

ПАРАМАГНЕТИЗМ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ФОСФОРА ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

А.Н. Олешкевич, В.Б. Оджаев, Н.М. Лапчук, Т.М. Лапчук, В.С. Просолович,
Д.И. Бринкевич, А.В. Неверовская, Е.Е. Стародубец
Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь
olshkevich@bsu.by, odzaev@bsu.by, lapchuk@bsu.by, lapchukT@bsu.by, prosolovich@bsu.by,
brinkevich@bsu.by, sashaneverovskaya@gmail.com, noximt@gmail.com

Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследованы пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ), имплантированные ионами фосфора с энергией 60 кэВ в диапазоне доз 100–2000 мкКл/см². Влияние облучения на парамагнетизм и на изменение проводящих свойств пленок ПЭТФ обнаружилось по изменению частоты резонатора и амплитуды сигнала ЭПР эталонного образца рубина, контролирующего добротность резонатора. Обнаружено, что сигнал ЭПР в спектрах облученных пленок имеет максимальную интенсивность при имплантации ионов фосфора с дозой 1000 мкКл/см². Максимальные потери в резонаторе, свидетельствующие о наличии в образце проводящей фазы, наблюдаются при измерении пленки ПЭТФ, имплантированной ионами фосфора с дозой 200 мкКл/см². С помощью РЭМ установлено, что при облучении образцов ионами фосфора уже при дозе 200 мкКл/см² образуются углеродные кластеры. Об образовании проводящего слоя в ПЭТФ свидетельствуют уменьшение значения частоты резонатора и амплитуды сигнала ЭПР эталона рубина. Обнаружена зависимость амплитуды сигнала ЭПР эталона, как от дозы имплантируемых ионов, так и от положения имплантированной пленки относительно направления внешнего поляризующего магнитного поля. Анизотропия парамагнитных свойств пленок ПЭТФ, имплантированных ионами фосфора, может свидетельствовать о проявлении в них магниторезистивного эффекта.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс; имплантация ионов фосфора; полиэтилентерефталат; растровая электронная микроскопия; кластеры углерода; магниторезистивный эффект.

PARAMAGNETISM AND STRUCTURAL PROPERTIES OF POLYETHYLENTEREPHTHALT FILMS IRRADIATED BY IONS OF PHOSPHORUS

A.N. Oleshkevich, V.B. Odzhaev, N.M. Lapchuk, T.M. Lapchuk, V.S. Prosolovich,
D.I. Brinkevich, A.V. Neverovskaya, E.E. Starodubets
Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus
olshkevich@bsu.by, odzaev@bsu.by, lapchuk@bsu.by, lapchukT@bsu.by, prosolovich@bsu.by,
brinkevich@bsu.by, sashaneverovskaya@gmail.com, noximt@gmail.com

Electron paramagnetic resonance (EPR) and scanning electron microscopy (SEM) methods were used to study polyethylene terephthalate (PET) films implanted with 60 keV phosphorus ions in the dose range of 100–2000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The effect of irradiation on paramagnetism and on the change in the conductive properties of PET films was detected by a change in the frequency of the resonator and the amplitude of the EPR signal of a reference ruby sample controlling the quality factor of the resonator. It was found that the EPR signal in the spectra of irradiated films has a maximum intensity when implantation of phosphorus ions with a dose of 1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The maximum losses in the resonator, indicating the presence of a conducting phase in the sample, are observed when measuring a PET film implanted with phosphorus ions with a dose of 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Using SEM, it was found that when the samples are irradiated with phosphorus ions, carbon clusters are formed already at a dose of 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The formation of a conductive layer in PET is indicated by a decrease in the frequency of the resonator and the amplitude of the EPR signal of the ruby standard. The dependence of the amplitude of the EPR signal of the standard, both on the dose of implanted ions and on the position of the implanted film relative to the direction of the external polarizing magnetic field, was found. The anisotropy of the paramagnetic properties of PET films implanted with phosphorus ions may indirectly indicate a magnetoresistive effect in them.

Keywords: electron paramagnetic resonance; implantation of phosphorus ions; polyethylene terephthalate; scanning electron microscopy; antimony clusters; magnetoresistive effect.

Введение

Вопрос о защите электронного оборудования от избыточной электризации и его разрушающего воздействия на бортовую аппаратуру космических аппаратов возник более 50 лет назад [1, 2]. Несмотря на большое количество публикаций по радиационной электризации изоляционных материалов, этот вопрос во многом остается неисследованным. Согласно разработанной новой концепции нанопроводимости диэлектриков, материал для подложки должен выбираться таким образом, чтобы он был диэлектриком, в котором релаксация объемных зарядов будет достаточно быстрой. Таким образом, достигаются условия, при которых в

приборной плате не возникают токи утечки и, в то же время, не накапливается заряд, который способен спровоцировать пробой [3, 4].

Поскольку невозможно исключить использование полимеров в электронной промышленности, необходимо научиться использовать физико-химические свойства полимеров для управления электростатическими зарядами. Улучшение антистатических характеристик диэлектрического материала должно осуществляться за счет создания поверхностной или объемной проводимости в нем. Решающим моментом является более глубокое понимание имеющихся вариантов создания стати-

чески безопасных полимеров из изолирующих полимеров.

Применение антистатиков, позволяющих снизить поверхностное удельное сопротивление до 10^{11} Ом, нежелательно, т.к. они содержат загрязняющие вещества, которые могут повредить чувствительные электронные компоненты. Кроме того, полимеры, обработанные поверхностно-активными веществами, обычно нельзя утилизировать [5].

Еще одним подходом к проблеме преобразования изолирующего полимера в статический рассеивающий полимер является его наполнение проводящими частицами, такими как углеродная сажа, углеволокно или волокно из нержавеющей стали. В основе этого подхода лежит создание сети взаимосвязанных частиц внутри полимерного компаунда, которая обеспечит пропускание электрических зарядов через изолирующий полимер. Недостатком данного подхода является трудность получения последовательного электрического поведения наполненного полимера [6].

Используются также проводящие покрытия, содержащие углерод или какой-либо иной токопроводящий материал, для того чтобы обеспечить токопроводящий путь на поверхности. Этот подход бесполезен для компонентов, изготовленных с помощью литьевого формования, например, для полупроводниковых плат. Технология нанесения покрытия на листы дает очень неустойчивую защиту от электростатических разрядов. И, кроме того, чистота (а именно, содержание ионов и выделение газов) некоторых из этих покрытий неприемлема для контакта с некоторыми электронными компонентами [6].

Ионная имплантация полимеров является одним из способов создания проводящих слоев в диэлектрической матрице [7]. Эффективность проявления электрофизических, оптических и структурных свойств полимера будет зависеть от условий имплантации (вида ионов, энергии, дозы и плотности тока), что позволит выбирать оптимальный режим облучения заряженными частицами таких материалов с целью их модификации [8].

Цель работы – изучить парамагнитные и структурные свойства имплантированных ионами фосфора пленок полиэтилентерефталата для установления возможности формирования в них электропроводящих слоев.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемых образцов использовался полимер – полиэтилентерефталат (ПЭТФ) $(C_{16}H_{18}O_4)_n$, модифицированный методом ионной имплантации. Преимуществом данной технологии является контролируемое и точно дозируемое количество введенной примеси, использование высокотехнологичного, производительного и стандартного оборудования (ионные имплантаторы).

Для разработки режимов изготовления композитных диэлектрических материалов электромагнитной защиты образцы промышленного полиэтилентерефталата толщиной 50 мкм, вырезанные в виде квадрата со стороной 100 мм, имплантировались при комнатной температуре ионами фосфора с энергией 60 кэВ дозами в интервале $6 \cdot 10^{14}$ – $1.2 \cdot 10^{16}$ см⁻² ($6 \cdot 10^{12}$ ион/см² = 1 мкКл/см²).

Плотность тока пучка ионов не превышала 10 мкА/см². Выбор параметров имплантации и вида ионов определялся в первую очередь использованием разработанной технологической операции для интегральной схемотехники. Образцы вырезались из облученного полимера в форме прямоугольника с размерами 3×8 мм². Во время регистрации сигнала ЭПР образец располагался в центре резонатора H_{102} параллельно H_1 компоненте СВЧ поля. Плоскость образца ориентировалась перпендикулярно направлению поляризуемого магнитного поля.

Спектры ЭПР имплантированных пленок ПЭТФ регистрировались на спектрометре “RadioPan SE/X-2543” с резонатором H_{102} в X-диапазоне при комнатной температуре. Максимальная мощность сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного излучения в резонаторе – 200 мВт. Частота модуляции магнитного поля – 100 кГц и амплитуда – 0.1 мТл. Частота СВЧ излучения ~ 9.3 ГГц в резонаторе контролировалась частотомером, поляризуемое магнитное поле – датчиком ядерного магнитного резонанса.

Для контроля добротности измерительного резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ излучения использовался кристалл рубина, закрепленный на стенке резонатора. Чувствительность спектрометра составляла $3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл.

Структурные исследования полимерных пленок проводились на растровом электронном микроскопе S-4800 (Hitachi) с использованием энергодисперсного рентгеновского микроанализатора с XFlash детектором Quantex 200. Разрешение составляет 1 нм.

Результаты и их обсуждение

Использование метода ЭПР в целях обнаружения проводящих структур в модифицированных ионной имплантацией пленках ПЭТФ обусловлено следующими причинами. Во-первых, всякое изменение электрических и магнитных характеристик исследуемых образцов приводит к изменению параметров регистрируемых спектров ЭПР, что связано с высокой чувствительностью методики исследования. Во-вторых, добротность резонатора с образцом, помещенным в него, при прочих равных условиях заметно ухудшается в случае образования в этом образце проводящих областей. Это отражается на величинах регистрируемой частоты резонатора и амплитуды эталона, контролирующего потери, вносимые образцом в резонатор. В-третьих, анизотропия свойств образовавшихся структур может быть выявлена при вращении образца относительно направления внешнего поляризуемого магнитного поля.

В исходной пленке ПЭТФ, а также в пленке, облученной ионами фосфора с дозой 100 мкКл/см², сигнал ЭПР отсутствовал. Начиная с дозы 200 мкКл/см², в спектре ЭПР облученных пленок появляется одиночная линия, параметры которой меняются в зависимости от дозы облучения. Минимальная ширина линии ЭПР в пленке ПЭТФ наблюдается в случае дозы 500 мкКл/см² и составляет 2.89 Гс. При дозе облучения 2000 мкКл/см² ширина линии максимальна и равна 3.76 Гс. Вели-

чина g -фактора непрерывно увеличивается от 2.00255 до 2.00261 (± 0.00003) с увеличением дозы имплантации ионов. Такие параметры спектров ЭПР характерны для аморфного углерода или углеродных кластеров [9].

На рис. 1 приведена зависимость амплитуды сигнала ЭПР от дозы имплантируемых ионов фосфора. Максимальное число свободных радикалов наблюдается в имплантированной пленке с дозой 1000 мкКл/см². При последующем увеличении дозы число парамагнитных центров в имплантируемых фосфором пленках уменьшается.

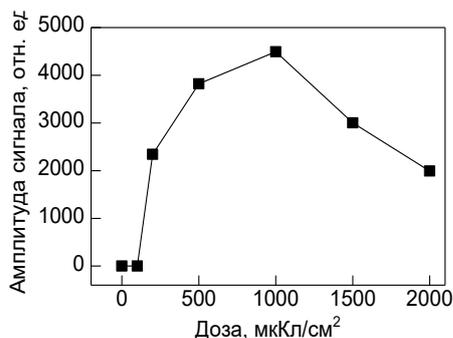


Рис. 1. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР от дозы облучения ионами фосфора пленок ПЭТФ

Fig. 1. Dependence of the amplitude of the EPR signal on the dose of exposure to phosphorus ions of PET films

Увеличение размеров и концентрации углеродных кластеров в ионно-имплантированном слое по мере роста дозы имплантации сопровождается повышением концентрации спиновых центров. При высоких дозах имплантации возможности для дальнейшего увеличения карбонизации оказываются исчерпанными, и создаются условия для компенсации оборванных связей за счет присоединения к атомам углерода газов, образующихся в ходе деструкции полимера. Поэтому концентрация спиновых центров в ионно-имплантированном слое начинает снижаться [9].

Изменение омических потерь в резонаторе при внесении в него исследуемых образцов ПЭТФ контролировалось косвенно – по изменению амплитуды эталонного образца рубина, наклеенного на стенку резонатора, и изменению частоты резонатора. Считается, что проводимость образца пропорциональна СВЧ потерям в резонаторе. Максимальное уменьшение амплитуды сигнала ЭПР эталона рубина и частоты резонатора наблюдаются при дозе облучения пленок ПЭТФ 200 мкКл/см², что показано на рис. 2. Такое поведение указанных параметров свидетельствует о максимальных активных потерях в резонаторе, обусловленных проводимостью модифицированного слоя, образованного имплантированными ионами фосфора с указанной дозой. Близкое минимальное значение частоты сохраняется и для пленки, облученной дозой 500 мкКл/см². Увеличение дозы имплантируемых ионов фосфора приводит к восстановлению резонансной частоты до значения в необлученной пленке.

Исследовалась угловая зависимость амплитуды сигнала ЭПР в пленке ПЭТФ, облученной ионами фосфора с дозой 200 мкКл/см² (рис. 3).

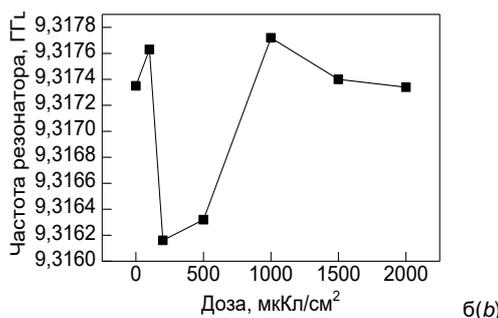
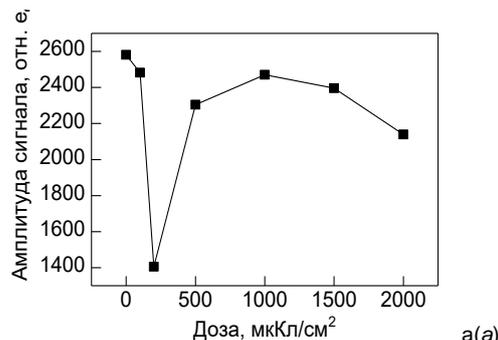


Рис. 2. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР эталона рубина (а) и частоты резонатора (б) от дозы облучения ионами фосфора пленок ПЭТФ

Fig. 2. Dependence of the amplitude of the EPR signal of the ruby standard (a) and the frequency of the resonator on the dose of irradiation of phosphorus ions with PET films

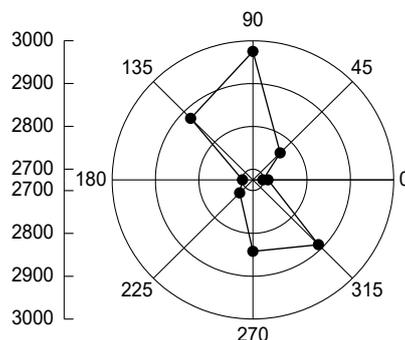


Рис. 3. Угловая зависимость амплитуды сигнала ЭПР в пленке ПЭТФ, облученной ионами фосфора с дозой 200 мкКл/см²

Fig. 3. Angular dependence of the amplitude of the EPR signal in a PET film irradiated with phosphorus ions with a dose of 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

Показано, что парамагнитные центры в облученном слое ПЭТФ чувствительны к направлению поляризуемого магнитного поля. Амплитуда сигнала ЭПР эталона рубина увеличивается при повороте на 360 градусов образца ПЭТФ в магнитном поле, что может свидетельствовать о проявлении в пленке ПЭТФ магниторезистивного эффекта.

Структура и элементный состав исследовался с помощью РЭМ. На рис. 4 показана поверхность пленок ПЭТФ, облученных ионами фосфора с дозами 200 мкКл/см² (а) и 2000 мкКл/см² (б).

При увеличении дозы имплантируемых ионов фосфора наблюдаются дефекты, представляющие собой углубления (кратеры) практически полусферической формы с диаметром от 3 до 10 мкм, что

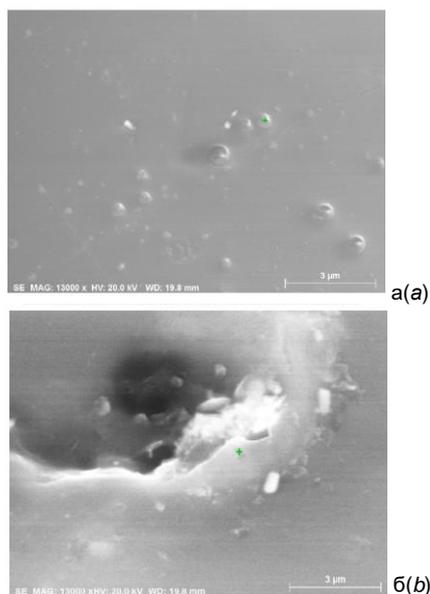


Рис. 4. Поверхность пленок ПЭТФ, облученных ионами фосфора с дозами: а) 200 мкКл; б) 2000 мкКл

Fig. 4. The surface of PET films irradiated with phosphorus ions with doses: a) 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; b) 2000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

можно интерпретировать как проявление эффекта блистеринга (вспучивание) и флехинга (отшелушивания) в модифицированном слое диэлектрической матрицы [10].

Заключение

1. При облучении пленок ПЭТФ ионами фосфора с энергией 60 кэВ в спектре ЭПР появляется симметричная линия с g -фактором 2.00255 и шириной линии порядка 3.33 мТл (200 мкКл/см²). Природа наблюдаемой линии ЭПР обусловлена разорванными химическими связями в образце ПЭТФ с образованием свободных радикалов.

2. Накопление дефектов в пленках ПЭТФ носит насыщающийся характер. При этом максимальное число дефектов наблюдается в пленке, облученной дозой 1000 мкКл/см².

3. Анализируя потери в резонаторе, вносимые облученными образцами, по амплитуде сигнала ЭПР эталона рубина и по изменению частоты резонатора было установлено, что максимальная проводимость в модифицированном слое пленок ПЭТФ наблюдалась при дозе облучения 200 мкКл/см².

4. С помощью РЭМ показано, что в пленках ПЭТФ при дозе ионов фосфора 2000 мкКл/см² наблюдается эффект блистеринга и флехинга.

Библиографические ссылки

1. Леб Л. Статическая электризация. Москва-Ленинград: Госэнергоиздат; 1963. 408 с.
2. Дроздов Н.Г. Статическое электричество в промышленности. Москва-Ленинград: Госэнергоиздат; 1949. 176 с.
3. Пожидаев Е.Д., Саенко В.С., Смирнов И.А., Бабкин Г.В., Морозов Е.П., Тютнев А.О. и др. Повышение стойкости космических аппаратов к воздей-

ствию поражающих факторов электризации. *Космонавтика и ракетостроение* 2003; (1): 32–35.

4. Абрамешин А.Е. Развитие концепции нанопроводимости диэлектриков в отечественной космической технике. *Технологии электронной совместимости* 2012; (3): 29–30.
5. Доронин А.Н., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Проводимость внешних диэлектрических покрытий космических аппаратов при воздействии космических ионизирующих излучений. *Перспективные материалы* 2001; (2): 15–22.
6. Криков В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. Москва: Энергоатомиздат; 1984. 174 с.
7. Кечиев Л.Н., Пожидаев Е.Д. Защита электронных средств от воздействия статического электричества. Москва: Издательский Дом «Технологии»; 2005: 352 с.
8. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. Минск: Белгосуниверситет; 1998: 197 с.
9. Brosious P.R., Corbett J.W., Bourgoin J.C. EPR measurements in ion-implanted diamond. *Physica Status Solidi A* 1974; 21(2): 677–683.
10. Primak W., Luthra J. Radiation blistering: Interferometric and microscopic observation of oxides, silicon, and metals. *Journal of Applied physics* 1966; 37(6): 2287–2294.

References

1. Leb L. Statischelektrifizierung [Static electrification]. Moscow-Leningrad: Gosenergoizdat; 1963. 408. (In Russian).
2. Drozdov N.G. Statischelektrifizierung in der Industrie [Static electricity in industry]. Moscow-Leningrad: Gosenergoizdat; 1949. 176. (In Russian).
3. Pozhidaev E.D., Saenko V.S., Smirnov I.A., Babkin G.V., Morozov E.P., Tyutnev A.O. et al. Povyshenie stoykosti kosmicheskikh apparatov k vozdeystviyu porazhayushchikh faktorov elektrizatsii [Increasing the resistance of spacecraft to the effects of electrifying factors]. *Kosmonavtika i raketostroenie* 2003; (1): 32–35. (In Russian).
4. Abrameshin A.E. Razvitiye kontseptsii nanoprovodimosti dielektrikov v otechestvennoy kosmicheskoy tekhnike [The development of the concept of nanoconductivity of dielectrics in the native space technology]. *Tekhnologii elektronnoy sovmestimosti* 2012; (3):29–30. (In Russian).
5. Doronin A.N., Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D. Provodimost' vneshnikh dielektricheskikh pokrytiy kosmicheskikh apparatov pri vozdeystvii kosmicheskikh ioniziruyushchikh izlucheniy [Conductivity of external dielectric coatings of spacecraft during exposure to cosmic ionizing radiation]. *Perspektivnye materialy* 2001; (2):15–22. (In Russian).
6. Krikov V.S., Kolmakova L.A. Elektroprovodyashchie polimernye materialy [Electrically conductive polymeric materials]. Moscow: Energoatomizdat; 1984: 174 p. (In Russian).
7. Kechiev L.N., Pozhidaev E.D. Zashchita elektronnykh sredstv ot vozdeystviya staticheskogo elektrichestva [Protection of electronic devices against the effects of static electricity]. Moscow: Izdatel'skiy Dom «Tekhnologii»; 2005: 352 p. (In Russian).
8. Odzhaev V.B., Kozlov I.P., Popok V.N., Sviridov D.V. Ionnaya implantatsiya polimerov [Ion implantation of polymers]. Minsk: Belgosuniversitet; 1998: 197 p.
9. Brosious P.R., Corbett J.W., Bourgoin J.C. EPR measurements in ion-implanted diamond. *Physica Status Solidi A* 1974; 21(2): 677–683.
10. Primak W., Luthra J. Radiation blistering: Interferometric and microscopic observation of oxides, silicon, and metals. *Journal of Applied physics* 1966; 37(6): 2287–2294.