

Modificación de las propiedades ópticas y mecánicas de polímeros mediante implantación iónica

R.J. RODRÍGUEZ⁽¹⁾, A. PÉREZ⁽²⁾, J. A. GARCÍA⁽¹⁾, BLAS GARRIDO⁽²⁾ J. MORANTE⁽²⁾

(1) Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies AIN, Cordovilla-Pamplona

(2) Departament d'Electrònica-Facultat de Física, Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona

En el presente trabajo se estudian los efectos introducidos por la implantación de Nitrógeno atómico y Silicio sobre probetas de policarbonato empleadas para usos ópticos. Distintas dosis de Nitrógeno y Silicio fueron implantadas de cara a poner de manifiesto el efecto de la dosis sobre las propiedades ópticas y mecánicas. Se llevaron a cabo ensayos mecánicos de microdureza, nanodureza, y AFM, así como ensayos ópticos de Reflexión-absorción IR y Transmitancia UV-VIS. Los resultados muestran un endurecimiento superficial para las implantaciones a dosis altas de Nitrógeno, así como cambios considerables en los espectros de transmitancia.

Palabras clave: Implantación, polímeros, óptica, dureza.

Modification of optical and tribological properties of polymers by ion implantation

This paper gathers the studies of the effects introduced when Nitrogen and Silicon were implanted in polycarbonates used in optical applications. Different Nitrogen and Silicon doses were implanted for finding out the roles of this parameter in the mechanical and optical modifications. Several mechanical tests were carried out, like Microindentation, Nanoindentation and AFM. IR and UV-VIS optical tests were also carried out. Results show harder surfaces for the high Nitrogen implanted doses, and great changes in the UV-VIS spectrums.

Keywords: Implantation, polymer, optical, hardness.

1. INTRODUCCIÓN

La implantación iónica, como técnica de modificación superficial, esta siendo cada vez más utilizada para mejorar las características de los polímeros empleados en aplicaciones mecánicas, médicas, ópticas y eléctricas (1-3). En los últimos años se han realizado numerosos estudios sobre modificación de las propiedades de polímeros por implantación iónica (4-8). En estos trabajos se atribuyen los cambios en las propiedades del material al efecto ionizador del bombardeo iónico. En estas circunstancias el bombardeo con iones ligeros (H⁺, He⁺ o N⁺) favorece la disipación de energía por ionización, y la formación de enlaces cruzados entre las cadenas poliméricas, produciéndose un endurecimiento superficial. En el caso de la implantación de iones pesados la mayor parte de la energía es transferida por desplazamiento de núcleos, produciéndose en este caso un ablandamiento superficial. Cuando se implanta Nitrógeno también juega un papel importante su incorporación al material (9).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Las muestras consisten en discos plano-paralelos de 65 mm de diámetro de policarbonato.

2.2. Tratamientos y caracterización.

Las implantaciones se realizaron con un implantador de alta corriente del Centro de ingeniería de Avanzada de

TABLA I: RESUMEN DE LAS IMPLANTACIONES REALIZADAS.

Substrato	Especie	Dosis	Energía
Policarbonato	N ⁺	5 e14 át/cm ²	150 KeV
Policarbonato	N ⁺	1 e15 át/cm ²	150 KeV
Policarbonato	N ⁺	5 e15 át/cm ²	150 KeV
Policarbonato	N ⁺	1 e16 át/cm ²	150 KeV
Policarbonato	Si ⁺	5 e14 át/cm ²	100 KeV
Policarbonato	Si ⁺	1 e15 át/cm ²	100 KeV

Superficies de AIN. Los parámetros más relevantes de las implantaciones se muestran en la Tabla I.

La caracterización superficial de las muestras se ha realizado en primer lugar a partir de un microscopio óptico que permite determinar la corrugación de la superficie en el rango micrométrico. En segundo lugar, se ha empleado un AFM nanoscope para el estudio de la corrugación a escala nanométrica, que permite la obtención de imágenes con resolución atómica. La dureza Universal H.U. de los materiales tratados y sin tratar se ha medido a cargas de 2mN, 5mN y 25mN, empleando un Microdurómetro FICHERSCOPE H100, con capacidad para realizar ensayos con cargas por debajo de 1 mN.

Por último también se han realizado espectros de transmisión en el rango visible y ultravioleta empleando un espectroscopio dispersivo Shimadzu UV-VIS 2101 PC.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización AFM

3.1.1 IMPLANTACIÓN DE NITRÓGENO.

La caracterización AFM para las probetas implantadas con N⁺ mostró en primer lugar un efecto de suavizado o pulido de las ralladuras propias de la fabricación. En la figura 1 puede observarse que las probetas sin implantar y las de baja dosis (arriba), presentan ralladuras del pulido, mientras que las probetas con implantaciones a dosis media (5×10^{15} át/cm²) y alta (1×10^{16} át/cm²), representadas en la parte inferior, presentan una superficie lisa.

En lo que se refiere al umbral de presión de rotura, puede observarse en la Figura 2 que la probeta implantada con 5×10^{14} át/cm² se “rompe” con menos de 100 GPa, mientras que las probetas con dosis de 5×10^{15} y 1×10^{16} át/cm² no se “rompe” para cargas muy superiores.

3.1.2 IMPLANTACIÓN DE SILICIO

Las pruebas de nanoindentación realizadas con el Microscopio de Fuerzas Atómicas sobre las probetas implantadas con Si mostraron un umbral de presión para la rotura de unos 200 Gpa en comparación con los menos de 100 Gpa de las muestras sin implantar. Esto confirma el aumento de la resistencia a la abrasión a nivel nanométrico.

3.2 Ensayos de Microdureza

De cara a estudiar la modificación de la superficie implantada se llevaron a cabo ensayos de microdureza a baja carga. Como puede observarse en la Figura 3, donde se muestran las curvas de carga y descarga para las probetas sin implantar y la implantada con Nitrógeno a dosis de 5×10^{15} át/cm² y 1×10^{16} át/cm², la implantación de estas dosis de Nitrógeno produce un aumento considerable de la dureza superficial. En esta figura, y en las Figura 4 y 5, donde se muestran la dureza frente a la profundidad, y la dureza diferencial frente a la profundidad, puede también observarse la rotura de la capa modificada por la implantación en el cambio de pendiente a aproximadamente 0.4 micras de penetración del indentador. Estos resultados están corroborados por ensayos de nanoindentación donde se observa el mismo efecto de rotura (Figura 6).

Por otro lado cabe destacar que la “rotura” de la capa se produce aproximadamente en el pico de máxima concentración de la implantación, como queda reflejado en la Figura 6. En esta figura se muestra el perfil de la implantación de 1×10^{16} át/cm² de Nitrógeno, realizada con el programa de simulación TRIM.

3.3. Espectros de Transmitancia

En la Figura 8 se muestran los espectro de transmitancia para las probetas de referencia y para las distintas dosis de Nitrógeno implantado. En esta figura puede observarse como disminuye la transmitancia para las probetas implantada. Esta disminución en la transmitancia es mayor en la zona verde-azul del espectro, llegando hasta valores por debajo del 20% para las implantaciones a altas dosis.

En la Figura 9 se muestra el espectro de transmitancia para las implantaciones de Si. En esta gráfica puede observarse una disminución de hasta un 60% en la transmitancia para la implantación a dosis de 1×10^{15} át/cm² en la zona verde-azul del espectro.

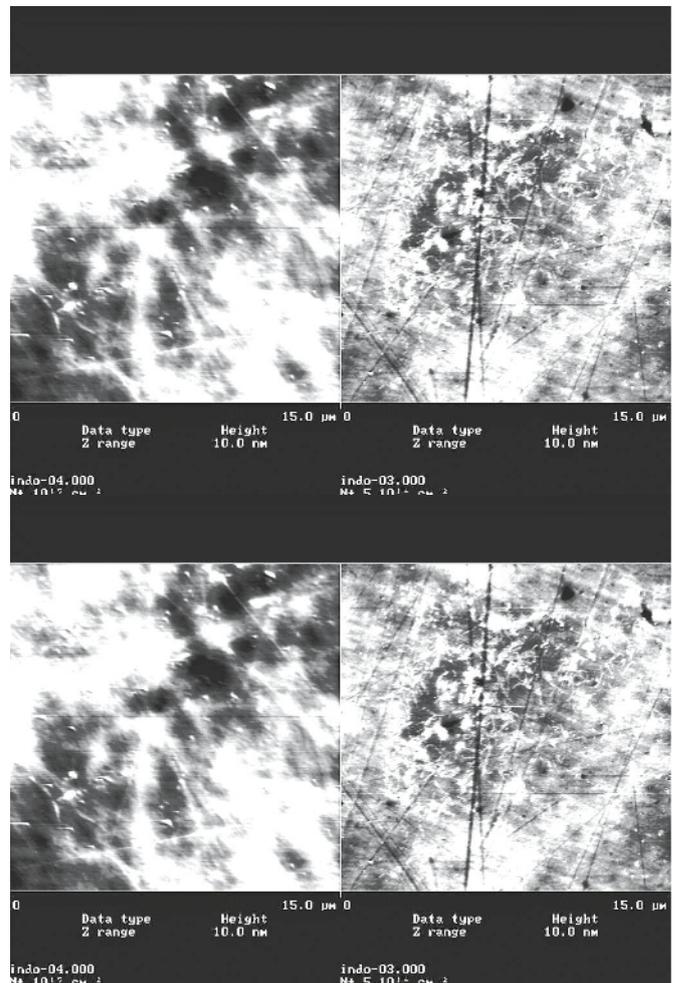


Figura 1: AFM para las probetas implantadas con Nitrógeno. Arriba las dosis bajas, debajo las dosis altas.

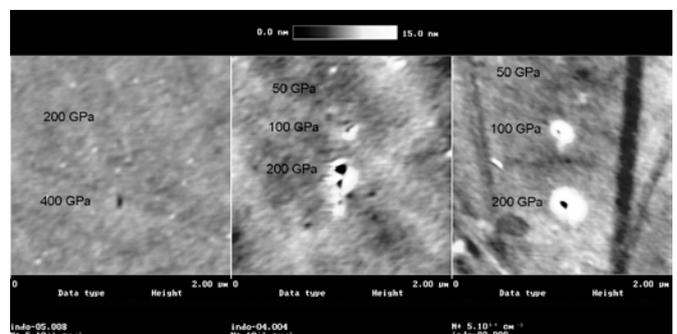


Figura 2: AFM de las probetas implantadas con Nitrógeno con dosis (de izquierda a derecha) 5×10^{15} , 1×10^{15} y 5×10^{14} .

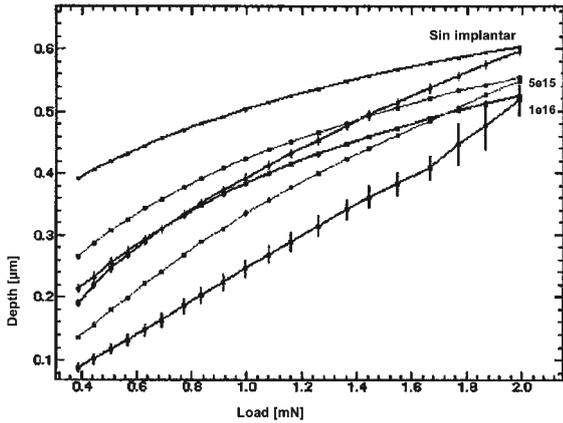


Figura 3: Curvas de carga-descarga para las probetas implantadas con Nitrógeno a dosis altas y sin implantar.

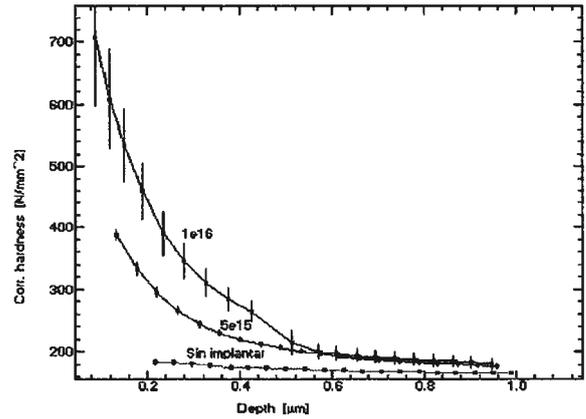


Figura 4: Curvas de dureza a 2mN de carga final para las probetas implantadas con dosis altas de Nitrógeno y sin implantar

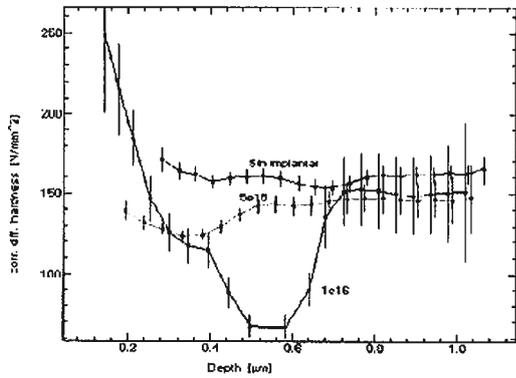


Figura 5: Curvas de dureza diferencial para las dosis altas de Nitrógeno y para la probeta sin implantar.

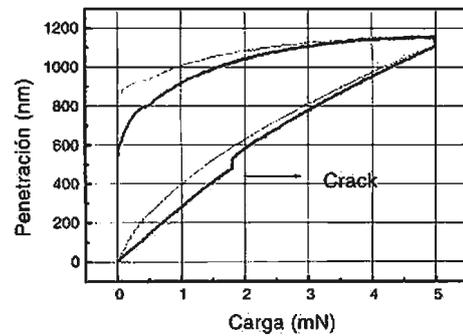


Figura 6: Curva de nanoindentación para la probeta sin implantar(gris) y la probeta con dosis 1e16 át/cm² (negro).

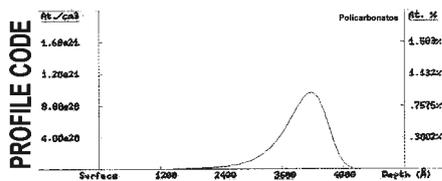


Figura 7: Simulación del perfil de concentración para la implantación de 1e16 át./cm² de Nitrógeno en Policarbonato.

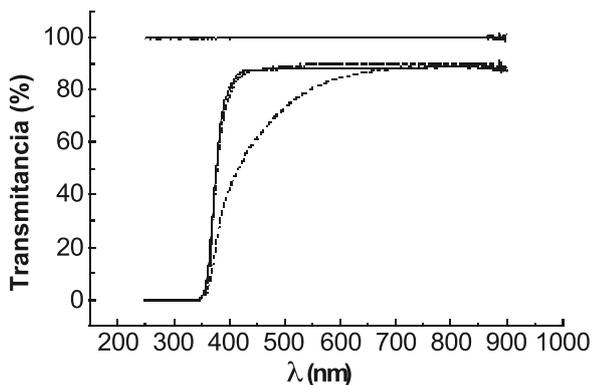


Figura 9: Curvas de transmittancia para las probetas implantadas con Si (punteadas) y la de referencia.

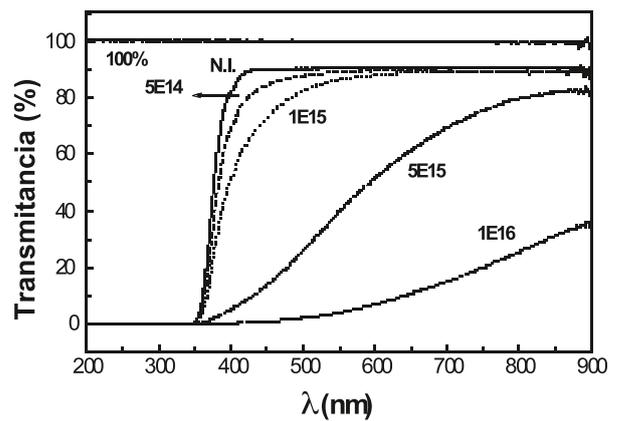


Figura 8: Curvas de transmittancia para las probetas implantadas con Nitrógeno (punteadas) y para la sin implantar.

4. CONCLUSIONES

La implantación de altas dosis de Nitrógeno atómico ($>5 \times 10^{15} \text{át./cm}^2$), producen aumentos de hasta un 60% en la dureza superficial del Policarbonato. Estos aumentos de dureza son mayores para las dosis más altas de Nitrógeno atómico.

La implantación de Nitrógeno atómico sobre policarbonato a dosis mayores de $5 \times 10^{15} \text{át./cm}^2$ produce superficies libres de las ralladuras del pulido.

La transmitancia para las implantaciones de nitrógeno se ve alterada para las dosis mayores de $1 \times 10^{15} \text{át./cm}^2$, en mayor medida para las dosis más altas, y preferentemente en la zona verde-azul del espectro.

Los resultados de las implantaciones de Silicio no revelan cambios en las propiedades mecánicas a escala micrométrica (Microdurómetro), pero si a escala nanométrica. Las muestras implantadas con dosis de 1×10^{15} mostraron un aumento del umbral de presión de rotura de 100 GPa a 200 GPa.

La transmitancia para las implantaciones de Silicio no se ve alterada considerablemente para las dosis bajas, pero si en las dosis altas en las que se degrada hasta un 25% en la zona verde-azul del espectro.

BIBLIOGRAFÍA

1. J.C. Pivin, P. Colombo, Ceramic coatings by ion irradiation of polycarbosilanes and polysiloxanes *J. Mater. Sci.* **32** 6175-6182 (1997).
2. Rung Ywan Tsai, et al. "Properties of optical thin films and coatings prepared by reactive electron-beam deposition with and without ion bombardments". *Opt. Eng.* **36** (12) 3433-3438 (1997).
3. D. M. Rück, J. Schulz, N. Deusch. "Ion irradiation on polymeric surfaces". *Nucl. Instr. And Meth. B* **131** 149-158 (1997).
4. B. Pignataro, M.E. Fragalà, O. Puglisi. "Crosslinking of polysilanes by ion beam irradiation". *Nucl. Instr. And Meth, B* **131** 141-148 (1997).
5. L. Zhang et. al. "Effects of ion bombardment on polymer films". *Mater. Chem. And Phys.* **54** 98-101 (1998).
6. B. J. Briscoe, L. Fiori, E. Pellillo, "Nano-indentation of polymeric surfaces". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 2398-2404 (1998).
7. H. Dong, W. Shi, T. Bell. "State of the art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties". *Surf. and Coat. Tech.* **111** 29-40 (1999).
8. H. Dong, T. Bell. "Potential of improving tribological performance of UHMWPE by engineering the Ti6Al14V counterfaces". *Wear* **8021** (1998) xxx
9. A. Tóth, T. Bell, Z. Bertóti, M. Mohai, B. Zelei. "Surface modification of polyethylene low KeV ion beams". *Nucl. Instr. And Meth.* **B000(1998)000.000**.

