

УДК 539.21:539.12:538.958

Ю.А. БУМАЙ, Н.И. ДОЛГИХ, А.А. ХАРЧЕНКО, М.Г. ЛУКАШЕВИЧ, В.Б. ОДЖАЕВ

**ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА,
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ В⁺ И Ag⁺**

Reflection and extinction of thin (40 μm) polyimide films implanted by В⁺ and Ag⁺ ions in the fluence range $1 \cdot 10^{16} \div 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at ion current density 4 μA/cm² in the wave length range 200÷1100 nm have been investigated. It was shown that for В⁺ implanted samples reflection and extinction does not depend on exposed side because of buried carbonized layer formation. In the contrary for Ag⁺ implanted samples extinction for exposed non-implanted side is higher due to formation near surface silver containing layer.

Имплантация ионов металла в полимер приводит, во-первых, к карбонизации полимерной матрицы вследствие разрыва химических связей и образованию новых углеродных связей и, во-вторых, к зарождению и росту металлических наночастиц (кластеров) при достижении предела растворимости имплантируемого металла в полимере [1, 2]. Это изменяет его исходную электронную структуру и, как следствие, – оптические характеристики. Однако значительное изменение оптических свойств облучаемой полимерной пленки можно ожидать вследствие зарождения и роста в ее приповерхностном слое наночастиц имплантируемого металла и графитоподобных кластеров из-за проявления поверхностного плазменного резонанса и размерно-квантовых эффектов [3]. Отметим также возможность образования новых химических связей в полученных методом ионной имплантации металлополимерных композиционных материалах [4]. Такие наноструктурные композиционные материалы в зависимости от типа имплантируемых ионов представляют практический интерес в устройствах магнитооптической записи информации, а также в нелинейно-оптических устройствах [2]. Цель данной работы – изучение и сравнение оптических характеристик промышленных пленок полиимида, имплантированного сравнительно легкими ионами бора и достаточно тяжелыми – серебра.

Методика эксперимента

Пленки полиимида толщиной 40 мкм были имплантированы ионами серебра Ag⁺ с энергией 40 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{16} \div 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и ионами бора В⁺ с энергией 100 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{15} \div 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см². Спектры отражения и пропускания регистрировались в диапазоне 200÷1100 нм однолучевым спектрофотометром PROSKAN при комнатной температуре. Спектральные зависимости изучались при падении света на имплантированную и не имплантированную поверхности. Относительная величина экстинкции определялась как отношение суммы поглощенного и рассеянного в образце света к вошедшему (падающий свет за вычетом отраженного). Проведенный расчет пробегов ионов бора и серебра в полиимиде по программе SRIM [5] показал, что проецированный пробег ионов серебра и бора равен 40 и 400 нм со стандартным среднеквадратичным отклонением ΔR_p , равным 8 и 40 нм соответственно.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами установлено [6], что исходные пленки полиимида имеют резкий край поглощения при длине волны $\lambda \approx 500$ нм, что обусловлено переходом электронов π -связей в возбужденное состояние [7]. При меньших длинах волн в УФ-области спектра исследованные пленки были оптически не прозрачными. Спектры отражения исходной пленки (кривая 1), а также имплантированных близкими дозами ионов: бора – дозой $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (кривая 2) и серебра – дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (кривая 3) образцов приведены на рис. 1 для случая освещения имплантированной (рис. 1 а) и не имплантированной (рис. 1 б) поверхности соответственно. В области прозрачности полиимида при $\lambda > 500$ нм отражение в исходном образце независимо от стороны падения света почти в два раза больше, чем в области непрозрачности, что вызвано не только отражением от границы раздела воздух – полимер, но и дополнительным вкладом отражения вошедшего в пленку света от границы раздела полимер – воздух.

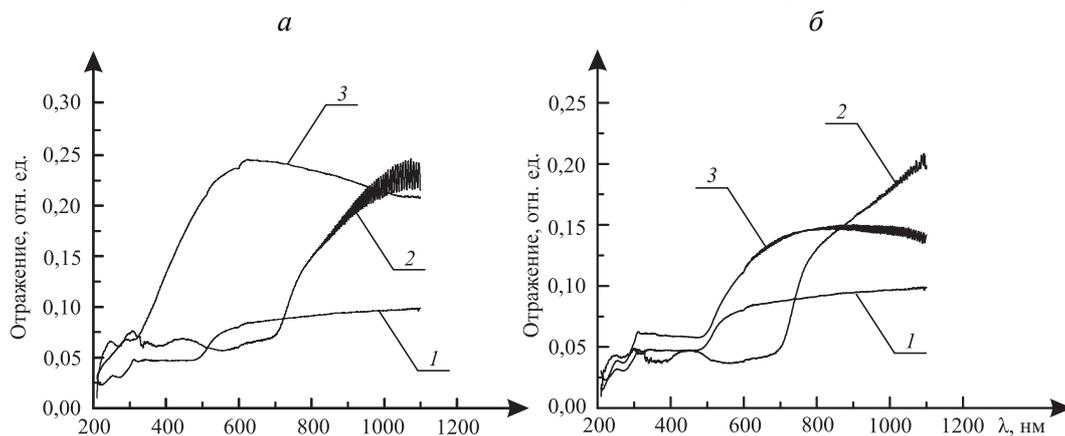


Рис. 1. Спектры отражения исходных (1), имплантированных бором $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2) и серебром $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (3) пленок полиимида, измеренные с имплантированной (а) и не имплантированной (б) сторон

На спектре отражения исходной пленки в УФ-области спектра наблюдаются максимумы при длине волны ≈ 250 и ≈ 315 нм, обусловленные исходной молекулярной структурой полимера [7]. Имплантация ионов серебра, как видно из рис. 1 а (кривая 3), приводит к резкому увеличению коэффициента отражения при $\lambda > 350$ нм, достигающему максимальной величины при $\lambda \approx 600$ нм, и сглаживанию максимумов отражения при длине волны ≈ 250 и ≈ 315 нм, характерных для исходной полимерной пленки. При этом наблюдается фоновое увеличение отражения в этой области, а также некоторое уменьшение его величины в ближнем ИК-диапазоне. Отмеченное изменение отражения модифицированной серебром пленки хорошо коррелирует с формированием наночастиц серебра в приповерхностной области имплантированной пленки. Так, для объемного серебра характерно резкое увеличение отражения в области ближнего ультрафиолета при $\lambda > 300$ нм [8].

В противоположность имплантации ионов серебра при имплантации ионов бора (кривая 2 на рис. 1 а, б) резкое увеличение отражения наблюдается в видимой области спектра при $\lambda > 700$ нм и его рост в ближней ИК-области, что хорошо коррелирует с оптическими характеристиками бора [9, 10]. Кроме того, установлено усиление характерных для исходной пленки полос отражения при длине волны ≈ 250 и ≈ 315 нм и появление новой полосы отражения в области непрозрачности полимера при $\lambda \approx 450$ нм.

Спектры отражения тех же образцов, измеренные при падении света на не имплантированную поверхность, приведены на рис. 1 б. Как видно, край отражения имплантированных серебром образцов смещается в длинноволновую область и его резкое увеличение наблюдается при $\lambda > 500$ нм, что обусловлено непрозрачностью полимера при меньших длинах волн. Подчеркнем также, что в этом случае наблюдается усиление полос отражения при длине волны ≈ 250 и ≈ 315 нм, которое не регистрировалось в имплантированных серебром пленках при измерении отражения с имплантированной стороны. Усиление характерных для исходного полимера полос отражения из области непрозрачности свидетельствует о проявлении эффекта дальнего действия, т. е. наблюдается влияние имплантации на характеристики полимера за пределами проецированного пробега имплантированных ионов.

Сравнение спектральных зависимостей коэффициента отражения имплантированных бором образцов (кривые 2 на рис. 1 а, б) показывает, что величина коэффициента отражения незначительно больше при падении света на имплантированную поверхность, а спектральная зависимость остается

без изменения, кроме усиления двух полос в УФ-области и появления новой полосы при $\lambda \approx 450$ нм при падении света как на имплантированную, так и на не имплантированную поверхность.

Таким образом, в имплантированных бором образцах полиимида максимумы при длине волны ≈ 250 и ≈ 315 нм наблюдаются с обеих сторон, в то время как при имплантации серебра они проявляются только при падении света на не имплантированную поверхность. Это может быть связано с сильной карбонизацией всей приповерхностной области полимера при имплантации более тяжелых ионов серебра, в то время как при имплантации бора формируется слоистая структура, включающая приповерхностный не сильно разупорядоченный слой и заглубленный карбонизированный слой, содержащий включения наночастиц бора. Наблюдение в этих случаях максимумов, а также при $\lambda \approx 450$ нм при падении света на имплантированную поверхность позволяет сделать вывод о меньшей по сравнению с имплантацией серебра степени деструкции приповерхностного слоя. Резкое увеличение отражения при $\lambda > 300$ нм для Ag-содержащих пленок и при $\lambda > 750$ нм для B-содержащих пленок свидетельствует о формировании кластеров серебра и бора, что согласуется с оптическими характеристиками объемных образцов этих материалов [7–9]. Отметим также, что наличие заглубленного проводящего слоя наблюдалось нами ранее при изучении электрических характеристик имплантированного бором полиимида [1].

Спектральные зависимости экстинкции для имплантированного обоими видами ионов полиимида при измерении с имплантированной и не имплантированной сторон показаны на рис. 2. Видно, что имплантация приводит к увеличению экстинкции, что обусловлено поглощением света в карбонизированном слое, содержащем наночастицы имплантируемых элементов. Причем во всем спектральном диапазоне для имплантированных ионами бора образцов экстинкция почти в два раза больше и, кроме того, ее величина не зависит от стороны падения света (кривая 2). В то же время в имплантированных ионами серебра образцах во всем спектральном диапазоне экстинкция больше при падении света на не имплантированную поверхность (кривые 3 и 4). Большая величина экстинкции при имплантации ионов бора обусловлена, как отмечалось выше, значительно большей протяженностью карбонизированного слоя. Оценка показывает, что показатель поглощения при имплантации бора составляет $2,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, в то время как при имплантации серебра – $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ при различии толщины модифицированных слоев на порядок.

Кроме того, можно видеть, что в случае имплантации максимальной дозой бора полностью маскируется край поглощения пленки (см. рис. 2, кривая 2), чего не наблюдается при имплантации серебра такой же дозой. Отметим также, что при максимальной дозе имплантации бором спектральная зависимость экстинкции становится более плавной. Это может быть связано с проявлением поверхностного плазменного резонанса на формирующихся проводящих включениях в карбонизированном слое.

Дозовая зависимость экстинкции в области прозрачности полиимида при $\lambda = 800$ нм для случаев падения света на имплантированную и не имплантированную поверхности показана на рис. 3. Предполагая одинаковую величину коэффициентов поглощения в обоих случаях, большая экстинкция при падении света на не имплантированную поверхность может быть обусловлена разным ходом лучей и многократным внутренним отражением и рассеянием света в слоистом модифицированном объеме матрицы. Действительно, вошедший с не имплантированной стороны свет доходит до модифицированного слоя, от которого возможно рассеяние под разными углами. В результате часть излучения рассеивается не в обратном направлении, т. е. перпендикулярно плоскости пленки, а в ее плоскости, что и приводит к увеличению экстинкции. Меньшая толщина и близость к поверхности модифицированного приповерхностного слоя, составляющая около 40 нм для серебра, исключает такую возможность при падении света на имплантированную поверхность. В случае имплантации бора и формирования заглубленного карбонизированного слоя наблюдается лишь незначительное различие в

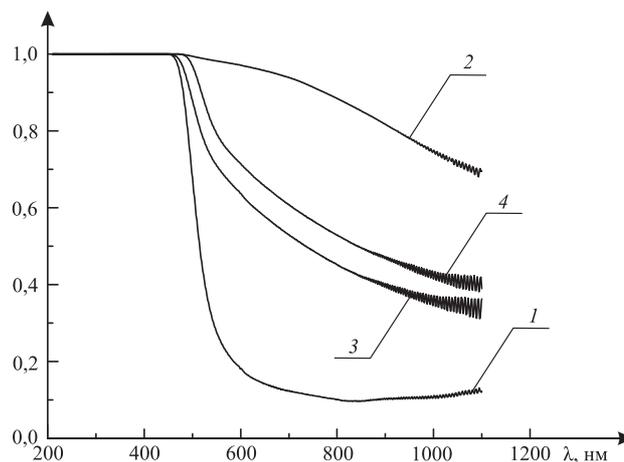


Рис. 2. Спектры экстинкции исходных (1), имплантированных бором $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2) и серебром $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ пленок полиимида, измеренные с имплантированной (3) и не имплантированной сторон (4)

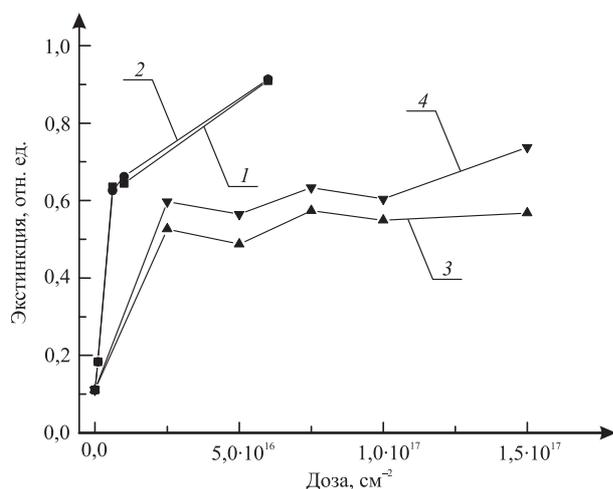


Рис. 3. Зависимость экстинкции полиимида, имплантированного ионами бора (1, 2) и серебра (3, 4), измеренной с имплантированной (1, 3) и не имплантированной (2, 4) сторон, при $\lambda=750$ нм от дозы имплантации

серебра в приповерхностном карбонизированном слое. Обнаружена разная величина экстинкции в пленках полиимида, имплантированных ионами серебра, при измерении с имплантированной и не имплантированной сторон, что может быть обусловлено разным ходом лучей и многократным внутренним отражением и рассеянием света в слоистом модифицированном объеме матрицы при падении света на не имплантированную поверхность.

1. Оджаяев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. Мн., 1998.
2. Степанов А.Л. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 1.
3. Kreibing U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin, 1995. P. 234.
4. Свиридов Д.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71. Вып. 4. С. 363.
5. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York, 1985. (SRIM-2008 software at <http://www.srim.org/>).
6. Бумай Ю.А., Валеев В.Ф., Долгих Н.И. и др. // Материалы, технологии, инструменты. 2010. Т. 15. № 4. С. 54.
7. Митрофанов А.В., Апель П.Ю., Блонская И.В., Орелович О.Л. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 121.
8. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. М., 1977.
9. Верхайт Х., Бинненбург Г. // Бор. Получение, структура и свойства: материалы симпозиума по бору / АН СССР, АН ГССР, Ин-т металлургии им. 50-летия СССР. М., 1974. С. 110.
10. Самсонов Г.В., Цагарейшвили Г.В. // Там же. С. 5.

Поступила в редакцию 01.04.11.

Юрий Александрович Бумай – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической и экспериментальной физики.

Наталья Ивановна Долгих – кандидат физико-математических наук, заведующая учебной лабораторией кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

Андрей Андреевич Харченко – магистрант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

Михаил Григорьевич Лукашевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

Владимир Борисович Оджаяев – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и наноэлектроники.

отражении и экстинкции при измерении с разных сторон. Это может также быть вызвано значительной разницей в размере формирующихся при имплантации в карбонизированном слое кластеров имплантируемых элементов и в межкластерном расстоянии.

Таким образом, имплантация полиимида ионами бора с энергией 100 кэВ и серебра с энергией 40 кэВ в интервале доз $D = 5 \cdot 10^{16} \div 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока 4 мкА/см^2 приводит к формированию наночастиц указанных элементов в карбонизированном слое полимерной пленки. При этом в случае имплантации ионов бора формируется заглубленный модифицированный слой и спектральные характеристики отражения и экстинкции не зависят от стороны падения света, в то время как при имплантации ионов серебра они существенно отличаются вследствие формирования наночастиц