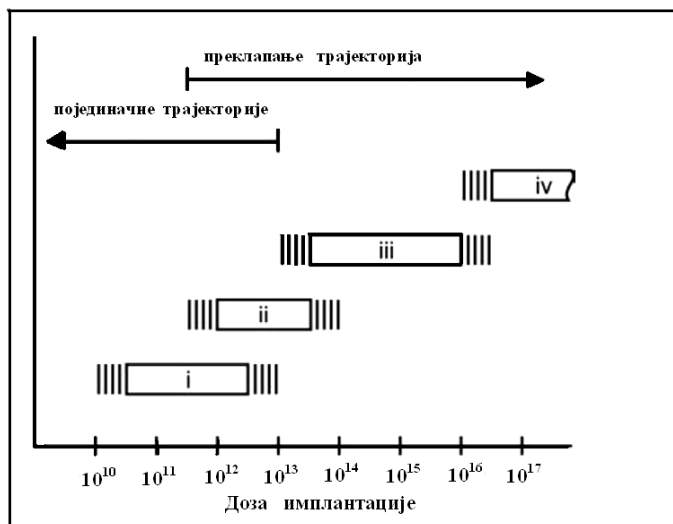


Слика 7. Схематски приказ два доминантна процеса код јонске имплантације у полимере: а) скраћивање полимерних ланаца, б) умрежавање полимерних ланаца

Који ће се од ова два процеса јавити у већој мери, зависи искључиво од врсте полимера [80-83]. У случају полиетилена велике густине очекиван је слободно - радикалски механизам који доводи до умрежавања полимера. На слици 7 дат је схематски приказ ова два процеса. У случају да умрежавање полимера имплантацијом јона метала достигне веома висок степен, могу се јавити и фракције тродимензионалних полимерних структура (MOF - Metal organic frameworks) са везама између макромолекула [10,84]. Ове структуре су откривене релативно скоро, а имплантација металних јона великих доза у

полимерну основу представља један од начина за добијање оваквих тродимензионалних наноструктурних материјала.

На укупан ефекат модификације полимера јонском имплантацијом утичу: врста полимера, врста јона, енергија имплантације и доза озрачивања [85-92]. Ипак, од свих параметара који утичу на формирање коначне структуре система метал - полимер најбитнија је доза озрачивања (имплантације). Доза имплантације представља интеграл јонске струје по укупном времену имплантације. Контролисањем дозе имплантације може се битно утицати на структуру модификованог полимера и у зависности од потребе та доза може варирати у интервалу од 10^{10} до 10^{18} јона/ cm^2 . Споредни али веома битан ефекат јонске имплантације у полимере представља формирање области обогаћених угљеником [58,93]. Те области у великој мери утичу на својства имплантираних полимера због своје структурне специфичности. Код примене малих доза имплантације радијациони дефекти су мали па су и области обогаћене угљеником такође мале [10,94].



Слика 8. Фазе модификације полимера у зависности од дозе имплантације

У случају великих доза имплантације долази до формирања континуалних угљеничних слојева од аморфне структуре па све до структуре дијаманта [95-97]. На слици 8 приказане су фазе модификације полимера у

зависности од дозе имплантације. Могу се уочити интервали доза у којима долази до различитог степена радијационог оштећења полимера кроз формирање латентних трајекторија од појединачних (мале дозе) па све до потпуно преклопљених (велике дозе) [98-103].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

4 Експерименталне технике

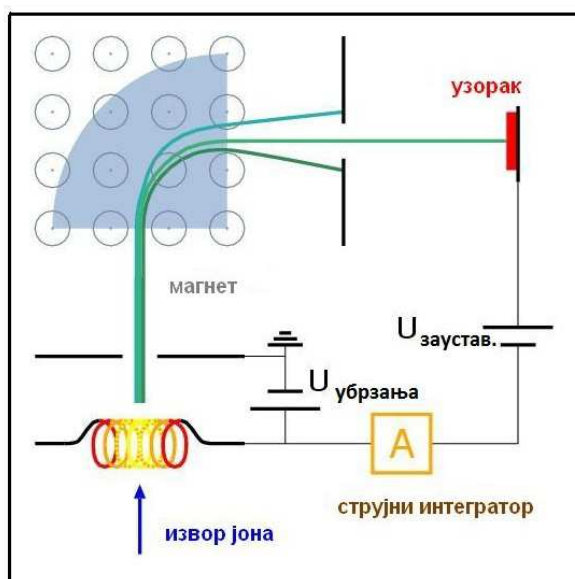
4.1 Опис инсталације 500 keV јонског имплантера

За експериментални рад на модификацији површина полиетилена велике густине методом јонске имплантације коришћен је 500 keV јонски имплантер који се налази у Лабораторији за атомску физику у Институту у Винчи.

Инсталација јонског имплантера се састоји од јонског извора, акцелераторске цеви, магнета и интеракционе коморе за узорке. У извору се добијају јони жељеног елемента електронском јонизацијом која се представља следећом формулом:



Електрони у јонском извору емитовани са филамента од торираног волфрама погађају молекуле испареног материјала за имплантацију и формирају јоне. Након формирања, добијени јони се коришћењем потенцијала екстрахују (извлаче) да би се затим у акцелераторској цеви електростатички убрзали до велике енергије. Помоћу магнета се снап јона тачно одређене масе и брзине скреће и усмерава на комору са узорцима. Количина материјала (укупан број јона) уграђених у мету представља интеграл јонске струје по укупном времену имплантације и тај износ представља дозу. Схематски приказ јонског имплантера приказан је на слици 9.



Слика 9. Схематски приказ јонског имплантера

Како свака инсталација неког великог уређаја има своје особености које се огледају у распореду и диспозицији њених саставних делова, тако и овај имплантер има своје јединствене карактеристике. Изглед имплантера, његови основни делови и распоред су приказани на сликама 10,11,12,13 и 14. Слика 10 представља изглед целог акцелераторског постројења.



Слика 10. Приказ целокупне акцелераторске инсталације

На слици 11. приказан је извор јона са акцелераторском цеви. На датој слици се могу приметити струјни намотаји, спојнице и све остало што је

потребно за постизање високог напона и формирања јонске струје. На овој слици бројевима су приказани основни делови извора јонског имплантера. Са 1 је означена пећница са узорком, са 2 акцелераторска цев, са 3 сочиво за напонску екстракцију снопа јона док је са 4 означен стуб за изолацију од високог напона.



Слика 11. Извор јонског имплантера

Да би се повећао средњи слободни пут јона и омогућила добра фокусираност снопа цео систем се налази у високом вакууму. Део вакуумског система од акцелераторске цеви до магнета приказан је на слици 12. Са 1 је означен излаз из акцелераторске цеви.



Слика 12. *Део имплантера пре уласка у магнет*

Са 2 је означена главна дифузиона пумпа у систему која има највећи капацитет пумпања и највећим делом је одговорна за квалитет вакуума у целом имплантеру. Са 3 је означена пнеуматска преграда која служи да одвоји извор акцелераторског система од остатка вакуумског дела имплантера. Са 4 је означен квадропол који сноп јона центрира и фокусира по x и y оси, пре уласка у магнет. Са 5 је означена јединица за праћење вакуума и других параметара у систему.

**Слика 13.** *Магнет јонског имплантера*

На слици 13 приказан је магнет јонског имплантера који ставра магнетно поље јачине до 2 Т. Јони који су центрирани и фокусирани у претходној секцији имплантера у магнету се раздвајају по односу масе и наелектрисања. Само тачно одређени (жељени) јони пролазе кроз магнет док остали јони бивају неутралисани на зидовима цеви.

По изласку из магнета јони пролазе кроз систем за корекцију и усмеравање снопа, да би што хомогенији дошли до мете у комори за узорке.



Слика 14. Комора за смештање узорака

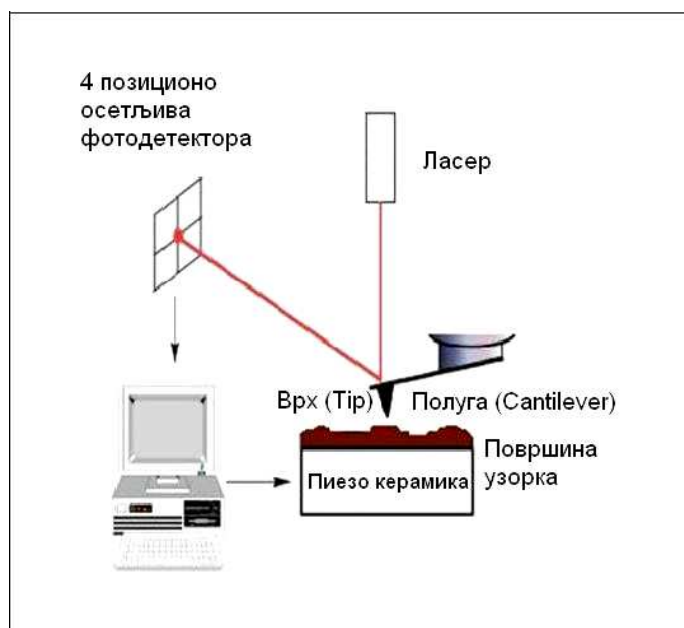
Јони који ударају у мету пролазе кроз апертуру од једног квадратног центиметра, док се по потреби величина апертуре може мењати. Комора за узорке је приказана на слици 14. Интеракциона комора се као и цео систем налази у високом вакууму. Узорци се смештају на карусел. На тај начин могуће је мењати узорке у току имплантације што значајно штеди време и убрзава рад. Након имплантације комора се као и друге секције имплантера могу независно одржавати у вакууму (пумпати).

4.2 AFM Микроскоп (Atomic Force Microscope - Микроскоп у пољу атомских сила)

Микроскоп у пољу атомских сила (AFM – Atomic Force Microscope) и Сканирајући тунелинг микроскоп (STM – Scanning Tunneling Microscope) представљају основу Сканирајуће пробне микроскопије (SPM – Scanning Probe Microscopes). SPM микроскопи користе оштар врх од микрометарских до атомских димензија помоћу кога врше интеракцију са подлогом. STM микроскоп користи квантно механички феномен тунеловања електрона и пронађен је 1982. године. STM микроскоп је могао да карактерише искључиво проводнике (метале) и неке полупроводнике. AFM микроскоп конструисан је 1986. године и представљао је иновацију у SPM микроскопији с обзиром на то да се његовим проналаском превазишао проблем карактерисања непроводних узорака. Тада је отворено читаво ново поглавље у историји карактерисања површина на атомској скали. Помоћу AFM микроскопа било је могуће карактерисати керамичке материјале, биолошке узорке и полимере [104].

Принцип рада AFM микроскопа заснива се на директној интеракцији врха (tip) који се налази на полузи (cantilever) са површином материјала (слика 15). Најчешћи начин рада AFM микроскопа је контактни режим (contact mode) где врх сукцесивно додирује површину узорка константном силом и вертикално померање врха претвара у аналогну слику топографије. Вертикално померање типа се детектује ласерским снопом који се позиционира на горњи део полуге (cantilever) а одбијени зрак се детектује помоћу 4 позиционо осетљива фотодетектора који детектују и најмањи померај (дефлекцију) полуге.

Тако добијени сигнал се помоћу негативне повратне спреге коригује и растојање између врха и узорка одржава константним. Када не би било негативне повратне спреге, дошло би до ломљења врха на првој препреци или већој неравнини.

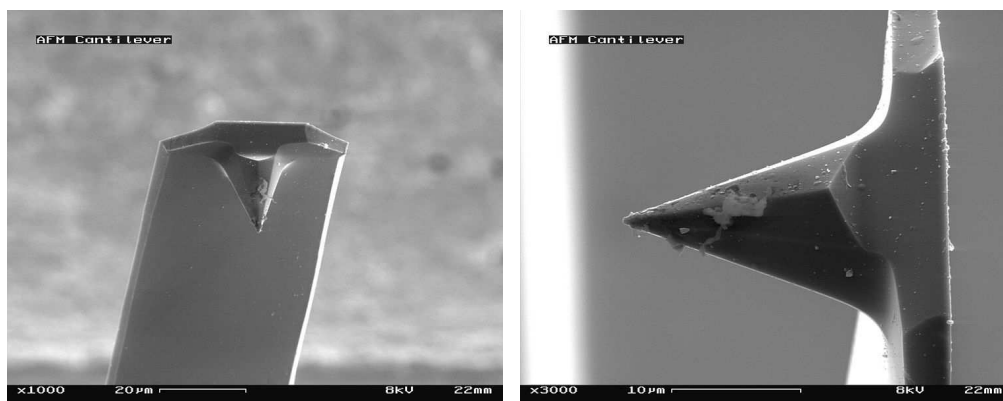


Слика 15. Схематски приказ рада АФМ микроскопа

АФМ микроскопија има значајне предности у односу на неке друге микроскопске технике. Врх (tip) који врши интеракцију са површином даје информацију о све три димензије. На тај начин могуће је добити тродимензионалну слику површине. Припрема узорака код АФМ микроскопа није превише захтевна и са релативно добрим узорцима али не превише храпавим могуће је добити изузетно велике резолуције. Резолуција у $x - y$ равни може бити у опсегу од 0,1 до 1 nm, док се по z оси постиже атомска резолуција од 0,01 nm.

Врх (tip) је најчешће израђен од Si_3N_4 и у зависности од намене може бити пресвучен и неким другим материјалом. Најчешће су пирамидалног облика, различитих вредности углова, висине од неколико десетина микрометара и радијусом од неколико нанометара (слика 16). Полука и врх се израђују од силицијума оријентације Si (100), уз термички раст слоја SiO_2 , коришћењем фотолитографске методе. Хемијским нагризањем дела Si (100) подлоге изложеној квадратном отвору долази до самопрекидања реакције у Si (111) равни, што доводи до појаве пирамидалног врха. Након уклањања SiO_2

заштитног слоја, Si_3N_4 је депонован на основу и формира полуку (cantilever) са пирамидалним врхом. После тога се сав преостали силицијум хемијски уклони, а горњи део полуге се пресвлачи златом или алуминијумом да би што боље одбијао ласерски зрак [105].



а)

б)

Слика 16. SEM микрофотографије врха (tip) и полуге (cantilever): а) увећање 1000 пута, б) увећање 3000 пута [105]

Полуга (cantilever) на којој се налази врх такође варира у погледу дужине и дебљине у зависности од намене. Сила која се одржава на полузи је веома мала, око 10^{-9} N (реда међуатомских сила), и пропорционална је њеној константи. Константа, померај полуге и сила су повезани Хуковим законом према једначини 9.

$$F = -k \cdot x \quad (9)$$

где је F сила којом полуга интерагује са површином, k је константа опруге а x је померај полуге (cantilevera). Негативна повратна спрега која контролише померај полуге, контролише и вредност силе која је у контактном режиму константна.

Константа опруге k је важан параметар при AFM мерењима. За полуку правоугаоног попречног пресека, једначина којом се описује њена константа k је:

$$k = \frac{E \cdot t^3 \cdot w}{4 \cdot L^3} \quad (10)$$

где је E модул еластичности, w , L и t су ширина, дужина и дебљина полуге редом. Константа опруге изузетно много зависи од дебљине полуге, коју је веома тешко измерити. Константа опруге полуге (cantilevera) се одређује мерењем њене резонантне фреквенције F_r , која се дефинише следећом једначином:

$$F_r = 0.162 \cdot \sqrt{\frac{E}{\rho}} \cdot \frac{t}{L^2} \quad (11)$$

где је ρ густина материјала полуге. Постоји неколико метода за одређивање фреквенције у ваздуху и у течности. Полуге са малим константама опруге погодне су за карактерисање меких материјала док су полуге са великим константама опруге погодне за снимање тврђих материјала и одређивање наномеханичких особина материјала попут тврдоће и Јунговог модула.

Поред контактнoг режима код AFM мерења развијене су и неке друге методе које боље описују испитивану површину и дају боље резултате и већу резолуцију. У случају веома меких материјала који се у директном контакту са врхом могу оштетити, AFM микроскоп поседује и неконтактни режим који врши интеракцију са површином осцилујући у њеној непосредној близини. Код неконтактнoг режима долази до промене резонантне фреквенције осциловања полуге услед интеракције врха и површине, без директног контакта између њих. Привлачне силе између врха и површине смањују резонантну фреквенцију, док је одбојне силе повећавају.

У оквиру ове дисертације коришћени режими рада AFM микроскопа приликом карактеризације површина и попречних пресека су:

1. Tapping Mode – Тачкаста метода,
2. Phase mode – Фазни начин снимања и
3. Force – Modulation Microscopy (FMM) – Микроскопија са контролисаном силом.

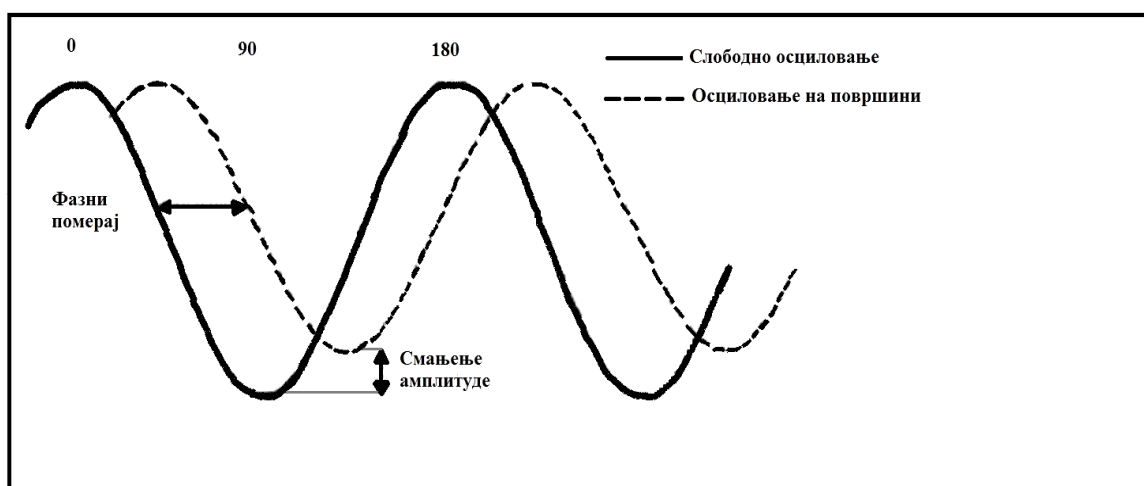
4.2.1 Tapping Mode – Тачкаста метода

У овом режиму врх вертикално осцилује у близини своје резонантне фреквенције (на око 5% мање од максималне, због повећања осетљивости методе) користећи пиезоелектрични кристал. Осциловање је са великом амплитудом осциловања полуге, све док врх не дође у директан контакт са површином материјала. Тада се осцилујући врх полако спушта на површину све док је не додирне. Током сканирања површине врх наизменично долази у контакт са површином материјала, смањујући амплитуду вибрације полуге услед енергетских губитака изазваних контактом врха и површине. При оваквој врсти интеракције између врха и површине сила је јако мала, и веома кратко време њиховог контакта доводи до занемарљиве деформације површине. Поређењем контактнoг режима са tapping режимом показује да је мање оштећење меких материјала у tapping режиму. Приликом примене овог начина снимања, који се начешће изводи у природним условима, користи се релативно крута полуга (резонантне фреквенције 300-400 kHz) и велика радна амплитуда (10-100 nm).

4.2.2 Phase mode – Фазни начин снимања

У оквиру контактнoг начина снимања код AFM микроскопа, могуће је добити и фазну слику површине узорка. Фазни начин снимања површине се

заснива на кашњењу основног сигнала када полука AFM микроскопа слободно осцилује, у односу на осциловање на површини узорка. Промена фазе и амплитуде осциловања се директно доводе у везу са површинским саставом, адхезијом, трењем и вискоеластичним својствима. Код полимерних материјала разлике у основном и измереном сигналу се односе углавном на вискоеластична својства полимера [107,108]. Схематски приказ разлике фазног и амплитудног сигнала код фазног начина снимања приказан је на слици 17. Фазна и амплитудна разлика су мера енергетских губитака приликом интеракције врха (tip) са површином узорка. Што су губици већи то је фазна разлика већа и указује на већи степен промене састава и својстава површине.

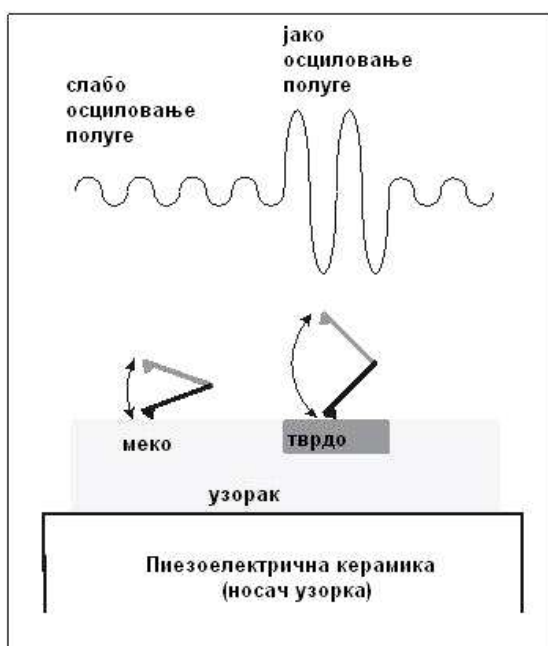


Слика 17. Фазна и амплитудна промена сигнала код *Phase mode* – Фазног начина снимања AFM микроскопа.

4.2.3 Force-Modulation Microscopy (FMM) – Микроскопија са променљиво - контролисаном силом

Микроскопија са променљиво контролисаним силама (Force - Modulation), представља технику у оквиру AFM микроскопије која карактерише површину

испитиваног узорка на основу разлике у коефицијенту вискозности између различитих зона у материјалу. Овај начин карактеризације површине представља контактни режим AFM микроскопије, са том разликом да негативна повратна спрега која у обичном контактном режиму одржава силу полуге константном, у овом случају врши промену вредности силе у зависности од вискоеластичног одговора узорка. Као код сваког контактнег режима између врха и узорка долази до интеракције и до појаве одређене деформације при том контакту.



Слика 18. Принцип рада AFM микроскопа са променљиво-контролисаним силом (AFM-FMM Force Modulation Microscopy)

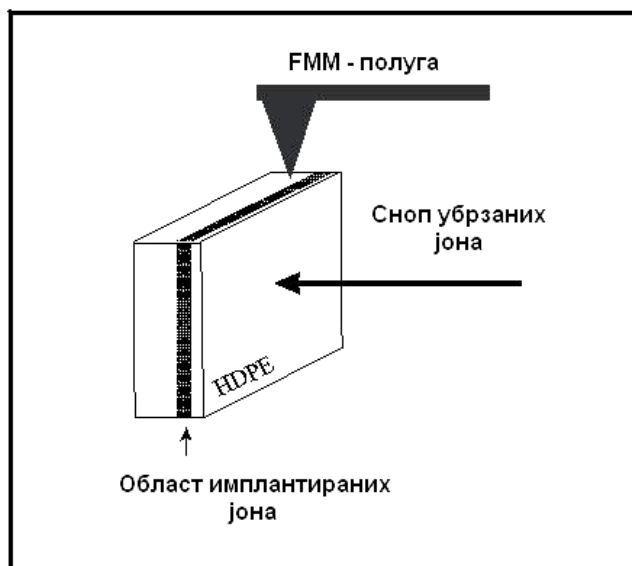
У случају режима са променљиво-контролисаним силама (Force modulation), вискознија област узорка пружа већи отпор осцилујућој полузи, док мање вискозна област пружа мањи отпор (слика 18). Као последица ове интеракције јавља се јаче осциловање полуге на областима са већим коефицијентом вискозности (тврђи материјал) и слабије осциловање на областима са мањим коефицијентом вискозности (мекши материјал).

Мерењем амплитуде и фазног помераја полуге може се детектовати просторна промена у еластичности и вискоеластичности површине материјала. Као што је упрошћеном схемом приказано на слици 18, AFM-FMM микроскоп је снабдевен посебном пиезоелектричном керамиком, која има улогу да елиминише лажну резонантну побуду скенера AFM микроскопа. Ова лажна побуда се јавља као последица променљиво-контролисане силе полуге при великим фреквенцијама и појавом механичке резонанције скенера у многоме се смањује квалитет добијене топографске слике. Додатком још једног пиезокерамичког дела, ова појава је сведена на минимум, а резолуција слике добијене AFM-FMM техником је веома повећана. Додатни пиезокерамички елемент ради на фреквенцијама знатно мањим од уобичајених за контактни режим. Уобичајени опсег је од 5 до 20 kHz, за разлику од стандардног тачкастог режима где су радне фреквенције у интервалу од 300 до 400 kHz.

Примена AFM микроскопа са променљиво-контролисаним силама је веома широка. Најчешће се користи за карактерисање разних врста композитних материјала и детекцију различитих области у њима. Такође се користи за карактерисање полимерних материјала, као и органских супстанци на тврдим подлогама. Поред тога, AFM-FMM техника се користи и у микроелектроници за контролу интегрисаних кола, као и за детекцију различитих загађујућих супстанци на површинама које морају да буду веома чисте.

Поред AFM-FMM методе за одређивање имплантационог профила јона у мети, користе се и спектроскопија Радерфордовога расејања (RBS – Rutherford backscattering spectroscopy) и трансмисиона електронска микроскопија (TEM – transmission electron microscopy). Генерално, методе се заснивају на сноповима високо енергетских јона или електрона који интерагују са атомима узорка дајући повратне информације из којих може да се израчуна или снимити имплантациони профил, као и дебљина и структура депонованих танких слојева на површини узорка и имплантираних јона у непосредној близини површине.

У оквиру ове дисертације, карактеризација имплантационих профила помоћу микроскопије са променљиво-контролисаном силом је искоришћена за снимање попречног пресека полиетилена велике густине (HDPE) у који су имплантирани јони сребра и злата (слика 19). На основу разлике у вискозности између HDPE и имплантиране области, FMM техником је јасно уочена граница фаза два материјала. Морфолошке, структурне и промене расподеле у попречном пресеку јонски имплантираних узорака пружиле су додатне информације о узорку као што су: попречна структура имплантираног слоја, његова дебљина, као и област мешања атома слоја и полимерне основе [106-109].



Слика 19. Схематски приказ експеримента и FMM анализа попречног пресека имплантационог профила.

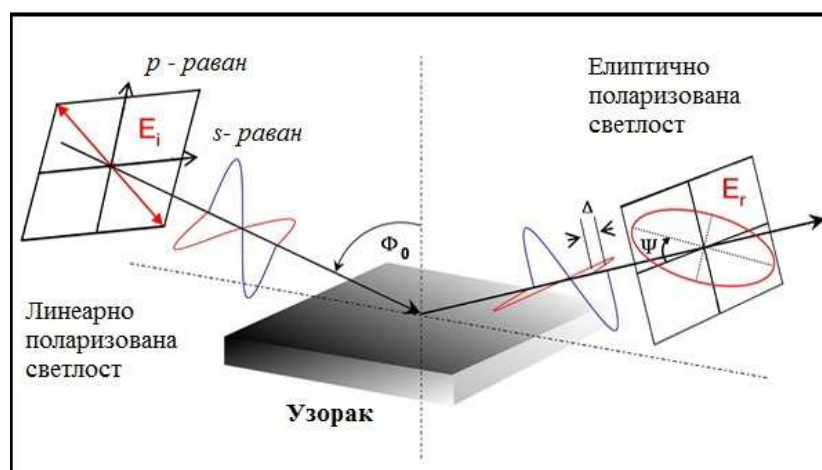
Класичне AFM методе (контактна, безконтактна, тачкаста и друге сличне методе) нису у могућности да сниме ивицу узорка. Сваки покушај доводи до ломљења полуге када се она нађе на ивици узорка тј. на граници између узорка и ваздуха. Код FMM (Force modulation microscopy) методе, управо због контролисаних осцилација полуге, не долази до њеног ломљења. Када се полула нађе на граници узорак - ваздух, она практично престаје да осцилује све

док се налази у ваздуху. Због могућности које пружа микроскопија са променљиво - контролисаном силом, по први пут у оквиру ове дисертације снимљени су попречни пресеци наноструктурних система HDPE/Ag и HDPE/Au.

4.3 Спектроскопски елипсомер (SE – Spectroscopic Ellipsometry)

Елипсометрија представља оптичку технику за карактеризацију површина, области блиских површини и танких слојева. Заснива се на мерењу промене поларизације емитованог светлосног зрака изазваног одбијањем и проласком кроз испитивани материјал. Из података везаних за промену поларизације упадног светлосног снопа могу се добити дебљина слоја или области блиске површини. Поред тога спектроскопска елипсометрија даје и оптичка својства материјала.

Феномен спектроскопске елипсометрије је откривен прилично давно, пре око 100 година. Тек са развојем брзих рачунара и одговарајућих програма ова метода се веома брзо развила у последњих двадесетак година. Примена рачунара у елипсометрији се показала као кључни фактор за добијање прецизних резултата и за контролу тачности мерења код елипсометра. Из тог разлога ранија примена спектроскопског елипсометра није била могућа.



Слика 20. Схематски приказ принципа рада спектроскопског елипсометра

Могућност примене спектроскопске елипсометрије је веома широка. Може се користити у микроелектроници, оптоелектроници, физици, хемији, металургији и многим другим научним и техничким областима. Нарочито се пуно користи у полупроводничким технологијама, за карактеризацију узорка са великом дебљином подлоге и депонованим танким слојевима од неколико нанометара до неколико микрометара. Оно што је и најбитнија одлика спектроскопске елипсометрије је то да она представља недеструктивну методу. То јој омогућава да се користи за испитивање веома великог броја узорка без бојазни од оштећења, као и за праћење раста танких слојева у реалном времену.

Како елипсометрија мери промену поларизације емитованог светлосног зрака, параметри који се могу прецизно дефинисати и измерити су такозвани елипсометријски углови Ψ и Δ . Ови углови су повезани са Фреснеловим (Fresnel) комплексним коефицијентима рефлексије преко фундаменталне једначине елипсометрије која гласи:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (12)$$

где је, ρ Фреснелов коефицијент рефлексије, r_p комплексни коефицијент рефлексије за светлост поларизовану паралелно са упадном равни, док је r_s комплексни коефицијент рефлексије за светлост поларизовану нормално на упадну раван. Даље, Ψ се може дефинисати као

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}, \quad 0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ, \quad (13)$$

и представља амплитудну промену поларизоване светлости.

Δ се може представити следећом једначином

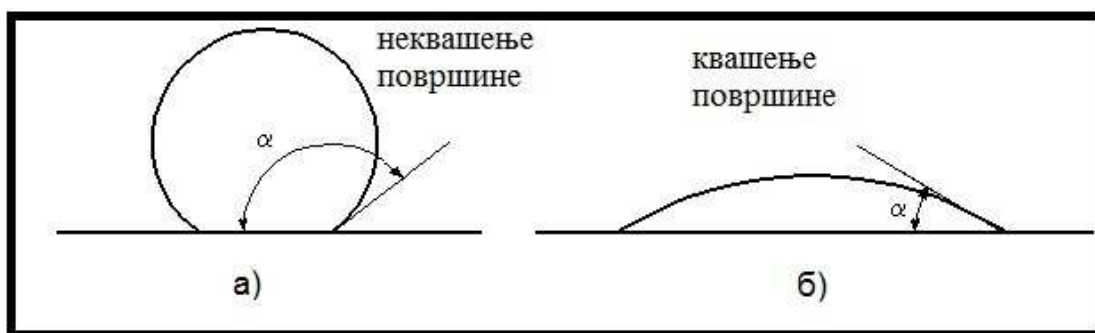
$$\Delta = \delta_p - \delta_s, \quad 0^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ, \quad (14)$$

и оно представља фазну промену поларизације емитоване светлости, при чему су $\bar{\delta}_p$ и $\bar{\delta}_s$ коефицијенти фазне промене упадне светлости поларизоване паралелно и нормално на упедну раван.

Елипсометрија представља веома прецизну технику за карактеризацију оптичких својстава површина, јер користи константан однос промене амплитуде и фазе где умањује могућност појаве грешке мерења. Узимајући у обзир горе наведене чињенице може се рећи да је спектроскопска елипсометрија веома прецизна и репродуктивна техника. Грешка мерења за стандардан спектроскопски елипсометар износи $\pm 5\text{\AA}$. Ако се у неком случају прецизност елипсометра доводи у питање, један од начина да се резултати провере јесте да се упореде са комплементарним техникама као што су AFM (Atomic force microscopy) или RBS (Rutherford backscattering spectrometry).

4.4 Мерење контактнoг угла

Мерење контактнoг угла представља прилично брзу и ефикасну методу за одређивање степена квашења и адхезивности испитиване површине. Контактни угао се може дефинисати као способност течности да се разлива по чврстој површини. Контактни угао је дефинисан на слици 21. Из вредности контактнoг угла може се израчунати слободна површинска енергија, коришћењем одговарајућих математичких модела. Када је контактни угао $\alpha > 90^\circ$ (слика 21 а), течност лоше кваши површину. У случају када је контактни угао $\alpha < 90^\circ$ (слика 21 б), течност добро кваши површину. Ако би кап течности била потпуно паралелна са површином, то би представљало идеалан случај квашења ($\alpha = 0^\circ$). У пракси, ретко се јављају системи код којих се јавља идеално квашење површине, односно идеалне адхезивности и пријањања. У реалним условима скоро увек се мора правити одеђени компромис у погледу степена адхезивности и осталих својстава испитиваног материјала.



Слика 21. Схематски приказ контактнoг угла: (а) код неквашења површине и (б) код квашења површине

Од веома велике је важности знати вредности контактних углова и површинских енергија за одређени материјал. Метода мерења контактнoг угла је широко распрострањена у многим гранама индустрије и технологије. Посебно је важно испитати својства измењених површина плазма третманом, хемијским нагризањем, електрохемијским депоновањем, итд. Такође, значајну примену

ова техника је нашла и у индустрији полимера и полимерних филмова, где је веома важно испитати афинитет полимерне основе према бојама у производњи пластичних кеса. У индустрији аутомобила мерење контактеног угла и површинске енергије је неизоставан процес приликом бојења аутомобилских лимова. Након сваког корака у припреми за бојење врши се контрола адхезивности, јер након финалног процеса лакирања, лак мора да буде постојан и отпоран на разне спољашње утицаје.

Различити процеси којима се мењају својства површине, различито утичу на површинску енергију. Искусствено је познато да процеси као што су: плазма третман, хемијско нагризање, пескирање, јонска имплантација, итд. доводе до повећања површинске енергије. Са друге стране процеси као што су: различите врсте наношења превлака, адсорпција, воскирање, хидрогенација и сл. доводе до смањивања површинске енергије. Стога је веома важно, нарочито у условима реалне експлоатације материјала, знати како који процес утиче на својства површине. Када је то познато, онда је могуће одредити оптималан третман површине материјала и добити површину са тачно дефинисаним и жељеним својствима.

5 Ток експеримента

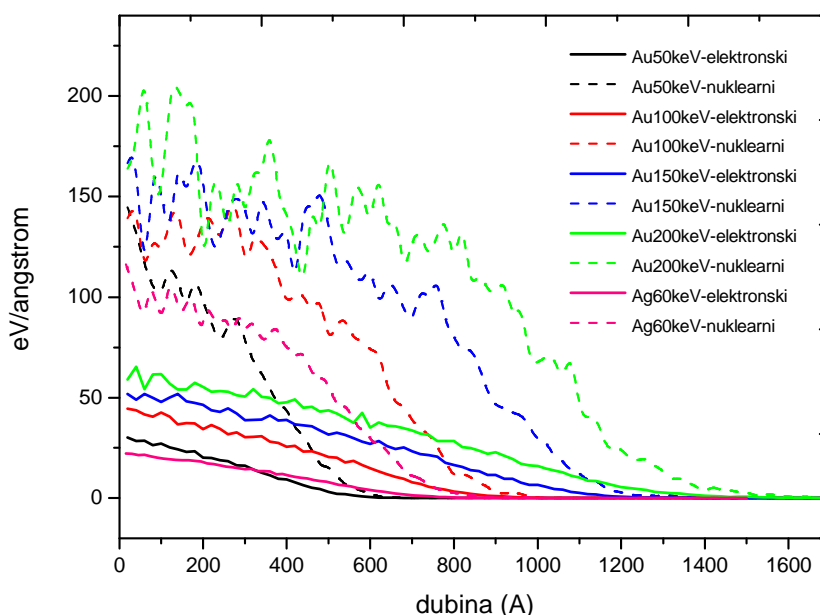
Да би одређени експеримент био успешно изведен, потребно је дефинисати правилан редослед експерименталних активности. У оквиру ових истраживања редослед изведених експерименталних процедура је био следећи. Пре почетка јонске имплантације у полиетилен велике густине, било је битно да се утврде теоријске основе овакве имплантације. Из тог разлога урађене су серије симулација имплантационих профила и енергетских губитака.

Након извршених симулација приступило се јонској имплантацији по унапред предвиђеном оквиру, са извесним корекцијама које су биле последица

прелиминарно урађених симулација. Када је јонска имплантације изведена на свим узорцима, било је потребно извршити проверу ваљаности изведеног експеримента. Када је потврђено присуство јонских врста сребра и злата у полимерној основи, тек тада се приступило детаљној карактеризацији добијених система метал – полимер.

5.1 Симулација имплантационог профила и електронских и нуклеарних губитака

За симулацију имплантационог профила HDPE/Ag и HDPE/Au коришћен је програмски пакет SRIM 2008 (The Stopping and Range of Ions in Matter) [110]. Овај софтверски пакет који је базиран на Monte Carlo нумеричкој методи, служи да обезбеди прелиминарне информације о домету и расподели имплантираних јона. Након изведене симулације може се приступити и експерименталној имплантацији са циљем поређења теоријских и експерименталних резултата. Симулација је урађена за 50 000 јона са постављеним условима који највише одговарају експерименталним, да би одступање симулираних резултата било што мање. Упадни угао снопа јона је био нормалан на површину мете а задате енергије су биле идентичне онима које су коришћене у експерименту. Очекује се да су нуклеарни губици већи за око ред величине у односу на електронске, па се претпоставља да је доминантан процес током имплантације Ag^+ и Au^+ у HDPE било прекидање дугачких полимерних ланаца. Из тог разлога урађена је симулација електронских и нуклеарних губитака услед судара јона сребра и злата са полиетиленом.



Слика 22. SRIM симулација електронских и нуклеарних губитака за јоне сребра 60 keV и јоне злата 50, 100, 150 и 200 keV у HDPE

На основу података са слике 22 јасно се уочавају разлике у електронским и нуклеарним губицима. Јони сребра који су имплантирани енергијом од 60 keV показују најмање губитке, што је и у складу са предвиђеним. Јони злата остварују све веће губитке како им се повећава енергија имплантације, што је такође очекивана појава. Врло је занимљиво што разлике између електронских и нуклеарних губитака нису јако велике (односно ред величине или више). Разлике су само неколико пута што указује на велики допринос електронских губитака при интеракцији са полимерним материјалом.

Сударни убрзаних јона са класичним кристалним материјалима остварују доминантне нуклеарне губитке, док се при интеракцији са полимерима јавља велики утицај електронских губитака који су последица велике електронске густине коју поседују полимерни материјали. Ово сазнање може бити веома корисно у даљим истраживањима везаним за имплантацију металних јона у полимерну основу.

5.2 Јонска имплантација Ag^+ и Au^+ јона

У овим експериментима коришћен је комерцијални полиетилен велике густине (HDPE, BASF, $0,945 \text{ g/cm}^3$) изливен у табле дебљине 2 mm. HDPE је механички полиран брусним папиром финоће 4000, затим је чишћен у ултразвучној кади у раствору етанола а на крају је површина потпуно очишћена у UV генератору озона у току од 20 минута. Након ове припреме, исечено је више плочица HDPE величине $(2 \times 2) \text{ cm}^2$. Затим су у те узорке имплантирани јони сребра и злата у јонском имплантеру. У комори јонског имплантера радни притисак је био $1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$. Као извор Ag^+ јона коришћена је загрејана со AgF (Fluka p.a.), док је као извор Au^+ јона коришћена златна жица велике чистоће (РТБ Бор). Јони сребра су убрзавани до енергије од 60 keV, док су јони злата убрзавани енергијама од 50, 100, 150 и 200 keV са занемарљивим одступањем. Убрзани јони погађали су површину узорка под нормалним углом. Количине имплантираних јона (дозе) су биле $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 са одступањем хомогености на површини узорка од $\pm 5\%$. Разлог због кога се јавља извесно одступање код дозе имплантације јесте ширина снопа јона (1 mm у пречнику) који сканује површину мете од $2 \times 2 \text{ cm}^2$. У току тог процеса постоје области које снап слабије „види” и оне које јасније „види”. С тим у вези се јављају и нехомогености на самом узорку након извршене имплантације. Ипак грешка од $\pm 5\%$ спада у мале грешке овог типа уређаја. Радна температура узорка у току имплантације је одржавана на 20°C , системом за хлађење носача мете. Након имплантације добијени HDPE/Ag и HDPE/Au узорци су прецизно сечени на узорке димензије $(0,3 \times 1) \text{ cm}^2$ и $(1 \times 1) \text{ cm}^2$ са циљем да се добије што оштрији и равнији пресек узорка погодан за даљу морфолошку и структурну карактеризацију.

5.3 Морфолошка и структурна анализа наночестица сребра и злата у полиетилену велике густине

Након извршеног експеримента јонске имплантације сребра и злата у полиетилен велике густине, у циљу утврђивања морфолошких и структурних својстава наночестица, урађене су следеће методе карактеризације: масеном спектрометријом (ICP – MS), рендгено – структурном анализом (XRD), електронском микроскопијом (TEM, SEM) и рендгенском фотоелектронском спектроскопијом (XPS).

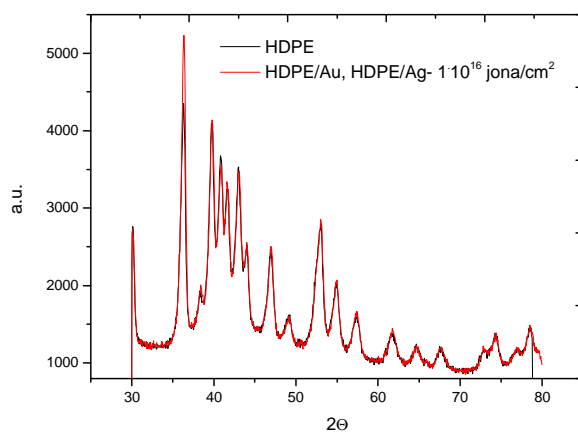
5.3.1 Анализа узорака масеном спектрометријом (ICP – MS)

Узорци HDPE/Ag (0,12 g) и HDPE/Au (0,09 g) имплантирани дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² су растворени у 20 ml 0,1M HClO₄ у току од 2 сата и сребро и злато које је у току ове реакције прешло у раствор детектовано је помоћу ICP-MS методе. За ICP-MS детекцију сребра и злата у полимерној основи коришћен је спектрометар Agilent 7500се. Концентрација сребра је била 1,82 µg/l док је концентрација злата износила 1,40 µg/l. То значи да је укупна маса ослобођених јона сребра 0,0364 µg док је маса ослобођеног злата 0,028 µg. Овим је потврђено присуство сребра и злата у полиетилену и одређене су њихове количине.

5.3.2 Рендгено – структурна анализа (XRD)

На сликама 23 и 24 приказани су дифрактограми узорака имплантираних сребром, златом и са обе јонске врсте. Рендгено – структурна анализа је извршена помоћу уређаја Philips 1050 коришћењем никленог филтера за Cu Kα

извор са Bragg–Brentano геометријом детектора. Узорци су снимљени у интервалу од 30° до 80° 2θ угла са кораком од 0.05° и временом излагања од 10 секунди по кораку. На слици 23 је приказани су спектри система HDPE, HDPE/Au ($1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2), HDPE/Ag ($1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2) који не показују значајну разлику између неимплантираног и имплантираног полиетилена. Разлог лежи у томе што су карактеристични пикови за Ag и Au на око 38° 2θ угла прекривени доминантним пиком полиетилена. Из тог разлога снимљени су специфични дифрактограми уског опсега у интервалу угла 2θ од $37,5^\circ$ до $39,5^\circ$ (слика 24).



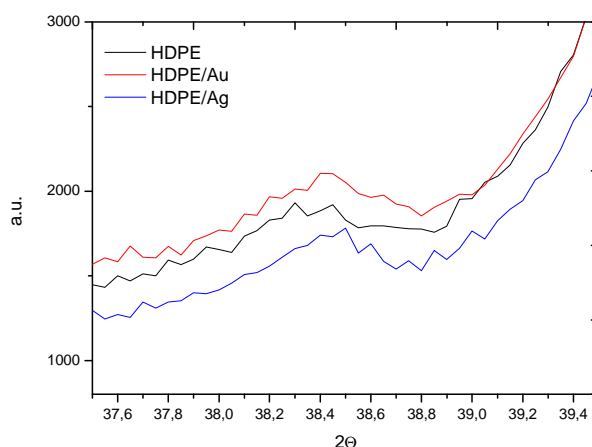
Слика 23. Дифрактограми HDPE, HDPE/Au ($1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2), HDPE/Ag ($1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2)

На основу табличних вредности положаја дифракционих пикова за сребро и злато може се потврдити присуство ових јонских врста у полиетилену велике густине [111]. Према слици 24, пик злата се налази на вредности од $38,3^\circ$ угла 2θ што је потпуно у сагласности са табличном вредношћу од $38,24^\circ$. Пик сребра се налази на вредности угла од $38,5^\circ$ што је такође у веома доброј сагласности са табличним подацима.

Разлог постојања веома широког пика лежи у томе што су честице сребра и злата заробљене у полимерној основи веома ситне (реда неколико нанометра) и за мале дозе имплантације ($1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2) скоро да су присутне

у јонском стању. За максималну дозу имплантације ($1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2) показују тенденцију формирања кристалита величине око 10 nm.

Анализом добијених дифрактограма наноструктурних система HDPE/Au ($1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2) и HDPE/Ag ($1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2) помоћу програма KOALARIE [112] добијени су прецизни подаци о величини насталих кристалита. Коришћени програм се базира на фундаменталном параметарском приступу директног фитовања микроструктурних параметара. Фитована је само величина кристалита. Инструментална полуширина урачуната је помоћу програма уношењем свих геометријских параметара гониометра. Величина кристалита сребра у систему HDPE/Ag износи $9 \pm 1,8$ nm, док је величина кристалита злата у систему HDPE/Au $11 \pm 2,2$ nm.

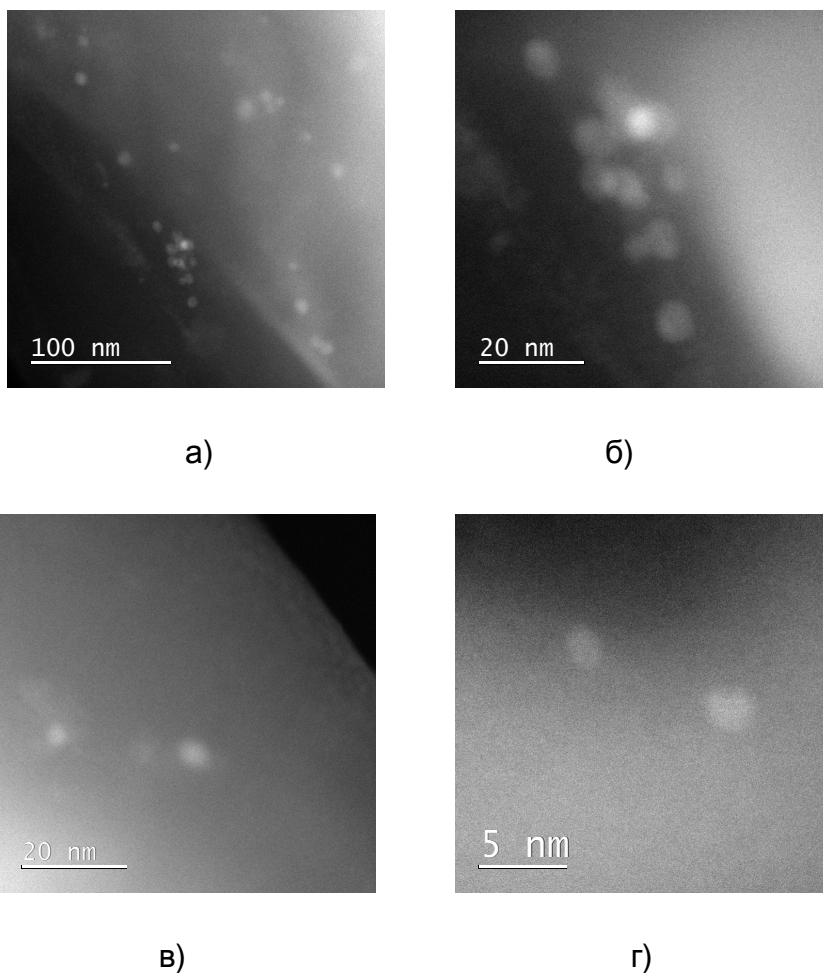


Слика 24. Дифрактограм уске области HDPE, HDPE/Au ($1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2), HDPE/Ag ($1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2)

Значај Рендгено – структурне анализе имплантираних узорака полиетилена јонима сребра и злата је још и у томе што поред потврде о постојању јонских врста у полимеру добијамо и податак о начину њихове расподеле и величини честица.

5.3.3 Електронска микроскопија

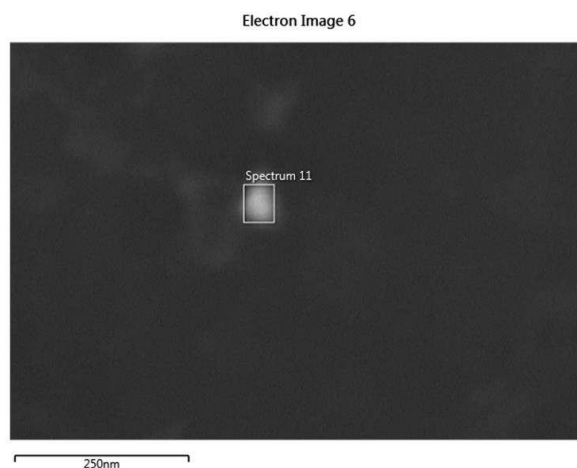
Постојање наночестица које су се формирале у току јонске имплантације потврђено је трансмисионом и сканирајућом електронском микроскопијом. Трансмисиона електронска микроскопија је урађена помоћу уређаја Jeol ARM 200 CF, док је сканирајућа електронска микроскопија урађена на микроскопу FEI Helios Nanolab 650.



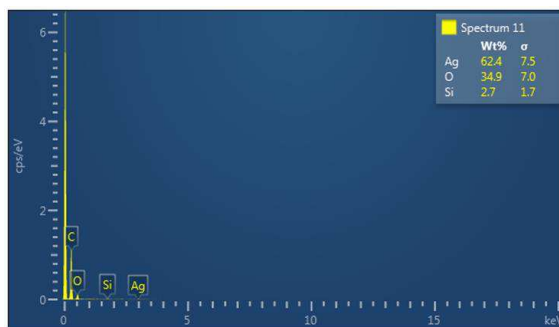
Слика 25. STEM/HAADF слике наночестица сребра у полиетилену велике густине

Трансмисиона електронска микроскопија урађена методом HAADF/STEM: High-angle annular dark field / scanning transmission electron microscopy је показала постојање наночестица сферног облика величине од 5 до 10 nm (слика 25 а, б, в, г). То је у потпуној сагласности са резултатима добијеним помоћу рендгено - структурне анализе. Циљ ове дисертације је био да се добију наночестице управо ових димензија. Њихова међусобна удаљеност је последица дозе имплантације, која је у опсегу средњих доза где не долази до коалесценције честица у континуални слој.

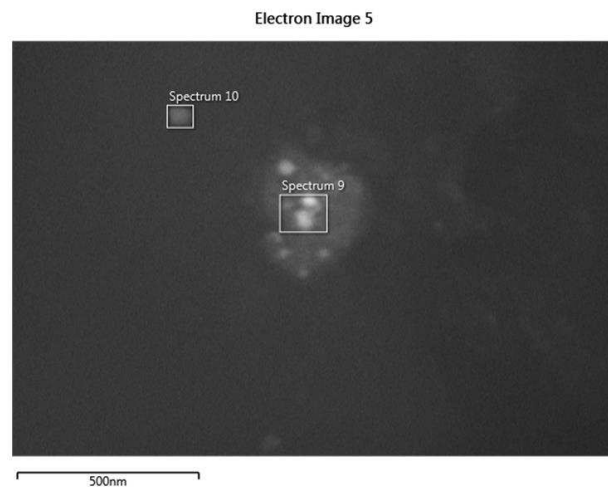
Сканирајућа електронска микроскопија је такође потврдила постојање наночестица сребра уграђеног у полимерну структуру (слика 26а,в). Коришћењем система FIB/FEG SEM – Focused Ion Beam/Field Emission Gun SEM микроскопа уочене су наночестице сребра које су потврђене EDXS анализом (слика 26 б, г).



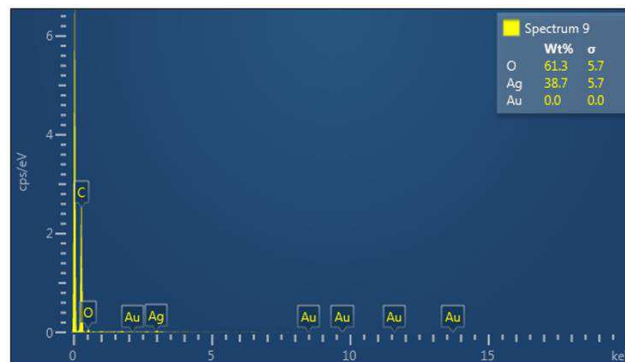
а)



б)



в)



г)

Слика 26. а), в) FIB/FEG SEM анализа наночестица сребра у полиетилену велике густине и б), г) EDXS анализа по елементима

Имплантирано сребро је јасно видљиво и помоћу квалитативне EDXS анализе, док јони злата у полимерној основи нису детектовани. Разлог за то није пронађен и овај феномен остаје да се објасни у даљим истраживањима.

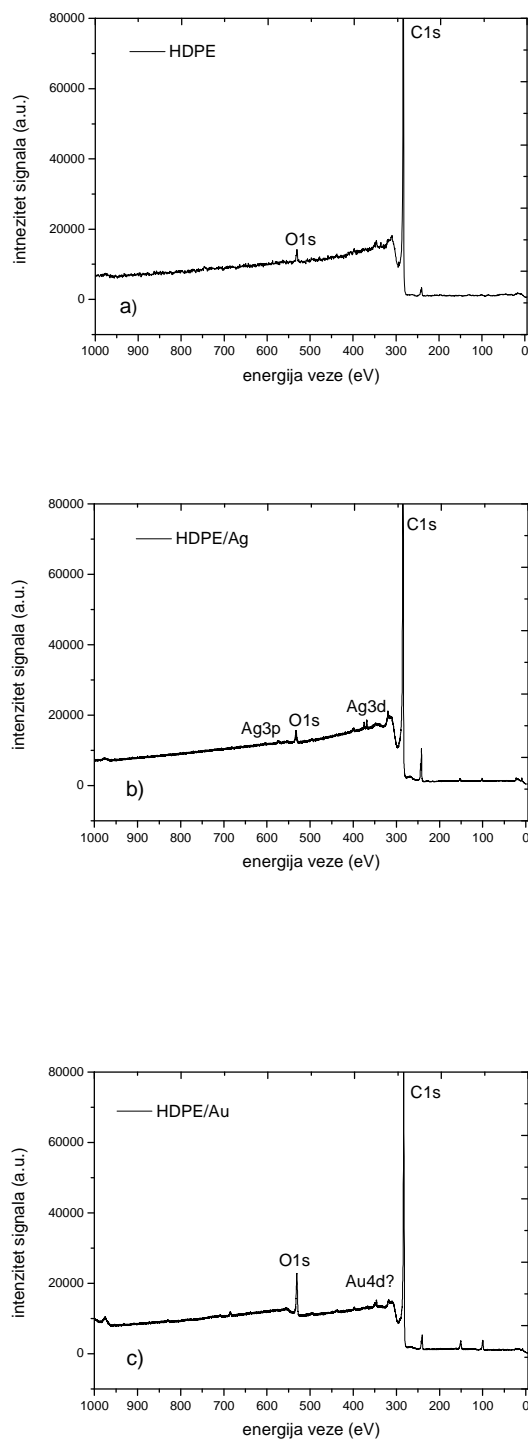
5.3.4 Рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS - X Ray Photoelectron Spectroscopy)

За анализу површинског састава наноструктурних система HDPE/Ag и HDPE/Au коришћена је рендгенска фотоелектронска спектроскопија. Кинетичке енергије избачених фотоелектрона су карактеристика сваког елемента или насталог једињења. На овај начин могуће је са великом прецизношћу детектовати промене хемијског састава површине. У оквиру ове дисертације коришћен је уређај SPECS, који има у свом саставу хемисферни енергетски анализатор PHIIBOS 100/150 – верзија 4.0 и извор рендгенског зрачења XR 50 M са сребром и алуминијумом као анодним материјалима. У овој анализи коришћена је анода од сребра. Као монохроматор рендгенског зрачења коришћен је SPECS FOCUS 500 елипсоидне геометрије са великим степеном дисперзије.

Анализом спектра добијених рендгенском фотоелектронском спектроскопијом (слика 27), доказано је присуство имплантираних јонских врста у полимерној основи. За чист HDPE (слика 27a) јављају се доминантни електронски пикови на вредностима енергије везе од 284,2 и 532,0 eV, који се односе на електроне везане у 1s атомској орбитали (C1s и O1s, редом).

Код узорка имплантираног јонима сребра, HDPE/Ag ($1 \cdot 10^{16}$ јона/cm²), (слика 27b) нови пикови поред стандардно присутних за C1s и O1s, јављају се на вредностима од 367,8 и 375,2 eV, што одговара Ag3d (5/2,3/2) и на вредности енергије везе од 572,7 eV што се односи на Ag3p. На овај начин потврђено је присуство сребра у површинској структури полиетилена велике густине.

У случају имплантације јона злата HDPE/Au ($1 \cdot 10^{16}$ јона/cm²), (слика 27в) један широки пик се јавља на положају где се налази и енергија везе за Au4d и износи 353,2 eV. Ипак, не може се са сигурношћу тврдити да је имплантирано злато потврђено услед постојања одређених аномалија приликом његове детекције.



Слика 27. XPS спектри: а) HDPE; б) HDPE/Ag $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² в) HDPE/Au $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm²

Калцијум карбонат (CaCO_3) је иначе стандардан пунилац у процесу производње полиетилена, тако да је његово присуство разумљиво.

Поред присуства калцијума као пуниоца, детекција јона злата је специфична и по томе што се јони злата инкорпорирани у полимерну основу теже уочљиви од јона сребра које је са становишта XPS анализе лакше детектовати.

5.4 Преглед осталих коришћених техника

Оптичка карактеризација узорака извршена је спектроскопским елипсометром. Уз помоћ ове методе могуће је одредити промене оптичких својстава имплантираног полимера у односу на неимплантирани. Промене у вредностима индекса преламања (n) и коефицијента екстинкције (k) су мера оптичких промена и оптичке побуде полимерног материјала. Транспарентна својства полимерног материјала се битно мењају када се у њих имплантира нека метална јонска врста. У оквиру ове дисертације имплантирани јони сребра и злата значајно мењају оптичке спектре полиетилена велике густине. У циљу разумевања насталих промена карактеризација оптичких својстава је извршена елипсометријски одређивањем индекса преламања (n) и коефицијента екстинкције (k) помоћу уређаја HORIBA Jobin Ivon UVISEL iHR320. Опсег таласних дужина монохроматора је од 200 до 2200 nm, односно од 0,6 до 4,8 eV. Сви оптички спектри су снимљени под истим условима са кораком од 0,1 eV. Добијени оптички спектри су додатно обрађени помоћу софтверског пакета Delta Psi2, који омогућава да се спектри оптичких промена добијених у имплицитном облику трансформишу у експлицитни, односно као зависност индекса преламања (n) и коефицијента екстинкције (k) у функцији таласне дужине.

Карактеризација имплантационог профила Ag и Au јона у HDPE), вршена је са AFM Quadrex Multimode IIIe (Veeco Instruments). AFM-FMM мерења су вршена на ваздуху, методом контролисано променљиве силе, користећи Veeco стандардну FESP полугу дужине 225 μm и одговарајући пиезоелектрични биморф носач полуге за FMM технику резонантне фреквенције од 8,494 kHz. Површинска топографија и фазна слика површине су симултано снимани у стандардном AFM tapping режиму, коришћењем комерцијалног Si_3N_4 типа NanoScience – Team Nanotec GmbH SNC, са радијусом врха (типа) мањим од 10 nm. За обраду добијених AFM резултата коришћен је програмски пакет Veeco Nanoscope 5.31r1.

Применом микроскопије са променљиво – контролисаном силом (FMM – Force modulation microscopy) могуће је испитати структурне промене у полиетилену имплантираном јонима сребра и злата различитих доза и енергија. Овом посебном методом може се снимити попречни пресек сваког узорка и добити информација о степену насталих промена, ширини зоне радијационог оштећења, области мешања атома, као и прецизан податак о пројектованом домету металних јона у полимеру.

Функција спектра снаге (PSD – Power Spectral Density) пружа веома прецизне податке о расподели и величини појава на површини узорка. Сваки снимљени спектар је јединствен за сваки материјал и веома детаљно пружа податке о карактеристикама површине. Применом ове методе употпуниће се увид у комплексност полимерних површина након интеракције са јонима сребра и злата.

Промене хемијских веза и настанак нових група на површини HDPE услед имплантације јона сребра и злата потврђене су методом инфрацрвене спектроскопије FTIR-ATR (FTIR - attenuated total reflectance). Инфрацрвени спектри су снимљени у опсегу од 4000 до 400 cm^{-1} , са спектралном резолуцијом

од 2 cm^{-1} на Thermo Nicolet 6700 FTIR спектрометру са подршком Smart Orbit дијамантског додатка за смањење укупне рефлексije (ATR).

Мерење вредности контактнoг угла (CAM - Contact Angle Measurement) између референтне течности и анализиране површине такође обезбеђују додатне информације о хомогености површине и о њеном афинитету према поларним или неполарним супстанцама. Мерењем контактнoг угла могуће је израчунати и вредност површинске енергије за сваки испитиван узорак. Површинска енергија даје квантитативан податак који ће још боље описати површинска својства система метал – полимер.

Симулација услова реалне експлоатације извршена је у озон генератору, у коме су узорци били изложени стимулисаноm дејству озона, а то време излагања озону је обрачунато у одређено еквивалентно време експлоатације у реалним условима. Након тога анализирана је промена површине узорака на ефекте изазване дејством озона и утврђено је који је од узорака најотпорнији а који је најмање отпоран на дејство озона и експлоатацију у реалним условима.

Наноструктурни композити сребра и злата у полимеру показују потенцијалну примену и у биомедицини. Из тог разлога у овој докторској дисертацији испитана су инхибиторна својства добијених наноструктурних система на два типа микроорганизама, најчешћих изазивача инфекција које доводе до одбацивања усађених имплантата у организму. То су грам позитивна бактерија *S.aureus* и грам негативна *E.coli*. С обзиром на различит састав њиховог ћелијског зида, очекивана је и различита реакција са наноструктурним системима сребра и злата.

Антибактеријска својства имплантираних узорака HDPE вршена су испитивањем на инхибицију две најчешће бактерије, изазиваче различитих инфекција и разлога за одбацивање медицинских имплантата. То су:

Staphylococcus aureus (*S. aureus*, грам – позитивна) и *Escherichia coli* (*E. Coli*, грам – негативна). За одређивање инхибиторних својстава модификованог HDPE коришћен је метод засејавања бактеријских култура. Плочике контролног (неимплантираног HDPE) и имплантираних узорака димензија 5 x 5 mm², испране су 70% етанолом у циљу стерилизације испитиване површине. Након тога на испитиване површине додато је 0,04 ml раствора бактеријских култура ($1 - 2 \times 10^6$ CFU/ml). Релативна влажност је била преко 90% а температура $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Време инкубације бактерија на површини испитиваних узорака било је 24 h. Након завршетка периода инкубације све испитиване плочице пажљиво су спране са 10 ml 0,87% раствора NaCl. У циљу одређивања преживелих бактерија 0,02 ml испраног раствора је пребачено у петри – шоље са хранљивим агаром. Након 24 h инкубације у истим условима узорци су фотографисани и уочено је да се број колонија много разликовао у зависности од врсте бактерије као и од имплантираног полимера. Због концентрације јонских врста у испитивању инхибиторних својстава имплантираниог HDPE коришћени су узорци модификовани највећим дозама.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈЕ

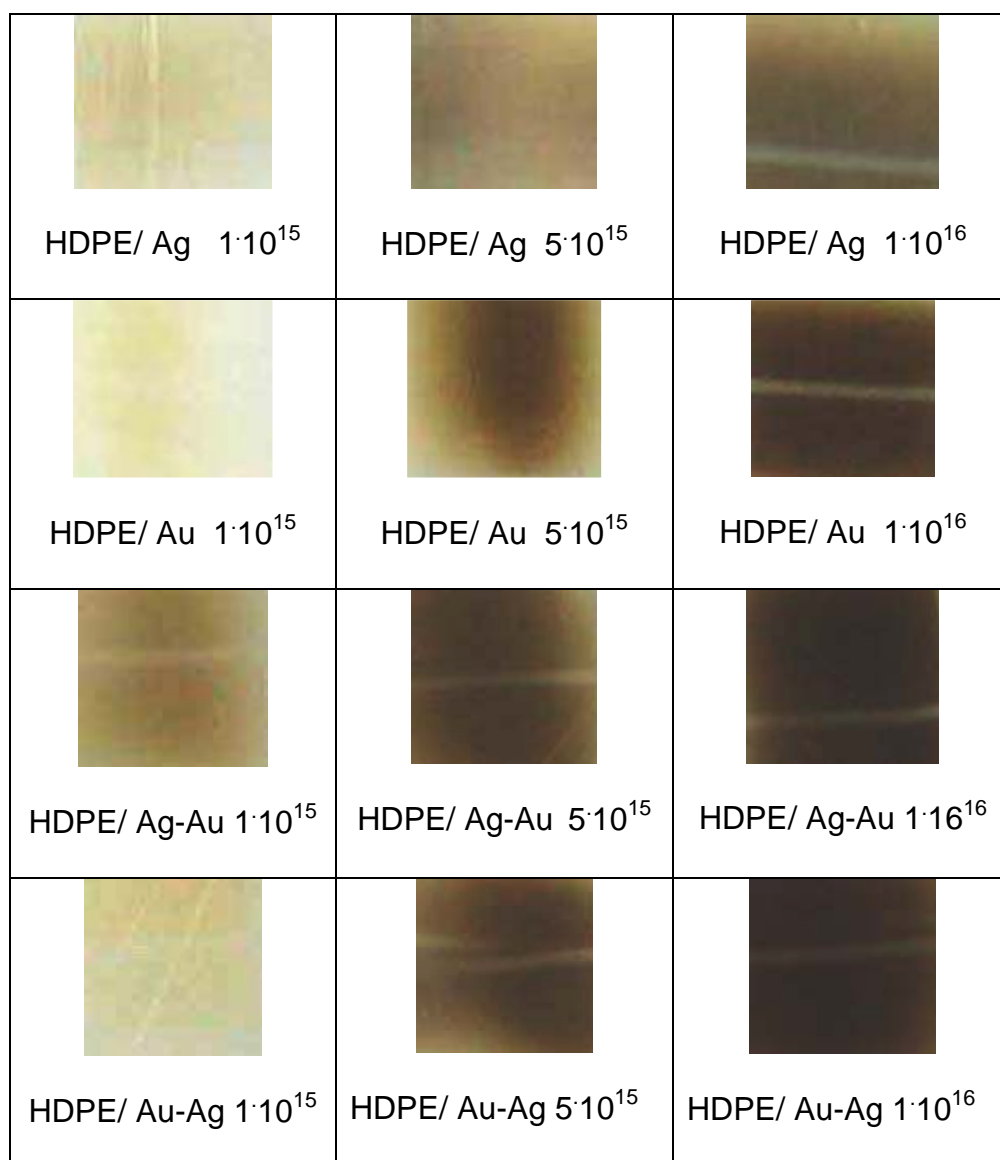
6 Анализа оптичких параметара имплантираног полиетилена велике густине

6.1 Оптичка карактеризација узорака

Након извршене јонске имплантације на узорцима полиетилена велике густине, дошло је до визуелних промена. Оптичке промене изазване сударима јона различитих доза и енергија са полимером дале су различите нијансе обојења. Ове промене приказане су на слици 28.

Са слике 28 се могу запазити промене у нијанасама боје, које се крећу од светло смеђе до потпуно црне. Интензитет обојења је директно у сагласности са дозом имплантације, тако да код дозе од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 доминира светло смеђа боја, док за максималне дозе имплантације од $2 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 доминира потпуно црна боја.

Оптичке промене на узорцима индуковане јонском имплантацијом су последица деструкције и кидања полимерних ланаца, делимичне преципитације угљеника као и уграђивања металних јона у полимерну основу. Сви ови фактори утичу на то да се светлост на површини и у области зоне радијационог оштећења, различито прелама и даје другачији визуелни ефекат (степен обојења).

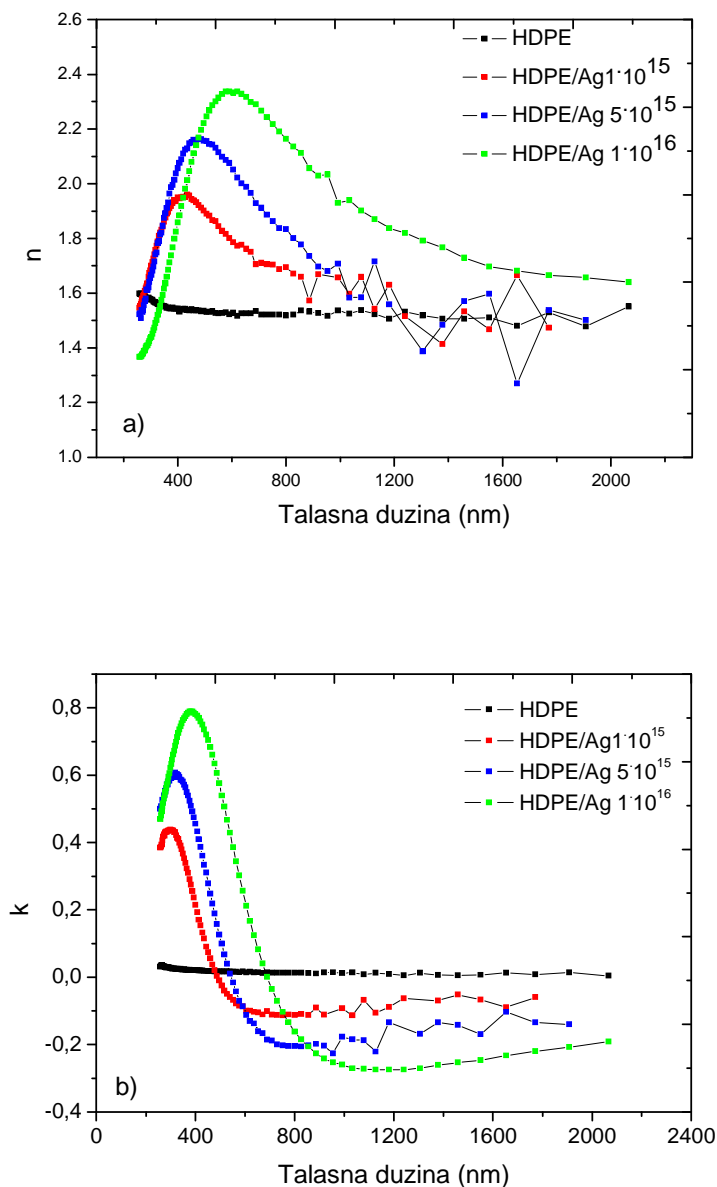


Слика 28. Оптичке промене на полиетилену велике густине изазване јонском имплантацијом јона сребра и злата

6.2 Елипсометријска карактеризација

6.2.1 Карактеризација узорака имплантираних јонима сребра енергије 60 keV

Степен оптичких промена на полиетилену велике густине услед имплантације јона сребра дозама $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 приказан је на слици 29. Слика 29а приказује зависност индекса преламања (n) од таласне дужине. За неимплантирани узорак HDPE уочава се скоро константна вредност индекса преламања од таласне дужине и има вредност око 1,5. То указује на постојање хомогености у структури HDPE јер не долази до значајније промене брзине светлости а самим тим и индекса преламања кроз полимер. Имплантацијом јона сребра у полиетилен велике густине долази до значајних промена у оптичким спектрима. Имплантацијом јона сребра дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 јавља се максимум индекса преламања на таласној дужини од 420 nm и износи 1,94. Тај максимум расте са повећањем дозе имплантације на $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 и износи 2,15 на таласној дужини од 482 nm. Исти тренд се јавља и код максималне дозе имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 , где се максимум индекса преламања јавља на таласној дужини од 596 nm и износи 2,32.



Слика 29. Оптички спектри система HDPE/Ag имплантираног дозама $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 : а) зависност n од таласне дужине б) зависност k од таласне дужине

Очигледан је тренд пораста и померања максимума индекса преламања ка већим таласним дужинама са повећањем дозе имплантације.

Већа концентрација јона сребра у полимеру представља и већу препреку простирању светлости кроз материјал и због тога вредности индекса преламања расту са повећањем дозе имплантације.

На слици 29б представљена је зависност коефицијента екстинкције (k) од таласне дужине. За неимплантирани узорак уочава се константна вредност коефицијента екстинкције, блиска нули, без обзира на вредност таласне дужине. То указује на велики степен транспарентности чистог полиетилена велике густине (HDPE) у читавом опсегу таласних дужина. Имплантацијом јона сребра различитих доза долази до појаве сличног тренда као и код индекса преламања. У случају минималне дозе од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 јавља се максимум коефицијента екстинкције на 304 nm и износи 0,41. У случају дозе од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 максимум коефицијента екстинкције се помера на 323 nm и износи 0,59. Имплантацијом максималне дозе јона сребра коефицијент екстинкције добија вредност од 0,79 на таласној дужини од 389 nm (Табела 2).

Коефицијент екстинкције је мера оптичке апсорпције неког материјала. У случају имплантације јона сребра различитим дозама, долази до повећања степена апсорпције са повећањем дозе имплантације. То је у складу са очекиваним резултатима јер је количина имплантираног материјала директно пропорционална степену апсорпције.

Укупни ефекат имплантације јона сребра различитим дозама у HDPE је оптичка активација полимера и постојање максимума индекса преламања и коефицијента екстинкције у односу на неимплантирани HDPE који је потпуно транспарентан и оптички неактиван материјал док се не модификује.

Табела 2. Зависност индекса преламања и коефицијента екстинкције од дозе имплантације за системе HDPE/Ag

Доза имплантације (јона/cm ²)		1·10 ¹⁵		5·10 ¹⁵		1·10 ¹⁶	
Индекс преламања (n)	Таласна дужина (nm)	1,94	420	2,15	482	2,32	596
Коефицијент екстинкције (k)	Таласна дужина (nm)	0,41	304	0,59	323	0,79	389

У случају модификације HDPE јонима сребра долази до оптичке активације у ултраљубичастој (UV) и видљивој (VIS) области електромагнетног спектра.

6.2.2 Карактеризација узорка имплантираних јонима злата енергије 200 keV

На слици 30 приказани су оптички спектри добијени имплантацијом јона злата дозама 1·10¹⁵, 5·10¹⁵ и 1·10¹⁶ јона/cm² у HDPE. На слици 28а представљена је зависност индекса преламања од таласне дужине. У случају имплантације минималне дозе злата од 1·10¹⁵ јона/cm² долази до појаве извесног одступања од очекиваног. Нема појаве максимума, већ се јавља један локални минимум. Ипак, овај оптички спектар се може третирати и као константа. То значи да нема значајнијих оптичких промена у односу на неимплантирани HDPE.

Табела 3. Зависност индекса преламања и коефицијента екстинкције од дозе имплантације за системе HDPE/Au

Доза имплантације (јона/cm ²)		1·10 ¹⁵		5·10 ¹⁵		1·10 ¹⁶	
Индекс преламања (n)	Таласна дужина (nm)	-	-	2,48	1410	2,48	1410
Коефицијент екстинкције (k)	Таласна дужина (nm)	-	-	0,93	634	0,81	634

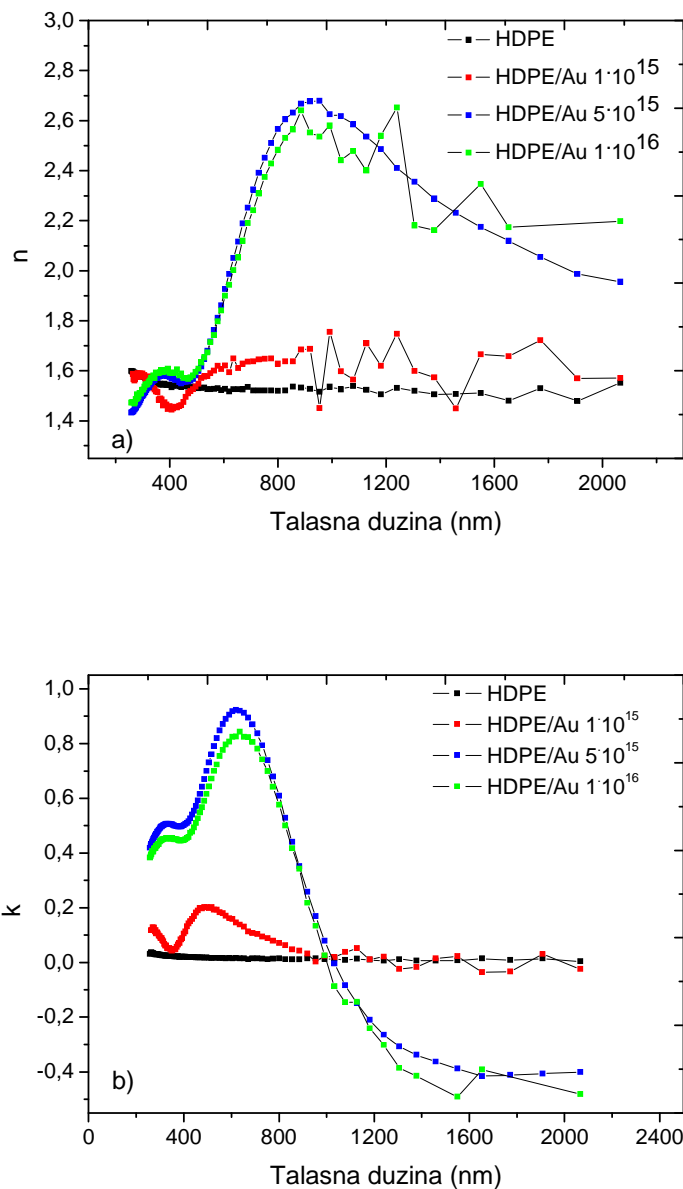
У случају имплантације јона злата дозама $5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² долази до оптичке активације полимера. Вредности насталих максимума су веома блиске и износе 2,48 на таласној дужини од 1410 nm.

Зависност коефицијента екстинкције од таласне дужине за узорке имплантиране јонима злата различитим дозама приказана је на слици 28б.

Слично као и у случају индекса преламања, минимална доза јона злата од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² даје извесна одступања са једним локалним минимумом и максимумом. Како су те вредности ипак врло блиске нули, може се сматрати да је у овом случају узорак прилично транспарентан.

Са повећањем дозе имплантације на $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² јавља се максимум апсорпције на таласној дужини од 634 nm и има вредност од 0,93. Имплантацијом максималне дозе јона злата од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² вредност таласне дужине се битније не мења, док се коефицијент екстинкције мало смањује на вредност од 0,81. У случају јона злата имплантираних у полимерну основу, долази до извесних одступања од законитости, јер максимална доза

имплантације (количина јона) не значи и максимално преламање и апсорпцију (Табела 3).



Слика 30. Оптички спектри система HDPE/Au имплантираног дозама $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 : а) зависност n од таласне дужине б) зависност k од таласне дужине

Очигледно да у случају злата постоји нека концентрација засићења јонских врста после које вредности индекса преламања и коефицијента екстинкције остају константне.

Имплантацијом јона злата различитих доза дошло је до оптичке активације али тек са повећаним дозама. Минимална доза јона злата није битније активирала и оптички модификовала полимер. У случају имплантације јона злата у HDPE оптичка активација се одвија у видљивој (VIS) и инфрацрвеној (IR) области електромагнетног спектра.

6.2.3 Карактеризација узорака имплантираних јонима злата различитих енергија дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

На слици 31 приказани су оптички спектри добијени имплантацијом јона злата енергијама од 50, 100, 150 и 200 keV при константној дози од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm².

Слика 31а представља зависност индекса преламања од таласне дужине. Имплантацијом јона злата енергијом од 50 keV запажа се оптичка активација полимера и максимум индекса преламања на таласној дужини од 542 nm који има вредност од 2,24. Повећањем енергије имплантације на 100 keV долази до повећања индекса преламања на 2,34 на таласној дужини од 654 nm. Исто понашање се наставља и на узорку имплантираном јонима злата од 150 keV где се индекс преламања незнатно повећава на 2,36 при таласној дужини од 738 nm. Имплантацијом јона злата максималном енергијом од 200 keV долази до највећег померања у вредности индекса преламања као и таласне дужине. Вредност индекса преламања износи 2,68 на таласној дужини од 930 nm (табела 4). Ово указује на највећи степен оптичких промена, изазваних управо енергијом јона. Највећа енергија јона злата изазвала је и највећи степен оптичке активације полимерног материјала.

Зависност коефицијента екстинкције од таласне дужине приказана је на слици 31б. Слично понашање се јавља и у овом случају као и код индекса преламања.

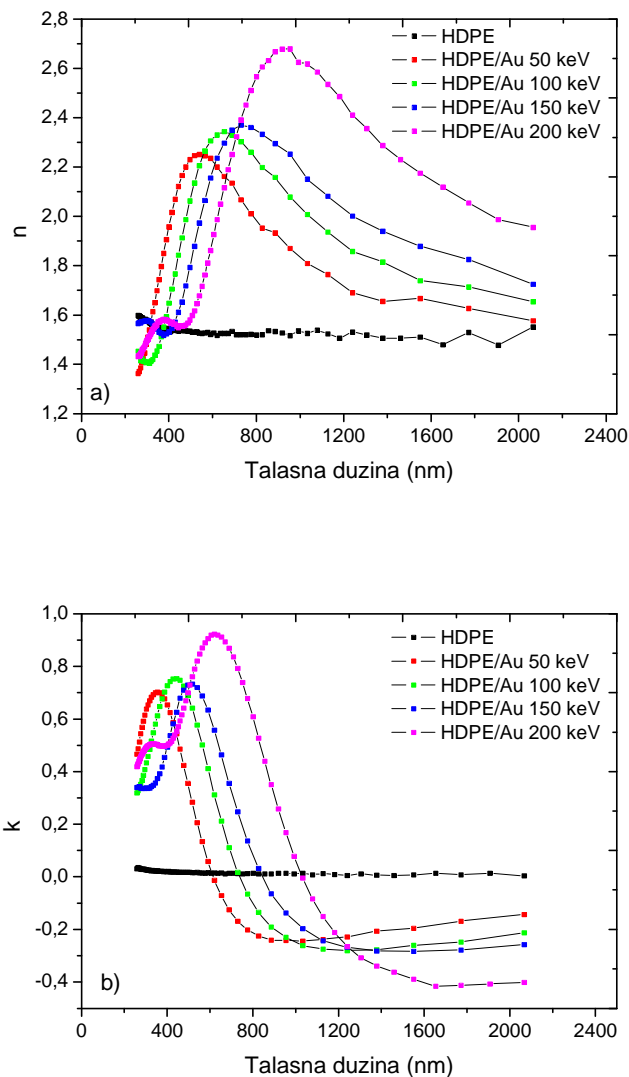
Табела 4. Зависност индекса преламања и коефицијента екстинкције од дозе имплантације за системе HDPE/Au имплантираним различитим енергијама

Енергија имплантације (keV)		50		100		150		200	
Индекс преламања (n)	Таласна дужина (nm)	2,24	542	2,34	654	2,36	738	2,68	930
Коефицијент екстинкције (k)	Таласна дужина (nm)	0,7	350	0,75	440	0,73	516	0,92	624

За енергију од 50 keV коефицијент екстинкције има вредност од 0,7 на таласној дужини од 350 nm и са повећањем енергије имплантације сукцесивно на 100, 150 и 200 keV вредности ових коефицијената добијају вредности од 0,75, 0,73 и 0,92 редом. Таласне дужине максимума апсорпције се померају ка већим и имају следеће вредности 440, 516 и 624 nm.

С обзиром на то да су у овом случају имплантирани јони злата различитих енергија добијени максимуми оптичких побуда су слични као код имплантације јона злата различитим дозама. Разлог за овакво понашање лежи у природи злата, јер представља једну од основних одлика тог елемента.

И код ових узорака долази до оптичке активације полимера у видљивој (VIS) области и инфрацрвеној (IR) области.



Слика 31. Оптички спектри система HDPE/Au имплантираног дозом $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 различитих енергија: а) зависност n од таласне дужине б) зависност k од таласне дужине

Из свега наведеног може се закључити да је својство наночестица злата у полимерној основи да преламају и апсорбују светлост у тачно дефинисаним областима електромагнетног спектра, зависно од енергије имплантираних јона.

6.2.4 Карактеризација узорака имплантираних прво јонима сребра па јонима злата

Код ових узорака извршена је двојна имплантација, прво јона сребра а затим јона злата. Овакава врста имплантације се назива коимплантација. Минимална доза коимплантације сребра и злата од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 доводи од појаве локалног максимума индекса преламања од 1,96 на таласаној дужини од 614 nm (слика 32а).

Табела 5. Зависност индекса преламања и коефицијента екстинкције од дозе имплантације за системе HDPE/Ag-Au

Доза имплантације (јона/ cm^2)		$1 \cdot 10^{15}$		$5 \cdot 10^{15}$		$1 \cdot 10^{16}$	
Индекс преламања (n)	Таласна дужина (nm)	1,96	614	2,43	825	2,66	949
Коефицијент екстинкције (k)	Таласна дужина (nm)	0,44	429	0,81	574	0,89	640

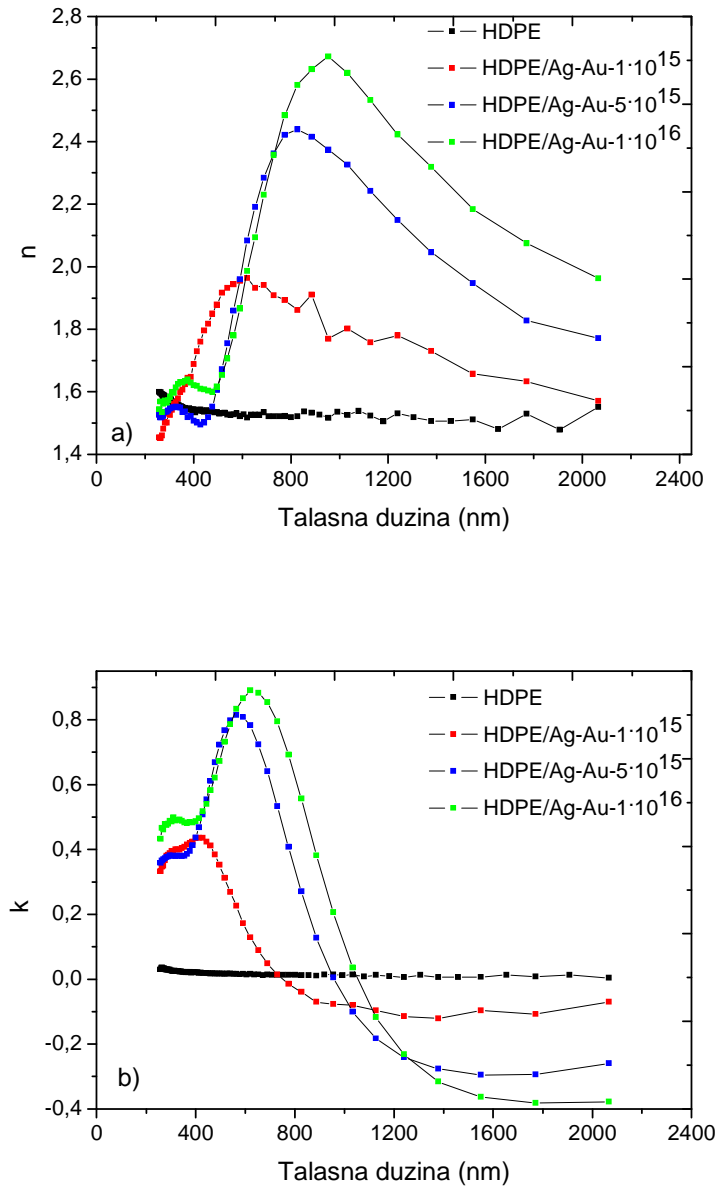
Повећавањем количине имплантираних јона сребра и злата на $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 индекс преламања се повећава на 2,43 на таласној дужини од 825 nm. Максималном дозом коимплантације постиже се и максимум индекса преламања од 2,66 на таласној дужини од 949 nm (табела 5).

. На слици 32б приказана је зависност коефицијента екстинкције од таласне дужине за систем HDPE/Ag-Au. Коимплантација је утицала на то да се и коефицијент екстинкције мења као и индекс преламања.

У случају минималне дозе имплантације од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² долази до мање апсорпције узорка који има коефицијент екстинкције од 0,44 на таласној дужини од 429 nm. Даљим повећавањем количине имплантираних јона сребра и злата долази до померања максимума коефицијента екстинкције на таласну дужину од 574 nm при вредности од 0,81, да би за највећу дозу имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm², коефицијент имао вредност од 0,89 на таласној дужини од 640 nm.

Анализом добијених оптичких промена услед коимплантације, може се запазити да облици оптичких спектра имају сличност са спектрима код имплантације чистог сребра, док се вредности индекса преламања и коефицијента екстинкције повећавају и померају ка већим таласним дужинама као код злата.

Ово упућује на закључак да прва имплантирана јонска врста (сребро) диктира тренд понашања, док друга јонска врста (злато) доминира у погледу физичких и хемијских својстава активираниог полимера.



Слика 32. Оптички спектри система HDPE/Ag-Au имплантираног дозама $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 : а) зависност n од таласне дужине б) зависност k од таласне дужине

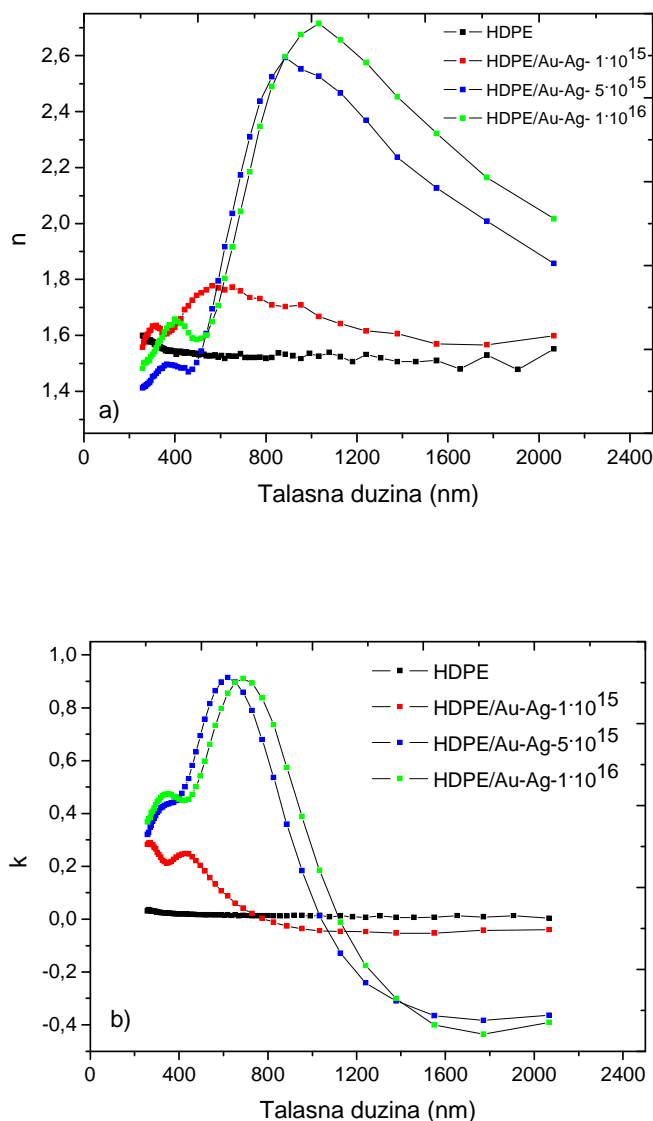
6.2.5 Карактеризација узорака имплантираних прво јонима злата а затим јонима сребра

Код коимплантације прво јона злата а затим јона сребра уочава се понашање слично као код имплантације само јона злата (табела 6, слика 31).

Табела 6. Зависност индекса преламања и коефицијента екстинкције од дозе имплантације за системе HDPE/ Au-Ag

Доза имплантације (јона/cm ²)		1·10 ¹⁵		5·10 ¹⁵		1·10 ¹⁶	
Индекс преламања (n)	Таласна дужина (nm)	1,78	586	2,57	910	2,72	1032
Коефицијент екстинкције (k)	Таласна дужина (nm)	0,25	441	0,91	629	0,91	697

Веома слично као код имплантације само јона злата долази до оптичких побуда само при већим дозама имплантације. Ипак, пошто се ради о имплантацији две јонске врсте, утицај јона сребра се осећа тако да ефекти имплантације минималном дозом нису потпуно занемарљиви. Прва имплантирана јонска врста (злато) и у овом случају диктира укупни тренд понашања оптичких спектра, док друга јонска врста (сребро) делимично утиче на својства мењајући праг осетљивости оптичке побуде активираниог полимера.



Слика 33. Оптички спектри система HDPE/Au-Ag имплантираног дозама $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 : а) зависност n од таласне дужине б) зависност k од таласне дужине

На слици 33а, где је представљена зависност индекса преламања од таласне дужине, за минималну дозу имплантације долази до мале оптичке побуде полимера. Максимум индекса преламања се јавља на таласној дужини од 586 nm и износи 1,78. Велики скок у вредности индекса преламања јавља се са повећањем дозе на $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 и он износи 2,57 на таласној дужини од

910 nm. Коимплантацијом максималне дозе од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² индекс преламања добија вредност од 2,72 на таласној дужини од 1032 nm.

Слика 33б која приказује зависност коефицијента екстинкције од таласне дужине показује уједначено понашање као и код индекса преламања. Очигледан је ефекат мале оптичке промене изазване минималном дозом имплантације. Коефицијент екстинкције у овом случају има локални максимум на таласној дужини од 441 nm и има вредност 0,25. Као и у случају индекса преламања и коефицијент екстинкције нагло расте тек са повећањем дозе имплантације на $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² и на таласној дужини од 629 nm има вредност 0,91. Максимална доза коимплантације доводи само до повећања таласне дужине максимума коефицијента екстинкције на 697 nm док му се вредност није променила.

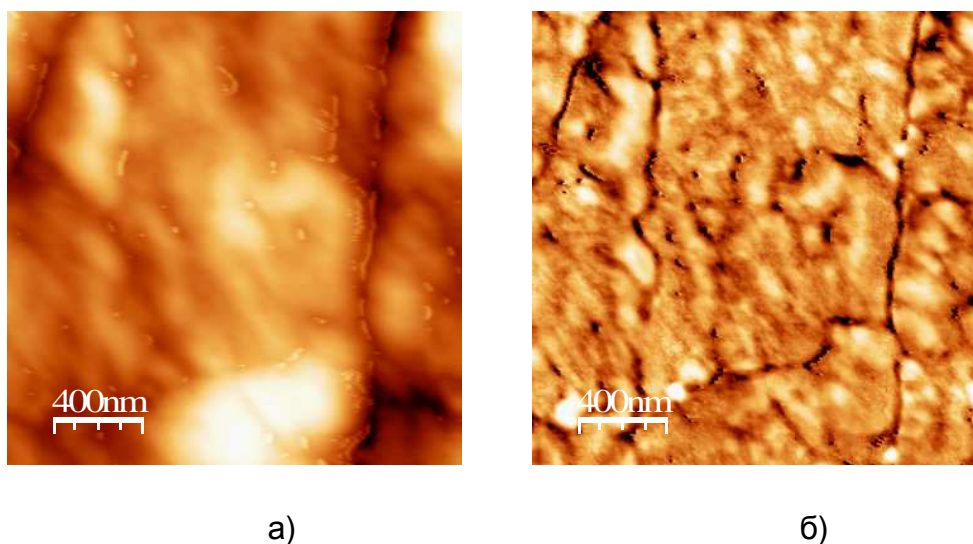
Резултат имплантације јона сребра и злата у HDPE различитим дозама и енергијама је свакако оптичка активација полимера. Основно оптичко својство полиетилена велике густине јесте управо транспарентност у делу ултраљубичастог, видљивог и у делу инфрацрвеног спектра. Друга, значајнија страна јонске имплантације у полимерну основу јесте формирање наночестица или малих кластера сребра и злата, који значајно померају таласне дужине максимума апсорпције и преламања у односу на комадни узорак. Из ових разлога су наноструктурни системи метал – полимер у фокусу истраживања, јер представљају потенцијалне веома брзе сензоре. Познато је да комадни узорци сребра и злата апсорбују у видљивом делу спектра на таласним дужинама у опсегу од 400 до 500 nm. Када су честице сребра и злата нанометарских величина, оне имају потпуно другачија својства [3, 10]. И у случају сребра и у случају злата, апсорпциона и рефлексiona својства наноструктурних система метал – полимер се померају драстично ка већим таласним дужинама. То је још више изражено за системе имплантиране јонима злата, где су апсорпциони максимуми померени у инфрацрвену област. Из тог разлога су системи HDPE/Au веома интересантни за примену у гасним

сензорима јер већина гасова има вибрације веза управо у инфрацрвеној области.

7 Карактеризација површинских структурних и морфолошких промена и анализа попречног пресека помоћу микроскопа атомских сила – AFM

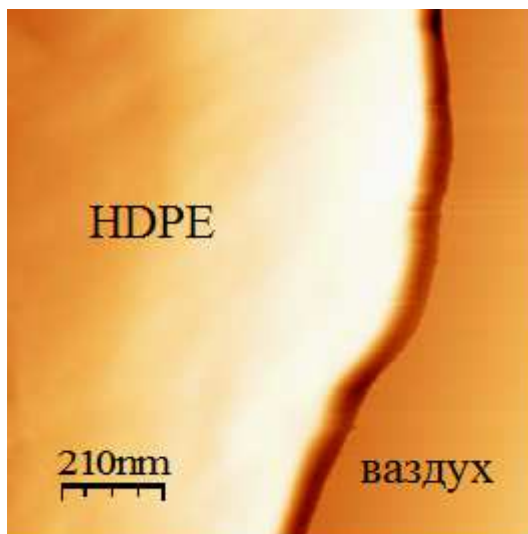
7.1 Карактеризација неимплантираног полиетилена велике густине (HDPE)

На слици 34 представљене су топографска (лево) и фазна (десно) AFM слика неимплантираног HDPE. Величина фазних и топографских слика у свим случајевима износи $2 \times 2 \mu\text{m}$. То је од значаја за каснију детаљнију фазну анализу површине. Узорак неимплантираног HDPE је хомоген и у топографском и у фазном смислу. Почетна храпавост HDPE износи $9,42 \text{ nm}$.



Слика 34. а) AFM топографска анализа неимплантираног HDPE, б) AFM фазна анализа неимплантираног HDPE ($2 \times 2 \mu\text{m}$)

Уочљива је хомогена структура полимера са великим зрнима која указује на постојање неке врсте уређења и оријентације полимерних ланаца. Да би се стекао увид и у дубинску расподелу имплантираних узорака снимљен је и попречни пресек неимплантираног HDPE (1,1 x 1,1 μm), приказан на слици 33. Попречни пресек снимљен је помоћу AFM микроскопа са контролисаном силом (force modulation microscopy, FMM).

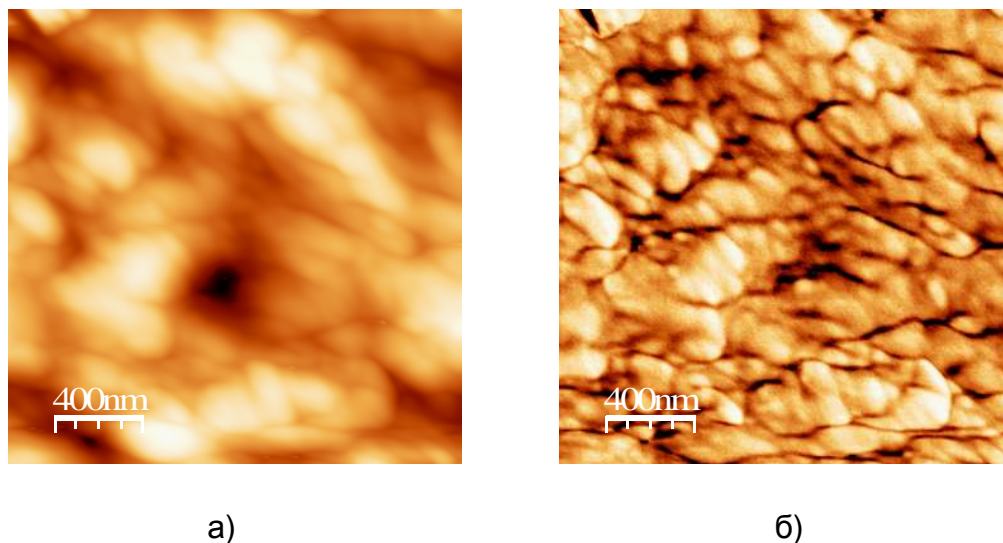


Слика 35. FMM попречног пресека неимплантираног HDPE (1,1 x 1,1 μm)

Са слике 35. попречног пресека неимплантираног HDPE уочава се јасна граница ваздух (десно) – HDPE (лево) и једна тамна линија која представља ивицу узорка HDPE. Ова слика не показује оштећења изазвана имплантацијом, тако да је структура попречног пресека полимера неоштећена и прилично је хомогена.

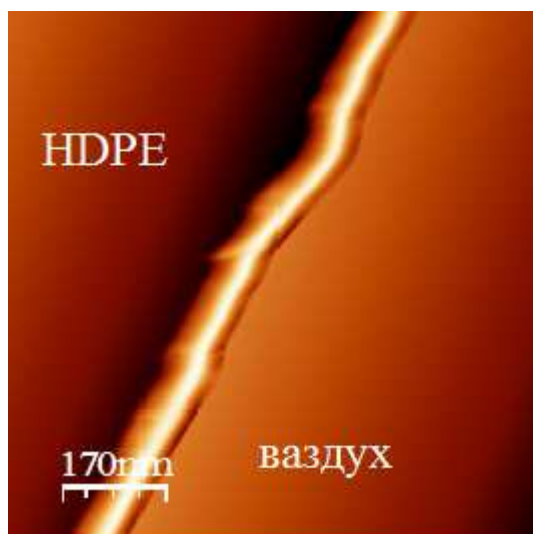
7.2 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

На слици 36. приказан је узорак HDPE имплантиран јонима Ag⁺ енергије 60 keV и дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm².



Слика 36. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Ag⁺ јонима енергије 60 keV дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места ($2 \times 2 \mu\text{m}$)

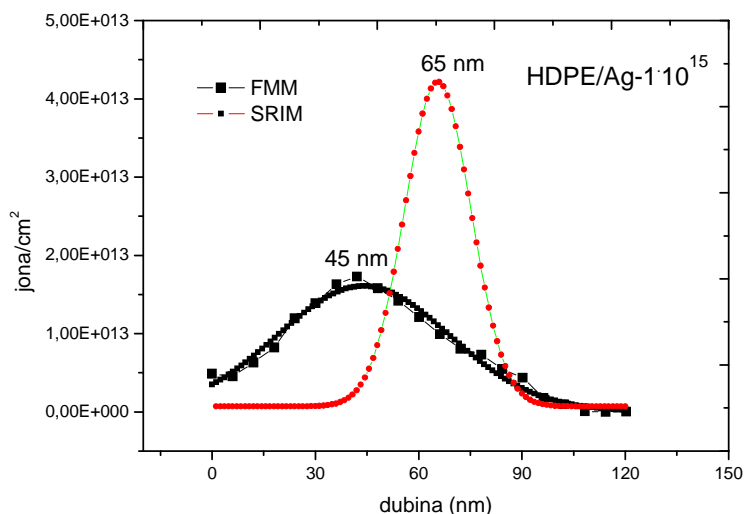
Након имплантације јонима сребра најмањом дозом уочавају се промене на површини HDPE. Структура полимера више није хомогена, површина је храпавија са јасно дефинисаним зрнима. Вредност средње квадратне храпавости (RMS) износи 11,12 nm, што представља повећање храпавости у односу на неимплантирани HDPE.



Слика 37. FMM попречног пресека HDPE имплантираног Ag^+ јонима енергије 60 keV дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 (832 x 832 nm)

Попречни пресек снимљен FMM техником приказује дубинску расподелу јона сребра у полимерном матриксу, зону радијационог оштећења полимера и границу ваздух-полимер (слика 37).

Јасно се уочавају различите зоне на граници ваздух (десно) – HDPE (лево). На слици доминира светла област која представља зону радијационог оштећења полимера, као и место где су смештени имплантирани јони сребра. Ширина те зоне износи око 90 nm а максимум расподеле јона сребра је на 45 nm. То указује на чињеницу да се највећа количина имплантираних јона налази на дубини од 38 nm док неки досежу и до 120 nm дубине.



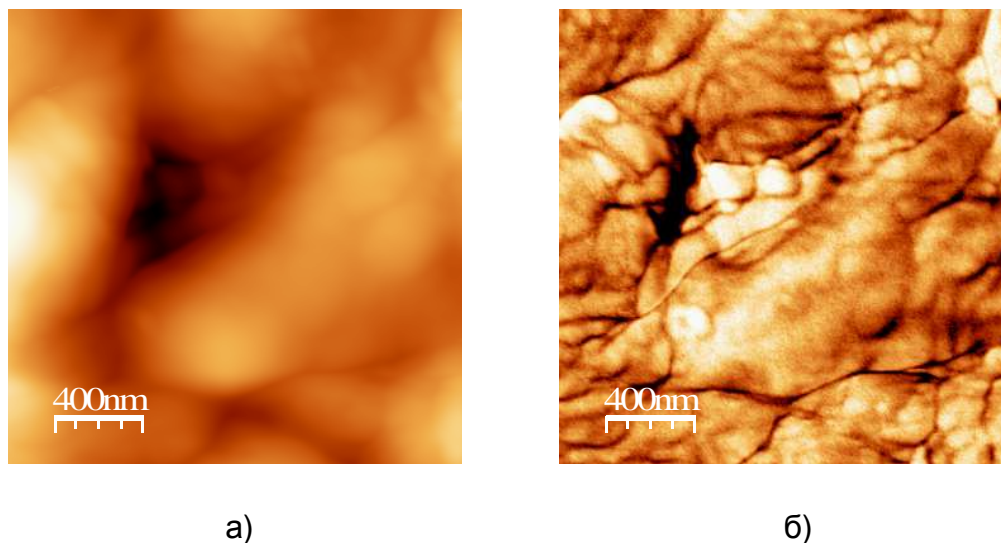
Слика 38. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

На слици 38 дато је поређење имплантационог профила добијеног експерименталним путем и теоријског имплантационог профила. Са дијаграма се види да експериментално добијени профил помоћу FMM технике одговара слици попречног пресека, док теоријски добијен имплантациони профил показује нешто већу дубину имплантације сребрних јона. Према SRIM програмском пакету тај максимум се за овај случај налази на око 65 nm, док је експериментално добијени пројектовани диметр јона на 45 nm. Разлика у вредности максимума расподеле се може објаснити недостацима софтверског пакета SRIM у описивању реалних интеракција и међусобних јонских судара.

У циљу обезбеђења репродуктивности резултата, за експериментално одређен имплантациони профил израчуната је релативна грешка. Са слике 35 узето је 10 места са којих су одређени имплантациони профили. Релативна грешка у случају имплантације јона сребра дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² износи 2.3 %.

7.3 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

На слици 39 приказан је узорак HDPE имплантиран јонима сребра енергије 60 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm².



Слика 39. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Ag⁺ јонима енергије 60 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места ($2 \times 2 \mu\text{m}$)

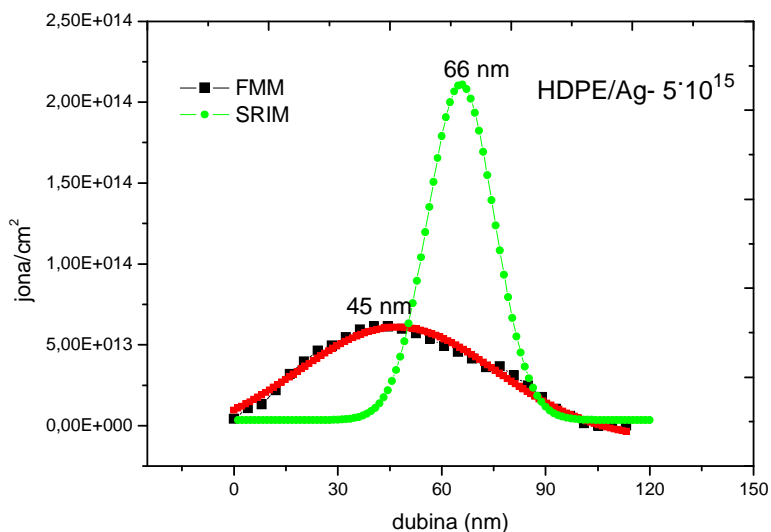
Приликом имплантације јона сребра у HDPE дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² долази до повећања храпавости површине и она износи 29,76 nm. Већа количина јона сребра додатно храпави површину и уноси додатне поремећаје у структуру HDPE. Зрна постају већа јер долази до агрегације и спајања малих зрна у већа, што се запажа са слике 39б. Увид у просторну и дубинску расподелу сребра у полимеру омогућује FMM слика попречног пресека овог узорка приказана на слици 39.



Слика 40. FMM попречног пресека HDPE имплантираног Ag^+ јонима енергије 60 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 ($1 \times 1 \mu m$)

Са слике 40 такође се запажају границе фаза ваздух и HDPE са израженом зоном имплантације и локалног радијационог оштећења. Реални имплантациони профил показује ширу расподелу и делимично одступање од Гаусијанске расподеле.

SRIM софтверски пакет предвиђа јасну Гаусијанску расподелу и нешто већу дубину максимума имплантираних јона сребра у полимеру (слика 41). Реални максимум се јавља на дубини од 45 nm док теоријска калкулација предвиђа максимум на 66 nm. Тренд разлике у овим вредностима је скоро идентичан претходном узорку. Јони сребра заустављају се на мањој дубини од предвиђене услед међусобних интеракција и вероватно великог степена разарања полимера и његове семи - кристалне структуре.

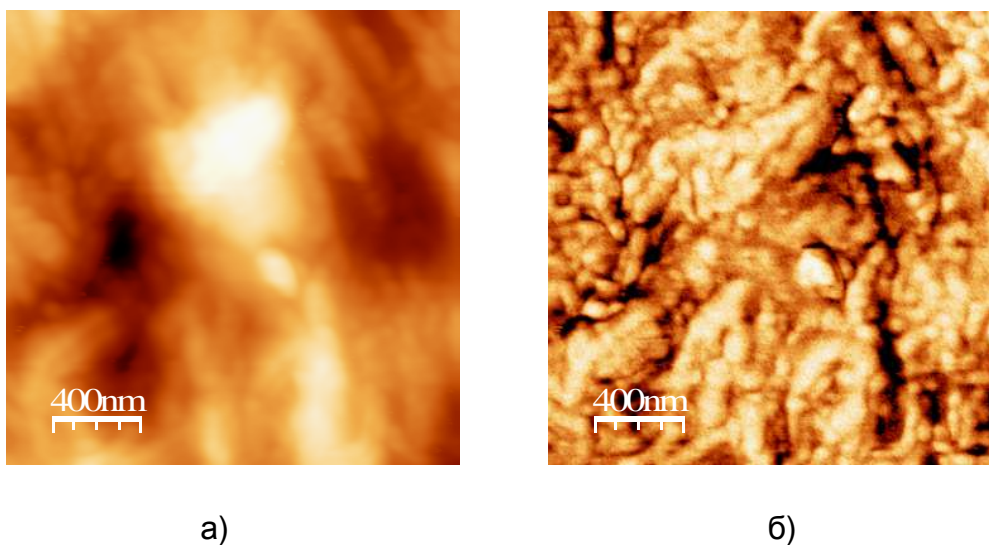


Слика 41. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

Релативна грешка мерења у случају имплантације јона сребра дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² износи 2,8 %. Разлог за нешто већу вредност грешке него код имплантације минималне дозе сребра је у томе што је имплантациони профил код овог узорка прилично оштећен (слика 40). Разлике у ширини зоне имплантације довеле су до статистички веће разлике у ширинама имплантационих профила.

7.4 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm²

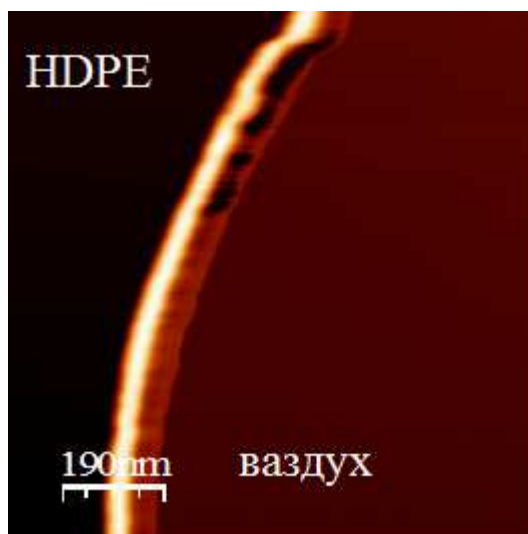
Топографска и фазна анализа узорка имплантираног максималном дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² приказана је на слици 40.



Слика 42. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Ag⁺ јонима енергије 60 keV дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места ($2 \times 2 \mu\text{m}$)

Са фазне слике 42б запажа се поновно уситњавање зрна на површини HDPE а то се додатно манифестује смањењем храпавости, тако да RMS износи 16,1 nm. Имплантирани јони сребра довели су до спонтаног уређења разрушене површине тако што су се зрна при максималној дози имплантације разбила у мања и на тај начин се боље спаковала и смањила укупну храпавост.

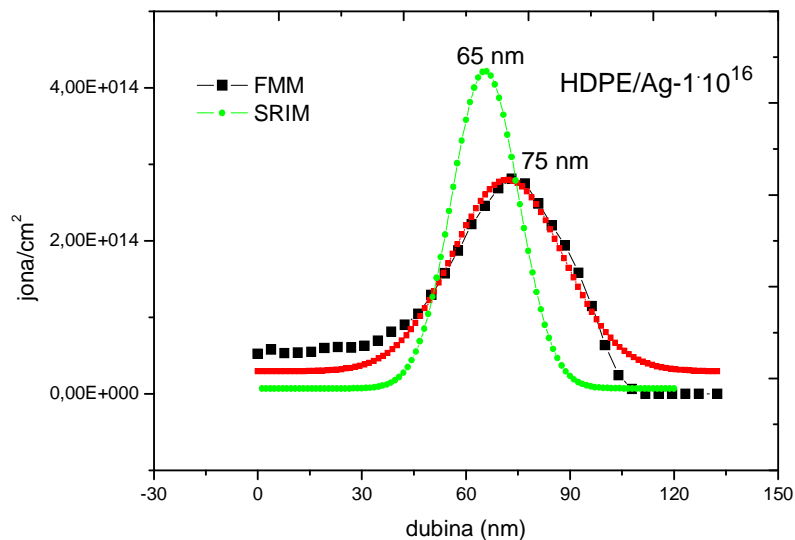
На слици 43 дат је попречни пресек узорка HDPE имплантираног максималном дозом. Област имплантације је јасно уочљива и обухвата првих 120 nm полиетилена велике густине.



Слика 43. FMM попречног пресека HDPE имплантираног Ag^+ јонима енергије 60 keV дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 (968 x968 nm)

Имплантирани слој је доста хомоген са малим нехомогеностима које се јављају услед неједнаке фокусираности снопа јона и постојања ефекта заклањања. Ефекат заклањања је последица неједнаких упадних углова јона на површину мете. Тамне области у имплантираном слоју који је светле боје су уствари неимплантиран или веома мало имплантиран полимер и у њему је очигледан дефицит јона сребра.

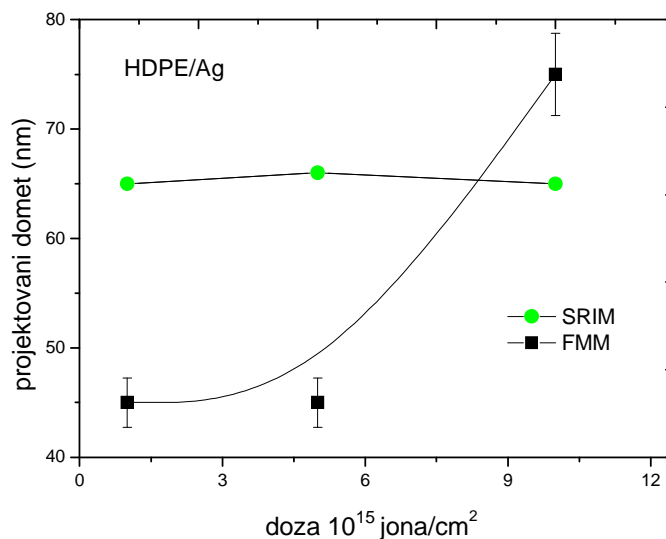
Слика 44 представља поређење реалног и теоријског имплантационог профила. Код узорка имплантираног максималном дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 долази до обрнуте ситуације него код претходних узорака имплантираних јонима сребра.



Слика 44. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

Реални имплантациони профил је померен ка већим дубинама и максимум се налази на 75 nm. Теоријски максимум је и у овом случају на око 65 nm. Разлог због кога се десило померање максимума расподеле код највеће дозе имплантације ка већим дубинама је вероватно количина јона сребра која се сместила у константну запремину полимера. На тај начин максимум расподеле јона сребра се померио у дубину да би омогућио смештање свих имплантираних јона.

Релативна грешка мерења FMM пројектованог домета израчуната је са слике 43, помоћу 10 различитих имплантационих профила. С обзиром да је зона имплантације хомогена и да прати облик површине, није било већих одступања од експериментално добијене вредности. Релативна грешка износи 1,3 %.

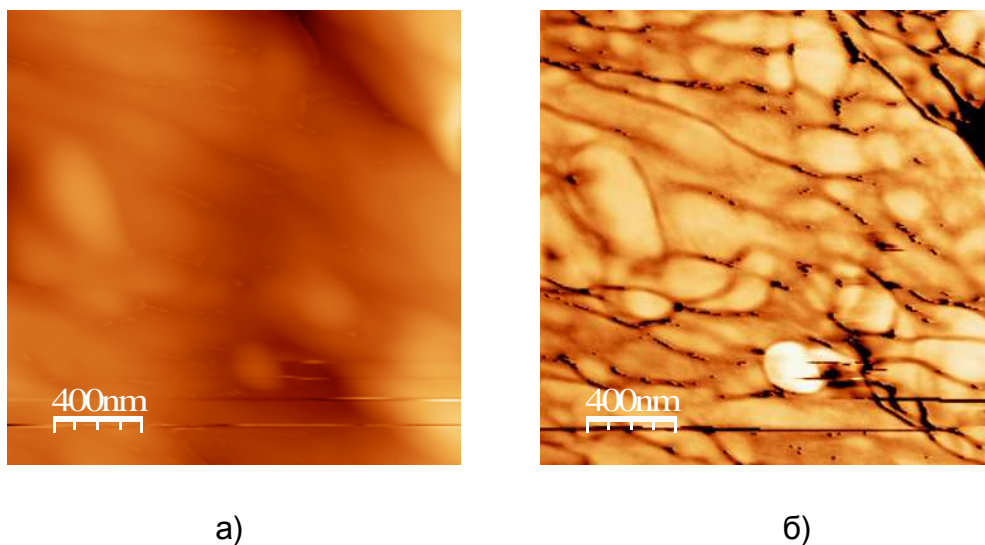


Слика 45. Зависност пројектованог домета од дозе имплантације за теоријски прорачун (SRIM) и експерименталне резултате (FMM).

На слици 45 приказана је зависност положаја пика имплантираног сребра од дозе за теоријски прорачун (SRIM) и експериментално добијене резултате (FMM). Са овог дијаграма се може приметити да у случају теоријски добијених резултата нема значајније промене у положају пика пројектованог домета. То је последица недостатака софтверског пакета (SRIM) који не може да узме у обзир сложене интеракције између самих јона а нарочито промене које настају радиолизом и термолизом полиетилена велике густине. Из тог разлога код експериментално добијених резултата долази до промена у положају пројектованог домета нарочито код највеће дозе имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm².

7.5 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV, дозе $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

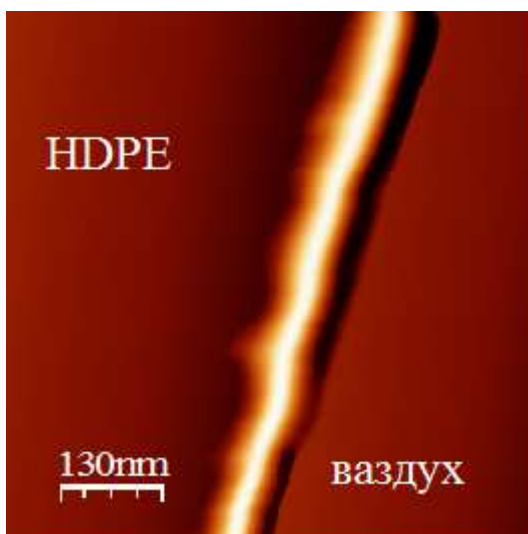
На слици 46 приказана је топографска и фазна анализа узорка HDPE имплантираног јонима злата минималном дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm².



Слика 46. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Au⁺ јонима енергије 200 keV дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места (2 x 2 μ m)

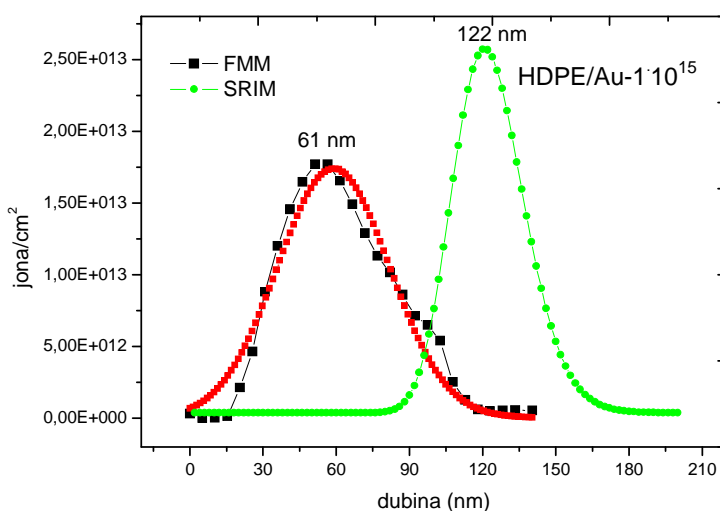
Јони злата су на површини HDPE формирали велика зрна услед велике енергије коју поседују и масе која је скоро два пута већа од масе јона сребра. То се најјасније види са слике 46б. Очигледан је другачији тренд модификације површине него код претходних узорака. Храпавост површине износи 24.26 nm што представља велики скок храпавости код минималне дозе имплантације.

На слици 47, где је приказан попречни пресек HDPE имплантираног јонима злата, види се хомогена расподела јона злата у имплантираном слоју. Такође, запажа се и улазна зона у којој нема имплантираних јона а чија је ширина око 15 nm.



Слика 47. FMM попречног пресека HDPE имплантираног Au^+ јонима енергије 200 keV дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 (635 x 635 nm)

Након улазне зоне (тамнија област, слика 47) уочава се имплантирани слој који је широк око 80 nm (светлија област, слика 47). Постојање улазне зоне је последица велике енергије од 200 keV тако да јони улазе дубље у полимерни матрикс и скоро да их нема на површини.



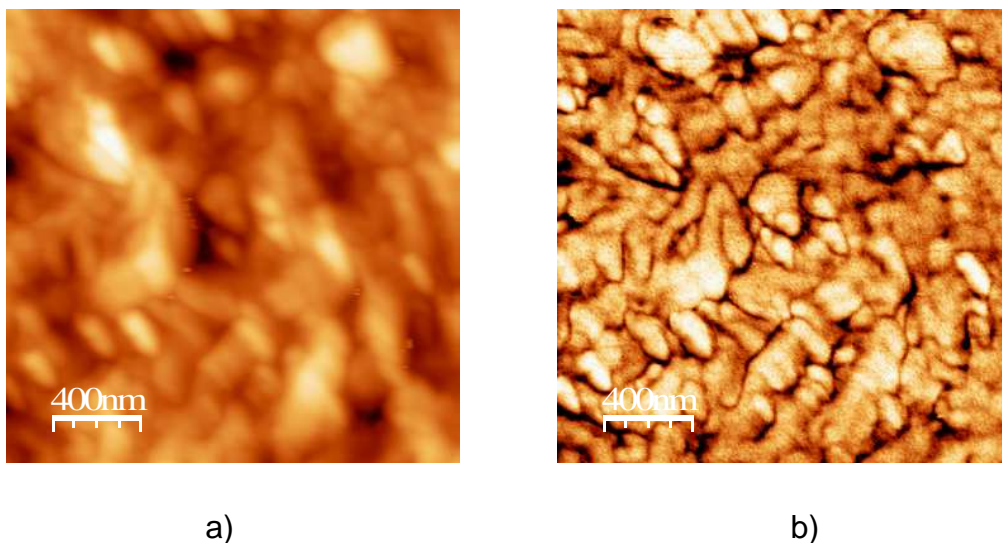
Слика 48. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

На слици 48 је приказано поређење експерименталног и теоријског имплантационог профила. Јасно је уочљива велика разлика између максимума расподеле. Реални максимум расподеле јона злата се налази на 61 nm док је по прорачуну та вредност двоструко већа и износи 122 nm. Разлог због чега се јавља оволика разлика у случају јона злата може бити њихова маса и велика енергија коју поседују. Када јони злата при овим условима погоде површину HDPE, долази до веома великог радијационог оштећења и спатеринга (sputtering). Имплантација великом енергијом доводи до великог површинског уклањања материјала мете (sputtering). Површински слојеви HDPE одлазе, па на тај начин јони злата бивају смештени ближе површини. Јони међусобно долазе у контакт, долази до неравномерног паковања у полимерној основи и не досежу дубину коју предвиђа SRIM програмски пакет.

Са слике 49 одређена је експериментална грешка мерења, где је уочљиво да имплантациони профил као и зона радијационог оштећења поседују занемарљиво статистичко ширење. Радијационо оштећење овог узорка јонима злата енергије 200 keV, утиче и на вредност релативне грешке мерења, која износи 1,2 %.

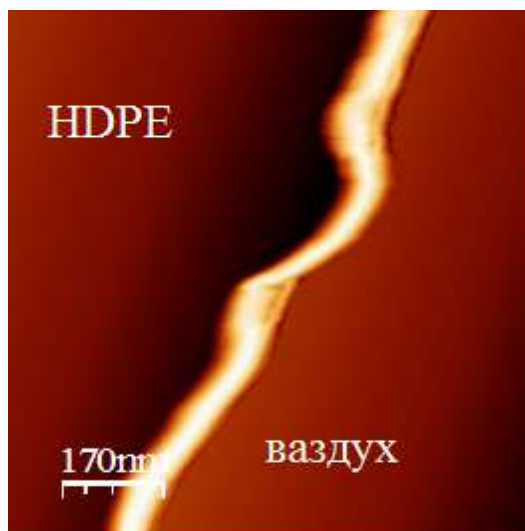
7.6 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

На слици 49 приказана је топографска и фазна анализа узорка HDPE имплантираног јонима злата енергије 200 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm². Са повећањем дозе имплантације јавља се још наглашенија зрнаста структура површине HDPE. Зрна су постала ситнија услед интеракције са јонима злата, којих је у овој фази имплантације био довољан број да прекину и поново умреже делове дугачких полимерних ланаца HDPE.



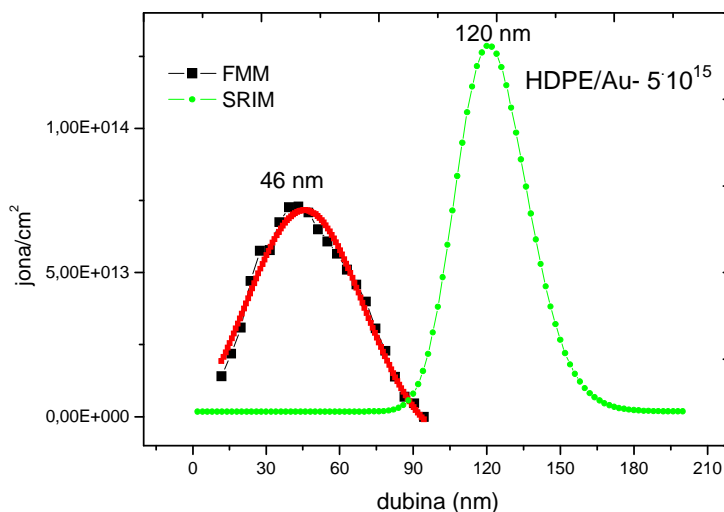
Слика 49. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Au^+ јонима енергије 200 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 , б) AFM фазна слика истог места ($2 \times 2 \mu m$)

Храпавост површине се драстично смањила на 5,62 nm. То указује да је дошло до уређења површине HDPE и да су се новонастала зрна боље спаковала и смањила укупну храпавост.



Слика 50. FMM попречног пресека HDPE имплантираног Au^+ јонима енергије 200 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 ($837 \times 837 nm$)

На слици 50 се види реални имплантациони профил злата у HDPE енергије 200 keV и дозе од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm².



Слика 51. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

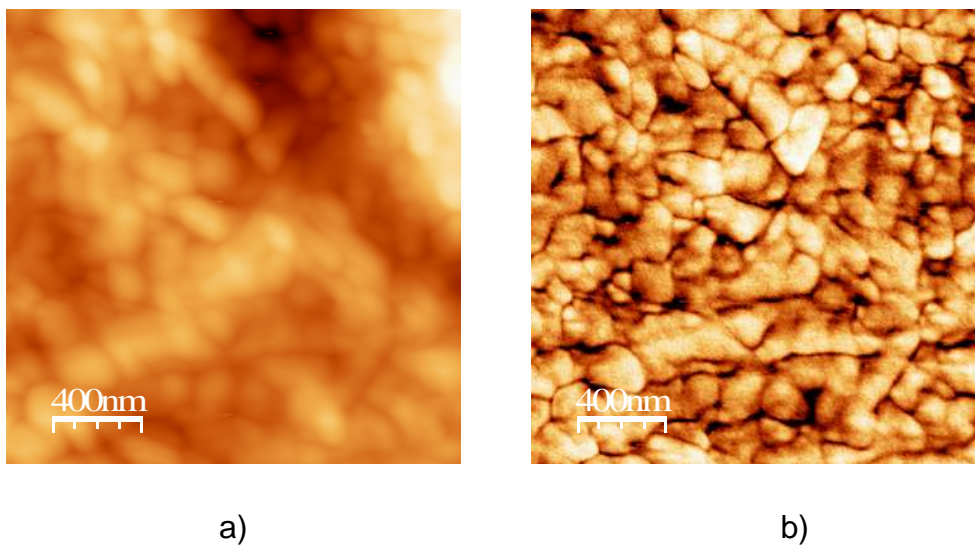
Област имплантације је као и код претходних узорака прилично хомогена, с тим што се код овог узорка не види улазна зона а ширина зоне радијационог оштећења варира. То је највероватније последица величине јона злата који се тешко смештају у веома разрушену структуру полимера.

Као што се види на слици 51, не досеже се пројектовани домет од 120 nm већ се максимум расподеле налази на 46 nm. Код овог узорка запажено је померање максимума расподеле ка мањој дубини.

Коришћењем података са слике 50, израчуната је и грешка мерења код одређивања пројектованог домета за јоне злата енергије 200 keV и дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm². Због постојања одређених одступања у ширини зоне имплантације и несавршености ивице узорка релативна грешка износи 3,3 %.

7.7 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV, дозе $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm²

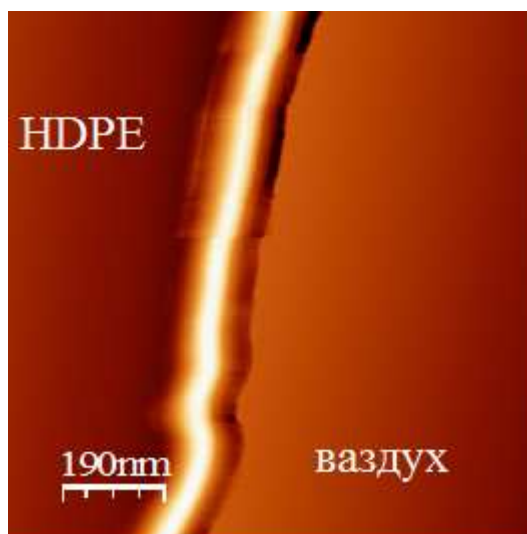
На слици 52 приказана је топографска и фазна анализа узорка HDPE имплантираног јонима злата максималном дозом. Оно што је очигледно са фазне слике (52б) то је да су новонастала зрна веома јасно дефинисана са средњим пречником од око 100 nm.



Слика 52. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Au⁺ јонима енергије 200 keV дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места (2 x 2 μ m)

Храпавост површине износи 9,42 nm што представља исту вредност храпавости као и код неимплантираног. Средњи квадрат храпавости (RMS) у овим случајевима јесте исти, иако су површине потпуно другачије.

Анализом попречног пресека датог на слици 53 уочавају се различите зоне а најизраженија је област имплантације са делимично видљивом улазном зоном.

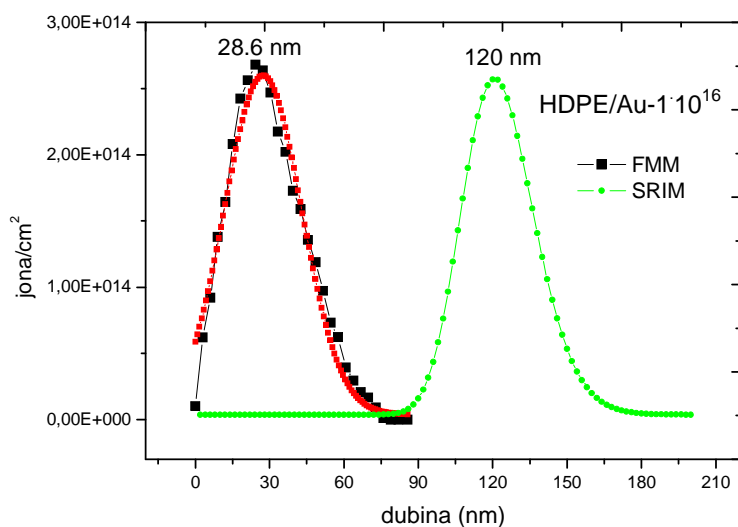


Слика 53. FMM попречног пресека HDPE имплантираног Au^+ јонима енергије 200 keV дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 (928 x 928 nm)

Ширина целе зоне радијационог оштећења је 90 nm док се максимум расподеле јона злата налази на 28,6 nm (слика 54). Статистиком која је обезбеђена са слике 53, израчуната релативна грешка мерења пројектованог домета износи 1,2 %.

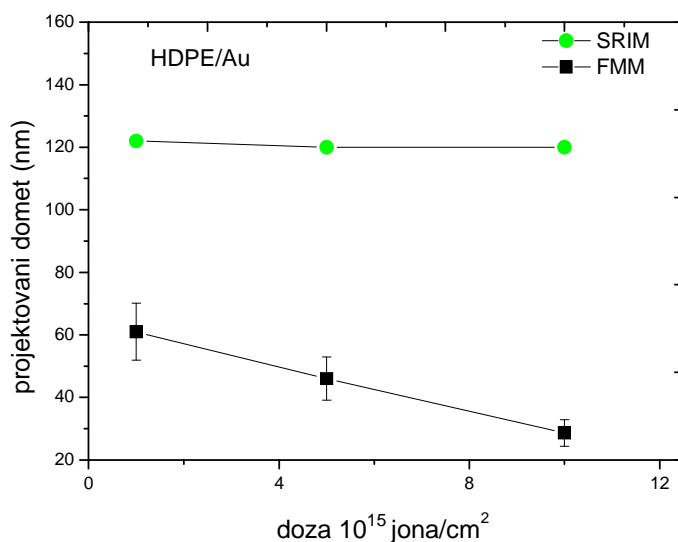
Теоријским предвиђањем пројектовани домет јона је 120 nm. Овај дијаграм показује да је дошло до још већег померања максимума расподеле злата у HDPE ка мањим вредностима дубине.

То значи да се имплантирано злато сместило још ближе површини HDPE јер услед велике дозе односно концентрације јона они су почели да попуњавају област полимерног матрикса ближу површини. Овом ефекту померања ка мањим дубинама сигурно је допринела и енергија јона злата од 200 keV. Велика енергија јона у једном моменту представља баријеру за даље напредовање имплантираних врста у материјал. Велики коефицијент површинског уклањања материјала (sputtering) доводи до додатног померања пројектованог домета ка мањим дубинама. Поред тога, максимална доза (највећа концентрација) јона злата изазвала је супротан ефекат од очекиваног, јер фаворизује нагомилавање јона злата на мањим дубинама.



Слика 54. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

Већа количина имплантираног злата у садејству са великим радијационим оштећењима довела је до формирања баријере на одређеној дубини и фаворизовању процеса ка мањим пројектованим дометима.

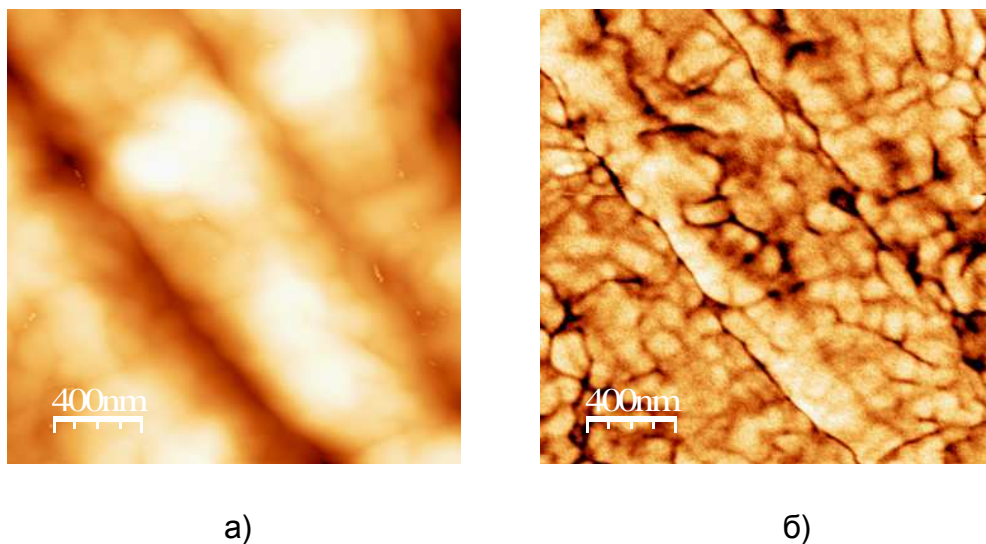


Слика 55. Зависност пројектованог домета од дозе имплантације за теоријски прорачун (SRIM) и експерименталне резултате (FMM).

То је нарочито случај кад је основни материјал полимер [6, 10]. У сва три примера имплантације злата енергије 200 keV различитим дозама запажен је тренд померања ка мањим дубинама од теоријски израчунате. То померање је представљено на слици 55.

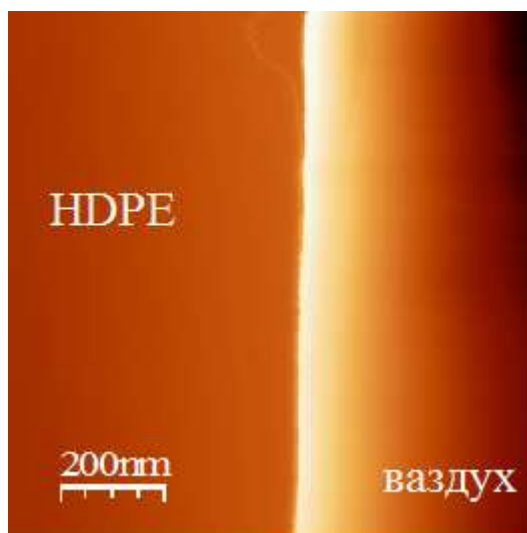
7.8 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 50 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

На слици 56 приказана је топографска и фазна анализа узорка HDPE имплантираног јонима злата енергије 50 keV, дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm². Имплантација јона злата најмање енергије изазвала је битне површинске промене на HDPE. Видљиви су трагови радијационог оштећења површине, док се на њима јављају зрна различите оријентације.



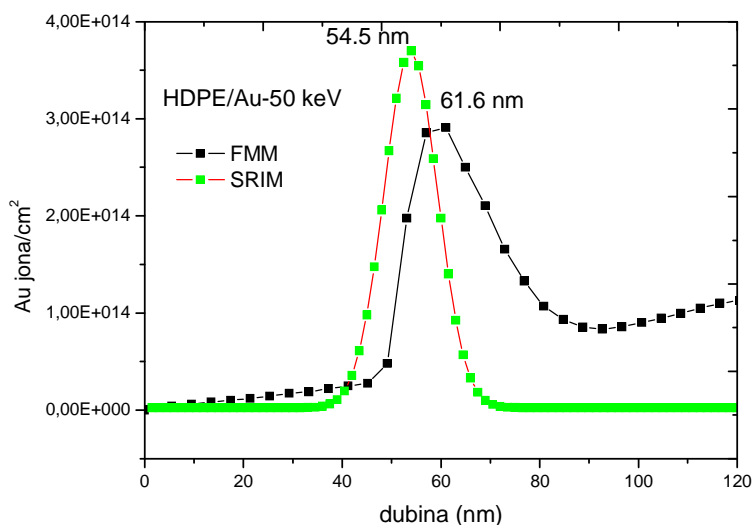
Слика 56. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Au⁺ јонима енергије 50 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места (2 x 2 μm)

Енергија имплантације од 50 keV очигледно је недовољна да произведе значајне структурне и морфолошке промене. Храпавост површине износи 15,54 nm, што говори да је ефекат оштећења површине ипак велики јер је храпавост скоро два пута повећана.



Слика 57. FMM попречног пресека HDPE имплантираног Au^+ јонима енергије 50 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 ($1 \times 1 \mu m$)

У случају имплантације јона злата енергије 50 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 дошло је продирања у полимер више од теоријски предвиђеног (слика 58). Пројектовани домет који је предвидео SRIM програмски пакет је на 54,5 nm. Реални пројектовани домет је на 61,6 nm и овај феномен може бити последица енергије имплантације. Слично као код имплантације јона сребра енергијом од 60 keV, дошло је до дубљег продирања јона злата у полимерну основу. Очигледно да мања енергија ствара мања радијациона оштећења и мање латентне трајекторије (путање јона кроз полимер) које представљају баријеру за даље продирање у полимер. Релативна грешка мерења пројектованог домета помоћу FMM технике износи 1,7 %, што је последица приличне хомогености зоне имплантације и ивице мереног узорка.

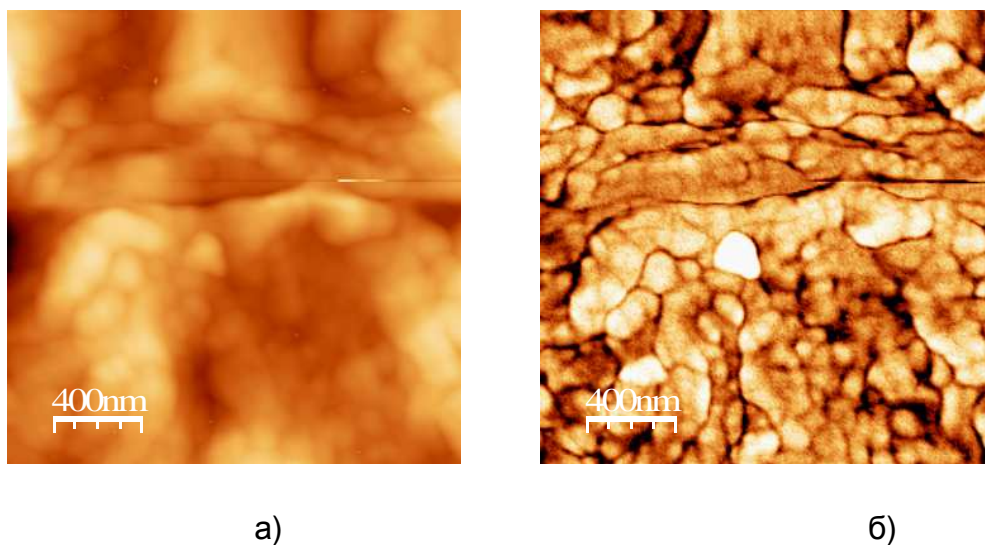


Слика 58. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

Вероватноћа формирања преципитираног угљеника је такође мања на мањим енергијама имплантације [10, 32, 113]. У том случају је избегнут ефекат заустављања јона на мањим пројектованим дометима услед формирања континуалних слојева угљеника. Резултат тога је дубље продирање јона злата у полимерну основу.

7.9 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 100 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

На слици 57 приказан је топографски и фазни састав површине HDPE имплантираног јонима злата енергије 100 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm². Са ових слика се може уочити још израженија зрновита структура и потпуно разарање полимерних ланаца, који више нису видљиви. Вредност RMS хрпавости површине се смањује на 8,81 nm. То говори о повећању степена уређења површине са повећањем енергије имплантације.



Слика 59. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Au^+ јонима енергије 100 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 , б) AFM фазна слика истог места ($2 \times 2 \mu m$)

Поред спонтаног уређења површине дошло је до ширења зоне радијационог оштећења, што је у складу са очекиваним услед повећања енергије имплантације. Попречни пресек зоне радијационог оштећења приказан је на слици 60. Са слике се уочава да је средња ширина зоне радијационог оштећења око 120 nm. Услед повећане енергије јона злата дошло је до већег степена радиоллизе и термолизе полимера, што је довело до повећања укупне зоне утицаја имплантације. Пошто је област имплантације повећана услед веће деструкције полимерне основе, локална концентрација јона злата је смањена јер су они дисперговани у већој запремини.

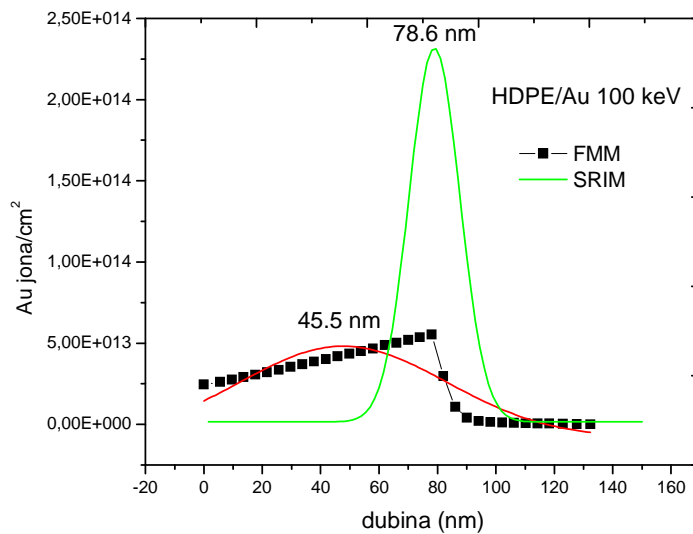
Поређењем експерименталног и теоријског имплантационог профила и пројектованог домета (слика 61) запажа се померање експерименталног пројектованог домета ка мањим дубинама.

Теоријски прорачун предвиђа максимум јона злата на дубини од 78,6 nm док су они експериментално потврђени на 45,5 nm (слика 61). Анализом попречних пресека са слике 60, израчуната је и релативна грешка мерења пројектованог домета FMM техником која износи 2,6 %.



Слика 60. FMM попречни пресек HDPE имплантираног Au^+ јонима енергије 100 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 ($2.6 \times 2.6 \mu m$)

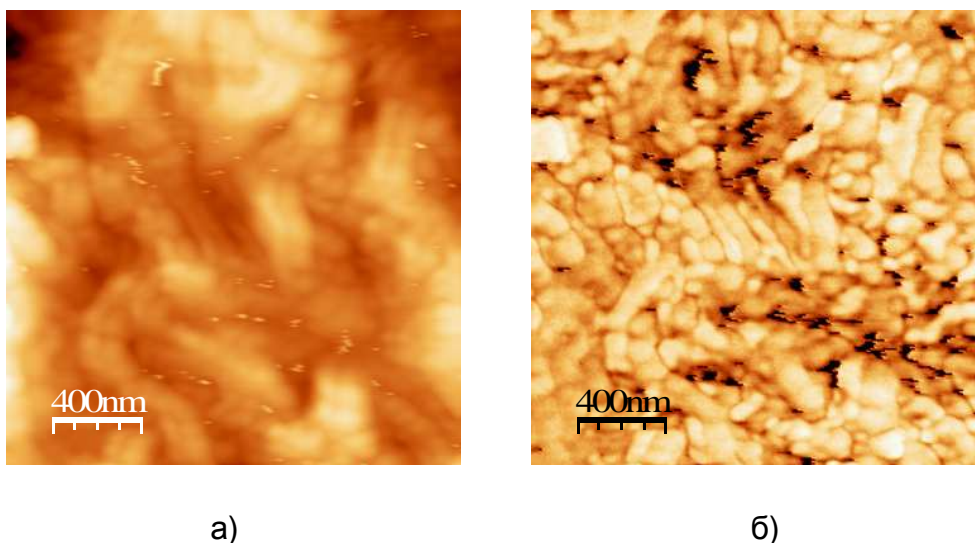
То говори у прилог чињеници да се са повећањем енергије повећава степен радиоллизе и термоллизе полимера који доводе до формирања великог броја латентних трајекторија. Латентне трајекторије су веома постојане у полимеру и представљају баријеру за даље напредовање имплантираних јонских врста. На тај начин јони злата бивају потиснути ка мањим дубинама.



Слика 61. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

7.10 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 150 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

На слици 62 налази се AFM приказ топографије (лево) и фазног састава (десно) површине HDPE имплантираног јонима злата енергије 150 keV, дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm².

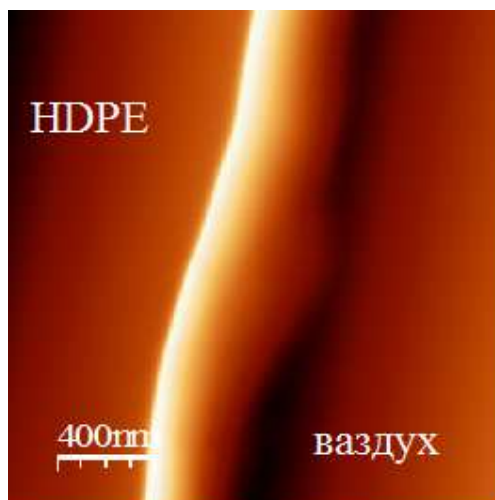


Слика 62. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Au⁺ јонима енергије 150 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места (2 x 2 μm)

Повећањем енергије имплантације долази до још израженијег ефекта уређивања површине HDPE. Зрна постају још ситнија услед веће енергије коју поседују јони злата при интеракцији са полимерним ланцима. Тај ефекат веће деградације полимера доводи до бољег уређења површине и хомогеније расподеле прекинутих ланаца, што доводи до смањења укупне храпавости површине на 7,17 nm.

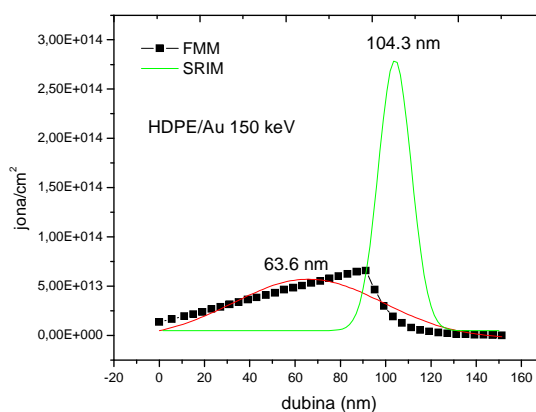
Попречни пресек показује најширу расподелу имплантираних јона злата у полимеру и она износи око 140 nm (слика 63). Широка расподела имплантираних врста указује на велики степен радијационог оштећења при енергији од 150 keV. Из тог разлога овај узорак показује извесне аномалије и

одступања од очекиваног. Велика деградација у маси полимера утиче на својства добијеног композита, иако је његова површина веома уређена и структурно и морфолошки.



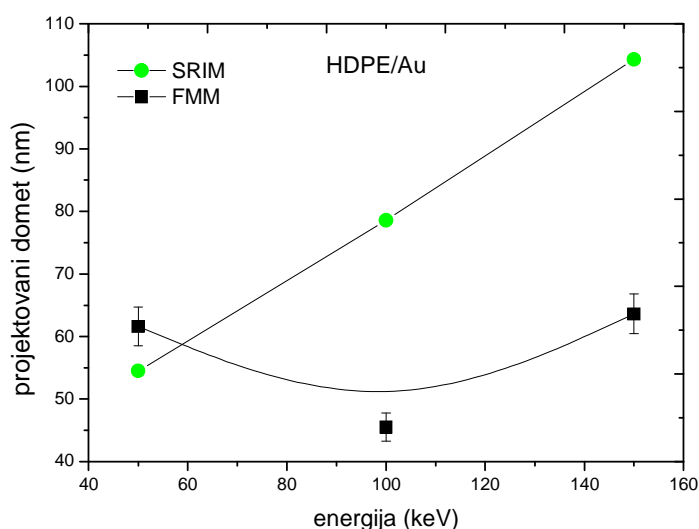
Слика 63. FMM попречни пресек HDPE имплантираног Au^+ јонима енергије 150 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 ($2 \times 2 \mu m$)

Са слике 64 може се видети да је експериментално добијени имплантациони профил широк и померен ка нешто већој дубини у односу на случај имплантације јона злата енергијом од 100 keV.



Слика 64. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

Због специфичности зоне радијационог оштећења и њеног варирања у погледу ширине, статистички гледано ове појаве утичу на повећање релативне грешке при мерењу пројектованог домета јона злата, која износи 4.7 %. У циљу поређења степена радијационог оштећења полимера јонима злата различитих енергија, на слици 65 је приказана зависност пројектованог домета од енергије имплантације за теоријски прорачун (SRIM) и експерименталне резултате (FMM).



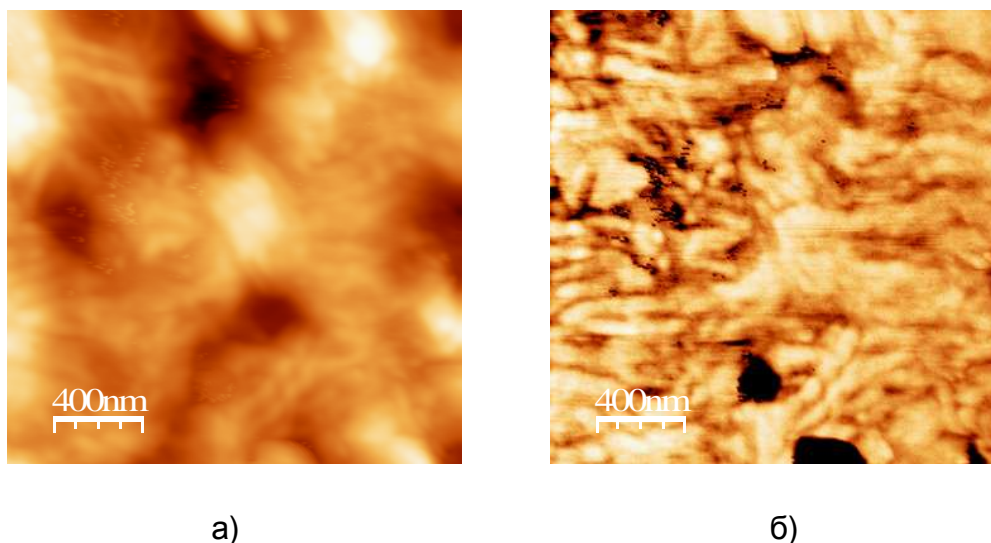
Слика 65. Зависност пројектованог домета од енергије имплантације за теоријски прорачун (SRIM) и експерименталне резултате (FMM).

Теоријски прорачун који користи Monte Carlo нумеричку методу предвиђа скоро линеарано померање пројектованог домета са повећањем енергије имплантације. Ипак, реална ситуација је прилично другачија јер при малим енергијама имплантације долази до малог степена деструкције полимерне основе. Тада јони злата несметано продиру до већих дубина, чак већих од теоријски предвиђених. Са повећањем енергије јона злата, запажа се тренд померања експерименталних пројектованих домета ка мањим дубинама услед великог степена радиоллизе и термолизе полимерне основе. Са слике 65 може се запазити да пројектовани домет јона злата варира, али је разлика између

експерименталног и теоријског пројектованог домета константна за енергије 100 и 150 keV. То може указати на величину грешке коју прави SRIM програмски пакет.

7.11 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $1 \cdot 10^{15}$ и јонима злата енергије 200 keV, дозе $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

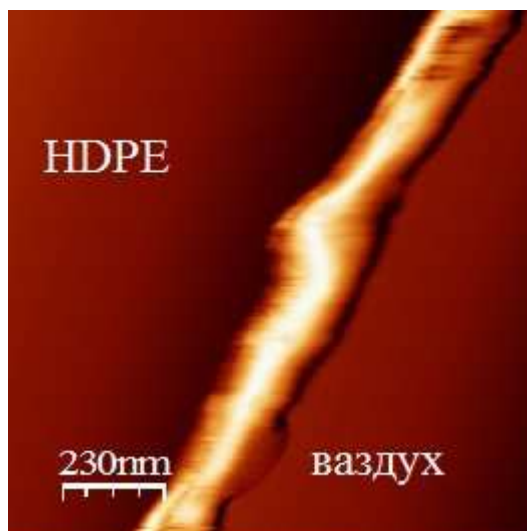
На слици 66 приказан је узорак HDPE имплантиран прво јонима сребра енергије 60 keV а затим јонима злата енергије 200 keV, при чему су дозе у оба случаја биле исте и износиле су $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm².



Слика 66. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Ag^+ 60 keV и Au^+ 200 keV, дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места ($2 \times 2 \mu m$)

Са слике 66 се одмах запажа да долази до већег степена оштећења површине услед имплантације два јона различитих енергија. Површинска храпавост износи 12.9 nm. Фазна слика (66 б) приказује формирање дугуљастих

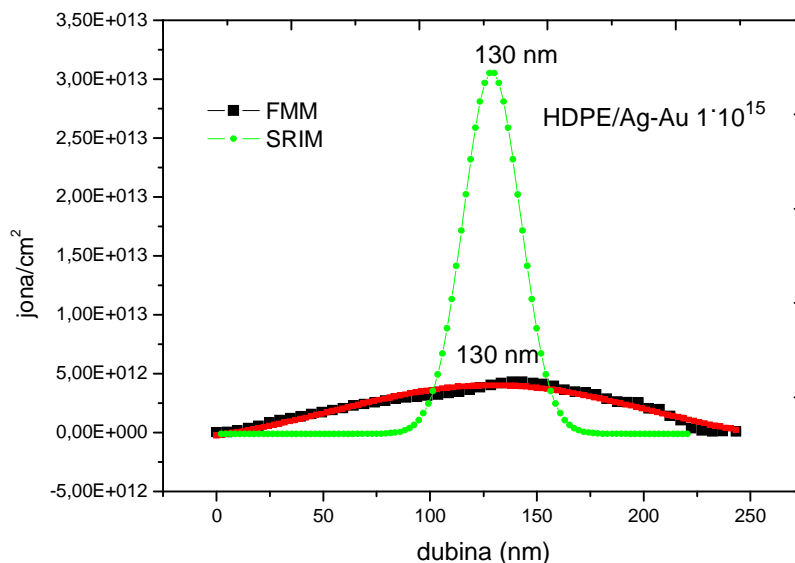
зрна, међутим границе зрна нису јасно уочљиве због симултаног утицаја две јонске врсте на структуру полимера.



Слика 67. FMM попречни пресек HDPE имплантираног Ag^+ 60 keV и Au^+ 200 keV дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 ($1.1 \times 1.1 \mu m$)

Са слике 67 на којој је приказан имплантациони профил јона сребра и злата у HDPE види се проширење зоне оштећења полимерне основе у односу на узорке имплантиране једном јонском врстом. Ширина зоне радијационог оштећења износи око 220 nm. Максимум расподеле оба јона налази се на 130 nm. На слици 66 на којој је дато поређење експерименталног и теоријског имплантационог профила може се видети да је пројектовани домет имплантације скоро исти и износи око 130 nm. Међутим, оно што је веома интересантно је то да је дистрибуција јонских врста у полимеру потпуно другачија.

Јони сребра и злата у реалном случају су дистрибуирани на великом простору а не на 80 nm како то предвиђа SRIM софтверски пакет. Очигледан утицај две јонске врсте довео је до међусобних интеракција јона као и до већег степена деградације полимера у који су се имплантиране врсте сместиле у доста већој запремини од очекиване.

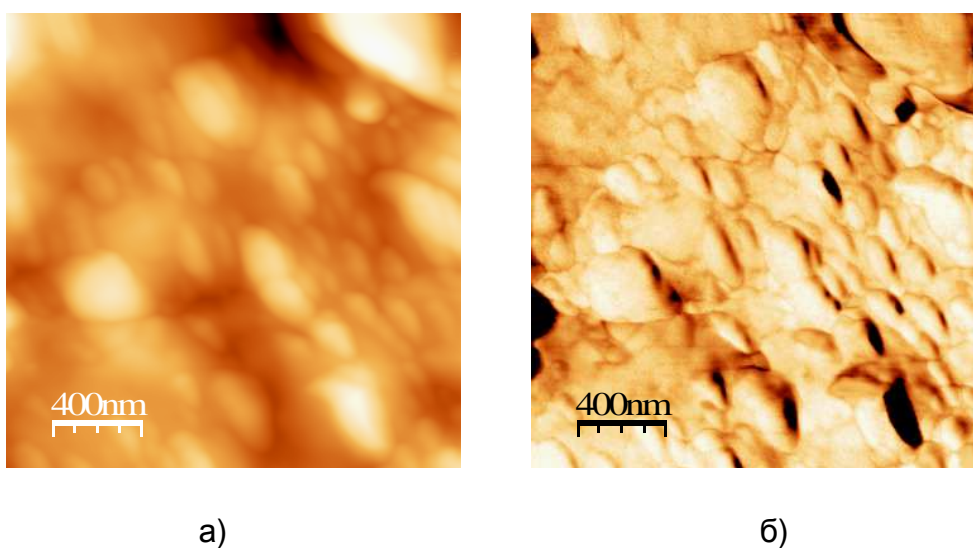


Слика 68. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

Треба имати у виду да SRIM програмски пакет има потешкоћа у симулацији имплантације са више јона, па је очекивана грешка симулације још већа. Поред грешке коју прави теоријски прорачун, јавља се и већа релативна грешка код експерименталног одређивања пројектованог домета. У случају коимплантације јона сребра и злата дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm², релативна грешка мерења износи 5,1 %.

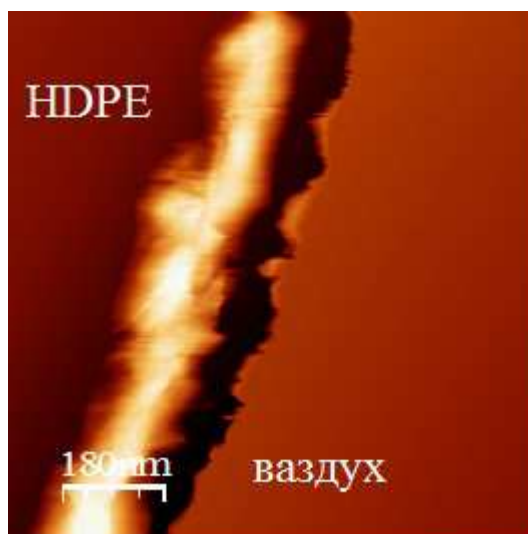
7.12 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ и јонима злата енергије 200 keV, дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

На слици 69 представљена је топографска и фазна анализа HDPE имплантираног Ag⁺ и Au⁺ јонима 60 keV и 200 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm².



Слика 69. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Ag⁺ 60 keV и Au⁺ 200 keV, дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места (2 x 2 μ m)

Са повећањем дозе имплантације у случају јона сребра и злата, са слике 69б се могу запазити јаснији облици издужених зрна која имају одређен правац простирања. Тај правац може бити одређен правцем којим се простирао основни полимерни ланац, који је услед имплантације прекинут али новонастала зрна на површини полимера задржавају претходну оријентацију ланца. Зрна су крупна и њихов пречник је у интервалу од 100 до 300 nm. Средња храпавост површине износи 22 nm, што је скоро два пута више од имплантације најмањом дозом. Очигледно је да је доза учинила да храпављење површине буде још веће а последице радијационог оштећења су уочљиве и на самој површини.

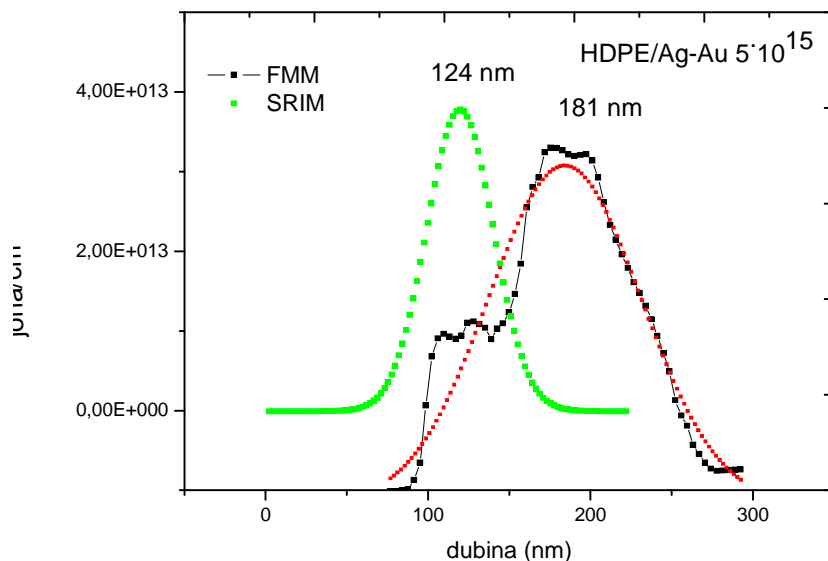


Слика 70. FMM попречни пресек HDPE имплантираног Ag^+ 60 keV и Au^+ 200 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 (893 x 893 nm)

На слици 70 дат је попречни пресек испитиваног узорка. Јасно се уочава зона радијационог оштећења полимера са улазном зоном. Ширина целе зоне оштећења је око 250 nm. Улазна зона широка је 50 nm док је област у којој су смештени јони сребра и злата широка око 200 nm.

Са слике 71 запажа се тренд померања максимума расподеле ка већим дубинама. Експериментално добијени подаци говоре да је максимум расподеле јона сребра и злата на 181 nm.

SRIM калкулација предвиђа да се овај максимум налази на 124 nm. Очигледна разлика у овим вредностима доводи до закључка да теоријски прорачун има битних недостатака у описивању стварних догађаја у полимерном материјалу.

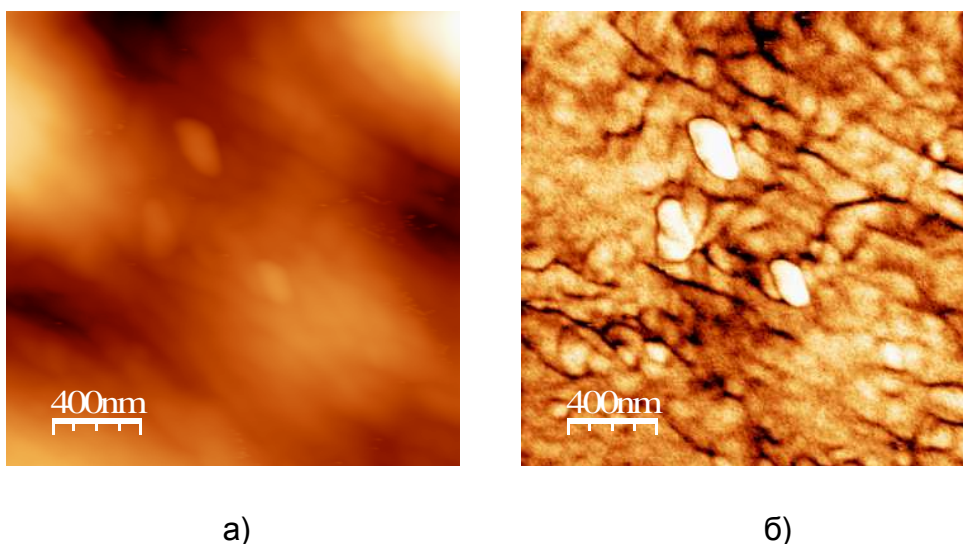


Слика 71. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

Услед имплантације две врсте јона, дефекти у структури полимера су много већи од предвиђених, тако да је укупни резултат имплантације смештање имплантираних врста на већу дубину од теоријски израчунате. Такође, велико радијационо оштећење изазвано двојном имплантацијом јона сребра и злата, повећава и релативну грешку мерења пројектованог домета FMM техником (слика 70), која износи 5,3%. Поред веће релативне грешке пројектованог домета, долази до појаве два максимума што упућује на појаву великог степена разарања улазне зоне у HDPE.

7.13 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима сребра енергије 60 keV, дозе $1 \cdot 10^{16}$ и јонима злата енергије 200 keV, дозе $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm²

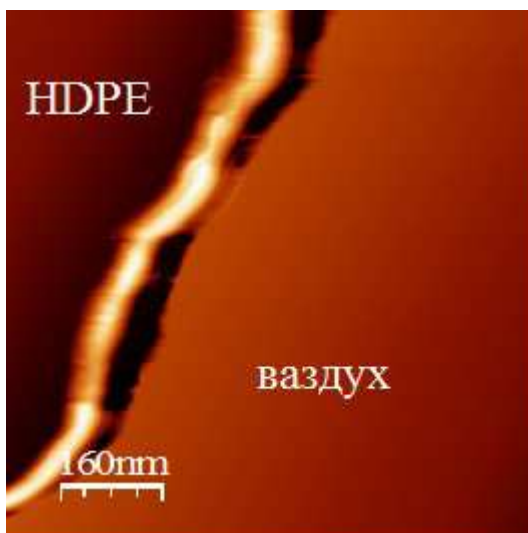
На слици 72 представљени су узорци HDPE имплантирани Ag⁺ и Au⁺ јонима енергија 60 и 200 keV, максималном дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm². Лева слика (72a) представља топографски приказ површине HDPE док десна слика (72б) представља фазни састав површине.



Слика 72. а) *AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Ag⁺ 60 keV и Au⁺ 200 keV, дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места (2 x 2 μm)*

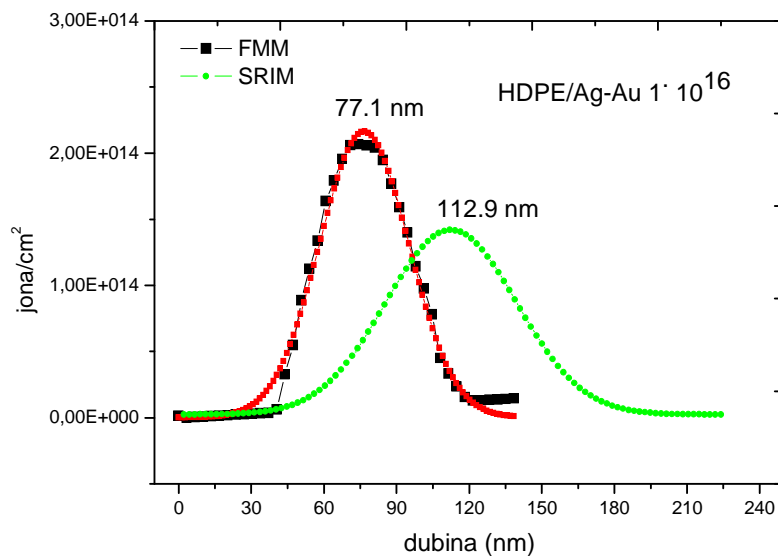
Анализом површинских параметара са слике 72 запажа се смањење величине зрна услед повећања дозе имплантације. Прекидање ланаца полимера је израженије и доводи до појаве нешто мање храпавости површине од 20,75 nm [10, 107, 114]. То није велика промена у односу на претходни

узорак али битан је податак да постоји опадајући тренд храпавости, што указује на почетак уређења структуре разрушене имплантацијом две јонске врсте.



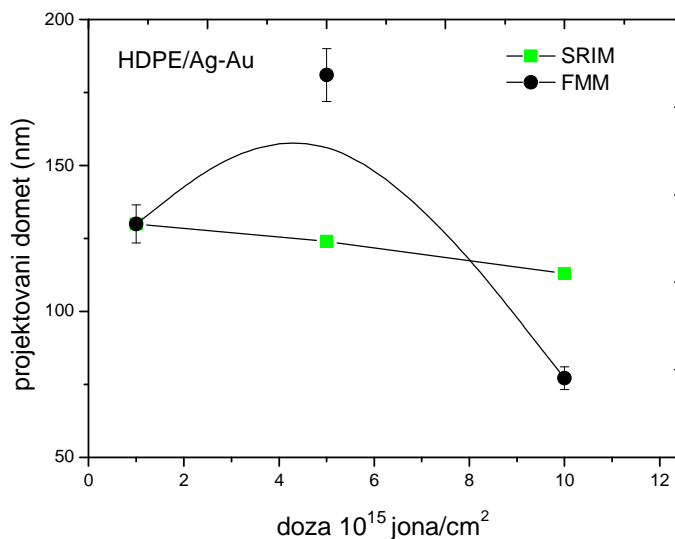
Слика 73. FMM попречни пресек HDPE имплантираног Ag^+ 60 keV и Au^+ 200 keV дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 (812 x 812 nm)

Са слике 73 попречног пресека може се видети да је укупна зона радијационог оштећења мања него у претходном случају. Укупна ширина зоне износи око 150 nm. На неким деловима видљива је улазна зона док је негде она у саставу области модификоване имплантацијом. Разлог за то може бити семикристаличност HDPE који нема у сваком свом делу дефинисану структуру и својства. Аморфна подручја су подложнија променама од кристалних тако да се на овом узорку може запазити утицај јонске имплантације на два доминантна подручја у полимеру. Аморфно подручје на слици 73 би одговарало светлијој области у зони радијационог оштећења. У њима је могућа боља дистрибуција имплантираних јона него у кристалном подручју [32, 53, 65]. Из тог разлога су и аморфне зоне светлије у односу на кристалне.



Слика 74. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

Ако се упореде имплантациони профили овог узорка запажа се померање експерименталних вредности ка мањим дубинама (слика 74). Максимум расподеле добијен FMM анализом налази се на 77,1 nm док је тај максимум према теоријском прорачуну на 112,9 nm. Померање максимума расподеле имплантираних јона ка мањим дубинама може бити резултат заједничког дејства енергије и дозе. Јони који су имали константну енергију од 60 и 200 keV, различито су се понашали у полимерном матриксу како се њихова количина (доза) повећавала. Мањи степен деструкције улазне зоне у полимер, резултовао је и мањом релативном грешком мерења пројектованог домета (слика 73), која износи 3,1 %. Очигледно је да на грешку мерења пројектованог домета помоћу FMM технике знатно утиче квалитет слике попречног пресека, који је наравно последица реалног стања насталог дејством имплантације у полимерни материјал.



Слика 75. Зависност пројектованог домета од дозе имплантације за теоријски прорачун (SRIM) и експерименталне резултате (FMM).

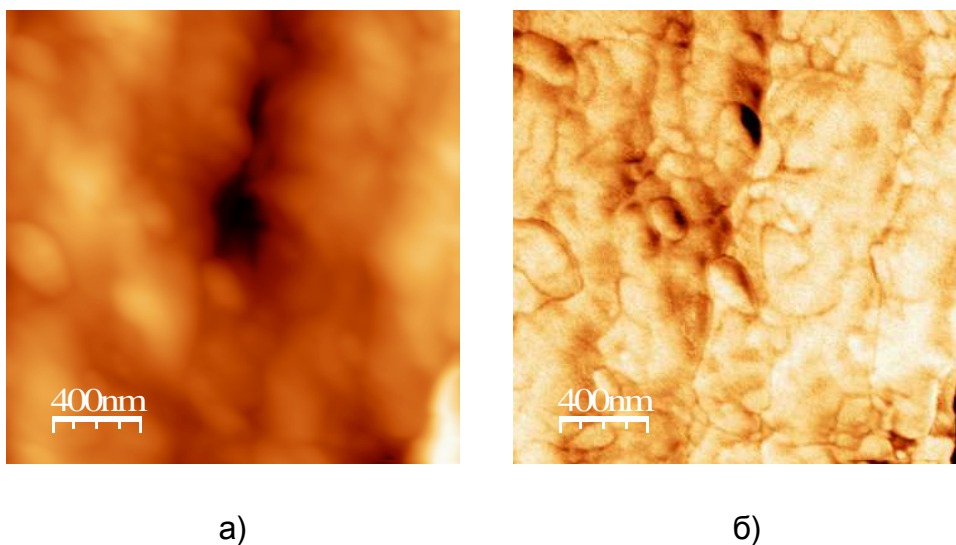
Оштећења изазвана великом количином имплантираних врста мењају вискозитет полимерне основе и представљају препреку даљем слагању и паковању имплантираних јона. Са друге стране површинско уклањање материјала (sputtering) је веома велико и доводи до сужавања укупне зоне радијационог оштећења.

Промене пројектованог домета у функцији од дозе имплантације у случају јона сребра и јона злата приказане су на слици 75. Теоријски прорачун као и до сада не предвиђа битније промене у вредностима пројектованог домета. Што се тиче експерименталних података они указују на то да се пројектовани домет непредвиђено мења са дозом имплантације. За минималну дозу имплантације, експериментални пројектовани домет се у потпуности слаже са теоријским. За средњу дозу имплантације реални домет је далеко већи, услед постојања повољних услова који фаворизују померање максимума ка већим дубинама. С друге стране код максималне дозе имплантације јона сребра и злата, догађа се потпуно инверзна ситуација где се пројектовани домет две врсте јона помера ка мањим вредностима. Очигледно да механизам површинског скидања

материјала (sputtering) игра једну од кључних улога код коимплантације у полимерне материјале.

7.14 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV дозе $1 \cdot 10^{15}$ и јонима сребра енергије 60 keV дозе $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

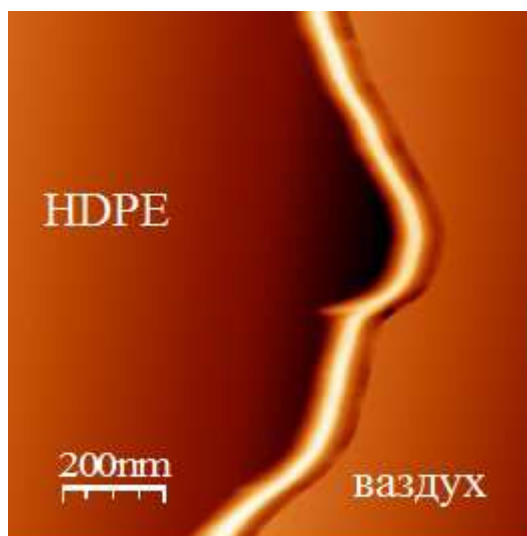
Код ове групе узорка изведена је имплантација прво јона злата енергије 200 keV а затим јона сребра енергије 60 keV. Испитани су топографија и фазни састав површине код узорка HDPE имплантираног минималном дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm².



Слика 76. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Au⁺ 200 keV и Ag⁺ 60 keV, дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места (2 x 2 μ m)

На слици 76б уочавају се крупнија зрна на површини HDPE у односу на систем HDPE/Ag-Au. Тренд промене морфологије и структуре површине је измењен, с обзиром да је редослед јона који се имплантира у полимер

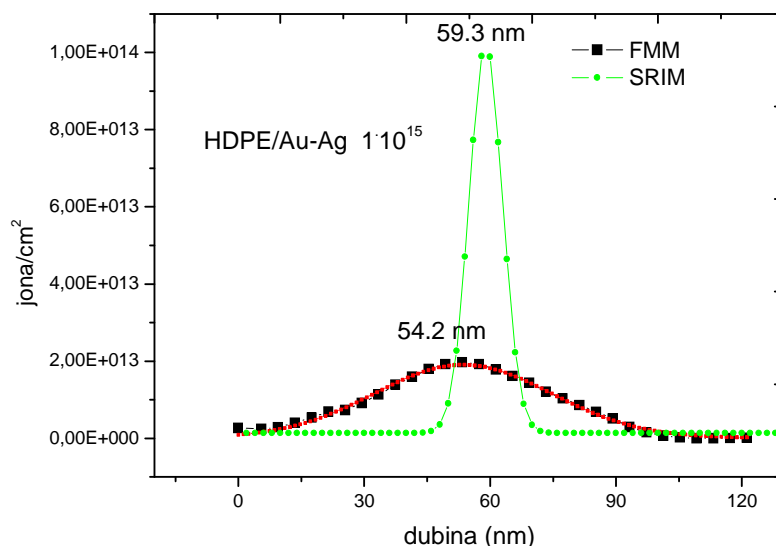
другачији. Средњи квадрат храпавости површине (RMS) износи 25,69 nm што представља драстично повећање храпавости HDPE. Јони злата који су први имплантирани у полимерни матрикс очигледно много више оштећују површину HDPE него јони сребра. Енергија и маса јона злата имају пресудан утицај на храпављење површине HDPE.



Слика 77. FMM попречни пресек HDPE имплантираног Au^+ 200 keV и Ag^+ 60 keV дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 ($1 \times 1 \mu m$)

На слици 77 приказан је имплантациони профил HDPE и Au^+ 200 keV и Ag^+ 60 keV дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 . Са слике се запажа уска зона радијационог оштећења од 80 nm и улазна зона од око 20 nm ширине. Уска расподела јона злата и сребра у HDPE је највероватније последица велике енергије и масе јона злата који први долазе у контакт са површином полимера. Степен оштећења површинске области у HDPE је веома велики као и скидање материјала са саме површине (sputtering). Теоријски коефицијент распрашивања (sputtering) добијен SRIM програмом је за све узорке око 3,5. Имајући у виду да SRIM програмски пакет прави прилично велику грешку код имплантације у полимере, треба имати у виду да је реални коефицијент

распрашивања већи. На слици 79 приказано је поређење експерименталног и теоријски добијеног имплантациног профила и пројектованог домета.

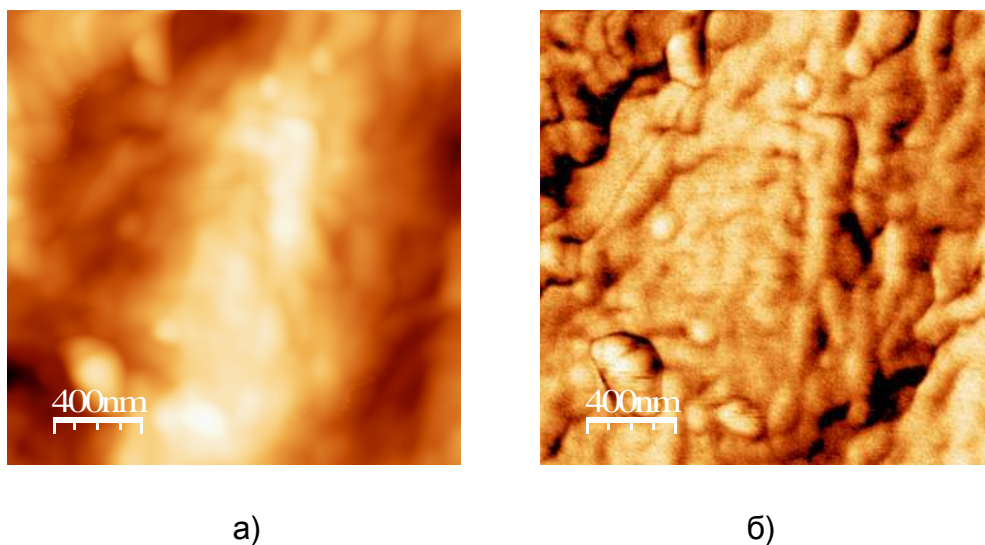


Слика 78. Поређење експериментално добијеног имплантациног профила (FMM) и теоријског (SRIM)

Са слике 78 запажа се очигледна разлика у облику криве расподеле имплантираних врста. SRIM калкулација због својих ограничења скоро увек претпоставља уску расподелу имплантираних јона. Са друге стране реални имплантациони профил је доста шири и показује да радијациона оштећења полимера постоје и на 100 nm дубине. Оно што је слично код поређења ових дијаграма је вредност максимума расподеле имплантираних јона. Према SRIM прорачуну максимум је на 59,3 nm док је експериментално одређена вредност блиска и износи 54,2 nm. У случају имплантације јона злата и сребра минималном дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/см², релативна грешка мерења пројектованог домета износи 1,5 %.

7.15 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV дозе $5 \cdot 10^{15}$ и јонима сребра енергије 60 keV дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm²

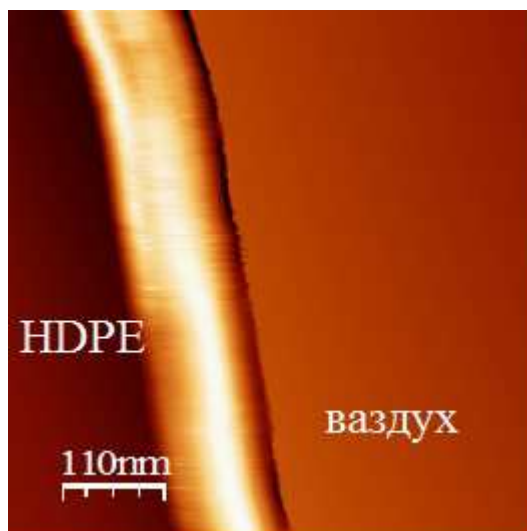
На слици 79 приказана је топографска и фазна анализа узорка HDPE имплантираног јонима злата 200 keV дозе $5 \cdot 10^{15}$ и јонима сребра 60 keV дозе $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm². Слично претходним случајевима када је доза имплантације повећана, дошло је до бољег дефинисања зрна на површини HDPE. Већа количина јона који интерагују са површином полимера доводи до јасније дефинисане морфологије површине док је средња квадратна храпавост RMS смањена на 17 nm. То указује на делимично уређење површине са повећањем дозе.



Слика 79. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Au⁺ 200 keV и Ag⁺ 60 keV, дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm², б) AFM фазна слика истог места (2 x 2 μ m)

На слици 80 приказан је попречни пресек имплантационог профила датог узорка. Са слике је јасно уочљива зона радијационог оштећења која је широка око 150 nm. Интензитет обојења зоне радијационог оштећења се разликује по

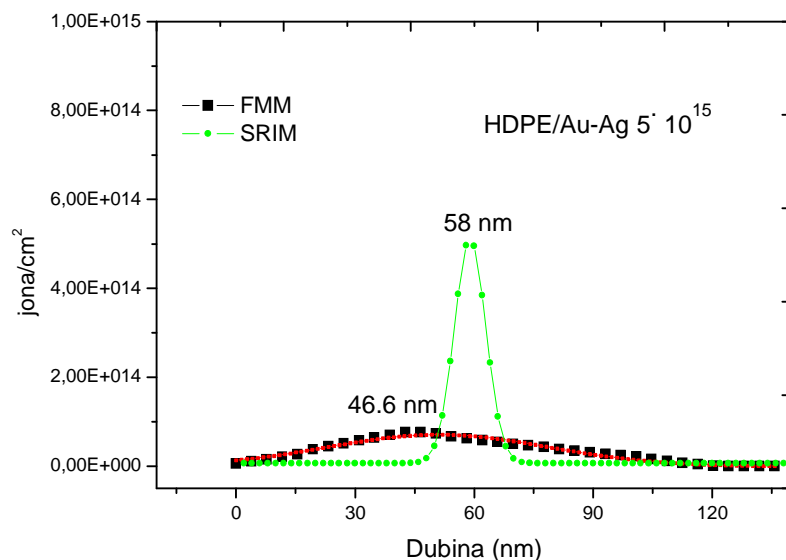
дубини што може бити последица постојања две јонске врсте у полимерној основи [3, 10, 12, 114].



Слика 80. FMM попречни пресек HDPE имплантираног Au^+ 200 keV и Ag^+ 60 keV дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 (565 x 565 nm)

Такође, могло би се претпоставити да је у току имплантације дошло до мешања јона злата и сребра у полимерном окружењу али и да је њихова расподела у имплантираном слоју доста равномерна.

Поређењем експерименталног и теоријског имплантационог профила (слика 81) долази се до интересантног закључка. Максимуми расподеле имплантираних јонских врста се не разликују много, али је разлика повећана у односу на претходни узорак из ове серије. Експериментално добијени максимум се налази на 46,6 nm дубине док је према SRIM симулацији тај максимум на 58 nm. Статистиком обезбеђеном са слике 78 (десет различитих профила), израчуната је и релативна грешка мерења пројектованог домета за овај систем, која износи 1,7 %.

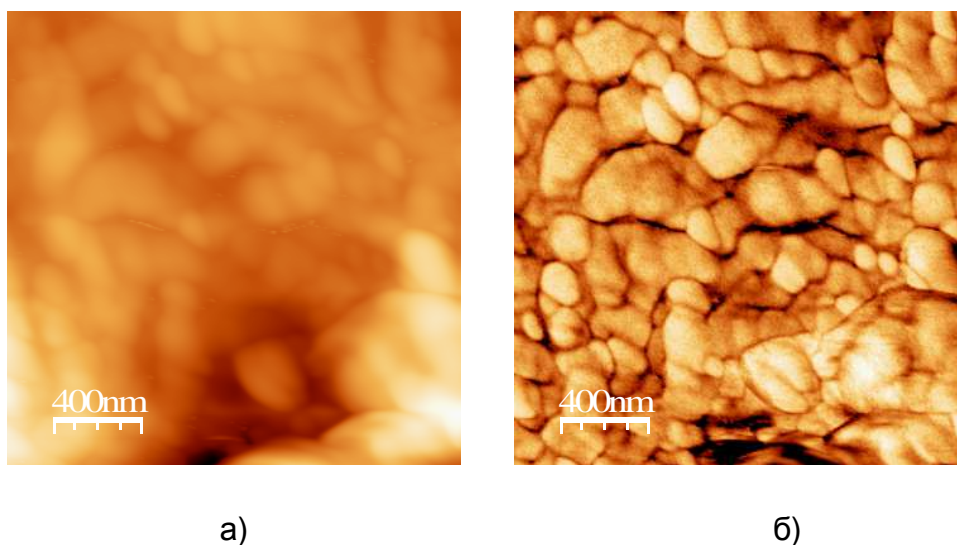


Слика 81. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

Настављен је тренд померања имплантационог максимума расподеле ка мањим дубинама од предвиђене. У овом случају са повећањем дозе имплантације повећана је и количина јона које треба сместити у коначну запремину. Због повећане концентрације јона злата и сребра у полимерном матриксу, дошло је до благог померања максимума расподеле ка мањој дубини.

7.16 Карактеризација полиетилена велике густине (HDPE) имплантираног јонима злата енергије 200 keV дозе $1 \cdot 10^{16}$ и јонима сребра енергије 60 keV дозе $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm²

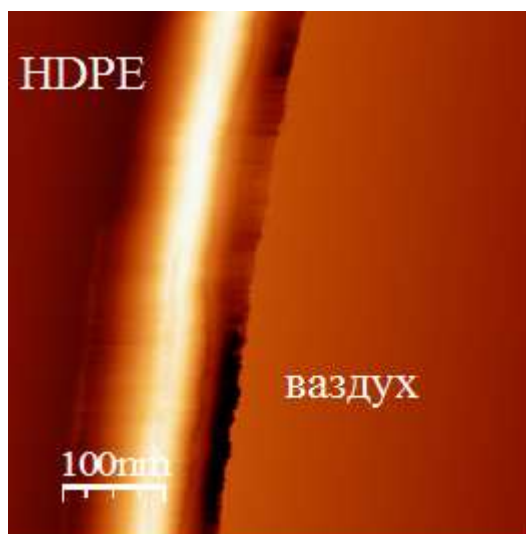
На слици 82 представљена је топографска и фазна анализа HDPE имплантираног јонима злата 200 keV дозе $1 \cdot 10^{16}$ и јонима сребра 60 keV дозе $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm².



Слика 82. а) AFM топографска анализа узорка HDPE имплантираног Au^+ 200 keV и Ag^+ 60 keV, дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 , б) AFM фазна слика истог места ($2 \times 2 \mu m$)

На слици 82б уочава се настанак великих зрна која су веома добро дефинисана. Имплантацијом јона злата и сребра максималном дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 постигнута је још боља организација зрна на површини полимера, где је дошло и до додатног спајања и формирања већих зрна. Величина зрна у овом случају се креће у интервалу од 100 nm до 500 nm. Средња храпавост површине HDPE је нешто већа од претходног узорка и износи 18,7 nm. То говори о томе да није дошло до драстичних промена на површини HDPE услед повећања дозе, али да је ипак дошло до нарушавања морфолошких карактеристика па и до повећања степена неуређености површине.

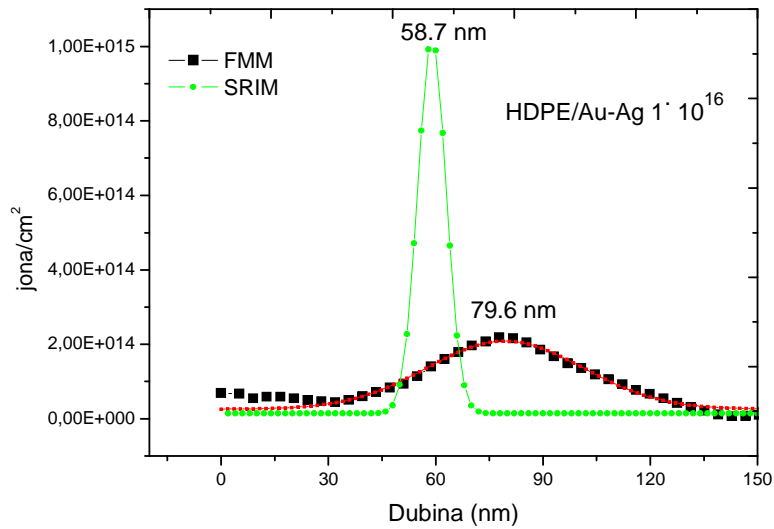
На слици 83 веома добро је дефинисана зона радијационог оштећења полимера. У тој зони смештени су и јони злата и сребра имплантирани максималном дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 . Са ове слике може се уочити и постојање улазне зоне ширине 30 nm док је укупна зона оштећења HDPE широка око 150 nm.



Слика 83. FMM попречни пресек HDPE имплантираног Au^+ 200 keV и Ag^+ 60 keV дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 (500 x 500 nm)

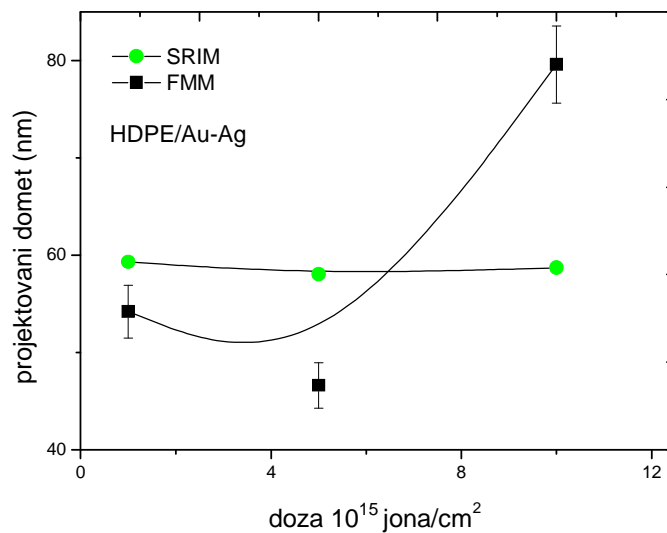
Максимум расподеле је у овом случају на 79,6 nm (слика 84). Према SRIM калкулацији максимум расподеле се налази на 58,7 nm. Анализом овог узорка може се запазити да је експериментално добијени максимум расподеле на већој дубини него код претходних узорака из ове групе, док је теоријски предвиђен максимум расподеле скоро на истој вредности као и у претходним симулацијама. Релативна грешка мерења пројектованог домета за случај коимплантације злата и сребра максималном дозом износи 2,6 %. Разлог за нешто већу вредност релативне грешке мерења је у томе што је зона радијационог оштећења шира, док је ивица узорка добро дефинисана.

Поређењем пројектованих домета имплантираних јона злата и сребра различитим дозама стиче се укупни утисак о понашању полимера приликом овакве врсте коимплантације. Поменуте зависности су приказане на слици 83. Може се закључити да теоријска калкулација предвиђа мале промене у пројектованом домету за коимплантацију злата и сребра.



Слика 84. Поређење експериментално добијеног имплантационог профила (FMM) и теоријског (SRIM)

. Реалне промене пројектованог домета добијене експериментално показују значајно варирање у функцији од дозе имплантације.



Слика 85. Зависност пројектованог домета од дозе имплантације за теоријски прорачун (SRIM) и експерименталне резултате (FMM).

За минималну и средњу дозу имплантације пројектовани домети су мањи од прорачунатог, док се са максималном дозом коимплантације злата и сребра цела зона радијационог оштећења драстично шири и помера ка дубини. Постојање аномалија и непредвиђених ситуација у овом случају су последица коимплантације злата и сребра који су унели велики степен ентропије у полимерну основу. Сувише изражени ефекти радијационих оштећења са латентним трајекторијама које се потпуно преклапају доводе до неравнотежних процеса радиолизе и термолизе у полимеру.

Морфолошка, структурна и анализа попречног пресека имплантираних узорака HDPE су показале одређене законитости у оптичком одзиву ових система. Јони сребра имплантирани различитим дозама, показали су релативно мали степен радијационог оштећења имплантиране зоне. Оптички гледано, узорци из ове серије су се понашали у складу са очекиваним резултатима. Они су показали померање рефракционих и апсорпционих максимума ка већим таласним дужинама. Узорци имплантирани јонима злата су са друге стране показали велики степен радијационог оштећења полимера и највећи степен оптичке неактивације за минималну дозу имплантације. Највероватније је да је коефицијент распрашивања материјала (sputtering) за те услове највећи. Он доводи до формирања велике нехомогености зоне радијационог оштећења, па из тог разлога смањује оптички одзив система HDPE/Au. Са друге стране минимална енергија имплантације јона злата од 50 keV даје најмању вредност коефицијената екстинкције и индекса преламања. Са повећањем енергије имплантације јона злата, расте и вредност оптичког одзива наноструктурних система HDPE/Au. Разлог лежи у томе што се зона радијационог оштећења услед пораста енергије јона сужава и помера пројектовани домет јона злата ка мањим дубинама. При мањим вредностима пројектованих домета, већи је и оптички одзив и побуда наноструктурног система метал – полимер. Анализом попречних пресека и пројектованих домета јона сребра и злата у HDPE, може се закључити да су најповољнији системи HDPE/Ag,Au и то они код којих је количина јона (доза) максимална а

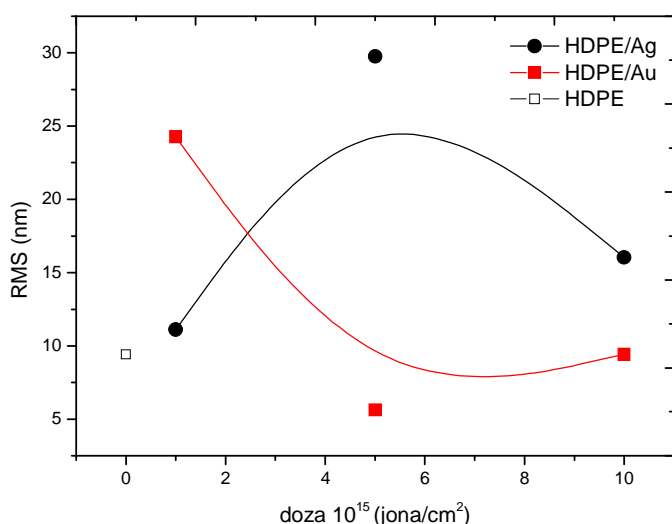
пројектовани домет минималан. Такви системи показују најбоља оптичка својства.

8 Анализа површина

8.1 Анализа површинске храпавости (RMS)

8.1.1 Површинска храпавост полиетилена велике густине појединачно имплантираног јонима сребра и злата

Анализом површинске храпавости може се стећи увид у начин модификације и степен површинског оштећења HDPE услед имплантације јона. На слици 86 приказан је дијаграм зависности средњег квадрата храпавости RMS од дозе имплантације за узорке имплантиране јонима сребра и злата у одвојеним експериментима.



Слика 86. Зависност средњег квадрата храпавости од дозе имплантације

Почетна хрпавост полиетилена велике густине износила је 9.4 nm. У случају имплантације јона сребра хрпавост је мало порасла за вредност дозе од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² на 11,12 nm да би за дозу од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² постигла максимум хрпавости од 29,76 nm. Имплантацијом максималне дозе од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm², вредност RMS се смањила на 16,1 nm. Очигледан је максимум хрпавости који се постиже при дози од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm², који представља највећи степен неуређености површине полимера. Са повећањем дозе имплантације јона сребра долази до спонтаног процеса уређења површинске структуре услед повећане концентрације јона сребра у полимерном матриксу.

Табела 7. Зависност средњег квадрата хрпавости (RMS) од дозе имплантације

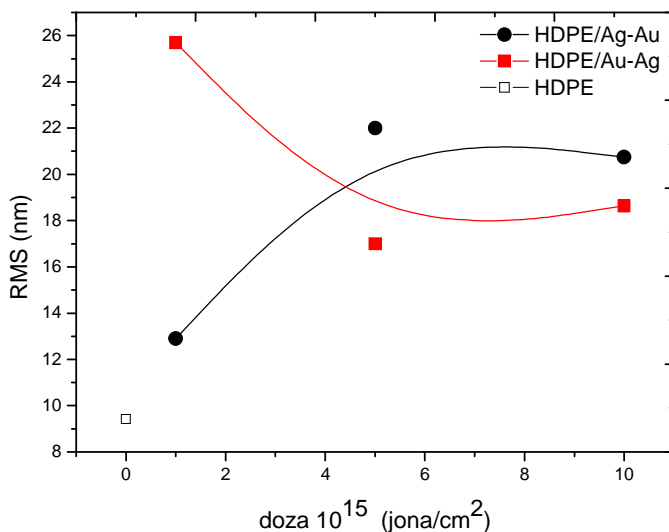
Доза (јона/cm ²)	0	$1 \cdot 10^{15}$		$5 \cdot 10^{15}$		$1 \cdot 10^{16}$	
Врста јона	-	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au
RMS (nm)	9,4	11,12	24,3	29,76	5,6	16	9,4

Приликом имплантације јона злата, запажа се другачији тренд промене површинске хрпавости HDPE. Приликом имплантације минималном дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² долази до појаве максимума хрпавости површине HDPE од 24,3 nm. Са повећањем дозе имплантације јавља се драстичан пад хрпавости на 5,6 nm, што представља хрпавост мању и од неимплантираног полимера. Код највеће дозе имплантације долази до благог пораста површинске хрпавости на 9,4 nm колико износи и хрпавост неимплантираног HDPE. Оно што се може закључити у случају имплантације јона злата у полимерну основу је то да је механизам промене површине у овом случају потпуно другачији од механизма који показују јони сребра. Најмања доза јона злата прави највећи степен неуређености површине, док повећање дозе чини да се морфологија и структура површине спонтано уређују. Вероватан разлог оваквог механизма лежи у томе што јони злата имају скоро два пута већу масу од јона сребра. Због

тога они у много већој мери прекидају и деградирају полимерне ланце и доводе до формирања много више бочних ланаца са другачијим типовима веза [117]. Новонастале структуре се просторно боље оријентишу и пакују у истој запремини. Тако долази до смањења укупне површинске храпавости HDPE.

8.1.2 Површинска храпавост полиетилена велике густине имплантираног јонима сребра и злата

На слици 87 приказана је зависност средњег квадрата храпавости (RMS) од дозе имплантације за узорке HDPE модификоване са две врсте јона. У случају када су прво имплантирани јони сребра енергије 60 keV а затим јони злата енергије 200 keV, јавља се растући тренд храпавости до дозе од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm².



Слика 87. Зависност средњег квадрата храпавости од дозе имплантације са две врсте јона

Максимална храпавост за систем HDPE/Ag-Au износи 22 nm. За највећу дозу имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² храпавост се мало смањује на вредност од 20.8 nm. Са слике 87 уочава се постојање платоа за случај имплантације прво јона сребра а затим јона злата. У поређењу са дијаграмом зависности RMS – доза за чисто сребро (слика 86) уочава се битна разлика у храпавости за највећу дозу имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm².

Табела 8. Зависност средњег квадрата храпавости (RMS) од дозе имплантације

Доза (јона/cm ²)	0	1·10 ¹⁵		5·10 ¹⁵		1·10 ¹⁶	
Врста јона	-	Ag-Au	Au-Ag	Ag-Au	Au-Ag	Ag-Au	Au-Ag
RMS (nm)	9,42	12,4	25,7	22	17	20,8	18,7

Код имплантације само јона сребра у HDPE пад храпавости при максималној дози је значајан, док се у случају имплантације две врсте јона та разлика смањује и показује формирање платоа. Могло би се рећи да на укупни тренд промене површинске храпавости у овом случају највише утиче јон који је прво имплантиран. Друга имплантирана јонска врста (злато) утиче на ублажавање драстичних промена храпавости својом масом и енергијом.

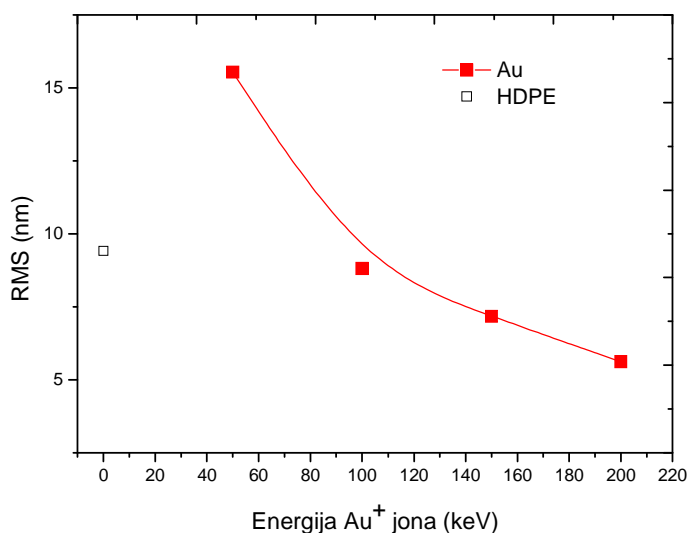
У случају када су прво имплантирани јони злата а затим јони сребра (HDPE/Au-Ag) максимум површинске храпавости се постиже при минималној дози имплантације и она износи 25,7 nm. Са повећањем дозе имплантације на $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² структура површине се уређује и достиже минималну вредност храпавости од 17 nm. Применом највеће дозе имплантације храпавост благо расте до вредности од 18,7 nm. Укупни тренд промене површинске храпавости је исти као и у случају имплантације само јона злата (слика 86). Разлика је као и

у претходном случају где су имплантиране две врсте јона и где долази до ублажавања наглих промена храпавости са променом дозе имплантације. И у овом случају је очигледно да први јон који се имплантира у полимерни матрикс диктира укупни тренд промене храпавости.

Апсолутне вредности храпавости су веће у случају имплантације две врсте јона него у случају имплантације једне јонске врсте. Ипак, релативне промене храпавости су мање у случају имплантације две врсте јона. То може бити последица симултаног дејства две јонске врсте које имају различит реакциони механизам на површини HDPE.

8.1.3 Површинска храпавост полиетилена велике густине имплантираног јонима злата различитих енергија

На слици 88 приказана је зависност средњег квадрата храпавости од енергије имплантације јона злата. Јони злата су имплантирани енергијама од 50, 100, 150 и 200 keV.



Слика 88. Зависност средњег квадрата храпавости од енергије имплантације јона злата

Са слике 88 запажа се значајно повећање храпавости HDPE при имплантацији јона злата енергијом од 50 keV. Од почетне вредности за храпавост нетретираниог полиетилена од 9,42 nm вредност храпавости расте на 15,5 nm. Даљим повећањем енергија јона злата долази до опадања храпавости површине и то на 8,8 nm за енергију од 100 keV, 7,2 nm за 150 keV и 5,6 nm за енергију јона од 200 keV. Разлог за овакво понашање површине огледа се у различитим реакционим механизмима условљеним различитим енергијама јона злата. Најмања енергија имплантације од 50 keV доводи до највећих промена на површини HDPE и до појаве максималне храпавости. То је свакако у вези са степеном оштећења радијационо модификоване области и са расподелом честица злата у полимеру.

Јони злата имплантирани минималном енергијом изазвали су велико оштећење полимерних ланаца без могућности да се прекинути ланци рекомбинују и спонтано уреде структуру [118]. Повећањем енергије имплантације повећава се и број неспарених електрона и слободних радикала у сударима са јонима злата, што повећава могућност да се одређене прекинуте везе поново формирају само у стабилнијем облику а то за резултат има смањење површинске храпавости [3,10].

8.2 Карактеризација површине имплантираних узорак анализом функције спектра снаге (PSD - Power Spectral Density)

Функција спектра снаге (PSD- Power Spectral Density) представља веома напредну технику за анализу физичко - хемијских процеса на површини. PSD представља методу која се заснива на зависности средњег квадрата храпавости (RMS) од просторне таласне дужине морфолошких појава које се јављају на испитиваној површини. У овом случају PSD анализа представља промену густине расподеле средњег квадрата храпавости (RMS) у функцији

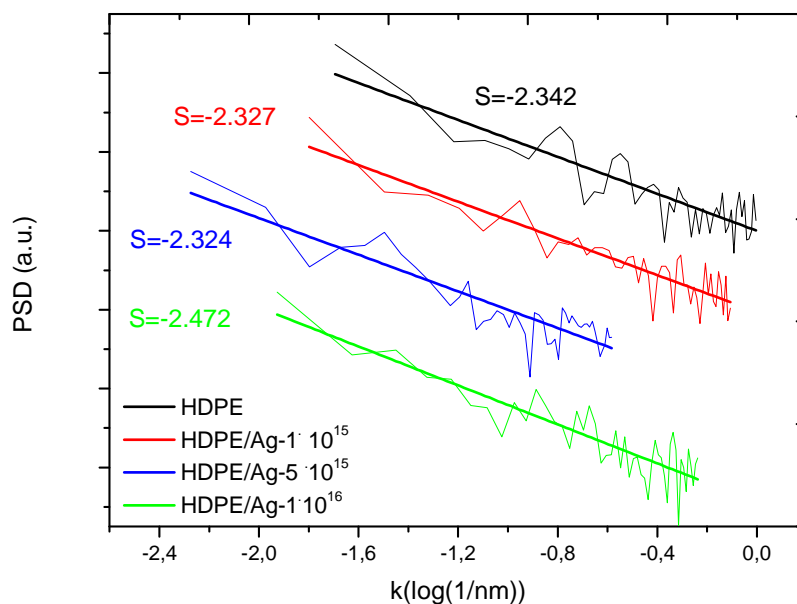
јединичне дужине. Математичка формулација PSD функције дата је у једначини 12.

$$RMS = \sqrt{P_{PSD}} \quad (12)$$

Применом Фуријеове трансформације анализирана слика се разлаже на тачно дефинисане просторне фреквенције. Да би се што боље објаснила PSD анализа површине, треба рећи да x-оса представља функцију просторне фреквенције (јединичне дужине) док је y-оса интензитет мерене физичке величине (квадрат RMS). Помоћу ове методе могуће је одредити какви облици и којих димензија доминирају на анализираној површини. У случају да је површина веома добро и правилно уређена, на PSD спектру се јавља један изражен пик на одређеној вредности фреквенције (јединичне дужине). Најчешће то није случај, па добијени спектар има много различитих пикова распоређених у области дефинисане дужине (површине). Мање површинске појаве се јављају у високофреквентном делу спектра, док крупније појаве доминирају у нискофреквентном делу спектра. Другим речима, пикови који се јављају на левој стани x-осе (мање вредности) се односе на крупније површинске појаве, док пикови на десној страни x-осе (веће вредности) представљају ситније површинске појаве.

8.2.1 PSD анализа узорака појединачно имплантираних јонима сребра и јонима злата

На слици 89 приказани су PSD спектри неимплантираног HDPE и HDPE имплантираног јонима сребра свих доза. Узорак неимплантираног полиетилена показује широке пикове у нискофреквентном делу спектра, односно на његовој површини у великој мери су присутне површинске појаве већих димензија. Поред тога и у високофреквентном делу спектра полиетилен показује мноштво малих пикова.



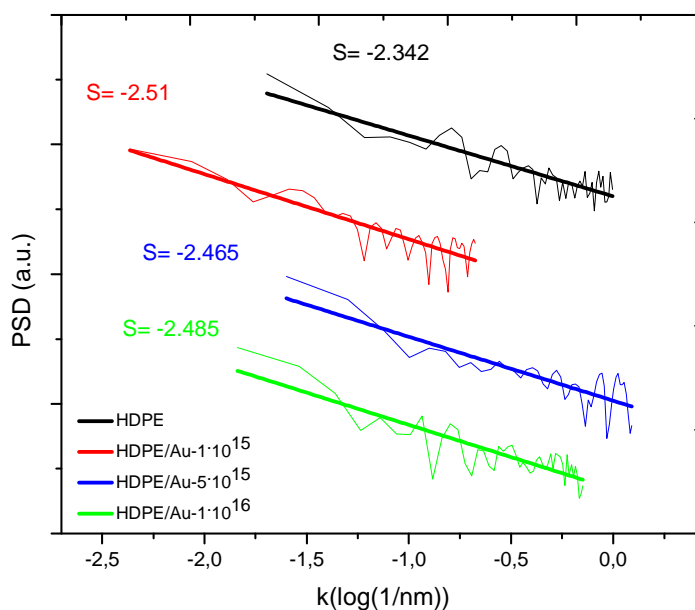
Слика 89. Дводимензионална PSD (2D-PSD) анализа узорака HDPE имплантираних јонима сребра

Имплантацијом јона сребра дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 долази до нестанка изражених нискофреквентних површинских појава и до интензивирања појава у високофреквентном делу спектра. То значи да је имплантацијом започет процес сређивања и хомогенизације површине HDPE. Са повећањем дозе имплантације на $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 нагиб се незнатно повећава али се изглед спектралне линије доста мења. Код овог узорка уочава се доминација средњефреквентног дела спектра и површинских појава које нису ни врло великих али ни врло малих димензија.

Услед повећања дозе и количине јона сребра који интерагују са површином дошло до додатне хомогенизације и усредњавања димензија површинских појава. Применом максималне дозе имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 долази до најдрастичнијих промена PSD спектра, јер је спектрална линија најбогатија пиковима у свом високофреквентном делу. У нискофреквентном делу спектра скоро и да нема значајнијих површинских

појава (зрна). Велика доза имплантације и велика количина јона сребра изазвала је потпуно смањење зрновитости и равњање површине HDPE. Статистички велики број судара јона сребра са полимерним ланцима довео је до формирања зрна нанометарских димензија на површини полиетилена, доприносећи даљем уређењу оштећене површине [3, 85, 109].

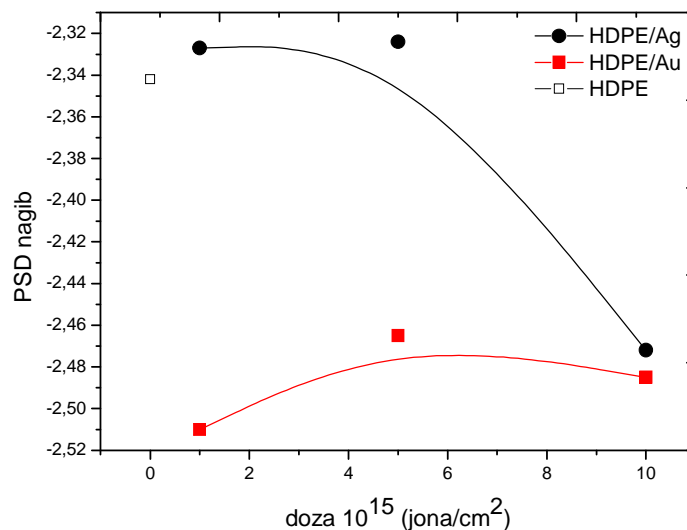
На слици 90 приказани су PSD спектри неимплантираног полиетилена и узорака имплантираних јонима злата свих доза. Приликом имплантације јона злата минималном дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 , уочава се померање целог спектра улево, односно ка ниско и средњефреквентној области. То указује на доминацију крупнијих појава на површини полиетилена насталих као последица мале дозе и великог радијационог оштећења. За дозу од $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 запажа се потпуно другачији спектар PSD функције који је померен удесно, односно ка високофреквентној области. Применом ове дозе имплантације створене су ситније појаве на површини полимера са два изражена пика у најфреквентнијој области. Средња доза имплантације је довела до формирања најситнијих зрна на површини HDPE. Применом максималне дозе имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 јављају се површинске појаве које одговарају средње и високофреквентном делу спектра. То може да укаже на већи степен уређења површине полимера применом максималне дозе имплантације јер је спектар богатији и налази се у две најзначајније области. Зрна су нешто крупнија него у случају средње дозе имплантације али је површина хомогенија и уређенија. Чињеница је да са повећањем дозе имплантације долази и до повећања степена уређености површине [4, 6, 55, 76].



Слика 90. Дводимензионална PSD (2D-PSD) анализа узорака HDPE имплантираних јонима злата

На слици 91 приказана је зависност нагиба PSD функције од дозе имплантације за појединачно имплантиране јоне сребра и злата. Очигледна је разлика у понашању нагиба PSD функција за ове јоне.

Имплантацијом јона сребра дозе $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 , вредност нагиба PSD спектра благо расте. Са повећањем дозе имплантације на $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 нагиб се незнатно повећава. Код прве две дозе имплантације за јоне сребра може се запазити појава платоа, односно доста уједначене промене на површини полиетилена. Применом максималне дозе имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 долази до наглог пада вредности нагиба, што указује на неку драстичну промену тек са постизањем максималне дозе имплантације код јона сребра.



Слика 91. Зависност нагиба PSD функције од дозе имплантације за појединачно имплантиране јоне сребра и злата

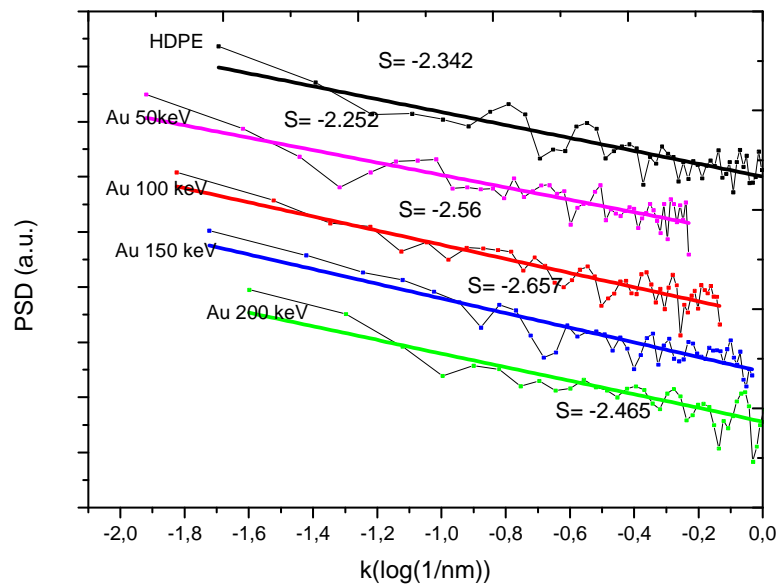
Са друге стране имплантацијом јона злата минималне дозе од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² долази до великог смањења вредности нагиба што је уједно и апсолутни минимум што се тиче вредности нагиба PSD функције. За средњу дозу имплантације од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² нагиб расте, да би за максималну дозу износио (-2.485).

Очигледне разлике у вредностима нагиба PSD функције су последица различитих реакционих путева и механизма који су својствени одређеним јонским врстама. Јони сребра постижу максимум који даље показује опадајући карактер, док јони злата прво постижу минимум а затим показују растући тренд. Треба запазити да су крајње вредности нагиба PSD функције скоро исте, али су разлике у току реакција јако велике. То наводи на закључак да се до одређеног степена уређења површине може стићи и применом јона сребра и јона злата, да ће крајњи ефекат бити скоро исти али да су реакциони путеви и механизми површинских реакција потпуно другачији [108].

8.2.2 PSD анализа узорака имплантираних јонима злата различитих енергија

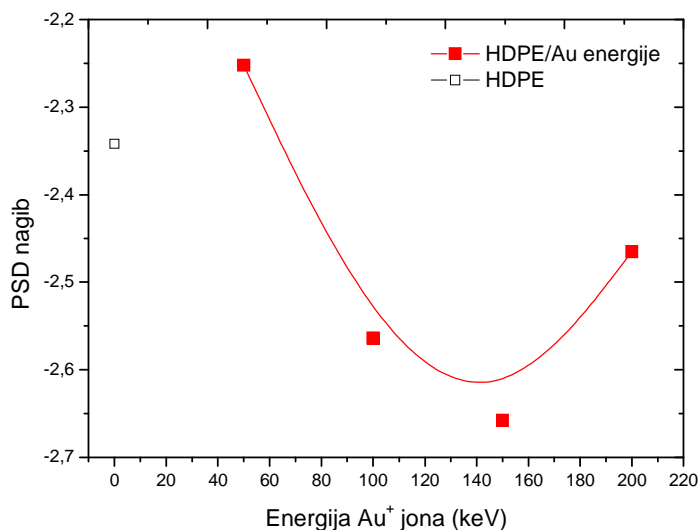
На слици 92 приказани су PSD спектри узорака полиетилена имплантираних јонима злата енергијама од 50, 100, 150 и 200 keV. Разлике у спектралним линијама сваког узорака су последица различитих реакционих механизма на површини полиетилена узроковане другачијом енергијом коју јони поседују. У поређењу са неимплантираним полиетиленом код узорка имплантираним јонима злата енергије 50 keV уочава се појава малих пикова у високофреквентном делу спектра што говори о смањењу зрна на површини. Повећањем енергије имплантације на 100 keV нема значајнијих промена у изгледу PSD спектра, осим што је сам спектар богатији у средњефреквентној области. Сличан тренд наставља се и код узорка имплантираног енергијом од 150 keV где су код њега веома изражене појаве у средње и високофреквентној области. PSD спектар овог узорка показује и највећу симетрију и равномерност, што може да укаже на постизање уређене структуре и симетрије површине. Имплантацијом јона злата максималне енергије од 200 keV нестају појаве у средњефреквентном делу спектра а доминирају високофреквентне појаве (ситнија зрна) без присутне симетрије спектралне линије. Може се закључити да максимална енергија имплантације узрокује појаву ситнозрније структуре на површини полиетилена али нарушава постојећу симетрију и формира неуређенију површину.

Анализом промене нагиба PSD функције са енергијом имплантације (слика 91) може се стећи увид у начин промене површине услед интеракције јона са полимерним ланцима.



Слика 92. Дводимензионална PSD (2D-PSD) анализа узоака HDPE имплантираних јонима злата различитих енергија

При енергији имплантације од 50 keV долази до благог повећања нагиба PSD функције, док за наредне две енергије уочава се драстичан пад нагиба за енергију од 100 keV а даље затим за узорак имплантиран енергијом од 150 keV. Минимум нагиба који се јавља код узорка имплантираног енергијом од 150 keV указује још једанпут на постизање уређене површине са правилно распоређеним површинским појавама (зрнима).



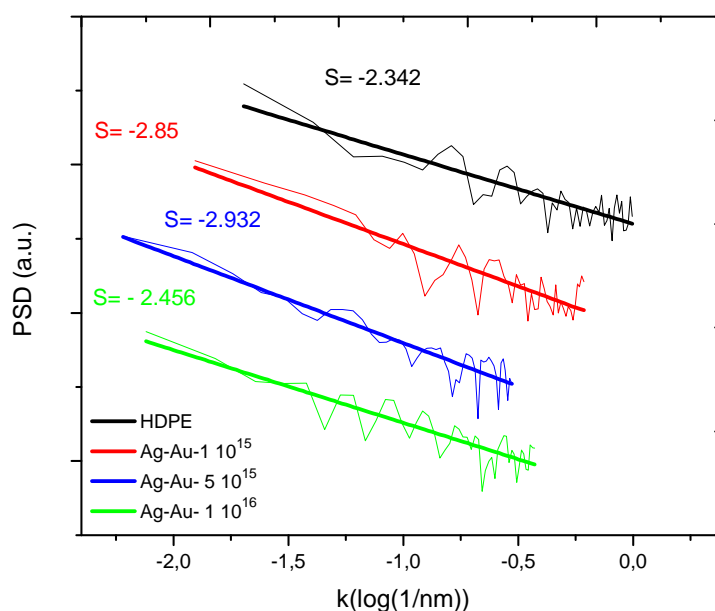
Слика 93. Зависност нагиба PSD функције од енергије имплантације јона злата

Може се претпоставити да је баш ова енергија јона злата произвела термодинамички и кинетички најстабилније стање на површини. Повећањем енергије имплантације на 200 keV расте и нагиб PSD функције на (-2,465) што говори о порасту степена неуређености површинске структуре [109].

8.2.3 PSD анализа узорака имплантираних и јонима сребра и јонима злата

Анализа спектралних линија PSD функције за узорке полиетилена имплантираних прво јонима сребра а затим јонима злата дата је на слици 92. За минималну дозу имплантације од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 запажа се мала разлика у односу на неимплантирани узорак. Веома је богат спектар у средњефреквентном делу док површинских појава у високофреквентном делу скоро да нема. Повећањем дозе имплантације на $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 средњефреквентна област се губи а доминира неколико пикова у

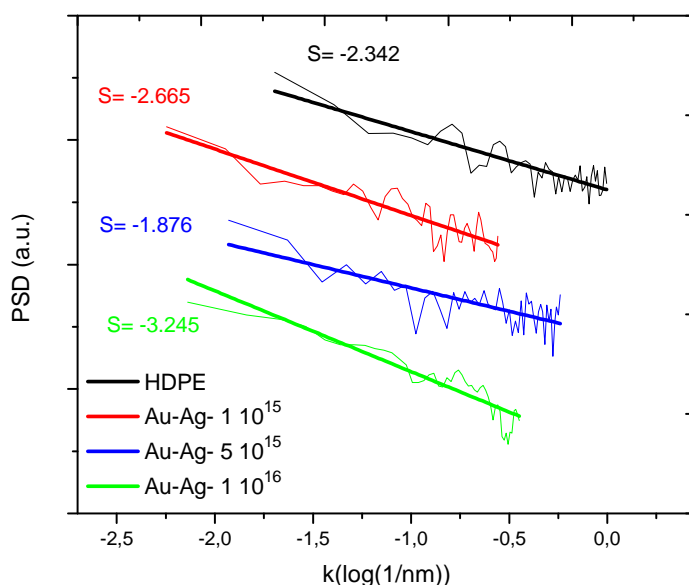
високофреквентној области. Чињеница је да са повећањем дозе долази до стварања ситнијих површинских појава. Имплантацијом јона сребра и злата максималном дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 уочава се занимљиво понашање спектралне линије у средњефреквентној области. Пикови су веома хомогени и равномерно су распоређени. Максимална доза две врсте јона утицала је на степен уређења површине полимера и формирање прилично уређене површине. Интересантно је запазити да код имплантације јона сребра и јона злата у полимерну основу нема много високофреквентних појава и да средњефреквентне појаве доминирају код свих узорака.



Слика 94. Дводимензионална PSD (2D-PSD) анализа узорака HDPE имплантираних прво јонима сребра а затим јонима злата

У случају када су у полиетилен прво имплантирани јони злата а затим јони сребра јављају се промене у изгледу спектралне линије као и у вредностима нагиба спектралних линија (слика 95). Код узорка имплантираног дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 очигледно је да је радијационо оштећење површине велико и да у спектру постоји ниско и средњефреквентна област. Услед

имплантације две јонске врсте минималном дозом створене су значајне површинске појаве. Повећањем дозе на $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 долази до уситњавања површинских зрна док је сама површина и даље веома неуређена. Имплантација максималном дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 даје потпуно другачију спектралну линију са јако мало пикова од којих су доминантни они у средњефреквентној области. Одсуство симетрије је присутно код свих узорака имплантираних прво јонима злата а затим јонима сребра.

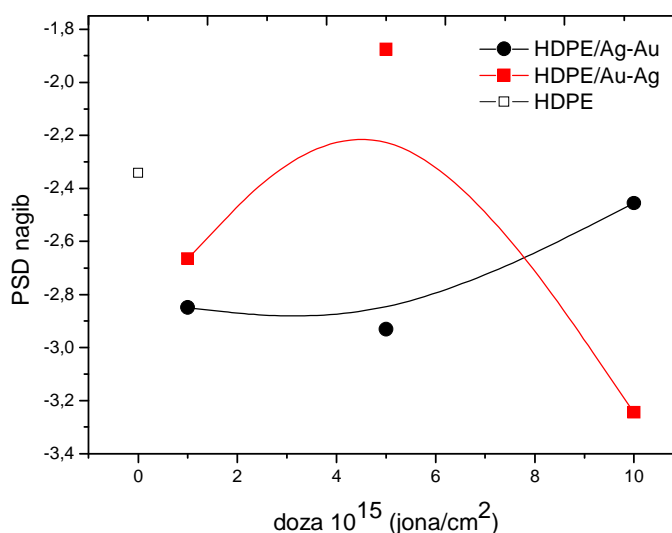


Слика 95. Дводимензионална PSD (2D-PSD) анализа узорака HDPE имплантираних прво јонима злата а затим јонима сребра

Слично као и у претходном случају имплантације две јонске врсте и овде доминирају појаве из средњефреквентног дела спектра. Могло би се рећи да се имплантацијом две јонске врсте фаворизује стварање крупнијих зрна на површини HDPE.

Да би се још боље разумео механизам површинских процеса услед имплантације две јонске врсте у полиетилен различитим редоследом, на слици 94 приказана је зависност нагиба PSD функције од дозе имплантације. У

случају имплантације прво јона сребра а затим јона злата (HDPE/Ag-Au) нагиб се мења од (-2,85) за минималну дозу, затим (-2,932) за средњу дозу, да би за максималну дозу имплантације постигао вредност од (-2,456).



Слика 96. Зависност нагиба PSD функције од дозе имплантације

У овом случају постоји блага промена у нагибу PSD функције што говори о начину модификације површине који није превише драстичан. Постоји прилична уједначеност у реакцији јона са површином полиетилена.

Код имплантације прво јона злата а затим јона сребра дешава се потпуно другачији тренд интеракције између јона и полиетилена. За минималну дозу имплантације нагиб има вредност од (-2,665) да би за средњу дозу постигао свој максимум од (-1,876). Још интересантнији је податак о вредности нагиба PSD функције за максималну дозу имплантације од (-3,245), (слика 96), где он постиже свој минимум. Очигледна разлика у вредностима нагиба PSD функције код имплантације две јонске врсте различитим редоследом, доводи до закључка да редослед јонских врста игра пресудну улогу у механизму површинских процеса. Када су прво имплантирани јони сребра површинска реакција је веома уједначена и површина је хомогенија. У случају када су прво имплантирани јони злата долази до веома великих промена нагиба PSD

функције које условљавају формирање нехомогене и прилично неуређене површине. Оно што се може закључити је то да пресудну и доминантну улогу у механизму површинских реакција има јонска врста која се прва имплантира. Друга по реду јонска врста само мало утиче на укупни ефекат промене површине.

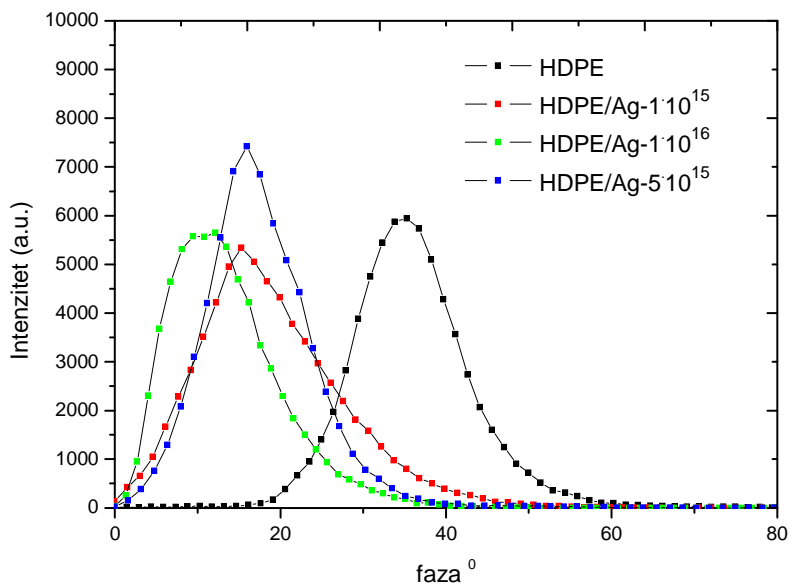
8.3 Анализе површина са AFM фазне слике

8.3.1 Фазне слике површине HDPE појединачно имплантираног јонима сребра енергије 60 keV и јонима злата енергије 200 keV

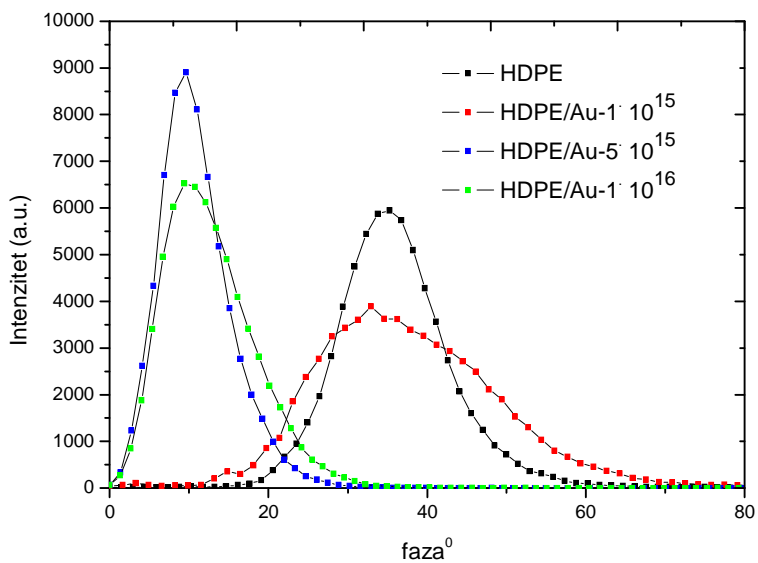
Анализа фазних слика површине неимплантираног HDPE и појединачно имплантираних узорака јонима сребра и злата приказана је на слици 97 (а,б). Положај пика неимплантираног полиетилена се налази на $35,12^\circ$ фазног угла. Слика 97а се односи на HDPE имплантиран јонима сребра енергијом од 60 keV и показује померање пикова ка мањим вредностим фазних углова што одговара повећању вискозности површине.

За минималну дозу имплантације од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² пик се помера на вредност од $15,40^\circ$, док за дозу имплантације од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² вредност се незнатно повећава на $16,16^\circ$. Имплантацијом јона сребра максималном дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² положај фазног пика добија своју минималну вредност од $11,10^\circ$.

Ова вредност указује на повећање површинске вискозности услед дејства снопа убрзаних јона сребра. Вредности релативних интензитета и полуширина пикова су у оквиру статистичке грешке. То може да потврди да током имплантације јона сребра у полимерну основу не долази до великих радијационих оштећења површине и долази до спонтаног повећања њене вискозности.



а)



б)

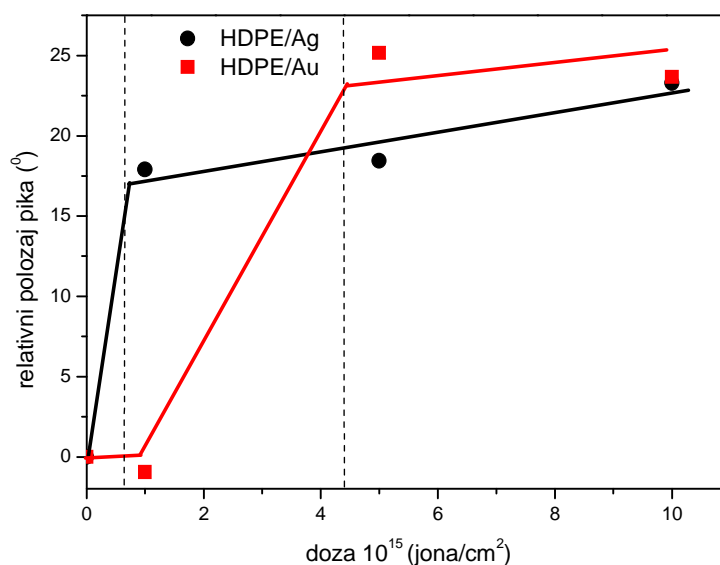
Слика 97. Хистограм фазне слике површине имплантираног HDPE а) јонима сребра б) јонима злата

Због умерене енергије и масе јона сребра ефекат који се догађа на површини HDPE је прекидање дугачких полимерних ланаца и долази до умрежавања (cross-linking) [10, 108]. који утичу на повећање вискозности полимера. У случају имплантације максималном дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² поред видно повећане површинске вискозности услед формирања мноштва бочних ланаца, може доћи и до стварања индивидуалних фаза Ag₂CO₃, Ag₂O и чистог угљеника које додатно могу повећати површинску вискозност [10].

На слици 97б приказане су фазне промене на HDPE изазване имплантацијом јона злата енергијом од 200 keV. Имплантацијом јона злата дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² долази до малог померања фазног пика са 35,12° на 33,98° али се јавља велика промена у релативном интензитету основног пика. Очигледно је дошло до великог радијационог оштећења површине док се вискозност незнатно повећала. Мала доза јона злата велике масе и енергије условила је изузетно велико радијационо оштећење површине HDPE без могућности да дође до умрежавања (cross-linking), па је вискозност мало промењена. При овим условима вероватнији механизам који се одиграо на површини HDPE је прекидање (scission) полимерних ланаца без поновног умрежавања [16, 120]. Повећањем дозе имплантације на $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² долази до померања фазног пика на вредност од 9,62 °. Највероватније је ова концентрација јона злата била довољна да прекине велики број ковалентних веза и да омогући умрежавање које утиче на повећање површинске вискозности [117, 118]. Приликом имплантације максималном дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² фазни пик се врло мало мења до вредности од 10,75 °. То указује да након одређене концентрације јона злата у полимерној основи долази до иницирања механизма реакције умрежавања. Због своје нереактивности неке друге фазе злата нису примећене у полимерној основи. Оно се искључиво налази у елементарном стању (слика 27).

На слици 96 приказана је зависност релативног положаја фазног пика од дозе имплантације за појединачно имплантиране јоне сребра и злата. Ова

зависност може да пружи информацију о начину и брзини промена на површини HDPE услед имплантације две различите јонске врсте. Узорци имплантирани јонима сребра показују бржу промену али постижу сатурацију на мањој вредности дозе. Узорци имплантирани јонима злата показују нешто спорију промену али сатурацију постижу на већој вредности дозе. Вредност дозе за коју се постиже сатурација се може означити као *карактеристична тачка (breakpoint)* која представља тренутак када престаје физичка деградација и модификација полимера а почињу хемијске промене и реакције формирања различитих фаза на површини [10, 55, 120]. Карактеристична тачка за сребро је на $0,5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² док је та вредност за злато око $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm².

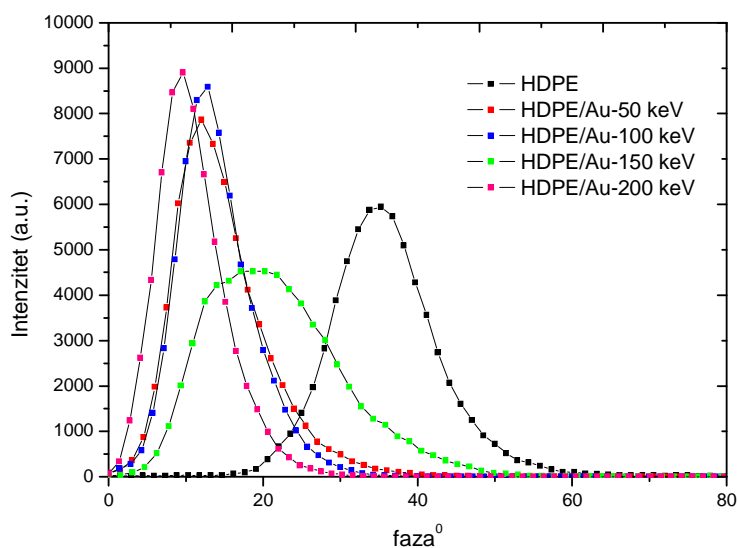


Слика 98. Зависност релативног положаја фазног пика од дозе имплантације за сребро и злато

Треба приметити да је у случају имплантације јона сребра карактеристична тачка испод минималне дозе која је у овом експерименту коришћена. На основу фазне анализе површине узорака и анализом карактеристичне тачке, може се закључити да је сребро реактивније од злата око 10 пута, што је у складу са литературним подацима [6,10,11].

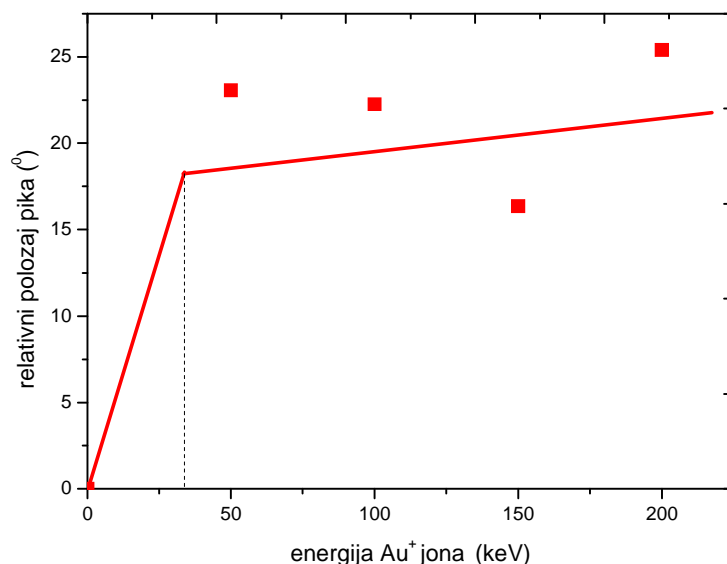
8.3.2 Фазна слика површине HDPE имплантираног јонима злата различитих енергија

Фазне промене на површини полиетилена велике густине изазване имплантацијом јона злата енергија 50, 100, 150 и 200 keV приказане су на слици 97. Положај пика код неимплантираног HDPE је на вредности од $35,12^\circ$. За енергију имплантације од 50 keV положај фазног пика се помера на $12,08^\circ$, што указује на значајну промену површинске вискозности у односу на нетретиран полиетилен. За енергију имплантације од 100 keV та вредност износи $12,87^\circ$ и не долази до значајнијих промена у вискозности површине. Приликом имплантације јона злата енергијом од 150 keV догађа се померање фазног пика ка нешто већој вредности од $18,76^\circ$ при чему и релативни интензитет пада на половину [108, 117].



Слика 99. Хистограм фазне слике површине HDPE имплантираног јонима злата различитих енергија

Имплантација овом енергијом је довела до смањења површинске вискозности у односу на претходна два узорка. Очигледна промена и у вредности фазног угла и у релативном интензитету пика указује на већи степен радијационог оштећења површине HDPE где је фаворизирана реакција прекидања (scission) полимерних ланаца без накнадног умрежавања [10,121]. Имплантацијом јона злата максималном енергијом од 200 keV вредност фазног пика се помера на $9,73^\circ$ што представља минималну вредност фазног угла. То значи да је максимална енергија имплантације довела до појаве максималне површинске вискозности доводећи до формирања бочних ланаца који су одговорни за повећање површинске вискозности. То је условљено највећом енергијом коју поседују јони злата и она је довела до стварања великог броја неспарених електрона и слободних радикала, који су веома реактивни и тренутно ступају у даље ланчане реакције [4, 28, 78].



Слика 100. Зависност релативног положаја фазног пика од енергије имплантације јона злата

Слика 100 приказује зависност релативног положаја фазног пика од енергије имплантације јона злата. На основу ових података могуће је добити информације о брзини површинске модификације HDPE јонима злата. У области малих енергија имплантације брзина промене је велика а након постизања карактеристичне тачке брзина промене се смањује и тежи формирању платоа. Карактеристична тачка у овом случају налази се на око 35 keV и представља оптималну енергију имплантације јона злата у HDPE. Она у суштини представља тачку у којој је брзина површинске модификације највећа а степен радијационог оштећења најмањи [3, 10, 109].

8.3.3 Фазне слике површине HDPE имплантираног и јонима сребра и јонима злата

На слици 101 (а,б) приказани су фазни дијаграми површинских промена насталих услед имплантације две јонске врсте у HDPE. Слика 101а представља фазне промене настале имплантацијом прво јона сребра а затим јона злата еквивалентних доза. Фазни пик неимплантираног полиетилена се као и у претходним случајевима налази на $35,12^\circ$. Имплантацијом најмањом дозом од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² фазни пик се помера на $18,70^\circ$, што говори о повећању површинске вискозности. Треба запазити облик криве која престаје да има Гаусовску расподелу. Јавља се асиметрија фазног пика тако да се оштрији нагиб јавља на мањим вредностима фазног угла, док се блажи нагиб јавља на већим вредностима. Овакво одступање је последица имплантације две јонске врсте које на површини HDPE формирају области различите вискозности које се манифестују у виду асиметрије фазног пика.

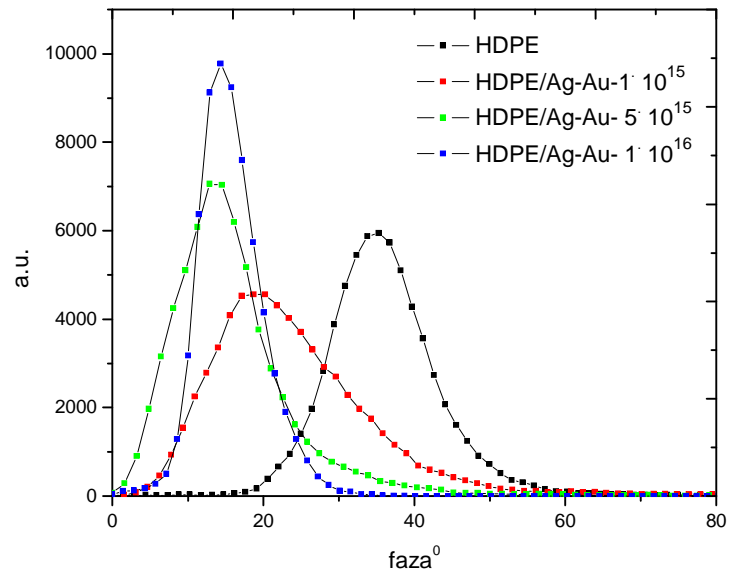
За дозу имплантације јона сребра и злата (HDPE/Ag-Au) од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² фазни пик има вредност од $12,91^\circ$, очигледно је мало повећање вискозности док крива има облик сличан оном за претходну дозу имплантације. Имплантацијом највеће дозе од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² фазни пик се помера ка нешто

већој вредности од $14,34^\circ$, површинска вискозност је благо смањена док фазни пик постаје симетричнији. Он и даље одступа од Гаусовске расподеле али је то одступање мање.

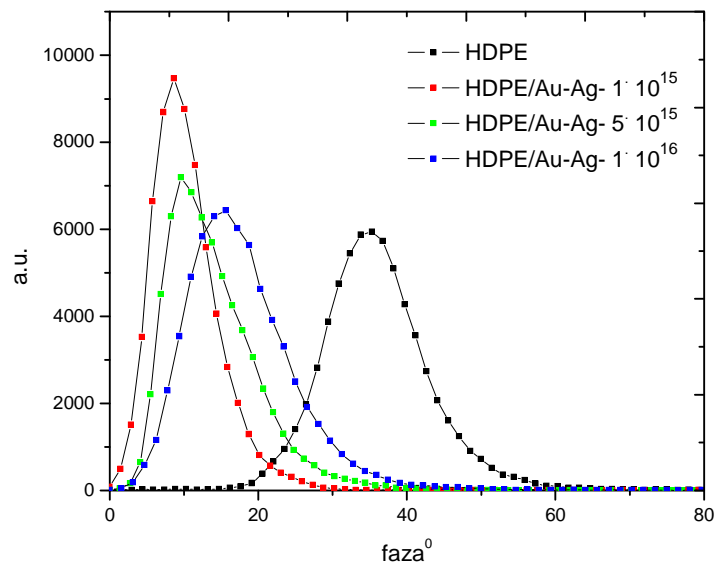
То се може објаснити дозом имплантације, односно количином убачених јонских врста сребра и злата које када постигну довољну концентрацију хомогенизују оштећену површину па фазни пик тежи Гаусовској расподели.

У случају имплантације прво јона злата а затим јона сребра (слика 101б) за најмању дозу имплантације од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 јавља се највеће померање фазног пика на $8,62^\circ$. Повећањем дозе на $5 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 долази до повећања вредности фазног угла на $9,56^\circ$ да би за највећу дозу имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 фазни пик био на вредности $19,79^\circ$. Уочава се понашање површине HDPE супротно од свих досадашњих резултата. Са повећањем дозе имплантације смањује се површинска вискозност. Највећа вредност површинске вискозности јавља се код најмање дозе имплантације. Највероватније баш та доза у садејству са две врсте јона формира највећи број бочних ланаца механизмом умрежавања (cross-linking) [3, 10, 41, 81]. Повећавањем количине имплантираних јона злата и сребра у HDPE престаје механизам умрежавања а доминантан је процес прекидања ланаца (scission). Веће количине (дозе) јона злата и сребра у HDPE фаворизују реакције прекидања полимерних ланаца а заустављају слободно радикалски механизам који је одговоран за настајање бочних ланаца [117]. Асиметрија пикова постоји и у овом случају имплантације али она није посебно изражена.

Да би се стекао увид у начин и брзину промена на површини HDPE изазваних имплантацијом јона сребра и злата, одговарајућа зависност је приказана на слици 102.



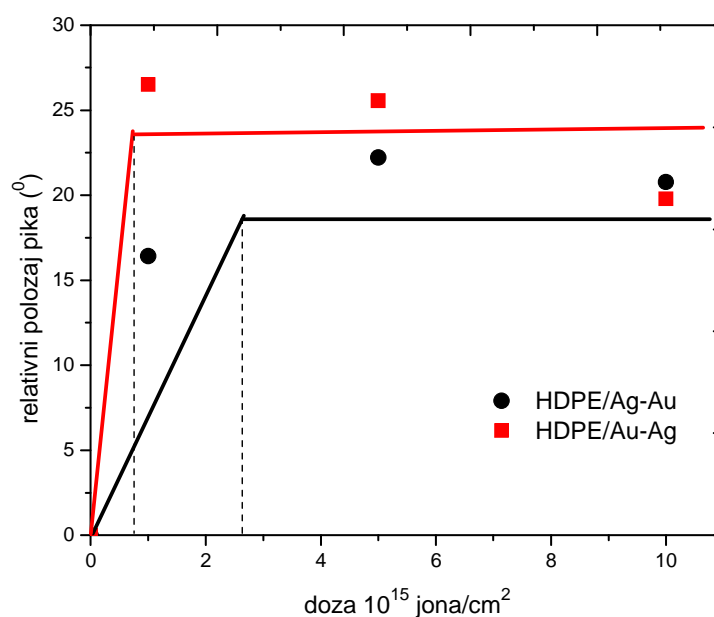
а)



б)

Слика 101. Хистограм фазне слике површине имплантираног HDPE а) јонима сребра па јонима злата б) јонима злата па јонима сребра

Посматрајући положаје карактеристичних тачака за ове две групе узорака запажа се драстична разлика у брзини њиховог постизања. Већу брзину постизања карактеристичне тачке показују узорци имплантирани прво јонима злата а затим јонима сребра и она се налази на вредности $0,8 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 . За узорке имплантиране прво јонима сребра а затим јонима злата карактеристична тачка се налази на $2,7 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 .



Слика 102. Зависност релативног положаја фазног пика од дозе имплантације за узорке имплантиране са две јонске врсте

Очигледно је да је већа брзина површинских промена уочена код узорака имплантираних прво јонима злата а затим јонима сребра. Узимајући у обзир вредности карактеристичних тачака може се уочава се да је имплантирано злато око 10 пута инертније од сребра (слика 98). Може се закључити да у случају имплантације две јонске врсте у полимерни материјал кључну улогу у фазним (хемијским) променама површине има друга по реду имплантирана јонска врста. У случају физичких промена површине (храпавост, расподела и

величина зрна, радијациона оштећења) доминантна је прва по реду имплантирана јонска врста. Разумевањем и раздвајањем физичких и хемијских процеса на површини HDPE могу се разумети и други сложени механизми површинске модификације полимера јонском имплантацијом.

Ово поглавље се бави површинском анализом наноструктурних система HDPE/Ag,Au. Три основна параметра RMS, PSD и фазна анализа површине се могу довести у међусобну корелацију и на тај начин могу допринети бољем разумевању површинских промена насталих јонском имплантацијом сребра и злата у HDPE.

У случају имплантације појединачних јонских врста тренд промене површинске храпавости је више изражен. С тим у вези се и нагиб PSD функције драстичније мења. Разлике у вредностима нагиба за појединачне јонске врсте су велике. Код коимплантације јонских врста долази до ублажавања ефеката јонске имплантације на храпавост површине. Прва јонска врста врши велики степен радијационих оштећења. Друга јонска врста ублажава ефекте које је постигла она претходна. То се свакако одражава и на вредности нагиба PSD функције. Два консекутивна процеса која се одигравају, доводе до смањивања разлика у вредностима нагиба као и самих вредности. Треба истаћи да су реакциони путеви при том потпуно различити а да су само међусобне разлике смањене.

Код имплантације јона злата различитим енергијама, догађа се слично понашање храпавости и нагиба PSD функције. Оба параметра површине показују опадајући карактер, осим за максималну енергију од 200 keV. Код овог узорка храпавост и даље опада, док нагиб PSD функције расте. То указује на постојање неког новог површинског процеса, који није само спонтано уређивање површине са смањивањем зрновитости.

Анализа фазног састава површине показује у скоро свим случајевима повећање вискозности површине под утицајем јонске имплантације. И у случају различитих доза и у случају енергија, ефекат јонске имплантације на фазно

понашање површине HDPE је сличан. То је уједно и последица природног својства полиетилена велике густине, да се спонтано умрежава под дејством јона или јонизујућег зрачења [1, 3]. Мања одступања се јављају код имплантације јона злата минималном дозом ($1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2) и јонима злата енергије 150 keV. У овим случајевима највероватније долази до мањег степена умрежавања и прекидања појединих веза у HDPE. То је последица врсте јона и процеса који се јављају при овим условима а који за резултат дају мање стабилну површину. Јони злата за разлику од јона сребра, у полимерну основу уносе много већи поремећај због своје масе и енергије коју поседују. На тај начин одређене структуре имплантиране јонима злата имају неочекивано понашање.

9 Мерење контактнoг угла и одређивање слободне површинске енергије

Да би се што боље разумела и објаснила површинска својства материјала користи се и мерење контактнoг угла између две референтне течности са испитиваним материјалом. Ови подаци омогућују и прорачун слободне површинске енергије и на тај начин квантификују степен површинске модификације.

У овом случају за мерење контактнoг угла имплантираног HDPE коришћени су веома чиста вода (18,2 MΩ, Easypure Rody) и етилен-гликол (Centrohem). Прорачун површинских енергија урађен је према Fowkes – овој једначини стања која је дата једначином 15.

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \left[\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \right] \quad (15)$$

где су:

γ_L [mJ/m²] – збирни адхезиони параметар референтне течности,

γ_L^d [mJ/m²] – неполарна компонента адхезионог параметра референтне течности,

γ_L^p [mJ/m²] – поларна компонента адхезионог параметра референтне течности,

γ_S^d [mJ/m²] – неполарна компонента адхезионе енергије испитиване површине,

γ_S^p [mJ/m²] – поларна компонента адхезионе енергије испитиване површине,

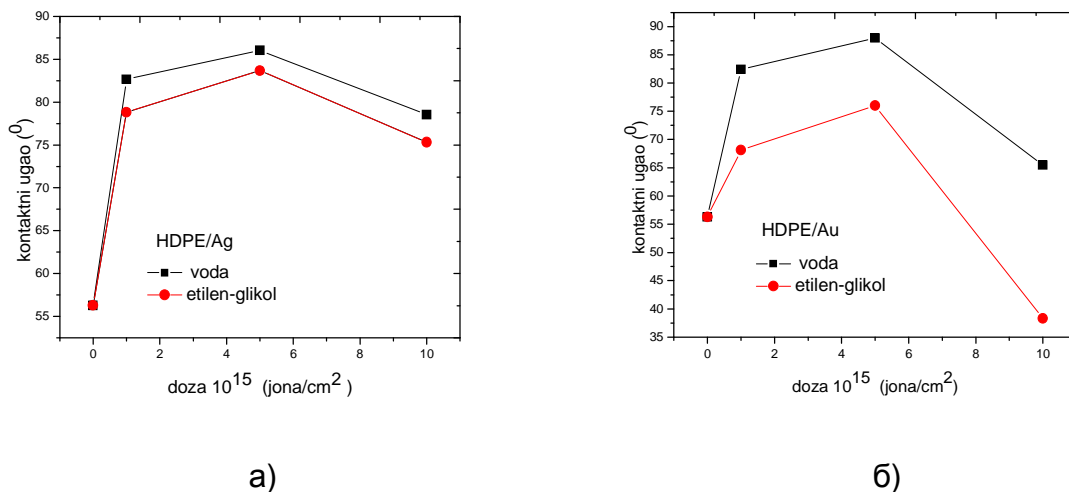
θ [°] – контактни угао између референтне течности и испитиване површине.

Решавањем система од две једначине са две непознате (две једначине 15, за две референтне течности) добијају се параметри γ_S^d [mJ/m²] и γ_S^p [mJ/m²], чији збир представља укупну слободну енергију испитиване површине γ_S [mJ/m²].

9.1 Контактни угао и површинска енергија HDPE појединачно имплантираног јонима сребра и јонима злата

На слици 103(а,б) приказане су зависности контактног угла воде и етилен гликола на узорцима појединачно имплантираним јонима сребра и јонима злата. Угао квашења за неимплантирани HDPE износи 56,3°.

Имплантацијом најмање дозе јона сребра од $1 \cdot 10^{15}$ јона/cm² долази до повећања контактног угла и са водом (82,66°) и са етилен гликолом (78,83°)



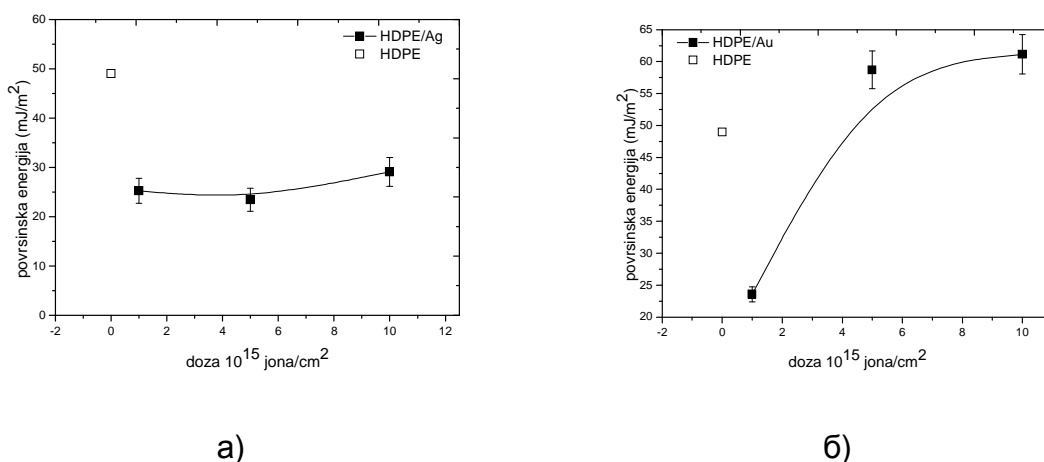
Слика 103. Зависност контактнoг угла од дозе имплантације а) сребро б) злато

Исто понашање запажа се и код дозе од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² где се јавља максимум у вредности угла квашења (вода $86,04^\circ$ и етилен гликол $83,69^\circ$), док се код највеће дозе имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² јавља минимум у вредностима угла квашења и код воде ($78,55^\circ$) и код етилен гликола ($75,34^\circ$). Овакве промене у адхезивности површине су последица структурних и хемијских промена на површини HDPE изазваних јонском имплантацијом. Вода представља поларнију референтну течност од етилен гликола. Већи углови квашења код воде него код етилен гликола указују да вода лошије кваси површину HDPE од етилен гликола. То може да укаже на постојање већег броја неполарних врста на површини HDPE услед имплантације јона сребра. Ипак, разлике у угловима квашења нису велике, тако да је модификована површина благо неполарног карактера и показује већи афинитет према етилен-гликолу.

На слици 103б приказани су контактни углови на HDPE имплантираном јонима злата. Вредности углова за воду по дозама су $82,43^\circ$; $87,95^\circ$ и $65,46^\circ$ док су вредности контактних углова за етилен гликол редом $68,13^\circ$; $75,99^\circ$ и $38,31^\circ$. Очигледан је тренд праћења контактних углова у случају сваког од узорака. У случају воде те вредности су мало ниже, док су у случају етилен гликола вредности углова драстично смањене, нарочито за највећу дозу имплантације.

Имајући у виду разлику у масама и енергијама два јона, површина HDPE је значајније модификована у случају имплантације јона злата и највероватније је настала енергетски стабилнија структура са већим степеном адхезивности.

Да би се још боље разумео степен површинске модификације HDPE имплантацијом јона сребра и злата, на основу измерених контактних углова и једначине 15, израчуната је површинска енергија испитиваног материјала.



Слика 104. Зависност површинских енергија од дозе имплантације а) HDPE/Ag б) HDPE/Au

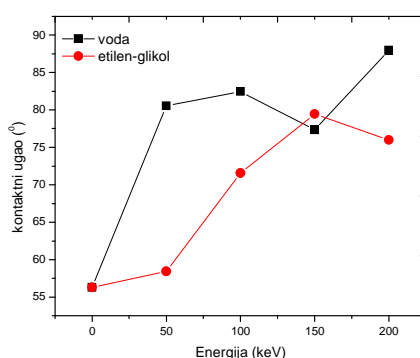
У случају имплантације јона сребра (слика 104а) запажа се тренд опадања површинских енергија за све имплантиране узорке у поређењу са неимплантираним HDPE. Вредности површинских енергија редом по дозама су 25,26 mJ/m^2 ; 23,43 mJ/m^2 и 29,1 mJ/m^2 . Површинска енергија неимплантираног HDPE износи 49 mJ/m^2 . Имплантацијом јона сребра у HDPE дошло је до смањења површинске енергије и то указује на нижи степен адхезивности овакве површине у односу на неимплантирани узорак. Јони сребра нису побољшали адхезивна својста полиетилена велике густине.

Са друге стране имплантацијом јона злата у HDPE (слика 104б) дошло је до значајног повећања површинске енергије и то за средњу и највећу дозу имплантације. Код најмање дозе имплантације долази до великог пада у енергији површине (23,59 mJ/m^2), да би за наредне две дозе површинска

енергија порасла на $58,71 \text{ mJ/m}^2$ и $61,14 \text{ mJ/m}^2$ за највећу дозу имплантације. Адхезивност површине (слободна површинска енергија) је повећана и то говори о већем степену термодинамичке неуређености површине и њеном афинитету према другим супстанцама. Одступање површинске енергије код најмање дозе имплантације јона злата се може објаснити малом количином имплантираних јона злата релативно велике енергије који су довели до незнатног радијационог оштећења површине. Са даљим повећавањем дозе имплантације површинска структура је постала термодинамички нестабилнија и формирала површински слој са бољим адхезионим својствима, односно већом површинском енергијом.

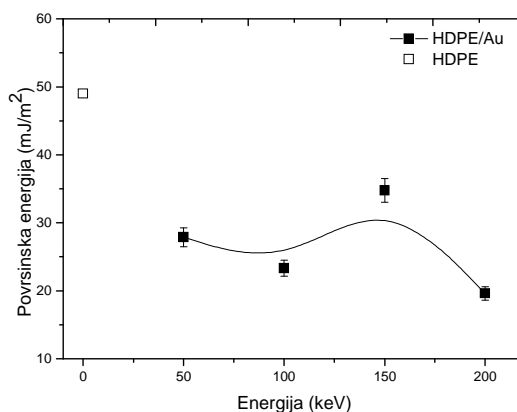
9.2 Контактни угао и површинска енергија HDPE имплантираног јонима злата различитих енергија

На слици 105 приказана је зависност контактнoг угла од енергије имплантације јона злата. Са повећањем енергије имплантације јона злата уочава се растући тренд контактних углова. Контактни углови за воду су: $80,54^\circ$ – 50 keV; $82,46^\circ$ – 100 keV; $77,46^\circ$ – 150 keV и $87,95^\circ$ – 200 keV. За етилен-гликол контактни углови износе: $58,43^\circ$ – 50 keV; $71,57^\circ$ – 100 keV; $79,45^\circ$ – 150 keV и $75,99^\circ$ – 200 keV.



Слика 105. Зависност вредности контактнoг угла од енергије имплантације јона злата

И у случају имплантације јона злата различитих енергија вредности контактеног угла за воду су скоро увек већи од вредности за етилен гликол. Једино одступање од тог правила јавља се за узорак имплантиран енергијом од 150 keV. У овом случају вредност контактеног угла за етилен гликол ($79,45^\circ$) је већа од вредности за воду ($77,46^\circ$). Очигледно је при овој енергији имплантације дошло до значајнијих промена у саставу и структури површине па су контактени углови скоро изједначени. Оваква зависност вредности контактених углова од енергије јона злата може да укаже на повећан степен адхезивности површине у случају имплантације јонима злата енергије 150 keV.



Слика 106. Зависност површинске енергије од енергије имплантације јона злата

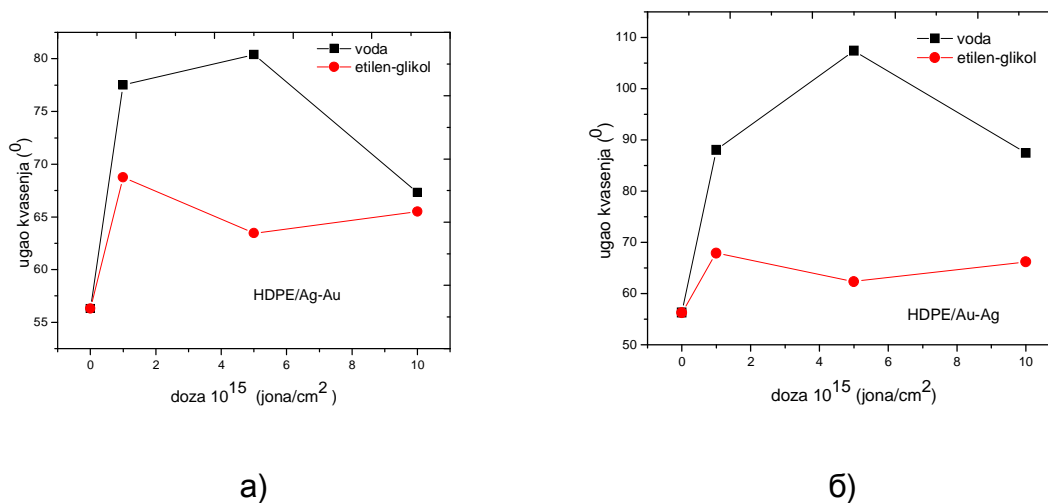
Да би потврда таквог мишљења била потпуна прорачунате су површинске енергије за ову групу узорака и резултати су приказани на слици 106. Са повећањем енергије имплантације долази до смањења површинских енергија осим за узорак имплантиран енергијом од 150 keV. Површинске енергије су редом: $27,89 \text{ mJ/m}^2$ – 50 keV; $23,30 \text{ mJ/m}^2$ – 100 keV; $34,76 \text{ mJ/m}^2$ – 150 keV и $19,62 \text{ mJ/m}^2$ – 200 keV. На основу ових података, поново се уочава да узорак имплантиран енергијом од 150 keV показује извесно одступање. Пораст површинске енергије код овог узорка указује на постојање структурно, морфолошки и термодинамички неуређеније површине, која приликом интеракције са референтним течностима, према њима показује већи афинитет.

9.3 Контактни угао и површинска енергија HDPE имплантираног и јонима сребра и јонима злата

У случају имплантације две јонске врсте у HDPE јављају се одређене разлике у понашању површине приликом интеракције са референтним течностима. На слици 107 (а,б) приказане су зависности контактеног угла од дозе имплантације са две јонске врсте. Слика 107а даје поменути зависност за узорке имплантиране прво јонима сребра а затим јонима злата. Углови квашења редом по дозама за воду су: 77,52°; 80,4° и 67,33° док су за етилен гликол: 68,76°; 63,45° и 65,5°. Постојећи тренд разлике у угловима и у овом случају се наставља где вода показује веће контактне углове и лошију адхезију од етилен гликола.

За случај када су прво имплантирани јони злата а затим јони сребра (слика 107б) очигледно је повећање међусобне разлике у вредностима контактних углова. Апсолутне вредности контактних углова за воду су: 88,04°; 107,4° и 87,45° а за етилен гликол: 67,9°; 62,36° и 66,2°. Највероватнији узрок томе је редослед имплантације јонских врста. Како су у овом случају прво имплантирани јони злата енергије 200 keV а затим јони сребра енергије 60 keV, физичко деградирање површине полимера је доминантнији процес који неповољно утиче на процес уређивања. Због тога се и јављају веће међусобне разлике у контактним угловима као и екстремне вредности максимума и минимума контактеног угла за дозу од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm².

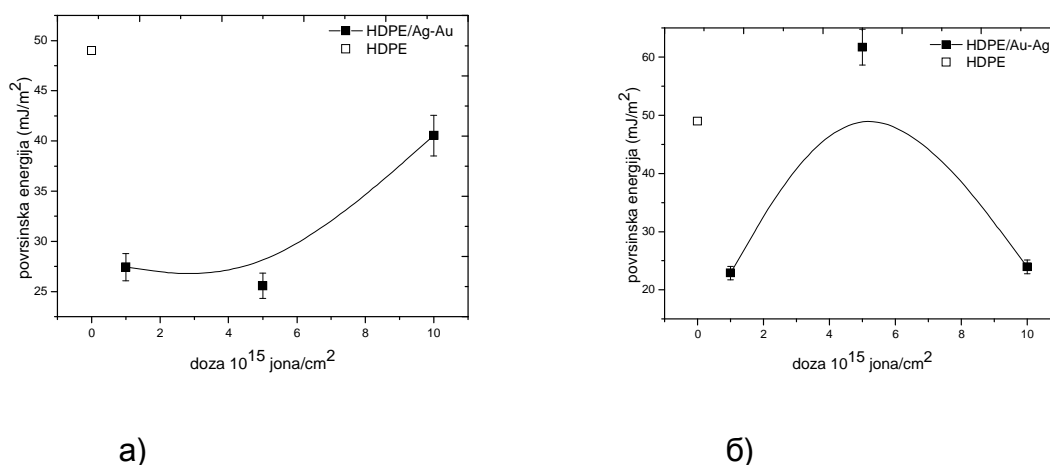
Најбољи увид у степен површинских промена даје прорачун површинских енергија. На слици 108(а,б) приказане су зависности површинске енергије од дозе имплантације.



Слика 107. Зависност контактнoг угла од дозе имплантације а) прво јонима сребра па јонима злата б) прво јонима злата па јонима сребра

Код имплантације прво јона сребра а затим јона злата вредности површинских енергија редом по дозама су: 27,43 mJ/m², 25,58 mJ/m² и 40,54 mJ/m² (слика 108а). Поредeћи ове вредности површинских енергија са површинском енергијом неимплантираног HDPE може се закључити да су све оне ниже од почетне и да је површина термодинамички стабилнија а њена адхезивност смањена. Само у случају највеће дозе имплантације површинска енергија је блиска почетној вредности.

Имплантацијом прво јона злата а затим јона сребра догађа се потпуна разлика у односу на претходни случај. Вредности површинских енергија редом по дозама износе: 22,91 mJ/m²; 61,71 mJ/m² и 23,96 mJ/m². (слика 108б).



Слика 108. Зависност површинске енергије од дозе имплантације а) прво јонима сребра па јонима злата б) прво јонима злата па јонима сребра

Најзанимљивије понашање модификоване површине показује узорак имплантиран дозом од $5 \cdot 10^{15} \text{ jona/cm}^2$ где се јавља апсолутни максимум у вредности површинске енергије од $61,71 \text{ mJ/m}^2$. То се може повезати и са појавом максимума и минимума код контактнoг угла за исти узорак. Извесно је да управо ова количина (доза) и редослед имплантираних јона доводе до површинске модификације у жељеном смеру, тј. до повећања површинске енергије, адхезивности и афинитета према другим супстанцама у односу на неимплантирани HDPE.

Одређивање степена адхезивности преко површинских енергија представља поуздану методу за карактерисање својстава површине наноструктурних система метал – полимер. Да би се још боље разумео феномен адхезивности површине, може се довести у директну везу са механизмом површинских процеса тј. са променама нагиба PSD функције.

У случају имплантације појединачних јонских врста сребра и злата, феноменолошки гледано површинске енергије показују супротан тренд у односу на параметре изражене преко нагиба PSD функције. За случај имплантације јона сребра нагле и веома изражене промене нагиба PSD функције за резултат дају минималне промене површинске енергије. Поред тога, вредности

површинских енергија су далеко ниже од вредности за чист HDPE што говори о смањеној адхезивности модификоване површине. Очигледно да брзе промене нагиба PSD функције говоре о доминантним површинским процесима који доводе до термодинамички стабилније површине. Са друге стране, имплантација јона злата показала је умеренији и блажи тренд пораста нагиба PSD функције што је довело до драстичног скока површинских енергија за дозе од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² и $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm². Термодинамичка стабилност површине је смањена имплантацијом јона злата различитих енергија. Највероватније да мале промене нагиба PSD функције говоре о малој брзини површинских процеса, где је могућност спонтаног уређења површине мања. На тај начин настају термодинамички нестабилније али адхезивније површине.

Код узорак имплантираних са две јонске врсте, запажа се потпуно другачије понашање нагиба PSD функције и површинске енергије. У овом случају имплантације, нагиб PSD функције и површинска енергија се скоро идентично понашају. За систем HDPE/Ag-Au, уочава се блага промена нагиба PSD функције. То говори о мањој брзини површинских промена индукованих имплантацијом две јонске врсте. Јони злата као друга јонска врста, диктирају укупни тренд понашања и доводе до повећања површинске енергије. Ипак, вредности површинских енергија су и даље испод вредности за нетретирани HDPE, што је утицај прво имплантираних јона сребра.

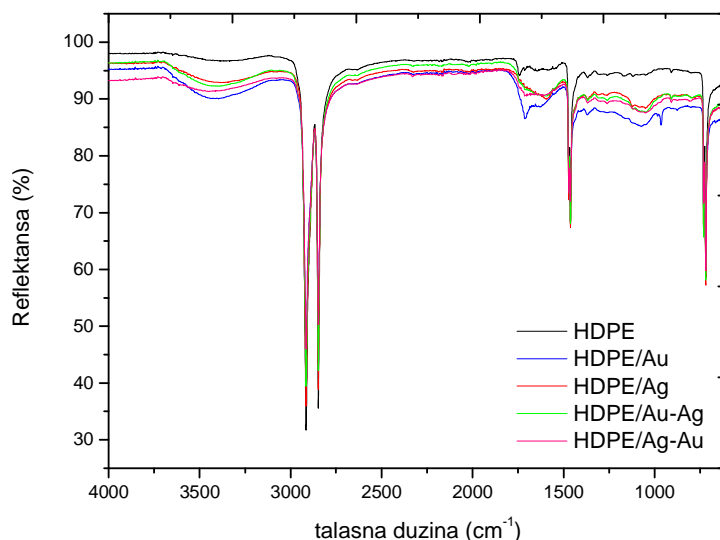
Супротно овом случају, наноструктурни систем HDPE/Au-Ag показује бржу површинску промену, која резултује опадањем површинске енергије. Једино за узорак имплантиран дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm², догађа се скок у вредности површинске енергије. То је директан утицај прво имплантираних јона злата, док други по реду јони сребра смањују укупну адхезивност.

Разлог за овакво понашање наноструктурних система HDPE/Ag,Au лежи и у чињеници да су јони сребра око 10 пута реактивнији од јона злата на површини HDPE (слике 98 и 102). Њихово преференцијално својство да брже ступају у реакцију са полимерним ланцима HDPE, доводе до бржих процеса на површини. Понекад, бржи процеси нису увек и термодинамички повољнији.

Стога јони злата иако су поседовали већу масу и енергију имплантације, створили су термодинамички нестабилнију и адхезивнију површину.

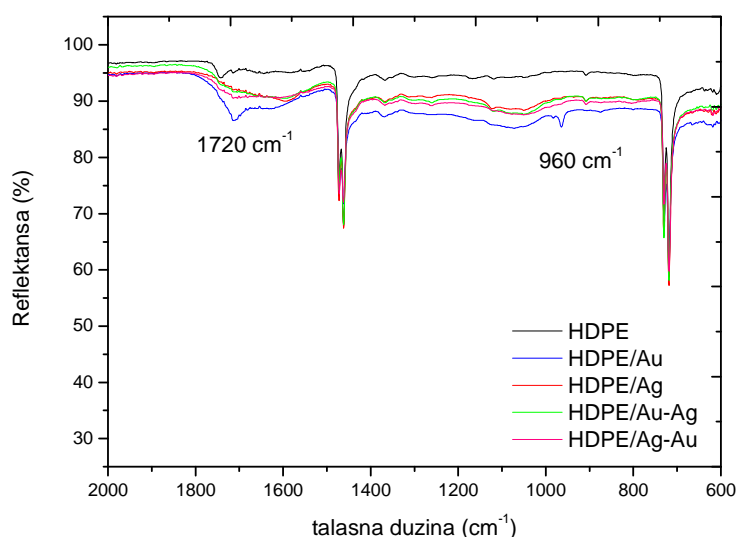
10 Анализа површина инфрацрвеном спектроскопијом (FTIR-ATR)

На слици 109 приказани су FTIR-ATR спектри чистог HDPE и узорка HDPE/Au, HDPE/Ag, HDPE/Au-Ag и HDPE/Ag-Au имплантираних дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 . За мање дозе имплантације промене на површини нису биле значајне са аспекта ове методе. Треба имати у виду да FTIR-ATR метода добија информацију са око $1 \mu\text{m}$ дубине узорка, док су имплантирани слојеви и зоне радијационог оштећења дебљине око 100 nm. Из тог разлога су промене хемијских веза на површини ван домашаја овог уређаја за мале и средње дозе имплантације [117].



Слика 109. FTIR-ATR спектри чистог HDPE и имплантираних HDPE/Au, HDPE/Ag, HDPE/Au-Ag и HDPE/Ag-Au дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2

Инфрацрвени спектар HDPE показује карактеристичне пикове који потичу од $-\text{CH}_2-$ везе у областима $2900 - 2840 \text{ cm}^{-1}$, $1460 - 1370 \text{ cm}^{-1}$ и $731 - 718 \text{ cm}^{-1}$. Анализом уже области инфрацрвених спектра имплантираних узорака (слика 110), може се приметити појава пика на вредности око 1720 cm^{-1} , што одговара новоствореним $-\text{C}=\text{C}-$ двоструким везама [117, 118]. Ово представља потврду претходних тврђења да са повећањем дозе имплантације долази и до повећања степена умрежавања HDPE [119, 120].



Слика 110. FTIR-ATR спектри уже области чистог HDPE и имплантираних HDPE/Au, HDPE/Ag, HDPE/Au-Ag и HDPE/Ag-Au дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm²

На слици 108 приказани су FTIR-ATR спектри уже области на којима су јасније уочљиви новонастали пикови двоструке $-\text{C}=\text{C}-$ везе на вредностима око 1720 cm^{-1} и 960 cm^{-1} . Ефекат умрежавања (cross-linking) је најизраженији код система HDPE/Au, док код осталих показује умереније одступање од нетретираног HDPE. Разлог за овакво понашање лежи у чињеници да су јони злата енергије 200 keV (HDPE/Au), довели до много већег броја прекинутих једноструких веза од јона сребра енергије 60 keV (HDPE/Ag). Радијационо

оштећење изазвано имплантацијом јона злата довело је до формирања веома великих латентних трајекторија [10, 50] које су условиле појаву нових двоструких веза између ланаца HDPE [117].

Код система HDPE/Au-Ag и HDPE/Ag-Au, запажа се занимљива појава смањења укупног броја двоструких веза у односу на систем HDPE/Au. Иако би се могло очекивати да узорци имплантирани са две јонске врсте награде већи број двоструких веза, то није случај. Њихови пикови највише одговарају онима за систем HDPE/Ag. Из свега наведеног, може се закључити да две јонске врсте ублажавају ефекте радијационог оштећења HDPE и доводе до умереније промене у хемијским везама читаве зоне радијационог оштећења.

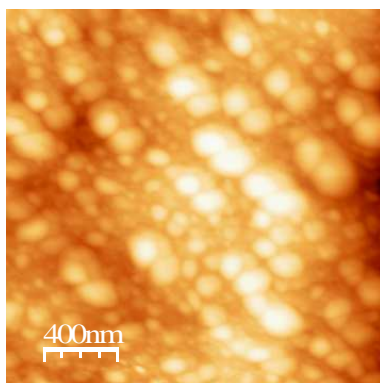
11 Испитивање стабилности полиетилена велике густине симулацијом експлоатације у реалним условима озон третманом

У циљу разумевања процеса који се догађају на HDPE у току циклуса експлоатације у најразличитијим сферама људског живота, неимплантирани HDPE и узорци имплантирани јонима злата енергија 50, 100, 150 и 200 keV подвргнути су симулацији реалних услова у озон генератору Novascan Technologies PSD-UV. Услови експеримента изабрани су тако да највише одговарају реалним условима експлоатације (температура 22°C, атмосферски притисак) које утичу на стабилност и деградабилност HDPE у току времена. Узорци су третирани озоном концентрације 3 vol. % на температури од 20°C у току од 2h. Ефекти третмана озоном испитани су свим претходно коришћеним техникама за карактеризацију имплантираних узорака.

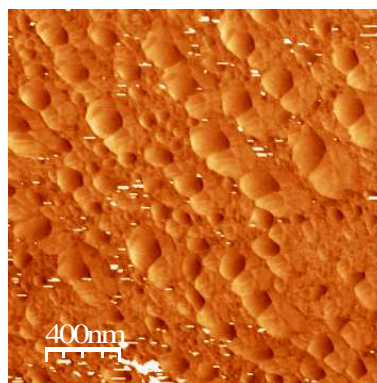
11.1 Топографска анализа озонираних узорака HDPE

На слици 111 приказане су AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}$) топографске (лево) и фазне (десно) слике површине неимплантираног и узорака HDPE имплантираних јонима злата, који су третирани са 3 vol % озона.

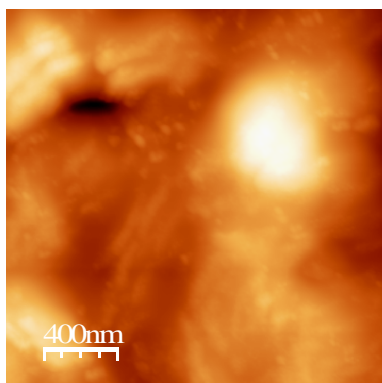
На слици 111(а,б) приказана је топографска (а) и фазна (б) AFM анализа површине неимплантираног HDPE третираним озонем. На обе слике јасно су уочљиве појаве сферних накупина на површини HDPE величина у интервалу од 100 до 300 nm. Ове сфере представљају делове полимерних ланаца HDPE који су се прекинули у контакту са озонем и формирали су енергетски најповољније стање.



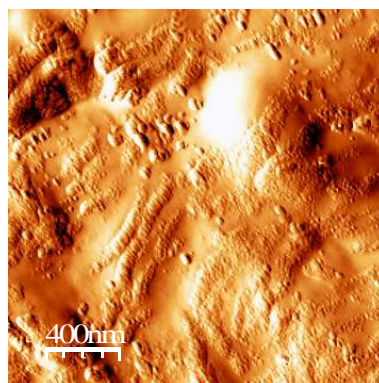
а)



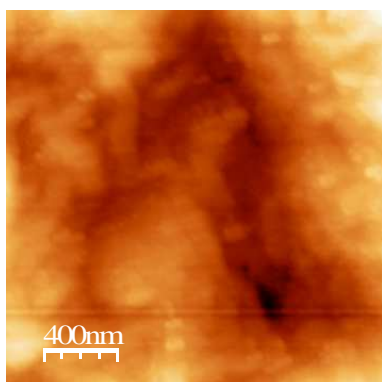
б)



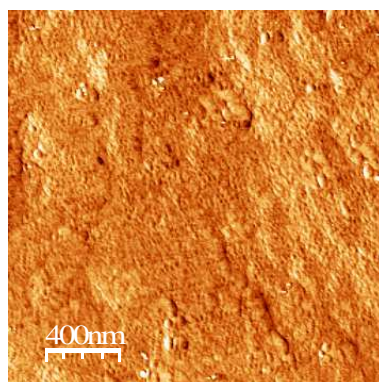
в)



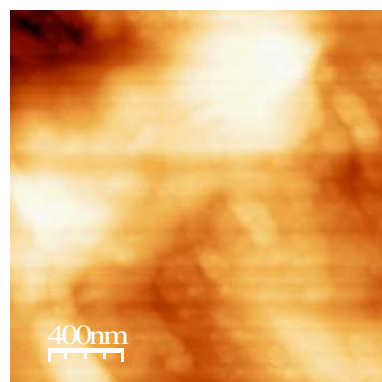
г)



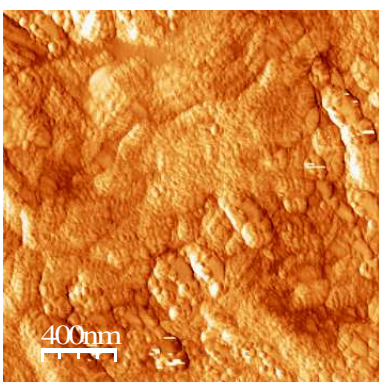
д)



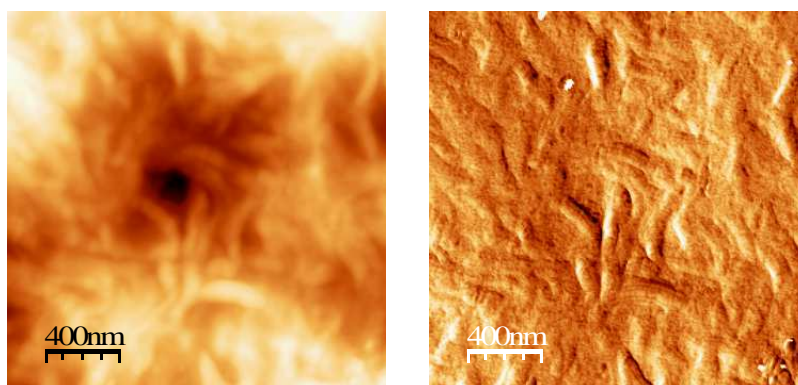
ђ)



е)



ж)



з)

и)

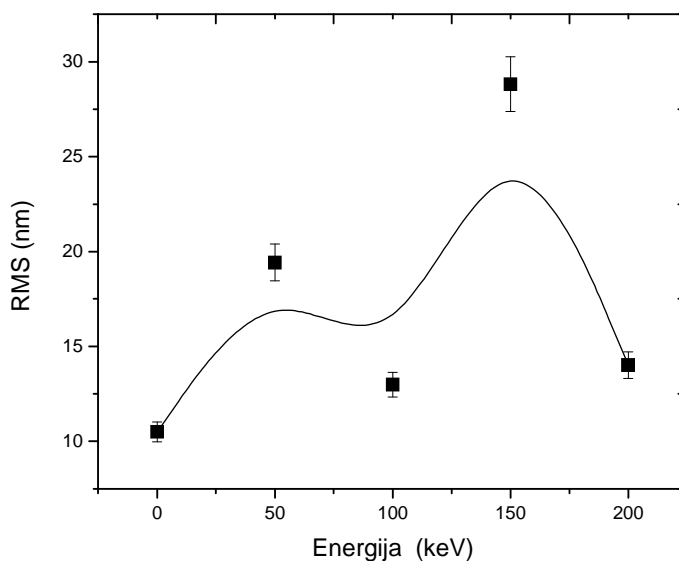
Слика 111. Топографске (лево) и фазне (десно) слике озонираних узорака HDPE ($2 \times 2 \mu\text{m}$): а) и б) неимплантирани HDPE; в) и г) HDPE/Au 50 keV; д) и њ) HDPE/Au 100 keV; е) и ж) HDPE/Au 150 keV; з) и и) HDPE/Au 200 keV.

То указује на веома велики степен деградације HDPE при контакту са озонем. Сlike в) и г) представљају топографску и фазну анализу површине HDPE имплантираног јонима злата енергије 50 keV. Оно што је на први поглед уочљиво је смањење величине зрна на површини. Нестају крупне сфере а уместо њих јављају се веома ситне сфере од неколико нанометара у пречнику. Разлог настајања тако малих сферних појава на површини HDPE је највероватније у претходној имплантацији јона злата, који су већ прекинули полимерне ланце на веома кратком растојању. То је основни услов за настајање веома малих сфера при реакцији са озонем који због своје агресивности и реактивности прво напада слабије и нарушене хемијске везе. Слично понашање површине запажа се и код енергије имплантације од 100 keV (слика 107 д, њ). Веома мале сфере налазе се хомогено распрострањене на површини HDPE, само што је њихова концентрација већа у односу на претходну енергију имплантације. Још израженије површинске појаве уочавају се при енергији имплантације од 150 keV (слика 111 е, ж), где су димензије сфера остале непромењене али се њихова густина повећава са повећањем енергије имплантације. За највећу енергију имплантације јона злата од 200 keV (слика 111 з, и) сфере су једва видљиве али се јасно виде делови полимерних ланаца који су се одвојили од главног ланца услед дејства озона. Оно што се може

закључити из досада виђеног је да озон веома агресивно делује на површину HDPE и у случају неимплантираног и у случају имплантираног HDPE. Реакције на површини нису исте и оне су условљене енергијом имплантације јона злата јер доводе до различитих појава на површини HDPE [10, 122].

11.2 Анализа површинске храпавости (RMS) и функције спектра снаге (PSD)

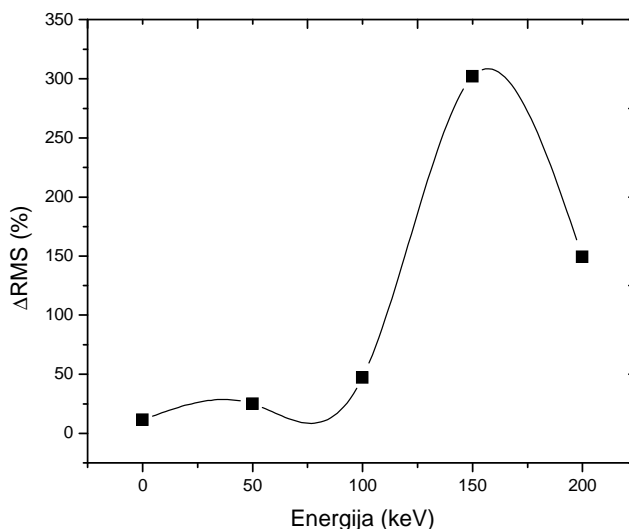
На слици 112 приказана је зависност средњег квадрата храпавости озонираних узорка од енергије имплантације јона злата. Запажа се скоковит тренд промене храпавости озониране површине.



Слика 112. Зависност средњег квадрата храпавости од енергије имплантације јона злата за озониране узорке

За неимплантирани узорак HDPE храпавост износи 10,49 nm. При енергији имплантације од 50 keV храпавост озониране површине расте на 19,42 nm. Даљим повећавањем енергије имплантације на 100 keV храпавост опада на

вредност од 12,98 nm. Апсолутни максимум храпавости постиже се код озонирања узорака имплантираног јонима злата енергије 150 keV и он износи 28,82 nm. За највећу енергију имплантације од 200 keV храпавост пада на 14 nm. Да би се стекао још бољи увид у промене на површини HDPE настале услед озонирања, на слици 109 приказана је зависност релативне промене храпавости озонираних у односу на неозонираних узорке. Очигледан је укупни тренд повећања површинске храпавости. За неимплантиран узорак релативно повећање храпавости износи 11,37%, док за узорке имплантиране јонима злата енергије 50 keV и 100 keV релативно повећање храпавости износи 24,97% и 47,38% редом.

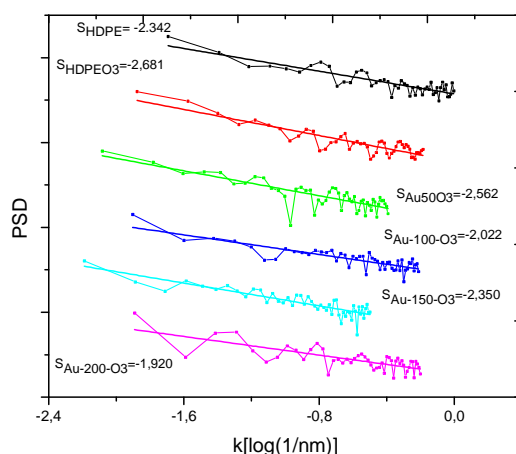


Слика 113. Зависност релативне промене храпавости озонираних и неозонираних узорака

Највећа релативна промена храпавости дешава се код узорка имплантираног јонима злата енергије 150 keV и она износи 302%. Специфичност у понашању овог узорка је у његовој структури и саставу површине која се разликује од осталих узорака. У свим сегментима карактеризације овај узорак је показивао извесна одступања и разлике у понашању. Тако је и у случају дејства озона на његову површину дошло до

веома интензивне реакције и до повећања храпавости више од три пута. Молекули озона имали су отворенији пут и вероватноћу продирања у нешто већу дубину, тако да је последица такве реакције велико повећање храпавости. У случају највеће енергије имплантације јона злата од 200 keV долази до такође велике релативне промене храпавости од 150 %. Чињеница је да са повећањем енергије имплантације јона злата у полимерну основу долази и до апсолутног и до релативног повећања храпавости површине. Разлог за такво понашање је у томе што јони својим дејством већ наруше стабилност површине прекидајући велики број ковалентних веза. Што је већа енергија имплантације то је степен радијационог оштећења површине већи уз ослобађање још већег броја слободних електрона и радикала који веома бурно реагују са озоном [1-4].

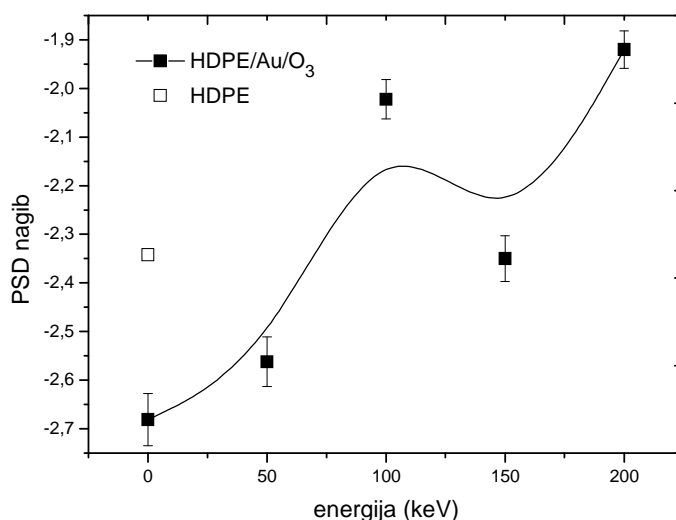
Механизам процеса озонирања површине HDPE имплантираних јонима злата праћена је помоћу анализе функције спектра снаге (PSD) и представљена је на слици 114. На овој слици учавју се промене у облику спектралних линија. Код неимплантираног узорка HDPE запажа се симетричност у облику спектралне линије и највећи број појава у средњефреквентном делу спектра. То одговара добијеним резултатима и указује на правилну расподелу релативно великих сфера на површини.



Слика 114. Дводимензионална PSD(2D-PSD) анализа озонираних узорка HDPE имплантираних јонима злата различитих енергија

Код имплантираних узорак одмах се запажа промена у облику спектралне линије. Долази до интензивирања пикова у високофреквентном делу спектра, што указује на смањење димензија површинских појава условљеним већ прекинутим везама. Уз то нестаје и симетрија спектралне линије што говори о нехомогеној расподели ситних сфера на површини HDPE.

Праћењем промене нагиба PSD функције у зависности од енергије имплантације за озониране узорке, добијају се прецизније информације о начину и механизму површинских реакција. Слика 115 показује стални пораст нагиба PSD функције од вредности -2,681 за неимплантирани узорак HDPE, затим -2,562 за 50 keV, -2,022 за 100 keV, -2,35 за 150 keV и -1,92 за узорак имплантиран јонима злата 200 keV.

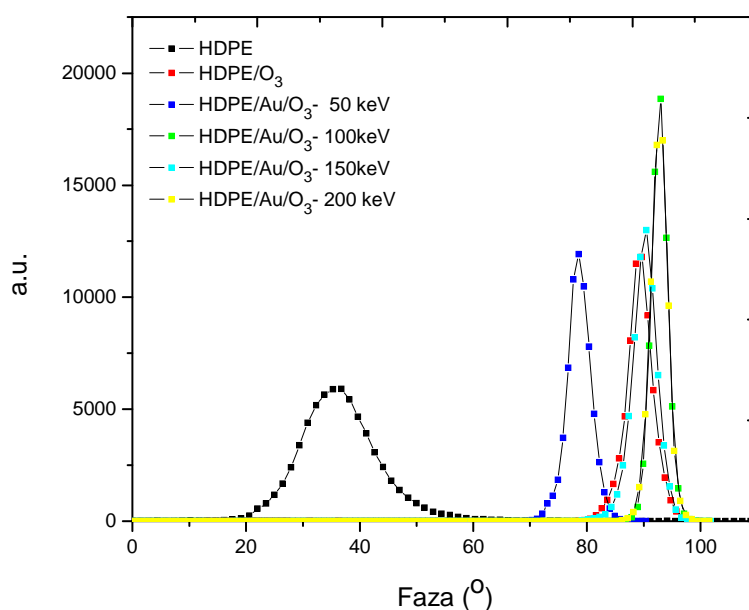


Слика 115. Зависност нагиба PSD функције од енергије имплантације јона злата за озониране узорке

Једино значајније одступање је опет у случају узорка имплантираном јонима злата енергије 150 keV где нагиб PSD функције показује локални минимум. То је узорак код кога је механизам површинских процеса другачији од осталих узорак јер је реакција са озоном интензивнија и даје веома разрушену и храпаву површину.

11.3 Анализа фазне слике површине

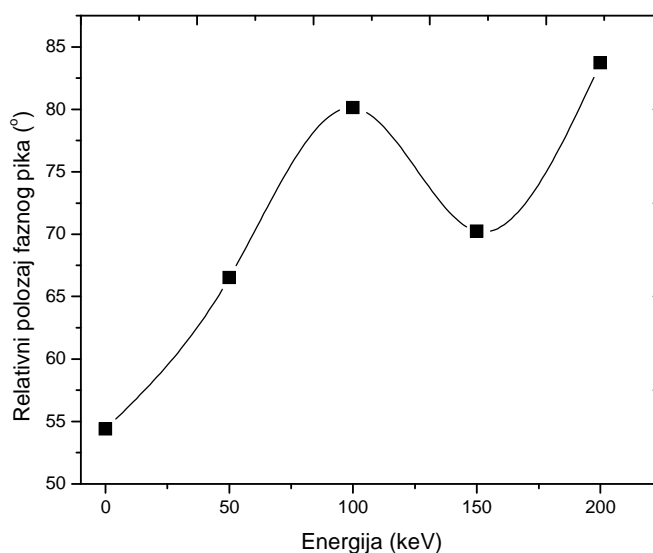
Анализа фазних промена на површини HDPE услед дејства озона приказана је на слици 116. Очигледно је померање свих фазних пикова у десну страну односно ка већим вредностима фазног угла. То је у потпуној супротности са досадашњим резултатима који су били последица јонске имплантације (слике 95, 97 и 99). Померање ка већим вредностима фазних углова указује на смањење површинске вискозности која је несумњиво последица дејства озона на површину HDPE [122].



Слика 116. Хистограм фазне слике озониране површине HDPE имплантираног јонима злата различитих енергија

Фазни пик нетретираног HDPE се налази на 35,12°. Озонирањем неимплантираног узорка HDPE фазни пик се помера на вредност од 89,11°, док су вредности фазних углова имплантираних узорака редом по енергијама: 78,53° - 50 keV; 92,89° - 100 keV; 90,60° - 150 keV и 92,38° - 200 keV. Сви пикови

су у оквиру статистичке грешке осим пика за узорак имплантиран јонима злата енергије 50 keV. Он показује извесно одступање и налази се на нешто мањој вредности фазног угла. То говори о нешто већој површинској вискозности овог узорка, који је последица мањег степена радијационог оштећења површине HDPE најмањом енергијом имплантације. Због најмњег степена нарушености површинске структуре смањена је и могућност молекула озона да значајније оштете површину у реакцији са њом. На основу анализе фазне слике површине HDPE може се рећи да је најстабилнији и најотпорнији на дејство озона узорак имплантиран јонима злата енергије 50 keV.



Слика 117. Релативни положај фазних пикова озонираних узорака у односу на неозониране у зависности од енергије имплантације јона злата.

Да би се закључило колике су стварне промене настале озонирањем површине имплантираних узорака HDPE, на слици 117 су представљени релативни положаји фазних пикова озонираних и неозонираних узорака у зависности од енергије имплантације јона злата. Занимљиво је да релативни

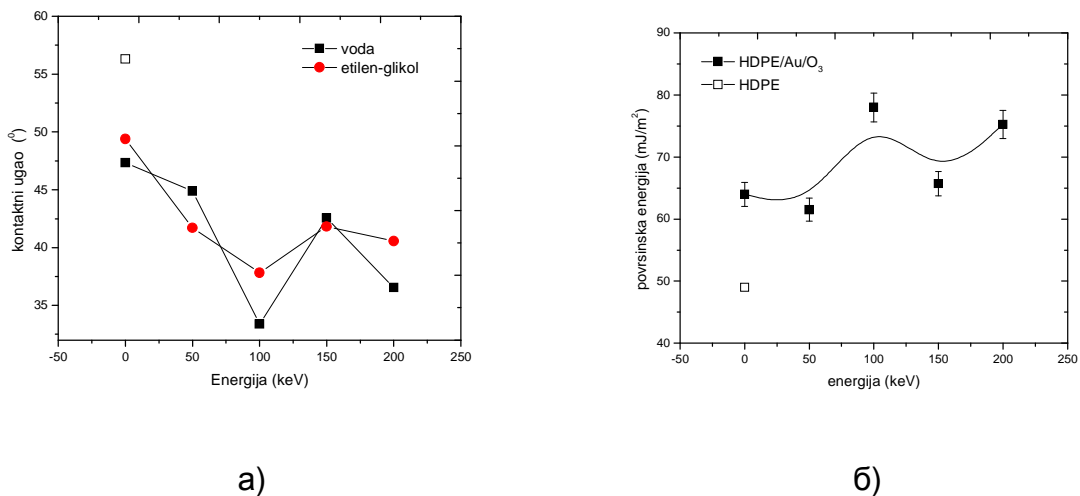
положаји фазних пикова озонираних узорака (слика 117) показују сличан тренд понашања као и нагиб PSD функције (слика 115).

Са слике 117 се запажа укупни пораст релативних положаја фазних пикова, осим за узорак имплантиран јонима злата енергије 150 keV. И у овом случају овај узорак показује одступање у понашању у односу на остале. То је последица настанка највећих промена на површини овог узорка услед дејства озона. Највећу реактивност са молекулима озона показује овај узорак и то је дефинитивно последица специфичне површинске структуре настале прво имплантацијом а затим озонирањем [53, 75, 122]. Могуће је да су наночестице злата при овој енергији имплантације постигле најхомогенију расподелу у полимерној основи, тако да додатно катализују површинску реакцију са озоном што за последицу има највећи степен деградације површине.

11.4 Одређивање контактнoг угла и површинске енергије

Анализом контактнoг угла и површинске енергије озониране површине, добијена је комплетнија слика о површинским променама насталим услед дејства озона на површину имплантираног HDPE. На слици 118а приказана је зависност контактнoг угла за воду и етилен гликол од енергије имплантације јона злата. Контактни угао нетретираниог HDPE износи 56,3°. Озонирањем осталих узорака дошло је до смањења контактних углова и за воду и за етилен гликол.

Измерене вредности контактних углова за воду су: 47,34° - HDPE само озониран; 44,88° - HDPE/Au 50 keV; 33,37° - HDPE/Au 100 keV; 42,54° - HDPE/Au 150 keV и 36,55° - HDPE/Au 200 keV; док су вредности углова за етилен гликол: 49,39° - HDPE само озониран; 41,7° - HDPE/Au 50 keV; 37,82° - HDPE/Au 100 keV; 41,82° - HDPE/Au 150 keV и 40,57° - HDPE/Au 200 keV.



Слика 118. а) Зависност контактнoг угла од енергије имплантације јона злата за озониране узорке, б) Зависност површинске енергије од енергије имплантације јона злата за озониране узорке

Вредности контактних углова за воду и етилен-гликол су веома блиске и нема великих разлика као што је то био случај код имплантираних узорака, који нису третирани озonom. Једино мало веће одступање контактних углова је код узорка имплантираног јонима злата енергије 100 keV. Код узорка имплантираног јонима злата 150 keV контактни углови су скоро исти за обе референтне течности. Овако добијене вредности контактних углова очито указују на другачији механизам површинских реакција у случају дејства озона [123, 124].

Прорачуном површинских енергија за озonom третиране узорке добија се квалитативна потврда адхезивности и реактивности модификоване површине. На слици 118б приказана је зависност површинске енергије озонираних узорака од енергије имплантације јона злата. Уочава се укупан пораст вредности површинских енергија. Површинска енергија нетретираног HDPE износи 49 mJ/m^2 . Озонирањем неимплантираног HDPE постиже се повећање површинске енергије и оно износи $63,98 \text{ mJ/m}^2$. Код узорка имплантираног јонима злата енергије 50 keV површинска енергија се мало смањује на $61,54 \text{ mJ/m}^2$, да би за наредну енергију јона злата од 100 keV постигла максималну вредност од 78

mJ/m^2 . За наредна два узорка имплантирана енергијама од 150 keV и 200 keV површинске енергије износе $65,72 \text{ mJ/m}^2$ и $75,26 \text{ mJ/m}^2$ редом. Уочени максимум површинске енергије за узорак имплантиран јонима злата енергије 100 keV говори о највећем степену адхезивности и компатибилности овог узорка. Најмања промена извршена је на узорку имплантираном јонима злата енергије 50 keV и она показује минималну вредност површинске енергије.

Површина узорка имплантираног јонима злата енергијом од 50 keV показала је највећу инертност према дејству озона јер је и она остала енергетски неповољна за интеракције са другим течностима. Оно што се може закључити из анализе контактних углова и површинских енергија је то да са повећањем енергије имплантације расте и степен деградације полимера изазван дејством озона. Одређена одступања постоје код неких енергија али оне су последица измењеног механизма површинских реакција. Ипак, степен деградације имплантираних полимера дејством озона расте са енергијом имплантације али се квалитет површине и њена адхезиона својства побољшавају.

Најбољи увид у стварне ефекте изазване дејством озона на површину HDPE модификованог јонима злата даје поређење са неозонираним узорцима HDPE/Au.

Површинска хrapавост у случају неозонираних узорака HDPE/Au сукцесивно опада са порастом енергије јона злата. Код озонираних узорака тај тренд промене је изузетно променљив и скоковит. Као што је и речено, долази до великог пораста хrapавости озонираних узорака, чак и више од три пута (слика 115). Очигледно је да имплантирани узорци наноструктурног система HDPE/Au представљају повољну основу за напад агресивних молекула озона.

У циљу још бољег разумевања површинских процеса приликом озонирања узорака HDPE/Au, треба анализирати нагибе PSD функција за обе врсте узорака. Неозонирани узорци показују опадајући тренд нагиба PSD функције са минимумом на 150 keV. Након тога долази до повећања нагиба

(слика 93). Код озонираних система HDPE/Au, нагиб PSD функције показује потпуно супротно понашање. Са порастом енергије имплантираних јона дејство озона доводи до константног пораста вредности нагиба (слика 115). Поредили наноструктурне системе HDPE/Au и HDPE/Au/O₃, може се приметити да неозонирани узорци показују већу брзину површинских промена него озонирани. Код система HDPE/Au/O₃ дешава се умеренији пораст нагиба PSD функције. Анализом нагиба PSD функције долази се до закључка да су процес имплантације и процес озонирања два супротна процеса са аспекта површине HDPE. Кинетички гледано већу брзину и степен модификације показује процес имплантације јона злата од процеса озонирања. Са друге стране, дејство озона резултује већим укупним степеном промена на површини полиетилена велике густине, иако је кинетички спорији процес.

Анализа фазне слике површине система HDPE/Au и HDPE/Au/O₃ такође је показала да су процеси имплантације и озонирања два феноменолошки супротна процеса. Наноструктурни системи HDPE/Au су показали померање фазних пикова ка мањим вредностима фазних углова (слика 99). То говори о повећању површинске вискозности услед процеса умрежавања (cross – linking). Са друге стране процес озонирања површине код система HDPE/Au/O₃ показао је померање фазних пикова ка већим вредностима, што одговара смањеној површинској вискозности [6, 81, 117, 122]. У том случају доминантан је процес прекидања полимерних ланаца (scission) [118,122].

Квалитативни параметри код дефинисања степена изазваних промена на HDPE/Au и HDPE/Au/O₃ су контактни угао са површинском енергијом. Они се мењају у складу са осталим параметрима површине и у директној су вези са насталим променама. За системе HDPE/Au, код којих се дешава једна врста процеса на површини (јонска имплантација), долази до појаве већих контактних углова и мањих површинских енергија. Очигледно да процес јонске имплантације доводи до стварања мање адхезивне површине (термодинамички стабилније). Сви узорци из серије HDPE/Au су показали далеко ниже површинске енергије од чистог HDPE.

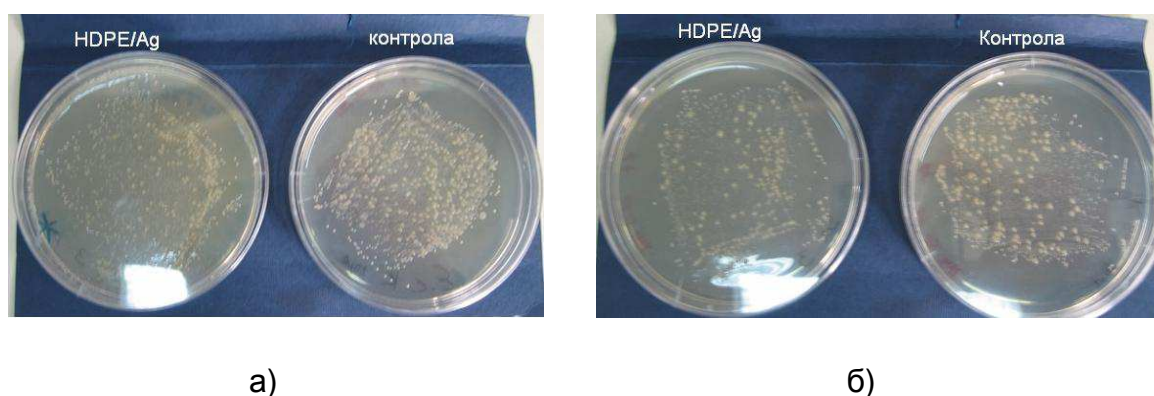
Потпуно супротан ефекат се јавља код наноструктурних система HDPE/Au/O₃. Дејство озона на површину ових узорака представља другачији и масивнији процес. Механизам процеса на површини HDPE игра кључну улогу у формирању термодинамички нестабилније површине. Вредности контактних углова су драстично смањене, док су површинске енергије значајно повећане. Сви узорци из групе HDPE/Au/O₃ показују много веће вредности од оних за нетретиран HDPE. То недвосмислено говори о повећању адхезивности али и термодинамичке нестабилности површине наноструктурног система HDPE/Au/O₃ у односу на неозонирани систем HDPE/Au. Такав систем тежи да смањи своју термодинамичку нестабилност, везујући се добро са одговарајућим термодинамичким системима.

На овај начин би се пажљивим одабиром метода за површинску модификацију полимерних материјала могао добити одређени материјал жељених својстава. Веома је важно да поред правилног избора метода, буде добро проучен и редослед њихове примене на површину испитиваног полимерног материјала. Праћењем и оптимизацијом свих параметара који утичу на стабилност површине, могу се у потпуности контролисати својства модификованих површина за најразличитије намене.

12 Испитивање антибактеријских својстава HDPE имплантираног јонима сребра и јонима злата

12.1 Испитивање инхибиторних својстава узорак HDPE имплантираних појединачно јонима сребра и јонима злата

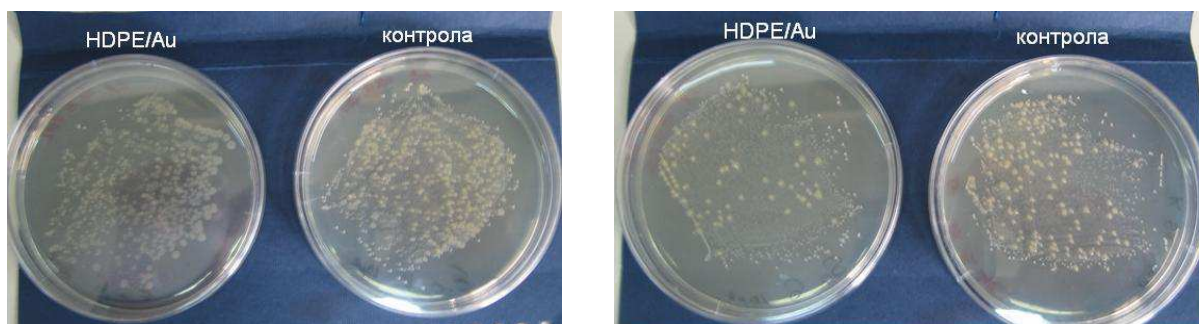
На слици 119 (а,б) приказани су резултати добијени након инкубације у петри шољама за узорак имплантиран највећом дозом јона сребра од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 .



Слика 119. а) *E.coli*, HDPE/Ag $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 , б) *S.aureus*, HDPE/Ag $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 .

Са слике 119а се одмах може уочити да нема неког нарочитог ефекта инхибиције у случају *E.coli*. Нешто бољи степен инхибиције је примећен за бактерију *S.aureus* (слика 119б) што је и у сагласности са литерарурним резултатима [125]. Грам позитивне бактерије имају једноставнији састав ћелијског зида и имплантирано сребро боље инхибира раст ових микроорганизама у односу на грам негативне бактерије (*E.coli*).

За узорке имплантиране јонима злата дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 , резултати су приказани на слици 120 (а,б).



а)

б)

Слика 120. а) *E.coli*, HDPE/Au $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² , б) *S.aureus*, HDPE/Au $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² .

И у случају имплантације јона злата у HDPE такође се запажа већи степен инхибиције за бактерију *S.aureus* (слика 120б), док је нешто слабији ефекат примећен за бактерију *E.coli* (слика 120а).

Ако би се међусобно упоредили ефекти имплантације јона сребра и јона злата, онда би се могло рећи да узорак имплантиран јонима злата показује мало бољи ефекат инхибиције за обе врсте бактерија. Злато имплантирано у полимерну основу показује ипак боља инхибиторна својства од сребра. Са друге стране цена злата је многоструко већа од цене сребра тако да мала разлика у инхибиторним својствима ипак упућује на коришћење сребра за модификацију медицинских полимера јер веома много смањује производну и тржишну цену [126].

12.2 Испитивање инхибиторних својстава узорака HDPE имплантираних и јонима сребра и јонима злата

На слици 121 (а,б) приказана су инхибиторна својства HDPE имплантираног прво јонима сребра највеће дозе а затим јонима злата највеће дозе. Укупна доза имплантације код овог узорка износи $2 \cdot 10^{16}$ јона/cm². Испитивањем инхибиције за бактерију *E.coli* (слика 121а) запажа се поново веома мали степен успоравања раста микроорганизама. Очигледно и двоструко

већа концентрација имплантираних јона није довољна да успори раст *E.coli*, односно да се ти јони уграде у ДНК ланац ове бактерије.

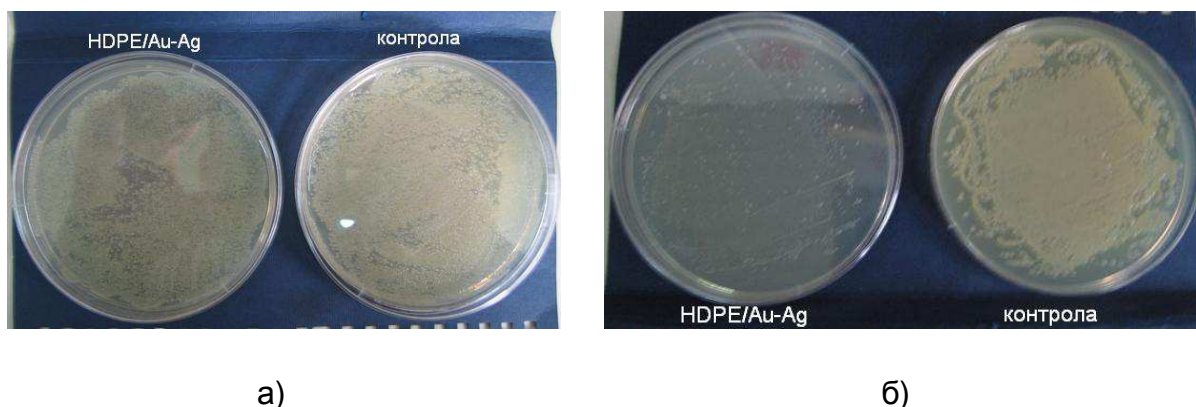


Слика 121. а) *E.coli*, HDPE/Ag-Au $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 , б) *S.aureus*, HDPE/Ag-Au $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 .

Сложеност ћелијског зида ове бактерије не дозвољава пролаз ни једној врсти јона до самог ћелијског једра. *E.coli* је показала веома велику отпорност на обе врсте јона.

Потпуно другачија ситуација је у случају испитивања инхибиторних својстава за бактерију *S.aureus* где се примећује велики степен успоравања бактеријског раста (слика 121б). *S.aureus* није показао отпорност на две врсте јона, али и на концентрацију која је сада двоструко већа. Очигледно да јони сребра и злата имају позитиван утицај на инхибицију бактерије *S.aureus*, али пресудан фактор у заустављању њеног раста је ипак концентрација (доза) имплантираних јонских врста.

У случају имплантације прво јона злата а затим јона сребра истих (максималних) доза, догађа се потпуно исти ефекат инхибиције за *E.coli* и *S.aureus* (слика 122). Бактерија *E.coli* поново показује велику отпорност на јоне сребра и злата, док је раст *S.aureus* веома успорен и показује позитивне резултате у случају његове инхибиције



Слика 122. а) *E.coli*, HDPE/Au-Ag $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² , б) *S.aureus*, HDPE/Au-Ag $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm²

Треба напоменути да редослед имплантације јонских врста нема никакав утицај на инхибиторна својства имплантираног HDPE, већ да једини пресудан фактор чини концентрација (доза) имплантираних јонских врста.

Овај експеримент је показао да су минималне концентрације (дозе) имплантираних јона $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm², а да за мање дозе имплантације нема смисла испитивати инхибиторна својства модификованог HDPE. Са повећањем дозе имплантације повећава се и инхибиторни капацитет испитиваног материјала, наравно за ону врсту бактерије код које пораст концентрације јона има позитиван ефекат (*S.aureus*). У случају веома отпорних микроорганизама као што је *E.coli* уз имплантацију повољних јонских врста морају се користити и додатна средства за њену инхибицију (биоциди, антибиотици, итд) [127].

13 ЗАКЉУЧАК

У оквиру ове докторске дисертације испитана су морфолошка и структурна својства наночестица сребра и злата у полимерној основи, добијених јонском имплантацијом. Ова метода представља веома напредну технику за модификацију површина материјала. Испитиван је полиетилен велике густине (HDPE) као основни материјал у који су имплантирани јони сребра и злата дозама $1 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² и енергијама 50,100,150 и 200 keV. Разлог због кога је полиетилен велике густине изабран за испитивање лежи у томе што је он један од комерцијално најзаступљенијих полимера. С те стране је веома пожељно створити материјал унапређених физичких и хемијских својстава са релативно ниском тржишном ценом. Количине имплантираних јона (дозе) као и енергије имплантације су пажљиво изабране да би се стекао увид у степен модификације при веома различитим условима експеримента. Основни циљ ове докторске дисертације био је да се добије такав систем метал-полимер, у коме ће имплантирани јони сребра и злата бити смештени што ближе површини. Од нарочитог значаја је и величина и расподела наночестица унутар полимерне основе. Експериментом је потврђено да су добијени нано кластери величине од 5 до 15 nm. На тај начин је омогућено да се одреде оптимални параметри јонске имплантације сребра и злата у полиетилен велике густине. Очигледне разлике у масама јона сребра (107,87) и злата (196,97), као резултат су дале и различита својства и понашања модификованог полиетилена велике густине.

Пре почетка имплантације јона сребра и злата у полиетилен велике густине урађени су теоријски прорачуни помоћу SRIM 2008 програмског пакета да би се добили прелиминарни подаци о пројектованим донетима и радијационим оштећењима у току овог експеримента. Теоријски прорачун је показао да у случају имплантације металних јона велике масе, долази до великог удела електронских губитака у односу на нуклеарне. Разлог за то је велика

електронска густина полиетилена велике густине, који се као и већина полимера одликује великом густином електрона нарочито у случају када се радијационо модификује. Стога су ефекти који се постижу имплантацијом металних јона у HDPE потпуно другачији од теоријских.

Након извршених серија експеримената јонске имплантације, извршена су испитивања морфолошких и структурних својстава наночестица сребра и злата у полимерној основи. Методе које су коришћене за ову врсту карактеризације су: масена спектрометрија (ICP-MS), рендгено - структурна анализа (XRD), електронска микроскопија (TEM, SEM) и рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS). Све четири методе су показале присуство наночестица сребра и злата одређених концентрација и степена дисперзије у полимерној основи. На тај начин је показана ваљаност и тачност изведеног експеримента јонске имплантације.

Карактеризација оптичких својстава је показала значајне промене у степену оптичке активације полимера јонима сребра и злата. Поред очигледних разлика у нијансама обојења које су последица дозе и енергије имплантације елипсометријска анализа узорака дала је детаљнију слику о степену оптичких промена. Имплантацијом јона сребра уочена је оптичка активација полиетилена велике густине у ултраљубичастом (UV) и видљивом (VIS) делу спектра. Имплантација јона злата показала је оптичку активацију у видљивој (VIS) и инфрацрвеној (IR) области електромагнетног спектра. Комбинације две врсте јона показале су да пресудан утицај на оптичка својства има прва имплантирана јонска врста, док друга има мањи утицај на укупно понашање наноструктурног система. Објашњење овог феномена лежи у чињеници да је за оптичка својства пресудна физичка модификација површине HDPE. Степен радијационог оштећења у садејству са расподелом и дистрибуцијом наночестица, одређује у ком ће опсегу електромагнетног спектра активирани полимер (нанокомпозит) апсорбовати и преламати светлост. Очигледно је да се наночестице сребра и злата веома разликују по таласној дужини на којој апсорбују и преламају светлост, што представља карактеристику самог

елемента и величине честице (кластера). То их у оптичком смислу раздваја и пружа могућност да се користе за различите намене у сензорским и другим оптичким системима.

Структурне, морфолошке и промене попречних пресека имплантираних узорака праћене су помоћу AFM микроскопа. Уочене су значајне промене како површине тако и попречних пресека и оне су биле у директној вези са врстама јона, њиховим дозама и енергијама. У случају имплантације јона сребра запажају се површинске промене изазване јонима енергије 60 keV. Са повећањем дозе имплантације долази до смањења величине зрна на површини HDPE, која се може приписати повећању степена кристаличности. Максимална храпавост је уочена за дозу од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² и износи 29,8 nm. Пројектовани домет јона сребра показује тренд улажења у дубину полимера са повећањем дозе имплантације. При дозама од $1 \cdot 10^{15}$ и $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² пројектовани домет је на око 45 nm, док је за максималну дозу од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² на око 75 nm. Ово указује на закључак да јони сребра енергије 60 keV, због своје енергије и масе успевају да прођу у полимерну основу и више него што то предвиђа теоријски прорачун. Својствено за полимерне материјале је то да показују одређене аномалије и непредвиђено се понашају при јонској имплантацији. Релативно мала енергија имплантације (60 keV) и лакши јон сребра (107,87), фаворизују померање пројектованих домета ка већим дубинама од предвиђених. Очигледно је да на овакво понашање утиче мањи степен радијационог оштећења, као и мања разгранатост латентних трајекторија, које представљају физичку баријеру за даље померање пројектованог домета. Дефекти створени у полимерној основи дејством убрзаних јона, (слично дислокацијама у кристалним материјалима), спречавају даљу механичку деградацију и померање имплантираних јонских врста у дубину. Што су дефекти мањи, јон продире дубље, док са повећањем степена радијационог оштећења, дефекти спречавају продор јона ка већим дубинама.

Када је реч о имплантацији јона злата енергије 200 keV, онда се понашање добијеног материјала потпуно разликује. Са повећањем дозе имплантације

долази до агрегације зрна на површини HDPE док се максимална храпавост постиже за минималну дозу имплантације од $1 \cdot 10^{15}$ јона/ cm^2 и износи 24,3 nm. Пројектовани домет имплантираних јона злата различитих доза показује тренд померања ка мањим дубинама и то до 28,6 nm за максималну дозу имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 . Очигледно потпуно супротан реакциони механизам јона злата у поређењу са јонима сребра је последица првенствено енергије и масе јона злата. Енергија јона злата од 200 keV и маса од 196,97 доводе до настајања веома великих радијационих оштећења. Латентне трајекторије су у овом случају потпуно испреплетане, док полимер губи своја основна својства и у аморфном и у кристалном делу. Такође и коефицијент површинског скидања материјала (sputtering) је веома велики и доприноси смањењу укупног пројектованог домета. Све наведене појаве утичу на то да јони злата бивају имплантирани веома близу површине, а не на очекиваној већој вредности пројектованог домета. Начин на који ће се јони уградити у полимерну основу може бити дефинисан и природом јона који се имплантира. Већа реактивност јона сребра и инертност јона злата могу утицати на својства коначног система метал – полимер као и на касније понашање оваквог материјала.

У циљу што бољег разумевања интеракције јона злата са полиетиленом велике густине урађена је серија експеримената са различитим енергијама јона злата и то 50, 100, 150 и 200 keV. Повећањем енергије имплантације постиже се већи степен уређења површине полимера, зрна постају ситнија и срастају у једну целину. Храпавост је максимална за минималну енергију имплантације и износи 15,5 nm и опада сукцесивно све до вредности од 5,6 nm. Очигледно да повећање енергије имплантације јона злата доводи до спонтаног уређења површине механизмом глачања. Променљива енергија имплантације је показала и у случају пројектованих домета неке законитости. Минимална енергија имплантације јона злата од 50 keV показала је ефекат проласка јона ка већим дубинама (пројектовани домет 61,6 nm) . Како се енергија јона злата повећавала, тако су се и експериментално добијени пројектовани домети померили ка мањим дубинама од теоријског, да би за максималну енергију он

износи 28,6 nm. И у овом случају је потврђено да енергија имплантације (степен радијационог оштећења и број латентних трајекторија) у полимер игра веома важну улогу и да су контрола и одабир енергије понекад кључни параметри за постизање оптималних својстава наноструктурних система метал – полимер.

У наставку овог истраживања испитани су и ефекти имплантације две јонске врсте у полимерну основу, као и последице коју је коимплантација изазвала. У случају када су прво имплантирани јони сребра а затим јони злата (HDPE/Ag-Au) различитим дозама уочени су доминантнији ефекти радијационих оштећења полимерне основе. Зрнаста структура површине је мање изражена услед дејства две врсте јона које су изазвале већи степен разарања површине HDPE. Максимална храпавост постиже се за дозу имплантације од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² и износи 22 nm. Тренд промене храпавости од дозе имплантације је веома сличан понашању за имплантацију чистог сребра. То говори да доминантан утицај на површинску модификацију има јонска врста која је прво имплантирана, а то је у овом случају сребро. Са повећањем дозе имплантације долази и до померања пројектованих домета ка мањим дубинама, док су зоне радијационог оштећења шире услед дејства две јонске врсте. С друге стране доминантан утицај на ширину зоне радијационог оштећења и померање пројектованог домета ка мањим дубинама има друга имплантирана јонска врста, у овом случају злато. Разлог за овакво понашање система метал-полимер (HDPE/Ag-Au) је донекле и очекивано. Сребро као прва јонска врста имплантирана у HDPE, прво ступа у интеракцију са полимерним ланцима. Јони сребра формирају почетне структуре на површини HDPE и даље су доминантни у погледу настајања свих површинских појава. Даље, јони сребра први улазе у запремину полимера и релативно малом енергијом (60 keV) формирају трасиран пут за другу по реду јонску врсту. На овај начин, већ оштећена површина и улазна зона под дејством јона сребра, омогућава другој јонској врсти (злату) да без значајне интеракције са самом површином, допру у већ постојећу зону радијационог оштећења. Ту јони злата праве велике дефекте у структури полиетилена и по већ познатом механизму индукованих дефеката, померају пројектовани домет ка мањим вредностима. Двоструко већа ширина

зоне радијационог оштећења је недвосмислено последица имплантације две јонске врсте. Јони сребра који су направили своје латентне трајекторије и сместили се на коначну дубину, само су отворили простор за јоне злата који су укупну зону радијационог оштећења двоструко повећали. У већ постојеће латентне трајекторије, јони злата су ушли са троструко већом енергијом и довели су до драстичног повећања њиховог броја као и свих пратећих појава уз њих. Радиолита и термолиза полиетилена велике густине су неколико десетина пута јаче изражене код имплантације јона злата него код сребра. На овај начин је зона радијационог оштећења HDPE тако значајно повећана. Анализом фазних слика површине, закључено је да злато у овом случају има кључну улогу у фазним променама на површини HDPE (касније постиже сатурацију због своје инертности) а да је адхезивност (површинска енергија) највећа при максималној дози имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm².

Када су у случају коимплантације прво имплантирани јони злата а затим јони сребра дошло је до површинских ефеката који су карактеристичнији за имплантацију чистог злата. На површини HDPE долази до агломерације и коалесценције зрна, што је последица имплантације јона злата енергијом од 200 keV. Храпавост површине полиетилена велике густине прати тренд понашања као у случају имплантације чистог злата. Максимум храпавости се постиже за минималну дозу имплантације и износи 24,3 nm. Још једном је потврђено да на формирање површинских појава доминантан утицај има прва имплантирана јонска врста (злато). Јони злата први ступају у интеракцију са површином HDPE и доводе до ефекта који је њима својствен. Пројектовани домети коимплантираних јонских врста су у складу са теоријским прорачуном за дозе од $1 \cdot 10^{15}$ и $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² док се за максималну дозу имплантације од $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm² пројектовани домет помера ка већој дубини. Ово понашање је веома слично као код имплантације чистог сребра, где се запажа ефекат доминације друге јонске врсте. Као и у претходном случају друга јонска врста има трасиран пут у унутрашњост полимерне основе. С обзиром на то да јони сребра немају толико велику кинетичку енергију, они даље не формирају значајне дефекте у структури полиетилена. Они се само смештају на оне

пројектоване домете који су и литературно и теоријски предвиђени. Разлог зашто продиру чак и дубље је управо у томе што у овом случају коимплантације јони сребра већ имају проходан пут испред себе и не губе енергију у иницијалној реакцији са површином HDPE. Анализом фазних слика површине запажена је доминација јона сребра (друга по реду јонска врста), који су утицали на раније постизање сатурације, док је највећа адхезивност површине потврђена за дозу имплантације од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm². У случају наноструктурних система HDPE/Au-Ag, примећено је да зоне радијационих оштећења нису тако велике као у претходном случају. Очигледно да кључну улогу у степену радијационог оштећења има друга по реду имплантирана јонска врста. Код система HDPE/Au-Ag сребро нема довољну енергију да би додатно повећало зону радијационог оштећења. Злато је предало део своје енергије у иницијалној реакцији са површином HDPE и сместило се на пројектованој дубини изазвавши одређен степен радијационог оштећења. Сребро је само пратило постојеће латентне трајекторије и понегде незнатно им мало променило облик. Из тог разлога укупна зона радијационог оштећења у овом случају коимплантације (HDPE/Au-Ag) није велика.

Ако би се упоредили укупни ефекти коимплантације две јонске врсте у HDPE, онда би се могло рећи да је структурно и морфолошки стабилнији а термодинамички нестабилнији систем HDPE/Au-Ag, јер постиже сатурацију 3,5 пута брже од система HDPE/Ag-Au, показује термодинамички нестабилнију (адхезивнију) површину за дозу имплантације од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm², док је радијационо много мање оштећен.

Површинске промене изазване јонском имплантацијом јона сребра и злата квантификоване су и описане још једном напредном техником за карактеризацију површинских промена. То је функција спектра снаге (PSD) која разлаже просторне фреквенције средњег квадрата храпавости (RMS) на тачно одређене таласне дужине применом Фуријеове трансформације. Анализом PSD функције за појединачно имплантиране јоне сребра и злата долази се до закључка да су механизми којим јони сребра и злата реагују са полиетиленом

велике густине (HDPE) потпуно другачији. Анализом PSD спектра код имплантације јона сребра уочавају се интензивније појаве у високофреквентном делу спектра (ситнозрна структура), док је код имплантације јона злата PSD спектар најинтензивнији у средње и ниско фреквентној области. То значи да у случају имплантације јона злата доминирају крупнија зрна на површини HDPE. Промене нагиба PSD функције такође говоре о потпуно другачијим реакционим механизмима који се одигравају на површини HDPE. За лакше јоне сребра (релативна атомска маса 107,87) који поседују мању кинетичку енергију (60 keV), највероватније прво долази до инкорпорирања у полимерну основу а затим до одређених реакција са окружењем. У случају имплантације тешких јона злата (релативна атомска маса 196,97), велике кинетичке енергије (200 keV) прво долази до физичког нарушавања структуре полимера и великих радијационих оштећења. Након тога долази до веома малих интеракција јона злата са полимерном основом из разлога њихове инертности. Код коимплантације јонских врста у полиетилен велике густине, анализом PSD функције запажају се доминантне појаве у средњефреквентном делу спектра. То говори о већем степену површинских оштећења изазваних имплантацијом две јонске врсте. Тренд понашања ових површина анализом промене нагиба PSD функције веома је сличан понашању код имплантације једне јонске врсте. То доводи до закључка да доминантан утицај на кинетику површинских процеса има јонска врста која је прва имплантирана. Друга јонска врста ублажава ефекте изазване претходном имплантацијом и даје свој незнатан допринос. Разлог овом тврђењу лежи у чињеници да јони који први ступају у интеракцију са површином врше физичку модификацију и одговорни су за велику већину насталих површинских појава. Када ти јони изгубе своју кинетичку енергију у судару са површином, мањи део енергије предају у дубини материјала мете. Када други јон ступи у интеракцију са већ оштећеним полимером, он не губи велики део енергије у судару са површином већ већи део своје кинетичке енергије предаје у дубини материјала. То доводи до фаворизовања реакције у маси материјала и до доминантног ефекта друге јонске врсте на степен радијационог оштећења и пројектованог домета. Другим речима, за PSD анализу површинских промена

насталих јонском коимплантацијом од значаја је искључиво прва имплантирана јонска врста и о њеним ефектима на површину се може дискутовати. Свака наредна јонска врста имплантирана у полимерну основу нема нарочит значај са аспекта PSD анализе површине.

Анализом фазних слика добијене су информације о начину промене саме површине услед дејства убрзаних јона. Фазне слике површине у случају имплантације јона сребра енергијом од 60 keV показале су сукцесивно повећање вискозности површине HDPE са повећањем дозе имплантације. То је и очекивано јер се полиетилен велике густине умрежава под дејством јона, тако да је у овом случају потврђен механизам реакције умрежавања (cross – linking). Нешто другачије понашање запажено је у случају имплантације јона злата енергијом од 200 keV. Код имплантације минималном дозом дошло је до малог степена умрежавања, али је то надокнађено даљим повећањем дозе имплантације и довело до великог степена умрежавања за максималну дозу имплантације. Оно што је битно истаћи је да мала доза, тежак јон и велика енергија фаворизују механизам скраћивања полимерних ланаца (scission), чак и у случају HDPE. Другим речима, оно што представља преференцијално својство полиетилена (умрежавање) може бити промењено пажљивим избором различитих параметара имплантације (енергија, доза, врста јона). Анализом фазне слике одређене су и карактеристичне тачке за јоне сребра и злата, које представљају тренутак када престаје физичка деградација полимера а почињу хемијске промене у материјалу. За сребро карактеристична тачка је на $0,5 \cdot 10^{15}$ јона/cm², док је за злато $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm². Из овога се може закључити да је сребро у полимерној основи реактивније од злата око 10 пута.

У случају коимплантације две јонске врсте уочени су ефекти дејства обе врсте јона. Оно што је индикативно је да прва имплантирана јонска врста утиче на физичке промене у полимерном материјалу и одговорна је за површинске промене, док друга јонска врста утиче на фазне (хемијске) промене полимерне основе. Сва ова сазнања су битна због избора начина за контролисање својстава материјала у зависности од његове потенцијалне намене.

Мерењем контактнoг угла за две референтне течности (воду и етилен-гликол) и израчунавањем слободне површинске енергије добијени су подаци о степену промене на површини HDPE, као и мери адхезивности добијених површина. Имплантацијом јона сребра уочени су већи контактни углови за воду него за етилен-гликол, што доводи до закључка да је површина HDPE у овом случају благо неполарног карактера. Имплантацијом јона злата различитим дозама дошло је до још драстичнијих промена у контактним угловима нарочито за етилен-гликол. Још једанпут је потврђено да јони злата својом масом и енергијом много више деградирају полимерну основу, а промене у контактним угловима су индиректна мера радијационих оштећења. Степен радијационих оштећења површине изазваних јонском имплантацијом сребра и злата би се могао приказати упоредном анализом контактних углова и фазним површинским променама. Имплантацијом јона сребра са повећењем дозе имплантације долази до сукцесивног смањења вредности фазног угла, односно до умрежавања полимера. Поредeћи овај ефекат са ефектом промене контактних углова, може се закључити да се са повећањем дозе имплантације смањује и вредност контактних углова, што је енергетски неповољније. Још драстичнији ефекат је уочљив код имплантације јона злата, где са максималном дозом имплантације и фазни и контактни угао добијају своју минималну вредност. То говори о вези степена умрежености полимерне површине са квалитетом и термодинамичком нестабилношћу те површине.

Праву меру адхезивности површине ипак дају површинске енергије. У случају имплантације јона сребра различитим дозама површинске енергије су много ниже од површинске енергије за неимплантациран HDPE. То значи да је термодинамичка стабилност површине HDPE имплантиране јонима сребра повећана док је адхезивност смањена. За узорке имплантиране јонима злата долази до значајног пораста површинских енергија нарочито за дозе од $5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ јона/cm². На овај начин се може закључити да имплантација јона злата различитим дозама у HDPE фаворизује стварање термодинамички нестабилније али зато адхезивније површине него у случају имплантације јона сребра.

Потпуно другачији ефекат се дешава када су у HDPE имплантирани јони злата различитих енергија. Контактни углови су повећани нарочито за максималну енергију имплантације и поред тога што су фазне вредности углова такође смањене и говоре о очигледном умрежавању површине HDPE. Једино одступање се догађа за узорак имплантиран јонима злата енергијом од 150 keV, где се уочава благо смањење контактнoг угла и повећање површинске енергије. Нешто боља адхезиона својства овог узорка су последица структурног и морфолошког уређења површине, али су енергије имплантације исувише велике а радијациона оштећења значајна да би се говорило о позитивном начину модификације површине HDPE. Генерално говорећи о овој серији узорака, може се закључити да и поред постојећег ефекта површинског умрежавања полиетилена велике густине, постоји очигледна разлика у механизму тих реакција. Овај случај показује да већи степен умрежавања не значи стабилнију и адхезивнију површину. Код узорака HDPE имплантираних јонима злата различитих енергија, адхезивност површине је смањена док је термодинамичка стабилност површине значајно повећана у односу на нетретирани HDPE. Највероватнији узрок оваквом понашању су пожељни процеси настали приликом јонске имплантације, где се полимерна основа преуредила и постигла свој термодинамички минимум. По свим критеријумима ова површина се понаша као да је и даље у ексцитованом стању, а до спонтаног уређења долази само је тај процес веома спор. Јони злата имплантирани различитим енергијама дозом од $5 \cdot 10^{15}$ јона/cm² унели су велики поремећај у структурни систем полиетилена и довели су до неповратног термодинамичког процеса (огромна ентропија), што за резултат даје лошија својства (адхезивност) површине.

У случају коимплантације обе врсте јона у полимерну основу, примећују се утицаји обе јонске врсте на адхезивност површине с тим што боља својства показују узорци имплантирани прво јонима злата а затим јонима сребра (HDPE/Au-Ag). Томе додатно иде у прилог чињеница да овај систем показује већу термодинамичку нестабилност јер постиже свој максимум адхезивности за средњу дозу имплантације, реактивнији је док је радијационо много мање

оштећен од система HDPE/Ag-Au. Ово доводи до закључка да прва имплантирана јонска врста (злато) има пресудан утицај на будуће понашање и адхезивност површине HDPE, док друга скоро да нема никакав утицај. То говори да у случају адхезивности површине кључну улогу имају физички фактори модификације површине полимера, док хемија површине и зона радијационог оштећења има мањи утицај на својства добијеног материјала. Коначно, у случају коимплантације у полимерни материјал, велики значај представља редослед имплантације јонских врста. Разлог за овакво тврђење је у томе што се приликом различитог редоследа имплантације дешавају потпуно супротни процеси како на површини, тако и у запремини полимерне основе. Као резултат добија се материјал са потпуно другачијим термодинамичким и структурним параметрима површине. Такође, веома је битно истаћи да се хемијски састав површине (активне групе) веома мења са променом услова и редоследа имплантације. Зато због свих наведених разлога, иако на први поглед сличне површине добијене јонском коимплантацијом, веома се разликују по својим морфолошким, структурним и термодинамичким својствима.

Увид у хемијске промене површине HDPE изазване јонском имплантацијом сребра и злата дала је инфрацрвена спектроскопија (FTIR – ATR). Највећи степен хемијских промена површине изазван је имплантацијом јона злата дозом од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 , где се јавио највећи пик двоструке $\text{C}=\text{C}$ везе на око 1720 cm^{-1} . Код имплантације јона сребра тај пик је нешто мањи као и код узорка имплантираних са две јонске врсте. Инфрацрвена спектроскопија је показала да у случају имплантације јона злата долази до највећег степена умрежавања (формирања двоструких веза) код HDPE. За остале случајеве имплантације, умрежавње је умереније и мање изражено али свакако постоји. Основни узроци већег степена умрежавања површине HDPE су већа енергија и већа маса јона.

Испитивање дејства озона на стабилност система HDPE/Au показало је различите ефекте. Неимплантирани HDPE је показао солидну постојаност према озону док су радијационо оштећени узорци HDPE показали прилично различито понашање. Топографске и фазне AFM анализе су показале

настајање све ситнијих сфера на површини полимера са повећањем енергије имплантације. То је директно у вези са степеном прекинутих полимерних ланаца који се сфероидизују услед дејства озона. Анализом средњег квадрата храпавости (RMS) запажа се тренд укупног пораста храпавости код озонираних узорака. За узорак имплантиран јонима злата енергијом од 150 keV дешава се и највећи скок храпавости (преко три пута). За ово понашање најодговорнија је енергија имплантације која је створила повољну „отворену” структуру површине полимера. Она је даље омогућила молекулима озона да нагризу полимер у највећој могућој мери. И поред ових својстава, овај узорак анализиран функцијом спектра снаге (PSD) показује извесну стабилност и уређену морфологију површине због локалног минимума нагиба PSD функције који се јавља у његовом случају. Анализа фазних слика површине показала је највеће промене које су се могле уочити на озонираним узорцима. Фазни пикови свих озонираних узорака су детектовани на већим вредностима фазних углова. То је указало на смањење вискозности површине, што је потпуно супротно досадашњим резултатима. Очигледно дејство озона на површину имплантираног HDPE фаворизује реакцију прекидања (scission) полимерних ланаца. Ово наводи на закључак да озон без обзира да ли делује на неимплантирани или имплантирани узорак веома агресивно делује на површину полимера. Мерењем контактних углова и прорачуном површинских енергија закључено је да дејство озона чини површину прилично уједначеном па су и вредности контактних углова блиске. Површинске енергије показују растући тренд у односу на нетретирани HDPE, тако да је општи закључак да иако је површина полимера деградирана долази до већег степена њене адхезивности. На овај начин могуће је одредити радни и експлоатациони век полимерних материјала који се веома много користе у свим сферама живота.

Антибактеријска својства добијених узорака испитана су на ефекат инхибиције за два типа најчешћих клиничких бактерија *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) и *Escherichia coli* (*E.coli*). Ово испитивање је показало да је *E.coli* доста отпорнија на присуство јона сребра и злата од бактерије *S.aureus*. Нешто већи степен инхибиције постигнут је имплантацијом јона злата али је то

недовољно са аспекта примене јер је цена злата многоструко већа од цене сребра. На овај начин показано је да је у случају модификације медицинских полимера много исплативије користити сребро, јер су инхибиторни ефекти скоро исти. Поред врсте јона, један од главних параметара инхибиторних својстава полимера чини и доза имплантације односно количина имплантираних јона. У случају коимплантације две јонске врсте дозама од $1 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 , имплантиране дозе се сабирају и укупна доза имплантације износи $2 \cdot 10^{16}$ јона/ cm^2 . И поред двоструко веће дозе него у случају појединачне имплантације јонских врста, ефекат инхибиције на бактерију *E.coli* је и даље веома мали. Са друге стране повећана концентрација имплантираних јонских врста веома је утицала на инхибицију бактерије *S.aureus*. Она је позитивно одреаговала на повећање убачених јонских врста у полимерну основу. На основу наведеног може се закључити да је јонска имплантација веома корисна техника која може да створи медицинске материјале са одређеним степеном инхибиције за одређене врсте бактерија. За неке где имплантиране јонске врсте нису довољне (*E.coli*), мора се тражити додатно решење у виду антибиотика, биоцида и сл. Тако би уз имплантацију одговарајућих јонских врста, додатком активних супстанци креирани материјал показивао инхибиторна својства и за сложеније бактеријске културе.

Основни циљ ове докторске дисертације да се добију и испитају наноструктурни системи HDPE/Ag и HDPE/Au, методом јонске имплантације је остварен. Поред тога, ова дисертација је дала веома корисне податке и нове резултате из области јонске имплантације у полимерне материјале. Све промене (структурне и морфолошке) настале имплантацијом јона сребра и злата у HDPE су пажљиво проучене, објашњене и дефинисане у циљу што бољег разумевања ове врсте материјала. Велики број техника за карактеризацију (ICP – MS, XRD, XPS, SE, AFM, FMM – AFM, FTIR-ATR, TEM, SEM) од којих су неке по први пут коришћене за ову намену (Spectroscopic Ellipsometry, FMM – AFM, Phase Spectroscopy) дале су додатни допринос не само разумевању понашања ових наноструктурних система већ су дале и могућност примене тих техника на друге типове и класе материјала. На

известан начин отворена је и могућност потенцијалне примене наноструктурних система HDPE/Ag и HDPE/Au, како у медицинске и биолошке сврхе, тако и у другим аспектима науке и технике (триболошка, електрична, магнетна, оптичка својства) . Ипак, добро је познато да је дуг пут од основних истраживања, преко развојних до примењених. Ова докторска дисертација је дала солидну основу на пољу фундаменталних истраживања наноструктурних система метал – полимер добијених јонском имплантацијом, а може послужити у будућности и за нека даља и много конкретнија (примењена) истраживања.

14 ЛИТЕРАТУРА

- [1] J.M. Charrier, *Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites*, Hanser Publishers, Munich, New York, 1991.
- [2] Milenko Plavšić, *Polimerni materijali: nauka i inženjerstvo*, Naučna knjiga, Beograd, 1996. ISBN 862346009X, 9788623460098.
- [3] V.B. Odzhaev, I.P. Kozlov, V.N. Popok, D.B. Sviridov, *Ion implantation of polymers*, Belorussian State University, Minsk, 1998.
- [4] A. Kondyurin, M. Bilek, *Ion beam treatment of polymers*, Elsevier, Oxford, 2008.
- [5] Tomislav M. Nenadović, *Oplemenjeni materijali*, BIGZ - Biblioteka galaksija, Beograd 2001. ISBN 86-902357-1-X
- [6] D. Fink, *Fundamentals of ion-irradiated polymers*, Springer, 2004.
- [7] J.H. Yin, Z.S. Mo, *Modern Polymer Physics*, Science Press, Beijing, 2001.
- [8] J.Lindhard, M.Scharff, H.E. Schiot, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 33 (1963) 14.
- [9] P.D. Townsend, J.C.Kelly, N.E.W. Hartley, *Ion Implantation, Sputtering and Their Applications*, Academic Press Inc., London, 1976.
- [10] V.N. Popok, *Rev.Adv.Mater. Sci.* 30 (2012) 1.
- [11] C. de Julian Fernandez, M.G. Manera, J. Spadavecchia, G. Maggioni, A. Quaranta, G. Mattei, M. Bazzan, E. Cattaruzza, M. Bonafini, E. Negro, A. Vomiero, S. Carturan, C. Scian, G. Della Mea, R. Rella, L. Vasanelli, P. Mazzoldi, *Sens. and Actuators B*, 111-112 (2005) 225.
- [12] R. Kelly, *Rad. Eff.* 32 (1977) 91.
- [13] P. Sigmund, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 169.

-
- [14] W.M. Tong, R.S. Williams, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 45 (1994) 401.
- [15] B.Svecova et al, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 2468-2472.
- [16] A.Valenza et al. *Polymer*, 45(2004)1707
- [17] L. Armelao, R. Bertoncetto, E. Cattaruzza, S. Gialanella, S. Gross, G. Mattei, P. Mazzoldi, E. Tondello, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2401.
- [18] 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 (2001) 33.
- [19] J. Davenas, X.L. Xu, G. Boiteux, D. Sage, *Nucl. Instrum. Methods B* 39 (1989) 754.
- [20] L. Calcagno, G. Compagnini, G.Foti, *Nucl. Instr. Meth. B* 65(1992) 413.
- [21] J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Gotoh, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2351.
- [22] A. Toth, T. Bell, I. Bertoli, M. Mohai, B. Zelei. *Nucl. Instrum. Methods B* 148 (1999) 1131.
- [23] H. Tsuji, H. Satoh, S.Ikeda, N. Ikemoto, Y.Gotoh, J. Ishikawa, *Surf. Coat. Technol.* 103-104 (1998) 124-128.
- [24] Y.Wu, T.Zhang, Y.Zhang, H.Zhang, X.Zhang, G.Zhou, *Nucl. Instrum. Meth. B* 173 (2001) 292-298.
- [25] E.Sokullu Urkac et al., *Nucl. Instr.and Meth. In Phy. Res. B* 261(2007) 699 – 703.
- [26] Y.Q.Wang, S.S. Mohite,L.B. Bridwell, *J.Mater. Res.* 8 (2) (1993) 388-401
- [27] A. Valenza, A.M. Visco, L. Torrisi, N. Campo, *Polymer* 45 (2004) 1707.
- [28] H. Tsuji, H. Sugahara, Y. Gotho, J. Ishikawa, *Nucl. Instrum. Methods B* 206 (2003) 249.

-
- [29] N. Singh, A. Sharma, D.K. Avasthi, Nucl. Instrum. Methods B 206 (2003) 1120.
- [30] Y. Suzuki, Nucl. Instrum. Methods B 206 (2003) 501.
- [31] K. Sahre, K.J. Eichhorn, F. Simon, D. Pleul, A. Janke, G. Gerlach, Surf. Coat. Technol 139 (2001) 257–264.
- [32] V.N. Popok, I.I. Azarko, R.I. Khaibullin, A.L. Stepanov, V. Hnatowicz, A. Mackova and S.V. Prasalovich, Appl. Phys. A 78 (2004) 1067.
- [33] A.M. Ektessabi, K. Yamaguchi, Thin Solid Films 793–7 (2000) 377.
- [34] M. Veres, M. Fule, S. Toth, I. Pocsik, M. Koos, A. Toth, Thin Solid Films 482 (2005) 211.
- [35] G. Maggioni, G. Mattei, A. Quaranta, A. Vomiero, S. Carturan, M. Bazzan, C. Scian, C. de Julian Fernandez, G. Della Mea, P. Mazzoldi, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5712–5714.
- [36] J. Bratko, B.O. Hall and K.F. Schoch, Jr., J. Appl. Phys. 59 (1986) 1111.
- [37] G.B. Hadjichristov, V.K. Gueorguiev, Tz.E. Ivanova, Y. G. Marinov, V.G. Ivanov and E. Faulques, Organic Electron. 9 (2008) 1051.
- [38] M. Niklaus and H.R. Shea, Acta Mater. 59 (2011) 830.
- [39] S. Vionnet-Menot, C. Grimaldi, T. Maeder, S. Strassler and P. Ryser, Phys. Rev. B 71 (2005) 064201.
- [40] L. Calcagno and G. Foti, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 59/60 (1991) 1153.
- [41] A. Kondyurin, R. Khaibullin, N. Gavrilov and V. Popok, Vacuum 68 (2002) 341.
- [42] P. Desgranges, J.P. Caruelle, G. Carpentier, D. Barritault, M. Tardieu, J. Biomed. Mater. Res. 58 (2001) 1.

-
- [43] J. Davenas, P. Thevenard, F. Philippe, M.N. Arnaud, *Biomol. Eng.* 19 (2002) 263.
- [44] J.E. Gray, P.R.Norton, R. Alnouno, C.L. Marolda, M.A.Valvano, K. Griffiths, *Biomaterials* 24 (2003) 2759.
- [45] J. Wang, N. Huang, P. Yang, Y.X. Leng, H. Sun, Z.Y. Liu, P.K. Chu, *Biomaterials* 25 (2004) 3163.
- [46] G.B. Hadjichristov, V. Ivanov and E. Faulques, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4820
- [47] P.K. Chu, J.Y. Chen, L.P. Wang, N. Huang, *Mat. Sci. Eng.: R* 36 (2002) 143.
- [48] P. Bracco, E.M. Brach del Prever, M. Cannas, M.D. Luda, L. Costa, *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (2006) 2030.
- [49] J.S. Chen, Z. Sun, P.S. Guo, Z.B. Zhang, D.Z. Zhu, H.J. Xu. *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5103.
- [50] N. Gavrilov, D. Yakusheva, A. Kondyurin, *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (1998) 1071.
- [51] E. Sokullu Urkac, A. Oztarhan, F. Tihminlioglu, N. Kaya, D. Ila, C. Muntele, *Nucl. Instrum. Methods B* 261 (2007) 699.
- [52] J.X. Li, J. Wang, L.R. Shen, Z.J. Xu, P. Li, G.J. Wan, N. Huang, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8155.
- [53] Yuguang Wu, T. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, Z. Deng, G. Zhou, *Nucl. Instrum. Methods B* 169 (2000) 89.
- [54] R. Nathawat, A. Kumar, V. Kulshrestha, Y.K. Vijay, T. Kobayashi and D. Kanjilal, *Nucl. Instrum. Meth Phys. Res. B* 266 (2008) 4749.
- [55] A. Duparre, J. Ferre-Borrull, S. Gliech, G. Notni, J. Steinert, J. M. Bennett, *App. Opt.* 41 (2002) 154.
- [56] Y.Wang, K.-W. Xu, *Thin Solid Films* 468 (2004) 310.

-
- [57] S.J. Fang, S. Haplepete, W. Chen, C. R. Helms, H. Edwards, J. Appl. Phys. 82 (1997) 5891.
- [58] S. Kitching, P. M. Williams, C.J. Roberts, M.C. Davies, S.J.B. Tendler, J. Vacuum Sci. and Technol. B 17 (1999) 273.
- [59] Wu Yuguang, Zhang Tonghe, Liu Andong, Zhou Gu, Surf. Coat. Technol. 157 (2002) 262.
- [60] P. Montmeat, J.-C. Marchand, R. Lalauze, J.-P. Viricelle, G. Tournier, C. Pijolat, Sens. Actuators B 95 (2003) 83–89.
- [61] R.-J. Wu, C.-H. Hu, C.-T. Yeh, P.-G. Su, Sens. Actuators B 96 (2003) 596–601.
- [62] A.M. Ektessabi, K. Yamaguchi, Thin Solid Films 793–7 (2000) 377.
- [63] W.M. Tong, R.S. Williams, Annu. Rev. Phys. Chem. 45 (1994) 401.
- [64] T. Venkatesan, L. Calcagno, B.S. Elman and G. Foti, Ion Beam Modification of Insulators, ed. by P. Mazzoldi and G.W. Arnold (Elsevier: Amsterdam, 1987)
- [65] G. Marletta and F. Iacona, Materials and Processes for Surface and Interface Engineering, ed. by Y. Pauleau (Kluwer, Dordrecht, 1995)
- [66] D.M. Ruck, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 166-167 (2000) 602.
- [67] F.S. Teixeira, M.C. Salvadori, M. Cattani and I.G. Brown, J. Appl. Phys. 105 (2009) 064313.
- [68] H. De Cicco, G. Saint-Martin, M. Alurralde, O.A. Bernaola and A. Filevich, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 173 (2001) 455.
- [69] I.S. Bitensky, P. Demirev and B.U.R. Sundquist, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 82 (1993) 356.
- [70] A. Licciardello, M.E. Fragala, G. Compagnini and O. Puglisi, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 122 (1997) 589.

- [71] L.B. Bridwell, R.E. Giedd, W. Youngqiang, S.S. Mohite, T. Jahnke and I.M. Brown, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 59/60 (1991) 1240.
- [72] T. Sharma, S. Aggarwal, A. Sharma, S. Kumar, D. Kanjilal, S.K. Deshpande and P.S. Goyal // J. Appl. Phys. 102 (2007) 063527.
- [73] V.N. Popok, R.I. Khaibullin, A. Toth, V. Beshliu, V. Hnatowicz and A. Mackova ,Surf. Sci. 532-535 (2003) 1034.
- [74] I.I. Azarko, V. Hnatowicz, I.P. Kozlov, E.I. Kozlova, V.B. Odzhaev and V.N. Popok, Phys. Stat. Sol. (a) 146 (1994) K23.
- [75] O.N. Tretinnikov and Y. Ikada, J. Polym. Sci. 36 (1998) 715.
- [76] V.B. Odzhaev, I.I. Azarko, I.A. Karpovich, I.P.Kozlov, V.N. Popok, D.V. Sviridov, V. Hnatowicz, O.N. Jankovskij, V. Rybka and V.Svorcik, Mater. Lett. 23 (1995) 163.
- [77] G.R. Rao, Z.L. Wang and E.H. Lee, J. Mater. Res. 8 (1993) 927.
- [78] D. Fink, K. Ibel, P. Goppelt, V. Biersack, L. Wang and M. Behar, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 46 (1990) 342.
- [79] I.P. Kozlov, V.B. Odzhaev, I.A. Karpovich, V.N. Popok and D.V. Sviridov, J. Appl. Spectr. 65 (1998) 390.
- [80] N. Shekhawat, S. Aggarwal, A. Sharma, S.K.Sharma, S.K. Deshpande and K.G.M. Nair, J. Appl. Phys. 109 (2011) 083513.
- [81] R. Nathawat, Y.K. Vijay, P. Kumar, P. Kulriya, V. Ganesan and V. Sathe, Adv. Polymer Technol. 27 (2008) 143.
- [82] F. Schwarz, G. Thorwarth and B. Stritzker, Sol. State Sci. 11 (2009) 1819.
- [83] R.B. Guimaraes, M. Behar, R.P. Livi, J.P. deSouza, L. Amaral, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 19/20 (1987) 882.

-
- [84] M. Behar, P.L. Grande, L. Amaral, J.R.Kaschny, F.C. Zawislak, R.B. Guimaraes, J.P. Biersack and D.Fink, Phys. Rev. B 41 (1990) 6145.
- [85] A.L. Stepanov, V.A. Zhikharev, D.E. Hole, P.D. Townsend and I.B. Khaibullin, Nucl.Instrum. Meth. Phys. Res. B 166-167 (2000) 26.
- [86] S. L. James, Chem. Soc. Rev., 32 (2003) 276.
- [87] J.M. Colwell, E. Wentrup-Byrne, J.M. Bell and L.S.Wielunski, Surf. Coat. Technol. 168 (2003) 216.
- [88] M. Behar, P.F.P. Fichter, P.L. Grande and F.C. Zawislak, Mater. Sci. Eng. R 15 (1995) 1.
- [89] G.R. Rao, K. Monar, E.H. Lee and J.R. Treglio, Surf. Coat. Technol. 64 (1994) 69.
- [90] J. Zhang, X. Ye, X. Yu and H. Li, Mater.Sci. Eng. B 84 (2001) 200.
- [91] M. Quinten, A. Heilmann and A. Kiesow, Appl. Phys. B 68 (1999) 707.
- [92] T. Kobayashi, T. Iwata, Y. Doi and M. Iwaki, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 175-177 (2001) 548.
- [93] G. Maggioni, A. Vomiero, S. Carturan, et al. Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5712.
- [94] A.L. Stepanov and V.N. Popok, Surf. Sci. 566-568 (2004) 1250.
- [95] A. Moliton, B. Lucas, C. Moreau, R.H.Friend and B. Francois, Philos. Mag. B 69 (1994) 1155.
- [96] F.F. Komarov, A.V. Leontyev and V.V.Grigoryev, Nucl. Instrum. Meth. Phys.Res. B 166-167 (2000) 650
- [97] F. Gonella, Rev. Adv. Mater. Sci 14 (2007) 134
- [98] N. Singh, A. Sharma, D.K. Avasthi, Nucl. Instr. Meth. B 206 (2003) 1120.
- [99] J. Davenas, X.L. Xu, G. Boiteux, D. Sage, Nucl. Instr. Meth. B 39 (1989) 754.

-
- [100] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, Nucl. Instr. Meth. B 65(1992) 413.
- [101] K. Sahre, K.J. Eichhorn, F. Simon, D. Pleul, A. Janke, G. Gerlach, Surf. Coat. Technol. 139 (2001) 257.
- [102] R.A. Ganeev, A.I. Ryasnyansky, Appl. Phys. B 84 (2006) 295
- [103] M. Dubiel, H. Hofmeister, E. Wendler, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 607.
- [104] Sergei N. Magonov, Myung-Hwan Whangbo, Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis, New York, Basel, Cambridge, Tokyo; VCH, 1996, ISBN 3-527-29313-2.
- [105] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, Handbook of microscopy: applications in material science, solid-state physics and chemistry, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, VCH, 1997, ISBN 3-527-29293-4.
- [106] M. Nenadović, Ž. Bogdanov, S. Štrbac, Z. Rakočević, Tehnika – Novi materijali, 18 (2009) 3.
- [107] S. Strbac, M. Nenadovic, Lj. Rajakovic, Z. Rakocevic, Appl. Surf.Sci. 256 (2010) 3895.
- [108] M. Nenadovic, J. Potocnik, M. Ristic, S. Strbac, Z. Rakocevic, Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 4242.
- [109] M. Nenadovic, J. Potocnik, M. Mitric, S. Strbac, Z. Rakocevic, Mat. Chem. Phys. 142 (2013) 633.
- [110] F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler, The Stopping and Range of Ions in Solids, 2008, www.SRIM.org.
- [111] H.E. Swanson, E. Tatge, Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, vol. 1, National Bureau of Standards, Washington, DC, USA, 1953, p. 33. Circ. 539.

-
- [112] Cheary R.W. and Coelho A.A, A Fundamental Parameters Approach of X-ray Line – Profile Fitting, *J.Appl.Cryst.* 25 (1992) 109 – 121.
- [113] A. Mackova, P. Malinsky, R. Miksova, R.I. Khaibullin, V.F.Valeev, V. Svorcik, P. Slepicka, M. Slouf, *Appl. Surf. Sci.* 275 (2013) 311– 315.
- [114] A.L. Stepanov, R.I. Khaibullin, *Reviews on Advanced Materials Science* (2004) 108–125.
- [115] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [116] F.S. Teixeira, M.C. Salvadori, M. Cattani, I.G. Brown, *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 064313.
- [117] N. Umeda, V.V. Bandourko, V.N. Vasilets, N. Kishimoto, *Nucl. Instr. and Meth. B* 206 (2003) 657–662.
- [118] S. Bouffard, B. Gervais, C. Leroy, *Nucl. Instr. and Meth. B* 105 (1995) 1.
- [119] E.H. Lee, *Nucl. Instr. and Meth. B* 151 (1999) 29.
- [120] W. Schnabel, *Polymer Degradation*, Hanser, Munchen, 1981, Chapter 5.
- [121] J. Davenas, X.L. Xu, G. Boiteux, D. Sage, *Nucl. Instr. And Meth. B* 39 (1989) 754.
- [122] Danilo Kistic, Milos Nenadovic, Svetlana Strbac, Borivoj Adnadjevic, Zlatko Rakocevic, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 311–318.
- [123] Franco Cataldo, Aldo Rosati, Edo Lilla, Ornella Ursini, *Polym Degrad Stab* 96 (2011) 955 – 964.
- [124] Mathieson I, Bradley RH. *Int J Adhes Adhes* 16 (1996) 29 – 31.

- [125] P.M. Sivakumar, Geetha Iyer, Lavanya Natesan, Mukesh Doble, Applied Surface Science 256 (2010) 6018–6024.
- [126] J.M. Schierholz, J. Beuth, Implant, J. Hosp. Infect. 49 (2001) 87–93.
- [127] D. Pavithra, M. Doble, Biomed. Mater. 3 (2008) 034003.

15 БИОГРАФИЈА

Милош Ненадовић рођен је 22. 01. 1982. године у Београду. Основну школу и гимназију завршио је у Београду. Дипломирао је 23. 03. 2007. године на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, са темом: “Синтеза и карактеризација нанопрахова на бази CeO_2 ” под менторством др Ђорђа Јанаковића, ред. проф. на Катедри за Неорганску хемијску технологију.

Докторске студије уписао је 2007. године на студијском програму „Хемија и инжењерство материјала” Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, под менторством др Ђорђа Јанаковића ред. проф. на Катедри за Неорганску хемијску технологију.

Од јануара 2008. године запослен је у Институту за нуклеарне науке “Винча”, у Лабораторији за атомску физику под непосредним руководством др Златка Ракочевића, научног саветника у Институту за нуклеарне науке “Винча”. Био је ангажован на пројекту Министарства за науку и технолошки развој бр. 141001 под називом „Добијање и карактеризација површина наноструктурних материјала” (2006-2010). Тренутно је ангажован на пројекту интегралних и интердисциплинарних истраживања “Функционални, функционизовани и усавршени наноматеријали” бр. III45005 под руководством др Златка Ракочевића, научног саветника у Институту за нуклеарне науке “Винча”.

Досадашњи истраживачки рад на пројектима Министарства за науку и технолошки развој као резултат су дали велики број публикација у водећим међународним часописима али и у водећим домаћим часописима. Још велики број публикација се очекује с обзиром на квалитет експерименталне опреме коју је лабораторија за атомску физику под руководством др Златка Ракочевића добила.

16 Изјава о ауторству

Потписани _____ Милош Ненадовић _____

број индекса _____ ДС-43/06 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

Морфолошка и структурна својства наночестица сребра и злата добијених јонском имплантацијом у полиетилен велике густине

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

17 Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Милош Ненадовић

Број индекса: ДС-43/06

Студијски програм: Хемија и инжењерство материјала

Наслов рада: Морфолошка и структурна својства наночестица сребра и злата добијених јонском имплантацијом у полиетилен велике густине

Ментори: Др Златко Ракочевић, научни саветник

Др Ђорђе Јанаћковић, редовни професор

Потписани Милош Ненадовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

18 Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Морфолошка и структурна својства наночестица сребра и злата добијених јонском имплантацијом у полиетилен велике густине

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

Потпис докторанда

У Београду, _____
