

## ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ НИКЕЛЯ

Ю. А. Бумай<sup>1</sup>, Н. И. Долгих<sup>2</sup>, А. А. Харченко<sup>2</sup>, В. Ф. Валеев<sup>3</sup>, В. И. Нуждин<sup>3</sup>,  
Р. И. Хайбуллин<sup>3,4</sup>, Ф. А. Nagim<sup>5</sup>, М. Г. Лукашевич<sup>2\*</sup>, В. Б. Оджаяев<sup>2</sup>

УДК 539.21; 539.12; 538.958

<sup>1</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет,

220030, Минск, просп. Независимости, 4; e-mail: Lukashevich@bsu.by

<sup>3</sup> Казанский физико-технический институт Казанского научного центра Российской АН

<sup>4</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия

<sup>5</sup> Университет Аль-Кадисия, Ирак

(Поступила 12 июля 2013)

В диапазоне 200—1100 нм изучены спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения пленок полиимида толщиной 40 мкм, имплантированных ионами никеля Ni<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ в интервале доз  $2.5 \cdot 10^{16}$ — $1.5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при плотности тока в ионном пучке 4, 8 и 12 мкА/см<sup>2</sup>. Показано, что имплантация приводит к монотонному уменьшению коэффициента оптического пропускания вследствие процессов поглощения и рассеяния света в модифицированном слое полимера, содержащем наноразмерные включения углерода и никеля. Появление широкой полосы отражения в диапазоне 700—1100 нм при регистрации спектров отражения как с имплантированной, так и с обратной стороны полимера обусловлено высоким содержанием никеля в имплантированном слое. Путем моделирования прохождения света через двухслойную структуру модифицированный слой/полимерная основа с учетом многократного отражения света на границах раздела определен показатель преломления модифицированного имплантацией слоя полимера, который в зависимости от дозы имплантации изменяется в интервале 1.25—2.32 на длине волны 620 нм.

**Ключевые слова:** ионная имплантация, полиимид, никель, отражение, пропускание, показатель преломления.

40 keV Ni<sup>+</sup> ions have been implanted into thin (40 μm) polyimide films under the fluence interval of  $2.5 \cdot 10^{16}$ — $1.5 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> and current densities of 4, 8 and 12 μA/cm<sup>2</sup>. Reflection and transmission spectra of Ni-implanted polymer films have been studied in the wavelength range 200—1100 nm. It is shown that the implantation of nickel ions into the polyimide films leads to a monotonous decrease of the optical transmittance due to the light absorption and scattering by the nano-sized carbon and nickel inclusions. The appearance of the broad reflection band in the range 700—1100 nm reflectance spectra at registration both implanted and the reverse side of the polymer is caused by high nickel content in the implanted layer. The refractive indexes of the modified layers have been determined using a numerical simulation of the light transmission through a two-layer structure (modified layer/polymer substrate) taking into account multiple reflection on the interface. The refractive index range of 1.25—2.32 has been obtained for 620 nm depending on the fluence.

**Keywords:** ion implantation, polyimide, nickel, reflection, transmission, refractive index.

**Введение.** Синтез наночастиц различных металлов в диэлектрических матрицах и изучение оптических свойств полученных нанокомпозитных материалов представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения [1—3]. Использование полимерных материалов в качестве диэлектрической основы для нанокомпозитной среды вызывает дополнительный интерес благодаря воз-

## OPTICAL PROPERTIES OF POLYIMIDE FILMS IMPLANTED WITH Ni<sup>+</sup> IONS

Yu. A. Bumai<sup>1</sup>, N. I. Dolgikh<sup>2</sup>, A. A. Kharchenko<sup>2</sup>, V. F. Valeev<sup>3</sup>, V. I. Nuzhdin<sup>3</sup>, R. I. Khaibullin<sup>3,4</sup>,  
F. A. Nagim<sup>5</sup>, M. G. Lukashevich<sup>2\*</sup>, and V. B. Odzhaev<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Belarusian National Technical University, Minsk;  
e-mail: bumai@tut.by; <sup>2</sup>Belarusian State University, 4\*Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220030, Belarus; e-mail:  
Lukashevich@bsu.by; <sup>3</sup>Kazan Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences; e-mail:  
rik@ktfi.knc.ru; <sup>4</sup>Kazan (Volga Region) Federal University, Russia; <sup>5</sup>Al-Qadisiya University, Al-Qadisiya-  
Diwaniya, Iraq)

возможности относительно легкой, но эффективной модификации их оптических свойств методами ионно-лучевой или иной радиационно-термической обработки. Известно [4], что имплантация высокоэнергетических ионов различных металлов с высокой дозой (концентрацией) 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. Действительно, ранее нами было обнаружено проявление плазмонного резонанса в оптических спектрах пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [5] и полиимида (ПИ) [6], имплантированных ионами серебра с высокой концентрацией. В то же время особый интерес представляет формирование наночастиц магнитных металлов в прозрачной полимерной матрице. Такие нанокompозитные материалы могут применяться не только в магнитно-резистивной электронике, использующей эффект гигантского или туннельного магнитосопротивления, но и в магнитооптических устройствах, поскольку спиновым состоянием такой системы можно управлять путем приложения к нанокompозитной системе электромагнитного поля в оптическом диапазоне частот. В данной работе детально исследованы спектральные зависимости пропускания и отражения пленок ПИ, имплантированных ионами никеля, с целью изучения влияния имплантации и наноразмерных включений магнитного металла на оптические свойства полимера.

**Методика эксперимента.** Однозарядные ионы никеля  $Ni^+$ , ускоренные до энергии 40 кэВ, имплантированы в пленки ПИ ( $H_{10}C_6N_2O_5$ ) толщиной 40 мкм с дозами в интервале  $D = (0.25—1.5) \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при плотности ионного тока 4, 8 или 12 мкА/см<sup>2</sup>. Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Для предотвращения деструкции полимера в процессе ионного облучения образцы крепились на держателе, охлаждаемом проточной водой. Спектры отражения и пропускания имплантированных пленок регистрировались при комнатной температуре в диапазоне 200—1100 нм на однолучевом спектрофотометре PROSKAN MC-122. Спектральные зависимости коэффициентов отражения и пропускания изучались при нормальном падении света как на имплантированную, так и на обратную (неимплантированную) поверхность полимерной пленки.

Проведенные ранее [7, 8] структурные исследования подобных пленок ПИ, имплантированных никелем при заданных выше режимах имплантации, методами спектроскопии обратного резерфордского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии показали, что толщина модифицированного слоя полимера ~100 нм. Высокодозная имплантация никеля приводит к карбонизации модифицированного слоя за счет его дегазации во время ионного облучения (испускание летучих фракций водорода, азота и кислорода), а также к преципитации металлической примеси в форме наноразмерных частиц Ni, средние размеры которых увеличиваются от 2 до 16 нм с ростом дозы имплантации.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены спектры пропускания света как исходной, так и имплантированными ионами никеля пленками ПИ. Как и следовало ожидать, коэффициент пропускания практически не зависит от геометрии измерения, т. е. при прохождении света с имплантированной или с неимплантированной стороны остается одинаковым по величине в пределах погрешности измерения. Из рис. 1 следует, что исходная пленка ПИ имеет довольно резкий край оптического пропускания при  $\lambda \approx 480$  нм, обусловленный переходом электронов  $\pi$ -связей полимера в возбужденное состояние [9]. В области прозрачности коэффициент пропускания близок к 0.8 и практически не зависит от длины волны. Имплантация ионов  $Ni^+$  в полимер приводит к уменьшению коэффициента пропускания с ростом как дозы имплантации (кривые 2—5), так и ионного тока при максимальной дозе (кривые 6, 7).

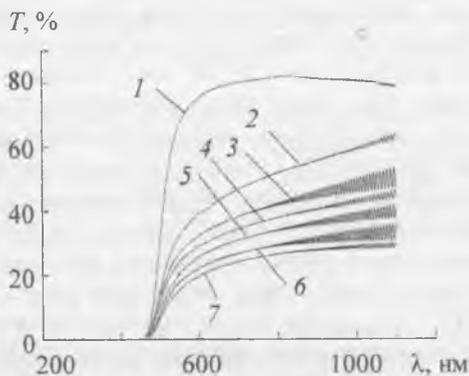


Рис. 1. Спектры пропускания исходной (1) и имплантированных ионами  $Ni^+$  пленок полиимида дозой  $D = 2.5 \cdot 10^{16}$  (2),  $5.0 \cdot 10^{16}$  (3),  $7.5 \cdot 10^{16}$  (4) и  $1.25 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> (5) при плотности тока имплантации  $j = 4$  мкА/см<sup>2</sup> и дозой  $D = 1.25 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> при  $j = 8$  (6) и 12 мкА/см<sup>2</sup> (7)

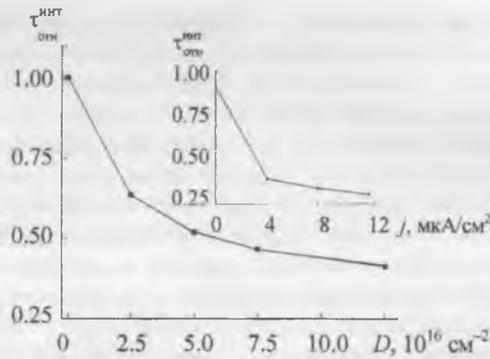


Рис. 2. Дозовая зависимость относительного интегрального коэффициента пропускания пленок полиимида, имплантированных ионами никеля, в диапазоне длин волн 200—1100 нм; на вставке — зависимость относительного интегрального коэффициента пропускания пленок от плотности ионного тока имплантации при дозе  $D = 1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

На рис. 2 представлена зависимость интегрального коэффициента пропускания (отношение площади под кривой пропускания имплантированного образца к площади под кривой неимплантированного образца) в диапазоне 200—1100 нм от дозы имплантации ионов  $\text{Ni}^+$ . Уменьшение относительной величины интегрального коэффициента пропускания обусловлено в первую очередь карбонизацией поверхностного слоя в результате ионного облучения, а также процессом формирования наноразмерных включений металлического  $\text{Ni}$  в облученном слое. В отличие от высокодозной имплантации ионов серебра в ПИ [6] или в ПЭТФ [5], как видно из рис. 2, выхода на насыщение интегрального коэффициента пропускания не наблюдается. Отметим, что ранее в [10] наблюдалось монотонное уменьшение пропускания в ПИ-6 при имплантации ионами бора, однако включения имплантированного элемента не формировались. На вставке рис. 2 показана зависимость коэффициента пропускания от плотности ионного тока. Уменьшение пропускания с ростом плотности ионного тока обусловлено разогревом имплантируемой пленки и, как следствие, увеличением толщины модифицированного слоя.

На рис. 3 представлены спектры отражения исходной и имплантированных никелем пленок ПИ, регистрируемые с имплантированной (рис. 3, а) или с обратной, неимплантированной (рис. 3, б) стороны полимера. В спектре отражения исходной пленки независимо от геометрии падения света в УФ области наблюдаются два слабо выраженных максимума при  $\lambda_1 = 254$  и  $\lambda_2 = 311$  нм, обусловленных особенностями молекулярной структуры полимера [11], а также резкий подъем вблизи  $\approx 480$  нм, который связан с потерей прозрачности полимера при  $\lambda > 480$  нм и, следовательно, переизлучением света полимерной пленкой. Имплантация ионов  $\text{Ni}^+$  приводит к сильной модификации спектральной зависимости отражения, регистрируемого как с имплантированной, так и с неимплантированной стороны пленки. При падении света на имплантированную сторону (рис. 3, а) наблюдаются сглаживание характерных для исходной пленки ПИ полос при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  и подъем при  $\lambda \approx 480$  нм. Кроме того, спектральная зависимость отражения приобретает вид, характерный для объемного никеля [12], что подтверждает факт формирования включений  $\text{Ni}$  в карбонизированном поверхностном слое полимера. Однако при имплантации никеля в спектрах отражения ПИ отсутствуют характерные для имплантации полимеров ионами серебра максимумы поверхностного плазмонного резонанса [5, 6]. Имплантация никеля с ростом дозы приводит только к монотонному увеличению коэффициента отражения, вплоть до доз  $7.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Последующее повышение дозы приводит к уменьшению отражения, что может быть обусловлено увеличением содержания углерода в облученном слое и пассивацией (маскировкой) металлических включений никеля карбонизированной фазой по типу металлическое ядро—углеродная оболочка [4]. Отметим, что рост плотности ионного тока (рис. 3, а, кривые 5—7) также приводит к увеличению отражения с имплантированной стороны.

Спектры отражения неимплантированной стороной (рис. 3, б) в отличие от спектров, регистрируемых с имплантированной стороны полимерной пленки, показывают рост пиков отражения при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , а также их сдвиг в коротковолновую область. Такой эффект наблюдался ранее при имплантации ионов серебра и бора в пленки ПИ [5, 13] и ПЭТФ [6], а также при радиационно-термической обработке [14]. Это свидетельствует о более глубокой модификации молекулярной структуры ПИ далеко за пределами пробега имплантированных ионов никеля. Такая глубокая модификация полимерной структуры обусловлена, на наш взгляд, передачей тепловых или электронных возбуждений, возникающих во время имплантации полимера, на расстояния, превышающие 1000 мономерных звеньев [15]. В конечном итоге это может приводить к структурной перестройке полимера, которая наиболее эффективно происходит в поверхностной области.

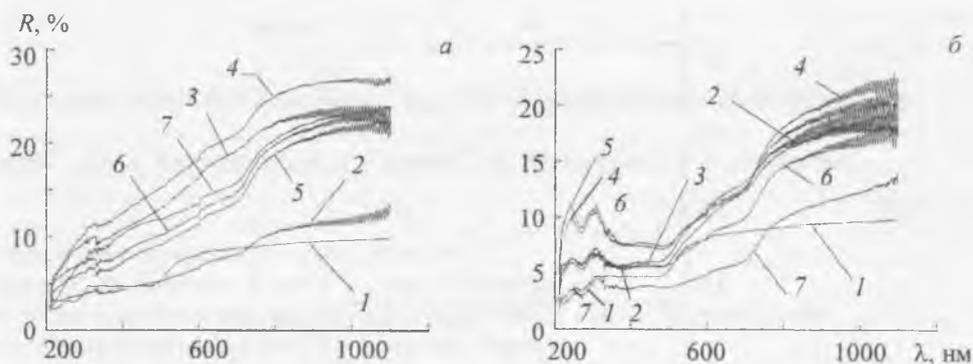


Рис. 3. Спектры отражения, измеренные с имплантированной (а) и неимплантированной (б) сторон исходной (1) и имплантированных ионами никеля пленок полиимида:  $D = 2.5 \cdot 10^{16}$  (2),  $5.0 \cdot 10^{16}$  (3),  $7.5 \cdot 10^{16}$  (4) и  $1.25 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  (5) при плотности тока имплантации  $j = 4$   $\text{мкА}/\text{см}^2$  и  $D = 1.25 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  при  $j = 8$  (6) и  $12$   $\text{мкА}/\text{см}^2$  (7)

а не в объеме пленки, вследствие ее большей дефектности. Однако интенсивность полос отражения при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  с увеличением плотности ионного тока при максимальной дозе уменьшается (кривые 5—7). Этот факт невозможно объяснить увеличением вклада диффузного отражения из-за модификации поверхности, так как экспериментально выделить вклад диффузного отражения не удалось. Следовательно, причиной структурных изменений в полимере являются, скорее всего, электронные, а не тепловые механизмы трансформации, поскольку с увеличением ионного тока имплантации происходит более сильный разогрев полимерной мишени.

Далее отметим появление на спектральной зависимости отражения ярко выраженной ступеньки при  $\lambda \approx 750$   $\text{нм}$  при падении света как на имплантированную, так и на неимплантированную сторону пленки. Отсутствие подобной ступеньки в спектрах термообработанных, гамма-облученных и имплантированных ионами серебра, марганца, железа или кобальта пленок ПИ [6, 14], а также наличие ступенек на спектральной зависимости коэффициента отражения никеля [10] позволяет соотнести ее появление с формированием включений металлического никеля в имплантированном слое полимера. Как аморфный, так и графитоподобный углерод в этом спектральном диапазоне характеризуется плавным увеличением коэффициента отражения [16].

Для определения показателя преломления ( $n$ ) модифицированного имплантацией никеля слоя ПИ использована методика, предложенная нами ранее [5]. В рамках модели [5] имплантированная полимерная пленка в целом представляется в виде двухслойной структуры: первый слой — поверхностный карбонизированный слой полимера с высоким содержанием никеля, второй слой фактически представляет собой полимерную матрицу. Внутренняя граница раздела между слоями расположена на глубине, соответствующей максимальному пробегу ионов. Моделирование проведено на  $\lambda = 620$   $\text{нм}$  с учетом многократных отражений на границах слоев. Рассчитанные коэффициенты отражения сравнивались с экспериментальными значениями при падении света на имплантированную и неимплантированную стороны. В связи с тем что интерференционные эффекты в экспериментальных спектрах как отражения, так и пропускания до  $\lambda = 750$   $\text{нм}$  не наблюдались, фазовые сдвиги для отраженных и преломленных волн при моделировании не учитывались.

На рис. 4 показаны зависимости показателя преломления модифицированного слоя полимера от дозы имплантации и плотности ионного тока, полученные в результате моделирования с учетом экспериментальных данных. Для исходной пленки рассчитанный по нашей методике показатель преломления оказался  $n = 1.6$ , что полностью соответствует известному значению [11]. При наименьшей дозе имплантации показатель преломления модифицированного слоя уменьшается до  $n = 1.25$ , что может быть связано со снижением плотности модифицированного слоя полимера вследствие его деструкции в процессе ионного облучения. Дальнейшее увеличение дозы приводит к росту показателя преломления, достигающего максимальной величины  $n = 2.2$  при дозе  $7.5 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ . При более высоких дозах он уменьшается до величин, сравнимых со значением для исходной пленки. Начальный рост  $n$  с увеличением дозы обусловлен формированием карбонизированного слоя, показатель преломления которого может достигать  $n = 3$  [17], а уменьшение, возможно, связано с его дегидрогенизацией. Так, согласно [17], дегидрогенизация может приводить к уменьшению показателя преломления аморфного углерода с 2.8 до 1.3. Отметим, что аналогичное немонотонное поведение показателя преломления модифицированного слоя с увеличением дозы

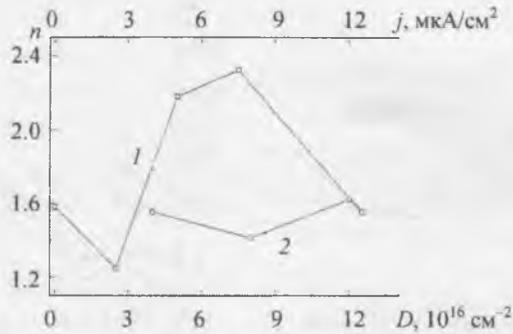


Рис. 4. Дозовая (1) и токовая (2) зависимости рассчитанного показателя преломления модифицированного слоя пленок полиимида, имплантированных ионами никеля

наблюдалось и в тонких пленках ПЭТФ [5], имплантированных ионами серебра, за исключением его уменьшения при минимальной дозе имплантации. Как видно из рис. 4 (кривая 2), увеличение плотности ионного тока практически не изменяет рассчитанной величины показателя преломления, хотя наблюдается рост поглощения в имплантированной пленке ПИ.

**Заключение.** Имплантация ионов никеля в пленки полиимида приводит к уменьшению коэффициента пропускания вследствие поглощения и рассеяния света в модифицированном слое полимера, содержащем углеродную фазу и наноразмерные включения никеля. Наблюдаемое изменение интенсивности полос отражения при  $\lambda_1 = 254$  и  $\lambda_2 = 311$  нм и падении света на неимплантированную сторону в зависимости от дозы и плотности ионного тока свидетельствует о нетепловом механизме модификации полимера за пределами пробега имплантируемых ионов. Обнаружена также полоса при  $\lambda \approx 750$  нм, обусловленная формированием никелевых включений в карбонизированном слое полиимида. Методом моделирования прохождения света через двухслойную структуру с учетом многократного отражения на границах раздела определен показатель преломления модифицированного слоя, который в зависимости от дозы имплантации изменяется в пределах 1.25—2.32.

- [1] U. Kreibig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters, Berlin, Springer (1995) 12—134  
 [2] S. A. Maier. Plasmonics: Fundamental and Application, Berlin, Springer Verlag (2007) 166—196  
 [3] S. V. Gaponenko. Introduction to Nanophotonics, Cambridge, New York, Cambridge University Press (2010)  
 [4] A. L. Stepanov, R. I. Khaibullin. Rev. Adv. Mater. Sci., 7, N 2 (2004) 108—125  
 [5] Ю. А. Бумай, В. С. Волобуев, В. Ф. Валеев, Н. И. Долгих, М. Г. Лукашевич, Р. И. Хайбуллин, В. И. Нуждин, В. Б. Оджаев. Журн. прикл. спектр., 79, № 5 (2012) 781—787  
 [6] Ю. А. Бумай, В. Ф. Валеев, Н. И. Долгих, М. Г. Лукашевич, Ф. А. Нажим, В. И. Нуждин, В. Б. Оджаев. Материалы, технологии, инструменты, 15, № 4 (2010) 54—58  
 [7] A. Mackova, J. Vocan, R. I. Khaibullin, V. F. Valeev, P. Slepicka, P. Sajdl, V. Svorcik. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., B, 267 (2009) 1549—1552  
 [8] P. Malinsky, A. Mackova, V. Hnatowicz, R. I. Khaibullin, V. F. Valeev, P. Slepicka, V. Svorcik, M. Slouf, V. Perina. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., B, 272 (2012) 396—399  
 [9] А. В. Митрофанов, П. Ю. Апель, И. В. Блонская, О. Л. Орелович. ЖТФ, 76, № 9 (2006) 121—127  
 [10] И. П. Козлов, В. Б. Оджаев, И. А. Карпович, В. Н. Попок, Д. В. Свиридов. Журн. прикл. спектр., 65, № 3 (1998) 377—381  
 [11] E. T. Arakawa, M. W. Williams, J. C. Ashley, L. R. Painter. J. Appl. Phys., 52, N 5 (1981) 3579—3582  
 [12] В. В. Лебедева. Техника оптической спектроскопии, Москва, изд-во МГУ (1977)  
 [13] Ю. А. Бумай, Н. И. Долгих, А. А. Харченко, М. Г. Лукашевич, В. Б. Оджаев. Вестн. Бел. гос. ун-та. Сер. 1, № 2 (2011) 41—44  
 [14] Ю. А. Бумай, Д. И. Бринкевич, Н. И. Долгих, И. А. Карпович, А. А. Харченко, М. Г. Лукашевич, В. Б. Оджаев. Весці НАНБ. Сер. фіз.-мат. навук, № 1 (2013) 92—96  
 [15] Светочувствительные полимерные материалы, под ред. А. В. Ельцова, Ленинград, Химия (1985)  
 [16] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Adv. Phys., 51, N 1 (2002) 1—186  
 [17] Е. А. Коншина. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах, Санкт-Петербург, СПбГУ ИТМО (2010) 25—40