

Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

Danilo D. Kisić

**Uticaj jonske implantacije gvožđa na
površinska, električna i magnetna svojstva
polietilena velike gustine**

Doktorska disertacija

Beograd, 2020.

University of Belgrade
Faculty of Physical Chemistry

Danilo D. Kisić

**The Influence of Ion Implantation of Iron on
the Surface, Electric and Magnetic Properties
of High Density Polyethylene**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2020

Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije

Mentori:

1. Dr Borivoj Adnađević, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu
2. Dr Miloš Nenadović, naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, Univerziteta u Beogradu

Član komisije:

Dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije je realizovan u Laboratoriji za atomsku fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, kao i na Fakultetu za materijale i tehnologiju u Trnavi - Slovačka, u okviru projekta „Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nanomaterijali”, finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije.

Zahvaljujem se dr Milošu Nenadoviću, naučnom saradniku, na rukovođenju radom na Tezi i konstruktivnoj saradnji tokom njene izrade.

Prof. dr Borivoju Adnađeviću se zahvaljujem na značajnom doprinosu konačnoj formi Disertacije i korisnim sugestijama tokom njene izrade.

Prof. dr Nikoli Cvjetićaninu se zahvaljujem na pregledu i oceni Disertacije.

Dr Zlatku Rakočeviću, naučnom savetniku, zahvaljujem kao rukovodiocu projekta, koji je svojim zalaganjem omogućio da najveći deo eksperimentalnog rada bude urađen u okviru Laboratorije za atomsku fiziku, Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, kao i na urađenim analizama uzoraka mikroskopijom atomskih sila.

Zahvaljujem se i ostalim kolegama iz Laboratorije za atomsku fiziku, bez čijeg rada na karakterizaciji uzoraka ne bi bilo moguće završiti rad na ovoj disertaciji. Dr Mirjani Novaković, višoj naučnoj saradnici, zahvaljujem na analizama uzoraka transmisivnom elektronskom mikroskopijom, kao i korisnim sugestijama prilikom pisanja naučnih radova i Disertacije. Dr Maji Popović, višoj naučnoj saradnici, zahvaljujem se na korisnim savetima tokom eksperimentalnog rada, XPS analizama ranije sintetisanih uzoraka koji nisu bili predmet Disertacije, kao i korisnim sugestijama vezanim za njenu izradu. Dr Jeleni Potočnik, naučnoj saradnici, zahvaljujem na pripremanju lamela za analize transmisivnom elektronskom mikroskopijom. Igoru Peterki bih se zahvalio na tehničkoj pomoći u pripremi uzoraka, ali i brojnim savetima vezanim za eksperimentalni rad. Dr Dejanu Pjeviću, naučnom saradniku, zahvaljujem na pomoći u tumačenju rezultata UV-VIS analiza.

Veliku zahvalnost dugujem kolegama sa Fakulteta za materijale i tehnologiju u Trnavi - Slovačka, Pavolu Nogi (Pavol Noga) i Andreju Antušeku (Andrej Antušek), koji su omogućili da uzorci budu sintetisani na njihovom jonskom implanteru, i analizirani RBS metodom, s obzirom da u našoj zemlji nisu postojale tehničke mogućnosti da ovaj ključni deo istraživanja bude urađen.

Dr Violeti Nikolić, naučnoj saradnici, zahvaljujem na pomoći u tumačenju rezultata MOKE magnetometrije.

Dr Tanji Barudžiji, naučnoj saradnici, zahvaljujem se na urađenim FTIR analizama, kao i na žalost brojnim neuspešnim pokušajima XRD analize.

Filipu Marinkoviću, dipl. fizičaru, zahvaljujem na analizama i pomoći u tumačenju rezultata dobijenih UV-VIS spektroskopijom.

Na kraju, izrazio bih veliku zahvalnost svojoj majci, kao i pokojnom ocu, na bezrezervnoj podršci tokom čitavog trajanja mog školovanja.

Naslov doktorske disertacije: Uticaj jonske implantacije gvožđa na površinska, električna i magnetna svojstva polietilena velike gustine

Sažetak

U ovom radu, ispitivana su površinska električna i magnetna svojstva gvožđe-polietilen implantata, sintetisanih jonskom implantacijom pri različitim dozama, u opsegu od 5×10^{16} jona/cm² do 5×10^{17} jona/cm², i pri energiji od 95 keV. Raderfordovom spektroskopijom rasejanja, Rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom, energijskom disperzivnom spektroskopijom i infracrvenom spektroskopijom, utvrđene su znatne promene sastava površinskog sloja, koje se ogledaju u znatnom udelu gvožđa i nastajanju novih organskih jedinjenja. Mikroskopija atomskih sila je pokazala da je implantacija dovela do promena morfologije površine, i znatno veće površinske hrapavosti. Iz analize transmissionom elektronskom mikroskopijom, utvrđeno je da nakon implantacije dolazi do formiranja nanočestica gvožđa, a da nakon implantacije dozom od 5×10^{17} jona/cm² dolazi do formiranja kontinualnog sloja. Merenja slojne otpornosti su pokazala da implantacija gvožđa dovodi do znatnog poboljšanja provodnosti. Magnetna merenja su pokazala da do pojave feromagnetne faze dolazi nakon implantacije dozama od 2×10^{17} jona/cm² i 5×10^{17} jona/cm². Iz merenja spektroskopskom elipsometrijom se može zaključiti da je nakon implatacije povećan indeks prelamanja i koeficijent apsorpcije u zoni implantacije. Spektroskopija u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti je ukazala na pojavu lokalizovane površinske plazmonske rezonancije čestica gvožđa. Utvrđeno je da površinske energija raste sa implantacionom dozom do doze od 1×10^{17} jona/cm², a potom se smanjuje sa povećanjem doze. Pokazano je da su promene hemijskog sastava i morfologije, povezane sa promenama površinskih, električnih i magnetnih svojstava.

Ključne reči: jonska implantacija, gvožđe, polietilen, hemijski sastav, površinska svojstva, električna svojstva, magnetna svojstva, optička svojstva

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija agregatnih stanja i fizika čvrstog stanja

UDK broj: 544

Title of doctoral dissertation: The Influence of Ion Implantation of Iron on the Surface, Electric and Magnetic Properties of High Density Polyethylene

Summary

In this study, the surface electrical and magnetic properties of iron-polyethylene implants, synthesized by ion implantation at different fluences, in the range from 5×10^{16} ions/cm² to 5×10^{17} ions/cm², and at the energy of 95 keV, were investigated. Rutherford backscattering spectroscopy, X - ray photoelectron spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, and infrared spectroscopy have revealed significant changes in the composition of the surface layer, which are reflected in a significant proportion of iron and the formation of new organic compounds. Atomic force microscopy showed that implantation led to changes in surface morphology, and significantly higher surface roughness. From the analysis by transmission electron microscopy, it was determined that after implantation, iron nanoparticles are formed, and that after implantation with a fluence of 5×10^{17} ions/cm², a continuous layer is formed. Sheet resistivity measurements have shown that iron implantation leads to a significant improvement in conductivity. Magnetic measurements have shown the occurrence of the ferromagnetic phase after implantation at fluences of 2×10^{17} ions/cm² and 5×10^{17} ions/cm². From the measurements by spectroscopic ellipsometry, it can be concluded that after implantation, the refractive index and the absorption coefficient in the implantation zone increased. Ultraviolet and visible spectroscopy indicated the appearance of localized surface plasmon resonance of iron particles. It was determined that the surface energy increases with the implantation fluence to a fluence of 1×10^{17} ions/cm², and then decreases with increasing fluence. It was indicated that the changes in chemical composition and morphology are related to changes in surface, electrical and magnetic properties.

Keywords: ion implantation, iron, polyethylene, surface properties, electrical properties, magnetic properties, optical properties

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Physical chemistry of aggregate states and solid state physics

UDC number: 544

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	2
2.1 Stanje u nauci o uticaju jonske implantacije gvožđa na površinska, električna, optička i magnetna svojstva polietilena velike gustine.....	2
2.2. Energijski gubici jona usled interakcije sa materijalom mete	6
2.3 Domet jona.....	8
2.4 Radijaciono oštećenje.....	9
2.5 Hrapavost i morfologija površine.....	12
3. Cilj rada.....	14
4. Materijali i metode	15
4.1 Priprema uzoraka.....	15
4.2 Metode analize	17
4.2.1 Metode za određivanje hemijskog sastava površine	17
4.2.2 Metode analize hrapavosti i morfologije površine	22
4.2.3 Metode za ispitivanje optičkih svojstava površine	26
4.2.4 Magneto-optička Kerova magnetometrija.....	29
4.2.5 Metoda za ispitivanje električnih svojstava	31
4.2.6 Metoda za određivanje površinske energije.....	32
5. Rezultati.....	33
5.1 Morfološka svojstva površine polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa	33
5.1.1 Analiza morfologije i hrapavosti površine korišćenjem metode mikroskopije atomskih sila.....	33
5.1.2 Analiza morfologije površinskog sloja korišćenjem metode transmisionne elektronske mikroskopije	36
5.2 Hemijski sastav površine polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa.....	38
5.2.1 Određivanje hemijskog sastava metodom Raderfordove spektrometrije rasejanja	38
5.2.2 Određivanje hemijskog sastava metodom rendgenske fotoelektronske spektroskopije	41
5.2.3 Određivanje hemijskog sastava metodom infracrvene spektrometrije sa Furijeovom transformacijom.....	44
5.2.4 Određivanje lokalnog hemijskog sastava metodom energijski disperzivne rendgenske spektroskopije.....	46
5.3 Električna svojstva površine polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa.....	47
5.4 Magnetna svojstva površine polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa.....	48
5.5 Optička svojstva površine polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa	49
5.5.1 Analiza optičkih svojstava metodom spektroskopske elipsometrije	49
5.5.2 Analiza optičkih svojstava metodom UV-VIS spektroskopije	51
5.6 Površinska energija polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa	52
6. Diskusija	54
7. Zaključak.....	61

Literatura	63
Biografija autora	73

1. Uvod

Od samih početaka ljudske civilizacije, postojala je potreba da se kombinacijom različitih materijala, stvore novi sa poboljšanim svojstvima, pa su tako nastale legure metala, i razne prevlake. Početkom 20-og veka, prvi put se pojavio izraz „kompozit”, koji označava uniju dva raznorodna materijala radi postizanja sinergijskog poboljšanja svojstava u odnosu na pojedinačne komponente. Dodavanjem metalnih čestica plastičnim polimerima, moguće je postići znatna poboljšanja u pogledu električne provodnosti, magnetnih i optičkih svojstava u odnosu na same materijale u komadnom obliku [1]. Polimerni kompoziti sa metalnim česticama se najčešće pripremaju pravljenjem metalnih i polimernih prahova, koji se dalje tope ili rastvaraju, i na kraju impregniraju. Kompoziti sa česticama metala, dimenzija manjih od 1 μm , važni su u proizvodnji elektronskih, elektromagnetnih i poluprovodničkih uređaja. Kao podgrupa kompozita, pojavili su se „implantati”, koji se proizvode jednom od savremenijih tehnologija - jonskom implantacijom. Jonsku implantaciju izdvaja mogućnost sintetisanja „kompozita” u površinskom sloju, dok ostatak nosača zadržava svojstva komadnog materijala [2,3]. Jonska implantacija omogućava visok faktor punjenja, daleko iznad ograničenja ravnotežne rastvorljivosti, jer se sistem relaksira i vraća u ravnotežu precipitacijom metala u nanočestičnu formu. Prednosti ove metode su u mogućnosti formiranja bilo kog implantata metal - dielektrik, kao i mogućnost kontrolisanja dubine na kojoj se nanočestice formiraju, a donekle i veličine nanočestica [4,5]. Jonska implantacija je napredna tehnika za modifikaciju površina različitih polimernih materijala, koja nalazi brojne primene: proizvodnja biokompatibilnih materijala, polimernih poluprovodnika, svetlosnih filtera, talasovoda i elektro-optičkih modulatora, super paramagnetnih i feromagnetnih polimera, razvoj novih biosenzora, magnetnih uređaja za čuvanje podataka, magnetnih senzora i magnetno optičkih uređaja [6].

Metal-polimer kompoziti su do danas često proučavani i postoji veliki broj objavljenih naučnih radova koji se bave ovakvim sistemima. Postoji i veliki broj istraživanja koja se odnose na gvožđe-polimer kompozite, koji su najčešće od interesa zbog njihovih magnetnih svojstava. Najveći deo ovih istraživanja je međutim bio fokusiran na veoma uzak opseg implantacionih parametara, niskoenergijski sa veoma visokom gustinom struje, i u relativno uskom opsegu doza. Dosadašnja istraživanja nisu davala široku sliku o zavisnosti površinskih, morfoloških, električnih, optičkih i magnetnih svojstava od parametara implantacije, kao ni o njihovoj međusobnoj koreliranosti. Pored toga, i pored široke primene polietilena u industriji [7], postoji veoma mali broj istraživanja vezanih za implantaciju gvožđa u polietilen. Zbog toga, bilo je neophodno sprovesti sveobuhvatno istraživanje gvožđe-polietilen implantata, koje bi ukazalo na zavisnost prethodno pomenutih svojstava pre svega od doze implantacije, u širokom opsegu implantacionih doza, i naći eventualne koreliranosti između različitih svojstava. Nalaženje veza između promena različitih svojstava, dalo bi objašnjenje primenljivo i za slične sisteme koji nisu sintetisani jonskom implantacijom, ali bi otvorilo i mogućnost boljeg predviđanja svojstava implantata sintetisanih pri drugačijim implantacionim parametrima.

2. Teorijski deo

2.1 Stanje u nauci o uticaju jonske implantacije gvožđa na površinska, električna, optička i magnetna svojstva polietilena velike gustine

U poluprovodničkoj industriji, jonska implantacija je pre svega metoda za dopiranje, gde se koriste uglavnom niske implantacione doze do 1×10^{14} jona/cm², dok je kod implantacije polimera, cilj rasturanje hemijskih veza, koje za posledicu ima stvaranje poprečnih veza i konjugaciju, a što dalje vodi stvaranju ugljenikom obogaćenih struktura. Prilikom implantacije, upadni jon stvara oko svoje putanje zonu oštećenja, koja se naziva latentna trajektorija [8]. Na ovaj način se pre svega poboljšava električna provodnost polimera. S druge strane, ako je cilj implantacije sinteza nanočestica u polimernoj matrici, onda je neophodno koristiti velike doze ($>10^{16}$ jona/cm²). Te nanočestice mogu imati značajan uticaj na promenu morfologije površine, kao i na optička, magnetna i električna svojstva implantata. Prva istraživanja sinteze metalnih nanočestica u dielektricima putem jonske implantacije, datiraju još od 70-ih godina 20-og veka. Čestice Na, K, i Au, formirane su u neorganskim staklima i kristalima [9,10].

Brojna istraživanja implantacije jona metala u polimere, pokazala su da je u većini slučajeva, granična doza za postizanje nukleacije nanočestica oko 1×10^{16} jona/cm². Formiranje metalnih klastera je očekivano ako se uzme u obzir velika kohezivna energija metalnih čestica i relativno mala energija interakcije metala i polimera [3]. Sinteza različitih nanostrukture implantacijom jona gvožđa u polimere, bila je predmet brojnih dosadašnjih studija. Božanić i saradnici su istraživali implantaciju Fe⁶⁺ jona u etilen-vinil acetat (EVA), do doze od 1×10^{17} jona/cm² (energija = 90 keV), i pokazali da implantacija dovodi do nastanka pretežno sfernih nanočestica gvožđa prečnika do 1,5nm [11]. S druge strane, Okaj (Okay) i saradnici su u studiji implantacije Fe⁺ jona u polietilen-tereftalat (PET) (energija = 40 keV), pri dozi od $1,25 \times 10^{17}$ jona/cm², pokazali da dolazi do formiranja nanočestica gvožđa prečnika od 15 do 50 nm, dok su se pri dozi od $1,5 \times 10^{17}$ jona/cm² formirale izdužene talasaste nanostrukture, dužine do nekoliko stotina nanometara [12]. Bazarov i saradnici su u studiji implantacije jona Fe⁺ u poli(metil metakrilat) (PMMA) (energija = 40 keV, doza = 4×10^{17} jona/cm²) [13], pokazali da dolazi do formiranja dveju grupa nanočestica - jedne grupe sa prečnicima između 60 nm i 70 nm, i druge sa znatno manjim prečnicima, ispod 10 nm. Petukhov i saradnici su u studiji istog sistema, sintetisanog pri istim implantacionim parametrima (energija i struja), do doze od $2,5 \times 10^{17}$ jona/cm², pokazali da dolazi do formiranja nanočestica sa širokim opsegom veličina, prečnika do 100 nm, ali su najbrojnije bile one sa prečnicima do 20 nm, i od 20 nm do 40 nm [14]. U seriji istraživanja implantacionih kompozita gvožđe - siloksan, sintetisanih pri istim implantacionim parametrima kao i kod prethodna dva istraživanja [15-18], došlo je do formiranja nanočestica u obliku kapljica tečnosti, sa prečnicima do 30 nm, čak i za doze ispod 5×10^{16} jona/cm². Povećanje doze do $1,8 \times 10^{17}$ jona/cm², dovelo je i do povećanja broja nanočestica, prouzrokovavši i formiranje izduženih aglomerata nanočestica, prečnika do čak 100 nm. Khaibulin i saradnici su primenili i alternativni način za implantaciju metala u polimere - jonsku implantaciju u polimer u viskoznom stanju [15], i pokazali da u viskoznom stanju polimera preovladava homogeni mehanizam difuzije čestica, za razliku od polimera u čvrstom stanju, čime je pokazano i da viskoznost polimera može imati važnu ulogu u nukleaciji i rastu nanočestica. Za iste implantacione parametre, u viskoznom polimeru nastaju znatno veće nanostrukture - aglomerati nanočestica gvožđa nepravilnog oblika i dimenzija do nekoliko stotina nanometara. S druge strane, implantacija gvožđa u poliimid, pri istim parametrima kao u prethodno pomenutim istraživanjima, dovela je do formiranja kontinualnog sloja, i to već za dozu od $1,25 \times 10^{17}$ jona/cm² [19]. Iz studija koje se bave drugim metal - polimernim sistemima, može se videti da distribucija veličina nanočestica, zavisi i od vrste metala i polimera. Tako je implantacijom bakra i srebra u epoksi smole i PMMA, pri dozi od 1×10^{16} jona/cm², došlo do

formiranja nanočestica prečnika od nekoliko nm [20,21]. Slični rezultati su dobijeni i kod implantacija zlata u poliimid (PI) [22] i polidimetilsiloksan (PDMS) [23], kao i za implantacije nikla u PI i polietilen tereftalat (PET) [24].

Jonska implantacija dovodi i do znatnih promena hemijskog sastava površinskog sloja. Tako je za implantacije Fe i Co, pokazano da za dozu implantacije od $1,25 \times 10^{17}$ jona/cm², 65 % implantiranih atoma formira nanočestice, dok je ostatak u formi atoma [25,26]. Dosadašnja istraživanja su pokazala da su nanočestice implantiranog gvožđa najvećim delom u metalnoj α -Fe fazi, a manjim u obliku oksida - Fe₃O₄ [26,27], dok je kobalt uglavnom u metalnoj fazi uz malu frakciju vezanu za karbonilnu grupu [28]. S obzirom da su polimeri sastavljeni od dugačkih makromolekula - lanaca, implantacija neminovno vodi raskidanju veza i prekidanju tih lanaca pri interakciji sa upadnim jonima. Jedna od posledica ovih interakcija je nastanak isparljivih jedinjenja (H₂, CH₄, C₂H₂, CO, CO₂, itd.), koja degaziraju. Tokom radiotermolize nastaju gasovita jedinjenja, koja se oslobađaju, dovodeći tako do emitovanja gasova sa polimera - degasifikacije. Ova pojava je posebno karakteristična za implantacije malim energijama, kada oštećenja nastaju u plitkom sloju pa gasovi lako mogu napustiti polimer sa malih dubina. Analiza rezidualnih gasova tokom jonske implantacije, pokazala je prinos H₂, CH₄, C₂H₂, C₃H₅, itd. iz polietilena i polistirena, bombardovanih sa 100 keV He⁺ i 200 keV Ar⁺ jonima [29]. Jedna od direktnih posledica degasifikacije je porast udela ugljenika u implantiranom sloju, tj. karbonizacija polimera [30]. Ako polimer ne sadrži kiseonik kao sastavni deo polimernog lanca, moguće je uočiti post-implantacionu oksidaciju oštećenog sloja, nakon izlaganja polimera vazduhu. Kiseonik ulazi kroz otvore na površini nastale implantacijom, difunduje kroz polimer i biva zarobljen na radijacionim defektima. Moguće je i da nastanu relativno stabilni produkti, kao što su karbonilna i karboksilna grupa [31]. Tretinnikov i saradnici su u studiji uticaja implantacije Ar⁺ jona energije 1 MeV na površinska svojstva polietilena (doze do 5×10^{14} jona/cm²), pokazali da se u infracrvenom (IR) spektru implantiranog polietilena mogu detektovati vibracioni modovi koji potiču od O-H, C=O, i C=C veza, sa naznakama prisustva C-O-C i C-C-O veza. U istoj studiji je analizom spektara rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) pokazano i da dolazi do obogaćenja ugljenikom, te da se oko 50 % ugljenika transformiše u sp₂ hibridizovani (u PE-u, ugljenik je sp₃ hibridizovan), a potvrđeno je i prisustvo C=O i C-C-O molekulskih grupa [32]. Antušek i saradnici su u studiji polietilena velike gustine (HDPE) implantiranog jonima zlata (energija = 200 keV, doza 1×10^{16} jona/cm²), na osnovu IR spektara, detektovali nastajanje vinil grupe (=C-H), C=C veze, kao i C-O i karbonilne C=O grupe [33].

Jonska implantacija metala može prouzrokovati i znatne promene morfologije površine polimera, što se najčešće manifestuje u vidu nastajanja izbočina ili talasastih struktura na površinama, zavisno od parametara implantacije. Okaj i saradnici su u studiji implantacije jona Fe⁺ u PET (energija = 40 keV, gustina struje = 4 μ A/cm²), pokazali da za dozu od $1,25 \times 10^{17}$ jona/cm² nastaju mestimične izbočine na površini, prečnika do oko 50 nm. Pri većoj dozi od $1,5 \times 10^{17}$ jona/cm², nastale su talasaste izdužene strukture dugačke do nekoliko stotina nm [12]. Implantacija gvožđa u PI pri istim parametrima, do doze od $1,25 \times 10^{17}$ jona/cm², dovela je do sličnog ishoda - nastanka mestimičnih izbočina, ali je implantacija znatno višom gustinom struje od 12 μ A/cm², dovela do nastanka znatno manjih nanostrukture i znatno uniformnije morfologije i manje hrapavosti [28]. Implantacija nikla u PI, PEEK (polieter eter keton) i PET do doze od $1,5 \times 10^{17}$ jona/cm², pri istim parametrima kao u prethodno pomenutim studijama, dovela je takođe do nastanka izbočina, s tim da je njihova veličina rasla sa dozom, i dok su za dozu od $0,25 \times 10^{17}$ jona/cm² te izbočine bile uglavnom do 10-tak nanometara u prečniku, uz prisustvo i mestimično većih nanostrukture prečnika do 100 nm, za dozu od $1,5 \times 10^{17}$ jona/cm², nastale su sferične izbočine prečnika do nekoliko stotina nanometara [24]. S obzirom da se nanočestice metala pri niskim implantacionim energijama formiraju blisko samoj površini, nastanak ovih struktura se objašnjava upravo uticajem tih nanočestica na morfologiju površine. Štrbac i saradnici su u studiji HDPE-a implantiranog jonima srebra (energija = 60 keV), u opsegu doza od 1×10^{15} jona/cm² do $1,2 \times 10^{16}$

jona/cm² iz AFM merenja pokazali da se hrapavost površine smanjuje sa povećanjem doze [34]. Nenadović i saradnici su u studiji HDPE-a implantiranog jonima zlata i srebra u opsegu doza od 1×10^{15} jona/cm² do 1×10^{16} jona/cm² (pri energiji implantacije 60 keV za srebro i 200 keV za zlato), pokazali da se sa implantacijom znatno menja morfologija površine. Implantacija srebra najmanjom dozom od 1×10^{15} jona/cm² dovodi do nastajanja zrnastih nepravilnih struktura na površini koje se povećavaju sa povećanjem doze, mada se kod najveće javljaju složenije strukture u okviru većih, verovatno kao posledica razaranja polimera. S druge strane, kod zlata se sa povećanjem doze stvaraju sitnije zrnaste strukture. Kada je u pitanju implantacija srebra, hrapavost je za srednju dozu od 5×10^{15} jona/cm², dostigla maksimalnu vrednost, a za najveću dozu od 1×10^{16} jona/cm² je pala na vrednost blisku onoj za prvu dozu. Kod implantacije zlata je zabeležen sasvim drugačiji trend, i hrapavost je imala najveću vrednost za najmanju dozu, dok je za naredne dve bila manja, sa blagom tendencijom porasta kod najveće doze. [35]

Jonska implantacija dovodi do narušavanja površinske strukture i uređenosti, pa samim tim i do promene elektronske strukture u polimerima. Ove promene za posledicu imaju i promenu električne provodnosti. Promena provodnosti kod implantacije nemetala, malo zavisi od jonske vrste koja se implantira [2,8]. S druge strane, kada govorimo o implantaciji metala, pokazalo se da u provodnosti pored karbonizovanog polimera, učestvuje i metalna faza. Okaj (Okay) i saradnici su pokazali da kod implantacije jona Fe⁺ u PET (energija = 40 keV, gustina struje = 4 μ A/cm²), električna otpornost približno eksponencijalno opada sa povećanjem primenjene doze, do doze od 1×10^{17} jona/cm² (na 1 k Ω), dok za veće doze od $1,25 \times 10^{17}$ jona/cm² i $1,5 \times 10^{17}$ jona/cm², električna otpornost pokazuje blagi rast (oko 3,7 k Ω) [12]. Lukašević (Lukashevich) i saradnici su u istraživanju istog sistema (Fe/PET), pokazali da električna otpornost pada sa primenjenom dozom, i to u celom opsegu doza od $2,5 \times 10^{16}$ jona/cm² do $1,5 \times 10^{17}$ jona/cm², sa $2 \times 10^7 \Omega$ za dozu od $2,5 \times 10^{16}$ jona/cm², na $1,23 \times 10^3 \Omega$ za najveću primenjenu dozu od $1,5 \times 10^{17}$ jona/cm² [36]. S druge strane, Mackova i saradnici su pokazali da kod implantacije Fe⁺ jona u PI i PEEK, (energija = 80 keV) u opsegu doza od 2×10^{15} jona/cm² do 5×10^{16} jona/cm², električna otpornost opada sa povećanjem doze, i da za doze preko 1×10^{16} jona/cm² dolazi do zasićenja (u opsegu do 5×10^{16} jona/cm²), te se slojna otpornost za implantirani PI spušta na vrednost reda $10^6 \Omega/\square$, dok se kod PEEK-a iako kriva zavisnosti ima veoma sličan oblik, ta vrednost spušta na oko $10^4 \Omega/\square$ [37]. Vu (Wu) i saradnici su potvrdili učešće metalne faze u mehanizmu provođenja, u eksperimentima implantacije Ag, Cr, Cu i Si u polietilen-teraftalat (PET), gde su uzorci implantirani sa Ag i Cu pokazali znatno veću električnu provodnost [38]. Učešće metalne faze u mehanizmu transporta nosilaca naelektrisanja potvrdili su i Popok i saradnici, implantacijom kobalta u PI, u opsegu doza od $2,5 \times 10^{16}$ do $1,25 \times 10^{17}$ jona/cm², i u opsegu struja od 4 do 12 μ A/cm². U pomenutim eksperimentima je pokazana i značajna zavisnost mehanizma transporta naelektrisanja implantata, od struje implantacije [39]. Niklaus i saradnici su implantacijom zlata i titanijuma u polidimetilsiloksan (PDMS), pokazali da je provodnost ovakva dva sistema dosta slična, ali i da Ti oksiduje ubrzo nakon implantacije te stoga nema trajnu provodnost, dok se PDMS implantiran jonima Au⁺ pokazao znatno stabilnijim [40]. Pokazana je i zavisnost provodnosti metal-polimernih implantata od mehaničkog naprezanja, pa su Di Ćirolamo (Di Girolamo) i saradnici demonstrirali mogućnost merenja naprezanja kompozita metal-polimer, preko merenja otpornosti [41].

Implantacija jona metala u polimere dovodi i do promene optičkih svojstava. Tako se kod optički transparentnih polimera javlja boja kao posledica implantacije, i promene u boji zavise od implantacione doze [42]. Metalni odsjaj se javlja za doze $>1 \times 10^{15}$ jona/cm², a ovi efekti su u saglasnosti sa crvenim pomerajem apsorpcione ivice. Najznačajniji uzrok ovih promena je karbonizacija, odnosno nastanak ugljenikom obogaćenih nanodimenzionih klastera [43]. U nekoliko istraživanja je pokazano da optički energijski procep opada sa povećanjem implantacione doze, i da može biti smanjen na svega 0,6 eV [44-46]. S druge strane, pokazalo se da optička gustina, odnosno indeks prelamanja raste sa povećanjem doze [47,48]. Optička svojstva polimera implantiranih jonima gvožđa su veoma retko proučavana. But (Butt) i saradnici su pokazali da se

kod CR-39 polimera implantiranog laserski produkovanim jonima gvožđa, energijski procep smanjuje linearno sa primenjenom dozom (fluksom), kao i da se u vidljivoj oblasti optičkog spektra (VIS) bliskoj ultraljubičastoj (UV), javlja povećana apsorpcija kao posledica implantacije, i proporcionalna je dozi [49]. U već pomenutom istraživanju implantacije jona Fe^+ u PEEK, PET i PI [37], Mackova i saradnici su takođe pokazali da se energijski procep smanjuje sa povećanjem primenjene doze, i da se apsorpcija povećava. Kod metal-polimer kompozitnih sistema najviše se proučava fenomen površinske plazmonske rezonancije (SPR), koju prouzrokuju nanočestice metala, a važna je jer uzrokuje nelinearne optičke efekte i nalazi široku primenu kod bisenzora [50,51]. Površinska plazmonska rezonancija je najizraženija kod plemenitih metala, zbog čega su njihovi kompoziti najčešće proučavani. Najpre su proučavani sistemi Ag implantiranih siloksana (mešavinâ silikonskih smola) [16,52], PMMA i PET-a [53,54]. Boldirijeva (Boldiriyeva) i saradnici su istraživali SPR fenomen nakon implantacije negativnih Ag i Cu jona u PMMA i polikarbonat (PC), a SPR linije u apsorpcionom optičkom spektru su se pojavile za implantacione doze veće od 1×10^{17} jona/cm² [55,56]. Mađoni (Maggioni) i saradnici su pokazali da se za Au-poliimid sistem, SPR traka u apsorpcionom spektru pojavljuje tek za dozu od 5×10^{16} jona/cm² [22], dok su Han i saradnici potvrdili pojavu SPR-a i kod Ti-polistiren nanokompozita, sintetisanog plazma-imerzionom jonskom implantacijom [57].

U velikom broju istraživanja je pokazano da se implantacijom feromagnetnih metala (Fe, Ni, Co) može postići znatna promena magnetnih svojstava polimera. U svom osnovnom obliku, polimeri su uglavnom dijamagnetici, osim PI-a i polietersulfona, koji pokazuju paramagnetno ponašanje. Prvi eksperimenti implantacije feromagnetnih metala u polimere, izvedeni su još 80-tih godina, kada su Kun (Koon) i saradnici implantirali jone Fe^+ u polietilen, visoko-orijentisani pirolitički grafit (HOPG), i polivinilfluorid (PVF₂), i pokazali da je moguće dovesti do feromagnetnog ponašanja ovakvih sistema, ukoliko je primenjena implantaciona doza dovoljno velika ($>3 \times 10^{16}$ jona/cm²) [58]. Kada je u pitanju industrijska primena, Ogava (Ogawa) je pokazao da je implantacija Fe u polimere pogodan metod za proizvodnju magnetnih memorija [59]. Ansambl metalnih nanočestica prelaznih metala (gvožđa, kobalta i nikla) formiranih u implantiranom sloju, može se ponašati kao kontinualni feromagnetni tanak sloj zbog jakog magnetnog dipolarnog spreznja između čestica, zbog čega je moguće detektovati magnetni perkolacioni prelaz metodom feromagnetne rezonancije (FMR), što je potvrđeno u nekoliko različitih istraživanja [12,17, 27]. Za implantacije Fe^+ jona u velikim dozama, dobijeno je feromagnetno ponašanje i na sobnim temperaturama [12,25,26]. Božanić i saradnici su u studiji implantacije jona Fe^{6+} u EVA polimer, pri energiji od 90 keV, pokazali da i pored primene velike doze od 1×10^{17} jona/cm², sistem pokazuje superparamagnetno ponašanje, što je u skladu sa veličinom formiranih nanočestica gvožđa, koje su do 1,5 nm u prečniku, što je daleko manje od veličine potrebne za postizanje feromagnetnog ponašanja [11]. Implantacijom kobalta u polimere, postižu se znatno slabije izražena magnetna svojstva u odnosu na gvožđe. Khaibullin i saradnici su tako pokazali da se implantacijom Co^+ jona u mešavinu epoksi smola i poliimida, tek za doze od $1,8 \times 10^{17}$ jona/cm², može postići feromagnetno ponašanje ovakvog kompozitnog sistema [60]. Kod PI, implantacija sama po sebi nije dovoljna, te se feromagnetno ponašanje postiže tek nakon naknadnog žarenja, ili za implantacije pri velikim implantacionim strujama od 8 do 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, što ima efekat ekvivalentan žarenju [61].

2.2. Energijski gubici jona usled interakcije sa materijalom mete

Interakcija upadnih jona sa materijalom mete određuje njihovu putanju, domet, ali i efekte na strukturu i sastav materijala mete u implantacionom sloju. Promene u strukturi i sastavu materijala mete, nastale usled interakcije sa upadnim jonima, nazivaju se radijaciona oštećenja. Energijski gubici upadnog jona su direktna posledica te interakcije, i oni predstavljaju najvažniji parametar koji određuje raspodelu implantiranih jona po dubini mete, ali i stepen radijacionog oštećenja. Energijski gubici upadnog jona se najčešće objašnjavaju preko teorije Lindhard-a, Scharff-a i Schiott-a (LSS teorija), i prema toj teoriji, energijski gubici se mogu podeliti u dva osnovna procesa [62]:

- 1) direktni sudari jona sa jezgrima mete (nuklearni gubici)
- 2) ekscitacija i jonizacija elektrona vezanih za atome mete (elektronski gubici)

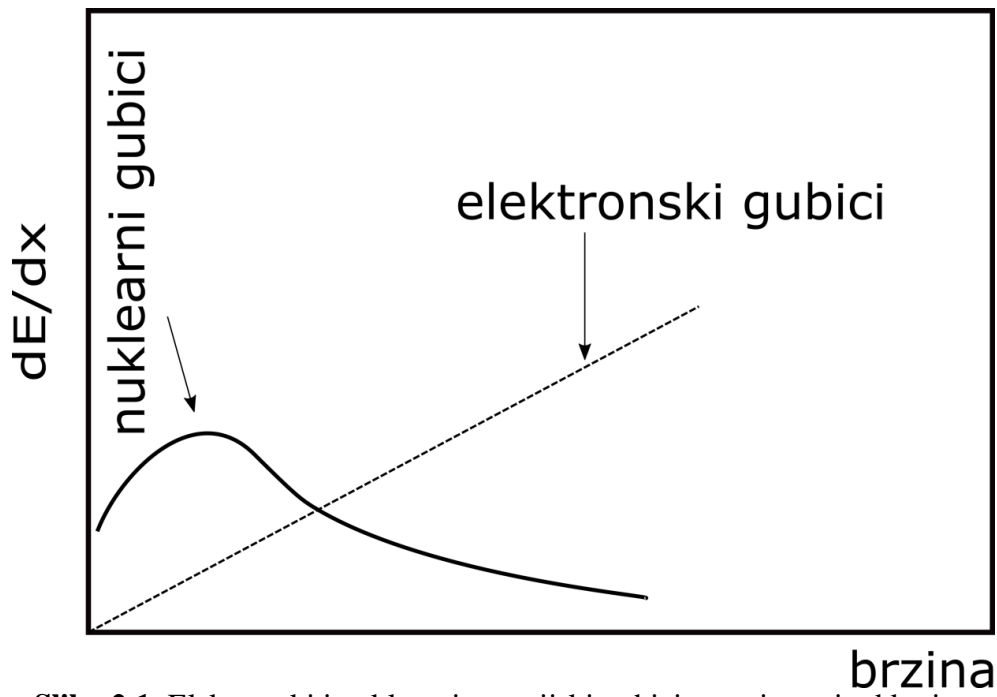
Oba procesa imaju učešće u ukupnom gubitku energije jona duž njegove putanje i tretiraju se nezavisno, tako da diferencijalna jednačina ukupnog energijskog gubitka ima sledeći oblik [62]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{jezgra}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elektrona}} \quad (2.1)$$

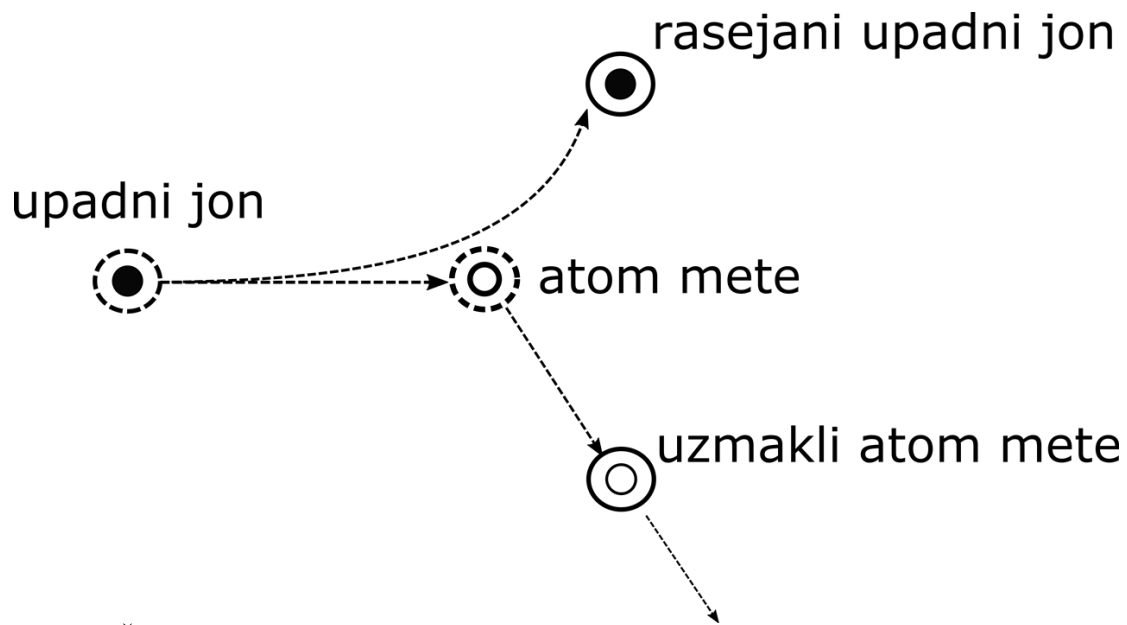
Pri izuzetno velikim brzinama projektila, značajan postaje i relativistički efekat energijskih gubitaka usled razmene naelektrisanja između upadnog jona i atoma mete, te je tada neophodno dodati i taj član gornjoj jednačini [63]. Najčešće korišćene energije jona za implantaciju su u opsegu 5 – 500 keV. Pri ovim uslovima dominantan je proces gubitka energije u direktnim sudarima projektila sa jezgrima mete, što je predstavljeno prvim članom u jednačini 2.1.

Pri relativno velikim brzinama jona, dominantni su elektronski energijski gubici, koji nastaju usled neelastičnih interakcija između jona projektila s jedne strane, i elektrona atoma mete, sa druge strane. Interakcija je neelastična zbog procesa ekscitacije elektrona atoma mete, kao i njihove jonizacije [64]. Na slici 2.1, predstavljena je zavisnost nuklearnih i elektronskih energijskih gubitaka u funkciji brzine (energije) upadnih jona. Sa slike se vidi da nuklearni gubici dominiraju u oblasti malih brzina, dok elektronski gubici rastu gotovo linearno sa porastom brzine, i postaju dominantni u oblasti velikih brzina. [62]

Nuklearni energijski gubici nastaju usled elastične interakcije upadnog jona i jezgara atoma mete. S obzirom da u toj interakciji nema gubitaka kinetičke energije, a dolazi do prenosa velikog udela kinetičke energije sa upadnog jona na jezgra atoma mete, upadni jon ima veoma nepravilnu putanju. Prenos značajnog udela kinetičke energije na atome mete dovodi do pomeranja atoma mete iz svojih osnovnih položaja, što dovodi do znatnih oštećenja u materijalima mete. Na slici 2.3, dat je šematski prikaz rasejanja upadnog jona pri elastičnoj interakciji sa atomima mete. S obzirom da nuklearni gubici imaju znatno veći doprinos od elektronskih pri malim brzinama, kod brzih projektila su najznačajniji na kraju puta upadnog jona kroz materijal mete, kada izgubi znatan deo svoje energije i uspori.



Slika 2.1. Elektronski i nuklearni energijski gubici u zavisnosti od brzine upadnog jona [62].



Slika 2.2. Šematski prikaz rasejanja upadnog jona u elastičnoj interakciji sa atomom mete.

2.3 Domet jona

Prolaskom kroz metu, upadni jon pretrpi niz sudara sa atomima i elektronima mete tokom kojih gubi energiju dE/dx . Gubitak energije se kreće u intervalu od nekoliko do 100 eV/nm. Brzina kojom projektil gubi energiju kada prodire u metu zavisi od mase upadnog jona, prirode atoma mete, energije i upadnog ugla projektla u odnosu na površinu mete. Poznavajući energijski gubitak, može se definisati dužina puta koju upadni jon pređe do zaustavljanja, odnosno domet jona. Domet jona u meti R , definisan je jednačinom (2.2) [63,65]:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{(dE/dx)_{ukupno}} \quad (2.2)$$

gde E_0 predstavlja energiju upadnog jona.

U opsegu energija koji se najčešće koristi za jonsku implantaciju (od nekoliko desetina do nekoliko stotina keV) dominiraju nuklearni gubici, što se ogleda u pretežno cik-cak putanji upadnog jona kroz metu (slika 2.3), kada dolazi do rasejanja upadnog jona pod velikim uglom. Ukupna dužina pređenog puta upadnog jona, kroz materijal mete do zaustavljanja, predstavlja *domet jona* R . Dubina do koje jon prodire (udaljenost od površine mete), i koja predstavlja projekciju dometa na upadni pravac, naziva se *projektovani domet* R_p [63,65].

Zaustavljanje jona je statistički proces, tako da joni iste energije i sa istim upadnim uglom u odnosu na površinu istog materijala, ne moraju da se zaustave na istom mestu. Posmatranjem projektovanih dometa više jona (sa istim parametrima), dobila bi se statistička raspodela dubina na kojima dolazi do zaustavljanja upadnog jona. Ova raspodela predstavlja *standardnu devijaciju projektovanog dometa* ΔR_p . Standardna devijacija u odnosu na normalu projektovanog dometa, može se definisati kao, *lateralni projektovani domet*, ΔR_L [63,65] (slika 2.3).

Generalno, implantacija u amorfne i sitnozrnaste polikristalne materijale daje Gausovski (Gauss) oblik statističke raspodele projektovanih dometa [62]. Raspodela projektovanih dometa, međutim, zavisi i od mase upadnog jona i mase atoma mete. Kada je masa upadnog jona manja od mase atoma mete ($M_1 < M_2$), standardna devijacija projektovanog dometa je veća nego u obrnutom slučaju, pri prolasku težeg jona kroz lakšu metu ($M_1 > M_2$).

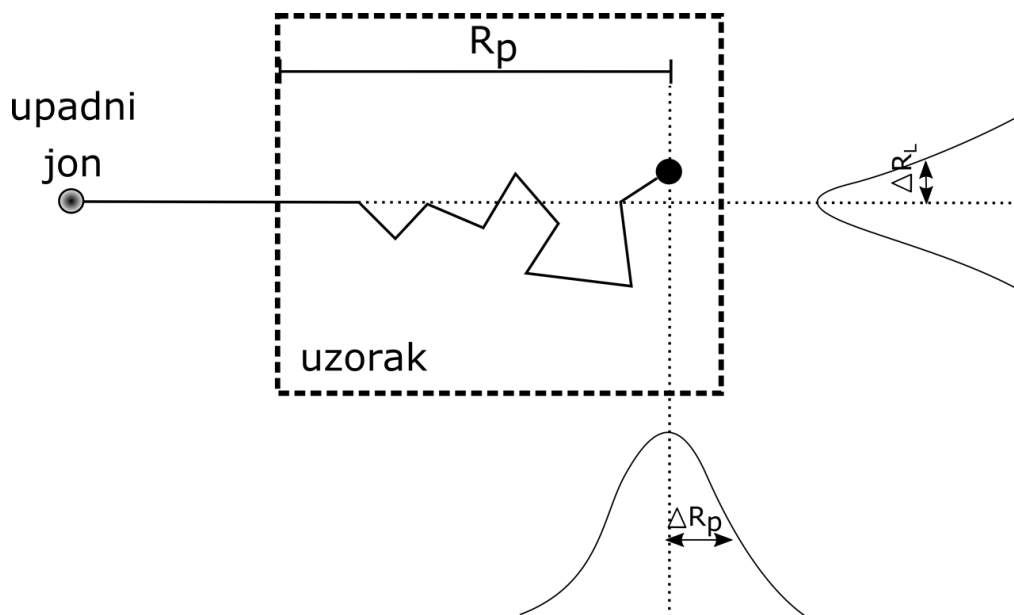
Raspodela projektovanih dometa implantiranih jona, normalizovana za jonsku dozu Φ_i data je sledećim izrazom [65]:

$$N(x) = \frac{\phi_i}{\Delta R_p (2\pi)^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

gde je ΔR_p standardna devijacija projektovanih dometa, a $N(x)$ je broj implantiranih atoma na dubini x .

Pod pretpostavkom da su svi joni ostali u meti, jonska doza se može korelirati sa dubinskom raspodelom implantiranih jona, sledećim izrazom [65]:

$$\phi_i = \int_{-\infty}^{+\infty} N(x) dx \quad (2.4)$$



Slika 2.3. Šematski prikaz ukupnog dometa R , projektovanog dometa R_p , i standardnih devijacija projektovanog dometa ΔR_p i ΔR_L . [66]

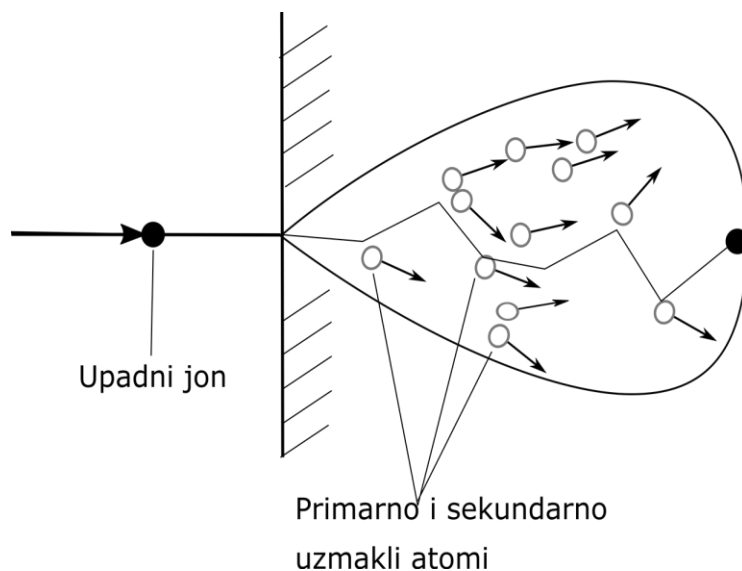
Za procenu projektovanog dometa najčešće se koriste simulacije procesa interakcije, a najzastupljeniji je program SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) [66]. S druge strane, za procenu dubinskog koncentracionog profila, koristi se Raderfordova (Rutherford) spektroskopija rasejanja (RBS), iz koje se prvo dobija spektar detektovanih elemenata, a onda se korišćenjem određenog programskog paketa traži koncentraciona raspodela koja daje što približniji RBS spektar eksperimentalnom.

2.4 Radijaciono oštećenje

Prilikom procesa implantacije, implantirani jon se ugrađuje u materijal mete i time dovodi do promene svojstava datog materijala. Pored ugradnje implantiranog jona, postoji još jedan važan faktor koji utiče na promenu svojstava materijala mete, a to je energija koju upadni jon predaje atomima mete prilikom penetracije. Predata energija direktno narušava strukturu i hemijske veze u materijalu, a takav doprinos promeni svojstava materijala mete, naziva se radijaciono oštećenje.

Interakcija upadnog jona sa atomima (molekulima) mete, praćena je uzmicanjima i izmeštanjima atoma mete. Serija sudara upadnog jona sa atomima materijala mete, i sudara pogodjenih atoma mete sa susednim atomima, naziva se *sudarna kaskada* [67]. Interakcija upadnog jona sa atomima mete počinje primarnim elastičnim sudarima, u trajanju između 10^{-13} i 10^{-12} s. Ako u ovoj fazi upadni jon preda atomima mete veću energiju od njihove energije veze, doći će do njihovog izmeštanja. Takvi atomi se nazivaju „*primarno uzmakli atomi*” i oni mogu da se slobodno kreću kroz materijal mete. Da bi došlo do izmeštanja, neophodno je da predata energija bude veća od energije veze atoma i potencijala okruženja (kristalne rešetke) koji ga drži na datoj poziciji. Minimalna energija neophodna za pomeranje atoma mete predstavlja *kritičnu energiju pomeranja* i kod čvrstih materijala se kreće u opsegu od 20 do 30 eV. Primarno uzmakli atom se može sudariti sa susednim atomima na svom putu kroz materijal mete (rešetku), i ukoliko poseduje dovoljno veliku energiju ($T > E_d$), može dovesti i do uzmicanja susednog atoma sa kojim se sudario. Tako uzmakli atom, naziva se sekundarno uzmakli atom. Sekundarno uzmakli atom može dovesti do pojave tercijerno uzmaklog atoma, i niz se može nastaviti sve dok je energija predata pri

uzastopnim sudarima veća od E_d (Slika 2.4). Atomi koji su nakon sudara zauzeli različit položaj u odnosu na početni, nazivaju se permanentno izmešteni atomi. U procesu sudarne kaskade prvo nastaju upražnjena mesta izmeštanjem atoma mete iz njihovih položaja, a izmešteni atom zauzima intersticijsku poziciju ili zauzima drugo upražnjeno mesto (supstitucija). Ovakvi parovi vakancija-intersticijal ili vakancija-supstituent, nazivaju se i *Frenkel*-ovi parovi. Sa porastom doze, defekti postaju komplikovaniji, te mogu nastati višestruke vakancije i intersticijski kompleksi [67]. Kada izmešteni atomi izgube energiju tako da više ne mogu uzrokovati dalja izmeštanja atoma, njihova energija može biti predata isključivo susednim atomima i rasuta u vidu vibracija rešetke, odnosno „toplote”. Nakon nekih 10^{-12} s, postiže se dinamička ravnoteža u kojoj je vibraciona energija približno distribuirana u vidu Maksvel-Bolcmanove (*Maxwell-Boltzmann*) raspodele. Ovaj period zagrevanja rešetke, naziva se faza „*toplotnog šiljka*” i može potrajati do nekoliko pikosekundi, pre nego što dođe do vraćanja na temperaturu sredine [65]. Pokretljivost atoma u oblasti toplotnog šiljka odgovara temperaturama od preko 10^3 K, što znači da se dostižu temperature iznad temperatura topljenja materijala, odnosno, znatno iznad temperatura termalne degradacije polimera [3,6]. Treba istaći i da se efekat „*toplotnog šiljka*” postiže i pri prolasku brzih teških jona kroz materijal. Tada se uzima da je zapravo mehanizam rasta temperature u „latentnim trajektorijama” zasnovan na elektron-fonon sprezi, i da transfer energije sa pobuđenih elektrona na rešetku materijala mete zavisi od elektron-fonon faktora sprege [8].



Slika 2.4. Sudarni procesi u materijalu mete tokom penetracije upadnog jona

Kao rezultat interakcije upadnih jona sa materijalom mete, implantaciju prati još jedna važna pojava - *rasprašivanje*. Rasprašivanje se definiše kao pojava pri kojoj površinski atomi mete bivaju uklonjeni kao rezultat bombardovanja jonima. To može biti rezultat direktne interakcije upadnog jona ali i indirektno preko atoma mete koji su deo sudarne kaskade. Rasprašivanje je pojava koja zapravo i limitira ukupan broj implantiranih atoma. Pri implantacijama velikim dozama, kada se uspostavi ravnoteža između fluksa implantacije i brzine rasprašivanja, dalja implantacije neće dovesti

do povećanja količine implantiranog elementa u materijalu mete. *Rasprašivanje* je kvantitativno određeno *prinosom rasprašivanja* (Y) [65]:

$$Y = \frac{\text{Broj emitovanih atoma sa površine}}{\text{Broj upadnih jona}} \quad (2.5)$$

Prinos rasprašivanja zavisi od strukture i sastava materijala mete, parametara upadnog jonskog snopa, mase upadnih jona, i eksperimentalne geometrije. Za energije reda keV, i jone srednjih atomskih masa, vrednosti Y se kreću u opsegu između 1 i 10.

U toku implantacije, svaki upadni jon prenosi deo energije atomima mete, dovodeći do njihovog uzmicanja, pri čemu uzmakli atomi imaju dovoljno energije da dovedu do uzmicanja drugih atoma. Neki uzmakli atomi će se približiti površini, i ukoliko imaju dovoljno energije, napustiće materijal. Najveći doprinos *prinosu rasprašivanja* daju sekundarno uzmakli atomi, što znači da je *prinos rasprašivanja* proporcionalan broju izmeštenih ili uzmaklih atoma.

Efekat jonske implantacije na strukturu i sastav polimera je veoma kompleksan fenomen, jer je neophodno uzeti u obzir veliki broj fizičkih i hemijskih procesa koji potiču od interakcije implantiranih jona sa poliatomskom metom. Ovi procesi zavise od energije upadnih jona, mehanizama transfera energije, ali i od sastava i strukture samog polimera. Gustina energije koju upadni jon predaje je relativno visoka, te i za niskoenergijske režime implantacije može dostizati i do nekoliko stotina eV po 1nm jonskog puta. Imajući u vidu da energija disocijacije veze u polimerima ne prelazi 10 eV [8], to znači da energija koju deponuje upadni jon uzrokuje višestruke prekide hemijskih veza, u okviru njegove same trajektorije, kao i oko nje. Za ovu veoma neuređenu oblast oko trajektorije upadnog jona, stabilnu i dugo vremena nakon implantacije, u literaturi se najčešće koristi izraz „*latentna trajektorija*” [8]. Na osnovu brojnih eksperimentalnih i teorijskih istraživanja prirode formiranja latentnih trajektorija, usvojeno je viđenje po kome latentnu trajektoriju čini centralni kanal sa okolnom ljuskom. Latentne trajektorije se mogu identifikovati eksperimentalnim nalaženjem šupljina i kratera na površini polimera [68]. Radijus centra latentne trajektorije ima vrednosti u opsegu između 1 i 10 nm, zavisno od režima implantacije. Latentnu trajektoriju karakteriše i smanjena gustina u odnosu na ostatak materijala, zbog veoma brojnih prekida veza i formiranja fragmenata male mase, koji mogu biti isparljivi. Fragmenti koji su formirani u plićem sloju blizu površine, lako isparavaju, dok oni koji su dublje ispod površine, mogu napuštati sistem difuzijom. Okolna ljuska (penumbra), predstavlja manje oštećenu oblast, sa velikim brojem poprečnih veza. Sa povećanjem rastojanja od centralne ose trajektorije, opada broj poprečnih veza, a struktura materijala je sve sličnija originalnoj. Gustina energije oslobođene u centralnom delu latentne trajektorije je veoma velika, što za posledicu ima defekte nastale usled toplote, pored već pomenutih radijacionih. Deo zaustavne energije jona prouzrokuje vibracionu ekscitaciju atoma polimera, u vremenu od 10^{-14} s – 10^{-12} s nakon udara jona [4]. Ekscitaciona energija se zatim transformiše u termalizaciju zapremine obuhvaćene latentnom trajektorijom, što vodi istovremenom povećanju temperature, koje je objašnjeno fenomenom „*toplotnog šiljka*”. Simulacijama je pokazano da za C^+ jone, implantirane u makrofol E ($C_{16}H_{14}O_3$) energijom od 240 keV, temperatura raste do 1300 K u centralnom delu latentne trajektorije [69]. Temperatura pada radialno sa udaljavanjem od centra trajektorije, te iznosi oko 370 K na rastojanju od 7-8 nm od centralne ose trajektorije. Tako fenomen „*toplotnog šiljka*” prouzrokuje brzo lokalno zagrevanje do temperatura koje su znatno više od temperature fazne transformacije stakla, što vodi dodatnoj, toplotnoj degradaciji polimera [3]. Dva najvažnija mehanizma prenosa energije sa jona na polimer, tokom procesa implantacije su elastični (nuklearni) i neelastični (elektronski), i oba deluju istovremeno za vreme udara na površinu, kao i tokom daljeg kretanja jona kroz materijal mete [4]. Transfer energije u direktnim nuklearnim sudarima, dovodi do direktnog raskida hemijskih veza. S obzirom da je energija jona znatno veća od energija veza atoma u polimeru, jon predaje dovoljno energije primarno supstituisanom atomu za sledeće supstitucije, tako stvarajući nelinearne sudarne kaskade [70]. Depozicija energije uzrokovana elektronskim mehanizmom zaustavljanja, rezultira ekscitacijom polimernih jedinica. Uzimajući u obzir da je vreme života elektronske interakcije reda 10^{-12} s [4], velika je verovatnoća da ekscitacija može da migrira do relativno velike udaljenosti od centralnog dela putanje jona. Relaksacija pobuđenih stanja prouzrokuje selektivno raskidanje najslabijih veza. I nuklearno i elektronsko zaustavljanje dovode do degradacije organskog materijala koji je meta implantacije. Degradacija polimera odvija se preplitanjem konkurentskih

procesa presecanja molekulskih polimernih lanaca, koje rezultira frakcionisanjem, i formiranja slobodnih radikala, koje rezultira formiranjem poprečnih veza i konjugovanih veza (grananje).

Imajući u vidu da je materijal modifikovan u maloj zapremini koja okružuje latentnu trajektoriju, broj projektila koji bombarduju površinu je ključni parametar koji određuje stepen degradacije polimera. Iz radijusa oštećenja oko putanje upadnog jona, lako se može izračunati prag doze implantacije, pri kojoj će površina uzorka biti sasvim prekrivena otvorima latentnih trajektorija (kanala). Pri dovoljno velikim dozama dolazi do preklapanja zapremina oštećenja od strane različitih jona, pa odatle proces implantacije možemo podeliti na dve glavne faze: prvu u kojoj su latentne trajektorije razdvojene, i drugu u kojoj se latentne trajektorije preklapaju. Do prelaza iz faze razdvojenih latentnih trajektorija u fazu preklapanja, dolazi pri dozama od 5×10^{12} do 5×10^{13} jona/cm², a kod implantacija teškim jonima i pri još manjim dozama [4].

Radijativni i termalni procesi se prepliću veoma kompleksno u svakoj latentnoj trajektoriji, i zajedno predstavljaju jedinstven fenomen – radiotermolizu. Produkti radijacionih oštećenja su kasnije uključeni u proces termalizacije, što je veoma slično procesu pirolize polimera. Za većinu polimera, ovaj proces se završava na temperaturi od oko 1100 K. U slučaju polimera podvrgnutih implantaciji, visoka temperatura u latentnoj trajektoriji favorizuje ciklizaciju radijaciono indukovanih nezasićenih fragmenata lanaca. Ovo se objašnjava intramolekularnim Dils-Alder (Diels-Alder) mehanizmom, prema kome su aromatični hidrokarbonati stabilniji od linearnih na temperaturama iznad 1100 K [71]. Sa hlađenjem u latentnoj trajektoriji, aromatični fragmenti teže da se vežu i stabilizuju, što vodi produženju konjugovanog sistema [29]. Tokom radiotermolize nastaju gasovita jedinjenja, koja se oslobađaju, dovodeći tako do emitovanja gasova sa polimera - degasifikacije. Ova pojava je posebno karakteristična za implantacije malim energijama, kod kojih oštećenja nastaju u plitkom sloju ispod površine, pa gasovi lako mogu napustiti polimer. Analizom rezidualnih gasova tokom jonske implantacije, pokazalo se da kao produkti bombardovanja polietilena i polistirena jonima He⁺ i Ar⁺ nastaju H₂, CH₄, C₂H₂, C₃H₅, etc. iz polietilena i polistirena, bombardovanih sa 100 keV He⁺ i 200 keV Ar⁺ jonima [30].

2.5 Hrapavost i morfologija površine

Hrapavost je često opisana terminima kao što su neravnina, nepravilnost ili gruba struktura, a kao veličina, može se posmatrati iz različitih aspekata, s obzirom na zavisnost od veličine površine sa koje se uzimaju podaci i skale u kojoj se meri. Postoji nekoliko parametara preko kojih se može definisati hrapavost površine. Hrapavost se najčešće izražava kao RMS (srednji kvadratni koren - root mean square) hrapavost, koja predstavlja srednji kvadratni koren odstupanja od srednje linije, definisan sledećom jednačinom [72]:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2(x) dx} \quad (2.6)$$

gde L predstavlja ukupnu dužinu na kojoj se izvodi merenje, z predstavlja udaljenost od srednje linije u x tački ukupne putanje. Alternativni parametar hrapavosti je i srednje odstupanje od srednje linije, definisano sledećom jednakošću [72]:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \quad (2.7)$$

Značajan parametar za karakterizaciju morfologije površina, ali i kompleksnih objekata je *fraktalna dimenzija*. Generalno, ovaj parametar pokazuje stepen kompleksnosti oblika. Kod komplikovanih linija, fraktalna dimenzija je broj između 1 i 2, veći od topološke dimenzije linije, 1,

ali manji od topološke dimenzije površine, 2. Slično je i kod komplikovanih (nepravilnih) površina, ili objekata. Fraktalna dimenzija se može objasniti i kao promena u broju osnovnih jediničnih elemenata koji sačinjavaju neki objekat, sa promenom veličine tog objekta [73,74]. Primarno je fraktalna dimenzija definisana sledećim izrazom:

$$N = \varepsilon^{-D} \quad (2.8)$$

gde N predstavlja broj jediničnih elemenata Euklidskog prostora, ε predstavlja faktor skaliranja (koliko puta smanjujemo osnovni element Euklidskog prostora), a D je fraktalna dimenzija. Kada su u pitanju površine, koncept fraktalne dimenzije postaje sve interesantniji za objašnjavanje različitih površinskih svojstava, pored već poznate površinske hrapavosti. Za opisivanje fraktalnih dimenzija površina ili objekata, jedan od najčešće korišćenih načina određivanja fraktalne dimenzije je „dimenzija izbrojanih kutija” (box counting dimension)¹. Tada se ova veličina se definiše sledećom jednakošću:

$$\dim_B F = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N_\delta(F)}{-\log \delta} \quad (2.9)$$

gde F predstavlja popunjeni i ograničeni element Euklidskog prostora (R^n) čiju fraktalnu dimenziju određujemo, a $N_\delta(F)$ predstavlja najmanji broj elemenata tog prostora prečnika (ili dužine stranice) δ , koji mogu prekriti taj element Euklidskog prostora [74].

¹Termin kutija predstavlja kvadrat pri određivanju fraktalne dimenzije površine

3. Cilj rada

U dosadašnjoj literaturi je pokazano da jonska implantacija gvožđa može dovesti do značajnih promena površinskih, električnih, magnetnih i optičkih svojstava polimera, kao i da te promene u velikoj meri zavise od parametara implantacije. Najveći broj istraživanja je međutim, bio usmeren na uzak opseg implantacionih parametara, a nedostajala su i sveobuhvatna istraživanja površinskih, električnih, magnetnih i optičkih svojstava, koja bi pokazala zavisnost pomenutih svojstava od doze implantacije, kao i njihovu međusobnu koreliranost. Imajući u vidu trenutno stanje u nauci o uticaju jonske implantacije gvožđa na površinska, električna i magnetna svojstva, definisani su i ciljevi ovog rada:

- a) Utvrđivanje uticaja doze implantacije jona Fe^{+} , na površinska, električna i magnetna svojstva *Fe/HDPE* implantata;
- b) Razumevanje i objašnjenje mehanizama interakcije jona gvožđa sa površinom HDPE-a;
- c) Utvrđivanje uticaja morfoloških i strukturnih promena na površini implantata na električnu provodnost implantacionog sloja;
- d) Razumevanje i objašnjenje mehanizma električne provodnosti polimernih implantata;
- e) Utvrđivanje uticaja strukturnih i morfoloških promena na površini implantata na magnetna svojstva implantacionog sloja.

4. Materijali i metode

4.1 Priprema uzoraka

Uzorci su pripremljeni jonskom implantacijom gvožđa ($^{56}\text{Fe}^+$) u komercijalno proizvedeni polietilen velike gustine (500 kV jonski implanter – High Voltage Engineering Europa, Amersfort) [75]. Instalacija jonskog implantera se sastoji od izvora, akceleratorne cevi, magneta i interakcione komore za uzorke. Implanter je opremljen Bernasovim (Bernas) izvorom, pomoću kojeg se mogu izdvojiti svi hemijski elementi od vodonika do bizmuta, jonskim strujama do oko 3 mA. U izvoru se joni mogu formirati na tri različita načina zavisno od materijala. Prvi način se odnosi na gasove, kod kojih se joni formiraju direktnom jonizacijom u lučnoj plazmi. Drugi način se odnosi na čvrste materijale kod kojih se joni izdvajaju rasprašivanjem pomoću snopa Ar ili BF_3 . Treći način se primenjuje kod čvrstih materijala sa niskom tačkom topljenja, kod kojih se joni izdvajaju isparavanjem u evaporatorima. Nakon formiranja jona u izvoru, oni se potencijalnom razlikom od 40 keV izdvajaju (ekstrahuju). Potom se željeni joni izdvajaju masenom separacijom u magnetnom polju, da bi se zatim u akceleratornoj cevi elektrostatički ubrzali do željene energije, koja u slučaju ovog implantacionog sistema može iznositi do 460 keV. Magnet jonskog implantera koji stvara magnetno polje služi kako bi joni koji su centrirani i fokusirani u prethodnoj sekciji implantera, bili razdvojeni po odnosu mase i naelektrisanja. Na taj način samo željeni joni prolaze kroz magnet dok ostali joni bivaju neutralisani na zidovima cevi [75,76]. Količina materijala (ukupan broj jona) ugrađenih u metu predstavlja integral jonske struje po ukupnom vremenu implantacije i taj iznos se naziva doza [76]:

$$Doza = \frac{Q_{tot}}{q_{jona}} = \frac{1}{q_{jona}} \int_0^T I_B dt \quad (4.1)$$

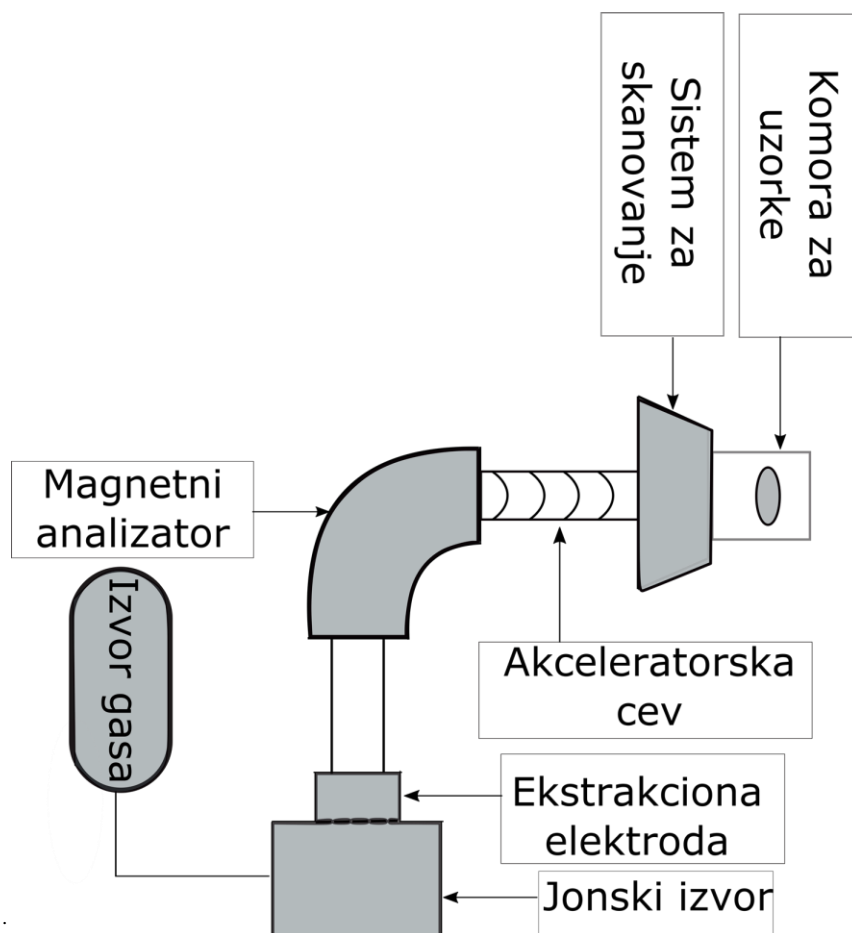
Da bi se povećao srednji slobodni put jona i omogućila dobra fokusiranost snopa, neophodno je da se ceo sistem nalazi u visokom vakuumu. Po izlasku iz magneta željeni joni prolaze kroz sistem za skeniranje i usmeravanje, kako bi što bolje i homogenije došli do mete u komori za uzorke. Kao substrat (meta), korišćen je komercijalno proizvedeni HDPE, isečen na komade pravougaonog oblika $3 \times 3 \text{ cm}^2$, poliran i očišćen dejonizovanom vodom u ultrazvučnoj kadi pre implantacije. Kao izvor jona gvožđa, korišćeno je čisto gvožđe u komadnom obliku. U izvoru su formirani joni Fe^+ . Ubrzanje električnog polja jonskog implantera, postavljeno je na 95 kV, što znači da je energija implantacije iznosila 95 keV. Upadni ugao jonskog snopa bio je podešen na 0° u odnosu na normalu površine uzorka. Gustina struje jonske implantacije iznosila je $(0,79 \pm 0,01) \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Implantacija je izvedena na sobnoj temperaturi (298 K), dok je nosač uzorka bio hlađen tekućom vodom, kako bi se sprečilo pregrevanje uzorka, i toplotna degradacija uzorka. Pritisak u implantacionoj komori je vakuumskim sistemom održavan na 10^{-4} Pa, tokom celog toka implantacije. Vakuumski sistem se sastojao od turbomolekularne pumpe i četiri bezuljne mehaničke pumpe, koje služe kao podrška turbomolekularnoj. Kada su ovakvi sistemi u pitanju, u literaturi se uobičajeno zanemaruje uticaj ugljovodoničnih nečistoća.

Pošto je gustina jonske struje držana konstantnom na $0,79 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pri energiji od 95 keV, prosečna snaga koja je predata uzorku, iznosila je $0,0745 \text{ W}/\text{cm}^2$. Rešenje 1D jednačine stacionarnog stanja

[77], pokazalo je da je ravnotežna temperatura površine HDPE-a u toku implantacije bila 35,4 °C, pri čemu je toplotna otpornost na sastavu nosača sa uzorkom procenjena na 100,0 W/m²K, toplotna provodnost HDPE-a 0,45 W/m K, a temperatura nosača je 25,5 °C.

Primenjene su 4 doze implantacije: 5×10^{16} , 1×10^{17} , 2×10^{17} , i 5×10^{17} jona/cm². U nastavku će se na nekim mestima, uzorci implantirani prethodno pomenutim dozama, biti označeni kao *uzorak 1*, *uzorak 2*, *uzorak 3*, i *uzorak 4*, istim redom od najmanje do najveće doze. Nakon implantacije, uzorci su čuvani u ambijentalnim uslovima. Na slici 4.1, data je šema implantacionog sistema.



Slika 4.1. Šema implantacionog sistema.

4.2 Metode analize

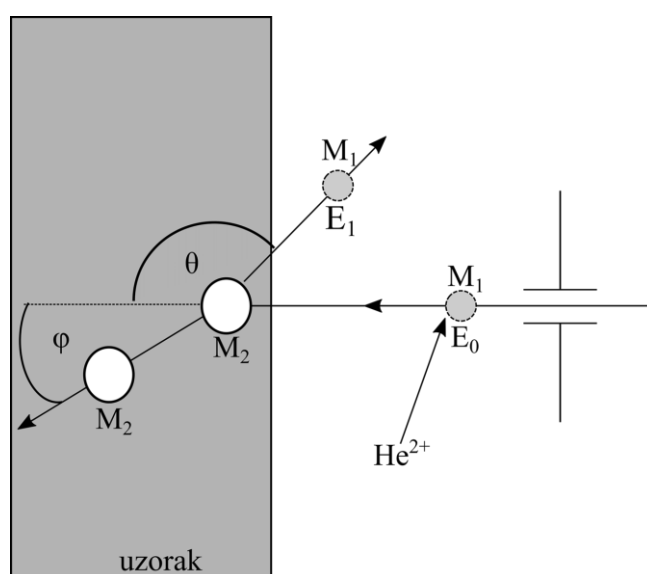
4.2.1 Metode za određivanje hemijskog sastava površine

4.2.1.1 Spektrometrija povratnog Raderfordovog rasejanja

Spektrometrija povratnog Raderfordovog rasejanja (RBS) je metoda za analizu hemijskog sastava površinskog sloja materijala, zasnovana na određivanju energije povratno rasejanih upadnih čestica jonskog snopa (najčešće α čestice - He^{2+} , energije 1-2 MeV). Pri elastičnoj interakciji upadnih jona sa jezgrima atoma mete, jedan deo upadnih jona biva povratno rasejan. Analizom energija povratno rasejanih čestica, dobija se RBS spektar iz koga je moguće odrediti elemente prisutne u materijalu mete. Iz intenziteta spektralnih linija (broj detektovanih jona za određenu energiju) može se odrediti i koncentracija elemenata prisutnih u meti. Osnove RBS metode prikazane su na slici 2.4. Monoenergijski snop α -čestica mase M_1 i energije E_0 , elastično se sudara sa jezgrima atoma mete mase M_2 . Pri sudaru, α -čestica predaje deo svoje kinetičke energije jezgru atoma mete, zbog čega menja pravac i smer kretanja. Pošto nam je od interesa kvalitativni i kvantitativni sastav mete, to znači da je iz merenja potrebno doći do vrednosti mase atoma mete M_2 . Vrednost energije povratno rasejane čestice koju merimo direktno, može se povezati sa masom atoma mete, na osnovu zakona o održanju energije i impulsa [78,79]:

$$E_1 = K(M_2, \theta) \cdot E_0 = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \cdot E_0 \quad (4.2)$$

gde θ predstavlja ugao rasejavanja, E_0 početnu energiju projektila, a M_1 i M_2 mase projektila i atoma mete, respektivno. Veličina K predstavlja odnos energije upadne čestice nakon i pre elastičnog sudara, i ona definiše zavisnost energije povratno rasejane čestice od mase atoma mete. Ova veličina se naziva kinematički faktor [78,79]. S obzirom da su početna energija projektila E_0 i njegova masa M_1 , poznate, merenjem energije projektila E_1 posle elastičnog rasejanja pod poznatim uglom θ , iz jednačine 4.2, dolazi se do vrednosti M_2 .

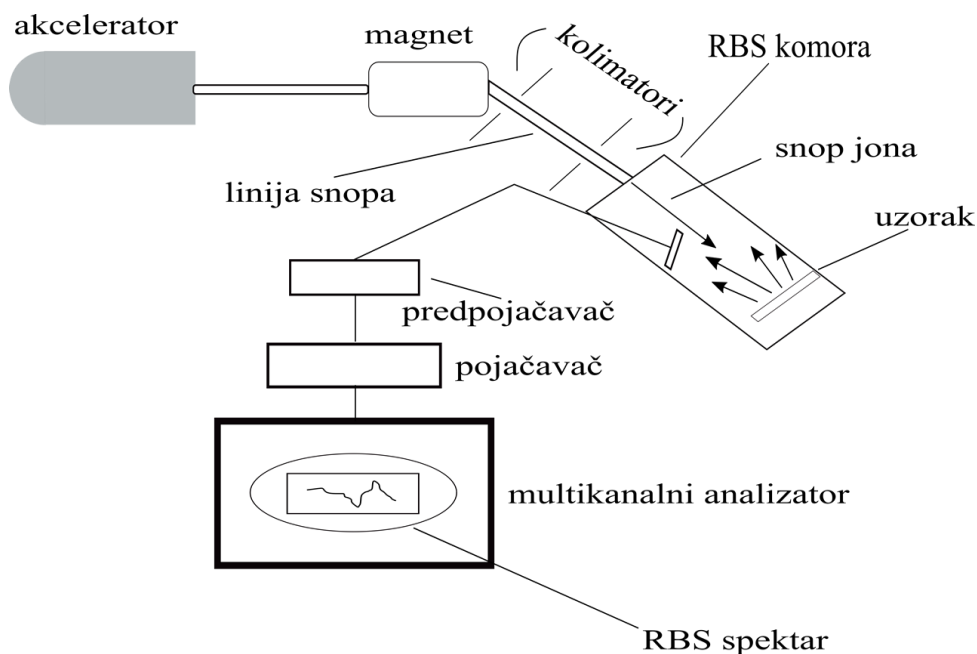


Slika 4.2. Osnove RBS metode. Upadni jon He^{2+} se sudara sa atomima uzorka, razmenjuje kinetičku energiju sa njima, i na osnovu promene energije se dolazi do identifikacije atomâ uzorka sa kojima je došlo do sudara.

Najčešće se koriste 2 eksperimentalne geometrije rasejanja, IBM i Cornell-ovska. U IBM geometriji su ulazni snop, izlazni snop i normala na površinu uzorka u istoj ravni (slika 4.2), dok su u Cornell-ovskoj geometriji upadni snop, izlazni snop i rotaciona osa uzorka, u istoj ravni [80]. Na slici 4.3, dat je šematski prikaz rada RBS uređaja.

Kao što je već pomenuto, RBS je pogodna tehnika za određivanje elementarnog hemijskog sastava tankih slojeva, debljine od nekoliko stotina do nekoliko hiljada angstroma. Pored toga, to je najčešće korišćena tehnika za određivanje dubinskih koncentracionih profila elemenata. Koncentracioni profili se dobijaju fitovanjem eksperimentalno dobijenog spektra, gde softver traži dubinske koncentracione profile elemenata koji daju rezultujući ukupni RBS spektar, najpribližniji eksperimentalnom. Potrebno je da eksperimentator da grubu aproksimaciju, i željenu rezoluciju, pa se koncentracije mogu dobiti sa tačnošću od oko 10%, dok se dubinska raspodela dobija obično sa rezolucijom od oko 10 nanometara.

U ovom radu, za RBS analizu uzoraka korišćena je eksperimentalna postavka 6 MV Tandetron akceleratora, u ATRI MTF STU laboratoriji (Trnava, Slovačka). Geometrija RBS eksperimentalne postavke je bila ista za sve uzorka: upadni ugao je 0° , izlazni ugao je 10° , ugao rasejanja je 170° , u IBM geometriji (detektor je postavljen u ravni koja sadrži pravac snopa i normalna je na nagibnu osu). Primarni snop čine joni H^+ energije 800 keV (za uzorak 1, doza od 5×10^{16} jona/cm²), He^+ energije 1,2 MeV (za uzorak 2, doza od 1×10^{17} jona/cm²), i 1,7 MeV (za uzorke 3 i 4, doze od 2×10^{17} i 5×10^{17} jona/cm²), a iskorišćeno naelektrisanje je u za sve analizirane uzorke 10 μC . Koncentracioni profili gvožđa su određeni korišćenjem SIMNRA programskog paketa [81].



Slika 4.3. Šematski prikaz rada RBS uređaja.

4.2.1.2 Rendgenska fotoelektronska spektroskopija

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) je jedna od najzastupljenijih metoda za određivanje hemijskog sastava površine čvrstih materijala. Ova metoda je zasnovana na fotoelektričnom efektu. Kada foton dođe u blizinu atoma, moguća su 3 ishoda: 1) da prođe bez ikakve interakcije, 2) da dođe do rasejanja sa delimičnim gubitkom energije i 3) foton može intereagovati sa elektronom u elektronskoj orbitali atoma, i to potpunom predajom energije, dovodeći do emisije elektrona sa atoma. Poslednji pomenuti efekat je u osnovi XPS-a. Analizirani materijal se izlaže rendgenskom zračenju, što dovodi do emisije elektrona sa njegove površine. Meri se kinetička energija izbačenih elektrona, koja je data sledećim izrazom [82]:

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (4.3)$$

gde ν predstavlja frekvenciju upadnog zračenja, E_B energiju veze elektrona, a Φ radna funkcija instrumenta. Iz merenja kinetičke energije izlaznih elektrona, uz poznavanje upadne energije fotona, može se odrediti energija veze emitovanih elektrona. U analizatoru se prikupljaju emitovani elektroni, određuje se njihova energija veze, i broj. Odatle dobijamo XPS spektar površine uzorka. Informaciona dubina XPS merenja je oko 10 nm, zbog čega se ova tehnika i smatra specifičnom za određivanje hemijskog sastava površine. Energije veza elektrona u određenim energijskim stanjima su specifične za atome svakog elementa, kao i za jedinjenja (funkcionalne grupe) u kojima se ti atomi nalaze, pa se shodno tome i XPS spektri različitih elemenata razlikuju. Elektroni određenog elementa u određenom jedinjenju, i u određenom energijskom stanju, imaju specifičnu poziciju linije u XPS spektru. Pored informacija vezanih za hemijski sastav uzorka, moguće je dobiti informacije i o morfologiji površine. Kvantitativni sastav površine uzorka je takođe moguće odrediti na osnovu intenziteta odgovarajućih linija u XPS spektru. Ovom metodom moguće je kvalitativno i kvantitativno odrediti sve elemente osim vodonika i helijuma. [82]

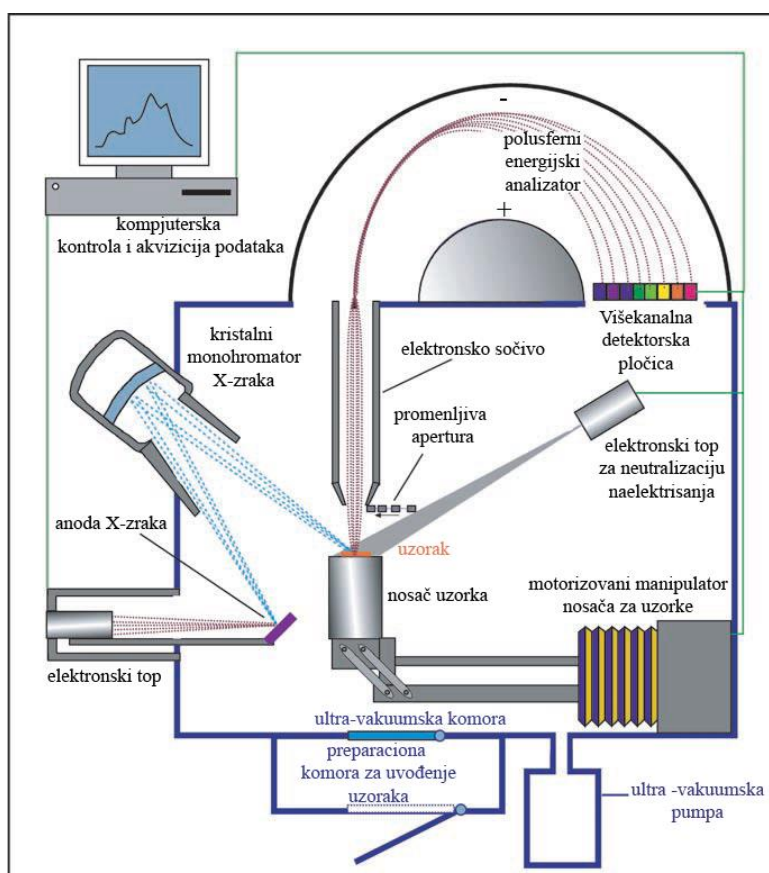
Kada se u analiziranom uzorku, neki element nalazi u više jedinjenja (funkcionalnih grupa), moguće je razdvojiti doprinose različitih jedinjenja. Generalno, za kvantitativnu analizu i identifikaciju elementa, snima se detaljni spektar najintenzivnije spektralne linije tog elementa (što je poznato iz literature). Ako postoje doprinosi iz različitih jedinjenja, ta spektralna linija (pik) je dosta šira i znatno različitog oblika nego što je to slučaj kada je element prisutan u vidu samo jednog jedinjenja. Tada je neophodno izvršiti dekonvoluciju dela spektra u okolini te linije, dodajući više komponenata definisanog oblika i širine „pika“, dok se ukupni spektar tih komponenata ne poklopi sa eksperimentalnim. Ova procedura se najčešće izvodi korišćenjem određenog računarskog programa. Tada je moguće naći i kvantitativne doprinose različitih oblika istog elementa.

Na slici 4.4, data je principijelna šema uređaja. Uređaj se sastoji iz izvora Rendgenskog zračenja, monohromatora koji izdvaja talase specifične frekvencije, i sistema elektronskog energijskog analizatora. Izvor Rendgenskog zračenja se sastoji iz elektronskog topa i anode (obično Al, Mg ili Ag). Pri bombardovanju anode elektronima, nastaje fluorescirajuće Rendgensko zračenje, koje se usmerava ka monohromatoru gde se fluorescirajuće zračenje odvaja od pozadinskog, a popravljiva se i rezolucija emitujućeg zračenja, s obzirom da je prirodna širina spektralne linije fluorescirajućeg zračenja oko 1-2 eV. Površina uzorka koju zračenje pogađa zavisi od konfiguracije, i kod monohromatorskih sistema je nekoliko kvadratnih milimetara. Sistem analizatora se sastoji od kolektorskog sočiva, energijskog analizatora i detektora [82].

U ovom radu, hemijski sastav površine uzorka je analiziran korišćenjem Rendgenske fotoelektronske spektroskopije, i to „SPECS“ sistema koji sadrži jonski top za rasprašivanje, „PHOIBOS 100“ spektrometar za analizu energija, dualnu anodu Al/Ag sa monohromatskim

izvorom i elektronskim topom za kompenzaciju pozitivnog naelektrisanja na površini. Pregledni XPS spektar je dobijen korišćenjem monohromatske Al K α linije (energije fotona od 1486,74 eV) u FAT 40 modu sa rezolucijom od 0,5 eV i vremenom akvizicije od od 0,2 s. Visokorezolucioni detaljni spektri pojedinačnih linija su snimljeni u FAT 20 modu sa rezolucijom od 0,1 eV i vremenom akvizicije od 2 s. Uzorak neimplantiranog HDPE-a je analiziran uz korišćenje elektronskog topa za kompenzaciju naelektrisanja, pri čemu mu je emisiona struja bila postavljena na 30 μ A, a emisiona energija na 1 eV. Uzorci 1, 2, i 3 su pre analize podvrgnuti argonskom rasprašivanju u trajanju od 150 s, pri čemu je emisiona struja bila postavljena na 32 μ A, a emisiona energija na 5 keV. Uzorci su bili podvrgnuti ovom tretmanu jer je signal sa same površine bio dosta slab i nepravilan, te gvožđe nije bilo detektabilno.

Dekonvolucija spektara je rađena korišćenjem „XPS Casa” programskog paketa dostupnog uz uređaj.



Slika 4.4. Principijelna šema XPS uređaja. Preuzeto uz dozvolu izdavača Elsevier, copyright (2020) - originalno delo autora [82].

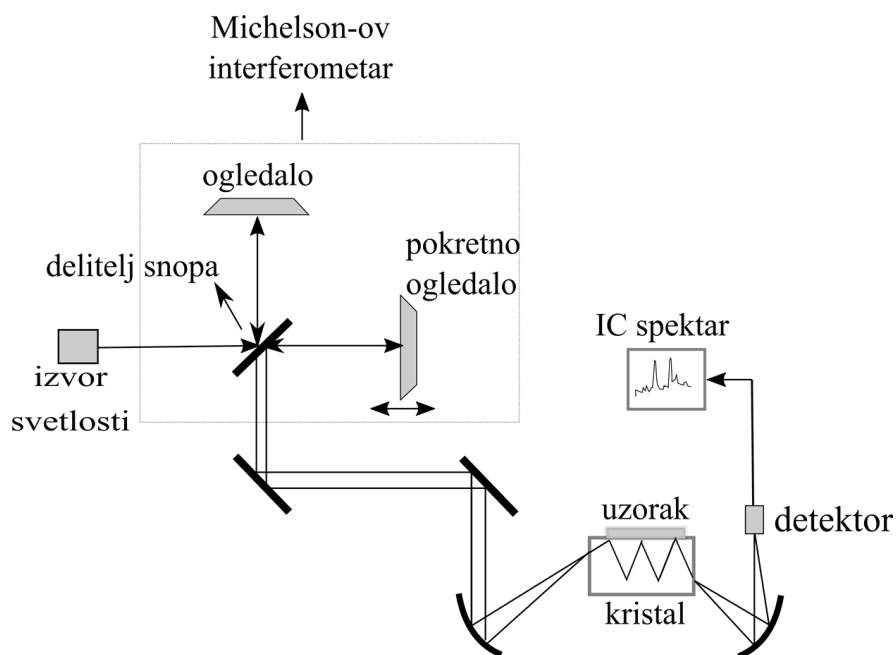
4.2.1.3 Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (Infrared, IR) je metoda za određivanje hemijskog sastava zasnovana na interakciji infracrvenog zračenja sa materijom. Obuhvata više spektroskopskih tehnika koje su zasnovane na apsorpciji IR zračenja. IR zračenje obuhvata deo elektromagnetnog spektra, talasnih brojeva između $13\,500\text{ cm}^{-1}$ i 10 cm^{-1} (talasnih dužina između 740 nm i 106 nm). Interakcija molekula sa IR zračenjem potiče pre svega od vibracionih i rotacionih kretanja međuatomskih veza. Iz apsorpcije IR zračenja, pored identifikacije molekula odnosno funkcionalnih grupa, može se dobiti informacija i o strukturi i geometriji molekula, prirodi međumolekulskih interakcija, faznim transformacijama, itd. Zavisno od oblasti talasnih dužina, IR zračenje se deli na: 1) blisku infracrvenu (740 nm - 2500 nm), 2) srednje infracrvenu (2500 nm - 25000 nm, 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}), i 3) daleku infracrvenu oblast. U IR spektroskopiji se najčešće koristi srednja IR oblast, jer se u ovoj oblasti mogu detektovati funkcionalne grupe većine molekula, čime se omogućava njihova identifikacija. [83] Vibraciono i rotaciono kretanje atoma i molekula je uvek prisutno u normalnim uslovima, i takvo kretanje je kvantirano. Frekvencija vibracija i rotacija zavisi od masa atomâ, kao i od energija veza između njih, odnosno od konstante sile koja ih vezuje. Vibracije atoma u molekulima se mogu podeliti na istežuće (valentne) i savijajuće (deformacione). [83,84].

Kada se ispituju kompleksni sistemi sa velikim brojem IR aktivnih jedinjenja, jednoznačna identifikacija jedinjenja može biti neizvodljiva, s obzirom na preklapanje njihovih spektara. Tada se može ići putem identifikacije pojedinih funkcionalnih grupa. Vibracioni modovi IR aktivnih funkcionalnih grupa takođe imaju apsorpcione trake na specifičnim pozicijama u IR spektru. Pozicije tih apsorpcionih traka, međutim, zavise i od vrste jedinjenja u kojima su te funkcionalne trake, te se tako može lakše doći i do identifikacije pojedinih jedinjenja, poređenjem sa podacima iz literature.

Principijelna šema rada spektrofotometara sa Furijeovom (Fourier) transformacijom (FTIR) prikazana je na slici 4.5. Svetlost iz izvora prolazi kroz Majkelsonov (Michelson) interferometar (disperzioni element), koji propušta više talasnih dužina odjednom. U datom vremenskom intervalu, dobija se signal u funkciji vremena. Primenom Furijeove transformacije dobija se spektar u frekventnom domenu, tj. signal u funkciji frekvencije zračenja. Čvrsti i netransparentni uzorci se analiziraju u režimu oslabljene totalne refleksije (attenuated total reflection -ATR), u kome se koristi fenomen unutrašnje totalne refleksije, i do detektora dolazi reflektovano IC zračenje, u vidu evanescentnog talasa (upadno zračenje prolazi kroz niz totalnih refleksija nakon kojih ima nešto manju amplitudu, i tako oslabljeno stiže do detektora, ali kod netransparentnih uzoraka ipak sa znatno većim intenzitetom nego u transmisionom režimu rada).

U ovom radu je za analizu vibracionih modova i hemijskih veza korišćen IR spektrometar sa Furijeovom transformacijom (FTIR, model „Nicolet IS 50”), u ATR režimu, sa opsegom ekscitacionog IR zračenja od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} .



Slika 4.5. Šematski prikaz rada IC spektrofotometra u ATR modu.

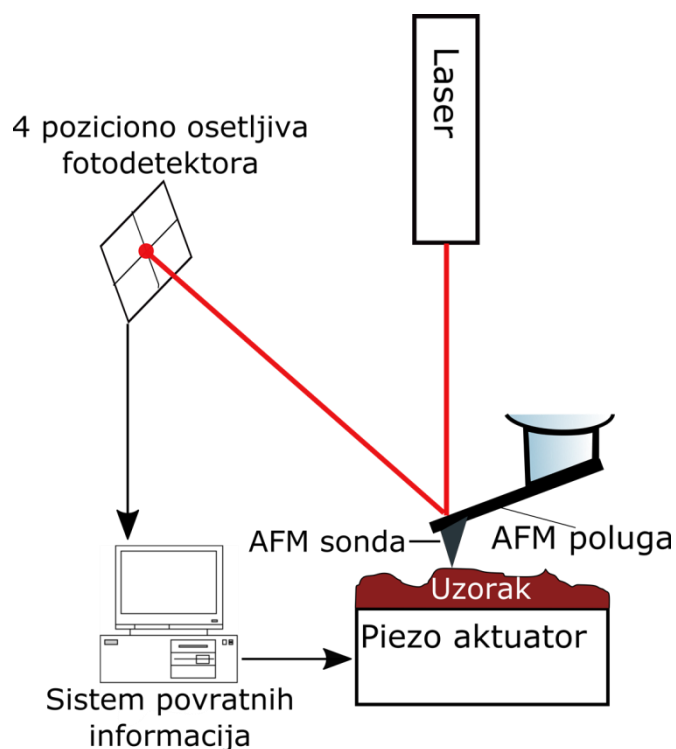
4.2.2 Metode analize hrapavosti i morfologije površine

4.2.2.1 Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (AFM – Atomic Force Microscopy) i skenirajuća tunneling mikroskopija (STM – Scanning Tunneling Microscopy) predstavljaju osnovu mikroskopije sa skenirajućom sondom (SPM – Scanning Probe Microscopes). Princip rada AFM mikroskopa zasniva se na direktnoj interakciji sonde (tankog šiljka nanometarskih dimenzija, u engleskoj literaturi „tip”), koja se nalazi na poluzi, sa površinom materijala (slika 4.6). AFM mikroskopi najčešće rade u kontaktnom režimu, u kojem sonda svojim vrhom sukcesivno dodiruje površinu uzorka konstantnom silom i vertikalno pomeranje sonde pretvara u analognu sliku topografije. Vertikalno pomeranje sonde se detektuje laserskim snopom koji se pozicionira na gornji deo poluge, a odbijeni zrak se detektuje pomoću 4 poziciono osetljiva fotodetektora koji detektuju i najmanji pomeraj poluge. Tako dobijen signal se koriguje pomoću negativne povratne sprege, a rastojanje između sonde i uzorka se održava konstantnim. Bez negativne povratne sprege, došlo bi do lomljenja sonde na prvoj prepreci ili većoj neravnini. Sonda koja vrši interakciju sa površinom daje informaciju o sve tri dimenzije. Na taj način moguće je dobiti trodimenzionalnu sliku površine. Kod oscilujućeg („tapping”) režima rada, poluga vertikalno osciluje u blizini svoje rezonantne frekvencije (na oko 5% manje od maksimalne). Amplituda oscilovanja poluge je veoma velika, sve dok sonda ne dođe u direktan kontakt sa površinom materijala. Tada se oscilujuća sonda polako spušta na površinu sve dok je ne dodirne. Tokom skeniranja površine, sonda naizmenično dolazi u kontakt sa površinom materijala, smanjujući amplitudu vibracije poluge usled energijskih gubitaka izazvanih kontaktnom sonde i površine. Pri ovakvoj vrsti interakcije između sonde i površine, sila je jako mala i veoma kratko vreme njihovog kontakta dovodi do zanemarljive deformacije površine. U

poređenju kontaktnog sa oscilujućim režimom, pokazuje se da je manje oštećenje mekih materijala u oscilujućem režimu. Pomoću AFM mikroskopa je moguće karakterisati keramičke materijale, biološke uzorke i polimere. [85,86]

U ovom radu, topografija površine i fazni prikazi su analizirani korišćenjem „Multimode quadrex SPM with Nanoscope IIIe controller (Veeco Instruments, Inc.)” AFM mikroskopa, koji je radio u ambijetalnim uslovima. Površina uzoraka je analizirana korišćenjem Veeco FESP sonde sa polugom dužine 225 μm . Svi AFM prikazi su dobijeni u rezoluciji od 256 tačaka po skenirajućoj liniji. Prosečne vrednosti hrapavosti su procenjene iz AFM topografskih slika površine, sa najmanje deset različitih oblasti na svakom uzorku. Parametri analize svakog uzorka ponaosob, dati su u tabeli 4.1. AFM slike su analizirane programskim paketom „Veeco Nanoscope 5.31r1”, dostupnim uz uređaj. Podaci o hrapavosti su uzeti sa AFM topografskih slika površine, skenirajuće površine od 5 μm^2 . Ova skenirajuća površina je odabrana, kako bi bila u saglasnosti sa topografskim slikama, a imajući u vidu činjenicu da saturaciona hrapavost² nije dostignuta ni za jedan od implantiranih uzoraka, osim za neimplantirani HDPE. Zbog toga, treba imati u vidu da su dobijene vrednosti pre svega kvalitativni pokazatelji promena na površini.



Slika 4.6. Šematski prikaz rada AFM mikroskopa.

² Kada povećavamo skenirajuću površinu raste i hrapavost, do dostizanja saturacione odnosno maksimalne vrednosti, nakon koje se ne povećava sa daljim povećanjem skenirajuće površine

Tabela 4.1. Parametri AFM analize

Uzorak	Postavka amplitude [V]	Zadata amplituda [mV]	Zadata frekvencija [kHz]
HDPE	0.5244	248.1	180.1
Uzorak 1	0.8333	1196.0	176.0
Uzorak 2	0.6420	1231.0	173.4
Uzorak 3	2.066-3.234	1977.0	173.4
Uzorak 4	5.563	2632.0	177.1

4.2.2.2 Transmisiona elektronska mikroskopija

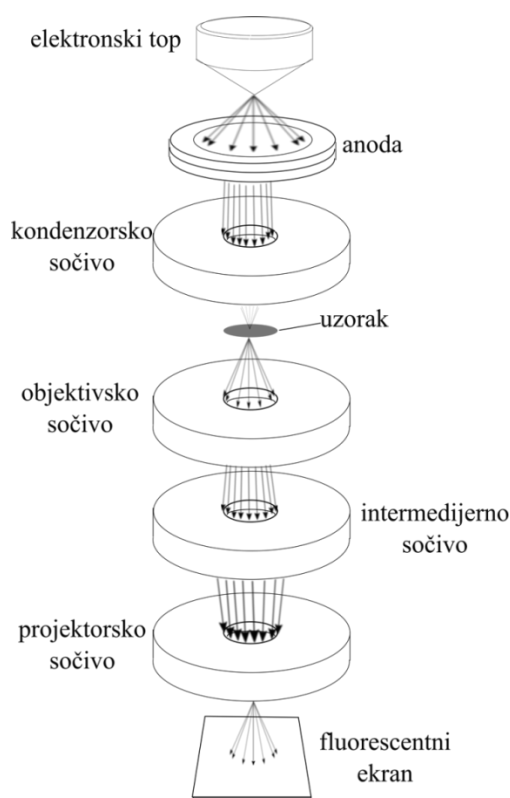
Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je metoda u kojoj se slika objekta dobija prolaskom snopa elektrona kroz dati uzorak. Zbog toga, uzorak mora biti dovoljno tanak, kako bi bio i transparentan za elektrone, što pored debljine uzorka, zavisi od energije elektrona, kao i od atomskih brojeva atoma uzorka. Elektroni se prvo izdvajaju u elektronskom topu na vrhu kolone (slika 4.7). Elektronski snop se može formirati na dva načina: 1) termički ili 2) primenom veoma jakog električnog polja (~ 100 V/m) (field emission). Kod termičke metode, električna struja se propušta kroz vlakno (tanka žica W ili LaBr₆), koje se zagreva i emituje elektrone. Kod druge metode, primenom jakog električnog polja (field emission gun, FEG), dolazi do emisije elektrona sa katode (vlakna), koji se ubrzavaju ka anodi, pri čemu je razlika potencijala najčešće reda nekoliko stotina kV, a može ići i do nekoliko MV (kod novijih uređaja). Tako ubrzani, elektroni se usmeravaju kroz kružni otvor anode u kolonu mikroskopa, i tamo se fokusiraju kondenzorskim sočivima. Kondenzorska sočiva, pre svega, regulišu prečnik elektronskog snopa. Tako se obezbeđuje da na uzorak pada elektronski snop definisanog prečnika. Elektroni koji prođu kroz uzorak, formiraju sliku na fluorescentnom ekranu. Uvećanje se reguliše sistemom projektorskih elektromagnetnih sočiva, i kreće se u opsegu od oko 100 puta do preko 10^6 puta. Moć razlaganja (rezolutivnost) mikroskopa je još jedan veoma važan parametar. Definiše se kao najmanje rastojanje između dve tačke koje mikroskop može detektovati kao posebne entitete. Što je veća vrednost ubrzavajućeg napona, postiže se bolja rezolucija. [87,88].

Prilikom prolaska elektronskog snopa kroz uzorak, dolazi do raznih vidova interakcije sa atomima uzorka. Neki elektroni ne menjaju smer kretanja u odnosu na upadni snop, a neki se rasejavaju pod različitim uglovima. Ako se za formiranje lika koriste neskrenuti elektroni (odnosno elektroni rasejani pod malim uglovima), tada se radi o mikroskopiji svetlog polja. Tako formiran lik je svetao jer sadrži i sve elektrone koji nisu imali nikakvu interakciju sa uzorkom. Zbog slabijeg kontrasta ovako dobijenih slika, često se koristi i mikroskopija tamnog polja. U ovom režimu rada, lik se formira od elektrona rasejanih pod određenim uglom, koji se fokusiraju u određenoj tački žižne ravni, i samo oni se propuštaju aperturom objektiva, da formiraju sliku.

Za kvalitativnu i kvantitativnu analizu atoma prisutnih u uzorku, koristi se dodatna tehnika energijski disperzivne rendgenske spektroskopije (Energy dispersive X-ray spectroscopy - EDS). Ova tehnika koristi X-zrake koje emituje uzorak usled neelastične interakcije upadnog snopa elektrona sa elektronima uzorka. Kao posledica te interakcije, neki elektroni sa unutrašnjih nivoa napuštaju atome, i ostavljaju upražnjena mesta, na koja dolaze elektroni sa viših nivoa. Usled tih prelaza, dolazi do emisije karakterističnog X zračenja, koje je specifično za svaki element, na

osnovu čega je moguće kvalitativno i kvantitativno određivanje elemenata prisutnih u uzorku. [88]

Morfologija poprečnog preseka implantiranih slojeva gvožđa u HDPE-u, analizirana je transmissionom elektronskom mikroskopijom lamela uzoraka, pripremljenih pomoću fokusirajućeg jonskog snopa (Focused ion beam - FIB). Lamele se pripremaju u skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM), korišćenjem jonskog snopa galijuma, kojim se precizno bombarduje površina uzorka dok se ne izdvoji isečak u obliku kvadra (lamela), koji se potom kači na manipulirajuću sondu, i dodatno tanji (tanji se strana koja predstavlja poprečni presek površinskog sloja) dok debljina ne postane dovoljno mala (<100 nm) da bi lamela bila transparentna za elektronski snop. Ubrzavajući napon mikroskopa je bio podešen na 200 kV. TEM mikrofotografije su snimljene na „Talos F200X” elektronskom mikroskopu kompanije FEI, opremljenog CCD kamerom rezolucije 4096×4096 piksela, uz korišćenje „User Interface” programskog paketa (dostupnog uz uređaj). Sistem energijski disperzivne Rendgenske spektroskopije (EDX), priključen TEM uređaju, i radeći u skenirajućem transmissionom modu (STEM), korišćen je za linijsko skeniranje koncentracije elemenata pri analizi sastava pojedinačne čestice, kao i prostorno mapiranje elemenata. U režimu prstenastog tamnog polja pod velikim uglom (High-angle annular dark-field - HAADF), snimljene su mikrofotografije, sondama prečnika manjeg od 1 nm, i sa dužinom kamere od ~ 200 mm. Analizirani su poprečni preseki površinskog sloja uzoraka, a lamele su pripremljene korišćenjem „FEI Scios2 Dual Beam” sistema. Veličina čestica gvožđa je analizirana korišćenjem „User Interface” programskog paketa paketa za snimanje i analizu mikrofotografija, približnim merenjem prečnika velikog broja nanočestica.



Slika 4.7. Šema transmissionnog elektronskog mikroskopa.

4.2.2.3 Fraktalna analiza

Analiza fraktalnih dimenzija AFM topografskih slika i TEM mikrofotografija lamela poprečnih preseka, urađena je korišćenjem programskog paketa „fractal 3e” [89].

4.2.3 Metode za ispitivanje optičkih svojstava površine

4.2.3.1 Spektroskopska elipsometrija

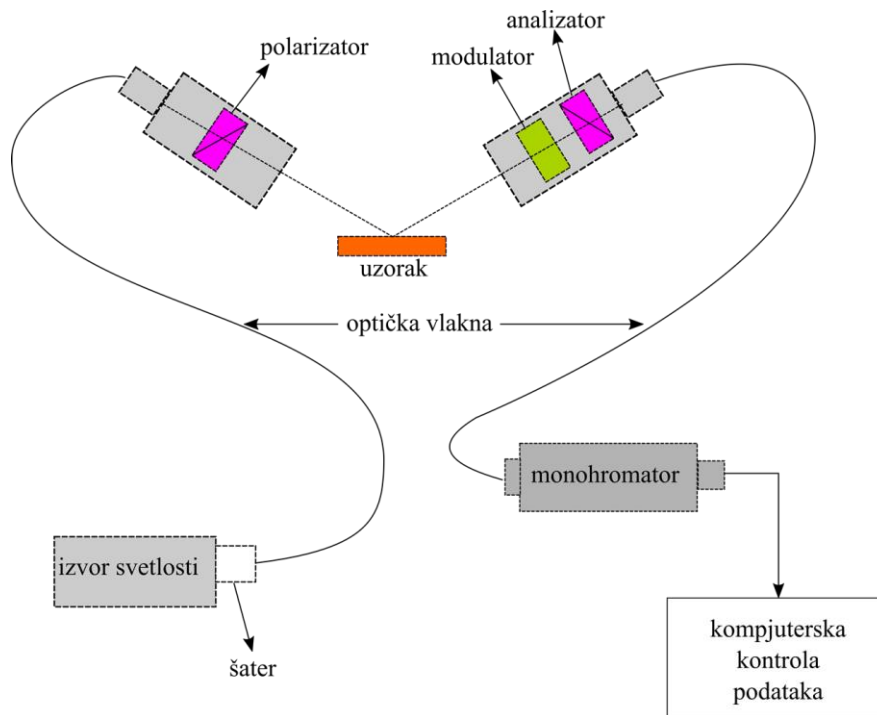
Spektroskopska elipsometrija je metoda za ispitivanje optičkih svojstava površina i tankih slojeva. Zasnovana je na promeni polarizacije pri refleksiji ili transmisiji, kao posledica interakcije upadne svetlosti sa materijalom. Polarizacija upadnog talasa se može rastaviti na dve komponente s i p. Komponenta s osciluje u ravni normalnoj na ravan refleksije i paralelnoj površini uzorka, dok komponenta p osciluje u ravni paralelnoj ravni refleksije. Amplitude ovih komponenta su normalizovane na njihove vrednosti upadnog talasa, i kao takve označavaju se sa r_s i r_p . Promena polarizacije se kvantifikuje sa dva parametra, Ψ koji pokazuje promenu amplitude, i Δ koji pokazuje promenu faze, i koji su zapravo predmet merenja elipsometra. Iz ovih veličina se dalje mogu izračunati ostali optički parametri, poput indeksa prelamanja, koeficijenta ekstinkcije, koeficijenta apsorpcije i dielektrične konstante. Parametri Ψ i Δ su povezani sa refleksionim komponentama r_s i r_p , sledećom relacijom [90]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (4.4)$$

U spektroskopskoj elipsometriji, spektri Ψ i Δ se mere menjanjem talasnih dužina upadne svetlosti. Merenjem su najčešće obuhvaćene ultraljubičaste (UV) i vidljive (VIS) talasne dužine, ali i IC. Iz parametara Ψ i Δ , direktno se može odrediti kompleksni indeks prelamanja, a iz njega i indeks prelamanja n i koeficijent ekstinkcije k i koeficijent apsorpcije α . Ipak, to je moguće samo ako se uzme da je ispitivani uzorak beskonačne debljine, što znači da ako se posmatra višeslojna struktura, ili nehomogen uzorak po dubini, zapravo se dobija ukupni signal. Za razdvajanje doprinosa pojedinih slojeva i supstrata, neophodno je da se zada pretpostavljeni model. Ako postoje podaci o debljini slojeva (iz drugih metoda poput RBS-a), tada je moguće dosta tačno odrediti optičke konstante. S druge strane, ako su poznata optička svojstva slojeva, merenjem i postavljanjem modela se može doći do informacije o debljinama slojeva. [91]

Elipsometar funkcioniše tako što svetlost emitovana iz izvora (Xe lampa, 75 W) prolazi kroz polarizator gde se ravanski (linearno) polarizuje, i dolazi do uzorka (slika 4.8). Usled interakcije sa uzorkom, dolazi do promene polarizacije svetlosti, tj. ona postaje eliptično polarizovana. Nakon refleksije sa uzorka, eliptično polarizovan talas dolazi do fotoelastičnog modulatora i analizatora, gde se razlaže i analizira. Svetlost iz analizatora dalje stiže do monohromatora, koji razdava komponente različitih talasnih dužina. Tako do detektora stižu pojedinačne komponente, različitih talasnih dužina, u zadatom opsegu spektra. Sistem za detekciju čini fotomultiplikator za vidljivu i UV oblast, i InGaAs detektor za IC oblast zračenja. [91]

U ovom radu, karakterizacija optičkih svojstava dobijenih uzoraka, urađena je na spektroskopskom elipsometru (HORIBA Jobin Yvon UVISEL iHR32). Korišćen je snop zračenja prečnika 1 mm pod uglom od 70° , a opseg talasnih dužina upadnog zračenja je od 200 do 2200 nm. Iz merenja, dobijen je spektar vrednosti indeksa prelamanja (n) i apsorpcionog koeficijenta.



Slika 4.8. Šematski prikaz spektroskopskog elipsometra.

4.2.3.2 Spektroskopija u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti

Spektroskopija u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti (UV-VIS) je metoda za ispitivanje optičkih svojstava materijala, zasnovana na merenju slabljenja svetlosnog signala nakon prolaska kroz uzorak, ili nakon refleksije sa površine uzorka. Kada svetlost interaguje sa materijalom, može doći do više procesa, poput refleksije, rasejavanja, apsorpcije, fluorescencije i fosforescencije, ili fotohemijske reakcije. Za UV-VIS spektroskopiju je pre svega od interesa apsorpcija. U nekim molekulima (atomima), energija fotona iz UV-VIS oblasti, dovoljna je da dovede do prelaza elektrona sa nižih na više elektronske energijske nivoe. Ovakvi prelazi dovode do pojave uskih apsorpcionih traka (linija) u spektrima datih materijala, i to na talasnim dužinama (energijama) koje odgovaraju tim prelazima [92].

Kada svetlost prolazi kroz materijal, ili se reflektuje od njega, razlika intenziteta između upadnog i transmitovanog (reflektovanog) zračenja predstavlja apsorpciju. Ako transmitovanu svetlost definišemo kao odnos između transmitovane i upadne $T=I/I_0$, tada apsorpciju definišemo kao:

$$I = -\log(T) \quad (4.5)$$

Tako je iz UV-VIS spektara moguće identifikovati neka jedinjenja, a ukoliko važi linearnost između njihove koncentracije i apsorpcije, moguće ih je i kvantitativno odrediti, primenom Lambert-Beer-ovog zakona. Za opisivanje difuzno reflektujućih materijala sa slabom apsorpcijom, najčešće se primenjuje Kubelka-Munk (KM) remisiona funkcija [93], koja je definisana sledećom jednačinom:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.6)$$

u kojoj R predstavlja difuznu refleksiju. U KM teoriji, polazi se od pretpostavke da se praškasti materijal može posmatrati kao kontinuum koji apsorbira i rasejava zračenje. Za opisivanje ozračivanja praškastog uzorka monohromatskom svetlošću intenziteta I_0 , primenjuju se sledeće dve diferencijalne jednačine:

$$dI = -(k'+s)I dx + sJ dx \quad (4.7)$$

$$dJ = (k'+s)J dx - sI dx \quad (4.8)$$

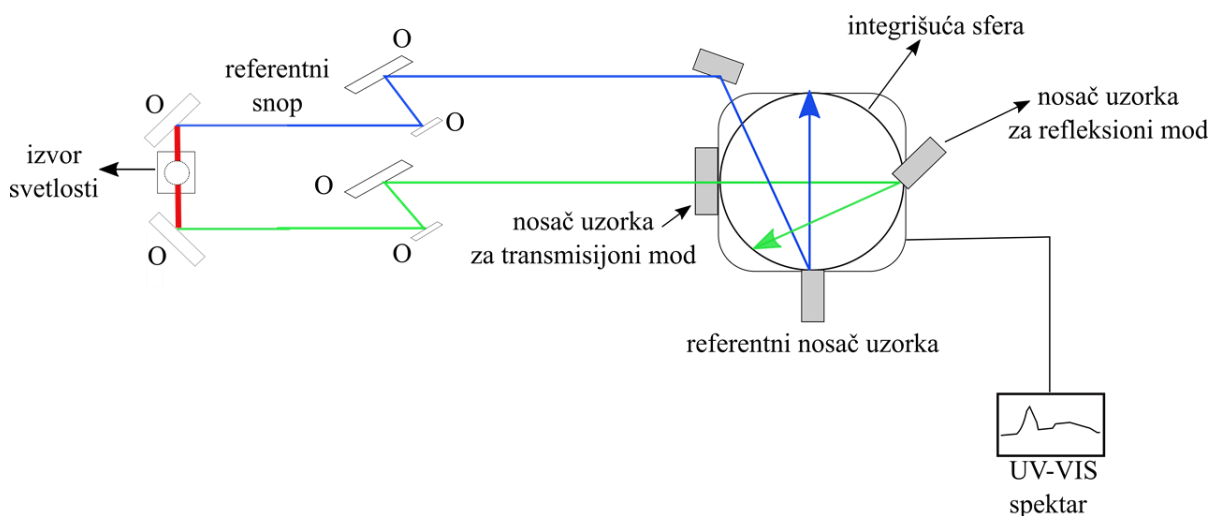
u kojima I predstavlja fluks zračenja na dubini x , u smeru od površine ka unutrašnjosti uzorka, a J predstavlja fluks zračenja u suprotnom smeru (od unutrašnjosti uzorka ka površini) na dubini x , k' je konstanta proporcionalna apsorpciji zračenja, i s je konstanta proporcionalna rasejavanju zračenja. Ako se uzme da je refleksija konstantna kroz ceo uzorak (što važi za uzorke beskonačne debljine), uprošćavaju se jednačine 2.15 i 2.16, i daljim izjednačavanjem, dolazi se do sledećeg izraza za KM funkciju [94]:

$$f(R) = \frac{k'}{s} \quad (4.9)$$

koji pokazuje da je KM funkcija proporcionalna apsorpciji, i obrnuto proporcionalna rasejavanju zračenja.

Spektralni opseg većine komercijalnih UV-VIS spektrofotometara je od 190 do 900 nm. Izvor svetlosti je najčešće deuterijumska lampa za UV oblast, i volfram-halogen lampa za vidljivu i blisku IC oblast. Talasne dužine ovih kontinualnih izvora zračenja su najčešće razdvojene holografskom rešetkom u jednostrukom ili dvostrukom monohromatoru ili spektrografu. Rezolucija je stoga određena širinom monohromatorskog slita, ili širinom elementa u nizu fotodetektora. Detektor kod singl detektorskih uređaja je fotodioda, foto-cev, ili fotomultiplikatorska cev. Većina komercijalnih UV-VIS apsorpcionih spektrometara koriste neku od tri konfiguracije: 1) fiksirani spektrometar sa jednostrukim svetlosnim snopom i nosačem uzorka, 2) spektrometar sa dvostrukim svetlosnim snopom za simultano merenje, i 3) neskenirajući spektrometar sa nizom detektora za simultano merenje na različitim talasnim dužinama. Principijelna šema UV-VIS spektrofotometra, data je na slici 4.9.

U ovom radu su UV-VIS spektri difuzne refleksije snimljeni na „Shimadzu UV-3600“ uređaju. Spektri su snimljeni u opsegu talasnih dužina od 180 nm do 600 nm, sa rezolucijom od 2 nm.



Slika 4.9. Principijelna šema UV-VIS spektrometra.

4.2.4 Magneto-optička Kerova magnetometrija

Magneto-optički Kerov (Kerr) efekat (MOKE) predstavlja promene svetlosti pri refleksiji sa magnetnih materijala. S obzirom da je svetlost elektromagnetni talas, pri refleksiji ravanski polarizovane svetlosti sa magnetnih materijala, dolazi do rotacije ravni polarizacije. Isti efekat se u transmisiji svetlosti naziva Faradejevim (Faradey). Ovaj efekat se koristi u Kerovoj mikroskopiji za analizu magnetnih svojstava i magnetne mikrostrukture, odnosno rasporeda magnetnih domena. Efekta potiče od spin-orbitne interakcije. Ako ravanski polarizovanu svetlost posmatramo kao superpoziciju dva cirkularno polarizovana talasa, od kojih je jedan polarizovan u smeru kazaljke na satu, a drugi u suprotnom, nakon refleksije od površine magnetnog materijala, u magnetnom polju, ova dva talasa će se rekombinovati ali sa različitim faznim zaostatkom, što će se manifestovati kao rotacija ravni polarizacije. U izotropnoj sredini, dielektrični tenzor dobija sledeći oblik [95]:

$$\varepsilon = \varepsilon \begin{bmatrix} 1 & iQ_Z & -iQ_Y \\ -iQ_Z & 1 & iQ_X \\ iQ_Y & -iQ_X & 1 \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

gde Q predstavlja Fojtov (Voigt) vektor koji je usmeren paralelno magnetnom polju i čije vrednosti zavise od materijala. Kao što vidimo, samo nedijagonalni članovi tenzora doprinose magneto-optičkom efektu. Tenzor dovodi do dva cirkularno polarizovana normalna moda, sa dielektričnim konstantama:

$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon(1 \pm Q \cdot \hat{k}) \quad (4.11)$$

gde je \hat{k} vektor prostiranja svetlosti. Cirkularni modovi putuju različitim brzinama, i smanjuju se različito. Zato se talasi nakon refleksije pojavljuju tako da njihova kombinacija daje rotiranu ravan polarizacije. [95]

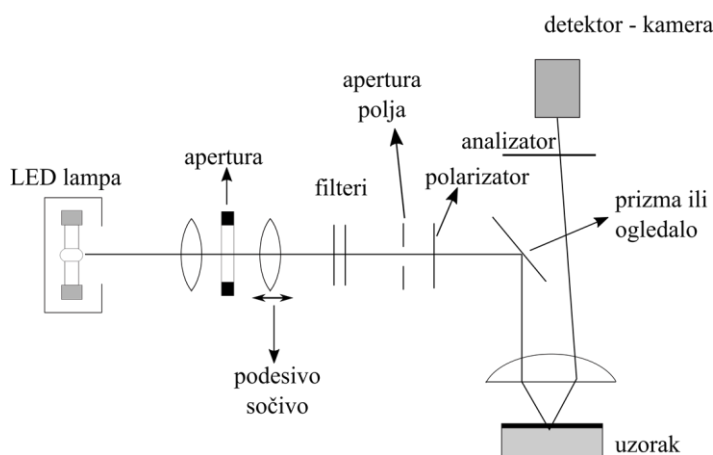
Kerov efekat se fenomenološki može opisati i dielektričnim zakonom: $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$, u kome antisimetrični tenzor ε (koji poseduje i komponente vektora magnetizacije), povezuje električni vektor E, osvetljujućeg ravanskog talasa, sa vektorom indukovanog dielektričnog pomeraja D, u režimu optičkih frekvencija. Ova relacija se može zapisati i u sledećem obliku [96]:

$$\vec{D} = \varepsilon(\vec{E} + iQ_V \vec{m} \times \vec{E}) \quad (4.12)$$

gde je ε , dielektrična konstanta, a Q_V je kompleksni parametar materijala (Fojtova konstanta) koji je proporcionalan saturacionoj magnetizaciji uzorka i koji opisuje jačinu Kerovog efekta. Vektor D se može predstaviti kao sekundarna amplituda svetlosti, generisana magneto-optičkom interakcijom električnog vektora E, sa vektorom magnetizacije m, bilo gde u uzorku. Ako projektujemo Lorencovsko (Lorentz) kretanje (paralelno drugom članu u jednačini 4.12) na ravan normalnu pravcu prostiranja reflektovanog talasa, dobićemo magneto-optičku amplitudu svetlosti. Ova „Kerova” amplituda je polarizovana normalno na regularnu amplitudu reflektovane svetlosti, koja je polarizovana u istoj ravni sa upadnom svetlošću. Interferencija ovih amplituda dovodi do rotacije polarizacije reflektovane svetlosti za određeni ugao. Za domene sa suprotnim orijentacijama, Lorencovska sila deluje u suprotnom smeru, i „Kerova” amplituda menja znak, tako da kontrast u mikroskopskoj slici nastaje ako najveći deo reflektovane svetlosti sa određenih domena ne prolazi kroz analizator. Tako se razlike u rotaciji polarizacione ravni transformišu u razlike intenziteta. [96]

Kerov efekat se može manifestovati u nekoliko geometrija. Kod polarnog Kerovog efekta vektor magnetizacije je normalan na površinu materijala (sloja). Ako je vektor magnetizacije u ravni refleksije i paralelan površini materijala, tada govorimo o longitudinalnom efektu, a ako je paralelan površini materijala, a normalan na ravan refleksije, onda govorimo o transverzalnom efektu. [95,96]

Šema magnetooptičkog mikroskopa i magnetometra, data je na slici 4.10. Kao izvor svetlosti se najčešće koriste Hg ili Xe lučne lampe (high pressure), LED lampe, i lasersko osvetljavanje. Svetlost iz izvora se fokusira kolektorskim sočivom na slit aperturu ili aperturnu dijafragmu, koja određuje upadni ugao svetlosti. Nakon toga, svetlost prolazi kroz polupropusno ogledalo i polarizator, nakon čega pada na uzorak. Nakon refleksije, svetlost prolazi kroz analizator i iskrenuto sočivo objektiva. Na kraju, svetlost dolazi do osetljive digitalne kamere. Na osnovu signala digitalne kamere, može se uočiti magnetna mikrostruktura i odrediti relativna magnetizacija, odnosno, moguće je snimiti magnetni histerezis iz koga se dalje analiziraju magnetna svojstva uzoraka, poput koercitivnosti, ili odnosa remanentne i saturacione magnetizacije. [97]



Slika 4.10. Šematski prikaz MOKE mikroskopa.

U ovom radu, površinska magnetna svojstva uzoraka su određivana magneto-optičkim Kerovim (MOKE) mikroskopom i magnetometrom (evico magnetic Kerr-Microscope & Magnetometer). Merenja su izvršena u longitudinalnom modu, a primenjeno magnetno polje je bilo u režimu jednosmerne struje (DC). Primenjeno je magnetno polje u opsegu od -500 Oe do 500 Oe, odnosno od - 39789 A/m do 39789 A/m. Iz krivih magnetizacije (histerezisnih petlji), određena je koercitivnost uzoraka. Nije postojala zavisnost koercitivnosti niti oblika histerezisnih petlji u odnosu na rotaciju uzoraka u ravni.

4.2.5 Metoda za ispitivanje električnih svojstava

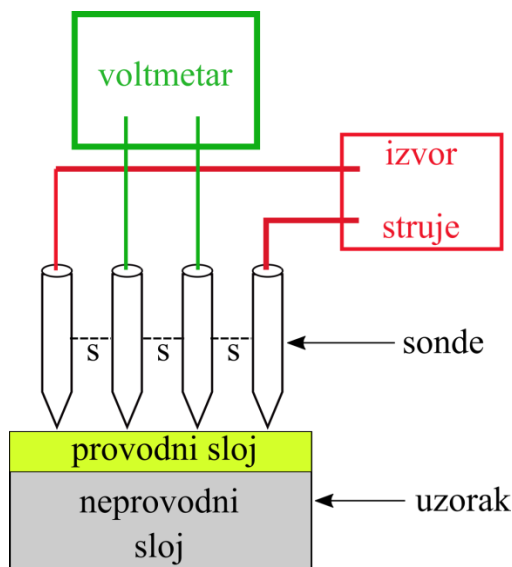
Metoda „četiri tačke” predstavlja jednu od najpogodnijih metoda za merenje slojne električne otpornosti (u nastavku „slojna otpornost”). Četiri sonde na jednakom rastojanju, dovode se u kontakt sa površinom uzorka (slika 4.11). Kada se govori o slojnoj otpornosti, podrazumevaju se sistemi u kojima je na neprovodnu podlogu deponovan tanak sloj provodnog materijala. U slučaju jonske implantacije, radi se o sloju koji je promenjen implantacijom, i čija debljina odgovara projektovanom dometu implantiranih čestica.

Kada je uzorak oblika kvadra, što je slučaj kod tankih slojeva deponovanih na pločice pravougaonog oblika, tada važi sledeći izraz za otpornost [98]:

$$R = \frac{\rho}{d} = R_s \quad (4.13)$$

gde d predstavlja debljinu sloja, a R_s predstavlja karakteristiku tankog sloja i naziva se „slojna otpornost”. S obzirom da ova veličina ne zavisi od dimenzija uzorka „kvadratnog” oblika, kao jedinica ove veličine, koristi se „om po kvadratu” (Ω/\square). Kao što vidimo iz gornje jednačine, poznavanjem debljine sloja, može se izračunati i specifična otpornost materijala deponovanog u vidu tankog sloja. Za male debljine depozita, važi sledeća jednakost za slojnu otpornost [98]:

$$R_s = \frac{\rho}{d} = 4,532 \frac{V}{I} \quad (4.14)$$



Slika 4.11. Šematski prikaz uređaja za merenje slojne otpornosti metodom „četiri tačke”.

U ovom radu su električna svojstva uzorka ispitivana jednosmernim (DC) uređajem „4 tačke” (Jandel Universal Probe-Model 3000 RM). Opterećenje na uzorke, bilo je podešeno na 10 g. Struja izvora je za merenje slojne otpornosti uzorka 1 i 2, bila podešena na 10 nA, dok je za uzorak 3 bila podešena na 10 μ A, i za uzorak 4 na 1 mA. Vrednosti merenja se nisu menjale sa promenom jačine struje izvora.

4.2.6 Metoda za određivanje površinske energije

Površinska energija se može posmatrati kao parametar koji pokazuje afinitet površine određenog materijala u čvrstom stanju, prema drugim materijalima, odnosno tečnostima. To je zapravo potrebna energija za formiranje površine određenog materijala i proporcionalna je energiji neophodnoj za raskid hemijskih veza između molekula koji formiraju određeni materijal, po jedinici površine. [99]

Površinska energija čvrstih materijala se može odrediti na osnovu merenja kontaktnih uglova kapljica različitih tečnosti, sa površinom materijala čiju površinsku energiju određujemo. Postoji više modela na osnovu kojih se može izračunati površinska energija, a najzastupljeniji je Van Os - Čodhuri - Gud-ov (Van Oss - Chaudhury - Good, u nastavku VCG) [100], prema kome je površinska energija definisana na sledeći način:

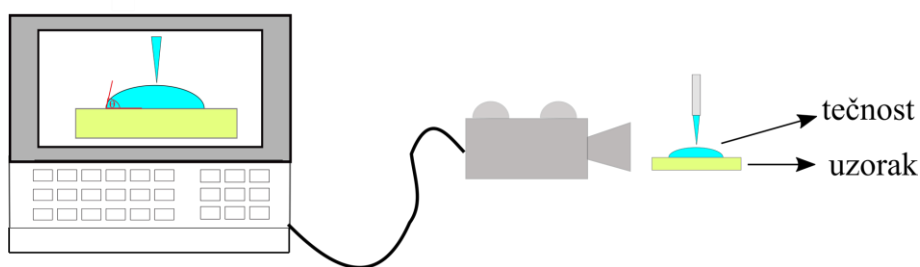
$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P = \gamma_s^D + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (4.15)$$

gde su γ_s^D i γ_s^P , disperzivna i polarna komponenta, a γ_s^+ i γ_s^- Lewis-kiselinska i Lewis-bazna komponenta, respektivno. Kada tečnost dođe u kontakt sa površinom materijala, zavisnost njihove međusobne adhezije je data sledećom jednakošću:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^D \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}) \quad (4.16)$$

gde je θ ugao između kapljice tečnosti i materijala (slika 4.12). S obzirom da su vrednosti γ_L^D , γ_L^- i γ_L^+ za mnoge tečnosti poznate, da bi se dobile vrednosti nepoznatih γ_s^D , γ_s^+ i γ_s^- , neophodno je izmeriti kontaktne uglove površine materijala, sa kapljicama tri različite tečnosti, tako da dobijemo tri jednačine iz kojih možemo izračunati vrednosti tri nepoznate.

Instrumentalna postavka za merenje kontaktnog ugla tečnosti se sastoji od podesivog nosača uzorka, i mikroskopske kamere kojom se slika kapljica tečnosti nakon nanošenja na površinu materijala od interesa (slika 4.12).



Slika 4.12. Šematski prikaz eksperimentalne postavke za merenje kontaktnog ugla.

U ovom radu, površinska energija uzorka je određivana merenjem kontaktnih uglova kapljica vode, etilen glikola i dijud-metana. Tablične vrednosti površinskih energija ovih tečnosti, date su u tabeli 4.2. [101]

Tabela 4.2. Vrednosti komponenta površinske energije, tečnosti korišćenih za izračunavanje površinske energije. [101]

Tečnost	γ_L [mJ m ⁻²]	γ_L^D [mJ m ⁻²]	γ_L^P [mJ m ⁻²]	γ_L^+ [mJ m ⁻²]	γ_L^- [mJ m ⁻²]
Voda	72.8	51	21.8	25.5	25.5
Etilen glikol	48.0	29.0	19.0	1.92	47
Dijodmetan	50.8	0.0	0.0	0.0	0.0

5. Rezultati

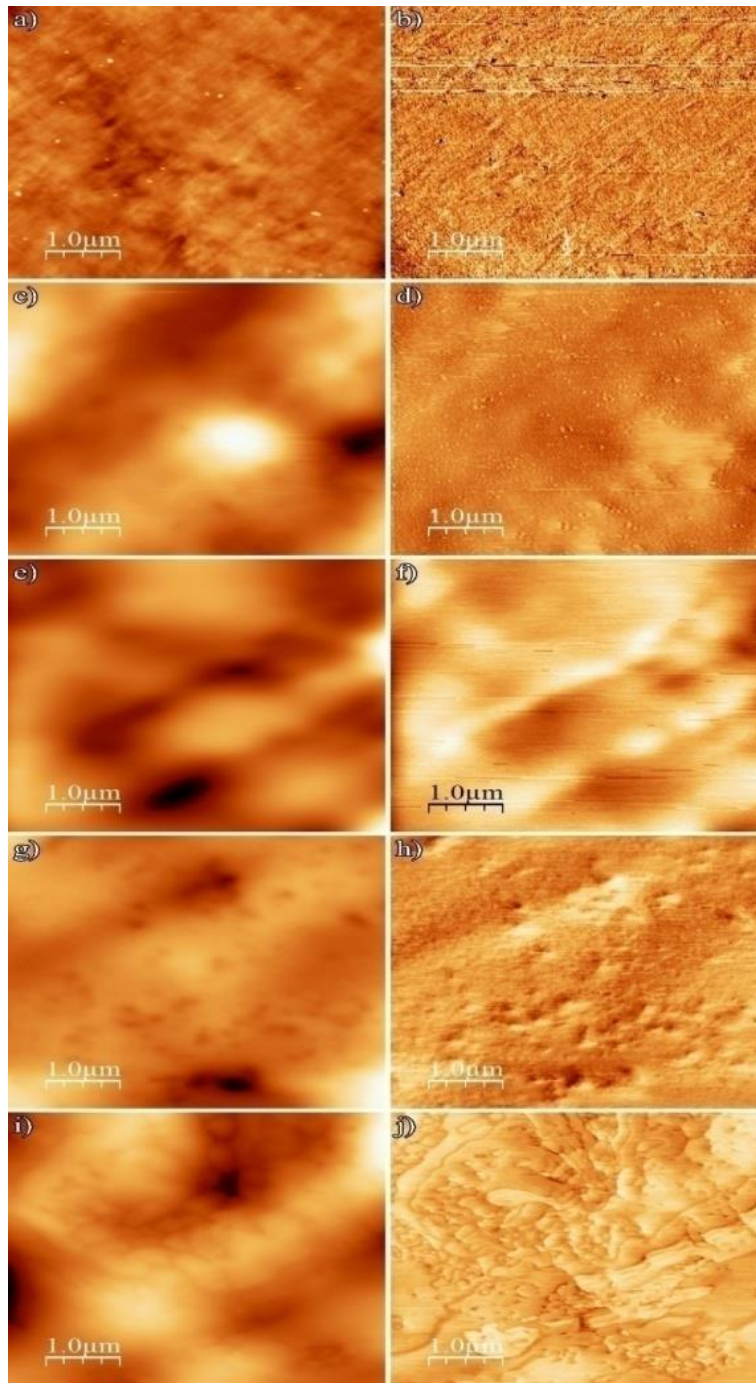
5.1 Morfološka svojstva površine polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa

5.1.1 Analiza morfologije i hrapavosti površine korišćenjem metode mikroskopije atomskih sila

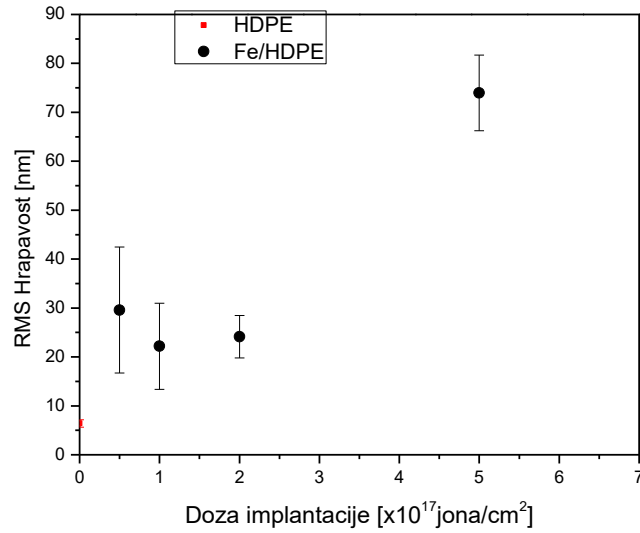
Na slici 5.1, prikazane su topografske i fazne slike neimplantiranog, neimplantiranog HDPE-a i uzoraka HDPE-a implantiranih različitim dozama jona $^{56}\text{Fe}^+$ [102]. Površina neimplantiranog HDPE-a je relativno glatka, i sastoji se od malih domena, prečnika od 20 do 150 nm. Nakon implantacije dolazi do znatnih promena morfologije površine, pa mali domeni nestaju, a pojavljuju se znatno veće izbočine i udoline prečnika od nekoliko stotina nm do nekoliko μm . Na površini uzorka implantiranog dozom od 2×10^{17} jona/ cm^2 , pored već pomenutih udolina i izbočina, pojavljuju se rupe prečnika od 50 nm do 100 nm. S druge strane, za najveću implantacionu dozu, površina se sastoji od oblakolikih sferičnih struktura, prečnika između 0,2 μm i 1,5 μm .

Na slici 5.2, prikazana je zavisnost srednje kvadratne (RMS - root mean square) hrapavosti [102], od doze implantacije. Iz dijagrama na slici 5.2, može se videti da je hrapavost, za doze od 5×10^{16} do 2×10^{17} jona/ cm^2 , porasla oko 3 puta, u odnosu na neimplantirani HDPE. S obzirom da su sve vrednosti hrapavosti za sve tačke u ovom opsegu implantacionih doza, u okvirima standardne devijacije merenja, može se reći da su vrednosti hrapavosti konstantne u ovom opsegu. Za najveću implantacionu dozu (5×10^{17} jona/ cm^2), hrapavost pokazuje nagli rast od više od dva puta u odnosu na tri manje doze.

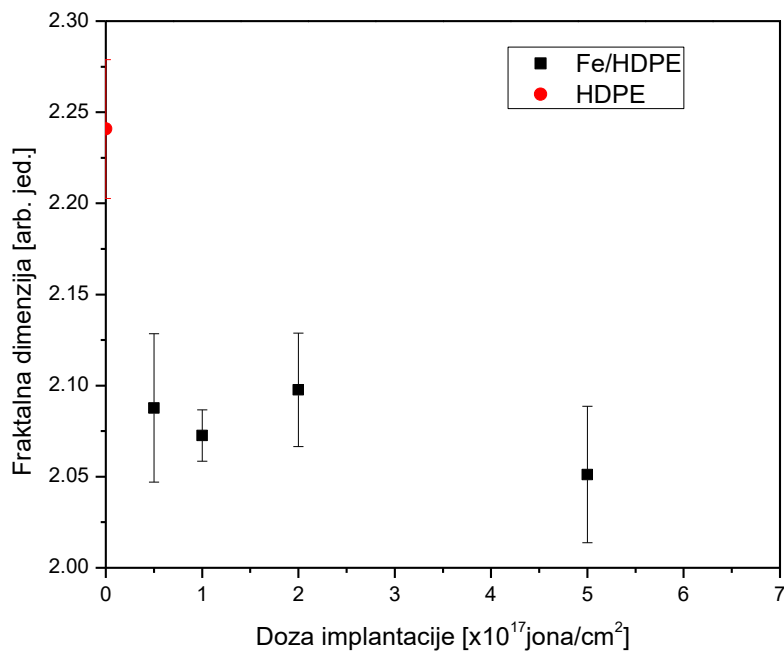
Na slici 5.3, prikazana je zavisnost fraktalne dimenzije površine HDPE-a od primenjene implantacione doze Fe. Fraktalne dimenzije su određene sa AFM topografskih slika. Implantacija je prouzrokovala velike promene u morfologiji površine, ali s obzirom da su novonastale nanostrukture relativno velike za datu skenirajuću površinu (uvećanje), te promene su prouzrokovale smanjenje ukupne kompleksnosti nanostrukture u odnosu na neimplantirani HDPE, pa samim tim i smanjenje fraktalne dimenzije.



Slika 5.1. AFM topografske (leva strana) i korespondirajuće fazne slike (desna strana) površine a) i b) - neimplantiranog HDPE-a (a) z skala = 82,25 nm, b) z skala = 22,62 °); c) i d) Fe/HDPE za dozu od 5×10^{16} jona/cm² (c) z skala = 165,32 nm, d) z skala = 86,48 °); e) i f) Fe/HDPE za dozu od 1×10^{17} jona/cm² (e) z skala = 246,75 nm, f) z skala = 7,38 °); g) i h) Fe/HDPE za dozu od 2×10^{17} jona/cm² (g) z skala = 242,05 nm, h) z skala = 28,02°); i) i j) Fe/HDPE za dozu od 5×10^{17} jona/cm² (i) z skala = 519,27 nm, j) z skala = 10,99 ° [102]



Slika 5.2. Zavisnost RMS hrapavosti HDPE-a i Fe/HDPE-a, od doze implantacije. [102]

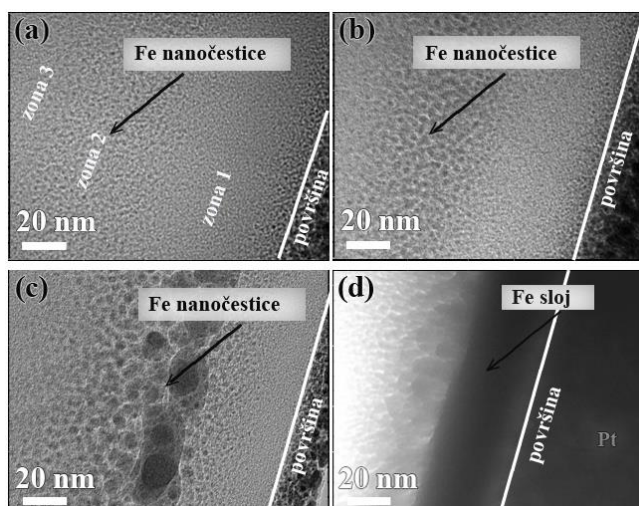


Slika 5.3. Zavisnost fraktalne dimenzije HDPE-a i Fe/HDPE-a od doze implantacije.

5.1.2 Analiza morfologije površinskog sloja korišćenjem metode transmisionne elektronske mikroskopije

Na slici 5.4, prikazane su TEM mikrofotografije poprečnog preseka površinskog sloja³. [103] Za dozu od 5×10^{16} jona/cm², može se videti da su formirane nanočestice gvožđa, prečnika između 0,8 nm i 2,7 nm. Kako se doza povećava, veličina nanočestica gvožđa se takođe povećava, pa su za narednu dozu (1×10^{17} jona/cm²), prečnici nanočestica u opsegu od 2 nm do 5 nm. Dalje povećanje doze (2×10^{17} jona/cm²), vodi nastajanju znatno većih nanočestica, prečnika u opsegu između 5 nm i 37 nm. Na kraju, najveća doza je dovela do formiranja kontinualnog sloja, debljine oko 50 nm. Ovaj sloj, ipak, nije homogen, i sastoji se iz dva specifična dela. Prvi deo sloja (gledano od površine ka unutrašnjosti) je debljine od oko 15 nm, i uočava se kao nešto svetliji deo kontinualnog sloja na mikrofotografiji. Na osnovu RBS merenja, može se pretpostaviti da je to početni deo koncentracionog profila gvožđa, u kome je atomska koncentracija gvožđa između 20 % i 25 %. Drugi deo kontinualnog sloja je debljine od oko 35 nm. Ispod ovog sloja, mogu se videti čestice široke raspodele veličina, prečnika od nekoliko nm do 20 nm.

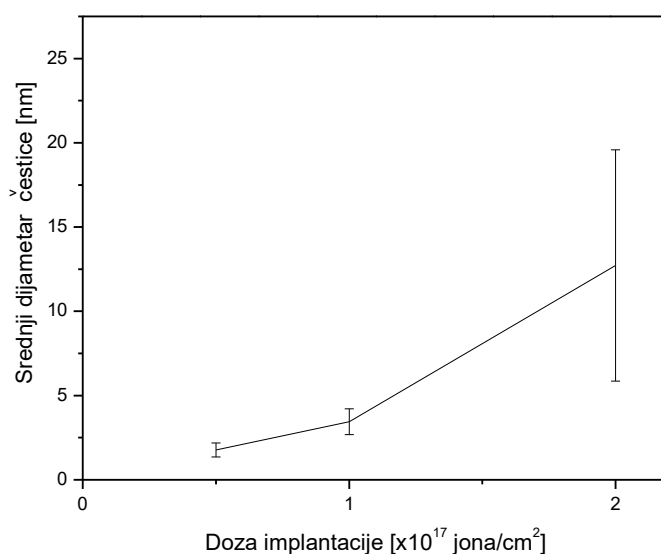
Distribucija nanočestica gvožđa, u svakom od implantiranih uzoraka, nehomogena je po dubini. Uočljive su 3 karakteristične zone za implantacione doze od 5×10^{16} , 1×10^{17} i 2×10^{17} jona/cm²: zona 1 (bliska površini - plitka), zona 2 (srednja), i zona 3 (poslednja zona - najdublja). U zoni 1, kod uzorka implantiranog dozom od 5×10^{16} jona/cm², može se uočiti veliki broj nanočestica gvožđa, prečnika ispod 1 nm, tako da je u ovoj zoni verovatno veliki broj izolovanih atoma gvožđa. Povećanje doze dovodi i do povećanja broja nanočestica, ali i do povećanja njihove veličine, tako da prečnici čestica dostižu do nekoliko nm, za dve naredne doze (1×10^{17} i 2×10^{17} jona/cm²). Zona 1 se prostire do oko 45 nm od površine za dozu od 5×10^{16} jona/cm², oko 40 nm za dozu od 1×10^{17} jona/cm², i oko 30 nm za dozu od 2×10^{17} jona/cm². Kod uzoraka implantiranih dozama od 5×10^{16} , 1×10^{17} i 2×10^{17} jona/cm², najveće nanočestice gvožđa su formirane u zoni 2. Ova zona se prostire od oko 45 nm do oko 125 nm od površine, za dozu od 5×10^{16} jona/cm², od oko 40 nm do oko 120 nm, za dozu od 1×10^{17} jona/cm², i od 30 nm do 110 nm, za dozu od 2×10^{17} jona/cm². Zona 3 je po morfologiji i veličini čestica slična zoni 1, za doze od 5×10^{16} i 1×10^{17} jona/cm², dok su kod doze od 2×10^{17} jona/cm², nanočestice iz zone 3 nešto veće od nanočestica iz zone 1, ali je i distribucija veličina nešto šira.



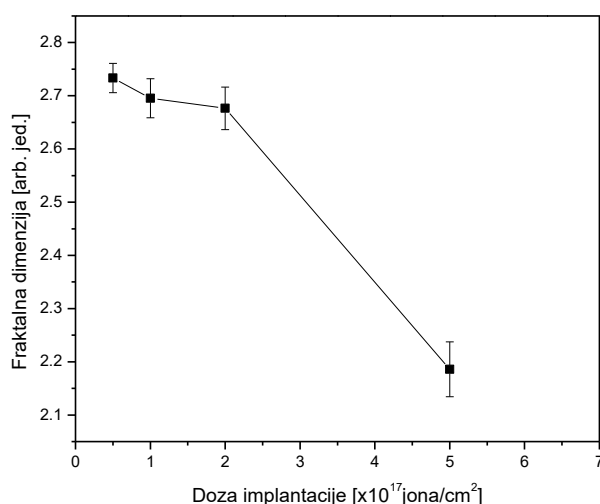
Slika 5.4. Morfolofija poprečnog preseka površinskog sloja Fe/HDPE-a za a) dozu od 5×10^{16} jona/cm²; b) dozu od 1×10^{17} jona/cm²; c) dozu od 2×10^{17} jona/cm² d) dozu od dozu od 5×10^{17} jona/cm². [103]

³ Snimljene mikrofotografije poprečnog preseka površinskog sloja su zapravo mikrofotografije lamela (isečaka oblika kvadra, čija je priprema objašnjena u materijalima i metodama - poglavlje 4.2.2.2)

Na slici 5.5, prikazana je prosečna veličina nanočestica u zavisnosti od implantacione doze, a razmatrane su samo nanočestice iz zone 2. Vidi se da nanočestice za implantacionu dozu od 1×10^{17} jona/cm², imaju dva puta veće dijemetre u odnosu na nanočestice za dozu od 5×10^{16} jona/cm², što je u saglasnosti i sa odnosom primenjenih doza. Kod doze od 2×10^{17} jona/cm², prečnici čestica su čak četiri puta veći u odnosu na nanočestice za dozu od 1×10^{17} jona/cm², iako je primenjena samo dva puta veća doza. To ukazuje da postoji kritična doza (između druge i treće), nakon koje dolazi do promene proporcionalnosti veličine nanočestica prema primenjenoj dozi, tako da dolazi do formiranja znatno većih nanočestica. Kod najveće doze (5×10^{17} jona/cm²), atomska koncentracija gvožđa u podpovršinskom sloju se kreće u opsegu od 20 % do 45 %, i tu dolazi do stvaranja kontinualnog sloja.



Slika 5.5. Zavisnost prosečnog prečnika čestica iz zone 2 od doze implantacije. [103]



Slika 5.6. Zavisnost fraktalne dimenzije TEM mikrofotografija od doze implantacije.

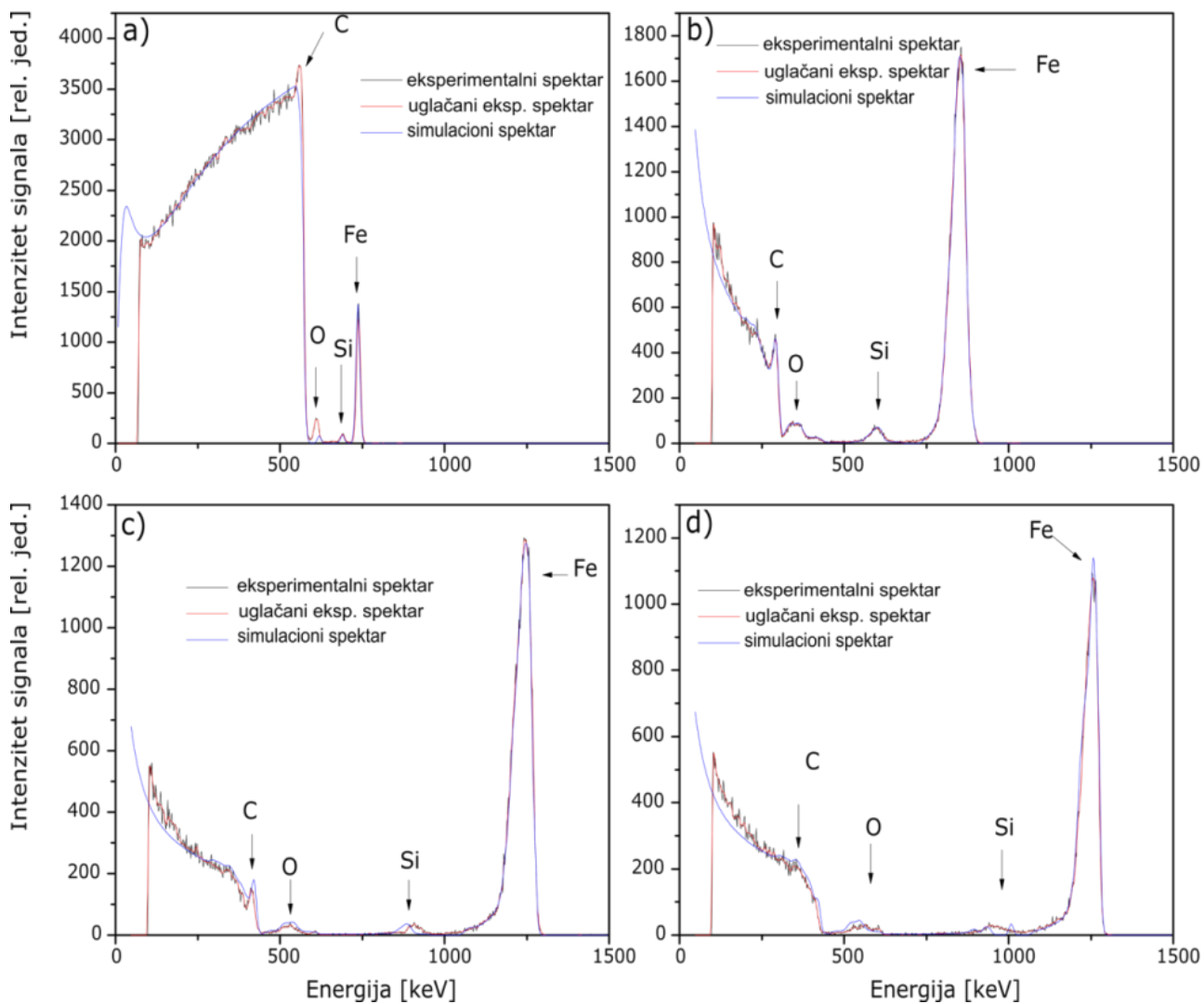
Na slici 5.6, prikazana je zavisnost fraktalne dimenzije poprečnog preseka površinskog sloja, od doze implantacije. Vrednosti su uzete sa više TEM mikrofotografija, i to sa više manjih, odabranih pravougaonih površina sa svake mikrofotografije, kako u obzir ne bi bio uzet deo mikrofotografija koje ne prikazuju sam uzorak, kao i deo zaštitnog sloja platine. Iz date zavisnosti se može uočiti da vrednost fraktalne dimenzije opada sa povećanjem doze, što je u skladu i sa povećanjem nanočestica gvožđa. Za doze od 5×10^{16} , 1×10^{17} i 2×10^{17} jona/cm², fraktalna dimenzija je gotovo konstantna, i može se primetiti blagi pad, dok za najveću dozu od 5×10^{17} jona/cm², fraktalna dimenzija beleži znatan pad. Ovo je najverovatnije posledica formiranja kontinualnog sloja gvožđa, čiji poprečni presek ne predstavlja kompleksnu površinu, pa se samim tim smanjuje i ukupna fraktalna dimenzija poprečnog preseka implantacionog sloja.

5.2 Hemijski sastav površine polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa

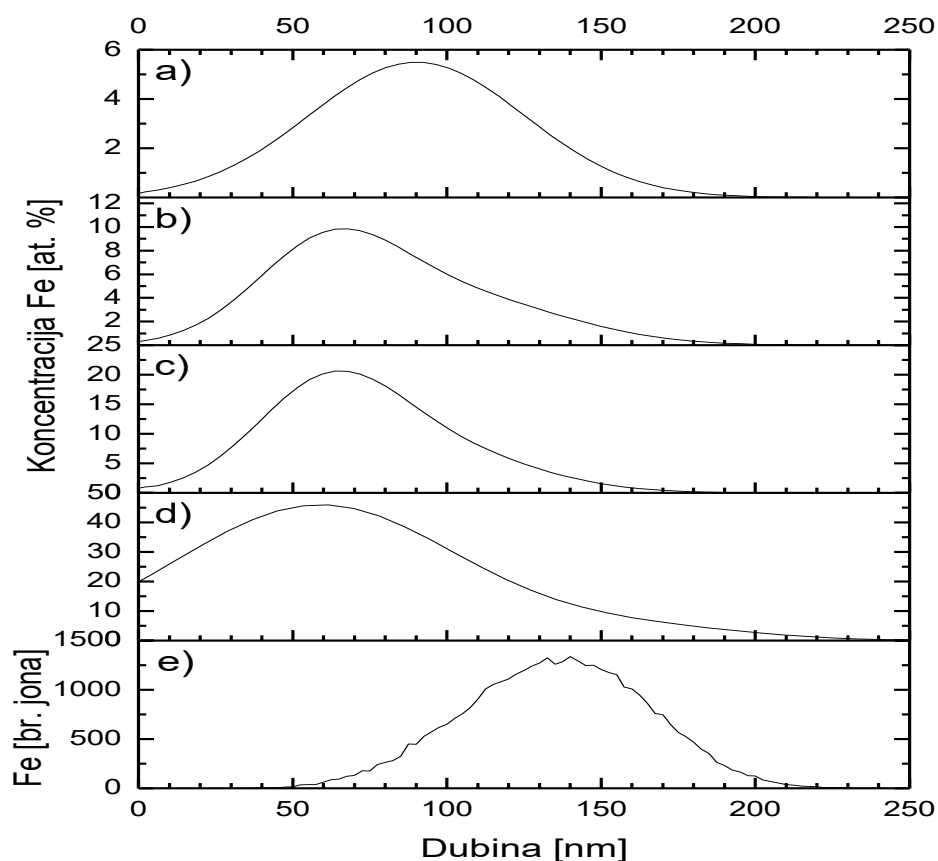
5.2.1 Određivanje hemijskog sastava metodom Raderfordove spektrometrije rasejanja

RBS spektri su dati su na slici 5.7, a njima odgovarajući koncentracioni⁴ profili gvožđa, prikazani su na slici 5.8. Na RBS spektrima implantiranih uzoraka se mogu identifikovati pikovi koji odgovaraju ugljeniku, kiseoniku, silicijumu, i gvožđu. Na osnovu kinematičkih faktora i upadnih energija snopa, određuje se položaj početka signala. Za uzorak implantiran dozom od 5×10^{16} jona/cm², položaji početka signala za C, O, Si, i Fe bi trebalo da budu na energijama od 574,5 keV, 624,2 keV, 694,6 keV, i 745,3 keV, respektivno. Za uzorak implantiran dozom od 1×10^{17} jona/cm², položaji početka signala bi trebalo da budu na energijama od 306,8 keV, 437,8 keV, 680,2 keV, i 903,6 keV, respektivno. Za doze od 2×10^{17} i 5×10^{17} jona/cm², položaji početka signala bi trebalo da budu na 434,7 keV za C, 620,3 za O, 963,6 keV za Si, i 1280,1 za Fe. Kada neki element nije prisutan na samoj površini, već više u dubini uzorka, početak njegovog signala može biti na manjoj energiji od predviđene, zbog toga što upadni joni gube energiju pri prolasku kroz površinski sloj. Simulacioni spektar, na osnovu koga je određen koncentracioni profil gvožđa, pokazuje veoma dobro slaganje sa eksperimentalnim. Sa koncentracioni profila gvožđa, na slici 5.8, može se videti da pozicija maksimuma koncentracije varira sa primenjenom implantacionom dozom. Za uzorak implantiran najmanjom dozom, maksimum se nalazi na 88,3 nm ispod površine, dok se za naredne tri doze, maksimumi nalaze na 67,8 nm, 63,7 nm, i 61,6 nm respektivno. Sa povećanjem doze, maksimumi koncentracije implantiranog gvožđa se približavaju površini. S druge strane, prema SRIM 2013 proračunu, maksimum projektovanog dometa je na 140 nm. Ova razlika je najverovatnije posledica rasprašivanja, kao i promene materijala mete tokom implantacije, koje nije uzeto u obzir kod SRIM simulacije. Vrednosti doza izmerenih integratorom struje, i određenih iz RBS spektara, date su u tabeli 5.1. [103] Doze izmerene strujnim integratorom predstavljaju broj jona emitovanih ka meti, dok doze određene iz RBS merenja predstavljaju broj implantiranih jona u metu. Implantirane doze, određene iz RBS merenja, ne razlikuju se mnogo od vrednosti izmerenih strujnim integratorom, osim za najveću dozu gde je iz RBS-a izračunato da je implantirana doza $3,3 \times 10^{17}$ jona/cm². Ako se osvrnemo na površinske koncentracije gvožđa, vidimo da je kod uzorka implantiranog najvećom dozom, koncentracija gvožđa na samoj površini 19,9 %, što ukazuje da je početni deo koncentracionog profila uklonjen sa površine zbog izuzetno izraženog efekta rasprašivanja.

⁴ Izraz „koncentracioni profil”, odnosi se na prostornu (linijsku) distribuciju koncentracije elementa od interesa, posmatrano od površine ka unutrašnjosti uzorka



Slika 5.7. RBS spektri uzoraka HDPE-a implantiranog jonima gvožđa za: a) Dozu od 5×10^{16} jona/cm²; b) Dozu od 1×10^{17} jona/cm²; c) Dozu od 2×10^{17} jona/cm²; d) Dozu od 5×10^{17} jona/cm². Identifikacija elemenata se radi na osnovu jednačine 4.2 [78,79]



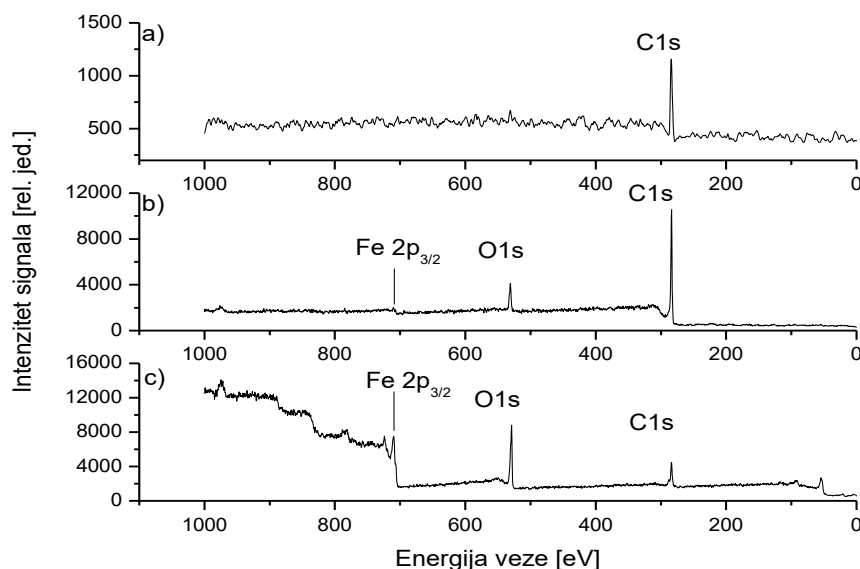
Slika 5.8. Koncentracijski profili gvožđem implantiranog HDPE-a, za doze od a) 5×10^{16} jona/cm², b) 1×10^{17} jona/cm², c) 2×10^{17} jona/cm² i d) 5×10^{17} jona/cm². e) SRIM 2013 proračun projektovanog dometa [103].

Tabela 5.1. Vrednosti implantacionih doza izmerenih integratorom struje jonskog implantera (DIS), vrednosti implantacionih doza određenih iz RBS merenja (D.RBS), atomske koncentracije gvožđa na samoj površini (prva tačka koncentracionih profila) (P.K. Fe), i maksimalne vrednosti koncentracija gvožđa na koncentracionim profilima (Maks. konc Fe) [103]

D.I.S. [10^{17} cm ⁻²]	D. RBS [10^{17} cm ⁻²]	P.K. Fe [at.%]	Maks. konc. Fe [at.%]
0.5	0.53	0.16	5.5
1	0.97	0.30	9.9
2	1.84	0.78	20.7
5	3.14	19.87	46.1

5.2.2 Određivanje hemijskog sastava metodom rendgenske fotoelektronske spektroskopije

Na slici 5.9 prikazani su XPS spektri neimplantiranog HDPE-a, i uzoraka gvoždem implantiranog HDPE-a [102]. Linija Fe 2p je uočljiva kod uzoraka implantiranih sa dve najveće doze, s tim što je kod uzorka implantiranog manjom dozom (2×10^{17} jona/cm²) ova linija niskog intenziteta, dok je kod uzorka implantiranog najvećom dozom, ta linija veoma visokog intenziteta. Linija O 1s postaje vidljiva kod implantiranih uzoraka.

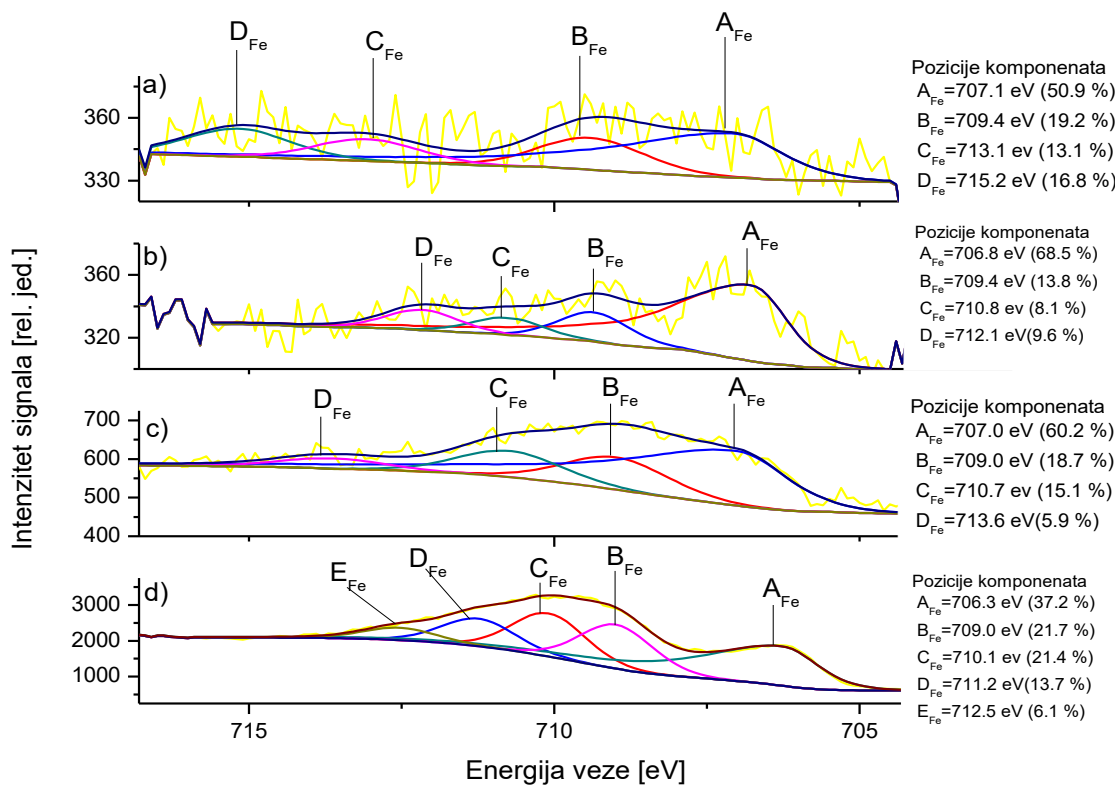


Slika 5.9. XPS spektri a) neimplantiranog HDPE-a, b) HDPE-a implantiranog jonima Fe⁺ dozom od 2×10^{17} jona/cm² i c) HDPE-a implantiranog jonima Fe⁺ dozom od 5×10^{17} jona/cm². [102]

Dekonvoluirani spektri Fe 2p_{3/2} spektralnih linija, dati su na slici 5.10. Pozicija komponente A_{Fe} (videti sliku 5.10) u spektrima sva četiri implantirana uzorka, odgovara poziciji gvožđa u čistom, metalnom obliku [104,105]. Komponente B_{Fe}, C_{Fe}, D_{Fe} i E_{Fe} se mogu pripisati oksidima gvožđa, jer je za linije oksidâ gvožđa karakteristično višestruko (multipletno) cepanje visokospinskih Fe linija [104,106]. To znači da se Fe 2p_{3/2} linija bilo kojeg oksida gvožđa, sastoji iz nekoliko komponenata. Sa desne strane svakog dijagrama, dati su procentualni udeli svake od komponenata u ukupnom signalu. S obzirom da se pozicije i procentualni udeli komponenata B_{Fe}, C_{Fe}, D_{Fe} i E_{Fe}, ne poklapaju sa podacima iz literature ni za jedan pojedinačni oksid gvožđa [104,105], može se pretpostaviti da je u uzorcima prisutno više različitih oksida gvožđa, što je dovelo do takvog ukupnog signala. Može se videti i da je udeo metalnog gvožđa (komponenta A_{Fe}) najveći u uzorku implantiranom najmanjom dozom (68,5 %), dok je najmanji u uzorku implantiranom najvećom dozom (37,2 %). Treba imati u vidu da je informaciona dubina XPS-a svega oko 10 nm, pa razlike mogu biti prouzrokovane i različitom distribucijom elemenata po dubini.

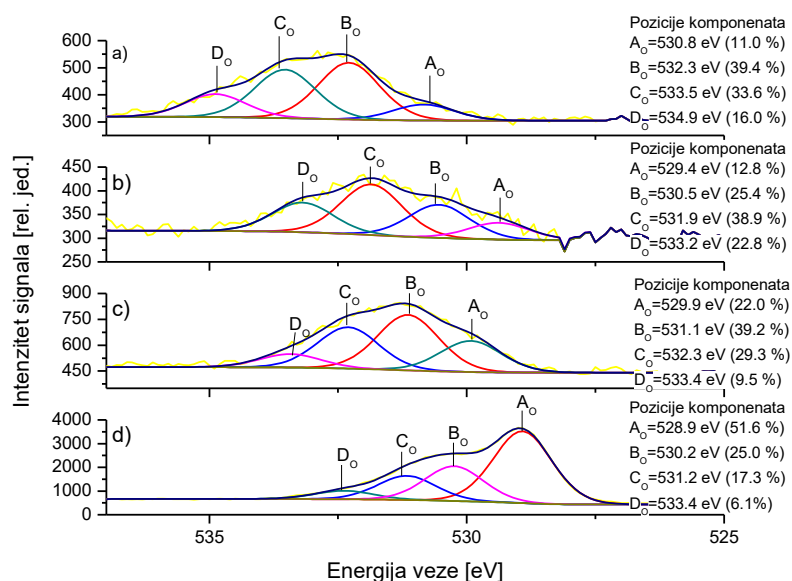
Na slici 5.11, prikazani su dekonvoluirani spektri kiseonikove O 1s spektralne linije. Kod uzorka implantiranog najmanjom dozom (5×10^{16} jona/cm²), komponenta A_O verovatno potiče od oksidâ gvožđa ili njihovih defekata [105], dok B_O i C_O komponente verovatno potiču od organskih jedinjenja, koja zauzimaju pozicije od 530,9 eV do 533,8 eV [107]. Poslednja, D_O komponenta, može se pripisati jedino molekulima vode [107], koji najverovatnije potiču od vlage iz atmosfere. Sa porastom doze implantacije, komponente koje potiču od oksidâ gvožđa (529 eV-530 eV) postaju sve izraženije, dok se komponenta koja odgovara molekulima vode, D_O, pomera ka manjim

energijama veze, koje odgovaraju organskim jedinjenjima [107]. B_O komponenta zauzima pozicije od 530,2 eV do 531,1 eV. Komponente ispod 530,9 eV mogu se pripisati oksidima gvožđa, dok komponente u opsegu između 530,9 eV i 531,3 eV mogu poticati od gvožđe hidroksidâ, defekata oksidâ gvožđa ili organskih jedinjenja [105,108]. Imajući u vidu prirodu sistema, najverovatnije je svaka od navedenih mogućih komponentata prisutna u uzorcima.

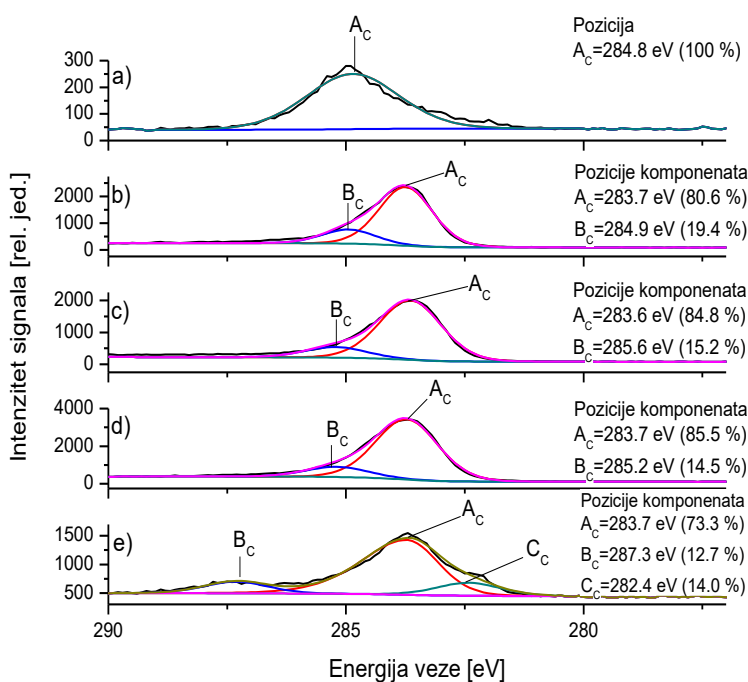


Slika 5.10. Dekonvoluirani spektri Fe 2p_{3/2} linije za uzorke HDPE-a implantirane jonima Fe⁺ dozom od: a) 5 × 10¹⁶ jona/cm², b) 1 × 10¹⁷ jona/cm², c) 2 × 10¹⁷ jona/cm² i d) 5 × 10¹⁷ jona/cm². [102]

Dekonvoluirani spektri ugljenikove C 1s linije, prikazani su na slici 5.12. Kod neimplantiranog HDPE-a, ova spektralna linija sadrži samo jednu komponentu, na očekivanoj poziciji od 284,8 eV [108] (slika 5.12 a). Implantacija je prouzrokovala znatne promene tako da se za implantacione doze od 5 × 10¹⁶, 1 × 10¹⁷ i 2 × 10¹⁷ jona/cm², linija sastoji iz dve komponente. Dominantna komponenta A_C se nalazi na 283,7 eV, a druga – komponenta B_C, zauzima pozicije između 284,9 eV i 285,6 eV. Komponenta A_C verovatno potiče od sp² hibridizovanog ugljenika [109], mada bi mogla da potiče i od gvožđe-karbidâ (Fe_x-C), kod kojih se spektralna linija nalazi na nešto manjim energijama (283,2-283,3 eV) [109,110]. Imajući u vidu da dati uzorci sadrže gvožđe u veoma malom procentu, pogotovo u površinskoj oblasti, nekoliko nanometara od površine, prisustvo gvožđe-karbidâ se nije verovatno. C 1s linija uzorka implantiranog najvećom dozom, sastoji se od 3 komponente (slika 5.12 e). Komponenta A_C je najdominantnija i kod ovog uzorka, ali se druga komponenta (B_C) sada nalazi na 287,3 eV što je pozicija karakteristična za etre, ketone, ili aldehide [111]. Treća komponenta (C_C) pozicionirana je na 282,4 eV, što odgovara segregacionom ugljeniku na površini čistog gvožđa (ugljenik adsorbovan na granicama čestica gvožđa) [110,112].



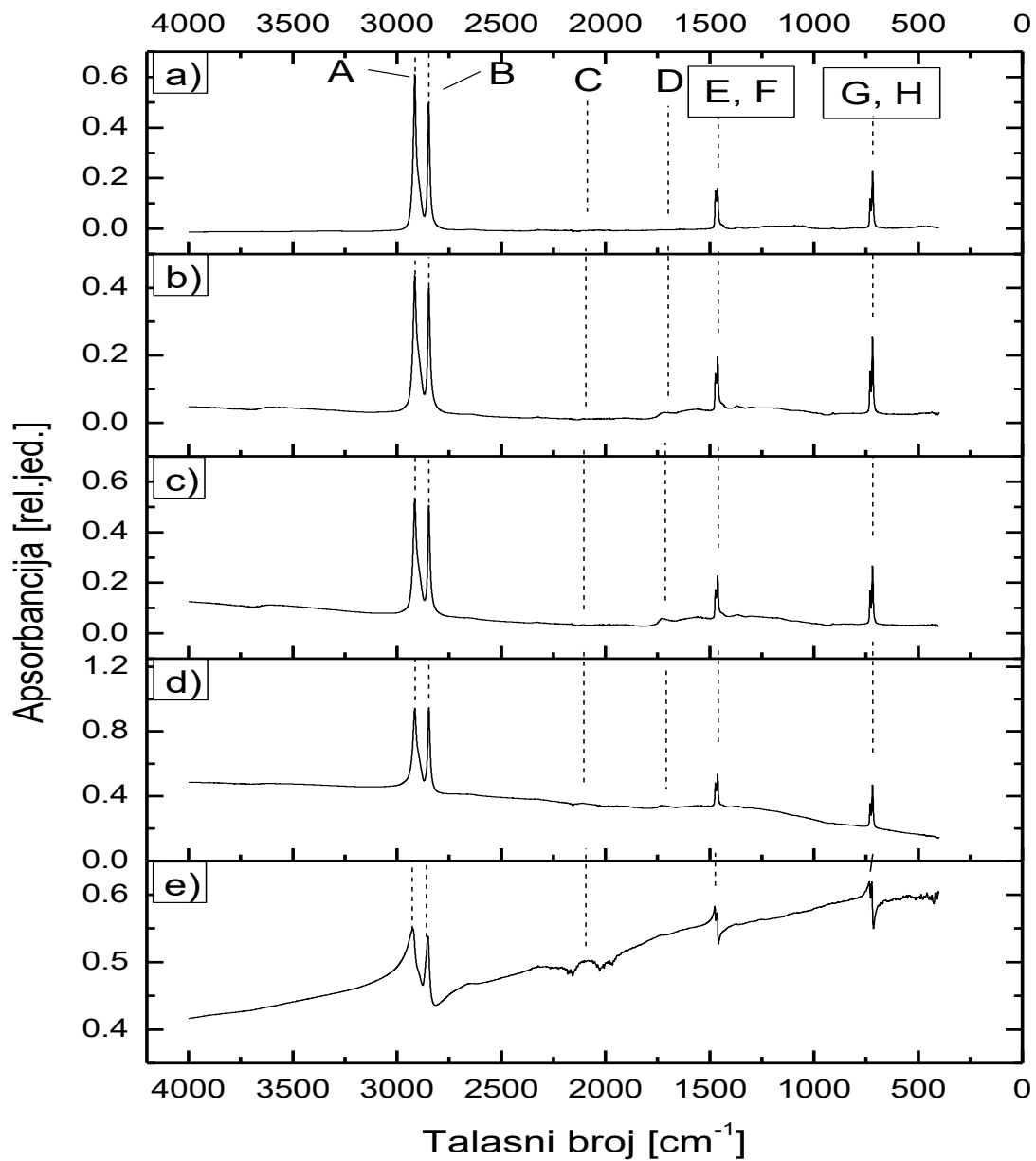
Slika 5.11. Dekonvoluirani XPS spektri O 1s linije uzoraka HDPE-a implantiranih jonima Fe⁺, pri dozi od: a) 5×10^{16} jona/cm², b) 1×10^{17} jona/cm², c) 2×10^{17} jona/cm² i d) 5×10^{17} jona/cm². [102]



Slika 5.12. Dekonvoluirani XPS spektri C 1s linije uzoraka a) neimplantiranog HDPE-a, i HDPE-a implantiranog jonima Fe⁺, pri dozi od b) 5×10^{16} jona/cm², c) 1×10^{17} jona/cm², d) 2×10^{17} jona/cm² i e) 5×10^{17} jona/cm². [102]

5.2.3 Određivanje hemijskog sastava metodom infracrvene spektrometrije sa Furijeovom transformacijom

Infracrvenom spektrometrijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR) ispitivane su promene u dominantnim vibracionim grupama i hemijskim vezama polimera, nastalim kao posledica jonske implantacije. Na slici 5.13 prikazani su FTIR spektri neimplantiranog HDPE-a i Fe/HDPE uzoraka. U tabeli 5.2, data je lista detektovanih vibracionih traka. Neimplantirani HDPE ima dve karakteristične intenzivne trake, A i B, koje odgovaraju CH₂ asimetričnim i simetričnim istežućim vibracijama [113], dubletne trake srednjeg intenziteta, E i F, korespondirajuće CH₂ savijajućim vibracijama, i dubletne trake G i H, korespondirajuće ljuļajućim CH₂ vibracijama [114]. Nakon implantacije, pozadinski signal postaje znatno viši, te se u spektru Fe/HDPE uzorka implantiranog najmanjom dozom, pojavljuje nova traka D na 1717 cm⁻¹, veoma niskog intenziteta, koja po svom položaju odgovara C=O istežućoj vibraciji ketonâ. Pored toga, primetno je i da su relativni intenziteti traka A i B promenjeni, te nakon implantacije postaju gotovo jednaki. U spektrima uzoraka implantiranih dozama od 1×10¹⁷ i 2×10¹⁷ jona/cm², traka D se pomera na 1732 cm⁻¹, što odgovara vrednosti talasnog broja C=O vibracije u aldehidima [114]. Pozicije traka A, B, E, F, G i H, ne menjaju se za doze od 5×10¹⁶, 1×10¹⁷ i 2×10¹⁷ jona/cm². Najveća implantaciona doza (5×10¹⁷ jona/cm²) dovela je i do najvećih promena u FTIR spektru. Intenzitet bazne linije znatno raste, tako da su glavne trake, karakteristične za HDPE (A i B), manje izražene i blago pomerene ka većim talasnim brojevima. Blagi pomeraj ka većim talasnim brojevima je zabeležen i za trake CH₂ istežuće vibracije (E i F), kao i za CH₂ ljuļajuće (G i H). Ovi pomeraji se mogu pripisati znatnoj promeni hemijskog okruženja, što je posledica destrukcije polimernih lanaca, usled primene velike doze implantacije. Pored pomeranja položaja traka određenih vibracija, gubi se traka D, koja odgovara C=O istežućoj vibraciji, a pojavljuje se nova na 2080 cm⁻¹ (C), koja se ne može pripisati nijednoj specifičnoj vibraciji, i najverovatnije se radi o kombinacionoj traci ili overtonu. Iz datih spektara se može videti da su promene u sastavu površine veoma zavisne od implantacione doze, pa se na osnovu promena u spektrima može pretpostaviti da sa povećavanjem doze dolazi do nastajanja novih jedinjenja, što se ogleda u pojavi novih vibracionih traka, promeni njihovog položaja, kao i porastu pozadinskog signala.



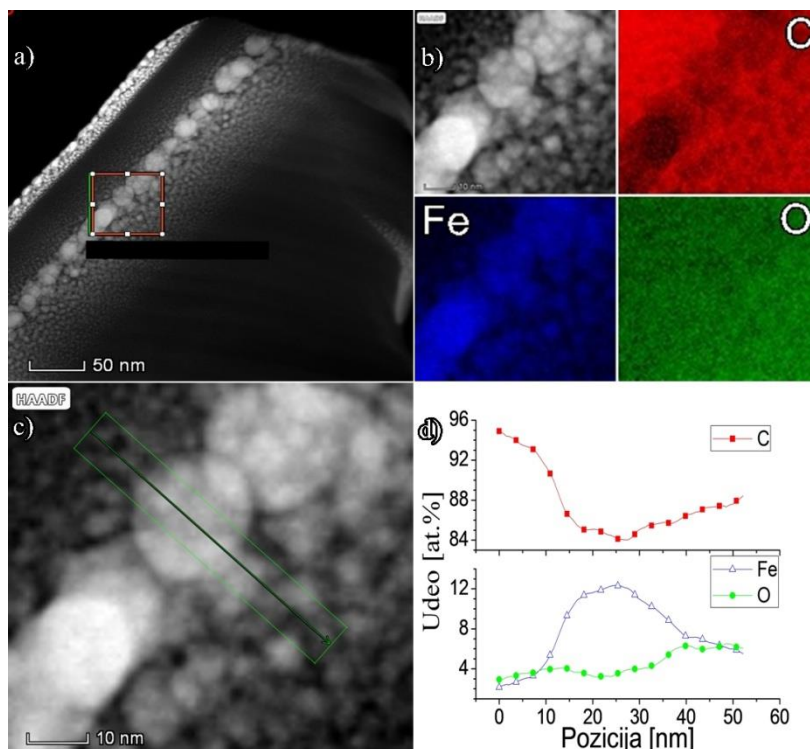
Slika 5.13. FTIR spektri uzoraka: a) neimplantiranog HDPE-a, b) Fe/HDPE-a implantacione doze 5×10^{16} jona/cm², c) Fe/HDPE-a implantacione doze 1×10^{17} jona/cm², d) Fe/HDPE-a implantacione doze 2×10^{17} jona/cm², i e) Fe/HDPE-a implantacione doze 5×10^{17} jona/cm². [102]

Tabela 5.2. Vibracije detektovane u HDPE i Fe/HDPE uzorcima; Pored svake grupe u stoji oznaka, gde i_A predstavlja asimetričnu istežuću, i_S - simetričnu istežuću, s – savijajuću, i_l – ljuľajuću. Slovim A, B, C, D, E, F, G, H, u zagradama, označene su vibracije sa slike 5.13. Slovom U su označene nepoznate vibracije. U poljima u kojima umesto pozicije trake stoji slovo N, ono označava da ta vibracija kod tog uzorka nije detektovana. U prvoj koloni su nabrojane sve detektovane vibracije, a u ostalim kolonama su date pozicije tih vibracija u spektrima, za svaki uzorak u različitoj koloni. Uzorci su obeleženi redom od neimplantiranog HDPE-a do Fe/HDPE-a implantiranog najvećom dozom, oznakama U_0 , U_1 , U_2 , U_3 i U_4 , respektivno. [102]

Vibracija	Pozicija trake U_0 [cm^{-1}]	Pozicija trake U_1 [cm^{-1}]	Pozicija trake U_2 [cm^{-1}]	Pozicija trake U_3 [cm^{-1}]	Pozicija trake U_4 [cm^{-1}]
$\text{CH}_2 i_A$ (A)	2915	2915	2915	2915	2924
$\text{CH}_2 i_S$ (B)	2847	2847	2847	2847	2851
U. (C)	N	N	N	N	2080
$\text{C=O } i$ (D)	N	1717	1732	1733	N
$\text{CH}_2 s$ (E)	1472	1472	1472	1472	1475
$\text{CH}_2 s$ (F)	1462	1462	1462	1462	1464
$\text{CH}_2 l$ (G)	730	730	730	730	735
$\text{CH}_2 l$ (H)	719	719	719	719	722

5.2.4 Određivanje lokalnog hemijskog sastava metodom energijski disperzivne rendgenske spektroskopije

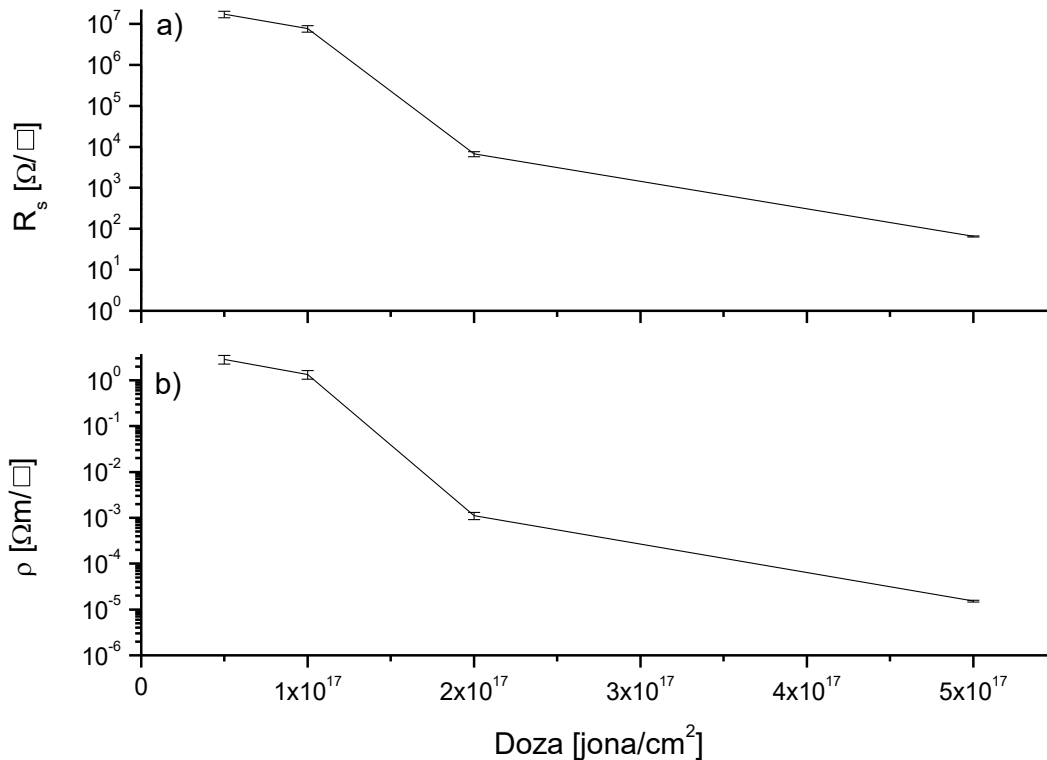
Radi preciznog utvrđivanja distribucije elemenata u i oko samih nanočestica, snimljena je HAADF (High Angle Annular Dark Field imaging) mikrofotografija sa EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy - energijski disperzivna rendgenska spektroskopija) mapiranjem elemenata. Na slici 5.14, pored HAADF mikrofotografije i EDS mape elemenata, prikazano je i EDS linijsko skeniranje pojedinačne čestice. Varijacije kontrasta na HAADF mikrofotografijama pokazuju razlike u atomskim brojevima (osvetljenost je proporcionalna kvadratu atomskog broja). Tanki svetli sloj u gornjem delu slike 5.14 a), predstavlja zaštitni platinski sloj, dok svetle okrugle tačke nekih 50 nm ispod površine, predstavljaju nanočestice gvožđa. Na slici 5.14 b) predstavljene su mape elemenata odgovarajuće mikrofotografije sa slike 5.14 a), gde crvena predstavlja mapu ugljenika (C), plava mapu gvožđa (Fe), i zelena mapu kiseonika (O). Na slici 5.14 c) je prikazana mikrofotografija visoke rezolucije, gde zelena uokvirena linija predstavlja skenirajuću putanju elektronskog snopa, za EDS analizu elemenata. Iz mapiranja elemenata na slici 5.14 b), potvrđeno je da su svetlije okrugle tačke na HAADF mikrofotografijama zapravo nanočestice gvožđa. Mape elemenata se veoma dobro poklapaju, te u oblastima gde su formirane nanočestice gvožđa, koncentracija ugljenika je manja. Koncentracija kiseonika deluje ravnomerno raspoređeno po celoj skeniranoj površini, mada se iz linijskog EDS skeniranja može videti da je koncentracija kiseonika niža u oblastima unutar nanočestice gvožđa. Gvožđe je naizgled, gotovo u potpunosti lokalizovano unutar nanočestica, mada se to ne može tvrditi s obzirom da metoda nema toliku osetljivost da bi detektovala pojedinačne atome gvožđa van nanočestica.



Slika 5.14. a) HAADF mikrografija; b) EDS mapiranje elemenata Fe, C i O oblasti uokvirene pod a; c) HAADF mikrografija visoke rezolucije oblasti uokvirene pod a; d) Procentualni atomski udeo elemenata Fe, C, i O, duž zelene uokvirene linije sa slike pod c). [103]

5.3 Električna svojstva površine polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa

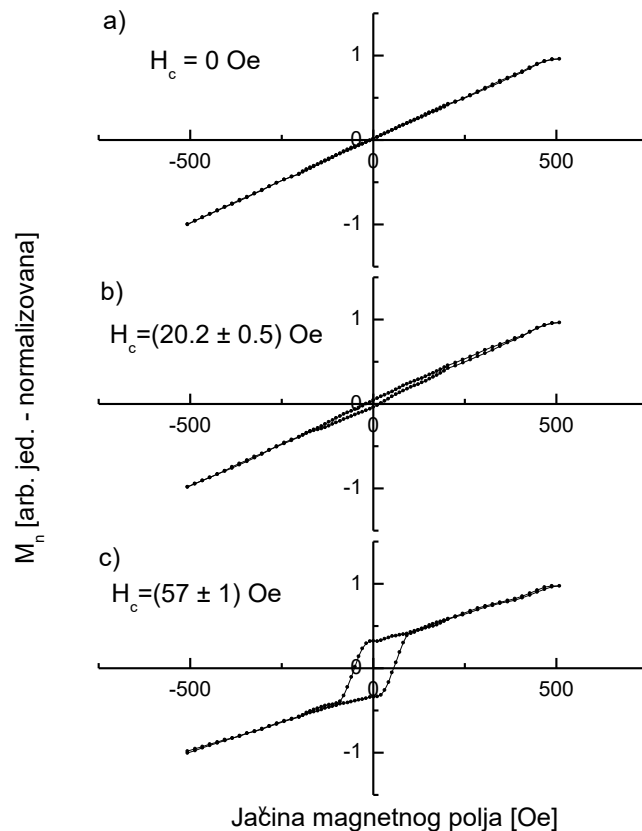
Zavisnost slojne električne otpornosti od doze implantacije, prikazana je na slici 5.15. Sa slike se može videti jasan trend smanjenja električne otpornosti sa povećanjem doze, s tim da se između druge i treće tačke uočava najznačajnije smanjenje (3 reda veličine), tako da vrednost slojne električne otpornosti za uzorak implantiran dozom od 2×10^{17} jona/cm² pada na oko $7 \text{ k}\Omega/\square$. Dalja implantacija, međutim, vodi i ka daljem smanjivanju slojne električne otpornosti, te tako za poslednje dve tačke, dolazi do smanjenja slojne električne otpornosti za dva reda veličine, na oko $70 \text{ }\Omega/\square$. Ovakva promena slojne otpornosti sa povećanjem implantacione doze, u skladu je sa ranijim istraživanjima metal – polimernih implantata [46,115]. To se može zaključiti i iz TEM mikrografija, na kojima se može videti kako se veličina metalnih nanočestica povećava sa dozom, i za najveću dozu se dobija kontinualni metalni sloj. Iz dobijenih vrednosti slojne električne otpornosti, i na osnovu koncentracionih profila gvožđa (RBS), vrednosti slojne električne otpornosti su preračunate u specifičnu električnu otpornost (slika 5.15 b). Uzeto je da se implantirani sloj prostire do tačke u kojoj je koncentracija gvožđa 0,5 %. Oblik zavisnosti od implantacione doze je isti kao i za slojnu električnu otpornost, a vrednost za najveću implantacionu dozu je reda $10^{-5} \text{ }\Omega\text{m}$.



Slika 5.15. a) Slojna otpornost Fe/HDPE uzoraka u zavisnosti od implantacione doze; [102] b) Specifična otpornost kompozitnog Fe/HDPE sloja u zavisnosti od implantacione doze.

5.4 Magnetna svojstva površine polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa

Na slici 5.16, prikazani su magnetni histerezisi uzoraka Fe/HDPE, za doze od 1×10^{17} jona/cm², 2×10^{17} jona/cm², i 5×10^{17} jona/cm². S obzirom da su magnetni histerezisi za implantacione doze od 5×10^{16} i 1×10^{17} jona/cm², veoma slični, prikazan je samo jedan od njih (5.16 a). Koercitivnost ova dva uzorka je približna nuli, što je karakteristično za superparamagnetne materijale. Kod doze od 2×10^{17} jona/cm², koercitivnost već ima merljivu vrednost od oko 20 Oe, dok je kod doze od 5×10^{17} jona/cm² (najveće doze), koercitivnost gotovo 3 puta veća, što znači da je odnos koercitivnosti približan odnosu implantacionih doza. To ukazuje i da je feromagnetna faza prisutna za implantacione doze od 2×10^{17} jona/cm² i 5×10^{17} jona/cm². Magnetno ponašanje za dozu od 2×10^{17} jona/cm² je pod velikim uticajem superparamagnetnih čestica, ali prečnici znatnog broja nanočestica su iznad kritične vrednosti, što objašnjava i prisustvo feromagnetne faze. Sa povećanjem količine implantiranog gvožđa, histerezisna petlja poprima oblik karakterističan za feromagnetne materijale (slika 5.16 c), a poznato je da oblik histerezisne petlje zavisi od tipa magnetnih domena datog materijala.



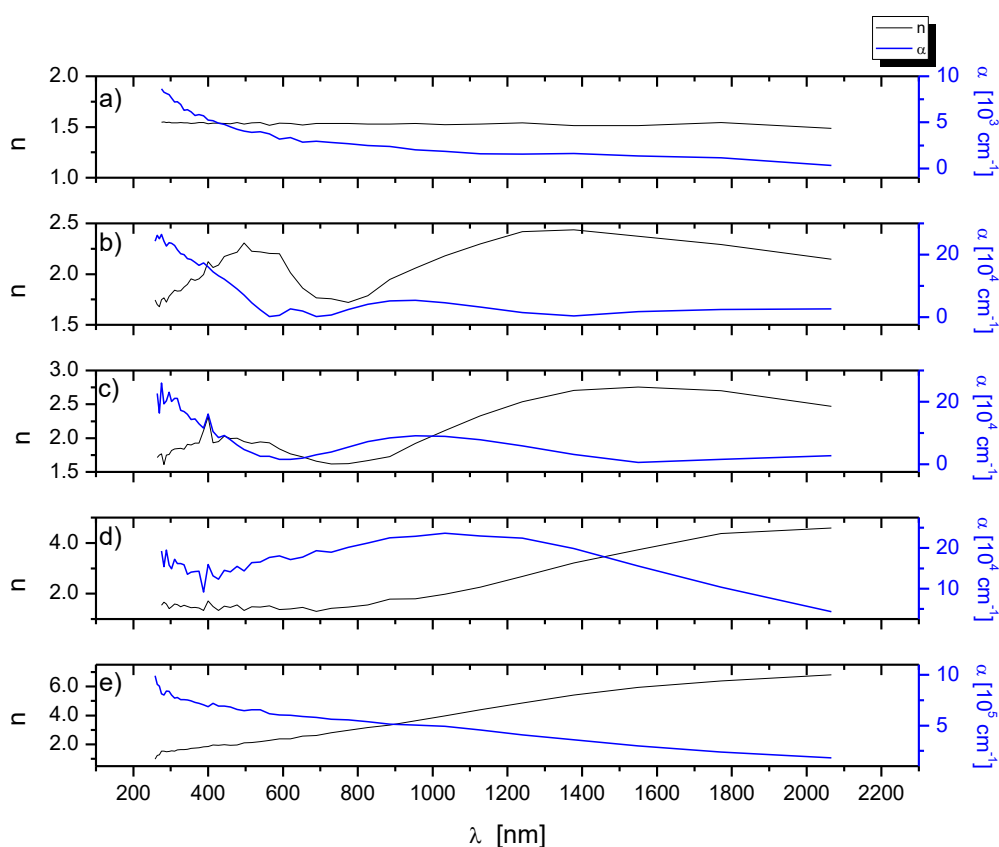
Slika 5.16. Krive magnetizacije na sobnoj temperaturi za uzorke implantirane dozama od: a) 1×10^{17} jona/cm²; b) 2×10^{17} jona/cm²; c) 5×10^{17} jona/cm². [103]

5.5 Optička svojstva površine polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa

5.5.1 Analiza optičkih svojstava metodom spektroskopske elipsometrije

Za analiziranje optičkih svojstava, u širokom opsegu talasnih dužina od 250 nm do 2200 nm, korišćena je metoda **spektroskopske elipsometrije**. Na slici 5.17, prikazani su spektri realnog dela indeksa prelamanja, n , i koeficijenta apsorpcije, α , u pomenutom opsegu talasnih dužina, od bliske UV, do bliske IR oblasti. Prikazani su rezultati dobijeni iz direktnog merenja, koji pretpostavljaju da je uzorak uniforman, i da nema distribucije po dubini. To znači da dobijeni rezultati predstavljaju rezultujući, ukupni signal. Iz dobijenih merenja se može videti da je implantacija dovela do znatnog povećanja indeksa prelamanja, tj. njegovog realnog dela n , ali i koeficijenta apsorpcije, α . Sa porastom doze, dobijene su i više vrednosti n i α , gotovo u celokupnom spektru. Kod neimplantiranog HDPE-a, indeks prelamanja je oko 1,5 u celom spektru, dok se kod koeficijenta apsorpcije može uočiti pad od UV oblasti ka IR oblasti. Implantacija dovodi do povećanja indeksa prelamanja, s tim što kod uzoraka 1 i 2, postoje dve oblasti karakterističnih lokalnih maksimuma, u vidljivom delu spektra (oko 500 nm), i u IR oblasti spektra. Kod uzoraka 3 i 4, vidi se kontinualan porast od UV oblasti ka IC oblasti spektra, i ulaženje u saturaciju u IR delu spektra. Tako se može primetiti da su vrednosti indeksa prelamanja, u vidljivom delu spektra, najviše za uzorke 1 i 2, dok su u IC delu spektra (tačnije, preko 1500 nm), te vrednosti veće kod

uzoraka 3 i 4. Kada su u pitanju vrednosti koeficijenta apsorpcije, tu je proporcionalnost sa dozom mnogo očiglednija, te su koeficijenti apsorpcije svakog uzorka implantiranog većom dozom, veći u svim delovima spektra. Kod uzoraka 1, 2, i 3, ponovo imamo karakteristične maksimume u vidljivoj (oko 275 nm) i IC oblasti (953 nm) dok kod uzorka 4, takođe kao i kod indeksa prelamanja, postoji kontinualan pad od vidljive ka IC oblasti. Povećanje koeficijenta apsorpcije, ali i indeksa prelamanja, u skladu je sa povećanjem implantacione doze. Do ovog povećanja može doći iz dva razloga: 1) zbog nastanka nanočestica gvožđa i 2) zbog promena u polimerima nastalim kao posledica jonske implantacije. Sa porastom doze, povećava se i količina unete primese, što u polimernoj sredini najverovatnije vodi porastu optičke gustine, ali i apsorpcije. S druge strane, radijaciona oštećenja vode raskidanju veza polimernog lanca [3], te apsorpcija može poticati od novonastalih organskih jedinjenja.



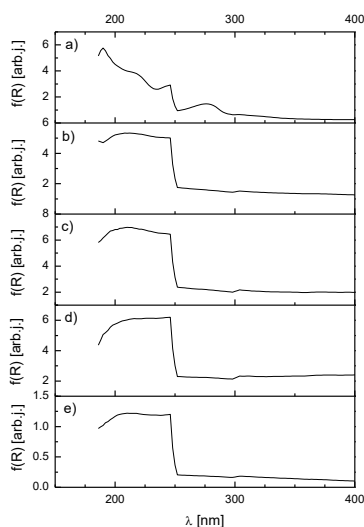
Slika 5.17. Elipsometrijski spektri indeksa prelamanja (n), i koeficijenta apsorpcije (α), za: a) HDPE; b) Fe/HDPE, doza = 5×10^{16} jona/cm²; c) Fe/HDPE, doza = 1×10^{17} jona/cm²; d) Fe/HDPE, doza = 2×10^{17} jona/cm²; e) Fe/HDPE, doza = 5×10^{17} jona/cm².

5.5.2 Analiza optičkih svojstava metodom UV-VIS spektroskopije

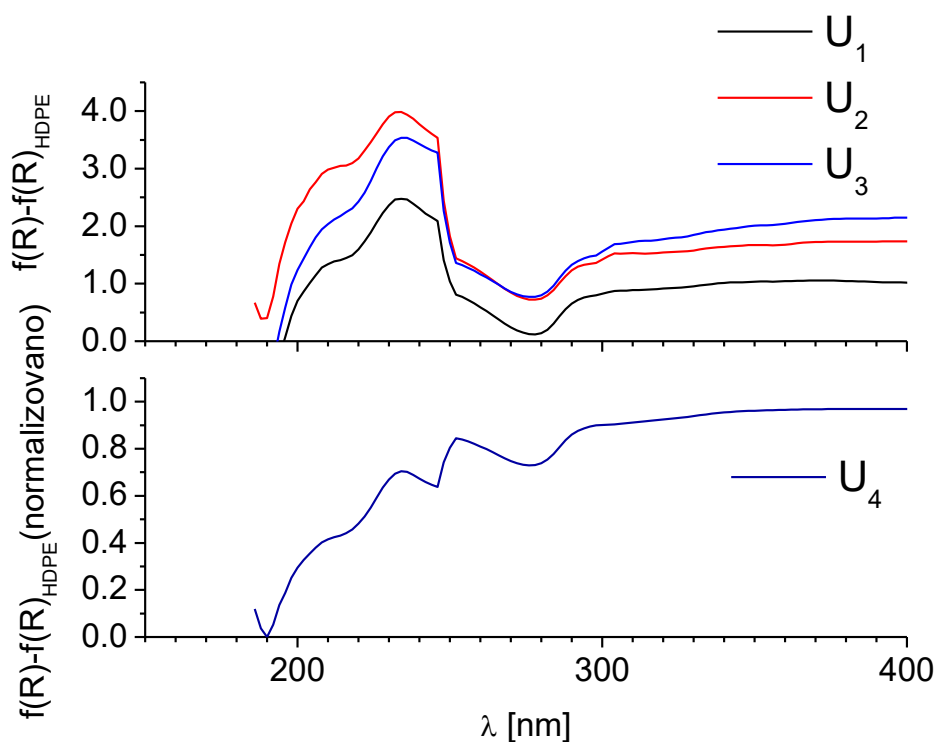
Optička svojstva HDPE-a implantiranog jonima gvožđa, ispitivana su i **UV-VIS spektroskopijom**. Kod ove analize, obuhvaćen je i dalji deo UV spektra (od 180 nm), i vidljivi deo spektra do 600 nm. Na slici 5.18 su prikazani UV-VIS spektri svih uzoraka. Može se uočiti da spektar svakog uzorka ima povećanu apsorpciju u UV delu spektra. Ovaj deo je prisutan i kod neimplantiranog HDPE-a, ali i kod svih implantiranih uzoraka. Primetno je međutim, da je deo sa povećanom apsorpcijom (remisionom funkcijom) znatno uži i manje strm kod neimplantiranog HDPE-a, i najverovatnije je prouzrokovan promenom ekscitacione lampe u tom delu spektra. Kod implantiranih uzoraka je taj deo širi, te se može pretpostaviti da je povećanje apsorpcije u tom delu spektra je uzrokovano promenama u sastavu površinskog sloja nakon implantacije. Kako bi prikazali apsorpciju, koja se javlja kao posledica implantacije, spektar neimplantiranog HDPE-a je oduzet od spektara ostalih uzoraka (slika 5.19). Možemo videti apsorpcione maksimume na 234 nm (za uzorke 1, 2 i 4) i 236 nm (za uzorak 3). Rezolucija instrumenta je 2 nm, tako da su pozicije maksimuma određene sa tačnošću ± 2 nm. Slični oblici i pozicije maksimuma, zabeleženi su kod elektrodinamičkih proračuna ekstinkcionih spektara sferičnih klastera gvožđa, baziranih na Mievoj (Mie) teoriji [50,116]. Može se uočiti da je apsorpcioni maksimum uzorka 2, viši od apsorpcionog maksimuma uzorka 3, što nije u skladu sa povećanjem doze, dok su u delu spektra od 270 nm do 600 nm, intenziteti apsorpcionog signala u skladu sa povećanjem doze. To bi moglo biti posledica Rejljevog (Rayleigh) rasejanja, koje je zastupljeno kada je talasna dužina emitovanog zračenja mnogo veća od prečnika čestice ($\lambda/d \geq 10$). Rejljevo rasejanje je proporcionalno veličini čestice, a obrnuto proporcionalno talasnoj dužini [117,118]:

$$I_s = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \right) \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{d}{2} \right)^6 \quad (5.1)$$

gde I_s predstavlja intenzitet rasutog zračenja, I_0 intenzitet upadnog zračenja, R je razdaljina između čestice i posmatrača, θ je ugao rasejanja sa površine čestice, λ je talasna dužina emitovanog zračenja, n indeks prelamanja, i d je prečnik čestice.



Slika 5.18. Apsorpcioni UV-VIS spektri za: a) HDPE; b) Fe/HDPE, doza = 5×10^{16} jona/cm²; c) Fe/HDPE, doza = 1×10^{17} jona/cm²; d) Fe/HDPE, doza = 2×10^{17} jona/cm²; e) Fe/HDPE, doza = 5×10^{17} jona/cm². [103]



Slika 5.19. Apsorpcioni UV-VIS spektri, uzoraka implantiranog HDPE-a, od kojih je oduzet spektar netretiranog HDPE-a. S obzirom da je kod uzorka 4, visina apsorpcionog signala bila znatno niža od signala neimplantiranog HDPE-a, vrednosti dobijene nakon oduzimanja spektra netretiranog HDPE-a su normalizovane. [103]

5.6 Površinska energija polietilena velike gustine implantiranog jonima gvožđa

U tabeli 5.3, date su vrednosti izmerenih kontaktnih uglova kapljica tečnosti, sa uzorcima, dok su u tabeli 5.4, date izračunate vrednosti površinskih energija izračunate po VCG modelu.

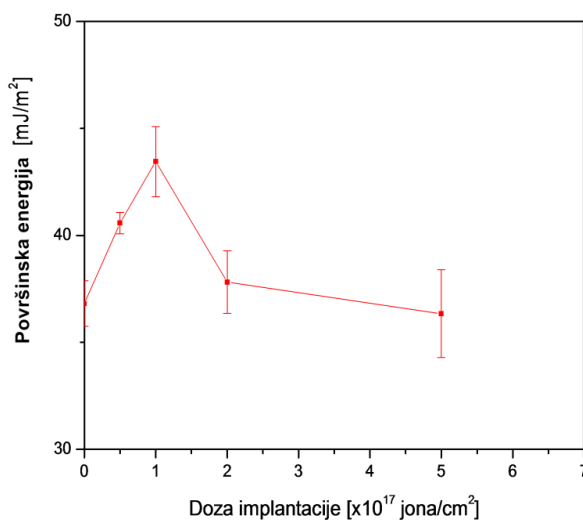
Tabela 5.3. Kontaktni uglovi referentnih tečnosti sa uzorcima. [102]

Doza [$\times 10^{17}$ jona cm^{-2}]	Kontaktни ugao		
	voda [°]	etilen glikol [°]	dijodmetan [°]
0	97±1	60±1	46±3
0,5	77±2	48.8±0.5	40±2
1	73±3	48±1	34±2
2	90.7±0.9	61±3	44±3
5	92±5	62±3	47±4

Tabela 5.4. Izračunate vrednosti ukupne površinske energije (γ_s) i njenih komponenata, disperzivne⁵ (γ_s^D), polarne (γ_s^P), Luisovske (Lewis) kiselinske (γ_s^+), i Luisovske bazne (γ_s^-). [102]

Doza [$\times 10^{17}$ jona cm^{-2}]	γ_s^D [mJ m^{-2}]	γ_s^+ [mJ m^{-2}]	γ_s^- [mJ m^{-2}]	γ_s^P [mJ m^{-2}]	γ_s [mJ m^{-2}]
0	37 \pm 2	0.4 \pm 0.2	0.02 \pm 0.04	0.1 \pm 0.2	37 \pm 1
0,5	39 \pm 1	0.06 \pm 0.0	8 \pm 2	1.2 \pm 0.6	40.6 \pm 0.5
1	42.3 \pm 0.9	0.04 \pm 0.0	12 \pm 3	1 \pm 1	43 \pm 2
2	37 \pm 2	0.04 \pm 0.0	2.0 \pm 0.8	0.49 \pm 0.07	38 \pm 2
5	36 \pm 2	0.1 \pm 0.1	7 \pm 2	0.6 \pm 0.2	36 \pm 2

Na slici 5.20, data je zavisnost ukupne površinske energije od doze implantacije. Kao što se može videti iz tabele 5.4 i slike 5.20, vrednost ukupne površinske energije raste do doze od 1×10^{17} jona/ cm^2 , dostiže maksimum, nakon čega se smanjuje sa povećanjem doze, i za najveću dozu od 5×10^{17} jona/ cm^2 pada na vrednost blisku onoj za netretirani HDPE, od oko 36 mJ/m^2 . S druge strane, disperzivna komponenta je dominantna kod svih uzoraka.



Slika 5.20. Zavisnost ukupne površinske energije HDPE-a i uzoraka HDPE-a implantiranog jonima gvožđa, od implantacione doze. [102]

To praktično znači da implantacija nije promenila disperzivni karakter površine HDPE-a, i pored znatnih radijacionih oštećenja, i nastanka novih organskih jedinjenja. Odatle se može pretpostaviti i da su novoformirana organska jedinjenja uglavnom disperzivnog karaktera. Kod implantiranih uzoraka, međutim, vidimo da je Luisovska bazna komponenta dominantna u odnosu na Luisovsku kiselinsku, za razliku od neimplantiranog HDPE-a, što znači da su nakon implantacije, dominantno formirana jedinjenja koja sadrže slobodan elektronski par.

⁵ Disperzivna komponenta potiče od disperzivnih Van der Valsovskih (Van der Waals) interakcija, koje postoje kod svih molekula bez obzira na postojanje dipolnog momenta. Ova komponenta je dominantna kod hidrofobnih materijala.

6. Diskusija

Implantacija gvožđa dovela je do znatnih promena površinskih svojstava HDPE-a. Iako su znatne promene očekivane za ovako velike doze, u ovom radu su pokazane specifične zavisnosti tih promena od implantacione doze, koje do sada nisu bile ispitane, pogotovo kada su u pitanju Fe/HDPE implantati.

AFM i TEM analizama su utvrđene znatne izmene hrapavosti i morfologije površine HDPE-a, uzrokovane jonskom implantacijom gvožđa pri različitim dozama. Hrapavost i morfologija površine se menjaju na sličan način, pa je za implantacione doze od 5×10^{16} , 1×10^{17} i 2×10^{17} jona/cm², hrapavost je približno konstantna, a na površini se javljaju slične strukture. Kod najveće doze (5×10^{17} jona/cm²), međutim, došlo je do daljeg povećanja hrapavosti, te je hrapavost oko dva puta veća nego za tri manje doze, a došlo je i do formiranja sasvim drugačijih, sferičnih, kontinualnih struktura. Te strukture, podsećaju na strukture koje nastaju kao posledica topljenja polietilena. Lokalizovano zagrevanje do ekstremno visokih temperatura je prateći efekat tokom penetracije implantiranog jona kroz materijal [3], ali ne i makroskopski rast temperature površine, pogotovo za male gustine struje implantacije ($< 1 \mu\text{A}$) [119]. Ovakve strukture su mogle nastati kao posledica produženog izlaganja lokalnim porastima temperature („toplotnim šiljcima”). Unutar latentnih trajektorija, tokom penetracije upadnog jona, temperatura može porasti čak i do temperatura od 10^4 K [6]. Treba napomenuti da lokalni porast temperature ima veoma kratko vreme života (~ 100 ns), tako da nije očekivano da značajno utiče na makroskopsku temperaturu površine [3]. Rasprašivanje je još jedan značajan faktor koji utiče na promene u površinskoj hrapavosti i morfologiji, pogotovo za velike implantacione doze. Na faznim slikama se može uočiti da je površina i pored znatnih promena u morfologiji, zadržala homogenost, osim za najveću dozu, gde postoje oblasti različitog faznog odgovora. Zbog velike doze implantacije i znatnog rasprašivanja, koncentracija gvožđa na samoj površini je velika (~ 20 %), što onda i samu površinu čini nehomogenom. Nehomogenost površine kod uzorka implantiranog najvećom dozom, takođe ukazuje na razloge izuzetno velike hrapavosti. To bi se moglo objasniti formiranjem različitih hemijskih vrsta u različitim oblastima na površini, tokom implantacije, a zatim je i interakcija tih jedinjenja sa upadnim jonima gvožđa mogla biti veoma različita, što je posledično vodilo i različitom efektu rasprašivanja u pojedinim oblastima. Uzimajući u obzir kontinualnu promenu sastava tokom implantacije, uz efekat radijacionih oštećenja, ove promene u hrapavosti i morfologiji ukazuju da se najznačajniji stepen destrukcije površine dogodio između 2 najveće doze, što je u saglasnosti sa znatnim promenama u hemijskom sastavu, zabeleženim XPS-om i FTIR spektroskopijom. Tokom penetracije jona u polimer, postoje dva kompetitivna procesa: 1) presecanje polimernih lanaca i 2) formiranje slobodnih radikala, koje vodi formiranju poprečnih veza i konjugaciji postojećih hemijskih veza [120]. S druge strane, proces radiotermolize se očekuje tokom svake penetracije jona unutar latentnih trajektorija, dok bi druga posledica ovih procesa mogla biti degaziranje [3]. Kada je implantaciona doza dostigla vrednosti iznad 2×10^{17} jona/cm², sastav površine je najverovatnije počeo da se drastično menja, zbog nastajanja novih organskih jedinjenja u površinskoj oblasti, pa je znatan porast efekta degaziranja očekivan kao posledica, posebno kod plićih jonskih putanja. Zbog toga se može pretpostaviti da je došlo i do znatnog porasta efekta rasprašivanja, što je dalje najverovatnije povećalo brzinu promene sastava. Mnogo više vrednosti hrapavosti i „z” opsega u odnosu na neka prethodna istraživanja sličnih metal - polimernih kompozitnih sistema, formiranih jonskom implantacijom [121,122], mogle bi biti posledica nehomogenog rasprašivanja na površini HDPE koja je i u početnom stanju neimplantiranog HDPE-a bila znatno hrapavija [123,124]. Pored toga, poznat je i uticaj gustine jonske struje (fluksa) na hrapavost, tako da se hrapavost smanjuje sa povišavanjem gustine jonske struje [28]. Prinos rasprašivanja se može znatno razlikovati u zavisnosti od lokalnih morfoloških specifičnosti površine. Tako je prinos rasprašivanja znatno viši na zaravnima i kosinama, nego recimo na vrhovima kupastih oblika, ili sličnih izbočina [123,124]. Drugi razlog bi mogla biti

migracija šupljina i intersticijala HDPE-a, koja dodatno ističe već postojeće površinske neravnine [125]. Implantacija je međutim, dovela i do smanjenja fraktalne dimenzije površine, tj. njene dvodimenzionalne projekcije, što znači da je površina u celosti, i pored povećanja hrapavosti, postala manje kompleksna. Površina neimplantiranog HDPE-a ima veliki broj neravnina koje ostaju na površini kao posledica fabričkog procesa proizvodnje. I pored relativno male hrapavosti, te neravnine uzrokuju da u dvodimenzionalnoj projekciji, površina izgleda veoma kompleksno. Kod implantiranih uzoraka, s druge strane, i pored povećanja hrapavosti, velike nanostrukture uzrokuju da ima mnogo manje graničnih površina u dvodimenzionalnoj projekciji, pa je zbog toga i fraktalna dimenzija manja. Nakon implantacije, fraktalna dimenzija površine je praktično konstantna, i ne menja se sa povećanjem doze implantacije u ispitivanom opsegu.

Kada je u pitanju morfologija poprečnog preseka površinskog sloja, pokazalo se da je na proces nastajanja nanočestica gvožđa presudno uticala dubinska raspodela koncentracije implantiranog gvožđa, odnosno koncentracioni profil. Nakon doze od 1×10^{17} jona/cm², rast nanočestica gvožđa je postao znatno izraženiji sa povećanjem doze, te je za najveću dozu od 5×10^{17} jona/cm² formiran i kontinualni sloj gvožđa. Objašnjenje za ovako široku distribuciju veličina, može se naći u mehanizmu grupisanja atoma metala. Proces nukleacije metalnih nanočestica, sastoji se iz 3 faze: akumulacija metala do supersaturacije, formiranje nukleacijskih centara, i njihov rast [126]. Na rast nanočestica utiče lokalna koncentracija metala, a može uticati i difuzija. U sledećoj fazi, kada koncentracija metala postane dovoljno visoka, dalja implantacija doprinosi rastu već formiranih nanočestica. Zbog toga su sa povećanjem doze formirane znatno veće nanočestice, a pri implantaciji najvećom dozom (5×10^{17} jona/cm²), dolazi do koalescencije (srastanja) nanočestica i posledičnog formiranja kontinualnog sloja. S obzirom da se atomska koncentracija gvožđa kreće u opsegu između 20 % i 45 %, može se pretpostaviti da je granična atomska koncentracija za formiranje kontinualnog sloja gvožđa u HDPE-u, oko 20 %, za date implantacione uslove. Fraktalna dimenzija poprečnog preseka se smanjuje sa povećanjem doze, i to na način koji je u skladu sa povećanjem dimenzija nanočestica gvožđa. Za doze od 5×10^{16} , 1×10^{17} i 2×10^{17} jona/cm², beleži se blagi pad, dok tek za najveću dozu dolazi do znatnog pada fraktalne dimenzije. Ovakav rezultat je u skladu sa nastajanjem kontinualnog sloja gvožđa.

Analizom hemijskog sastava površinskog sloja, utvrđeno je da se implantirano gvožđe nalazi u vidu više različitih oblika, ali i da je implantacija dovela do znatnog razaranja polimera. Dosadašnja istraživanja su pokazala da se gvožđe implantirano u polimere, nalazi u dva oblika, čistom metalnom Fe (0) i Fe₃O₄ [21,26]. XPS analizom je potvrđeno prisustvo čistog Fe, a otkriveno je i prisustvo oksidâ gvožđa, mada nije bilo moguće identifikovanje pojedinačnih komponenata. Iz linijske EDS analize pojedinačne čestice (slika 5.14), vidi se da bi oksidi gvožđa mogli biti prisutni pre svega na površini nanočestica gvožđa, s obzirom da je u tom delu koncentracija (atomski udeo) kiseonika približna koncentraciji gvožđa, dok je u unutrašnjosti čestice, koncentracija gvožđa znatno viša. To bi moglo da znači da je XPS signal ipak pretežno poticao od površinskog sloja čestica, zbog čega je zabeležen tako visok udeo oksidâ gvožđa, kao i povećanje njihovog udela, sa povećanjem primenjene doze. Znatno viša koncentracija ugljenika i u regionima koje pokrivaju nanočestice gvožđa, posledica je toga što je debljina analizirane lamele (oko 100 nm) znatno veća od prečnika čestice, pa je zbog toga i ugljenik koji okružuje nanočestice takođe obuhvaćen EDS analizom. Dekonvolucijom C 1s linije ugljenika, utvrđeno je da je glavna posledica implantacije sp² hibridizacija ugljenikovih atoma, pa se tako koncentracija sp² hibridizovanog ugljenika penje na preko 80 % nakon implantacije, i dostiže maksimalnu vrednost od oko 87 % za najveću dozu (sabrana vrednost udela XPS-om detektovanog sp² hibridizovanog ugljenika i segregacionog ugljenika). FTIR analizom je utvrđeno formiranje ketona i aldehida, kao posledica implantacije, i znatna degradacija površine praćena formiranjem različitih organskih jedinjenja kod najveće implantacione doze, što je u skladu sa detaljnom analizom C1s spektara. Ovakva promena sastava je najverovatnije posledica degaziranja vodonika i presecanja polimernih lanaca, tokom implantacije. RBS analiza je pokazala da koncentracioni profili gvožđa imaju

približno gausijanski oblik, osim za najveću implantacionu dozu, gde je početni deo koncentracionog profila isečen zbog rasprašivanja, tj. dostignuta je tačka u kojoj dalja implantacija ne vodi očekivanom povećanju količine implantiranog elementa, jer jedan deo implantiranih atoma biva izbačen. Neka istraživanja su pokazala da je oblik koncentracionog profila implantiranog elementa veoma zavisano od implantacione doze i da je za velike doze ($\sim 1 \times 10^{16}$ jona/cm²), dominantni mehanizam distribucije implantiranog elementa, difuzija [19,28]. Kao posledica, koncentracioni profili mogu imati unutrašnje repove sa višestrukim lokalnim maksimumima. Ovi unutrašnji repovi mogu biti i posledica lokalnog zagrevanja i posledičnog degaziranja materijala mete [3]. Koncentracioni profili gvožđa kod implantiranih uzoraka u ovom radu su blago asimetrični, ali nemaju višestruke lokalne maksimume, što je pokazatelj da difuzija nije bila dominantan mehanizam distribucije gvožđa, već su to bile pre svega nuklearne interakcije (sudari) [3]. Slični koncentracioni profili su dobijeni u studijama gvoždem implantiranog polietilena i eter ketona (PEEK) i PET-a, ali pri znatno manjim implantacionim dozama [37]. Pored različitog materijala mete, i gustina struje je bila znatno viša ($4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), što može biti dodatni razlog za dobijanje takvih koncentracionih profila.

Elipsometrijskim merenjima je utvrđeno da nakon implantacije, zona implantacije postaje optički gušća sredina, što se ogleda u povećanom indeksu prelamanja. Povećan je i apsorpcioni koeficijent u celom ispitivanom opsegu (od 250 nm do 2200 nm). Ove promene su najverovatnije posledica menjanja hemijskog sastava površinskog sloja, usled presecanja polimernih lanaca ali i ugradnje jona gvožđa i formiranja nanočestica. Iz UV-VIS merenja, s druge strane, dobijeni su komplementarni podaci, jer je remisiona funkcija (Kubelka-Munk funkcija), proporcionalna apsorpciji. Apsorpcioni UV-VIS spektri implantiranih uzoraka, imaju maksimume na oko 234 nm i 216 nm. Sasvim je jasno da se ovi maksimumi pojavljuju kao posledica implantacije, ali postoji određena nedoumica, kada je u pitanju njihovo poreklo. U literaturi, ipak, postoje brojni podaci, na osnovu kojih se ovi apsorpcioni maksimumi mogu pripisati nanočesticama gvožđa. Već je pomenuto da su slični oblici i pozicije maksimuma nađeni za elektrodinamičke kalkulacije ekstinkcionih spektara sferičnih klastera gvožđa, baziranih na Mievoj teoriji [50,116]. Prema toj teoriji, pozicije traka (maksimuma) lokalizovane površinske plazmonske rezonancije (LSPR), u velikoj meri zavise od dielektrične konstante i okružujuće sredine. Tako, za dielektričnu konstantu medijuma $\epsilon_m = 1$, postoji oštar porast ekstinkcije, na poziciji od oko 168 nm (7,4 eV), dok za $\epsilon_m = 3$, veoma jasno uočljiv maksimum je vidljiv na 264 nm (4,7 eV), sa pratećim nižim lokalnim maksimumom na oko 194 nm (6,4 eV). Dalje povećanje dielektrične konstante vodi crvenom pomeraju pozicije maksimuma (310 nm za $\epsilon_m=5$). Uzimajući u obzir da je za polietilen, $\epsilon_m=2,3$ [127], LSPR maksimum uzoraka koji su predmet ovog istraživanja bi se mogao očekivati u opsegu između 220 nm i 250 nm, što je u saglasnosti sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima. Vrednost dielektrične konstante u implantacionoj zoni bi ipak mogla biti veća, s obzirom da implantacija dovodi do znatnih promena u implantacionoj zoni materijala mete, što je potvrđeno i XPS i FTIR merenjima. LSPR nanočestica gvožđa, potvrđena je i u nekim eksperimentalnim istraživanjima [128-133]. Tako je u apsorpcionom UV-VIS spektru veoma malih nanočestica gvožđa (prečnika do 3 nm), zabeležen maksimum na 357 nm, sa pratećim nižim lokalnim maksimumom na oko 325 nm [128]. Nanočestice su bile dispergovane u ksilenu (dielektrična konstanta ksilena ϵ_r je u opsegu između 2,27 i 2,55 [134]). Sličan oblik apsorpcione trake (maksimum na 255 nm i prateći lokalni maksimum na 219 nm), dobijen je za nanočestice gvožđa prečnika oko 5 nm, u mezoporoznom silikatu MCM-41 ($\epsilon_r \sim 9$ [135]) [129]. Za nanočestice gvožđa prečnika između 2 nm i 9 nm, u silika gelu ($\epsilon_r \sim 2,2$ [136]), dobijen je apsorpcioni maksimum na 285 nm, ali bez pratećeg lokalnog maksimuma [130]. Treba napomenuti da su u prethodno pomenutim studijama, uzorci bili podvrgnuti različitim oksidacionim i termalnim tretmanima. Kod nanočestica gvožđa dispergovanih u 2-propanolu ($\epsilon_r=19,4$ [137]), dobijena je apsorpciona traka sa maksimumom na 238 nm [131], asimetričnog oblika, sa repom ka manjim talasnim dužinama, ali ipak bez izraženog pratećeg nižeg lokalnog maksimuma. Apsorpciona traka sa jednim maksimumom, na 235 nm, zabeležena je kod nanočestica gvožđa u karboksimetil celulozi ($\epsilon_r \sim 2$ [138]) [132]. I pored toga što prateći lokalni

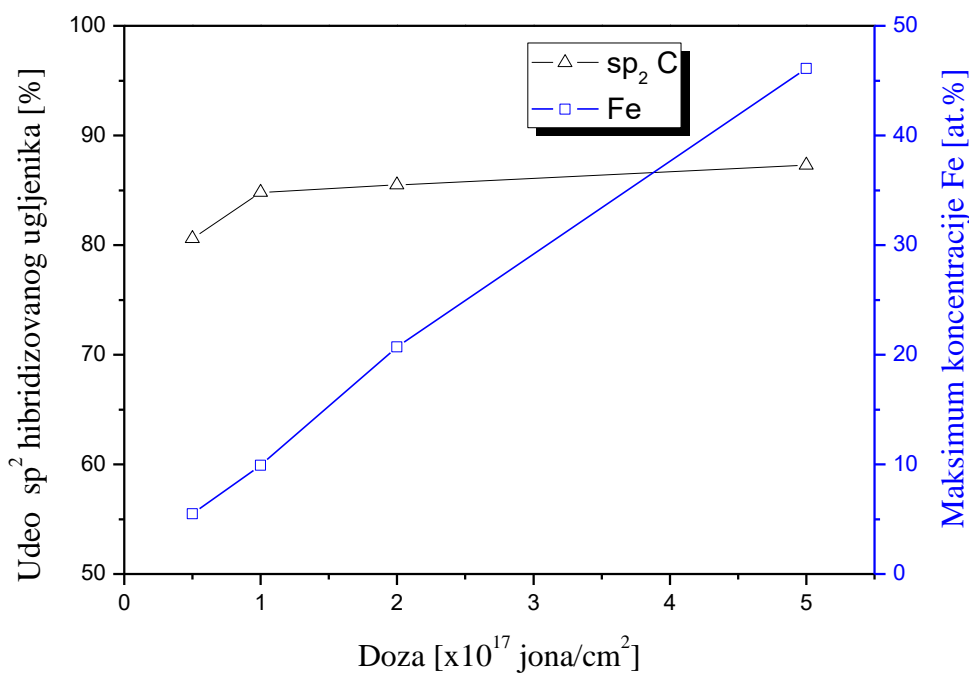
maksimum nije zabeležen, moguće je da bi spektar izgledao veoma slično spektrima uzoraka koji su predmet ovog rada, da je od njega oduzet UV-VIS spektar okružujućeg medijuma. Mašajekhi (Mashayekhi) i saradnici su u istraživanju nanočestica gvožđa u ugljenčnim tankim slojevima (a-C:H) ($\epsilon_r \approx 5,5$ [139]), pokazali apsorpcioni maksimum na 235 nm, bez pratećeg lokalnog maksimuma, pri čemu su prečnici nanočestica bili u opsegu između 20 i 35 nm [133]. I pored toga što Mieva (Mie) teorija predviđa jaku korelaciju između pozicija LSPR traka i dielektrične konstante, iz prethodnog pregleda istraživanja optičkih svojstava nanočestica gvožđa u različitim sredinama, ta korelacija nije mogla biti potvrđena. Promena pozicije maksimuma nije pratila nikakav specifičan trend sa promenom dielektrične konstante sredine. S druge strane, važan faktor bi moglo biti formiranje gvožđe-oksidnog omotača oko jezgra nanočestica gvožđa, kao posledica njihove oksidacije [130]. Tako bi zapravo, ovaj omotač i razlike u njemu, mogle imati značajniji uticaj na položaj apsorpcionih maksimuma, od samih sredina, što bi onda moglo biti i glavni razlog zašto se ovakvi sistemi ne ponašaju u skladu sa predviđanjima Mieve teorije.

Merenjima metodom „4 tačke” utvrđeno je znatno smanjenje slojne otpornosti za dozu od 2×10^{17} jona/cm², što je u skladu sa nekim ranijim istraživanjima metal - polimernih sistema [46,115]. Generalno, povećanje električne provodnosti se može očekivati kao posledica karbonizacije polimera. Dekonvolucija XPS C 1s spektralne linije ukazuje da je do karbonizacije polimera najverovatnije došlo i pri manjim implantacionim dozama, dok je s druge strane, za dozu od 2×10^{17} jona/cm², došlo do naglog smanjenja slojne otpornosti od tri reda veličine, što ukazuje na pojavu novog doprinosa mehanizmu provodnosti. U literaturi ima brojnih pokazatelja da su kod karbonizovanih polimera, glavni prenosioci naelektrisanja π elektroni, a kao posledica implantacije, dolazi do formiranja novih dvostrukih i konjugovanih veza, kao posledica presecanja polimernih lanaca i degaziranja vodonika [3,140]. Popok i saradnici su u ispitivanju PI-a implantiranog jonima Ar⁺ pokazali da se implantacijom dozama od 1×10^{17} jona/cm², postiže znatno smanjenje specifične električne otpornosti implantacionog sloja, do četiri reda veličine u odnosu na implantacione doze od 1×10^{15} jona/cm² [141]. S druge strane, u tom istraživanju nije pokazano da dolazi do tako drastičnog smanjenja specifične električne otpornosti za bliske implantacione doze (5×10^{16} jona/cm² i 1×10^{17} jona/cm²). XPS analize ukazuju da se udeo sp² hibridizovanog ugljenika ne menja značajno sa povećanjem doze, s obzirom da i za najmanju implantacionu dozu (5×10^{16} jona/cm²) dostiže veoma visoku vrednost od oko 80 %, dok je koncentracija gvožđa proporcionalna dozi implantacije (slika 6.1). To ukazuje da metalna faza uzima značajnije učešće u mehanizmu provođenja kod dve veće doze. S obzirom da nemamo podatke za doze između poslednje dve, a vrednost slojne otpornosti je prilično niska za najveću dozu, moguće je da je između dveju najvećih doza došlo do perkolacionog prelaza, u kome metalna faza preuzima mehanizam provođenja električne struje u potpunosti. Pošto u tom opsegu doza postoje samo dve tačke, na grafiku zavisnosti slojne otpornosti od doze, nije moguće uočiti saturaciju (slika 5.15), pa se ne može tvrditi da je došlo do perkolacionog prelaza. Na osnovu nekih ranijih istraživanja, može se očekivati da za dve manje doze dominantan mehanizam provođenja električne struje bude „skok sa promenljivim dometom” (variable range hopping), ili tunelovanje [39,140,142,143]. U literaturi je takođe poznato i postojanje donjeg limita veličine metalnih čestica, za učestvovanje u mehanizmu provođenja [40]. Tako se može pretpostaviti da za dozu od 1×10^{17} jona/cm², nanočestice gvožđa počinju da uzimaju značajnije učešće u mehanizmu provođenja nosilaca naelektrisanja, ali da do promene samog mehanizma ne dolazi. U literaturi je pokazano da mehanizam provođenja, s druge strane, zavisi i od kvantiteta metalne faze, ali i njene morfologije. Kako se količina metalne faze povećava, tako i nanočestice gvožđa rastu, i kada dođe do njihovog spajanja, dolazi do semi-metalnog, ili metalnog mehanizma provođenja [144].

MOKE merenjima je za doze od 5×10^{16} i 1×10^{17} jona/cm², utvrđeno magnetno ponašanje karakteristično za superparamagnetne materijale, dok je za uzorke dveju većih doza (2×10^{17} i 5×10^{17} jona/cm²), zabeleženo prisustvo feromagnetne faze, s obzirom da su histerezisne petlje pokazivale remanentnu magnetizaciju i koercitivno polje. Ova merenja su u skladu sa očekivanjima,

s obzirom na TEM mikrofotografije, gde se jasno vidi da su tek za dve veće doze formirane nanočestice gvožđa prečnika većih od 10 nm (što je blisko kritičnoj vrednosti za pojavu feromagnetnog ponašanja [145,146]). U zavisnosti od faze, strukture, i oblika, nanočestice gvožđa ili oksidâ gvožđa, mogu se ponašati kao jednodomske feromagnetne nanočestice u određenom opsegu veličina, od donje granice za feromagnetno ponašanje (~10 nm) pa sve do oko 100 nm [147,148]. Tako se na osnovu TEM mikrofotografija i MOKE merenja, može zaključiti da kod prva tri uzorka dominira jednodomsko ponašanje, dok je kod najveće doze evidentna pojava multidomske faze, s obzirom da je oblik histerezisne petlje svojstven smesama jednodomske i multidomske faze [148].

Treba ipak imati u vidu da su histerezisne petlje ne pokazuju saturaciju, i to može predstavljati problem u pogledu tumačenja magnetnog ponašanja datih uzoraka, s obzirom da i paramagnetni materijali pokazuju odsustvo saturacije, ali i remanentne magnetizacije, i koercitivnog polja. S obzirom da su svi ispitivani uzorci istog tipa, ali samo sa različitom količinom implantiranog gvožđa, činjenica da uzorci dveju većih doza pokazuju nesumnjivo prisustvo feromagnetne faze, potvrda je i da je magnetno ponašanje kod uzoraka dveju manjih doza, ipak superparamagnetno, a ne paramagnetno.



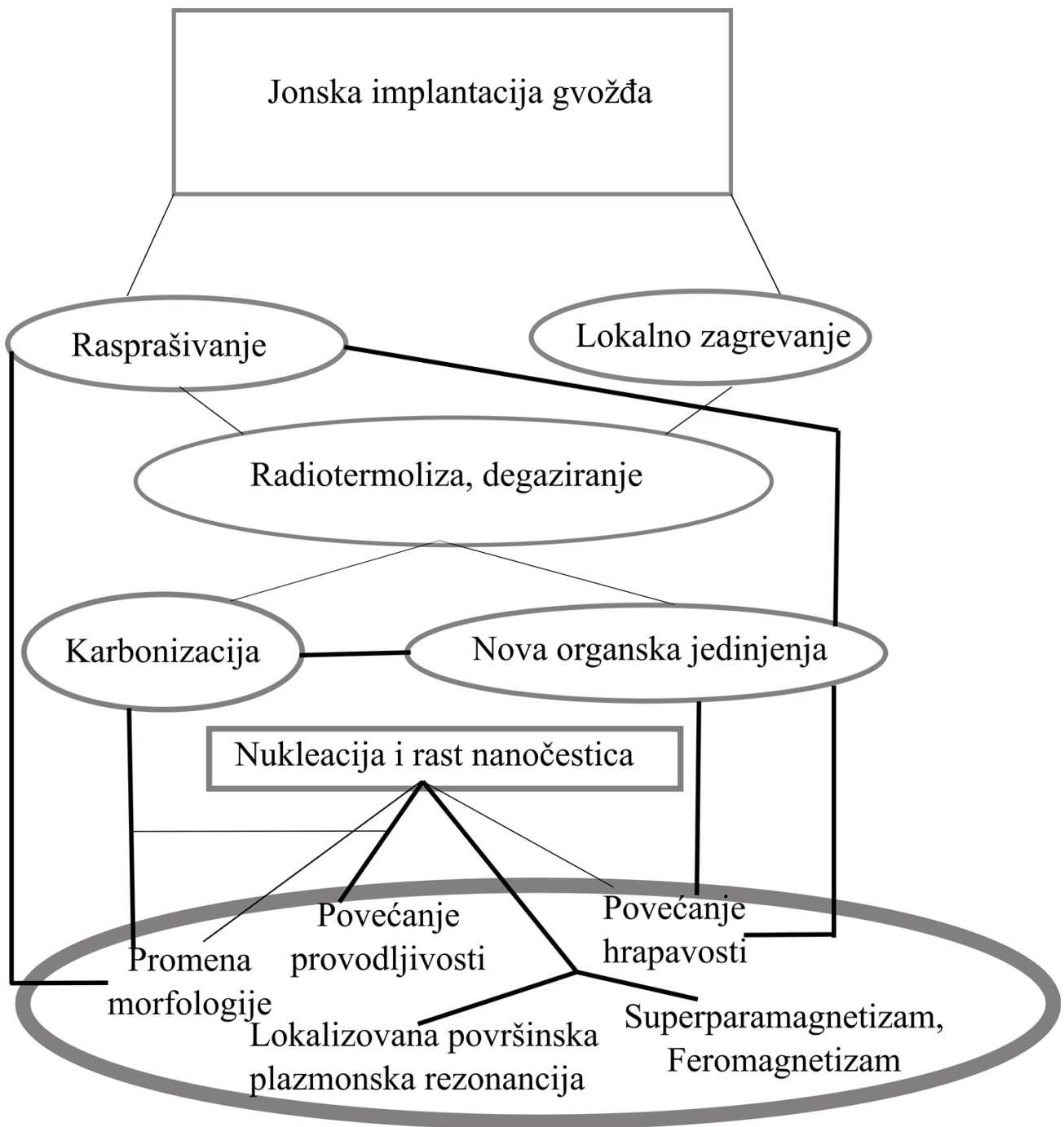
Slika 6.1. Poređenje zavisnosti promena u udelu sp₂ hibridizovanog ugljenika (iz XPS podataka) i gvožđa (iz RBS podataka, uzeti maksimumi koncentracionih profila), od implantacione doze. [102]

Iz prethodnih XPS i TEM EDS analiza, vidljivo je da postoji nehomogenost u sastavu samih nanočestica i da su nanočestice u unutrašnjosti sastavljene prevashodno od čistog gvožđa, dok su u oblastima bliskim graničnim površinama nanočestica dominantniji oksidi gvožđa. Poznato je da različiti implantacioni parametri vode ka nastajanju različitih morfologija površinskog sloja, kao i da je magnetno ponašanje uzoraka veoma zavisno od morfologije implantiranog sloja, pa su razlike u morfologiji praćene i razlikama u magnetnom ponašanju [11,12,149].

Merenja površinske energije nisu pokazala neku korelaciju sa ostalim promenama površinskih svojstava, ali je zabeležena specifična zavisnost od implantacione doze, sa maksimumom pri dozi od 1×10^{17} jona/cm². Promene u ukupnoj površinskoj energiji se mogu

pripisati presecanju polimernih lanaca, te posledičnom nastajanju drugih organskih jedinjenja, ali i prisustvu gvožđa u površinskom sloju. Disperzivni karakter površine se nije promenio nakon implantacije, iako je poznato da jonska implantacija dovodi do formiranja slobodnih radikala koji doprinose polarnom karakteru materijala [6]. Iz toga proizlazi zaključak da je došlo do rekombinacije slobodnih radikala, formiranih tokom implantacije, tako da nisu mogli promeniti dominantno disperzivan karakter površine, što je poznato i kao hidrofobni oporavak. Nakon implantacije, ipak je došlo do blagog porasta udela polarne komponente, što je najverovatnije posledica porasta udela kisonika na površini. Karakter polarne komponente se, međutim, bitno promenio, kao posledica implantacije. Dok je Luisovska kiselinska komponenta dominantna kod neimplantiranog HDPE-a, kod implantiranih uzoraka je dominantna Luisovska bazna komponenta. To znači da su hemijske vrste koje sadrže usamljeni elektronski par postale dominantne nakon implantacije, što ukazuje da je na površini povećan udeo kiseonika, ali i hemijskih jedinjenja koja sadrže kiseonik, poput ketona i aldehida, koji su detektovani FTIR spektroskopijom i XPS-om.

Na osnovu podataka iz literature, i rezultata eksperimentalnih merenja, na slici 6.2 je šematski prikazana pretpostavljena evolucija kompozitnih Fe/HDPE sistema (koji su predmet ove disertacije) tokom implantacije, tj. procesa koji su vodili postepenoj promeni svojstava površine. Rasprašivanje i lokalno zagrevanje su najverovatnije imali najizraženiji uticaj na radiotermolizu i degaziranje vodonika ili ugljovodoničnih gasova nastalih kao posledica presecanja polimernih lanaca tokom implantacije. Ovi procesi dalje vode karbonizaciji i stvaranju novih organskih jedinjenja, s obzirom da se udeo vodonika kao lakšeg elementa u HDPE-u smanjuje. Pokazatelj za to je dominacija sp^2 hibridizovanog ugljenika kod implantiranih uzoraka, kao i pojava segregacionog ugljenika (ugljenika izdvojenog na površinama nanostrukture gvožđa) kod doze od 5×10^{17} jona/cm². S druge strane, opravdano je pretpostaviti da su nukleacija i rast nanočestica doveli do promena u morfologiji površinskog sloja, pa samim tim i do povećane hrapavosti. Pобољšanje električne provodnosti sa povećanjem doze implantacije se za doze od 5×10^{16} i 1×10^{17} jona/cm² može pripisati karbonizaciji polimera, odnosno nastanku velikog broja dvostrukih C=C veza, dok je kod doza od 2×10^{17} i 5×10^{17} jona/cm², to najverovatnije posledica koalescencije nanočestica gvožđa i nastajanja kontinualnog sloja. Nastajanje nanočestica gvožđa je najverovatnije uticalo i na pojavu apsorpcionih maksimuma u UV oblasti, koji se javljaju kao posledica efekta LSPR-a. Za nastanak i rast nanočestica gvožđa je vezano i superparamagnetno i feromagnetno ponašanje implantiranih uzoraka. Efekat rasprašivanja je svakako imao uticaj i na promene u morfologiji i hrapavosti, tokom celog toka implantacije, a posredno je uticao i na ostala svojstva.



Slika 6.2. Šema pratećih procesa tokom jonske implantacije gvožđa u HDPE, i njihova povezanost sa promenama pojedinih svojstava.

7. Zaključak

U ovom radu su ispitivana površinska, hemijska, električna, optička i magnetna svojstva polietilena velike gustine, implantiranog jonima $^{56}\text{Fe}^+$ energije 95 keV, pri različitim dozama, u opsegu od 5×10^{16} jona/cm² do 5×10^{17} jona/cm².

Na osnovu mikroskopije atomskih sila, utvrđeno je da jonska implantacija gvožđa dovodi do specifičnih promena u morfologiji površine HDPE-a, i da te promene zavise od doze implantacije. Promene su vrlo slične za doze od 5×10^{16} i 1×10^{17} jona/cm², i ogledaju se u nastanku udolina i izbočina širine od nekoliko stotina nm do nekoliko μm . Kod doze od 2×10^{17} jona/cm², pored udolina i izbočina karakterističnih za prethodno pomenute doze, javljaju se i znatno manje rupe prečnika od nekoliko desetina nm do oko 150 nm. Kod najveće doze od 5×10^{17} jona/cm², morfologija se znatno razlikuje i karakterišu je sferične kontinualne strukture prečnika između 0,2 μm i 1,5 μm . Fraktalna analiza morfologije površine je pokazala da je fraktalna dimenzija znatno smanjena nakon implantacije, i da je gotovo konstantna i ne menja se sa implantacionom dozom. Hrapavost se takođe znatno menja, na sličan način kao i morfologija, i za doze od 5×10^{16} , 1×10^{17} , i 2×10^{17} jona/cm², hrapavost je gotovo konstantna, i oko tri puta veća nego za neimplantirani HDPE, dok je za dozu od 5×10^{17} jona/cm² gotovo šest puta veća u odnosu na neimplantirani HDPE. Analizom TEM mikrofotografija poprečnog preseka površinskog sloja, utvrđeno je da je implantacija dovela do nastanka nanočestica gvožđa u površinskom sloju, i da se njihova veličina menja na specifičan način sa dozom. Iznad doze od 1×10^{17} jona/cm² dolazi do promene proporcionalnosti veličine čestice sa povećanjem doze, i za najveću dozu od 5×10^{17} jona/cm² nastaje kontinualni sloj gvožđa. Fraktalna dimenzija poprečnog preseka se menja sa dozom tako da se za doze od 5×10^{16} , 1×10^{17} , i 2×10^{17} jona/cm² beleži blagi pad sa povećanjem doze, a potom za dozu od 5×10^{17} jona/cm² sledi strm pad.

Hemijskom analizom je utvrđen sastav i lokalna raspodela sastava u nanočesticama gvožđa, kao i promene molekula HDPE-a kao posledica razaranja jonskom implantacijom. RBS analizom je potvrđeno prisustvo gvožđa, a utvrđeno je i da koncentracioni profili gvožđa imaju približno gausijanski oblik, osim za najveću implantacionu dozu od 5×10^{17} jona/cm², gde je početni deo koncentracionog profila isečen zbog rasprašivanja, pa je početna koncentracija gvožđa (na samoj površini) oko 20 %. XPS analizom je pokazano da se implantirano gvožđe nalazi u obliku čistog metalnog Fe (0) gvožđa, i više različitih jedinjenja oksidâ gvožđa. EDS linijska analiza pojedinačne čestice gvožđa je pokazala da je koncentracija gvožđa najviša u unutrašnjosti čestice, a da su koncentracije kiseonika i ugljenika u tom delu manje, na osnovu čega se može pretpostaviti da je unutrašnjost čestica sastavljena pre svega od čistog metalnog Fe(0), a da se oksidi gvožđa formiraju bliže površini čestica, ili od pojedinačnih, izolovanih atoma gvožđa koji se nisu grupisali u nanočestice. XPS analizom je pokazano i da je došlo do znatnih promena u vezama polietilena, što se ogleda u nastanku sp^2 hibridizovanog ugljenika nakon implantacije, i njegovoj dominaciji u odnosu na sp^3 hibridizovani, tako da mu je udeo kod svih implantiranih uzoraka iznad 80 %, i ne menja se znatno sa dozom. Analizom FTIR spektara, utvrđeno je da je implantacija dovela do stvaranja novih organskih jedinjenja, i organskih jedinjenja koja sadrže kiseonik. Pokazatelj prisustva organskih jedinjenja koja sadrže kiseonik, je detekcija traka C=O vibracija, dok znatan porast pozadinskog signala za najveću implantacionu dozu od 5×10^{17} jona/cm², ukazuje na nastanak velikog broja novih organskih jedinjenja.

Implantacija gvožđa je dovela i do znatne promene optičkih svojstava polietilena. Iz elipsometrijskih merenja je utvrđeno da je indeks prelamanja povećan, ali i apsorpcioni koeficijent u celoj ispitivanoj spektralnoj oblasti, od bliske UV, do bliske IR. Na UV-VIS apsorpcionom spektru implantiranih uzoraka, uočena je pojava apsorpcionih maksimuma u bliskoj UV oblasti (koja nije obuhvaćena elipsometrijskim merenjima). Na osnovu podataka iz literature, i nalaza

ostalih analiza u ovom radu, može se pretpostaviti da se ti apsorpcioni maksimumi javljaju kao posledica lokalizovane površinske plazmonske rezonancije nanočestica gvožđa.

Merenjima metodom „4 tačke“, utvrđeno je da se električna slojna otpornost smanjuje sa povećanjem doze, i da ta zavisnost u velikoj meri prati i promene u morfologiji nanočestica gvožđa. Za dozu od 1×10^{17} jona/cm², električna slojna otpornost se smanjuje oko 4 puta u odnosu na električnu slojnu otpornost za dozu od 5×10^{16} jona/cm², na oko $7 \text{ M}\Omega/\square$. Za dozu od 2×10^{17} jona/cm², električna slojna otpornost se dalje smanjuje oko 1000 puta, i za najveću dozu od 5×10^{17} jona/cm² još oko 100 puta, na svega oko $70 \Omega/\square$. Na osnovu toga se može pretpostaviti da je došlo do promene dominantnog mehanizma električne provodnosti, i da je za doze od 5×10^{16} i 1×10^{17} jona/cm² provodnost bila zasnovana na nastanku dvostrukih veza ugljenikovih atoma iz polimera, kao i karbonizaciji polimera, dok je kod doza od 2×10^{17} i 5×10^{17} jona/cm², dominantnu ulogu u mehanizmu provođenja preuzela metalna faza, s obzirom da je na osnovu TEM mikrografija uočeno da kod tih doza dolazi do koalescencije nanočestica.

MOKE merenjima je utvrđeno da se jonskom implantacijom gvožđa znatno menjaju magnetna svojstva površine HDPE-a. Za doze od 5×10^{16} i 1×10^{17} jona/cm², zabeleženo je superparamagnetno ponašanje, dok je za dve veće doze zabeleženo slabo feromagnetno ponašanje. Pri najvećoj dozi od 5×10^{17} jona/cm², na osnovu oblika histerezisne petlje, utvrđeno je magnetno ponašanje karakteristično za smeše jednodomenskih i multidomenskih nanostrukture.

Površinska energija takođe zavisi od implantacione doze. Sa povećanjem doze, vrednost površinske energije raste i dostiže maksimum za dozu od 1×10^{17} jona/cm², a potom pri dozama od 2×10^{17} i 5×10^{17} jona/cm² pada, pri čemu za najveću implantacionu dozu ima vrednost blisku onoj za neimplantirani HDPE. Disperzivna komponenta površinske energije je ostala dominantna i nakon implantacije, za sve primenjene implantacione doze, što se ogleda i u hidrofobnom karakteru površine. Blagi porast udela polarne komponente, ali i porast udela Luisovske bazne komponente u polarnoj komponenti površinske energije, najverovatnije su posledica porasta udela kiseonika u površinskom sloju, i nastanka organskih jedinjenja koja sadrže kiseonik.

Analizom površinskih, hemijskih, električnih, optičkih i magnetnih svojstava HDPE-a implantiranog jonima gvožđa pri različitim dozama, utvrđeno je da postoji veza između promena u hemijskom sastavu i promena u električnim, optičkim i magnetnim svojstvima. Implantirano gvožđe je imalo znatan uticaj na promenu ovih svojstava pre svega za doze od 2×10^{17} i 5×10^{17} jona/cm² dok je za doze od 5×10^{16} i 1×10^{17} jona/cm² presudan uticaj na promenu svojstava imala degradacija molekula HDPE-a, i nastanak novih organskih jedinjenja. Morfologija površinskog sloja, odnosno rast nanočestica, najviše je uticao na znatno povećanje električne provodnosti, pojavu feromagnetnog ponašanja, i apsorpcionih maksimuma u UV-VIS spektrima, koji su najverovatnije posledica efekta površinske plazmonske rezonancije. Degradacija polimera tokom implantacije, efekat rasprašivanja i lokalni rast temperature, uz rast nanočestica gvožđa, bili su presudni faktori koji su uticali na promene u morfologiji površine i hrapavosti.

Literatura

- [1] J. Delmonte, *Metal-Polymer Composites*, Springer, 1990.
- [2] P. Mazzoldi i G.W. Arnold; *Ion beam modifications of insulators*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [3] V.N. Popok, *Ion implantation of polymers: formation of nanoparticulate materials*, Rev. Adv. Mater. Sci. **30** (2012) 1-26.
- [4] G. Marletta, F. Iacona, *Chemical and physical property modifications induced by ion irradiation in polymers*, in Y. Pauleau (ed.), *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*, Kluwer, Dordrecht, 1995, 597.-640.
- [5] V.N. Popok, *Compositional and structural alterations of polymers under low to medium energy ion implantation*, in C.P. Norris (ed.): *Surface Science Research*, Nova Science Publishing, New York, (2005) 147.-193.
- [6] A. Kondyurin, M. Bilek, *Ion Beam Treatment of Polymers: Application Aspects from Medicine to Space*, Elsevier, Oxford, 2014.
- [7] J.M. Charrier, *Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites*, Hanser Publishers, Munich, New York, 1991.
- [8] D. Fink, *Fundamentals Of Ion-Irradiated Polymers*, Springer, Berlin, 2004.
- [9] J. Davenas, A. Perez, P. Thevenard, i C. H. S. Dupuy, *Correlation between absorption bands and implanted alkali ions in LiF*, Phys. Status Solidi, **19** (1973) 679.–686.
- [10] G.W. Arnold, *Near surface nucleation and crystallization of an ion-implanted lithia-alumina-silica glass*, J. Appl. Phys, **46** (1975) 4466.–4473.
- [11] D.K. Božanić, I. Draganić, N. Bibić, A.S. Luyt, Z. Konstantinović, V. Djoković, *Morphology and magnetic properties of the ethylene-co-vinylacetate/iron nanocomposite films prepared by implantation with Fe⁶⁺ ions*, Appl. Surf. Sci. **378** (2016) 362.–367.
- [12] C. Okay, B.Z. Rameev, R.I. Khaibullin, M. Okutan, F. Yildiz, V.N. Popok, B. Aktas, *Ferromagnetic resonance study of iron implanted PET foils*, Phys. Stat. Sol. (a) **203** (2006) 1525-1532.
- [13] V.V. Bazarov, V.Yu Petukhov, V.A. Zhikharev, I.B. Khaibullin, *Conductivity of the granular metal films obtained by high dose ion implantation into PMMA*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **388** (1995) 417.–421.
- [14] V. Petukhov, V. Zhikharev, M. Ibragimova, E. Zheglov, V. Bazarov, I. Khaibullin, *Ion synthesis of thin granular ferromagnetic films in polymethylmethacrylate*, Solid State Commun. **97** (1996) 361.–364.
- [15] R.I. Khaibullin, Yu.N. Osin, A.L. Stepanov, I.B. Khaibullin, *Ion synthesis of Fe and Ag granular films in viscous and solid state polymers*, Vacuum **51** (1998) 289.-294.

- [16] R.I. Khaibullin, Y.N. Osin, A.L. Stepanov, I.B. Khaibullin, *Synthesis of metal/polymer composite films by implantation of Fe and Ag ions in viscous and solid state silicone substrates*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B, **148** (1999) 1023.–1028.
- [17] R.I. Khaibullin, V.A. Zhikharev, Y.N. Osin, E.P. Zheglov, I.B. Khaibullin, B.Z. Rameev, B. Aktaş, *Structural and magnetic properties of iron and cobalt implanted silicone polymers*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B **166–167** (2000) 897.–902.
- [18] B.Z. Rameev, B. Aktaş, R.I. Khaibullin, V.A. Zhikharev, Yu.N. Osin, I. B. Khaibullin, *Magnetic properties of iron-and cobalt-implanted silicone polymers*, Vacuum **58** (2000) 551.–560.
- [19] V.N. Popok, R.I. Khaibullin, V.V. Bazarov, V.F. Valeev, V. Hnatowicz, A. Mackova, V.B. Odzhaev, *Anomalous depth distribution of Fe and Co atoms in polyimide implanted to high fluence*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **191** (2002) 695.–699.
- [20] A.L. Stepanov, S.N. Abdullin, R.I. Khaibullin, V.F. Valeev, Yu.N. Osin, V.V. Bazarov, I.B. Khaibullin, *Ion Synthesis of Colloidal Silver Nanoclusters in the Organic Substrate*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **392** (1995) 267.–272.
- [21] V.Yu. Petukhov, M.I. Ibragimova, N.R. Khabibullina, S.V. Shulyndin, Yu.N. Osin, E.P. Zheglov, T.A. Vakhonina, I.B. Khaibullin, *The influence of the polymer matrix structure on the ion beam synthesis of metal-polymer thin films*, Polym. Sci. Ser. A **43** (2001) 1973.-1983.
- [22] G. Maggioni, A. Vomiero, S. Carturan, C. Scian, *Structure and optical properties of Au-polyimide nanocomposite films prepared by ion implantation*, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 5712.-5714.
- [23] M. Niklaus, S. Rosset, M. Dadras, P. Dubois and H. Shea, *Microstructure of 5 keV gold-implanted polydimethylsiloxane*, Scripta Mater. **59** (2008) 893.-896.
- [24] P. Malinsky, A. Mackova, V. Hnatowicz, R.I. Khaibullin, V.F. Valeev, P. Slepicka V. Svorcik M. Slouf, V. Perina, *Properties of polyimide, polyetheretherketone and polyethyleneterephthalate implanted by Ni ions to high fluences*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **272** (2012) 396.-399.
- [25] R.I. Khaibullin, V.N. Popok, V.V. Bazarov, E.P. Zheglov, B.Z. Rameev, C. Okay, L.R. Tagirov, B. Aktas, *Ion synthesis of iron granular films in polyimide*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **191** (2002) 810.–814.
- [26] R.I. Khaibullin, B.Z. Rameev, C. Okay, A.L. Stepanov, V.A. Zhikharev, I.B. Khaibullin, L.R. Tagirov, B. Aktas, *Ion beam synthesis of magnetic nanoparticles in polymers*, in: B. Aktas, L. Tagirov and F. Mikailov (eds.), *Nanostructured Magnetic Materials and Their Applications*, NATO Science Series: II Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 143, Kluwer, Dordrecht, (2004), 33.-54.
- [27] V.Yu. Petukhov, N.Y. Panarina, N.R. Khabibullina, E.P. Zheglov, A.A. Mozhanova, *Features of FMR spectra observed in granular films formed by Fe⁺ implantation into PMMA*, Appl. Magn. Reson, **30** (2006) 233.–242.

- [28] V.N. Popok, R.I. Khaibullin, A. Toth, V. Beshliu, V. Hnatowicz, A. Mackova, *Compositional alteration of polyimide under high fluence implantation by Co⁺ and Fe⁺ ions*, Surf. Sci. **532-535** (2003) 1034-1039.
- [29] D.V. Sviridov, V.B. Odzhaev, I.P. Kozlov, *Ion-implanted polymers in Electrical and Optical Polymer Systems*, ed. by D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper, J.D. Gresser, Marcel Dekker, New York, (1998) 387.-422.
- [30] T. Venkatesan, L. Calcagno, B.S. Elman, G. Foti, *Ion beam effects in organic molecular solids and polymers*, in: *Ion Beam Modification of Insulators*, ed. by P. Mazzoldi and G.W. Arnold, Elsevier, Amsterdam, (1987) 301.-379.
- [31] V.N. Popok, *Modification of surface layers of polymers by ion beams*, Surf. Investigations **14** (1999) 843.-859.
- [32] O.N. Tretinnikov, Y. Ikada, *Surface Characterization of Ion-Implanted Polyethylene*, J. Polym. Sci. Pol. Phys. **36** (1998) 715.-725.
- [33] A. Antušek, M. Blaško, M. Urban, P. Noga, D. Kisić, M. Nenadović, D. Lončarević, Zlatko Rakočević, *Density functional theory modeling of C–Au chemical bond formation in gold implanted polyethylene*, Phys.Chem.Chem.Phys. **19** (2017) 28897.-28906.
- [34] S. Strbac, M. Nenadovic, Lj. Rajakovic, Z. Rakocevic, *Chemical surface composition of the polyethylene implanted by Ag⁺ ions studied by phase imaging atomic force microscopy*, Appl. Surf. Sci. **256** (2010) 3895.-3899.
- [35] M. Nenadović, J. Potočnik, M. Ristić, S. Štrbac, Z. Rakočević, *Surface modification of polyethylene by Ag⁺ and Au⁺ ion implantation observed by phase imaging atomic force microscopy*, Surf. Coat. Technol. **206** (2012) 4242.-4248.
- [36] M.G. Lukashevich, V.N. Popok, V.S. Volobuev, A.A. Melnikov, R.I. Khaibullin, V.V. Bazarov, A. Wieck, V.B. Odzhaev, *Magnetoresistive Effect in PET Films with Iron Nanoparticles Synthesized by Ion Implantation*, TOAPJ **3** (2010) 1.-5.
- [37] A. Mackova, P. Malinsky, R. Miksova, V. Hnatowicz, R.I. Khaibullin, P. Slepicka, V. Svorcik, *Characterisation of PEEK, PET and PI implanted with 80 keV Fe⁺ ions to high fluencies*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **331** (2014) 176.–181.
- [38] Y. Wu, T. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, Zh. Deng, G. Zhou, *Electrical properties of polymer modified by metal ion implantation*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **169** (2000) 89-93.
- [39] V.N. Popok, M.G. Lukashevich, S.M. Lukashevich, R.I. Khaibullin, V.V. Bazarov, *Charge carrier transport in polyimide with Co nanoparticles formed by ion implantation*, Surf. Sci. **327** (2004) 566.-568.
- [40] M. Niklaus, H.R. Shea, *Electrical conductivity and Young's modulus of flexible nanocomposites made by metal-ion implantation of polydimethylsiloxane: The relationship between nanostructure and macroscopic properties*, Acta Mater. **59** (2011) 830.-840.

- [41] G. Di Girolamo, M. Massaro, E. Piscopiello, L. Tapfer, *Metal ion implantation in inert polymers for strain gauge applications*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B, **268** (2010) 2878.–2882.
- [42] D. Fink, M. Muller, L.T. Chadderton, P.H. Cannington, R.G. Elliman, D.C. McDonald, *Optically absorbing layers on ion beam modified polymers: A study of their evolution and properties*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **32** (1988) 125.-130.
- [43] T. Hioki, S. Noda, M. Sigmund, M. Kakeno, K. Yamada, J. Kawamoto, *Electrical and optical properties of ion-irradiated organic polymer Kapton H*, Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 30.-31.
- [44] T. Sharma, S. Aggarwal, A. Sharma, S. Kumar, D. Kanjilal, S.K. Deshpande, P.S. Goyal, *Effect of nitrogen ion implantation on the optical and structural characteristics of CR-39 polymer*, J. Appl. Phys. **102** (2007) 063527.-063531.
- [45] G.B. Hadjichristov, V.K. Gueorguiev, Tz.E. Ivanova, Y.G. Marinov, V.G. Ivanov, E. Faulques, *Silicon ion implanted PMMA for soft electronics*, Organic Electron. **9** (2008) 1051-1060.
- [46] V. Resta, G. Quarta, I. Farella, L. Maruccio, A. Cola, L. Calcagnile, *Comparative study of metal and non-metal ion implantation in polymers: Optical and electrical properties*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **331** (2014) 168.–171.
- [47] F.F. Komarov, A.V. Leontyev, V.V. Grigoryev, M.A. Kamishan, *Ion implantation for local change of the optical constants of polymer films*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **191** (2002) 728.-732.
- [48] D.M. Rück, J. Schulz, N. Deusch, *Ion irradiation induced chemical changes of polymers used for optical applications*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **131** (1997) 149.-158.
- [49] M.Z. Butt, D. Ali, N.-ul-Aarifeen, S.Naseem, *Structural and optical properties of CR-39 polymer implanted with laser produced plasma ions of iron*, Physica B Condens. Matter. **454** (2014) 179.-183.
- [50] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer, Berlin, 1995.
- [51] Y. Tang, X. Zeng, J. Liang, *Surface plasmon resonance: an introduction to a surface spectroscopy technique*, J. Chem. Educ, **87** (2010) 742.–746.
- [52] A.L. Stepanov, R.I. Khaibullin, I.B. Khaibullin, *An optical study of silver particles fabricated by ion implantation in a silicon polymer*, Philos. Mag. Lett. **77** (1998) 261.-266.
- [53] A.L. Stepanov, V.N. Popok, I.B. Khaibullin, U. Kreibig, *Optical properties of polymethylmethacrylate with implanted silver nanoparticles*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B, **191** (2002) 473.–477.
- [54] W. Yuguang, Z. Tonghe, L. Andong, Z. Gu, *The nano-structure and properties of Ag-implanted PET*, Surf. Coatings Technol. **157** (2002) 262-266.

- [55] H. Boldyryeva, N. Umeda, O.A. Plaksin, Y. Takeda, N. Kishimoto, *High-fluence implantation of negative metal ions into polymers for surface modification and nanoparticle formation*, Surf. Coat. Technol. **196** (2005) 373.-377.
- [56] H. Boldyryeva, N. Kishimoto, N. Umeda, K. Kondo, O.A. Plaksin, Y. Takeda, *Surface modification and nanoparticle formation by negative ion implantation of polymers*, Nucl. Instrum. Meth Phys. Res. B **219-220** (2004) 953.-958.
- [57] Z.J. Han, B.K. Tay, *Ti-PS nanocomposites by plasma immersion ion implantation and deposition*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B **267** (2009) 496.-501.
- [58] N.C. Koon, D. Weber, P. Pehrsson, A.I. Schindler, *Magnetic properties of iron implanted polymers and graphite*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **27** (1984) 445.
- [59] K. Ogawa, *U. S. patent No 4,751,100*, 1988.
- [60] I.B. Khaibullin, R.I. Khaibullin, S.N. Abdullin, A.L. Stepanov, Y.N. Osin, V.V. Bazarov, S.P. Kurzin, *Ion metal synthesis in viscous organic matter*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B **127-128** (1997) 685.-690.
- [61] B. Rameev, C. Okay, F. Yildiz, R.I. Khaibullin, V.N. Popok, B. Aktaş, *Ferromagnetic resonance investigations of cobalt-implanted polyimides*, J. Magnet. Magn. Mater. **278** (2004) 164.-171.
- [62] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, *Range concepts and heavy ion ranges (Notes on atomic collisions, II)*, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **33** (1963) 1.-42.
- [63] P.D. Townsend, J.C. Kelly, N.E.W. Hartley, *Ion Implantation, Sputtering and Their Applications*, Academic Press Inc., London, 1976.
- [64] W.J. Weber, D.M. Duffy, L. Thomé, Y. Zhang, *The role of electronic energy loss in ion beam modification of materials*, Curr. Opin. Solid St. M. **19** (2015) 1.-11.
- [65] M. Nastasi, J.W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*, Springer, Heidelberg, 2006.
- [66] J.F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM-2013)*, www.srim.org.
- [67] G.H. Kinchin, R.S. Pease, *The Displacement of Atoms in Solids by Radiation*, Rep. Prog. Phys. **18** (1955) 1.-51.
- [68] A.I. Vilensky, O.G. Larionov, R.V. Gainutdinov, A.L. Tolstikhina, V.Ya. Kabanov, D.L. Zagorski, E.V. Khataibe, A.N. Netchaev, B.V. Mchedlishvili, *The heavy ion tracks in polymers investigation by means of high-effective liquid chromatography and atomic-force microscopy*, Rad. Measur. **34** (2001) 75.-80.
- [69] H. De Cicco, G. Saint-Martin, M. Alluralde, O.A. Bernaola, A. Filevich, *Ion tracks in an organic material: Application of the liquid drop model*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **173** (2001) 455.-462.

- [70] E.H. Lee, *Ion-beam modification of polymeric materials—fundamental principles and applications*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **151** (1999) 29.-41.
- [71] D.V. Sviridov, *Chemical aspects of implantation of high-energy ions into polymeric materials*, Rus. Chem. Rev. **71** (2002) 315.-327.
- [72] T.R. Thomas, *Rough Surfaces*, 2nd ed, Imperial College Press, London, 1999.
- [73] B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W.H Freeman and Company, New York, 1983.
- [74] K. Falconer, *Fractal Geometry—Mathematical Foundations and Applications*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2003.
- [75] P. Noga, J. Dobrovodský, D. Vaňa, M. Beňo, A. Závacká, M. Muška, R. Halgaš, S. Minárik, R. Riedlmajer, *A new ion-beam laboratory for materials research at the Slovak University of Technology*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **409** (2017) 264.-267.
- [76] E. Rimini, *Ion Implantation: Basics to Device Fabrication*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, 1995.
- [77] T.L. Bergman, A.S. Lavine, F.P. Incropera, D.P. Dewitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, 2007.
- [78] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, London, 1978.
- [79] L.C. Feldman, J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North-Holland, Amsterdam, 1986.
- [80] International Atomic Energy Agency, *Instrumentation for PIXE and RBS*, IAEA-TECDOC-1190, IAEA, Vienna, 2000.
- [81] M. Mayer, *SIMNRA user's guide*, report IPP 9/113, max-planckinstitutfürplasmaphysik, garching, Germany. www.simnra.com, 1997.
- [82] J.C. Vickerman, I.S. Gilmore, *Surface Analysis – The Principal Techniques*, John Wiley and Sons, 2009.
- [83] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, Chichester, 2004.
- [84] A. Antić-Jovanović, *Molekulska spektroskopija*, Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2006.
- [85] S.N. Magonov, M.H. Whangbo, *Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis*, VCH, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.
- [86] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, *Handbook of microscopy: applications in material science, solid-state physics and chemistry*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1997.

- [87] R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, New York, 2005.
- [88] D. Williams, C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer, New York, 2009.
- [89] H. Sasaki, S. Shibata, T. Hatanaka, *An Evaluation Method of Ecotypes of Japanese Lawn Grass (Zoysia japonica STEUD.) for Three Different Ecological Functions*. Bull. Natl. Grassl. Res. Inst. **49** (1994) 17.-24.
- [90] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry – Principles and Applications*, John Wiley and Sons, Chichester, 2007.
- [91] HORIBA JOBIN YVON, *Spectroscopic Ellipsometry – User Guide*, P/N:31 087 134, 2008.
- [92] H.H. Perkampus, *UV/Visible Spectroscopy and Its Applications*, Springer, Berlin, 1992.
- [93] P. Kubelka, F. Munk, *An article on optics of paint layers*, Z. Tech. Phys **12** (1931) 593.–608.
- [94] E.L. Simmons, *Relation of the diffuse reflectance remission function to the fundamental optical parameters*, Opt. Acta **19** (1972) 845.–851.
- [95] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, New York, 2001.
- [96] R. Schäfer, *Investigation of Domains and Dynamics of Domain Walls by the Magneto-optical Kerr-effect*, u H. Kronmüller, S. Parkin, (ed.), *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Vol. 1 – *Fundamentals and Theory*, John Wiley and Sons, 2007.
- [97] A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic Domains - The Analysis of Magnetic Microstructure*, Springer, Verlag-Berlin-Heidelberg, 1998.
- [98] T. Nenadović, T. Pavlović, *Fizika i tehnika tankih slojeva*, Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Beograd, 1997.
- [99] A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Norskov, *Local equilibrium properties of metallic surface alloys (Chapter I)*, in D.P. Woodroff (ed.), *The Chemical Physics of Solid Surfaces Vol. 10 – Surface Alloys and Alloy Surfaces*, Elsevier, 2002.
- [100] C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good, *Monopolar surfaces*, Adv. Colloid Interface Sci. **28** (1987) 35.–64.
- [101] C.J. van Oss, *Interfacial forces in aqueous media*, Marcel Dekker Inc, New York, 1994.
- [102] D. Kisić, M. Nenadović, T. Barudžija, P. Noga, D. Vaňa, M. Muška, Z. Rakočević, *Modification of polyethylene's surface properties by high fluence Fe implantation*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **462** (2020) 143.–153.
- [103] D. Kisić, M. Nenadović, J. Potočnik, M. Novaković, P. Noga, D. Vaňa, M. Muška, Z. Rakočević, *Surface layer morphology of the high fluence Fe implanted polyethylene - Correlation with the magnetic and optical behavior*, Vacuum **171** (2020) 109016-109024

- [104] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, *Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds*, Surf. Interface Anal. **36** (2004) 1564.–1574.
- [105] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni*, Appl. Surf. Sci. **257** (2011) 2717.–2730.
- [106] R.P. Gupta, S.K. Sen, *Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. II*, Phys. Rev. B **12** (1975) 15.–19.
- [107] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers – The Scienta ESCA 300 Database*, Wiley Interscience, 1992.
- [108] T.R. Barr, S. Seal, *Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard*, J. Vac. Sci. Technol. A **13** (1995) 1239.–1246.
- [109] A. Furlan, U. Jansson, J. Lu, L. Hultman, M. Magnuson, *Structure and bonding in amorphous iron carbide thin films*, J. Phys: Condens. Matter. **27** (2015) 045002.–045010.
- [110] G. Panzner, W. Diekmann, *The bonding state of carbon segregated to α -iron surfaces and on iron carbide surfaces studied by electron spectroscopy*, Surf. Sci. **160** (1985) 253.–270.
- [111] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, J. Chastain (Eds.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, 1992.
- [112] H.J. Grabke, *Surface and grain boundary segregation on and in iron and steels*, ISIJ Int. **29** (7) (1988) 529.–538.
- [113] S. Krimm, C.Y. Liang, G.B.B.M. Sutherland, *Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene**, J. Chem. Phys **25** (1956) 549.–562.
- [114] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, seventh ed., John Wiley & Sons, 2005.
- [115] I.H. Loh, W.R. Oliver, P. Sioshansi, *Conducting polymers by ion implantation*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **34** (1988) 337.–346.
- [116] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Ann. Phys. **25** (1908) 377.–445.
- [117] H.C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, John Wiley and Sons, New York, London (Chapman and Hall), 1957.
- [118] C.F. Bohren, D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley, New York, 1983.
- [119] Y. Wada, H. Usui, M. Ashikawa, *Substrate temperature measurement during ion implantation*, Jpn. J. Appl. Phys. **14** (1975) 1351.-1356.

- [120] A. Chapiro, *Chemical modifications in irradiated polymers*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **32** (1988) 111.–114.
- [121] V.N. Popok, N.I. Nuzhdin, V.F. Naleev, A.L. Stepanov, *Copper nanoparticles synthesized in polymers by ion implantation: surface morphology and optical properties of the nanocomposites*, J. Mater. Res. **30** (2015) 86.-92.
- [122] V.N. Popok, M. Hanif, A. Mackova, R. Miksova, *Structure and plasmonic properties of thin PMMA Layers with ion-synthesized Ag nanoparticles*, J. Polym. Sci. Pol. Phys. **53** (2015) 664.–672.
- [123] P. Sigmund, *A mechanism of surface micro-roughening by ion bombardment*, J. Mater. Sci. **8** (1973) 1545.–1553.
- [124] M.A. Makeev, A. Barabasi, *Effect of surface morphology on the sputtering yields. I. Ion sputtering from self-affine surfaces*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **222** (2004) 316.–334.
- [125] C. Lu, K. Jin, L.K. Béland, F. Zhang, T. Yang, L. Qiao, Y. Zhang, H. Bei, H.M. Christen, R.E. Stoller, L. Wang, *Direct observation of defect range and evolution in ion-irradiated single crystalline Ni and Ni binary alloys*, Sci. Rep. **6** (2016) 19994.–20003.
- [126] V.N. Popok, I.A. Karpovich, V.B. Odzhaev, D.V. Sviridov, *Structure evolution of implanted polymers: Buried conductive layer formation*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **148** (1999) 1106.-1110.
- [127] D.R. Lide, ed, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [128] L. Guo, Q. Huang, X. Li, S. Yang, *Iron nanoparticles : synthesis and applications in surface enhanced Raman scattering and electrocatalysis*, Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001) 1661.–1665.
- [129] A. Bhaumik, S. Samanta, N.K. Mal, *Iron oxide nanoparticles stabilized inside highly ordered mesoporous silica*, Pramana - J. Phys. **65** (2005) 855.–862.
- [130] S. Basu, D. Chakravorty, *Optical properties of nanocomposites with iron core–iron oxide shell structure*, J. Non-Cryst. Solids **352** (2006) 380.–385.
- [131] M.E. Morgada, I.K. Levy, V. Salomone, S.S. Farías, G. López, M.I. Litter, *Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids*, Catal. Today **143** (2009) 261.–268.
- [132] R. Singh, V. Misra, R.P. Singh, *Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil*, J. Nanoparticle Res. **13** (2011) 4063.–4073.
- [133] F. Mashayekhi, A. Shafiekhani, S.A. Sebt, *Iron nanoparticles embedded in carbon films: structural and optical properties*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **74** (2016) 30402.–30407.
- [134] J. George, N.V. Sastry, *Densities, excess molar volumes, viscosities, speeds of sound, excess isentropic compressibilities, and relative permittivities for $C_mH_{2m+1}(OCH_2CH_2)_nOH$ ($m=1$ or 2 or 4 and $n=1$) + benzene, + Toluene, + (o-, m-, and p-) xylenes, + ethylbenzene, and + cyclohexane, J. Chem. Eng. Data **48** (2003) 977.–989.*

- [135] S. Kohiki, S. Takada, A. Shimizu, K. Yamada, H. Higashijima, *Quantum confinement effects on the optical and dielectric properties for mesocrystals of BaTiO₃ and SrBi₂Ta₂O₉*, J. Appl. Phys. **87** (2000) 474.–478.
- [136] L.B. Nichols, J.M. Thorp, *Dielectric constant of silica gel activated at different temperatures*, Trans. Faraday Soc. **66** (1970) 1741.–1747.
- [137] W. Dannhauser, L.W. Bahe, *Dielectric constant of hydrogen bonded liquids. III. Superheated alcohols*, J. Chem. Phys. **40** (1964) 3058.–3066.
- [138] S. El-Sayed, K.H. Mahmoud, A.A. Fatah, A. Hassen, *DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends*, Physica B **406** (2011) 4068.–4076.
- [139] O.V. Balachova, J.W. Swart, E.S. Braga, L. Cescato, *Permittivity of amorphous hydrogenated carbon (aC: H) films as a function of thermal annealing*, Microelectron. J. **32** (2001) 673.–678.
- [140] M. Döbeli, T.J. Jones, A. Lee, R.P. Livi, T.A. Tombrello, *Electrical conductivity of ion-irradiated carbon*, Radiat. Eff. Def. S **118** (1991) 325.–339.
- [141] V.N. Popok, I.I. Azarko, R.I. Khaibullin, A.L. Stepanov, V. Hnatowicz, A. Mackova, S.V. Prasalovich, *Radiation-induced change of polyimide properties under high-fluence and high ion current density implantation*, Appl. Phys. A **78** (2004) 1067. – 1072.
- [142] Y. Wang, S.S. Mohite, L.B. Bridwell, *Modification of high temperature and high performance polymers by ion implantation*, J. Mater. Res. **8** (1993) 388.–402.
- [143] G.R. Rao, K. Monar, E.H. Lee, J.R. Treglio, *Metal ion implantation effects on surface properties of polymers*, Surf. Coat. Techn. **64** (1994) 69.–74.
- [144] H. Scher, R. Zallen, *Critical density in percolation processes*, J. Chem. Phys. **53** (1970) 3759.–3761.
- [145] L.D. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke, *Magnetic properties of nanostructured materials*, Chem. Mater. **8** (1996) 1770.–1783.
- [146] D.L. Huber, *Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles*, Small **1** (2005) 482.–501.
- [147] D.J. Dunlop, *Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite*, J. Geophys. Res. **78** (1973) 1780.–1793.
- [148] C.P. Bean, *Hysteresis loops of mixtures of ferromagnetic micropowders*, J. Appl. Phys. **26** (1955) 1381.–1383.
- [149] M.G. Lukashevich, X. Battle, A. Labarta, V.N. Popok, V.A. Zhikharev, R.I. Khaibullin, V.B. Odzhaev, *Modification of magnetic properties of polyethyleneterephthalate by iron ion implantation*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **257** (2007) 589.–592.

Biografija autora

Danilo Kisić, rođen je 22. 8. 1985. u Vrbasu. U Beogradu je završio osnovnu školu i gimnaziju, nakon čega se 2004. upisao na Fakultet za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Osnovne studije je završio u decembru 2011, sa prosečnom ocenom 8,63, a diplomirao je na temi „Simultano praćenje koncentracije jodida i parcijalnog pritiska kiseonika u Brej - Libhafski (Bray - Liebhafsky) reakciji”, pod mentorstvom prof. dr Dragomira Stanisavljeva. Master studije na Fakultetu za fizičku hemiju upisao je 2012. godine. U martu, iste godine, paralelno sa master studijama, započinje volonterski rad u Laboratoriji za atomsku fiziku, Instituta za nuklearne nauke „Vinča”. Od juna 2012, zaposlen je u istoj Laboratoriji, kao istraživač pripravnik, na projektu Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nanomaterijali (III45005), finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja. Master rad pod nazivom „Ispitivanje uticaja implantacije jona zlata i tretmana ozonom na promenu površinskih karakteristika polietilena visoke gustine” odbranio je u septembru 2012. godine, pod mentorstvom prof. dr Borivoja Adnađevića i dr Zlatka Rakočevića. Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju upisao je u oktobru 2012. godine. U zvanje istraživača saradnika prvi put je izabran u avgustu 2014. godine. Jedan je od autora devet naučnih radova objavljenih u međunarodnim časopisima, od čega je prvi autor tri naučna rada.

Rezultati kandidata vezani za rad na Tezi, objavljeni su u istaknutim međunarodnim časopisima:

1. D. Kisić, M. Nenadović, J. Potočnik, M. Novaković, P. Noga, D. Vaňa, M. Muška, Z. Rakočević, *Surface layer morphology of the high fluence Fe implanted polyethylene - Correlation with the magnetic and optical behavior*, Vacuum **171** (2020) 109016.-109024. IF (2,906) (2019) (M22)
2. D. Kisić, M. Nenadović, T. Barudžija, P. Noga, D. Vaňa, M. Muška, Z. Rakočević, *Modification of polyethylene's surface properties by high fluence Fe implantation*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **462** (2020) 143.–153. IF (1,27) (2019) (M22)

Prilog 1

образац изјаве о ауторству

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Данило Кисић

Број индекса 2012/307

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај јонске имплантације гвожђа на површинска, електрична и магнетна својства полиетилена велике густине

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

Потпис аутора

У Београду, 3.7.2020.

Данило Кисић

Prilog 2

образац изјаве о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Данило Кисић

Број индекса 2012/307

Студијски програм Докторске студије на Факултету за физичку хемију

Наслов рада Утицај јонске имплантације гвожђа на површинска, електрична и магнетна својства полиетилена велике густине

Ментор Проф. Др Боривој Аднађевић,

Др Милош Ненадовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

У Београду, 3. 7. 2020.



Prilog 3

образац изјаве о коришћењу

Изјава о коришћењу

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

Утицај јонске имплантације гвожђа на површинска, електрична и магнетна својства полиетилена велике густине

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 3. 7.2020.



1. **Ауторство.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваће умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.