

## ФМР ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК, ФОРМИРУЕМЫХ ПУТЕМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ВЯЗКУЮ СИЛАКСАНОВУЮ ПОДЛОЖКУ

Р.И.Хайбуллин<sup>1,2)</sup>, Е.П.Жеглов<sup>1)</sup>, Б.Рамеев<sup>1,2)</sup>, Б.Акташ<sup>2)</sup>, В.Н.Попок<sup>3)</sup>, И.И.Азарко<sup>3)</sup>,  
А.В.Кондюрин<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия  
тел.: 8432-765075; e-mail: rik@kfti.knc.ru

<sup>2)</sup> Гебзе Институт Технологии, 141 41400 Гебзе-Коджаели, Турция,  
тел.: 262-653-84-97; e-mail: rameev@penta.gyte.edu.tr

<sup>3)</sup> Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины 4, 220050 Минск, Беларусь  
тел.: 017-2095109, e-mail: popok@phys.bsu.unibel.by

<sup>4)</sup> Институт технической химии, Ленина 13, 614000 Пермь, Россия, e-mail: kond@icmtt.ru

Кратко описана методика синтеза гранулярных пленок железа в полимерах путем высокодозовой имплантации ионов Fe<sup>+</sup> в вязкую силаксановую подложку с ее последующим отверждением. Представлены результаты исследования магнитных свойств полученных композитных материалов методом ферромагнитного резонанса (ФМР). Акцент в работе сделан на изучение влияния величины вязкости облучаемой силаксановой подложки на параметры регистрируемых спектров ФМР и магнитные характеристики ионно-синтезированных материалов.

### Введение

Полимерные материалы, содержащие диспергированные магнитные наночастицы, используются в настоящее время для создания магнитных носителей информации, сенсоров и оптических фильтров. Область их практического применения постоянно расширяется, что обуславливает возрастающий научный интерес к разработке новых методов синтеза наночастиц в диэлектриках и изучению их физических свойств.

В 1984 году были опубликованы первые результаты [1, 2] по синтезу гранулярных магнитных пленок железа в различных полимерных и углеродных матрицах путем ионной имплантации. Легкость контроля концентрации внедряемой примеси и возможность формирования скрытой гранулярной пленки металла в матрице полимера в результате одной операции определили перспективность практического применения ионного синтеза. Однако существует ряд проблем, ограничивающих внедрение ионно-лучевой технологии, в частности, неоднородное распределение металлических включений по размерам, низкая радиационная стойкость полимеров и т.п.

Недавно нами был предложен принципиально новый подход к методике ионного синтеза тонких гранулярных пленок металла в объеме полимера [3]. Суть подхода заключается в формировании металлических наночастиц путем имплантации ионов в органическую подложку, находящуюся в вязко-текучем состоянии в момент облучения. После имплантации в результате процесса полимеризации облученная мишень переходит в твердое стеклообразное состояние, и синтезированные наночастицы металла фиксируются в объеме полимера. Первые результаты по ионному синтезу металлической фазы Fe, Co, и Ag в вязких эпоксидной [3, 4] и силаксановой [5, 6] матрицах показали, что реализация предложенного подхода на практике позволяет обеспечить однородность

распределения металлических частиц по размерам, синтезировать гранулярные пленки с различной морфологией и геометрией, контролировать степень радиационного повреждения полимерной матрицы. С научной стороны предложенный подход позволяет существенно расширить возможности изучения процесса зарождения и роста металлической фазы в объеме полимера путем варьирования вязкости облучаемой органической мишени.

В данной работе представлены результаты по ионному синтезу гранулярных пленок железа в вязкой силаксановой подложке, находящейся на различных стадиях процесса отверждения. Акцент сделан на исследовании влияния величины динамической вязкости облучаемой мишени на магнитные характеристики ионно-синтезированных композитных материалов.

### 1. Эксперимент

Промышленные образцы радиационно-стойкой фенол-метил силаксановой смолы (СКТН-Ф) с отверждающим агентом дилауратом олова были использованы в качестве вязкой подложки. В качестве параметра, характеризующего кинетику отверждения подложки во времени, был выбран коэффициент динамической вязкости  $\eta$ . Измерения вязкостно-кинетических характеристик различных силаксановых композиций (рис. 1), проводились на вискозиметре Реотест-2 при комнатной температуре и скорости вращения вала ротатора в полимерной среде 1.66 обр./мин. В качестве модельной была выбрана система с отношением объемных концентраций силаксановой смолы и отвердителя 98.47% к  $p=1.53\%$ , соответственно. Выбор был обусловлен большой длительностью начальной стадии полимеризации композиции с почти неизменной вязкостью 7-15 Па.с., что позволило провести предварительную вакуумную обработку образца перед выходом на заданные режимы имплантации.

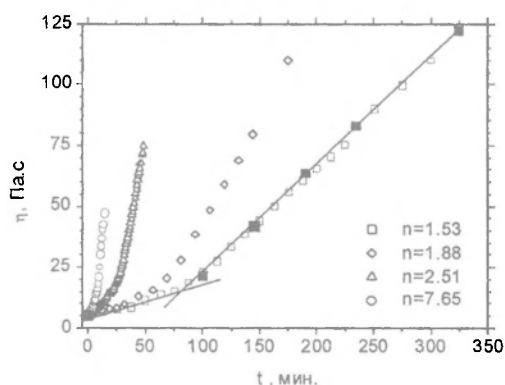


Рис. 1. Зависимость вязкости различных силаксановых композиций от времени их отверждения при комнатной температуре. ■ - образцы, в объеме которых был реализован ионный синтез гранулярных пленок железа

Для проведения облучения вязкие силаксановые пленки толщиной порядка 150 мкм были сформированы на стеклянной подложке с использованием центрифуги. Имплантация ионов  $\text{Fe}^+$  с энергией 40 кэВ и дозой  $1.25 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при плотности ионного тока 4 мкА/см<sup>2</sup> была проведена в пленки, находящиеся на различных стадиях процесса отверждения. Имплантация осуществлялась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре: на cassette с водяным охлаждением в остаточном вакууме  $10^{-5}$  Торр. Отсчет времени отверждения силаксановой подложки  $t$  производился от момента механического перемешивания исходной силаксановой смолы с отвердителем до начального момента облучения. Магнитные свойства образцов исследовались методами магнитной радиоспектроскопии. Регистрация спектров проводилась при комнатной температуре на промышленных спектрометрах "Varian" и "Bruker EMX" в X-диапазоне (9.5 ГГц).

## II. Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований было установлено, что во всех имплантированных железом силаксановых подложках наблюдается интенсивный сигнал магнитного резонанса. Изучение угловой зависимости резонансных спектров (рис. 2) показало, что форма линии и положение сигналов зависят от величины полярного угла  $\theta$ , (между направлением вектора нормали к плоскости облучения полимерной подложки и направлением приложенного магнитного поля). Как видно из рисунка, для  $\theta = 0^\circ$  сигнал магнитного резонанса детектируется в высокополевой области спектра, а для  $\theta = 90^\circ$  – в низкополевой области. Другим важным результатом исследования угловой зависимости магнитных спектров является то, что положение наблюдаемых сигналов также зависит от  $t$ . Данная зависимость носит немонотонный характер (рис. 2). На начальной стадии отверждения резонансное значение сигнала

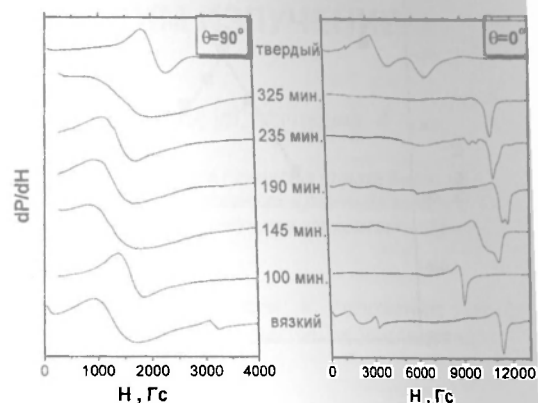


Рис. 2. Спектры ФМР силаксановых подложек имплантированных ионами  $\text{Fe}^+$ , на различных стадиях процесса отверждения.

смещается в область более высоких величин поля при ориентации  $\theta = 0^\circ$ , и в область более низких значений поля для ориентации  $\theta = 90^\circ$ . Для времен  $t > 190$  мин. характер движения резонансных сигналов по полю меняется на противоположный. Кажущимся исключением и этой зависимости являются сигналы наблюдаемые в облученных вязких образцах (без отвердителя). Однако заметим, что эти образцы были и остаются в вязко-текучем состоянии после имплантации и, следовательно, не могут быть охарактеризованы временем отверждения.

Согласно теории [7, 8], наблюдаемые угловые зависимости спектров магнитного резонанса характерны для тонкой магнитной пленки. Кроме этого, методами электронной микроскопии ранее нами было показано [5, 6], что имплантация ионов  $\text{Fe}^+$  указанной выше дозы как в вязкую исходную смолу, так и в полностью отвержденный силаксановый полимер, ведет к формированию гранулярных пленок железа приповерхностном слое подложки. На основе этих фактов можно полагать, что во всех силаксановых матрицах на различных стадиях отверждения в имплантированном слое формируется мелкодисперсная пленка железа. Наблюдаемые сигналы являются проявлением ферромагнитного резонанса в тонкой гранулярной магнитной пленке.

Анализ экспериментальных ФМР спектров был проделан в приближении эффективной магнитной среды [8]. В основе приближения лежит предположение, что магнитные резонансные свойства гранулярной пленки заглубленной в полимере, можно описать, вводя эффективные величины: намагнитченности  $M_{\text{eff}}$  и g-фактора композитной магнитной среды  $g_{\text{eff}}$ , которые могут быть рассчитаны по уравнению Киттеля [7]. Все рассчитанные величины  $g_{\text{eff}} = 2.05 \pm 0.07$  близки к g-фактору сплошной железной пленки  $g_{\text{Fe}} = 2.1$  [7]. Этот факт дает основание предположить, что большинство имплантированных ионов  $\text{Fe}^+$  находится в металлическом состоянии, формируя наноструктуру железа в приповерхностном слое.

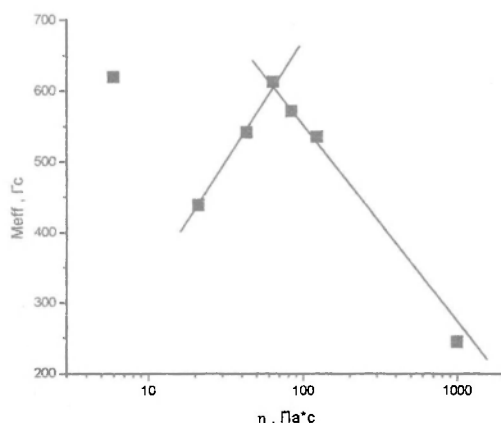


Рис. 3. Зависимость эффективной намагниченности синтезированной металл-полимерной композитной пленки от вязкости облученной силаксановой подложки

облученного полимера. Зная вязкостно-кинетические свойства полимера, можно также выявить корреляцию полученных значений  $M_{eff}$  с величиной вязкости облученной подложки. Из представленной на рис. 3 зависимости видно, что изменение  $M_{eff}$  с ростом  $\eta$  имеет экстремальный пиковый характер, отражая поведение регистрируемых сигналов ФМР. Следовательно, варьируя вязкость силаксановой подложки можно контролировать магнитные характеристики (в частности, намагниченность) синтезируемых металл-полимерных композитных материалов в широких пределах. При этом максимум величины  $M_{eff} = 610$  Гс достигается при имплантации силаксановой подложки, характеризующейся значением вязкости, равным 80-90 Па.с. Отметим, что значительно меньшая величина эффективной намагниченности  $\sim 250$  Гс наблюдается в композите, полученном путем имплантации ионов железа в полностью отвержденный силаксановый полимер.

## Заключение

Осуществлен синтез гранулярных пленок железа в силаксановых полимерах путем высокодозовой имплантации ионов  $Fe^+$  в вязкую силаксановую подложку, находящуюся на различных стадиях процесса отверждения. Проведены ФМР исследования магнитных свойств полученных композитных материалов и изучено влияние вязкости облучаемой силаксановой подложки на их магнитные характеристики. Выявлено значение вязкости полимера, при которой величина магнитной анизотропии и эффективная намагниченность ионно-синтезированных материалов имеют максимальные значения.

Данная работа была поддержана РФФИ (грант № 99-03-32548), фондом НИОКР (проект № 14-38/2001), Научным фондом Института технологии г. Гебзе (Турция), грант № 00-B-01-02-20. Один из авторов (Р.И. Хайбуллин) благодарит TÜBİTAK-NATO PC-B Programme за поддержку его исследований в Институте технологии г. Гебзе (Турция)

## Список литературы

1. Koon N. C., Weber D., Penrsson P., Schindler A. I. // Mat. Res. Soc. Proc. - 1984. - V.27. - P.445.
2. Koon N. C., Penrsson P., Weber D., Schindler A. I. // J. Appl. Phys. - 1984. - V. 55. - P.2497.
3. Хайбуллин Р.И., Абдуллин С.Н., Степанов А.Л. и др. // Письма в ЖТФ. - 1996. - Т. 22. - С.48.
4. Khaibullin I.B., Khaibullin R.I., Abdullin S.N. et. al. // Nucl. Instr. and Meth. B. - 1997. - V.127/128. - P.685.
5. Khaibullin R.I., Osin Y.N., Stepanov A.L. et. al. // Nucl. Instr. and Meth. B. - 1999. - V.148. - P.1023
6. Khaibullin R.I., Zhikharev V.A., Osin Y.N. et. al. // Nucl. Instr. and Meth. B. - 2000. - V.166/167. - P.897
7. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. - М: Наука, 1978. - 792 с.
8. Netzelmann U. // J. Appl. Phys. - 1990. - V.68. - P.1800

## FMR STUDY OF METAL-POLYMER COMPOSITE FILMS FORMED BY IRON IMPLANTATION IN VISCOUS SILICONE SUBSTRATE

R.I.Khaibullin<sup>1,2</sup>, E.P.Zheglov<sup>1</sup>, B.Z.Rameev<sup>2</sup>, B.Aktas<sup>2</sup>, V.N.Popok<sup>3</sup>, I.I.Azarko<sup>3</sup>, A.V.Kondurin<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Kazan Physical-Technical Institute, Sibirskij Trakt 10/7, 420029 Kazan, Russia  
phone:+7 (8432) 76-12-41, e-mail: rik@kfti.knc.ru

<sup>2</sup>Gebze Institute of Technology, P.K. 141 41400, Gebze/Kocaeli, Turkey

<sup>3</sup>Belarusian State University, F. Skorina Avenue 4, 220050 Minsk, Belarus

<sup>4</sup>Institute of Technical Chemistry, Lenin St 13, 614000 Perm, Russia

Last decade stable interest to synthesis of metal nanoparticles in dielectric matrices by high fluence ion implantation takes place due to the developing of new materials for magnetic electronics, optics etc. New method of implantation into viscous polymers recently developed allows producing composite materials with homogeneous size distribution of nanoparticles, varying their morphology and other parameters.

In present work influence of a viscosity of the silicone polymer on magnetic properties of the ion-synthesised metal-polymer composite film was studied. The samples were obtained by implantation of 40 KeV  $Fe^+$  ions with dose of  $1.25 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> at ion current density of 4  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> in the polymer substrates with different values of viscosity at the moment of irradiation. The irradiated substrates were transformed in solid resin-like state after implantation due to polymerisation process. Magnetic properties of Fe-implanted silicone layers were investigated by ferromagnetic resonance (FMR) method. Analysis of angular dependencies of the FMR spectra revealed that the granular iron films were synthesised in the irradiated substrates. It was shown that by varying of a viscosity one could control magnetic properties of the composite material. Particularly, the maximal value of magnetization, 610 G, is achieved that is higher than the value obtained earlier for the same cured polymer (250 G).