

УДК 539.21:539.12:538.958

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ НИКЕЛЯ

Ю.А. БУМАЙ¹, В.Ф. ВАЛЕЕВ³, Н.И. ДОЛГИХ², М.Г. ЛУКАШЕВИЧ²⁺, В.И. НУЖДИН³, В.Б. ОДЖАЕВ²,
И.В. ПОПОВ², Р.И. ХАЙБУЛЛИН³, А.А.ХАРЧЕНКО^{2,4}

¹Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт, 10/7, 420029, г. Казань, Россия

⁴Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка, ул. Советская, 18, 220030, г. Минск, Беларусь

В диапазоне длин волн 200–1100 нм исследованы отражательная и пропускательная способности тонких (40 мкм) пленок полиэтилентерефталата, имплантированных ионами никеля с энергией 40 кэВ в интервале доз $2,5 \times 10^{16}$ – $1,5 \times 10^{17}$ см⁻² при плотности тока в ионном пучке 4 и 8 мкА/см². Обнаружено изменение спектральных зависимостей отражения и пропускания при падении света на имплантированную и неимплантированную поверхности пленки, связанное с перестройкой при имплантации надмолекулярной структуры полимера в приповерхностном слое пленки. Моделирование прохождения света с учетом многократного отражения света на границах воздух–полимер, модифицированный–немодифицированный слой полимера и полимер–воздух показало, что показатель преломления модифицированного слоя при $\lambda = 550$ нм изменяется от 1,23 до 2,85 с увеличением дозы имплантации до $1,0 \times 10^{17}$ см⁻².

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, пленка, имплантация, ион никеля, пропускание, отражение, преломление.

Введение

Синтез наночастиц различных металлов в диэлектрических матрицах и изучение оптических свойств нанокompозитных материалов представляет большой интерес, как с фундаментальной научной, так и с практической точек зрения [1–3]. В настоящее время металл–полимерные композиционные материалы находят все более широкое применение при производстве изделий электронной техники. Одним из перспективных методов синтеза таких материалов является имплантация ионов металла в полимерные пленки. Использование полимерных материалов в качестве диэлектрической основы для нанокompозитной среды вызывает дополнительный интерес благодаря возможности относительно легкой и эффективной модификации их оптических свойств методами ионно-лучевой или иной радиационно-термической обработки. Известно [4], что высокодозная имплантация ионов металлов в полимерные пленки приводит к карбонизации приповерхностного слоя полимера вследствие разрыва химических связей и формированию

в нем металлических наноразмерных включений, в которых возможно проявление поверхностного плазмонного резонанса в широком диапазоне частот. Варьирование режимов имплантации позволяет получать металл-полимерные слои на различной глубине и с разной концентрацией металла в модифицированном слое полимера. Особый интерес представляет формирование в прозрачной полимерной матрице наночастиц магнитных металлов. Такие нанокompозитные материалы могут применяться не только в магнитоэлектронике, использующей эффект гигантского или туннельного магнитосопротивления, но и в магнитооптических устройствах, поскольку спиновым состоянием такой системы можно управлять путем приложения к ней поляризованного электромагнитного излучения в оптическом диапазоне частот.

Проведенные ранее исследования показали эффективность метода ионной имплантации для получения металлополимерных композитных слоев с оптическими характеристиками, изменяющимися в широком диапазоне значений [5–12]. Было обнаружено проявление плазмонного резонанса в оптиче-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: lukashevich@bsu.by

ских спектрах пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [5] и полиимида (ПИ) [6, 7], имплантированных ионами серебра, а также изменение их оптических характеристик за пределами пробега имплантированных ионов [5–7, 9–12], наблюдаемое при измерении спектров отражения от обратной (неимплантированной) стороны пленки, и аналогичные эффекты при облучении пленок γ -квантами [8].

Цель работы — изучение спектральных зависимостей величин пропускания и отражения пленок ПЭТФ, имплантированных ионами никеля, и влияния карбонизации приповерхностного модифицированного слоя и сформированных в нем наноразмерных магнитных включений на оптические свойства полимера.

Методика эксперимента

Однозарядные ионы никеля Ni^+ , ускоренные до энергии $E = 40$ кэВ, имплантировали в пленки ПЭТФ $(C_{10}H_8O_4)_n$ толщиной 40 мкм в интервале доз $D = (0,25-1,5) \times 10^{17}$ ион/см² при плотностях ионного тока $j = 4$ и $j = 8$ мкА/см². Имплантацию проводили на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Расчет пробега имплантированных ионов программой SRIM [13] показал, что средний проецированный пробег ионов Ni^+ в ПЭТФ равен $R_p = 50$ нм со стандартным отклонением $\Delta R_p = 14$ нм. Спектры отражения и пропускания имплантированных пленок регистрировали при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–1100 нм на однолучевом спектрофотометре PROSKAN MC-122.

Спектральные зависимости коэффициентов отражения изучали при угле падения 20° , пропускания — при нормальном падении. Измерения проводили при падении света как на имплантированную, так и на обратную (неимплантированную) поверхность полимерной пленки.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектральные зависимости пропускания исходной (кривая 1) и имплантированных ионами никеля в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16}$ – $1,5 \cdot 10^{17}$ см² при плотности ионного тока 4 мкА/см² (кривые 2–7) и 8 мкА/см² (кривые 8–10) пленок соответственно. Как и следовало ожидать, коэффициент пропускания имплантированных никелем пленок, также как пленок ПЭТФ, имплантированных ионами серебра [5], и ПИ, имплантированных ионами никеля [9] и серебра [6, 7], практически не зависит от геометрии измерения, то есть при прохождении света с имплантированной или с неимплантированной стороны, остается одинаковым по величине в пределах погрешности измерения. Из рис. 1 видно, что в исходной пленке величина коэффициента пропускания близка к 0,8 и практически не зависит от длины волны в области прозрачности. Резкий край пропускания, обусловленный поглощением света из-за возбуждения π -электронной системы полимера, наблюдается, как и в [14], при $\lambda \approx 310$ нм. Имплантация ионов никеля приводит к уменьшению величины коэффициента пропускания облученной пленки как при $j = 4$ мкА/см² (кривые 2–7), так и при $j = 8$ мкА/см² (кривые 8–10).

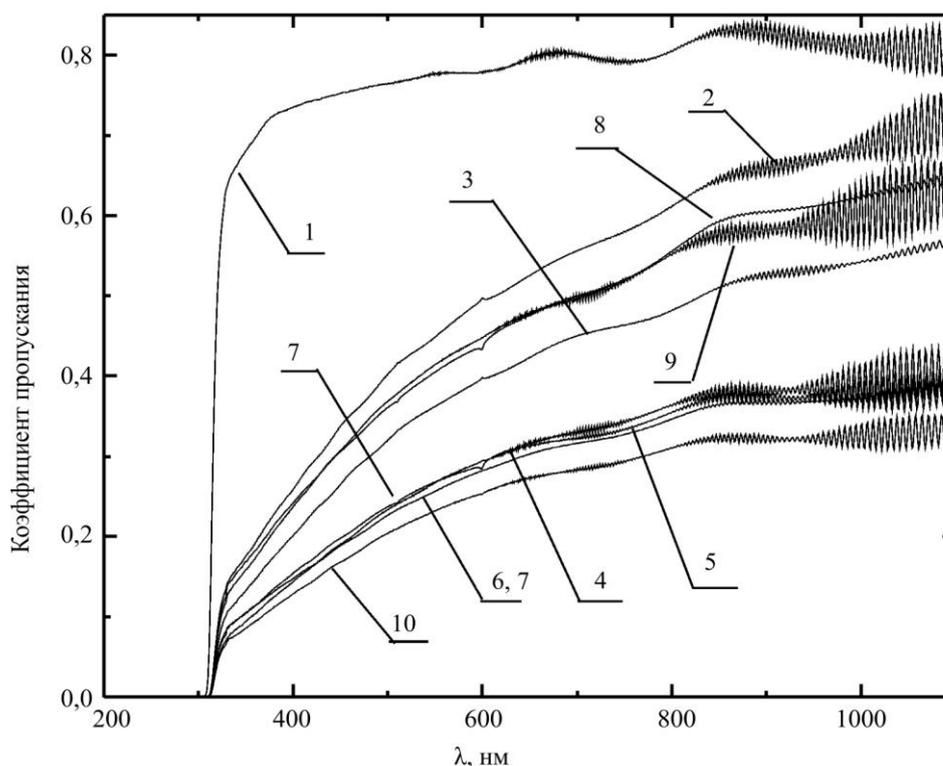


Рисунок 1 — Спектры пропускания плёнок ПЭТФ, имплантированных ионами никеля дозой D , см²: 1 — исходный образец; 2 — $2,5 \cdot 10^{16}$; 3 — $5 \cdot 10^{16}$; 4 — $7,5 \cdot 10^{16}$; 5 — $1 \cdot 10^{17}$; 6 — $1,25 \cdot 10^{17}$; 7 — $1,5 \cdot 10^{17}$ при $j = 4$ мкА/см² и 8 — $2,5 \cdot 10^{16}$; 9 — $5 \cdot 10^{16}$; 10 — $1 \cdot 10^{17}$ при $j = 8$ мкА/см²

При этом с ростом дозы край пропускания становится все более пологим, что обусловлено формированием углеродных включений и увеличением концентрации металла в модифицированном слое полимера.

На рис. 2 представлена зависимость интегрального коэффициента пропускания (отношение площади под кривой пропускания имплантированного образца к площади под кривой неимплантированного образца) в интервале длин волн $\lambda = 200\text{--}1100$ нм от дозы имплантации. Как и трансформация края поглощения, уменьшение относительной величины интегрального коэффициента пропускания обусловлено в первую очередь карбонизацией приповерхностного слоя в результате ионного облучения и формированием наноразмерных включений никеля в нем. Отметим, что в отличие от ПИ, имплантированного ионами никеля [9], при имплантации ионов никеля в ПЭТФ при дозе $7,5 \times 10^{16}$ см⁻² наблюдается

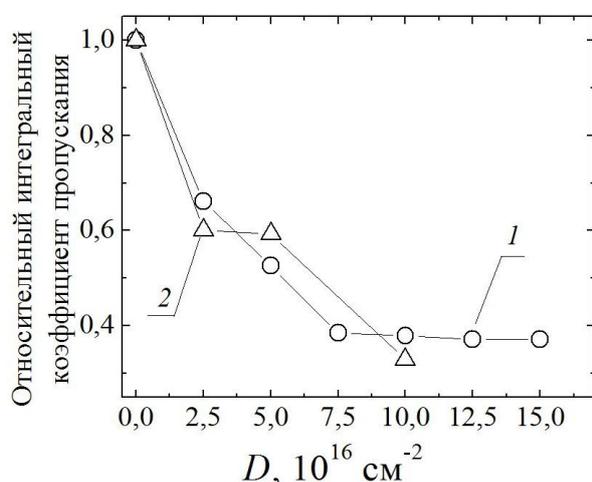


Рисунок 2 — Дозовая зависимость относительного интегрального коэффициента пропускания пленок ПЭТФ, имплантированных ионами никеля, в диапазоне длин волн 200 – 1100 нм при плотности ионного тока j , мкА/см²: 1 – 4; 2 – 8

выход на насыщение дозовой зависимости величины интегрального коэффициента пропускания (рис. 2), что наблюдалось ранее при высокодозной имплантации ионов серебра в ПИ [6, 7] или в ПЭТФ [5]. Это может быть связано с меньшей радиационной стойкостью ПЭТФ по сравнению с ПИ [14], что также подтверждается выходом на насыщение величины интегрального коэффициента пропускания как ПЭТФ, так и ПИ при имплантации более тяжелыми ионами серебра.

На рис. 3, а и б показаны спектры отражения для разных доз имплантации, измеренные при падении света на имплантированную и неимплантированную стороны пленки соответственно. Видно, что для всех доз имплантации отражение от имплантированной стороны как минимум в два раза больше, чем от неимплантированной из-за большего коэффициента отражения как углерода, так и никеля в сравнении с исходной пленкой полимера. Для исходной пленки полимера (кривая 1) в ультрафиолетовой области спектра независимо от стороны, на которую падает свет, наблюдается слабо выраженная полоса при $\lambda_1 \approx 260$ нм, обусловленная особенностями исходной молекулярной структуры полимера [14]. Рост отражения в исходной пленке при длинах волн, больших чем $\lambda > 310$ нм, обусловлен дополнительным вкладом в величину отражения от обратной стороны пленки на границе раздела полимер-воздух, так как при этой длине волны пленка ПЭТФ становится прозрачной.

Имплантация Ni⁺ приводит к сильной трансформации спектральной зависимости отражения от обеих сторон. При падении света на имплантированную сторону (рис. 3, а) для всех доз и токов имплантации наблюдается сглаживание характерной для исходной пленки полосы при $\lambda_1 \approx 260$ нм, а также приобретение спектральной зависимостью отражения вида, характерного для объемного никеля

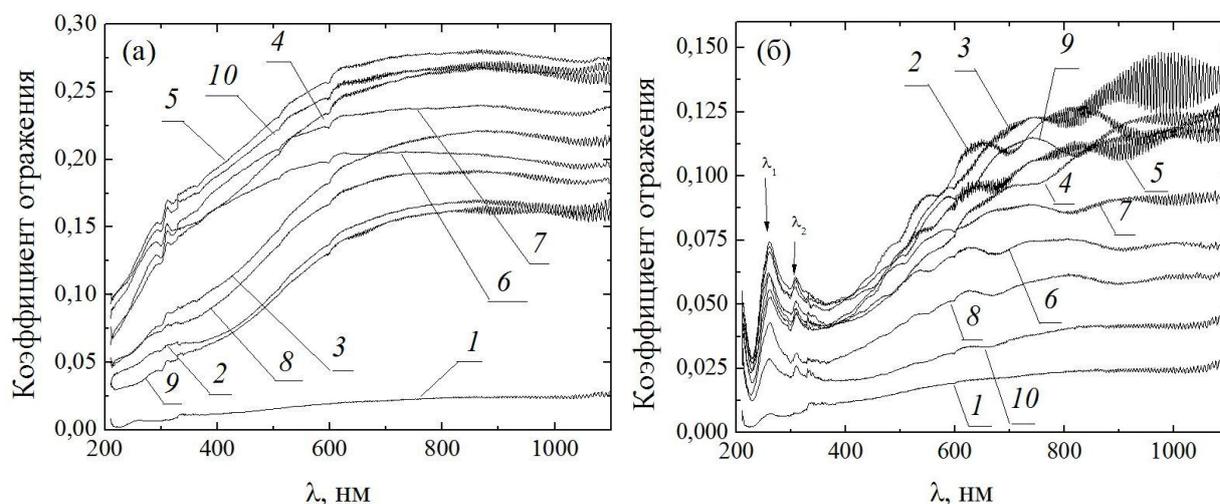


Рисунок 3 — Спектры отражения имплантированной (а) и неимплантированной (б) сторонами пленок ПЭТФ, имплантированных ионами никеля D , см⁻²: 1 – исходный образец; 2 – $2,5 \cdot 10^{16}$; 3 – $5 \cdot 10^{16}$; 4 – $7,5 \cdot 10^{16}$; 5 – $1 \cdot 10^{17}$; 6 – $1,25 \cdot 10^{17}$; 7 – $1,5 \cdot 10^{17}$ при $j = 4$ мкА/см⁻² и 8 – $2,5 \cdot 10^{16}$; 9 – $5 \cdot 10^{16}$; 10 – $1 \cdot 10^{17}$ при $j = 8$ мкА/см⁻²

[15]. Это указывает на факт формирования включений металлического никеля в карбонизированном поверхностном слое полимера. Отражение неимплантированной стороной (рис. 3, б) с увеличением дозы также увеличивается. Кроме того, на спектральной зависимости отражения наблюдается усиление полосы $\lambda_1 \approx 260$ нм. Подобный эффект наблюдали ранее в ПЭТФ, имплантированном Ag^+ [5], а также в ПИ, имплантированном ионами Ag^+ [6, 7] и Ni^+ [9]. Это свидетельствует о модификации надмолекулярной структуры ПЭТФ далеко за пределами пробега имплантированных ионов. Модификация полимерной структуры далеко за пределами пробега ионов может быть обусловлена передачей тепловых или электронных возбуждений, возникающих во время имплантации полимера, на расстояния, превышающие тысячу мономерных звеньев [16]. Это, в конечном итоге, может приводить к перестройке метастабильной дефектной структуры, сформированной в приповерхностных областях полимерной пленки при ее получении.

Из рис. 3, а и б можно видеть, что кроме усиления отражения при $\lambda_1 \approx 260$ нм особенно отчетливо проявляется усиление отражения от неимплантированной стороны при $\lambda_2 \approx 310$ нм. Появление этой полосы в ПЭТФ, имплантированном ионами серебра [5], не отмечалось ввиду ее слабой интенсивности. Стоит заметить, что подобная полоса регистрируется в спектрах отражения пленок ПИ [6, 7, 9–11]. Логично предположить, что появление этой полосы при падении света на неимплантированную поверхность также вызывается вышеуказанными механизмами. Отсутствие или очень слабое проявление этих полос при падении света на имплантированную поверхность вероятно связано с завершением процесса карбонизации приповерхностного слоя.

Для определения показателя преломления модифицированного имплантацией слоя использовали методику, предложенную в работе [5]. Моделирование проводили при $\lambda = 550$ нм с учетом многократных отражений на границах слоев. В рамках модели [5], имплантированная полимерная пленка представляется в виде двухслойной структуры: первый слой — это приповерхностный карбонизированный слой полимера с высоким содержанием никеля, а второй слой — полимерная матрица. Внутренняя граница раздела между слоями находится на глубине, соответствующей максимальной величине пробега ионов. При моделировании проводили сравнение рассчитанных коэффициентов отражения с экспериментальными значениями при падении света на имплантированную и неимплантированную стороны. Так как интерференционные эффекты в спектрах отражения и пропускания до $\lambda = 600$ нм не наблюдали, фазовые сдвиги для отраженных и преломленных волн при моделировании не учитывали.

На рис. 4 показаны рассчитанные зависимости показателя преломления модифицированного слоя

полимера от дозы имплантации при различных значениях плотности ионного тока. Для исходной пленки при $\lambda = 550$ нм рассчитанный показатель преломления равен $n = 1,23$, что несколько меньше приведенной в [17] величины $n = 1,5$. Отметим, однако, что для пленок ПЭТФ других производителей наблюдали даже несколько большие значения.

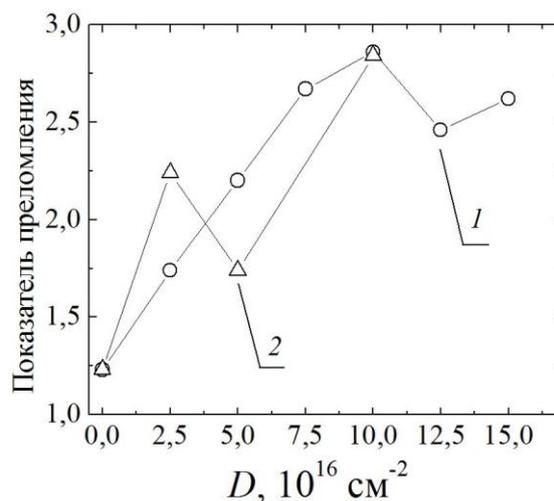


Рисунок 4 — Дозовая зависимость рассчитанного при $\lambda = 550$ нм показателя преломления модифицированного имплантацией ионов никеля слоя пленки ПЭТФ при j , мкА/см^2 : 1 — 4; 2 — 8

увеличение дозы имплантации до $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к постепенному росту показателя преломления в модифицированном слое до $n = 2,85$. Можно отметить отсутствие уменьшения показателя преломления при малых дозах, которое наблюдали при имплантации в ПИ ионов никеля [9], что коррелирует с немонокотной дозовой зависимостью показателя преломления модифицированного слоя в пленках ПЭТФ [5], имплантированных ионами серебра.

Наблюдаемое увеличение показателя преломления с увеличением дозы обусловлено не только высоким содержанием металла, но и формированием в полимере карбонизированного слоя, величина показателя преломления которого может достигать $n = 3$ [18]. Уменьшение n с последующим увеличением дозы до $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ может быть связано с дегидрогенизацией модифицированного слоя полимера. Так дегидрогенизация аморфного углерода может приводить к уменьшению показателя преломления с 2,8 до 1,3 [18].

Заключение

Таким образом, высокодозная имплантация ионов Ni^+ в пленки ПЭТФ приводит к кардинальным изменениям спектральных зависимостей пропускания и отражения при падении света как на имплантированную, так и неимплантированную поверхности, что связано с появлением в приповерхностном модифицированном слое углеродных и никельсодержащих включений. Показатель преломления модифицированного слоя полимера в области

его прозрачности при $\lambda = 550$ нм увеличивается с $n = 1,23$ до $2,85$ с увеличением дозы имплантации до $1,0 \cdot 10^{17}$ см⁻². Обнаружено усиление полос отражения при $\lambda_1 \approx 260$ нм и $\lambda_2 \approx 310$ нм, проявляющееся при падении света на неимплантированную поверхность, обусловленное перестройкой надмолекулярной структуры в приповерхностном слое пленки.

Литература

- Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. – Berlin: Springer, 1995. – 532 p.
- Maier S.A. Plasmonics: fundamentals and applications. – Berlin: Springer, 2007. – 223 p.
- Garonenko S.V. Introduction to nanophotonics. – Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2010. – 484 p.
- Stepanov A.L., Khaibullin R.I. Optics of metal nanoparticles fabricated inorganic matrix by ion implantation // Reviews on Advanced Materials Science. – 2004. – Vol. 7. – № 2. – P. 108–125.
- Бумай Ю.А., Волобуев В.С., Валеев В.Ф., Долгих Н.И., Лукашевич М.Г., Хайбуллин Р.И., Нуждин В.И., Оджаев В.Б. Оптические характеристики композита, полученного имплантацией ионов серебра в полиэтилентерефталат. // ЖПС. – 2012. – Т. 79. – № 5. – С.781–787.
- Бумай Ю.А., Долгих Н.И., Харченко А.А., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б. Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных ионами В⁺ и Ag⁺ // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2011. – № 2. – С. 41–44.
- Бумай Ю.А., Валеев В.Ф., Долгих Н.И., Лукашевич М.Г., Нажим Ф.А., Нуждин В.И., Оджаев В.Б. Оптические свойства пленок полиимида имплантированных ионами серебра // Материалы, технологии, инструменты. – 2010. – Т. 15. – №4. – С. 54–58.
- Бумай Ю.А., Бринкевич Д.И., Долгих Н.И., Карпович И.А., Харченко А.А., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б. Модификация оптических характеристик пленок полиимида радиационно-термической обработкой // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. – 2013. – № 1. – С. 92–96.
- Бумай Ю.А., Долгих Н.И., Харченко А.А., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И., Нажим Ф.А., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б. Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных ионами никеля // ЖПС. – 2014. – № 2. – С. 192–196.
- Харченко А.А., Вабищевич С.А., Бринкевич Д.И., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б. Пленки полиимида, имплантированные ионами бора // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия С. Фундаментальные науки. – 2014. – № 4. – С. 113–118.
- Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б. Модификация приповерхностной области пленки полиимида имплантацией ионов бора // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 1. – С. 94–99.
- Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б. Радиационная модификация поверхности полимеров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 4. – С. 60–65.
- Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids / – New York : Pergamon Press, 1985. – Particle interactions with matter [Electronic resource] / ed. James F. Ziegler. – U.S.N.A. Annapolis, MD, USA. – Mode of access: <http://www.srim.org/>. – Date of access: 30.10.2013).
- Митрофанов А.В., Апель П.Ю., Блонская И.В., Орелович О.Л. Дифракционные фильтры на основе полиимидных и полиэтиленнафталатных трековых мембран // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76. – Вып. 9. – С. 121–127.
- Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии / под ред. Ф.А. Королева. – Москва: Москгосуниверситет, 1977. – 384 с.
- Светочувствительные полимерные материалы/ под ред. А.В. Ельцова – Л.: Химия, 1985 – 296 с.
- Speight, J. G. Lange's handbook of chemistry, Norbert Adolph Lange; – edition 16. – McGraw-Hill, 2005. – P. 1000.
- Коншина Е.А. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах – СПб., 2010. – С. 25–40.

Yu.A. Bumai, V.F. Valeev, N.I. Dolgikh, M.G. Lukashevich, V.I. Nuzhdin, V.B. Odzhaev, I.V. Popov, R.I. Khaibullin, A.A. Kharchenko
Optical properties of polyethyleneterephthalate films implanted by nickel ions

Spectral dependencies of reflection and transmission coefficients in the wavelength range 200–1100 nm have been studied in thin (40 μm) polyethyleneterephthalate films implanted by 40 keV nickel ions in the dose range $2.5 \cdot 10^{16}$ – $1.5 \cdot 10^{17}$ cm⁻² and ion current density 4 and 8 μA/cm². The gain in intensities of the reflection bands at $\lambda_1 \approx 260$ nm and $\lambda_2 \approx 310$ nm have been observed at the light incidence on the non-implanted side. Based on a two-layer model for the produced structure and data of optical measurements, the modified layer refractive index versus implantation dose have been estimated to vary in the range of 1.23–2.85 at $\lambda \approx 550$ nm.

Keywords: polyethyleneterephthalate, film, implantation, ion, nickel, transmission, reflection, refraction.

Поступила в редакцию 11.04.2017

© Ю.А. Бумай, В.Ф. Валеев, Н.И. Долгих, М.Г. Лукашевич, В.И. Нуждин, В.Б. Оджаев, И.В. Попов, Р.И. Хайбуллин, А.А.Харченко, 2017