

Таким образом, в кристаллах  $Rb_3UO_2F_5$  имеет место взаимодействие близкорасположенных нижних возбужденных электронных состояний, что приводит к нарушению адиабатичности системы, проявляющейся при гелиевых температурах. В связи с этим контур спектральной полосы формируется при наличии неселективной спектральной миграции энергии электронного возбуждения, обусловленной рамановским рассеянием фононов кристалла.

Работа поддерживалась Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант Ф 97-186).

1. Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения. Мн., 1981.

2. Sergienko V.I., Davidovich R.L., Kostin V.I., Matstutain A.A. // Spectrosc. Lett., 1871 Vol.4 P.19.

3. Бойков В.Н., Кулешов Н.В., Красовский А.Н. // Докл. АН СССР. 1983. Т.273 С.94.

4. Они же // ЖПС. 1986. Т.44. С.861.

5. Они же // Докл. АН БССР. 1987 Т.31 С.47.

6. Алимов О.К., Ашуров М.Х., Басиев Т.Т. и др. // Тр. ИОФАН 9. 1987. Т.50.

7. Gorller-Warland C., de Jaegere S. // Spectrochem. Acta 28A. 1972. P.257.

8. Flint C.L., Tanner P.A. // Mol. Phys. 1981. Vol.43 С.933.

9. Сытько В.В., Умрейко Д.С. // ЖПС 1998. Т.65. С.818.

Поступила в редакцию 14.04.99.

УДК 537.311

Ф.Ф.КОМАРОВ, А.В.ЛЕОНТЬЕВ, С.В.ГРАНЬКО, В.В.ГРИГОРЬЕВ, А.С.КАМЫШАН

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПММА, ОБЛУЧЕННЫХ ЛЕГКИМИ ИОНАМИ

The results of investigation of the ion irradiation effect on the optical constant of PMMA films are presented. It is shown that ion implantation gives possibility to change locally the refraction index of thin organic films, and the approach based on molecular refraction allows to forecast values of  $n$ .

Важнейшими элементами современной интегральной оптики являются тонкопленочные и диффузионные диэлектрические микроволноводы, образующиеся за счет резкого или плавного изменения показателя преломления среды [1]. Перспективы развития интегральной оптики и оптоэлектроники во многом связаны с решением ряда материаловедческих проблем. Так, использование традиционных  $LiNbO_3$  и  $InP$  для изготовления пассивных оптических устройств (делители, волноводы, частотные фильтры и т.д.) приводит к высокой стоимости последних [2]. Альтернативными материалами, как показали результаты недавних исследований [2,3], могут стать оптически прозрачные тонкие полимерные пленки, подвергнутые ионной бомбардировке с целью локального изменения коэффициента преломления. Однако при их использовании возникает ряд проблем. Во-первых, низкая термостойкость исследованных в этой связи материалов. Температура стеклования ( $T_g$ ) наиболее изученного полимера полиметилметакрилата (ПММА) составляет примерно  $100^\circ C$ . Во-вторых, недостаточность надежных экспериментальных данных по изменению показателя преломления ( $n$ ) и экстинкции ( $k$ ) в зависимости от условий облучения [3,4]. Имеется также ряд проблем, связанных с изменением толщины пленки полимера в процессе ионного облучения, а также с оптимизацией условий бомбардировки для получения однородности оптических функций по всей глубине пленки [5].

Цель настоящей работы – исследование изменений оптических параметров ( $n, k$ ) и динамики изменения толщины ( $\Delta d$ ) тонких пленок ПММА, облученных легкими ионами.

### Материал и методика

Пленки полиметилметакрилата  $[C_5H_8O_2]_n$  синтезированы в лаборатории элионики НИИ ПФП им. А.Н.Севченко. Выбор данных материалов в качестве объектов исследования обусловлен, в первую очередь, их прозрачностью в видимой области, а также наличием некоторого числа экспериментальных данных по пленкам ПММА для контроля методик определения оптических функций. Кроме того, на базе ПММА предполагается синтезировать ряд полимеров, обладающих (по предварительным данным) более высокой  $T_g$ . Пленки названных полимеров наносились на очищенные подложки ИК-прозрачного кремния КДБ-10 методом центрифугирования. Толщина пленок находилась в пределах 0,5–1,0 мкм. Облучение полученных образцов ионами  $H_2^+$ ,  $N^+$  и  $B^+$  проводили на ускорителе на базе ЭГ-2. Измерение оптических параметров ( $n, k$ ) и толщины имплантированных пленок выполнено с помощью компенсационного эллисометра ЛЭФ-3М ( $\lambda = 0.6328$  мкм). Определенные данным методом значения коэффициента преломления исходных пленок ПММА составили  $n_0 = 1,48$  (ПММА), что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными. Образец для определения погрешности измерения толщины пленок представлял собой двухслойную систему  $SiO_2(50,8 \text{ нм}) / Si$ . Контрольный замер дал значение 50,9 нм для толщины слоя оксида. Спектры ИК-пропускания получены на спектрофотометре «Spectord-75 IR». Моделирование условий ионной бомбардировки проводили методом Монте-Карло (МК) с помощью модифицированной программы TRIM 85 [6].

### Результаты и их обсуждение

Полученные значения изменения толщины  $\Delta d$ , показателя преломления  $n$ , а для случая облучения ионами азота и коэффициента экстинкции  $k$  приведены в таблице.

Значения изменения толщины  $\Delta d$ , показателя преломления ( $n$ ) и экстинкции ( $k$ ) пленок ПММА, облученных ионами бора и азота

$B^+(100 \text{ кэВ})$			$N^+(300 \text{ кэВ})$			
$D, \text{ см}^2$	$\Delta d/d_0$	$n$	$D, \text{ см}^2$	$\Delta d/d_0$	$n$	$k$
$1 \times 10^{12}$	0,012	1,48	$1 \times 10^{12}$	0,04	1,49	0
$5 \times 10^{12}$	0,040	1,50	$6,7 \times 10^{12}$	0,06	1,50	0
$1 \times 10^{13}$	0,090	1,51	$1 \times 10^{13}$	0,116	1,525	0
$5 \times 10^{13}$	0,179	1,53	$6,7 \times 10^{13}$	0,372	1,532	0
$7 \times 10^{13}$	0,184	1,54	$1 \times 10^{14}$	0,402	1,545	0,005
$1 \times 10^{14}$	0,212	1,55	$2 \times 10^{14}$	0,551	1,600	0,006
$3 \times 10^{14}$	0,400	1,58	$6,7 \times 10^{14}$	0,614	1,700	0,08
$5 \times 10^{14}$	0,536	1,64	$1 \times 10^{15}$	0,613	1,710	0,08
$7 \times 10^{14}$	0,560	1,68	–	–	–	–
$1 \times 10^{15}$	0,596	1,76	–	–	–	–

Обсуждение полученных результатов начнем с методологических аспектов постановки и проведения эксперимента. При облучении органических материалов легкими ионами с энергией  $E > 10$  кэВ/а.е.м. доминирующим механизмом потерь энергии является неупругое взаимодействие с электронами мишени. Обычно в экспериментах по ионно-лучевой модификации

оптических свойств полимеров [3, 4] энергия легких ионов достигает нескольких мэВ и даже при толщине пленок 1–5 мкм величина  $[dE/dx]_e$  почти постоянна, что обеспечивает получение слоев с однородным по глубине значением коэффициента преломления. Однако такие эксперименты весьма дорогостоящие, а главное – не технологичны. Поэтому для целей практического применения данной технологии формирования пассивных элементов интегральной оптики мы использовали режимы ионной обработки, аналогичные принятым в твердотельной технологии [7]. Вследствие этого толщина пленки модифицируемого полимера должна выбираться, основываясь на результатах расчета профилей выделенной энергии и траекторных параметров внедряемых ионов. На рис. 1 приведены рассчитанные методом МК профили неупруго выделенной энергии при имплантации ионов  $B^+(100 \text{ кэВ})$ ,  $H_2^+(250 \text{ кэВ})$  и  $N^+(300 \text{ кэВ})$  в ПММА. Видно, что наиболее однородное распределение потерь энергии по глубине имеет место при бомбардировке ПММА ионами  $H_2^+(250 \text{ кэВ})$ . В связи с этим толщина пленок ПММА при имплантации ионов  $H_2^+(250 \text{ кэВ})$  составляла примерно 1 мкм. Толщина исходных пленок при бомбардировке ионами бора и азота находилась в пределах 0,7–0,8 мкм.

Результаты экспериментальных данных, представленных в таблице, наглядно демонстрируют ограниченность применения TRIM – алгоритма, в котором не учитывается изменение толщины пленки при облучении. Причем объяснить наблюдаемые величины  $\Delta d$ , исходя из механизма физического травления, невозможно. Рассчитанные с помощью программы TRIM95 значения парциальных коэффициентов распыления позволяют отнести за счет этого механизма не более 1% изменения толщины. Поэтому объяснение наблюдаемых значений  $\Delta d$  необходимо связывать с механизмом прямого радиационного травления полимеров [8], включающим их усадку и выход “фрагментов”.

Для объяснения увеличения коэффициента преломления пленок ПММА, подвергнутых ионному облучению, необходимо рассмотреть структурные преобразования в них и связать эти преобразования с изменением молекулярной рефракции. На рис. 2 представлены спектры ИК-пропускания пленок некоторых полимеров, содержащих в своем составе карбонильную группу  $-C=O$ . Видно, что при дозах облучения  $D > 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  отсутствует полоса поглощения, соответствующая колебаниям группы  $-C=O$ . Вместе с тем полосы поглощения, связанные со скелетными колебаниями  $-C-C-$ , сохраняются.

Особое значение имеют данные по кинетике изменения толщины пленок ПММА при ионном облучении (см. таблицу). Зависимость  $\Delta h(D)$  состоит из трех участков. В области малых доз ( $D < 5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) величина  $\Delta h$  линейно зависит от дозы облучения. В диапазоне  $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} < D < 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$  на-

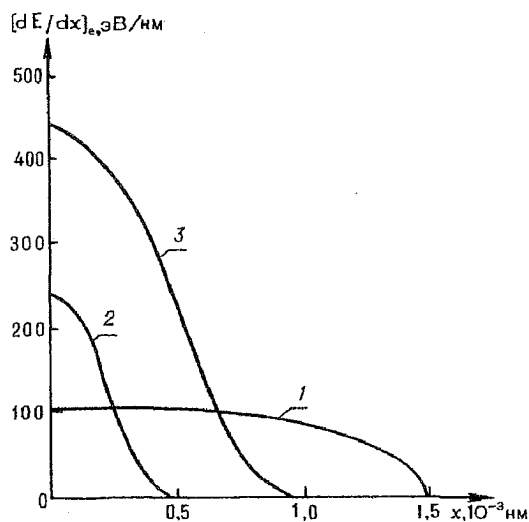


Рис. 1. Профили потерь энергии на ионизацию ионов  $H_2^+$  (250 кэВ,  $R_p = 1,37 \text{ мкм}$ ),  $B^+$  (100 кэВ,  $R_p = 0,17 \text{ мкм}$ ) и  $N^+$  (300 кэВ,  $R_p = 0,78 \text{ мкм}$ ) имплантированных в ПММА

блюдается резкое увеличение  $\Delta n$ . При  $D > 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  значения  $\Delta n$  слабо зависят от  $D$ . Такое поведение  $\Delta n(D)$  находится в согласии с моделью прямого радиационного травления полимеров [8]. Расчет по формулам [8] показывает, что число атомов в уходящих фрагментах соответствует отрыву группы  $\text{COOCH}_3$ , содержащей в составе  $-\text{C}=\text{O}$ . Тогда, основываясь на известных значениях молярной рефракции для различных химических связей и формуле Лоренц–Лоренца:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \delta \times R_{\text{mol}} / M,$$

$$R_{\text{mol}} = \sum_i R_{\text{bond}}^i,$$

где  $\delta$  – плотность,  $M$  – молекулярный вес,  $R_{\text{bond}}$  – рефракции, соответствующие химическим связям, можно рассчитать значения коэффициента преломления согласно принятой схеме деструкции ПММА.

Расчет величины коэффициента преломления на основе принятой схемы деструкции дает величину  $n_{\text{теор.}} = 1,65$ , что близко к экспериментально определенному. Аналогичные зависимости  $n(D)$  имеют место и при облучении пленок ПММА ионами  $\text{H}_2^+$ . Естественно, что при одних и тех же дозах облучения изменение  $\Delta n$  меньше при бомбардировке протонами. Так, при  $D = 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  величина  $n = 1,54$ , что существенно

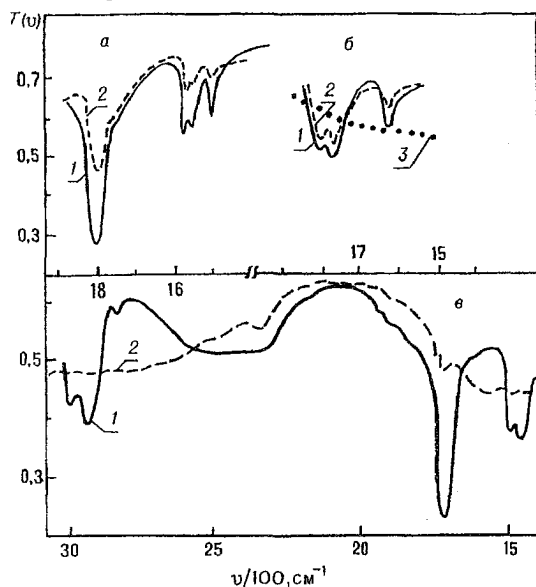


Рис.2. Спектры ИК-пропускания некоторых полимеров:

*a* – полимера хлорангирида метакриловой кислоты ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{OCl}$ ): 1 – необлученный, 2 – облученный ионами  $\text{B}^+$  (100 кэВ,  $D = 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ); *b* – сополимера формилстирола со стиролом (ФСС): 1 – необлученный, 2 – облученный ионами  $\text{B}^+$  (150 кэВ,  $D = 5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ), 3 – облученный ионами  $\text{B}^+$  (150 кэВ,  $D = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ); *e* – фоторезиста  $\alpha$ -Br-ПММА: 1 – необлученный, 2 – облученный ионами  $\text{H}_2^+$  (300 кэВ,  $D = 7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ )

меньше, чем при облучении ионами бора и азота.

Таким образом, ионная имплантация позволяет изменять коэффициент преломления полимеров, а подход, основанный на молекулярной рефракции, позволяет прогнозировать величину  $n$ .

Авторы благодарят Фонд фундаментальных исследований Республики Беларусь за частичную финансовую поддержку данных исследований.

1. Townsend P. D. // Vacuum .1984. Vol.34. N.3-4. P.395.
2. Kulish J. R., Franke H., Roger A. et al. // J. Appl. Phys. 1988.63(8). P.2517.
3. Brunner S., Ruck D. M., Tinschert K. et al. // Nucl. Inst. Meth. (B). 1996. Vol.107. P.333.
4. Biersack J. P., Schmoldt A., Fink D., Schiwietz G. // Rad. Eff. Def. in Sol. 1996. Vol.140. P.63.
5. Xu X. L., Yu Y., Lin Z. et al. / Nucl. Inst. Meth. (B). 1991. Vol.59/60. P.1267.
6. Комаров Ф.Ф., Леонтьев А.В., Острцов Е.Ф., Туровец О. Л. // Микроэлектроника. 1992. Т.21. Вып.1. С.75.
7. Гранько С.В., Григорьев В.В., Камышан А.С. и др. // Материалы II Межгосуд. научн.-техн. конф. «Квантовая электроника», Мн., 1998. С.158.
8. Махвиладзе Т.М., Пантелеев Е.Г., Сарычев М.Е. // Мат. моделирование. 1990. Т.2. №3. С.3.

Поступила в редакцию 15.04.99.