

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ПОЛИЭТИЛЕНЕ

© А.П.Алехин, А.Г.Кириленко, Р.В.Лапшин, Р.И.Романов, А.А.Сигарев

ФГУП Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В.Лукина, Москва

Поступило в Редакцию 26 мая 2003 г.

Исследованы свойства пленок медицинского полиэтилена низкой плотности с тонкими углеродными покрытиями, улучшающими биологическую совместимость полимера, методами электронной и сканирующей атомно-силовой микроскопии, оптической спектроскопии инфракрасного, видимого и ультрафиолетового диапазонов, а также рамановской спектроскопии.

Одним из перспективных направлений в области разработки гемосовместимых материалов является модифицирование поверхностей полимеров за счет формирования покрытий, обладающих необходимыми биохимическими свойствами [1]. Для того чтобы понять механизм формирования гемосовместимых поверхностей, необходимо изучить свойства модифицирующего покрытия.

Материалом для модифицирования полимеров медицинского назначения, в том числе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), может служить углерод [2] благодаря его уникальным свойствам, в первую очередь возможности получения различных химических модификаций – sp^3 -алмазной, sp^2 -алмазоподобной, sp -карбоновой. Предполагается хорошая биологическая совместимость углерода с белками плазмы крови и живыми клетками организма человека, так как последние состоят в основном из органических, т.е. углеродсодержащих соединений. И наконец, возможно построение на поверхности полимерной основы необходимых кластерных образований из углерода (наноструктурированного углерода), по термодинамическим и геометрическим параметрам хорошо согласующихся с определенным типом молекул белков плазмы крови. По этим причинам при использовании в качестве модифицирующего покрытия углерода можно рассчитывать на формирование качественной границы раздела полимер–кровь.

Цель данной работы заключалась в исследовании физическими методами наноструктурированного углерода на ПЭНП.

Экспериментальная часть

В качестве модельного материала подложек исполь-

зовали пленку ПЭНП (ГОСТ 10354–82) толщиной 50 мкм. Прямоугольные куски пленки ПЭНП размером 25×20 мм вырезали так, чтобы их длинные стороны составляли один и тот же угол с существующим направлением растяжения пленки при ее изготовлении.

Нанесение углеродных покрытий на полимерные пленки проводили в рабочей камере вакуумной установки УВНИПА-1 (Калининградский машиностроительный завод «Кварц») методом импульсного плазменно-дугового распыления графитовой мишени при остаточном давлении газов около $7.5 \cdot 10^{-4}$ торр. Образец ПЭНП неподвижно закрепляли в держателе на расстоянии 35 см от поверхности графитовой мишени, рабочая поверхность полимера была перпендикулярна к направлению распространения потока ионов углерода.

Электроды поджига в установке УВНИПА-1 использовали для инициирования импульсного электродугового разряда длительностью около 0.01 с на поверхности интегрально-холодного графитового катода. В результате разряда образовалась углеродная плазма, ионы которой ускорялись в электрическом поле с разностью потенциалов 450 В и конденсировались на рабочей поверхности подложки. Модификацию поверхности образцов проводили при различных частотах f следования импульсов генератора углеродной плазмы: 0.1, 0.3 и 1 Гц.

Импульсный характер процесса конденсации углеродного покрытия (длительность паузы более чем в 10 раз превышает длительность плазменного разряда) позволяет улучшить отвод тепла из зоны конденсации углеродного покрытия, что уменьшает вероятность плавления структурных элементов матри-

цы полимера и содействует стабилизации процесса модификации поверхности. Установка обеспечивала нанесение пленки углерода со скоростью примерно 0.15 нм за один импульс. Константа роста толщины покрытия определена с использованием рентгенофотозлектронной спектроскопии по методике, описанной в работе [3]. Для последующего сравнения модифицированной поверхности ПЭНП с исходной поверхностью часть образца закрывали от пучка ионов с помощью экрана. Средняя толщина осажденных пленок углерода находилась в интервале 1.5–15 нм, что соответствует 10–100 импульсам N нанесения покрытия.

Морфологию поверхности пленок ПЭНП исследовали методом сканирующей зондовой атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием микроскопа Solver P4 фирмы НТ-МДТ. Использовали кантилевер (ФГУП НИИФП им. Ф.В.Лукина) с коэффициентом упругости $20 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$, резонансной частотой около 132 кГц, радиусом кончика иглы менее 10 нм. Измерения выполняли в полуконтактном режиме (tapping mode) на воздухе при комнатной температуре. Предельное разрешение микроскопа, оцениваемое по минимально различимым элементам поверхности пленки, составляло 20–30 нм. Максимальное поле сканирования $6\times 6 \text{ мкм}$.

Предварительные исследования морфологии поверхности модифицированных образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Измерения выполняли на микроскопе Camscan 4 (Cambridge) с типичным увеличением 3500–5400, что соответствует размеру изучаемых полей порядка десятков микрометров. На основании анализа характерных для данного масштаба особенностей РЭМ изображения рельефа делали экспресс-оценки качества работы технологического оборудования при оптимизации параметров импульсного процесса нанесения углерода.

Для анализа некоторых структурных особенностей пленок ПЭНП использовали методы оптической спектроскопии ИК, видимого и УФ диапазонов. Исследовали спектры пропускания образцов при нормальном падении излучения на их поверхность. Поляризационные ИК спектры в диапазоне волновых чисел $500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ измеряли на ИК Фурье-спектрометре Michelson 100 (Bomem), снабженном охлаждаемым HgCdTe-детектором и решеточным поляризатором на пластине из KRS-5 (SPECAC). Спектры образцов в УФ и видимом диапазонах (длины волн 200–900 нм) записаны с использованием спектрофотометра U3000 (Hitachi).

Электронную структуру полученных углеродных покрытий исследовали рамановской спектроскопией в интервале волновых чисел $100\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$. Рамановские спектры измеряли с использованием депо-

ляризованного излучения аргонового лазера при длине волны 488 нм мощностью 5 мВт по методике, описанной в работе [4]. Размер пятна фокусировки составлял 50 мкм. Полученные рамановские спектры типичны для твердых алмазоподобных пленок [4, 5].

Для предварительного сравнительного анализа морфологии модифицированных поверхностей образцов ПЭНП служила сканирующая электронная микроскопия. Частота следования импульсов разряда в плазме $f=1 \text{ Гц}$; количество импульсов 10, 50; толщина углеродной пленки (1 импульс приблизительно равен 0.15 нм) 1.5, 7.5 нм (образец I и II соответственно). Морфология: I – глобулярно-фибрилярная, II – фибриллярная; большая часть фибрилл преимущественно ориентирована вдоль диагонали изображения.

Разработанная технология позволяет уверенно воспроизводить морфологию модифицированной поверхности полимера. Анализ показывает, что на поверхности образца I наблюдаются глобулярно-фибрилярные образования от 0.5 до 2.0 мкм. На поверхности образца II присутствуют структуры фибриллярного типа размером 3–4 мкм. Можно предположить, что наличие структур с характерным размером, близким к размеру тромбоцита, будет существенно влиять на процесс адгезии тромбоцитов.

Более детально морфологию поверхности образцов исследовали методом АСМ. Образцы были разделены на три группы: образцы, модифицированный слой которых сформирован при частоте следования импульсов f 0.1, 0.3 и 1.0 Гц. В каждой группе изучали образцы, имеющие покрытия, полученные при разном количестве импульсов: N 10, 50 и 100, что соответствует толщине покрытия 1.5, 7.5 и 15 нм соответственно.

При указанных значениях толщины слой углерода не имеет сплошности и состоит из кластеров (островков) размерами порядка десятков и сотен нанометров. Размеры свободных от углерода областей образца зависят от количества импульсов нанесения углерода N и частоты их следования f . Для обеспечения высокой точности и линейности измерений разработан способ активного сканирования и позиционирования, основная идея которого заключается в использовании особенностей исследуемой поверхности, в данном случае кластеров углерода, в качестве опорных точек при выполнении перемещений. Метод позволяет исключить влияние термодрейфа, нелинейности и неортогональности пьезосканера на результаты измерения наноструктур.

Изображение исходной поверхности ПЭНП имеет вид характерно развитой хаотичной структуры (рис. 1).

Анализ изображений модифицированной углеродом

поверхности полиэтилена при режиме работы генератора углеродной плазмы $f=0.1$ Гц показывает, что на поверхности присутствуют углеродные кластеры вытянутой формы со средними размерами 70–200 нм. Следует отметить, что при $N=10$ соотношение длины и ширины элемента поверхности составляет приблизительно 1:3, расстояние между кластерами примерно равно размеру самих кластеров, а при $N=50$ расстояние между кластерами уменьшается и составляет 20–100 нм.

Сканы модифицированной углеродом поверхности полиэтилена при режиме работы генератора углеродной плазмы $f=0.3$ Гц характеризуется кластерами размерами 70–150 нм, которые имеют овальную форму. Отношение длины кластера к ширине приблизительно равно 2. Заполняемость поверхности полиэтилена кластерами выше, а расстояние между кластерами уменьшается до 10–70 нм.

Формирование покрытий из углерода при частоте $f=1$ Гц приводит к образованию наноструктуры с дискообразной формой кластеров размерами 120–150 нм, расстояние между кластерами уменьшается до 5–20 нм.

Наиболее типичные изображения для разного количества импульсов приведены на рис. 2.

Анализ данных оптической спектроскопии показывает, что УФ и видимые спектры пропускания исходной полимерной пленки и модифицированных полимерных пленок, полученных после воздействия 10, 50 и 100 импульсов, различаются. Образцы обладают разными величинами пропускания в видимой, ближней УФ и средней УФ областях спектра с длинами волн 200–900 нм. При этом степень пропускания обратно пропорциональна количеству импульсов нанесения углерода или толщине формируемой пленки. Край полосы пропускания наблюдается при длине волны излучения около 200 нм, что обусловлено сильным поглощением в полимере излучения с $\lambda \leq 200$ нм.

При измерении спектров относительного пропускания модифицированных полимеров T/T_0 по сравнению со спектрами исходных образцов данного полимера T_0 (рис. 3) видно, что с ростом толщины углеродного покрытия пропускание существенно уменьшается, особенно в УФ области спектра. Обсуждаемое характерное уменьшение пропускания образцов связано с двумя возможными механизмами: поглощением и рассеянием излучения на углеродных кластерах. Из анализа характерного снижения относительного пропускания T/T_0 сделаны оценки размеров углеродных кластеров. Например, для модифицированного образца, полученного при 100 импульсах, углеродные кластеры могут иметь приблизительные размеры 100–200 нм. Оценки размеров углеродных

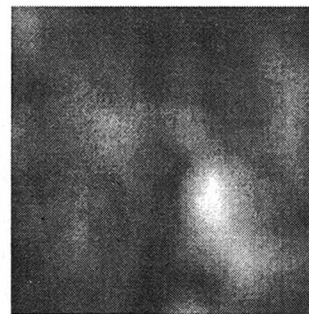
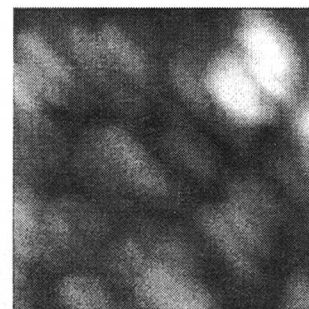
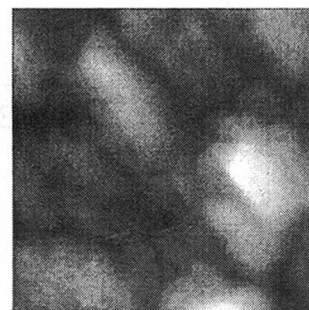


Рис. 1. Немодифицированная углеродом поверхность ПЭНП с характерно развитой хаотичной структурой.

a



б



в



Рис. 2. Модифицированная углеродом поверхность ПЭНП с частотой повторения импульсов генератора углеродной плазмы, равной 1 Гц.

Число импульсов N : *a* – 10, *б* – 50, *в* – 100.

Толщина покрытия (нм): *a* – 1.5, *б* – 7.5, *в* – 15.0.

кластеров, сделанные на основании спектральных данных, хорошо согласуются с результатами, полученными с использованием АСМ.

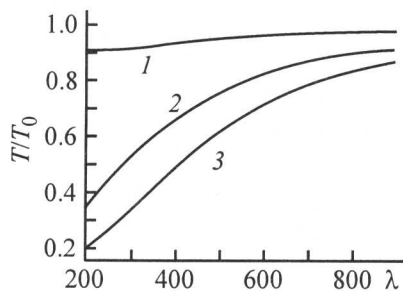


Рис. 3. Относительное пропускание T/T_0 пленок ПЭНП, покрытых слоями углеродного покрытия различной толщины.

λ – длина волны (нм).

Толщина покрытия (нм): 1 – 1.5, 2 – 7.5, 3 – 15.0.

Отметим, что для образцов, модифицированных при различной частоте следования импульсов – 0.1, 0.3 и 1.0 Гц, наблюдается качественно сходное изменение УФ и видимых спектров относительного пропускания T/T_0 с ростом числа импульсов.

Обнаружено несколько наиболее интенсивных характеристических полос поглощения CH_2 -групп в спектре ПЭНП в среднем ИК диапазоне. Инфракрасные спектры модифицированных полимерных пленок весьма близки к спектру исходной полимерной пленки. Наблюдаемая модуляция базовой линии в спектре пропускания обусловлена интерференцией ИК излучения в полимерной пленке, что затрудняет анализ слабых полос поглощения в дифференциальных спектрах.

Исследования оптических свойств пленок углерода показали, что их ширина запрещенной зоны, определенная по методике [6], составляет 2.1 эВ, коэффициент экстинкции α определяется как

$$\alpha = \alpha\lambda/4\pi,$$

где $\alpha = 0.06$ – коэффициент поглощения при длине волны $\lambda=550$ нм.

Данные параметры также соответствуют алмазоподобным пленкам [7].

Из сравнения спектров полиэтилена до и после напыления видно, что существенных изменений в положениях линий и их относительной интенсивности не происходит. Наблюдается лишь общее ослабление интенсивности, вызванное, по-видимому, экранированием полиэтилена углеродным слоем. Можно предположить, что в объеме полиэтиленовой подложки не происходит изменений, вызванных поверхностными процессами при осаждении пленки.

С целью получения дополнительной информации о структуре модифицирующих углеродных покрытий был проведен математический анализ их рамановских

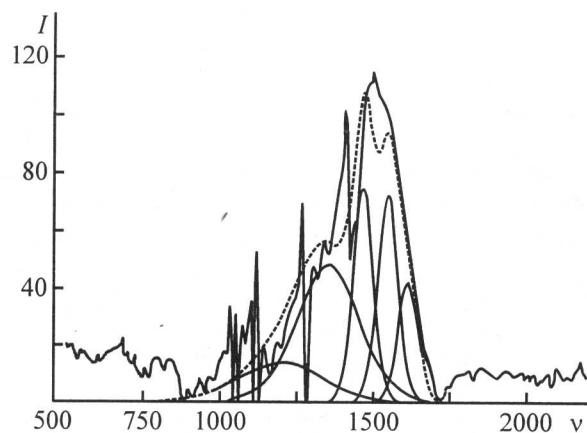


Рис. 4. Рамановские спектры углеродных слоев, полученных методом дугового импульсно-плазменного распыления графита.

$N = 50$, $f = 1.0$ Гц.

I – интенсивность (отн.ед.), ν – волновое число (см^{-1}).

ких спектров. На рис. 4 приведен спектр электронной структуры модифицирующих углеродных покрытий для $N=50$ и $f=1$ Гц. Для других значений N и f электронная структура аналогична. Данный анализ заключался в разложении экспериментального спектра на три модельных подспектра, определяемых как смешанные лоренц-гауссовские функции по соотношению [4]

$$F(x) = \text{высота пика} / [1 + M(x - x_0)^2/\beta^2] \exp(1 - M \ln 2(x - x_0)^2/\beta^2),$$

где x_0 – положение центра пика; β – параметр, который приблизительно равен 0.5 от полной ширины на полувысоте.

Такие спектры (рис. 4) характеризуются двумя волновыми числами: 1355 (D -линия) и 1580 см^{-1} (G -линия), ответственными за sp^3 (алмазную) – 1332 см^{-1} и sp^2 (графитовую) – 1580 см^{-1} электронную структуру соответственно. При измерении некоторых образцов иногда появляется еще один пик с волновым числом 1200 см^{-1} , который характеризует разупорядоченность электронной структуры sp^3 -типа.

Характеристики рамановских спектров исследованных образцов после разложения приведены в таблице.

Реальную таблицу вычисляли по параметру β методом итерации. Величина M определяет степень смешивания и равна 1 для чисто лоренцова пика и 0 для чисто гауссова пика. При этом варьировали такие параметры модельных подспектров, как интенсивность, лоренц-гауссовское отношение, ширина пика, с целью обеспечения наилучшего соответствия суперпозиции модельных подспектров экспериментальному спектру. В качестве критерия соответствия был выбран параметр χ^2 .

Рамановский сдвиг одной из самых интенсивных линий составляет 1550 см^{-1} . Это дает основание утверждать, что преимущественно в исследуемых слоях углерода присутствует графитовая модификация с sp^2 -гибридной связью. Данная линия существенно сдвинута относительно типичного положения G -линии (1580 см^{-1}). Этот сдвиг обусловлен наличием в углеродных слоях еще и sp^3 -связей вдобавок к sp^2 -связям, а также разориентировкой по углам между sp^2 -связями [5, 6]. Разориентировка по углам между sp^2 -связями подтверждается также присутствием в разложении уширенного пика при 1200 см^{-1} [7].

Для всех экспериментальных образцов наблюдался еще один уширенный пик в области 1350 см^{-1} . Данный пик также сдвинут относительно типичного положения D -пика (1332 см^{-1}) в сторону более высоких значений волновых чисел. Обнаружение такого пика свидетельствует о наличии в полученных слоях углерода с sp^3 -гибридной связью [7].

Присутствие в спектрах разложения пиков с волновыми числами, равными 1450 см^{-1} , подтверждает присутствие кислородных связей с формируемым на подложках углеродом.

Пик, соответствующий волновому числу 1615 см^{-1} , свидетельствует о наличии в слоях С–Н химических связей.

Анализ таких параметров рамановской спектроскопии, как рамановский сдвиг, высота и ширина модельных подспектров, с использованием результатов работ [7] позволяет сделать следующие выводы об электронной структуре сформированных слоев на полимерных подложках. Очевидно наличие в слоях углерода как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизации. При этом sp^2 -состояния в соответствии с общими принципами термодинамики формируются в кластеры небольшого размера. Среди возможных видов кластеров наиболее энергетически вероятными являются класте-

ры в виде шестичленных колец, которые могут быть как одиночными, так и соединенными между собой. Средний размер кластеров, вероятнее всего, не должен превышать 2–3 нм. Между sp^2 -гибридными связями внутри кластеров есть разориентировка по углам, и кольца имеют форму неправильных шестиугольников. Между собой кластеры соединены sp^3 -гибридными связями и ориентированы хаотически относительно друг друга.

Описанная картина соответствует кластерной модели аморфного углерода, обоснованной в работах [8, 9].

Выводы

1. Оптимальной частотой следования импульсов и скоростью осаждения углеродсодержащих пленок с точки зрения образования кластерной структуры на поверхности полимеров являются частота 1–2 Гц и скорость осаждения $0.1\text{--}0.2 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$.
2. Результаты проведенных исследований позволили рекомендовать следующие режимы формирования модифицирующего покрытия на медицинских полимерах: температура процесса не более 60°C ; частота следования импульсов 1–2 Гц; количество импульсов 30–50; толщина слоя, наносимого за один импульс, 0.15 нм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 02-03-32615.

Список литературы

- [1] Биосовместимость / Под ред. В.И.Севастьянова. М.: 1999. 295 с.
- [2] *Chu P.K., Tang B.Y., Wang L.P., Huang N.* // Rev. Sci. Instruments. 2001. V. 72. N 3B. P. 1660–1665.
- [3] *Alekhin A., Fominskii V., Markeev A. et al.* // J. Appl. Surface Sci. 1994. V. 78. P. 437–442.
- [4] *Алехин А.П., Врублевский А.И., Маркеев А.М. и др.* // Поверхность. Наука. 1996. № 10. С. 47–52.
- [5] *Yoshitake T., Nishiyama T., Nagayama K.* // Japan. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. P. L573–L575.
- [6] *Tamba M., Kawamura K., Okazaki K., Amemiya H.* // Japan. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. P. 1064–1066.
- [7] *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 42 с.
- [8] *Dillon R.O.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 870–873
- [9] *Robertson J.* // Diam. Rel. Mater. 1995. V. 4. P. 297–302.

Характеристики рамановских спектров после разложения $N=50$, $f=1.0$ Гц

Рамановский сдвиг пика, см^{-1}	Интенсивность, отн.ед.	Ширина пика на полувысоте, см^{-1}
1200	15	300
1350	45	250
1450	75	100
1550	70	100
1650	40	75