

## ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ НИКЕЛЯ

Ю.А. Бумай<sup>1)</sup>, Н.И. Долгих<sup>2)</sup>, А.А. Харченко<sup>2)</sup>, В.Ф. Валеев<sup>3)</sup>, В.И. Нуждин<sup>3)</sup>,  
 Ф.А. Нажим<sup>1)</sup>, В.В. Базаров<sup>3)</sup>, Р.И. Хайбуллин<sup>3)</sup>, М.Г. Лукашевич<sup>2)</sup>, В.Б. Оджаев<sup>2)</sup>  
<sup>1)</sup>Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости 65,  
 220013 г. Минск, Беларусь, +37517 2319109, bumai@tut.by  
<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4,  
 220030 Минск, Беларусь, +37517 2095543, Lukashevich@bsu.by  
<sup>3)</sup>Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,  
 Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, +7 (843) 2319109, rik@ktfi.knc.ru

Изучены спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения пленок полиимида в диапазоне 200 – 1100 нм, имплантированных ионами никеля. Пленки полиимида толщиной 40 мкм были имплантированы ионами никеля Ni<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ в интервале доз 2,5·10<sup>16</sup> - 1,5·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> при плотности тока в ионном пучке 4, 8 и 12 мкА/см<sup>2</sup>. Показано, что при имплантации ионов никеля в пленки полиимида происходит уменьшение коэффициента пропускания вследствие поглощения и рассеяния света в карбонизированном слое и на кластерах никеля. Обнаружено усиление интенсивности полос отражения при λ ≈ 254 и λ ≈ 311 нм на неимплантированной стороне, а также появление полосы при λ ≈ 750 нм. Показатель преломления модифицированного слоя изменялся в пределах 1,25-2,32 в зависимости от дозы имплантации.

### Введение

Широкое использование полимерных материалов в оптических устройствах вызывает большой интерес к изучению возможности модификации их оптических свойств методами радиационно-термической обработки. Так имплантация полимерных пленок ионами металлов приводит к карбонизации полимерной матрицы вследствие разрыва химических связей и формированию в полимерной матрице металлических нановключений, в которых возможно проявление поверхностного плазмонного резонанса в широком диапазоне частот и разнообразных нелинейно-оптических эффектов. Ранее нами [1] было обнаружено проявление поверхностного плазмонного резонанса в пленках полиимида, имплантированных ионами серебра. Полученные ионной имплантацией наноструктурные композиционные материалы используются для оптических переключателей, разделителей, в устройствах магнитооптической записи информации, а также в нелинейно-оптических устройствах [2]. В образующейся структуре проявляются эффекты поверхностного плазмонного резонанса [1], который может стимулировать генерацию нелинейно-оптических эффектов. Данные эффект делают исследование таких композиционных материалов актуальными. Целью данной работы является изучение оптических характеристик полиимида, имплантированного ионами никеля.

### Методика эксперимента

Пленки полиимида H<sub>10</sub>C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ПИ) толщиной 40 мкм имплантировались ионами Ni<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ в интервале доз  $D = 2.5 \cdot 10^{16} - 1.25 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при плотностях тока в ионном пучке 4, 8 и 12 мкА/см<sup>2</sup>. Имплантация проводилась на ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Для предотвращения деструкции полимера в процессе ионного облучения образцы крепились на специально изготовленном держателе, охлаждаемом проточной водой. Спектры отражения и пропуска-

ния регистрировались при комнатной температуре в диапазоне 200 – 1100 нм на однолучевом спектрофотометре PROSKAN MC-122. Спектральные зависимости коэффициентов отражения и пропускания изучались при падении света на имплантированную и неимплантированную поверхность полимерной пленки. Проведенный расчет пробегов ионов никеля в полиимиде по программе SRIM [3] показал, что проецированный пробег равен 49 нм со стандартным среднеквадратичным отклонением ΔR<sub>p</sub> = 13 нм, а максимальная глубина проникновения ионов никеля в данной полимерной матрице, т.е. толщина модифицированного слоя, достигает 60 нм.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Экспериментальные спектральные зависимости коэффициента пропускания исходной (кривая 1) и имплантированных ионами никеля пленок (кривые 2 - 7) приведены на рисунке 1. Коэффициент пропускания практически не зависит от измерения с имплантированной и неимплантированной стороны, оставаясь в пределах погрешности эксперимента. Как видно из рисунка, исходная пленка ПИ имеет довольно резкий край поглощения при длине волны λ ≈ 480 нм, обусловленный переходом электронов π-связей в возбужденное состояние [4], с последующим выходом на насыщение со значением коэффициента пропускания около 0.75-0.8. Имплантация приводит к уменьшению коэффициента пропускания, как с ростом дозы имплантации, так и с ростом ионного тока при максимальной дозе. Уменьшение коэффициента пропускания может быть связано с поглощением в карбонизированном слое, вследствие модификации полимера при имплантации [5], а также с поглощением и рассеянием света на металлических кластерах никеля, образовавшихся в полимерной пленке ПИ [2]. Дозовая зависимость относительного интегрального коэффициента пропускания (отношение площади под кривой

пропускания имплантированного образца к площади под кривой неимплантированного образца) в диапазоне длин волн 200-1100 нм приведены на рисунке 2. Как видно из рисунка, на дозовой зависимости при дозах до  $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  не наблюдается выход на насыщение коэффициента пропускания, в отличие от имплантации схожими дозами ионами серебра в полиимид [6] и ПЭТФ [1]. В случае токовой зависимости (см. вставку к рисунку 2) также наблюдается уменьшение интегрального коэффициента пропускания, что может быть обусловлено увеличением разогрева имплантируемого слоя, и следовательно, приводит к некоторым изменениям процессов, протекающих в модифицированном слое. Ранее в работах [1, 5, 6] установлено, что процессы карбонизации завершались при значительно меньших дозах, после которых изменения пропускания практически не наблюдались. Увеличение коэффициента поглощения может быть обусловлено

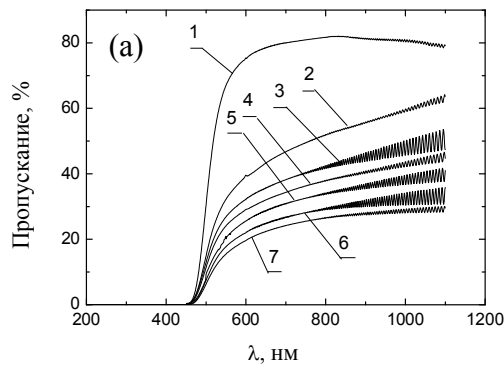


Рис. 1. Спектры пропускания исходной пленки полиимида (1) и имплантированных ионами никеля дозами  $D, \text{ см}^{-2}$ : 2 –  $2,5 \cdot 10^{16}$ , 3 –  $5,0 \cdot 10^{16}$ , 4 –  $7,5 \cdot 10^{16}$ , 5 –  $1,25 \cdot 10^{17}$  при плотности тока имплантации  $j=4 \text{ мкА/см}^2$  и дозой  $D = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при  $j$ : 6 –  $8 \text{ мкА/см}^2$ , 7 –  $12 \text{ мкА/см}^2$

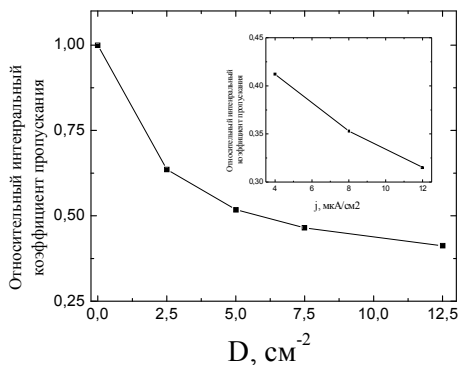


Рис. 2. Дозовая зависимость относительного интегрального коэффициента пропускания в диапазоне длин волн 200-1100 нм. На вставке токовая зависимость относительного интегрального коэффициента пропускания в диапазоне длин волн 200-1100 нм при дозе  $D = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

(в случае дозовой зависимости), увеличением содержания никеля в имплантированном слое и, как следствие, увеличением поглощения на никельсодержащих включениях. Возможный механизм, позволяющий объяснить усиление поглощения света при увеличении тока, – это увеличение толщины модифицированного слоя вследствие увеличения разогрева матрицы, или модификация на глубинах намного превышающих пробег ионов за счет эффектов дальнего действия.

На рисунках 3а и 3б представлены спектры отражения исходной (кривая 1) и имплантированных пленок (кривые 2 – 7), измеренные с имплантированной и неимплантированной стороны соответственно. На спектре отражения исходной пленки, независимо от стороны, в УФ области спектра наблюдаются максимумы при  $\lambda \approx 254$  и  $\lambda \approx 311 \text{ нм}$ , обусловленные исходной молекулярной структурой полимера, а также резкий подъем в области  $\lambda \approx 480 \text{ нм}$ . Подъем обусловлен отражением не только от границы раздела воздух-полимер, но и дополнительным вкладом отражения, вошедшего в пленку света от границы раздела полимер-воздух, вследствие прозрачности полимера при  $\lambda > 480 \text{ нм}$ . Имплантация ионов

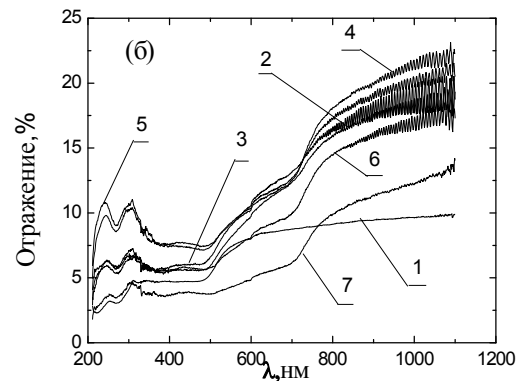
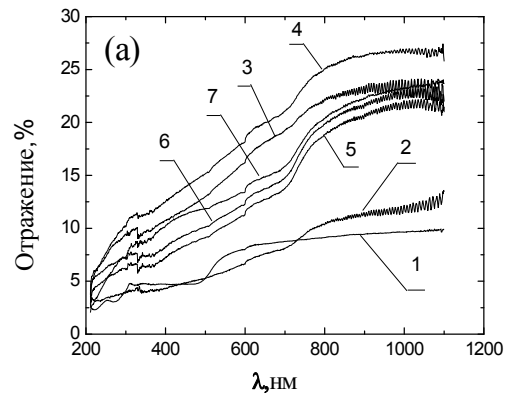


Рис. 3 Спектры отражения, измеренные с имплантированной (а) и неимплантированной (б) стороны исходной пленки полиимида (1) и имплантированных ионами никеля дозами  $D, \text{ см}^{-2}$ . 2 –  $2,5 \cdot 10^{16}$ , 3 –  $5,0 \cdot 10^{16}$ , 4 –  $7,5 \cdot 10^{16}$ , 5 –  $1,25 \cdot 10^{17}$  при плотности тока имплантации  $j=4 \text{ мкА/см}^2$  и дозой  $D = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при  $j$ : 6 –  $8 \text{ мкА/см}^2$ , 7 –  $12 \text{ мкА/см}^2$

никеля приводит к изменению спектра отражения, как с имплантированной, так и с неимплантируемой стороны. В случае имплантированной стороны (рис. 2а) наблюдается сглаживание полос, характерных для пленок ПИ, и приобретение спектра отражения, характерного для никеля [7], что указывает на формирование частиц никеля. Как видно из рисунка 2а, переход в область прозрачности ПИ практически не влияет на коэффициент отражения, что обусловлено доминированием вклада отражения на формирующихся никелевых частицах. Видно, что имплантация приводит к росту коэффициента отражения до доз  $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , а последующее увеличение дозы приводит к уменьшению отражения, что может быть обусловлено маскировкой кластеров никеля кластерами углерода.

В случае измерения с неимплантированной стороны (рис. 2б) наблюдается усиление полос отражения при  $\lambda \approx 254$  и  $\lambda \approx 311$  нм, а так же их сдвиг в коротковолновую область, что обусловлено эффектами дальнего действия. Стоит отметить, что наблюдается увеличение интенсивности пиков отражения при 254 и 311 нм, характерных для исходной пленки, с ростом дозы, а увеличение тока на максимальной дозе приводит к противоположному эффекту. Это может указывать на не тепловой механизм модификации, так как при увеличении тока имплантации следует ожидать более сильного разогрева полимерной матрицы. Проведенные нами ранее исследования спектров отражения пленок ПИ, подвергнутых термической и радиационной обработке [8], указывают на то, что малый сдвиг пика при  $\lambda \approx 311$  нм также свидетельствует о нетепловом механизме модификации. Однако для более строгого объяснения механизма модификации неимплантируемой стороны требуются дальнейшие исследования.

Отметим также появление полосы при  $\lambda \approx 750$  нм в спектральной зависимости отражения при падении света как на имплантируемую, так и неимплантируемую сторону. Данная полоса может

быть объяснена: спектром отражения никеля [7], отражением на кластерах графита [9], а также модификацией полимерной матрицы.

Показатель преломления ( $n$ ) модифицированного слоя, рассчитанный в рамках модели предложенной в [1], основанной на учете многократного отражения и связи показателя преломления и коэффициента отражения (формула Бера), дает величины  $n$  в диапазоне от 1,25-2,3 до 2,32.

Таким образом, имплантация ионов никеля в пленки полиимида приводит к уменьшению коэффициента пропускания вследствие поглощения света в карбонизированном слое и на кластерах никеля. Обнаружено усиление интенсивности полос отражения при  $\lambda \approx 254$  и  $\lambda \approx 311$  нм на неимплантированной стороне, а также появление полосы при  $\lambda \approx 750$  нм. Показатель преломления ( $n$ ) модифицированного слоя изменяется в пределах от 1,25 до 2,32 в зависимости от дозы.

### Список литературы

1. Бумай Ю. А. [и др.] // ЖПС. - 2012. Т.79. - 5. - С.781.
2. Степанов А.Л. // ЖТФ. - 2004. Т.74.-Вып. 2. -С.1.
3. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon Press 1985, (SRIM-2008 software at <http://www.srim.org/>)
4. Митрофанов А. В. [и др.] //ЖТФ. - 2006. Т.76. - 9. - С.121.
5. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попков В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. Минск: - БГУ.-1998. - 197 с.
6. Бумай Ю. А. [и др.] // Материалы технологии инструменты. - 2010. Т.15.- 4. - С. 54.
7. Лебедева В. В. Техника оптической спектроскопии. Из-во МГУ, - 1977. - 384с.
8. Бумай Ю.А. Модификация оптических характеристик пленок полиимида радиационно-термической обработкой / Ю.А. Бумай, Д.И. Бринкевич, Н.И. Долгих, И.А. Карпович, А.А. Харченко, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев // Известия НАН Б серия физ.-мат. Наук. - 2013. - 1 - С.
9. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. // Advances in Physics. - 2002. - Vol. 51. -1. - P. 1.

## OPTIC PROPERTIES OF POLYIMIDE FILMS IMPLANTED WITH Ni<sup>+</sup> IONS

Yuri Bumai<sup>1</sup>), Natalia Dolgikh<sup>2</sup>), Andrei Kharchenko<sup>2</sup>), Vladimir Nuzhdin<sup>3</sup>), Valery Valeev<sup>3</sup>)  
Firas Nagim<sup>1</sup>), Valery Bazarov<sup>5</sup>), Rustam Khaibullin<sup>3</sup>), Michael Lukashevich<sup>2</sup>), Vladimir Odzhaev<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Belarussian national technical university, 220013, Minsk, Republic of Belarus,  
+37517 2319109, bumai@tut.by

<sup>2</sup>Belarussian State University, av. Nezavisimosti 4, 220030 Minsk, Belarus,  
+37517 2095543, Lukashevich@bsu.by

<sup>3</sup>Kazan Physical-Technical Institute, Sibirsky tract 10/7, 420029 Kazan, Russia,  
+7 (843) 2319109, rik@ktfi.knc.ru

Reflection and transmission measurements in the wave length range 200 - 1100 nm of thin (40  $\mu\text{m}$ ) polyimide films implanted with Ni<sup>+</sup> ions at current densities of 4, 8 and 12  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  and fluence range of  $2,5 \cdot 10^{16}$ – $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  have been performed. It is shown that the implantation of nickel ions into the polyimide films leads to decrease of transmittance due to the light absorption in the carbonized layer and by nickel clusters. Increasing of the reflectance from non-implanted side at  $\lambda \approx 254$  nm and  $\lambda \approx 311$  nm, as well as appearance of a band at  $\lambda \approx 750$  nm have been observed. The refractive indexes of the modified layers have been calculated be in the range 1,25-2,32 depending on fluence.