

УДК 541.64-412

*В.С. ВОЛОБУЕВ, Ф. НАЖИМ (ИРАК)*

**МОРФОЛОГИЯ И КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОСТАВ  
ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
И ПОЛИИМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ НИКЕЛЯ**

Structure characteristics of near-surface layer of polyethyleneterephthalate and polyimide films implanted by 40 keV nickel ions in the fluence range  $2,5 \cdot 10^{16} - 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  have been carried out using atomic and magnetic force microscopy, electronic microscopy. Change of roughness, composition as well as structure near-surface layer have been observed.

В последнее время все больший интерес проявляется к новому типу материалов – полимерным нанокомпозитам. В таких системах полимерная матрица содержит включения другого вещества (магнитных и немагнитных металлов, диэлектрика) нанометрового размера (наночастицы, нанослой). Среди разнообразных методов (химические, вакуумное осаждение, совместная плазменная полимеризация) синтеза таких композитов ионная имплантация выделяется возможностью формирования частиц на различных глубинах под поверхностью матрицы при практически неограниченной концентрации вводимой примеси, позволяя эффективно создавать металлополимерные нанокомпозиты. При этом характеристики таких систем определяются как структурой и фазовым составом полимера, так и типом имплантируемых ионов [1, 2].

Взаимодействие полимера с заряженными частицами способствует его разрушению, однако в то же время изменение структуры, элементного состава и морфологии поверхности приводит к появлению принципиально новых свойств модифицированного имплантацией приповерхностного слоя полимерной пленки. Созданные таким образом металлополимерные композиты и наноматериалы на их основе могут широко использоваться в микроэлектронике, фотонике, в создании новых сенсоров, нанобатарей и защитных покрытий.

В данной работе внимание акцентируется на изучении структурных характеристик двух полимеров – полиэтилентерефталата и полиимида, отличающихся различной степенью поликристалличности и разным элементным составом, имплантированных ионами никеля. Полученные при этом

металлополимерные композиты представляются перспективными в устройствах магнитной и магнитооптической записи и хранения информации с высокой плотностью при создании нелинейно-оптических приборов и устройств [3].

### Методика эксперимента

Пленки полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиимида (ПИ) толщиной 40 мкм были имплантированы ионами никеля с энергией 40 кэВ в интервале доз  $2,5 \cdot 10^{16} \div 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при плотности ионного тока  $j = 4 \text{ мкА/см}^2$  в остаточном вакууме  $10^{-5} \text{ Торр}$  на имплантаторе ИЛУ-3. Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт пленок с металлическим основанием, охлаждаемым водой. При таких условиях в процессе имплантации температура полимерных образцов не превышала 370 К, что значительно ниже температуры стеклования [4].

Морфология поверхности полимерной пленки исследовалась методом атомно-силовой и магнито-силовой микроскопии при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц на приборе Solver P-47. Использовались кантеливеры серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм. Элементный состав модифицированного имплантацией приповерхностного слоя определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1455 VP.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны типичные для обоих полимеров трехмерные изображения неимплантированной поверхности (а) и имплантированных различными дозами поверхностей (б, в, г, д) для ПЭТ, полученные с помощью атомно-силового микроскопа. Видно, что рельеф неимплантированной поверхности достаточно гладкий, средняя шероховатость составляет  $R_a = 2,42 \text{ нм}$ , а отдельные складки, возможно, были образованы в ходе синтеза пленки.

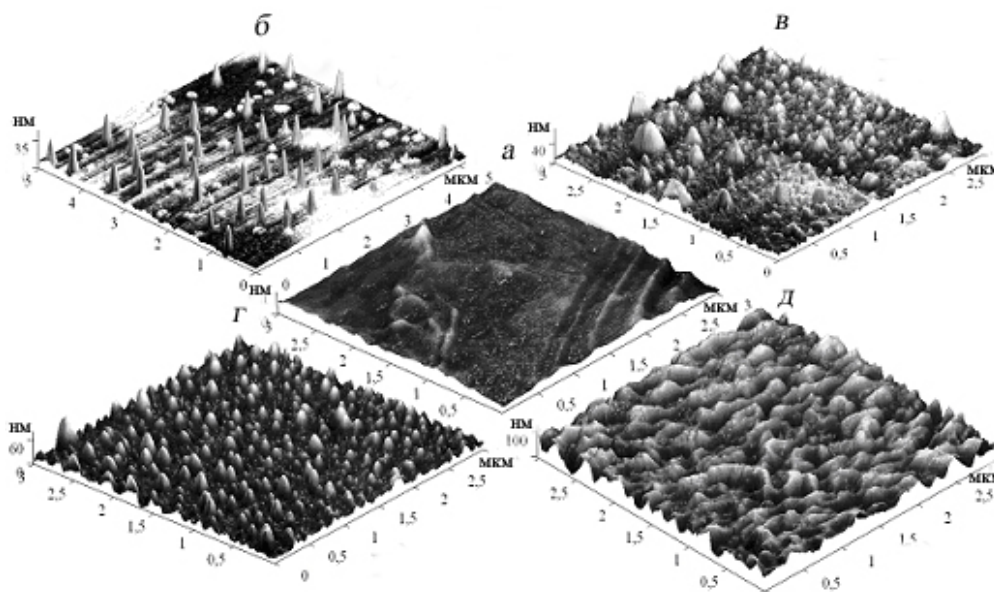


Рис. 1. АСМ трехмерное изображение поверхности пленки ПЭТ, имплантированной ионами  $\text{Ni}^+$ : а – исходный образец; б –  $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; в –  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; г –  $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ; д –  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Имплантация ионов никеля минимальной дозой  $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  приводит к появлению на поверхности полимерной пленки конусообразных образований с высотой 40 нм и диаметром основания 200 нм. Плотность таких образований достигает  $2 \text{ мкм}^{-2}$ . Шероховатость при этом изменяется незначительно – до 2,5 нм.

При увеличении дозы имплантации до  $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (см. рис. 1 в, г) высота подобных конусообразных образований уменьшается, а диаметр их основания увеличивается до 800 нм и более. При этом возрастает как количество таких образований на единице площади, так и средняя шероховатость до 8,5 нм, а также начинается их перекрытие.

Наконец, при максимальной дозе имплантации  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  описанные неоднородности поверхности в виде отдельных конусообразных островков полностью сливаются, превращаясь в единую ла-

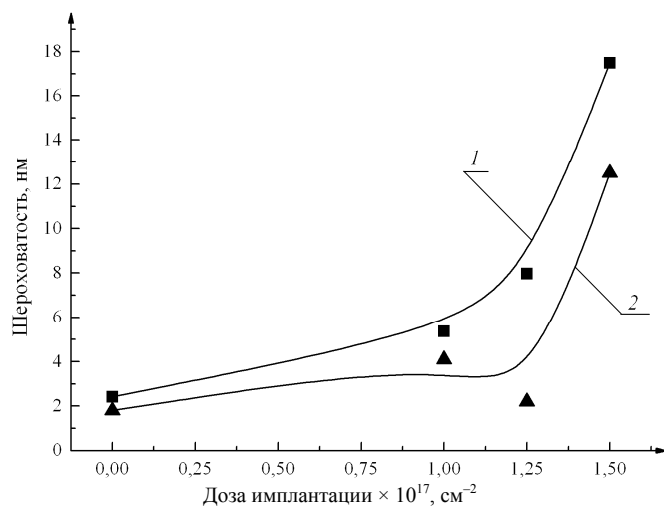


Рис. 2. Зависимость шероховатости имплантированной поверхности пленок ПЭТ (1) и ПИ (2) от дозы имплантации ионов никеля

вающей электронной микроскопии [5–7], размеры формируемых кластеров при имплантации ионов кобальта и железа в ПИ и ПЭТ дозой  $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  изменяются в пределах 15–50 нм. Вследствие близости масс ионов никеля и кобальта следует ожидать и близких величин формирующихся кластеров никеля. Как видно, диаметр образующихся нанокластеров металла значительно меньше, чем диаметры основания указанных образований в форме конуса на поверхности. Поэтому свеллинг, обусловленный формированием металлоуглеродных кластеров в приповерхностном слое полимера, нельзя считать основным механизмом образования таких структур. Вместе с тем надо отметить, что при максимальной дозе имплантации наблюдается корреляция между морфологией поверхности имплантированного полимера (см. рис. 1 д) и лабиринтоподобной структурой металлоуглеродных кластеров внутри полимерной матрицы [7].

Отметим также, что явление свеллинга поверхности полимерных пленок наблюдается не только при имплантации ионов металлов, но также и при воздействии лазерными наносекундными импульсами с энергией ниже порога испарения [8], где наблюдались схожие изменения морфологии поверхности.

На изображениях, полученных с помощью магнитно-силового микроскопа, при сканировании по той же поверхности присутствует лишь однородный фон без каких-либо контрастных областей,

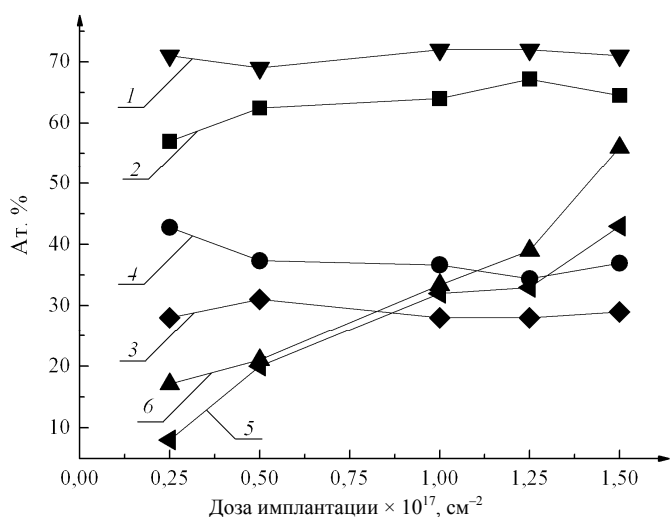


Рис. 3. Зависимость элементного состава приповерхностного слоя: С – 1, 2; О – 3, 4; Ni – 5, 6 для ПИ (1–5) и ПЭТ (2–6) от дозы имплантации

биринтоподобную структуру (см. рис. 1 д) с максимальным значением шероховатости 17 нм. На рис. 2 показана дозовая зависимость средней шероховатости для обоих полимеров. Как видно, наблюдается схожая динамика изменения величины шероховатости с ростом дозы имплантации.

Изменение морфологии поверхности имплантированного полимера обусловлено свеллингом (swelling) – вздутием поверхности полимера под действием различных факторов, которыми в случае имплантации ионов металла могут быть: 1) образование углеродных и металлических нанокластеров в матрице полимера, 2) выход газообразных продуктов деструкции полимера, 3) локальный разогрев матрицы в области ионного трека, 4) распыление приповерхностного слоя полимера. Согласно данным просвечи-

вающей электронной микроскопии [5–7], размеры формируемых кластеров при имплантации ионов кобальта и железа в ПИ и ПЭТ дозой  $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  изменяются в пределах 15–50 нм. Вследствие близости масс ионов никеля и кобальта следует ожидать и близких величин формирующихся кластеров никеля. Как видно, диаметр образующихся нанокластеров металла значительно меньше, чем диаметры основания указанных образований в форме конуса на поверхности. Поэтому свеллинг, обусловленный формированием металлоуглеродных кластеров в приповерхностном слое полимера, нельзя считать основным механизмом образования таких структур. Вместе с тем надо отметить, что при максимальной дозе имплантации наблюдается корреляция между морфологией поверхности имплантированного полимера (см. рис. 1 д) и лабиринтоподобной структурой металлоуглеродных кластеров внутри полимерной матрицы [7].

Отметим также, что явление свеллинга поверхности полимерных пленок наблюдается не только при имплантации ионов металлов, но также и при воздействии лазерными наносекундными импульсами с энергией ниже порога испарения [8], где наблюдались схожие изменения морфологии поверхности.

На изображениях, полученных с помощью магнитно-силового микроскопа, при сканировании по той же поверхности присутствует лишь однородный фон без каких-либо контрастных областей, свидетельствующий о том, что структурные образования на имплантированной поверхности не обладают магнитными свойствами в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности, что не позволяет определенно говорить о выраженных магнитных свойствах подобных нанокомпозитов.

На рис. 3 показано изменение композиционного состава модифицированных полимеров – углерода, кислорода и никеля. Как известно, относительный рост углеродной фазы является одним наиболее существенных последствий ионной имплантации в полимеры [9].

Как и следовало ожидать, наблюдается обеднение летучей компонентой – кислородом (кривые 3, 4) и вследствие этого – относительное увеличение углеродной фазы (кривые 1, 2). Кривые 5, 6 отражают практи-

чески линейный рост концентрации внедряемого никеля. Кроме того, отсутствие резкого контраста на изображениях, полученных с помощью РЭМ, говорит о том, что данные структурные образования имеют неметаллическую природу, т. е. не являются прямым следствием выхода никеля на поверхность полимера.

Таким образом, при имплантации ионов никеля с энергией 40 кэВ в интервале доз  $2,5 \cdot 10^{16} \div 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при плотности ионного тока  $j = 4 \text{ мкА/см}^2$  в ПИ и ПЭТ в результате свеллинга на имплантируемой поверхности наблюдается возникновение наноразмерных конусообразных структур. С ростом дозы имплантации шероховатость поверхности модифицированных полимеров увеличивается с 2,5 до 16 нм, при максимальной дозе на поверхности образуется лабиринтоподобная структура. В модифицированном имплантацией приповерхностном слое наблюдается относительное уменьшение кислорода и соответствующие увеличения как углерода, так и никеля при карбонизации и формировании металлических наночастиц внедряемого металла в матрице полимера.

Авторы выражают благодарность Л.В. Баран за помощь в проведении экспериментальных исследований, а также М.Г. Лукашевичу и Р.И. Хайбуллину за обсуждение полученных результатов.

1. Петухов Ю.В., Ибрагимова М.И., Хабибуллина Н.Р. и др. // Высокомолекул. соед. 2001. Т. 43. № 11. С. 1973.
2. Vladimir N. Popok // Surface Science Research. 2005. Ch. 7. P. 147.
3. Stepanov A.L., Khaibullin R.I. Rev. Adv. Mater. Sci. 2004. Vol. 7. P. 108.
4. Laius L.A., Dergacheva E.N., Zhukova T.J. // Polyimides, chemistry and characterization / Ed. by C. Feger, M.M. Khojasteh, J.E. McGrath. Amsterdam, 1989.
5. Khaibullin R.I., Popok V.N., Bazarov V.V. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2002. Vol. 191. P. 810-14.
6. Popok V.N., Khaibullin R.I., Toth A. et al. // Surf. Sci. 2003. Vol. 532. P. 1034-39.
7. Okay C., Rameev B.Z., Khaibullin R.I. et al. // Phys. Stat. Sol (a). 2006. Vol. 203. P. 1525-32.
8. Малышев А.Ю., Битюрин М.Ю. // Квант. электроника. 2009. Vol. 35. № 9. С. 825.
9. Свиридов Д.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4.

Поступила в редакцию 01.07.09.

**Влас Сергеевич Волобуев** – магистрант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

**Фирас Нажим** – аспирант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники. Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, доцент М.Г. Лукашевич.