

ПАРАМАГНИТНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ПЛЕНКАХ ПОЛИАМИДА МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

В.Н.Попок¹⁾, И.И.Азарко¹⁾, И.А.Карлович¹⁾, В.Гнатович²⁾, В.Гавранек²⁾, В.Пержиня

¹⁾ Белорусский государственный университет, пр. Ф.Скорины, 4, Минск, 220050, Беларусь
тел.: 017-2687065, e-mail: popok@phys.bsu.unibel.by

²⁾ Институт ядерной физики АН Чешской республики, 25068 Ржеж, Чешская республика
e-mail: hnatowicz@ujf.cas.cz

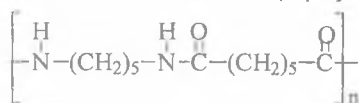
Представлены результаты исследований пленок полиамида, имплантированных ионами В⁺ в нескольких энергиями 60, 80 и 100 кэВ и дозами 3×10^{16} см⁻². Обнаружено аномальное уменьшение концентрации парacentров (π -электронных радикалов) при многоступенчатой имплантации с увеличением энергии каждого последующего внедрения, что свидетельствует о формировании новых углеродных фаз в слоях полимера, под многократному радиационному воздействию.

I. Введение

Возросший в последние годы интерес к исследованию свойств модифицированных ионной имплантацией полимеров обусловлен, в первую очередь, возможностью их использования в качестве нового материала для производства функциональных элементов оптики и электроники [1]. Радиационная обработка полимеров ведет к необратимым структурным изменениям и формированию новых химических связей [2, 3]. Одним из следствий таких трансформаций является существенное увеличение электропроводности. Выполненные в последние годы исследования продемонстрировали возможности формирования в полимерной матрице скрытых проводящих слоев и управления величиной их электропроводности [4, 5], что позволяет рассматривать такие системы в качестве основы для создания полимерных аналогов полевых транзисторов. Однако, для решения конкретных прикладных задач требуется более детальное исследование процессов радиационной перестройки полимеров в зависимости от режимов ионной имплантации. В связи с этим, целью описанных в данной работе исследований стало изучение парамагнитных дефектов в пленках полиамида, модифицированных многоступенчатым ионным внедрением.

II. Методика эксперимента

В настоящей работе исследовались двухслойные пленки: полиамид-6 был нанесен на полиэтилен. Толщина слоя полиамида составляла 20 мкм, общая толщина пленки была 40-45 мкм. Ионная имплантация проводилась в слой полиамида-6. Химическая формула



Плотность полимера 1,13 г см⁻³. Доза имплантации во всех случаях равнялась 3×10^{16} см⁻². Ионное внедрение осуществлялось последовательно в несколько стадий, как в направлении нарастания энергии 60, 80 и 100 кэВ, так и в обратной последовательности (от

большой энергии к меньшей). Плотности тока не превышала 0,4 мкА см⁻².

Толщина радиационно-поврежденного полимера оценивалась исходя из потерь энергии на электронном и торможении, а также профилей распределения ионов по глубине, полученных из распрограмме TRIM-91. Учитывались экспериментальные данные по распределению имплантированных ионов бора в полимерах, полученных ранее [6], из которых следовало, что пробеги ионов не менее, чем на 20% от расчетных, в то время как разброс в энергии ионов на 80-90% выше предсказаний. Исходя из изложенного толщина радиационно-поврежденного слоя полимера оценена в 500 нм для энергии 100 кэВ, для 80 кэВ и 350 нм для 60 кэВ.

Исследования методом ЭПР проводились на спектрометре Varian E112 в X-диапазоне стандартной методике [7]. Измерения осуществлялись в диапазоне температур от комнатной до 120 °С. Нагревание проводилось с помощью температурного варьирования спектрометра путем интенсивного продувания образцов горячим воздухом. Концентрация парамагнитных центров (ионов бора) в имплантированных пленках рассчитывалась исходя из известной концентрации ПЦ эталонного образца с учетом оцененной толщины радиационно-поврежденного слоя.

III. Результаты и обсуждение

Ранее нами было показано, что в результате ионной имплантации высокими дозами легких ионов энергиями порядка 100 кэВ в полимерных пленках происходит формирование скрытого проводящего слоя. Выявление электропроводности последнего обусловлено радиационной перестройкой материала, в результате которой образуются системы сопряженных связей с sp²-гибридизацией атомов углерода, характеризующиеся наличием делокализованных π -электронов. Глубина залегания, толщина проводящего слоя и характеристики его электропроводности в зависимости от энергии ионов, а также от времени имплантации. Ранее нами было показано, что в результате ионной имплантации высокими дозами легких ионов энергиями порядка 100 кэВ в полимерных пленках происходит формирование скрытого проводящего слоя. Выявление электропроводности последнего обусловлено радиационной перестройкой материала, в результате которой образуются системы сопряженных связей с sp²-гибридизацией атомов углерода, характеризующиеся наличием делокализованных π -электронов. Глубина залегания, толщина проводящего слоя и характеристики его электропроводности в зависимости от энергии ионов, а также от времени имплантации.

полученных структур, а именно создания планарных электронных элементов, важно формирование каналов от поверхности полимерной пленки к скрытому слою, что может быть реализовано с помощью маскирования участка поверхности полимера под управляющим электродом и многоступенчатой имплантации немаскированных участков (где предполагается наносить рабочие электроды) путем изменения энергии ионов и, тем самым глубины, на которой происходит перестройка полимера. Например, уменьшая энергию, при прочих неизменных параметрах, можно трансформировать полимер на все меньших глубинах, как бы продвигая «проводящую фазу» к поверхности. Проводя данную операцию на отдельных (немаскированных) участках мы получим проводящие каналы от слоя к поверхности и сможем наносить на эти участки контактные электроды.

С целью детального изучения процессов радиационной модификации полимерных пленок при многоступенчатой имплантации нами и были предприняты данные исследования.

Внедрение ионов проводилось как с нарастанием энергии, т.е. от низких значений к более высоким, так и с убыванием, т.е. от высоких значений к более низким. Доза имплантации на каждом из этапов была одна и также. Для всех исследуемых образцов обнаружена синглетная изотропная линия ЭПР с g -фактором $2,0025 \pm 0,0005$. Проведенный ранее анализ позволил связать данные ПЦ с π -электронами, делокализованными на p_z -орбиталях атомов углерода, входящих в состав специфических радиационных кластеров - «капель», образующихся в полимерной пленке в результате высокодозового ионного внедрения [8]. Несмотря на то, что в интерпретации взаимосвязи электрических и парамагнитных свойств полимерных полупроводников существуют различные точки зрения, исходя из данных о концентрации ПЦ с $g=2,0025$ можно оценивать концентрацию потенциальных носителей заряда в модифицированном имплантацией слое полимера.

Результаты анализа спектров ЭПР образцов имплантированных пленок полиамида приведены в таблице. Более высокая концентрация ПЦ в случае моноимплантации энергией 60 кэВ по сравнению с энергией 100 кэВ может быть объяснена, прежде всего тем, что при меньшей энергии внедрения ионов модифицированный слой существенно (примерно в 1,4 раза) тоньше, следовательно, при одной и той же дозе локальная концентрация дефектов должна быть выше. Дополнительным фактором может являться тот факт, что при более низкой энергии имплантации выше вклад ядерного торможения, при котором более эффективно происходит разрыв химических связей и образование π -электронных радикалов.

Из таблицы также видно, что при уменьшении энергии имплантации, каждое последующее внедрение ионов приводит к росту концентрации ПЦ с несущественным уменьшением ширины

линии (образцы 4-6). Т.е. при каждой последующей имплантации происходит образование новых ПЦ на меньших глубинах без существенного влияния на ранее созданные ПЦ. Такой подход позволяет модифицировать свойства полимера начиная с определенной глубины и вплоть до поверхности.

Таблица. Значения ширины линии и концентрации ПЦ для имплантированных пленок полиамида

Номер образца	Энергии имплантации, кэВ	Ширина линии, Гс	Концентрация ПЦ, см ⁻³
1	60	6,9	$5,2 \times 10^{19}$
2	60+80	6,7	$3,5 \times 10^{19}$
3	60+80+100	2,9	$2,1 \times 10^{19}$
4	100	7,1	$9,6 \times 10^{18}$
5	100+80	6,7	$3,2 \times 10^{19}$
6	100+80+60	6,4	$4,0 \times 10^{19}$

Иная картина наблюдается в случае увеличения энергии имплантации (образцы 1-3). Последующие ионные внедрения с энергиями 80 и 100 кэВ ведут с одной стороны к уменьшению ширины линии, а с другой к уменьшению локальной концентрации ПЦ. Сужение линии ЭПР и приближение ее формы к лоренцевой свидетельствует о росте обменного взаимодействия между электронами. Можно предположить, что решающую роль для этой серии образцов начинает играть электронное торможение, которое, кстати, превалирует при имплантации ионов В⁺. При каждом последующем внедрении ионы тормозятся в уже модифицированном предыдущей имплантацией слое, который характеризуется высокой концентрацией π -электронных радикалов, находящихся на границах «капель». В результате радиационных процессов при высоких дозах начинается эффективное перекрытие «капель», сопровождающееся реструктуризацией материала, компенсацией части свободных радикалов (чем объясняется уменьшение концентрации ПЦ) и усилением взаимодействия между π -электронами во вновь образующихся углеродных структурах (что объясняет изменение параметров линии).

IV. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что с помощью многоступенчатой имплантации с понижением энергии каждого последующего внедрения можно создавать в полимере каналы, которые бы характеризовались определенными свойствами для осуществления электрических соединений скрытых слоев с поверхностью.

Многоступенчатая имплантация с увеличением энергии сопровождается накоплением дефектов в слоях полимера, через которые многократно проходят ионы, что приводит к перестройке с образованием новых химических связей углерода.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф98-065) и Фонда информатизации Республики Беларусь (задание 04.03.16, договор № 175/06).

Список литературы

1. Electrical and Optical Polymer Systems / Ed. D.L. Wise *et al.* - New York: Marcel Dekker, 1998. - 1239 p.
2. Оджаяев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. - Мн.: БГУ, 1998. - 197 с.
3. Попок В.Н. // Поверхность. - 1998. - №6. - С.18
4. Оджаяев В.Б., Попок В.Н., Карпович И.А. и др. белорусской инж. академии. - 1997. - № 1 С.214.
5. Popok V., Karpovich I., Odzhaev V., Sviridov D. *Instr. and Meth. B.* - 1999. - V.148. - P.1106.
6. Vacik J., Cervena J., Fink D. *et al* // Radiat. Eff. Solids. - 1997. - V.143. - P.139.
7. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. - М.: Мир, 1975. - 541 с.
8. Козлов И.П., Оджаяев В.Б., Попок В.Н. и др. // Ж прикл. спектр. - 1998. - Т.65, № 4. - С.562.
9. Магруппов М.А. // Успехи химии. - 1981. - Т.50, 11. - С.2106.

PARAMAGNETIC DEFECTS IN MULTISTAGE ION-IMPLANTED POLYAMIDE FILMS

V.N.Popok¹⁾, I.I.Azarko¹⁾, I.A.Karpovich¹⁾, V.Hnatowicz²⁾, V.Havranek²⁾, V.Peřina²⁾

¹⁾ Belarusian State University, F. Skorina Av. 4, Minsk 220050, Belarus
e-mail: popok@phys.bsu.unibel.by

²⁾ Nuclear Physics Institute, Academy of Science of Czech Republic, 25068 Řež, Czech Republic
e-mail: hnatowicz@ujf.cas.cz

The growing interest in the recent years in the ion implantation of polymer materials is due to the possibility of using as a new materials for functional electrical and optical elements fabrication. The last investigations show that the implantation to polymer films allows to form a buried conductive layers and opens up the possibility for transistor-like device creation. Therefore the necessity to estimate the correlation between the polymer structure transformation and optical implantation regimes exist.

Thin (40-50 μm) two-layer polymer films consisted of polyethylene and polyamide-6 are investigated. Implantation with boron ions to doses of $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ carried out into polyamide layer in multistage regimes with energies of 60, 80 and 100 keV. For first group of samples energies are increased from 60 to 100 keV for each subsequent stage. For second group energies are decreased from stage to stage.

The thickness of radiation-damaged layer are estimated from TRIM-code calculation and experimental results on the boron ions ranges and amount of 500 nm for energy of 100 keV, 430 nm for 80 keV and 350 nm for 60 keV.

It was found that the multistage implantation performed under conditions where the implantation energy increases from step to step results in the decrease of the paramagnetic centres concentration in the implanted layer and narrowing of ESR linewidth. It can be inferred that under these implantation conditions the restructuring of the polymer layer which is repeated occurs. This restructuring being accompanied with the compensation of the terminated carbon bonds by a strong exchange interaction between π -electrons in the implanted polymer. By contrast, the decrease in the ion energy during the implantation leads to the progressive accumulation of the paramagnetic centres in the implanted layers, i.e. the radicals produced in the earlier implantation steps do not exhibit serious degradation during the subsequent implantation. The multistage ion implantation accompanied with the decreasing in the implantation energy thus permits to create the highly conductive channels between the surface and the buried conducting carbonaceous layer appearing in the interior of the implanted region that opens up the fresh opportunities for fabrication the polymer-based planar functional electronic device.

