

## МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА ИМПЛАНТАЦИЕЙ ВЫСОКОЙ ДОЗОЙ ИОНОВ МАРГАНЦА

А.С. Сорока<sup>1)</sup>, Ю.А. Бумай<sup>2)</sup>, В.И. Головчук<sup>1)</sup>,  
М.Г. Лукашевич<sup>1)</sup>, В.Б. Оджаев<sup>1)</sup>, Р.И. Хайбуллин<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Белорусский национальный технический университет,  
пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Казанский физико-технический институт,  
Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия

В диапазоне длин волн 200-3000 нм исследованы оптические характеристики (пропускание и отражение) тонких (40 мкм) пленок полиимида, имплантированных высокой дозой ионов марганца ( $5 \cdot 10^{16}$  и  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>). Уменьшение пропускания имплантированными пленками обусловлено карбонизацией приповерхностного слоя пленки, и формированием в нем магнийсодержащих включений. Определенный методом моделирования показатель преломления модифицированных пленок при данных дозах имплантации равен  $n = 2.6$  и  $n = 1.27$ .

**Ключевые слова:** пленка; полиимид; имплантация; ион; марганец; пропускание; отражение.

## MODIFICATION OF OPTICAL PROPERTIES OF POLYIMIDE FILMS IMPLANTED WITH HIGH DOSE OF MANGANESE IONS

Aleksandra Soroca<sup>1)</sup>, Victoria Golovchuk<sup>1)</sup>, Yuri Bumai<sup>2)</sup>,  
Mikhail Lukashevich<sup>1)</sup>, Vladimir Odzhaev<sup>1)</sup>, Rustam Khaibullin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University,  
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, Lukashevich@bsu.by

<sup>2)</sup>Belarusian National Technical University,

65 Nezavisimosti Ave., 220013 Minsk, Belarus, bumai@tut.by

<sup>3)</sup>Kazan Physical-Technical Institute of RAS, 10/7 Sibirsky tract, 420029 Kazan, Russia

In the wavelength range of 200-3000 nm, the transmittance and reflectivity of thin (40 μm) polyimide films implanted with a high dose of  $5 \cdot 10^{16}$  and  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> manganese ions with an energy of 40 keV at a current density in the ion beam of 4 μA cm<sup>-2</sup> have been investigated. It is shown that the implantation of polyimide films with a high dose of metal ions leads to a decrease in transmission more than 50% due to carbonization of the near-surface layer and the formation of metal inclusions. The gane intensities of the reflection bands at  $\lambda_1 \approx 240$  nm and  $\lambda_2 \approx 305$  nm have been observed at the light incidence on the non-implanted side. Based on a two-layer model the refractive index of the modified layer was determined for these implantation doses  $n = 2.6$  and 1.27 respectively.

**Keywords:** film; polyimide; implantation; ion; manganese; transmission; reflection.

### Введение

Синтез наночастиц различных металлов в прозрачных диэлектрических матрицах и изучение оптических свойств таких материалов представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения [1-2], позволяя создавать как не магнитные, так и магнитные прозрачные проводящие композиционные матери-

алы. Известно, что высокодозная имплантация ионов металлов в полимерные пленки приводит не только к карбонизации приповерхностного слоя полимера [3], но и к формированию в нем металлических наноразмерных включений [4].

В данной работе изучены спектральные зависимости пропускания и отражения пленок полиимида (ПИ), имплантирован-

ных высокой дозой ионов марганца, с целью изучения влияния карбонизации при поверхностного модифицированного слоя и формирования в нем марганецсодержащих включений на его оптические свойства.

### Методика эксперимента

Однозарядные ионы  $Mn^+$ , ускоренные до энергии 40 кэВ, были имплантированы высокой дозой  $5 \cdot 10^{16}$  и  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> в пленки ПИ –  $(C_{22}H_{10}O_5N_2)_n$  толщиной 40 мкм при плотности ионного тока в пучке  $j=4$  мкА/см<sup>2</sup>. Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Толщина модифицированного слоя достигает 150 нм [5]. Спектры отражения и пропускания регистрировались при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–3000 нм на однолучевом спектрофотометре PHONON RT. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания изучались при нормальном падении света, а отражения - при угле падения  $8^\circ$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектральные зависимости пропускания исходной и имплантированных ионами  $Mn^+$  с энергией 40 кэВ дозами  $D_1=5 \cdot 10^{16}$  и  $D_2=1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при плотности ионного тока в пучке 4 мкА/см<sup>2</sup>, измеренные при падении света на имплантированную сторону. Коэффициент пропускания имплантированных пленок так же, как и имплантированных ионами никеля [6], практически не зависит от геометрии измерения. Резкий край пропускания, обусловленный поглощением света из-за возбуждения  $\pi$ -электронной системы полимера, наблюдается при  $\lambda \approx 500$  нм. В исходной пленке величина коэффициента пропускания близка к 80% и в области прозрачности он практически не зависит от длины волны до  $\lambda \approx 2000$  нм, т.е. до ближней ИК области и начала поглощения межатомными связями полимера. Имплантация приводит к уменьшению интегрального коэффициента пропускания более чем на 50% и, кроме того, увеличивается

вплоть до  $\lambda \approx 2500$  нм. Некоторое увеличение интегрального коэффициента пропускания при максимальной дозе  $D_2$  (кривая 3) может быть обусловлено уменьшением толщины пленки из-за испарения при наборе большей дозы или реструктуризацией приповерхностного модифицированного слоя в процессе набора дозы.

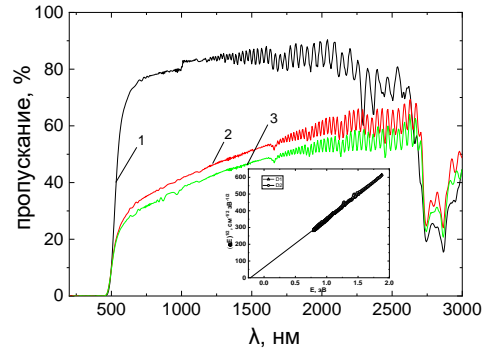


Рис. 1. Спектральная зависимость пропускания исходной (1) и имплантированных ионами марганца пленок полиимида при падении света на имплантированную сторону.  $D$ , см<sup>-2</sup>: 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$ . На вставке показана спектральная зависимость в координатах Тауца

Fig. 1. Spectral dependence of the transmission of the initial (1) and implanted polyimide films with manganese ions when light is incident on the implanted side.  $D$ , cm<sup>-2</sup>: 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$ . The inset shows the spectral dependence in Tauz coordinates

Уменьшение пропускания имплантированных пленок обусловлено формированием в приповерхностном слое на длине пробега имплантированных ионов углеродных включений, увеличением концентрации имплантированного металла в этой области пленки и формированием его включений.

На спектральной зависимости пропускания исходной пленки отчетливо наблюдаются две близкие пары узких полос поглощения при  $\lambda \approx 2295$  и  $\lambda \approx 2370$ , а также  $\lambda \approx 2750$  и  $\lambda \approx 2860$  нм. Можно видеть, что в имплантированных пленках первые полосы практически не наблюдаются, в то время как интенсивность вторых не изменяется. Следует отметить провал в спектральном диапазоне при  $\lambda \approx 2855$  нм, что может свидетельствовать об уменьшении отражения из-за поглощения полимером в этом спектральном диапазоне при отраже-

нии от границы раздела модифицированный слой – не модифицированная часть полимерной пленки.

Край оптического поглощения неупорядоченных углеродных систем описывается в рамках представлений, разработанных Тауцем. Можно видеть, что спектральная зависимость пропускания в координатах Тауца хорошо линейризуется, однако ее экстраполяция на ось энергий дает отрицательную величину оптической щели с величиной около 0.4 эВ, что не позволяет оценить размер формирующихся в приповерхностном слое углеродных кластеров. Отметим, что в различных полимерах, имплантированных как ионами неметаллов и металлов наблюдались разные щели Тауца [6, 7]. Отрицательную величину щели Тауца в имплантированных ионами металлов полимерах обычно связывают с формированием металлических включений имплантированных ионов или их оксидов, а также формированием включений по типу металлическое ядро- углеродная оболочка.

На рис. 2 и 3 показаны спектральные зависимости коэффициента отражения исходной и имплантированных пленок при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны соответственно. Увеличение отражения в исходной пленке при длинах волн, больших чем  $\lambda > 500$  нм, вызывается дополнительным вкладом в отражение от обратной стороны пленки, т.е. от границы раздела полимер-воздух, так как при этих длинах волн пленка ПИ становится прозрачной. Как видно, имплантация ионов  $Mn^+$  приводит к сильной трансформации спектральной зависимости отражения от обеих сторон, которые характеризуются широкой полосой отражения с максимумом при  $\lambda \approx 1000$  нм. При этом коэффициент отражения имплантированной стороной (рис. 2) резко увеличивается и достигает максимальной величины при  $\lambda \approx 1000$  нм и уменьшается при больших длинах волн. Для дозы  $D_1$  интегральный коэффициент отражения имплантированной стороной несколько

больше, чем не имплантированной из-за большего коэффициента отражения как углеродных включений в виде аморфного углерода или графитоподобных кластеров [7], так и марганецсодержащих включений по сравнению с исходным полимером [8]. Уменьшение отражения имплантированной стороной при наибольшей дозе может быть связано с формированием включений по типу ядро – углеродная оболочка на завершающей стадии процесса карбонизации приповерхностного слоя.

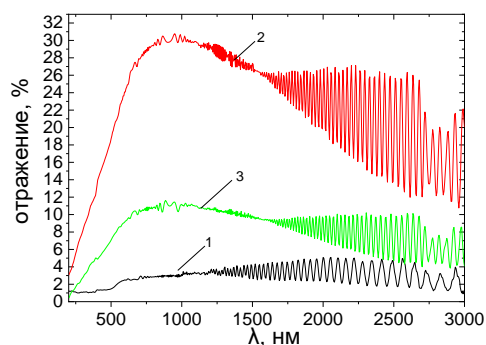


Рис. 2. Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами марганца пленок полиимида при падении света на имплантированную сторону.  $D, \text{cm}^{-2}$ : 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$   
 Fig. 2. Spectral dependence of the reflection of the initial (1) and implanted with manganese ions polyimide films when light is incident on the implanted side.  $D, \text{cm}^{-2}$ : 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$

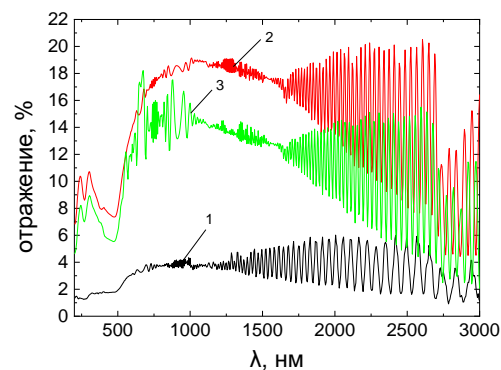


Рис. 3. Спектральная зависимость отражения исходной (1) и имплантированных ионами марганца пленок ПИ при падении света на не имплантированную сторону.  $D, \text{cm}^{-2}$ : 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$   
 Fig. 3. Spectral dependence of the reflection of the initial (1) and implanted with manganese ions PI films when light is incident on the non-implanted side.  $D, \text{cm}^{-2}$ : 2 -  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{17}$

Отметим резкое увеличение коэффициента отражения неимплантированной сто-

роной только в области прозрачности полимера, а также близость величин интегрального коэффициента отражения при двух дозах имплантации

Уменьшение коэффициента отражения в имплантированных пленках при  $\lambda > 1000$  нм может вызываться увеличением рассеяния света при сравнении размера формирующихся при имплантации включений с длиной волны падающего света. Так, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии [9], имплантация пленок полиэтилентерефталата малой дозой ионов магнитных металлов приводит к формированию вытянутых включений, а при дозах больше  $D > 10^{17} \text{ см}^{-2}$  формируется лабиринтоподобная структура с размерами включений до 1 мкм и более.

Для исходной пленки (рис. 2 и 3, кривые 1) в ультрафиолетовой области спектра независимо от стороны, на которую падает свет, наблюдается две слабо выраженные полосы отражения при  $\lambda_1 \approx 240$  нм и  $\lambda_2 \approx 305$  нм, обусловленные особенностями исходной молекулярной структуры полимера [3]. Деструкция приповерхностного слоя полимера при имплантации приводит к отсутствию этих полос в отражении имплантированной стороной (рис. 2), в то время как на спектральной зависимости отражения не имплантированной стороной наблюдается усиление этих полос (рис. 3). Этот эффект наблюдался ранее в пленках полиимида и полиэтилентерефталата, имплантированных как не магнитными: [10];  $\text{Ag}^+$  [6], так и магнитными ионами  $\text{Ni}^+$  [11]. Это подтверждает возможность модификации надмолекулярной структуры ПИ далеко за пределами пробега имплантированных ионов. В этом случае, модификация полимерной структуры может быть обусловлена передачей тепловых или электронных возбуждений, возникающих во время имплантации полимера, на расстояния, превышающие тысячу мономерных звеньев, что может приводить к перестройке метастабильной дефектной структуры, сформированной в приповерхностных областях полимерной пленки при ее

получении.

Для определения показателя преломления модифицированного имплантацией слоя была использована методика, предложенная в [12]. Моделирование проводилось при  $\lambda = 800$  нм с учетом многократных отражений на границах слоев. При моделировании двухслойной структуры проводилось сравнение рассчитанных коэффициентов отражения с экспериментальными значениями при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны, так как интерференционные эффекты в спектрах отражения и пропускания до  $\lambda = 800$  нм не наблюдались. Показатель преломления приповерхностного слоя полиимида, модифицированного имплантацией высокой дозой ионов марганца в области его прозрачности при  $\lambda = 800$  нм и дозах  $5 \cdot 10^{16}$  и  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  составил  $n = 2.6$  и  $n = 1.27$ , соответственно, что достаточно хорошо согласуется с установленной ранее дозовой зависимостью показателя преломления модифицированного имплантацией ионов серебра приповерхностного слоя полиимида [6] и свидетельствует о доминирующем влиянии углеродной составляющей на формирование оптических характеристик такого композиционного материала.

### Заключение

Высокодозная имплантация ионов  $\text{Mn}^+$  в пленки полиимида приводит к изменению спектральных зависимостей отражения при падении света на имплантированную и неимплантированную поверхности, что обусловлено появлением в приповерхностном модифицированном слое со стороны имплантации углеродных и марганецсодержащих включений. Обнаружено усиление полос отражения при  $\lambda_1 \approx 240$  нм и  $\lambda_2 \approx 305$  нм и падении света на не имплантированную поверхность, связанное с перестройкой надмолекулярной структуры полимера далеко за пределами пробега имплантированных ионов в приповерхностном слое с неимплантированной стороны пленки. Оптическая щель Тауца модифи-

цированного имплантацией ионами марганца ( $D = (0.5-1) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) приповерхностного слоя полиимида имеет отрицательный знак, который может быть обусловлен дополнительным формированием в нем марганецсодержащих металлических или его оксидных включений, а определенный моделированием показатель преломления изменяется в интервале  $n = 2.6 - 1.27$ .

### Библиографические ссылки

1. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995. 532 p.
2. Gaponenko S.V. Introduction to nanophotonics. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2010. 484 p.
3. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. Минск, 1998.
4. Stepanov A.L., Khaibullin R.I. Optics of metal nanoparticles fabricated inorganic matrix by ion implantation. *Reviews on Advanced Materials Science* 2004; 7(2): 108-125.
5. Mackova A., Malinsky P., Miksova R., Pupikova H., Khaibullin R.I., Slepicka P., et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 2014; 325: 89-96.
6. Бумай Ю.А., Валеев В.Ф., Долгих Н.И., Лукашевич М.Г., Нажим Ф.А., Нуждин В.И., и др. Оптические свойства пленок полиимида, имплантированных ионами серебра. *Материалы, технологии, инструменты* 2010; 15(4): 54-58.
7. Файзрахманова И.А., Базаров В.В., Степанов А.Л., Хайбуллин И.Б. Модификация наноструктуры алмазоподобных пленок углерода бомбардировкой ионами ксенона. *Физика и техника полупроводников* 2003; 37(6): 748.
8. Коншина Е.А. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах. СПб., 2010. С. 25.
9. <http://refractiveIndex.info/>
10. Lucashevich M.G., Popok V.N., Volobuev V.S., Melnikov A.A., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., et al. Magnetoresistive Effect in PET Films with Iron Nanoparticles Synthesized by Ion Implantation. *The Open Applied Physics Journal*. 2009; (2): 1-5.
11. Бумай Ю.А., Волобуев В.С., Валеев В.Ф., Долгих Н.И., Лукашевич М.Г., Хайбуллин Р.И., и др. Оптические характеристики композита, полученного имплантацией ионов серебра в полиэтилентерефталат. *ЖПС* 2012; 79(5): 781-787.
12. Бумай Ю.А., Харченко А.А., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И., Нажим Ф.А., и др. Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных ионами никеля. *ЖПС* 2014; (2): 192-196.

### References

1. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995. 532 p.
2. Gaponenko S.V. Introduction to nanophotonics. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2010. 484 p.
3. Ojaev V.B., Kozlov I.P., Popok V.N., Sviridov D.V. Ion implantation of polymers. Minsk, 1998. (In Russian)
4. Stepanov A.L., Khaibullin R.I. Optics of metal nanoparticles fabricated inorganic matrix by ion implantation. *Reviews on Advanced Materials Science* 2004; 7(2): 108-125.
5. Mackova A., Malinsky P., Miksova R., Pupikova H., Khaibullin R.I., Slepicka P., et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 2014; 325: 89-96.
6. Boomay Yu.A., Valeev V.F., Dolgikh N.I., Lukashevich M.G., Push F.A., Nuzhdin V.I., et al. Optical properties of polyimide films implanted with silver ions. *Materials, technologies, tools* 2010; 15(4): 54-58. (In Russian)
7. Fayzrakhmanova I.A., Bazarov V.V., Stepanov A.L., Khaibullin I.B. Modification of the nanostructure of diamond-like carbon films by bombardment with xenon ions. *Physics and technology of semiconductors* 2003; 37(6): 748.
8. Konshina E.A. Amorphous hydrogenated carbon and its application in optical devices. SPb., 2010: 25-40. (In Russian)
9. <http://refractiveIndex.info/>
10. Lucashevich M.G., Popok V.N., Volobuev V.S., Melnikov A.A., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., et al. Magnetoresistive Effect in PET Films with Iron Nanoparticles Synthesized by Ion Implantation. *The Open Applied Physics Journal*. 2009; (2): 1-5.
11. Boomay Yu. A., Lukashevich M.G., Khaibullin R.I., Ojaev V.B. Optical characteristics of the composite obtained by implanting silver ions into polyethylene terephthalate. *ZhPS* 2012; 79(5): 781-787. (In Russian)
12. Boomay Yu.A., Dolgikh N.I., Kharchenko A.A., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Khaibullin R.I. Optical characteristics of polyimide films implanted with nickel ions. *ZhPS* 2014; (2): 192-196. (In Russian)