БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ferroelectric Superlattice: Materials and Applications. Review/ Shi-Ning Zhu [et al.] // Phase Transitions. – 2000. – Vol.72. – P. 239–298.
2. Mantese, J.V. Graded Ferroelectrics, Transpacitors and Transponents/ Mantese, J.V., Alpay S.P.- Springer Science+Business Media, Inc., 2005. – 160 p.
3. Периодическая доменная структура в кристаллах $LiNbO_3$:Y, выращиваемых методом Чохральского/ Евланова Е.Ф. [и др.] // Физика твердого тела.- 2000. -Т.42, В.9.- С. 1678–1681.
4. Формирование регулярной доменной структуры в кристаллах TGS–TGS + CR с профильным распределением примеси / Н. В. Белугина [и др.] // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 609–615.
5. Scanning Capacitance Microscopy of Triglycine Sulfate Crystals with the Profile Chromium Distribution/ R. V. Gainutdinov [et al.] // Crystallography Reports .-September 2018, Volume 63, Issue 5, pp 784–790.
6. Ming N.-B. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown $LiNbO_3$ single crystals / N.-B. Ming, J.-F. Hong, D. Feng// J. Mat. Sci. – 1982. – Vol. 17:6. – P. 1663–1670.
7. Доменная структура и свойства кристаллов TGS, послойно легированных примесью *D,L*-α – и *L*-α – аланина / Толстихина А.Л. [и др.] // Кристаллография. – 2016. – Т. 61, № 4. – С. 975–981.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ВЫСОКОЙ ДОЗОЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА

А. В. Ющик[1], Даи Синьи[1], М. Г. Лукашевич[1], В. Б. Оджаев[1], В. Ф. Валеев[2], Р. И. Хайбуллин[2]

[1)] Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: yuschick111alex@gmail.com

[2)] Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, e-mail: rik@kfti.knc.ru

В диапазоне длин волн 200–3000 нм исследовано пропускание и отражение исходных и имплантированных высокой дозой ($D_1 = 5\cdot10^{16}$ и $D_2 = 1{,}25\cdot10^{17}$ см$^{-2}$) ионов железа тонких (40 мкм) пленок полиимида. Интегральный коэффициент пропускания при имплантации уменьшается более чем в три раза, а интегральный коэффициент отражения имеет немонотонную зависимость, показывая увеличение в 2,4 и 1,5 раза при дозе $D_1 = 5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ и падении света на имплантированную и не имплантированную стороны соответственно, и уменьшение до величины отражения исходной пленки независимо от стороны падения при дозе $D_2 = 1{,}25\cdot10^{17}$ см$^{-2}$, обусловленное карбонизацией приповерхностного слоя пленки и формированием в нем включений железа и его оксидов.

Ключевые слова: пленка; полиимид; имплантация; ион; железо; шероховатость; пропускание; отражение.

OPTICAL PROPERTIES OF POLYIMIDE FILMS IMPLANTED WITH HIGH DOSE OF IRON IONS

A. V. Yuschik[1], Dai XinYi[1], M. G. Lukashevich[1], V. B. Odzhaev[1], V. F. Valeev[2], R. I. Khaibullin[2]

[1)] Belarusian State University, av. Nezavisimosti 4, 220030 Minsk, Belarus
[2)] Kazan Physical-Technical Institute of RAS, Sibirsky tract 10/7, 420029 Kazan, Russia
Corresponding author: A. V. Yuschik (yuschick111alex@gmail.com)

In the wavelength range 200–3000 nm the transmittance and reflection of initial and implanted with high dose ($D_1 = 5 \cdot 10^{16}$ and $D_2 = 1 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}) of iron ions thin (40 μm) films of polyimide were investigated. The integral transmittance decreases by more than a factor of three upon implantation, and the integral reflectance has a non-monotonic dependence, showing an increase of 2.4 and 1.5 times at dose $D_1 = 5 \cdot 10^{16}$ cm^{-2} and light incident on the implanted and non-implanted sides, respectively, and decrease to the reflection value of the original film irrespective of the incident side at the dose $D_2 = 1.25 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}, caused by carbonisation of the film surface layer and formation of iron inclusions and its oxides in it.

Key words: film; polyimide; implantation; ion; iron; transmission; reflection.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез наночастиц различных металлов в прозрачных диэлектрических матрицах и изучение оптических свойств таких нанокомпозитов представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения [1, 2], позволяя создавать как не магнитные, так и магнитные с разной величиной проводимости прозрачные композиционные материалы. Одним из перспективных методов синтеза таких материалов является имплантация ионов металла в полимерные пленки. Использование полимерных материалов в качестве диэлектрической основы для получения наноструктурированных композиционных материалов вызывает дополнительный интерес благодаря возможности относительно легкой и эффективной модификации их оптических свойств методами ионно-лучевой или иной радиационно-термической обработки. 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 включений [4], в которых возможно проявление поверхностного плазмонного резонанса. Особый интерес представляет наночастицы магнитных металлов в прозрачной полимерной матрице. Такие нанокомпозиционные материалы могут использоваться не только в магнитноэлектронике или спинтронике, но и в магнитооптических устройствах с широким спектром применений.

Ранее нами исследованы оптические характеристики пленок полиимида имплантированных как не магнитными [5], так и магнитными [6] ионами металлов и, в частности, высокой дозой близких по массе ионов марганца [7]. В данной работе изучены спектральные зависимости пропускания и отражения при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны пленок полиимида (ПИ), имплантированных высокой дозой ионов железа, с целью изучения влияния карбонизации приповерхностного слоя и формирования в нем включений на их оптические свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Однозарядные ионы Fe^+, ускоренные до энергии 40 кэВ, были имплантированы высокой дозой $D_1 = 5 \cdot 10^{16}$ и $D_2 = 1{,}25 \cdot 10^{17}$ ион/см$^{-2}$ в пленки ПИ – $(C_{22}H_{10}O_5N_2)n$ толщиной 40 мкм при плотности ионного тока в пучке $j = 4$ мкА/см^2. Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Проведенное ранее изучение распределения имплантированной примеси методом обратного резерфордовского рассеяния и его моделирование программами SRIM и TRIDUNP показало [8], что толщина модифицированного слоя достигает 100 нм.

Спектры отражения и пропускания регистрировались при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–3000 нм на однолучевом спектрофотометре PHOTON-RT. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания изучались при нормальном падении света, а отражения – при угле падения 8°. Измерения проводились при падении света как на имплантированную, так и на обратную (не имплантированную) поверхность полимерной пленки. Спектральное разрешение было не хуже 0.5 нм, а погрешность измерения амплитуды не превышала 0.5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны спектральные зависимости пропускания исходной (кривая 1) и имплантированных ионами Fe^+ с энергией 40 кэВ дозами $D_1 = 5 \cdot 10^{16}$ и $D_2 = 1{,}25 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ (кривые *2* и *3* соответственно) при плотности ионного тока в пучке 4 мкА/см^2. Так же как и при имплантированных ионами серебра, никеля и марганца [5–7] коэффициент пропускания имплантированных ионами железа пленок практически не зависит от геометрии измерения, т. е. от прохождении света с имплантированной или с не имплантированной стороны, оставаясь одинаковым по величине в пределах погрешности измерения. Резкий край пропускания, обусловленный поглощением света из-за возбуждения π-электронной системы полимера, наблюдается при $\lambda \approx 500$ нм.

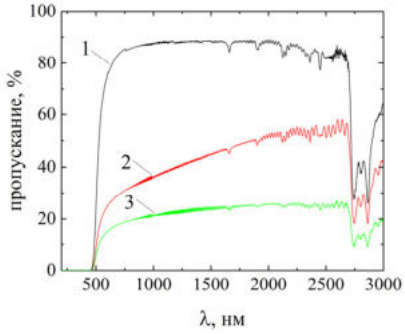

Рис. 1. Спектральная зависимость пропускания исходной (*1*) и имплантированной ионами железа (*2*, *3*) пленок полиимида при падении света на имплантированную сторону. *D*, см$^{-2}$: *2* – $5 \cdot 10^{16}$; *3* – $1{,}25 \cdot 10^{17}$

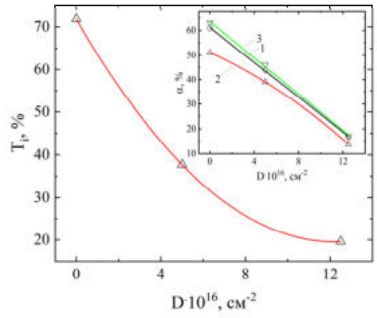

Рис. 2. Зависимость интегрального коэффициента пропускания Ti пленок полиимида от дозы имплантации ионов железа. На вставке приведена зависимость амплитуды полос поглощения при $\lambda = 2743$ нм (*1*), $\lambda = 2803$ нм (*2*), $\lambda = 2864$ нм (*3*) от дозы имплантации

В исходной пленке в области прозрачности величина коэффициента пропускания близка к 90 % и он практически не зависит от длины волны до $\lambda \approx 2000$ нм, т.е. до ближней инфракрасной (ИК) области и начала поглощения межатомными связями полимера. В этой области наблюдается ряд слабых полос поглощения при $\lambda = 1661$; 1907; 2124; 2361 и 2450 нм, и три резких и достаточно интенсивные полосы поглощения при $\lambda = 2743$; 2803 и 2864 нм.

Дозовая зависимость интегрального коэффициента пропускания показана на рис. 2. Как видно, имплантация приводит к уменьшению интегрального коэффициента пропускания более чем на 30 % и, кроме того, к его монотонному увеличению вплоть до $\lambda \approx 2500$ нм, которое особенно отчетливо проявляется при первой дозе имплантации. Уменьшение пропускания имплантированных пленок в первую очередь обусловлено формированием в приповерхностном слое на длине пробега имплантированных ионов углеродных включений и увеличением концентрации имплантированного металла в этой области и, как следствие, формированием его включений в виде кластеров железа, его оксидов, а также включений по типу металлическое ядро-углеродная оболочка.

На рис. 3, *а* и *б* показаны спектральные зависимости коэффициента отражения исходной и имплантированных пленок при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны соответственно. Увеличение отражения более чем в два раза в исходной пленке при длинах волн, больших чем $\lambda > 500$ нм, (кривая *1*) 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. Имплантация ионов железа приводит к изменеию величины коэффициента отражения и его спектральной зависимости как от имплантированной, так и не имплантированной сторон пленки, которые характеризуются широкой полосой отражения с максимумом при $\lambda \approx 1000$ нм, а также отсутствием и изменеием характерных для исходной пленки полос отражения при $\lambda_1 = 247$ и $\lambda_2 = 307$ нм при падении света на имплантированную и не имплантированную стороны.

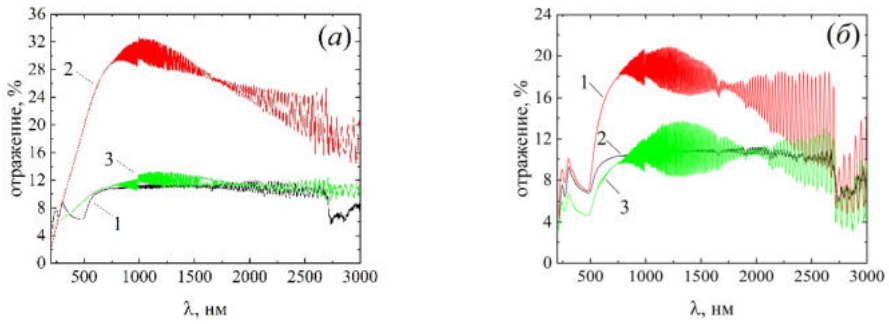

Рис. 3. Спектральная зависимость отражения исходной (*1*) и имплантированных ионами железа (*2*, *3*) пленок полиимида при падении света: *а* – на имплантированную сторону; *б* – на не имплантированную сторону.
D, см$^{-2}$: *2* – $5 \cdot 10^{16}$; *3* – $1{,}25 \cdot 10^{17}$

Как можно видеть, коэффициент отражения имплантированной стороной (рис. 3, *а*, кривая *1*) резко увеличивается уже в области непрозрачности пленки ($\lambda < 500$ нм), достигает максимальной величины при $\lambda \approx 1000$ нм и уменьшается при больших длинах волн, что может вызываться дополнительным вкладом отражения от формирующихся кластеров углерода и включений железа и его оксидов, в то время как в исходной пленке в области прозрачности он практически не зависит от длины волны.

Отметим также, что резкое увеличение коэффициента отражения не имплантированной стороной наблюдается только в области прозрачности полимера, а также несколько меньшую его величину по сравнению с имплантированной стороной и близкие величины коэффициента отражения как имплантированной, так и не имплантированной сторонами в области прозрачности при максимальной дозе имплантации к коэффициенту отражения исходной пленки. Это свидетельствует о завершении процесса карбонизации и полной реструктуризации приповерхностного слоя имплантированной пленки при максимальной дозе имплантации.

Первые полосы поглощения в диапазоне $\lambda = 1600$–2600 нм практически не проявляются в спектрах отражения, в то время как провал в спектральном диапазоне $\lambda \approx 2700$–2900 нм при падении света на не имплантированную сторону может свидетельствовать об уменьшении отражения из-за поглощения полимером в этом спектральном диапазоне при отражении от границы раздела не модифицированная часть пленки - модифицированный приповерхностный слой.

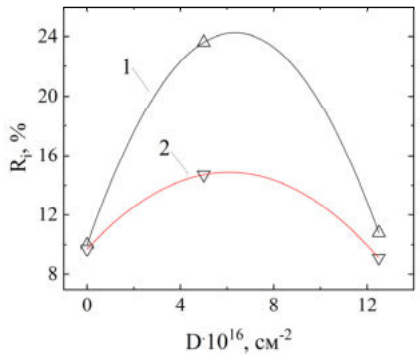

Рис. 4. Зависимость интегрального коэффициента отражения пленок полиимида, имплантированных ионами железа, при падении света на имплантированную (*1*) и не имплантированную (*2*) стороны пленки

Дозовая зависимость интегрального коэффициента отражения от имплантированной (кривая *1*) и не имплантированной (кривая *2*) сторон пленки показана на рис. 4. Резкое увеличение отражения наблюдается при первой дозе имплантации. Дальнейшее увеличение дозы приводит к уменьшению коэффициента отражения и его близости к отражению исходной пленки. Это может свидетельствовать о завершении процессов карбонизации приповерхностного слоя и формировании включений по типу металлическое ядро-углеродная оболочка и завершенной реструктуризации модифицированного слоя после имплантации первой дозой.

Уменьшение коэффициента отражения в имплантированных пленках при $\lambda > 1000$ нм и первой дозе имплантации 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 не сферических, а вытянутых включений, а

при дозах больше $D > 10^{17}$ см$^{-2}$ формируется лабиринтоподобная структура с размерами включений до 1 мкм и более.

Для исходной пленки (рис. 3а и б кривые 1) в ультрафиолетовой области спектра независимо от стороны на которую падает свет наблюдается две слабо выраженные полосы отражения при $\lambda_1 = 247$ нм и $\lambda_2 = 307$ нм, обусловленные особенностями исходной молекулярной структуры полимера. Деструкция приповерхностного слоя полимера при имплантации приводит к отсутствию этих полос в отражении имплантированной стороной (рис. 3), в то время как на спектральной зависимости отражения не имплантированной стороной эти полосы наблюдаются с несколько меньшей величиной коэффициента отражения. Релаксация напряжений в приповерхностной области пленки с неимплантированной стороны при имплантации приводит к сдвигу положения этих полос в коротковолновую область. Так при максимальной дозе имплантации положение полос смещается на $\Delta\lambda_1 = 2$ и $\Delta\lambda_2 = 3$ нм. Отметим, что положение этих полос в разных пленках полиимида имплантированных разными ионами несколько отличается [5, 6], что может быть связано с разным структурным совершенством приповерхностного слоя пленки свормировавшегося в процессе ситеза. Кроме того, имплантация полиимида высокой дозой близких по массе ионов марганца [7] и радиационно-термическая обработка [10] приводят к увеличению величины коэффициента отражения при этих длинах волн, что свидетельствует о перестройке сформированной при синтезе метастабильной дефектной структуры приповерхностного слоя полимерной пленки и изменению величины и спектрального положения этих полос отражения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокодозная имплантация ионов Fe^+ в пленки полиимида приводит к уменьшению и трансформации спектральной зависимости пропускания, а также изменению величины и спектральных зависимостей отражения при падении света на имплантированную и не имплантированную поверхности пленки, что обусловлено появлением в приповерхностном модифицированном слое со стороны имплантации углеродных и железосодержащих включений. Интегральный коэффициент пропускания при имплантации уменьшается более чем в три раза, а интегральный коэффициент отражения имеет немонотонную зависимость показывая увеличение в 2,4 и 1,5 раза при дозе $D_1 = 5 \cdot 10^{16}$ см$^{-2}$ и падении света на имплантированную и не имплантированную стороны соответственно и уменьшение до величины отражения исходной пленки независимо от стороны падения света при дозе $D_2 = 1{,}25 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$. Обнаружено отсутствие характерных для исходной пленки полос отражения в ультрафиолетовой области при $\lambda_1 = 247$ нм и $\lambda_2 = 307$ нм и падении света на имплантированную поверхность и их присутствие и смещение в коротковолновую область на $\Delta\lambda_1 = 2$ и $\Delta\lambda_2 = 3$ нм при отражении не имплантированной стороной соответственно, обусловленное перестройкой надмолекулярной структуры полимера далеко за пределами пробега ионов вследствие релаксации приповерхностных напряжений в пленке при имплантации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Maier, S.A. Plasmonics: fundamentals and applications / S.A. Maier. – Berlin: Springer, 2007. – 223 p.
2. S.V.Gaponenko, S.V. Introduction to nanophotonics/ S.V. Gaponenko // Cambridge; New York: CambriFge University Press, 2010. 484 p.

3. В.Б. Оджаев, И.П.Козлов, В.Н. Попок, Д.В.Свиридов. Ионная имплантация полимеров Минск, 1998.
4. Optics of metal nanopartiticles fabricated inorganic matrix by ion implantation / A.L. Stepanov, R.I. Khaibullin // Reviews on Advanced Materials Science. – 2004. – Vol. 7, № 2. – P. 108–125.
5. Оптические свойства плёнок полиимида имплантированных ионами серебра / Ю.А. Бумай,В.Ф. Валеев, Н.И. Долгих, М.Г. Лукашевич, Ф.А. Нажим, В.И. Нуждин, В.Б. Оджаев // Материалы, технологии, инструменты. –2010.–Т. 15, №4.– С.54–58.
6. Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных ионами никеля / Ю.А. Бумай, Н.И. Долгих, А.А. Харченко, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, Р.И. Хайбуллин, Ф.А. Нажим, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев // ЖПС. – 2014. – № 2. – С. 192–196.
7. Оптические свойства плёнок полиимида имплантированных высокой дозой ионов марганца. /А.С. Сорока, Ю.А. Бумай, В.И. Головчук, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев, Р.И. Хайбуллин // Полимерные материалы и технологии. – 2021. – № 3. – С. 48-54.
8. A. Mackova, P. Malinsky, R.Miksova, H.Pupikova, R.I. Khaibullin, P. Slepicka, A.Combitova, L.Kovacik, V. Svorcik, J. Matousek / Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 325 (2014) 89–96.
9. Lucashevich, M. G. Magnetoresistive Effect in PET Films with Iron Nanoparticles Synthesized by Ion Implantation / M. G. Lucashevich, V. N. Popok, V. S. Volobuev, A. A. Melnikov, R. I. Khaibullin, V. V. Bazarov, A. Wieck, V. B. Odzhaev // The Open Applied Physics Journal. – 2009. – Vol. 2. – P. 1–5.
10. Модификация оптических характеристик пленок полиимида радиационно-термической обработкой / Ю.А. Бумай, Д.И. Бринкевич, Н.И. Долгих, И.А. Карпович, А.А. Харченко, М.Г. Лукашевич, В.Б. Оджаев // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. Фіз-мат. навук. – 2013. – № 1. – С. 92–96.