ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИАМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ КОБАЛЬТА

В.В. Базаров[1)], Ю.А. Бумай[2)], В.И. Головчук[3)], М.Г. Лукашевич[3)], В.Б. Оджаев[3)], А.А. Харченко[3)]
[1)]*Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, rik@ktfi.knc.ru*
[2)]*Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь, bumai@tut.by*
[3)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, Lukashevich@bsu.by*

Представлены спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения в диапазоне длин волн 200-1100 нм пленок полиамида толщиной 40 мкм, имплантированных ионами кобальта с энергией 40 кэВ в интервале доз $2.5\cdot10^{16}$ – $1.5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ при плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см^2. Имплантация приводит к изменению коэффициентов пропускания и отражения как с имплантированной, так и неимплантированной стороны вследствие карбонизации приповерхностного слоя и формирования в нем включений кобальта. Проведено моделирование пропускания и отражения света и определена дозовая зависимость эффективного показателя преломления модифицированного слоя, который в исследованном интервале доз изменяется пределах 1.3-2.1.

Ключевые слова: пленка; кобальт; ионы; пропускание; отражение; имплантация.

OPTIC PROPERTIES OF POLYAMIDE FILMS IMPLANTED WITH Co^+ IONS

Valery Bazarov[1)], Yuri Bumai[2)], Viktoria Golovchuk[3)], MikhailLukashevich[3], VladimirOdzhaev[3)], Andrei Kharchenko[3)]
[1)]*Kazan Physical-Technical Institute, 10/7 Sibirsky tract, 420029 Kazan, Russia, rik@ktfi.knc.ru*
[2)]*Belarussian National Technical University, 220013 Minsk, Belarus, bumai@tut.by*
[3)]*Belarussian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, Lukashevich@bsu.by*

Reflection and transmission measurements in the wave length range 200 - 1100 nm of thin (40 μm) polyamide films implanted with Co^+ ions at current densities of 4mA/cm^2 and fluence range of $2.5\cdot10^{16}$–$1.25\cdot10^{17}$ cm^{-2} have been performed. It is shown that the implantation of cobalt ions into the polyamide films leads to decrease of transmittance due to the light absorption in the carbonized layer and by cobalt nanoinclusions and reflectivity modification by implanted and nonimplanted surface. The effective refractive indexes of the modified layers have been calculated be in the range 1.25-2.1 depending on fluence.

Keywords: film; cobalt; ions; transmission; reflection; implantation.

Введение

Известно, что имплантация полимерных пленок ионами металлов приводит к карбонизации полимерной матрицы вследствие разрыва химических связей и формированию в приповерхностном модифицированном слое металлических нановключений [1, 2]. Это приводит к существенным изменениям оптических характеристик модифицированных пленок, которые могут найти широкое применение при разработке оптических систем широкого спектра применений. Полученные ионной имплантацией наноструктурные композиционные материалы используются для оптических переключателей, разделителей, в устройствах магнитооптической записи информации, а также в нелинейно-оптических устройствах. Ранее нами [3] было обнаружено проявление поверхностного плазмонного резонанса в пленках полиимида, имплантированных ионами серебра. Целью данной работы является изучение оптических характеристик тонких пленок полиамида, имплантированного ионами кобальта, и определение эффективного показателя преломления модифицированного слоя методом моделирования прохождения света через имплантированную пленку.

Методика эксперимента

Пленки полиамида $H_{11}C_6N_1O_1$ (ПА) толщиной 40 мкм имплантировались ионами Co^+ с энергией 40 кэВ в интервале доз $D = 2.5\cdot10^{16} – 1.5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ при плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см^2. Имплантация проводилась на ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Для предотвращения деструкции полимерной пленки в процессе ионного облучения образцы крепились на специально изготовленном держателе, охлаждаемом проточной водой. Спектры отражения и пропускания регистрировались при комнатной температуре в диапазоне 200 – 1100 нм на однолучевом спектрофотометре PROSKAN MC-122. Спектральные зависимости коэффициентов отражения и пропускания изучались при падении света на имплантированную и не имплантированную поверхность полимерной пленки. Оценка по программе SRIM [4] показывает, что толщина модифицированного слоя полиамида может достигать 100 нм.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные спектральные зависимости коэффициента пропускания исходной (кривая 1) и имплантированных ионами кобальта (кривые 2 - 6) пленок приведены на рисунке 1. Коэффициент пропускания в пределах погрешности эксперимента практически не зависел от того, с какой стороны проводилось измерение. Как видно из рис. 1, исходная пленка ПА имеет довольно резкий край поглощения при длине волны λ≈ 240 нм, обусловленный переходом электронов π-связей в возбужденное состояние, с последующим выходом на насыщение со значением коэффициента пропускания около 75-80%. Имплантация приводит к уменьшению коэффициента пропускания с увеличением дозы имплантации, что в первую очередь может быть связано с поглощением в карбонизированном слое вследствие модификации полимера при имплантации [1], а также с поглощением и рассеянием света на включениях кобальта, формирующихся в приповерхностном слое ПА [2].

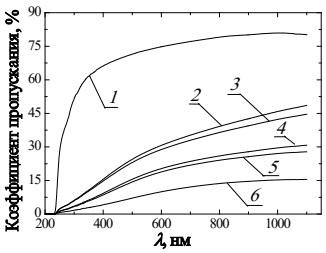


Рис. 1. Спектральная зависимость пропускания исходной (1) и имплантированных ионами кобальта (2-6) пленок полиамида. Доза D, см$^{-2}$: 2 – 2.5·10^{16}, 3 – 5.0·10^{16}, 4 – 7.5·10^{16}, 5 – 1.0·10^{17}, 5 – 1.5·10^{17}

Fig. 1. The spectral dependence of the transmission of the original (1) and cobalt ions (2-6) implanted with polyamide films. Dose D, cm^{-2}: 2 – 2.5·10^{16}, 3 – 5.0·10^{16}, 4 – 7.5·10^{16}, 5 – 1.0·10^{17}, 5 – 1.5·10^{17}

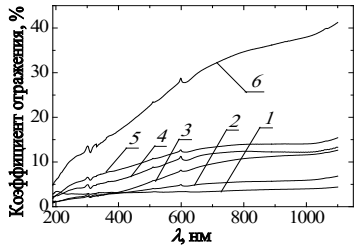
На рис. 2 а, б представлены спектры отражения исходной (кривая 1) и имплантированных (кривые 2 – 6) пленок, измеренные с имплантированной и неимплантированной стороны соответственно.

Как видно, имплантация ионов кобальта приводит к изменению спектров отражения как от имплантированной, так и не имплантированной стороны. В случае имплантированной стороны (рис. 2 а) наблюдается рост коэффициента отражения и приобретение спектрами особенностей, характерных для кобальта [5], что указывает на формирование в приповерхностном слое нановключений кобальта

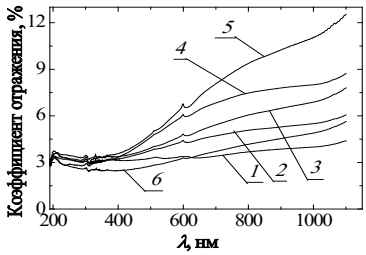
В случае измерения с неимплантированной стороны (рис. 2 б), так же наблюдается рост коэффициента отражения с увеличением дозы, а при достижении дозы 1,5·10^{17} см$^{-2}$ происходит падение коэффициента отражения, причины которого будут обсуждены ниже.

Экспериментальные зависимости коэффициентов пропускания (кривая 1) и отражения (кривые 2, 3) при λ = 800 нм для имплантированных образцов от дозы имплантации приведены на рис. 3 (темные символы). Как отмечалось ранее, уменьшение пропускания имплантированными пленками вызывается карбонизацией приповерхностного слоя и формированием в нем нановключений имплантированного металла.

Увеличение отражения, которое значительно



а(*a*)



б(*b*)

Рис. 2. Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами кобальта пленок (2-6) при падении света на имплантированную (а) и не имплантированную (б) стороны. Доза D, см$^{-2}$: 2 – 2.5·10^{16}, 3 – 5.0·10^{16}, 4 – 7.5·10^{16}, 5 – 1.0·10^{17}, 5 – 1.5·10^{17}

Fig. 2. The spectral dependence of the reflection of the original (1) and cobalt-implanted films (2-6) with light incident on the implanted (a) and non-implanted (b) sides. Dose D, cm^{-2}: 2 – 2.5·10^{16}, 3 – 5.0·10^{16}, 4 – 7.5·10^{16}, 5 – 1.0·10^{17}, 5 – 1.5·10^{17}

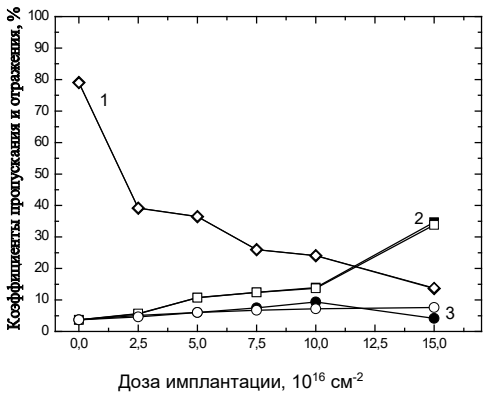


Рис. 3. Дозовая зависимость коэффициентов пропускания (1) и отражения, измеренных при падении света на имплантированную (2) и не имплантированную (3) стороны пленки. Светлые символы – результаты моделирования

Fig. 3. Dose dependence of transmittance (1) and reflection, measured when the light is incident on the implanted (2) and non-implanted (3) sides of the film. Light symbols - simulation results

больше при падении света на имплантированную поверхность, также вызывается вышеуказанными процессами при имплантации ионов металла в полимерную пленку, так как коэффициент отражения как кобальта, так и углерода превышает коэффициент отражения исходного полимера [5, 6].

Для определения эффективного показателя преломления модифицированного слоя проведено моделирование прохождения и отражения света при λ = 800 нм и падении на имплантированную и не имплантированную стороны с учетом многократного отражения на границах раздела слоев, представленное на рис. 4.

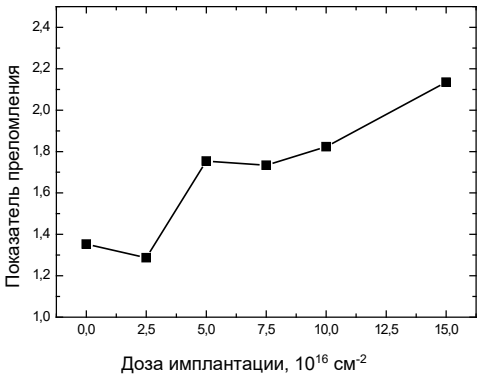


Рис. 4. Зависимость эффективного показателя преломления верхнего модифицированного имплантацией слоя полиамида на длине волны λ=800 нм от дозы имплантации

Fig. 4. The dependence of the effective refractive index of the upper polyamide layer modified by implantation at a wavelength = 800 nm on the implantation dose

Моделирование проводилось в предположении, что слои являются однородными с резкими границами. Варьирование параметрами слоев (коэффициентами отражения и поглощения) для каждой дозы проводилось до наилучшего совпадения с экспериментальными коэффициентами отражения и пропускания как для случая падения света на имплантированную, так и не имплантированную сторону при одних и тех же параметрах. Для первых четырех доз имплантации моделирование в рамках двухслойной модели приводило к достаточно хорошему совпадению с экспериментальными данными. Из рисунка 4 видно, что после имплантации первой дозой показатель преломления нарушенного верхнего слоя уменьшился, что может быть обусловлено уменьшением его плотности, а дальнейшее увеличение дозы приводит к росту показателя преломления. Однако для максимальной дозы имплантации ($1.5 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$) в рамках двухслойной модели не удается получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Для достижения согласования моделирования с экспериментальными данными моделирование выполнено в рамках трехслойной модели, предполагающей наличие верхнего металлического слоя (20 нм), среднего сильно поглощающего слоя, легированного кобальтом полиамида (80 нм), и неповрежденной части пленки. Необходимо отметить, что на последней дозе эффективный показатель преломления верхнего слоя (n = 2.1) близо к показателю преломления металлического Co (n = 2.5) для длины волны 800 нм [5], что также свидетельствует об образовании металлического слоя на поверхности образца, в то время как показатель преломления среднего слоя составил n =1.7, т.е. оказался примерно таким же как и на предыдущих дозах. Результаты моделирования приведены на рис. 3 (светлые символы). Отклонения от экспериментальных значений возможно связаны с непланарностью границ и неоднородностью имплантированных слоев. Показатель преломления модифицированного слоя в зависимости от дозы изменяется в интервале n=1.3-2.1 (рис. 4).

Заключение

Имплантация ионов кобальта в пленки полиамида приводит к уменьшению коэффициента пропускания вследствие поглощения света карбонизированным слоем и содержащимися в нем включениями кобальта, а также модификации отражения как имплантированной, так и неимплантированной стороной. Проведенное моделирование прохождения света при падении на имплантированную и неимплантированную стороны с учетом многократных отражений от границ раздела в рамках двухслойной модели позволило определить эффективный показатель преломления модифицированного слоя, изменяющийся в интервале от 1.3 до 2.1 в зависимости от дозы имплантации. При максимальной дозе имплантации он близок к показателю преломления кобальта.

Библиографические ссылки

1. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. Минск: БГУ, 1998. 197 с.
2. Khaibullin R.I. et al. Syntethis of metal/polymer composite films by implantation of Fe and Ag ions in viscous and solid state silicone sybstrates. *Nucl. Instrume. Meth.* 1999; B148: 1023-1028.
3.Бумай Ю.А. и др. *ЖПС* 2012; 79(5): 781.
4. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon Press 1985, (SRIM-2008 software at http://www.srim.org/).
5. Yu A.Y-C., Donovan N.M., Spicer W.E. Optical Properties of Cobalt. *Phys. Rev*. 1968; 167(3): 670–673.
6. Ястребов С.Г. и др. Оптические свойства пленок аморфного гидрированного углерода, осажденных из плазмы тлеющего разряда. *Письма в Журнал Технической Физики* 2003; 29(20): 49.

References

1.Odzhaev V.B., Kozlov I.P., Popok V.N., Sviridov D.V. Ionnaya implantatsiya polimerov. Minsk: BGU,1998. 197 s. (In Russian).
2. Khaibullin R.I. et al. Syntethis of metal/polymer composite films by implantation of Fe and Ag ions in viscous and solid state silicone sybstrates. *Nucl. Instrume. Meth.* 1999; B148: 1023-1028.
3.Bumay Yu.A. i dr. ZhPS. 2012; 79(5): 781. (In Russian).
4. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon Press 1985, (SRIM-2008 software at http://www.srim.org/).
5. Yu A.Y-C., Donovan N.M., Spicer W.E. Optical Properties of Cobalt. *Phys. Rev*. 1968; 167(3): 670–673.
6. Yastrebov S.G. i dr. Opticheskie svoystva plenok amorfnogo gidrirovannogo ugleroda, osazhdennykh iz plazmy tleyushchego razryada. *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki* 2003; 29(20): 49. (In Russian).