

**МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ПОЛИАМИДА
ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ КОБАЛЬТА**

В. В. Базаров¹, **Ю. А. Бумай**², **В. Ф. Валеев**¹, **В. И. Головчук**^{3*}, **М. Г. Лукашевич**³,
В. И. Нуждин¹, **В. Б. Оджаев**³, **А. А. Харченко**³, **Р. И. Хайбуллин**¹

УДК 535.3;539.216.2

¹ Казанский физико-технический институт КазНЦ Российской АН,
420029, Казань, Россия; e-mail: rik@ktfi.knc.ru

² Белорусский национальный технический университет,
220013, Минск, Беларусь; e-mail: bumai@tut.by

³ Белорусский государственный университет, 220030, Минск, Беларусь;
e-mail: Lukashevich@bsu.by; golovchuk95@mail.ru

(Поступила 12 марта 2020)

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 $2.5 \cdot 10^{16}$ — $1.5 \cdot 10^{17}$ см⁻² при плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см². Имплантация приводит к существенному (до 80 %) уменьшению пропускания имплантированными пленками и увеличению отражения как имплантированной, так и неимплантированной стороной вследствие карбонизации приповерхностного слоя и формирования в нем включений кобальта. В рамках двух- и трехслойной моделей, включающих в себя один или два модифицированных слоя и неповрежденную часть пленки, проведено моделирование прохождения света при падении на имплантированную и неимплантированную стороны и определена дозовая зависимость эффективного показателя преломления модифицированного слоя, который в исследуемом интервале доз изменяется в пределах 1.3—2.1.

Ключевые слова: полиамид, пленка, ион, имплантация, кобальт, пропускание, отражение.

Reflection and transmission measurements of thin (40 μm) polyamide films implanted with Co⁺ ions at ion current density of 4 μA/cm² and fluence range of $2.5 \cdot 10^{16}$ — $1.5 \cdot 10^{17}$ cm⁻² have been performed in the wave length range of $\lambda = 200$ —1100 nm. Implantation leads to a significant (up to 80%) decrease in the transmission of the implanted films and an increase in the reflection of both the implanted and non-implanted sides due to carbonization of the surface layer and the formation of cobalt inclusions in it. Within the framework of two- and three-layer models, which include one or two modified layers and an undamaged part of the film, the transmission of light when incident on the implanted and non-implanted sides was simulated and fluence dependence of the effective refractive index of the modified layer was determined. The effective refractive index was within 1.3—2.1 in the studied fluence range.

Keywords: polyamide, film, ion, implantation, cobalt, transmission, reflection.

Введение. Композиционные материалы, получаемые формированием металлических нановключений имплантацией ионов немагнитных и магнитных металлов в различные полимеры, имеют огромные диапазоны изменения электрических, магнитных, гальваномагнитных и оптических харак-

**POLYAMIDE FILMS OPTICAL PROPERTIES MODIFICATION BY COBALT IONS
IMPLANTATION**

V. V. Bazarov³, **Yu. A. Bumai**², **V. F. Valeev**¹, **V. I. Golovchuk**^{3*}, **M. G. Lukashevich**³, **V. I. Nuzhdin**¹,
V. B. Odzhaev³, **A. A. Kharchenko**³, **R. I. Khaibullin**¹ (¹ Kazan Physical-Technical Institute, Kazan,
420029, Russia; e-mail: rik@ktfi.knc.ru; ² Belarusian National Technical University, Minsk, 220013, Belar-
rus; e-mail: bumai@tut.by; ³ Belarusian State University, Minsk, 220030, Belarus; e-mail:
Lukashevich@bsu.by; golovchuk95@mail.ru)

теристик в зависимости от полимера, имплантированных ионов и режимов имплантации [1, 2]. В таких материалах сопротивление может изменяться от величин, характерных для диэлектриков или полупроводников с прыжковыми механизмами переноса электронов, до значений для разупорядоченных металлов с процессами слабой локализации, магнитные свойства от диамагнетика до ферромагнетика через суперпарамагнитное состояние модифицированного слоя, а в оптических свойствах проявляется поверхностный плазмонный резонанс, нелинейно-оптические и ряд других эффектов. С одной стороны, это позволяет использовать их в качестве модельных материалов для изучения размерной и спиновой зависимости электрических и оптических характеристик, а с другой — разрабатывать на их основе датчики с широким спектром прикладных применений. В настоящее время можно считать устоявшимися представления о том, что основными причинами, приводящими к изменению оптических характеристик полимеров при ионной имплантации, являются карбонизация приповерхностного слоя, обусловленная накоплением углерода в имплантированном слое полимерной матрицы в виде аморфного гидрогенизированного углерода и графитоподобных кластеров, а также формирование в нем нановключений имплантированного металла. Ранее [3—6] исследован ряд полимеров, имплантированных ионами как немагнитных, так и магнитных металлов, найдена корреляция между электрическими, магнитными и гальваномагнитными характеристиками, изучены их оптические характеристики и определены размеры формирующихся при имплантации графитоподобных и металлических включений, а также показатель преломления модифицированного слоя [7—11]. С целью изучения влияния формирования в модифицированном слое только углеродной компоненты на оптические свойства рассмотрены пленки полиамида, имплантированные ионами углерода [12].

В данной работе исследованы оптические характеристики пленок полиамида, имплантированных ионами магнитного металла кобальта, с целью выяснения особенностей влияния формирования металлических включений кобальта на оптические характеристики карбонизированного приповерхностного слоя полиамида. Присутствие кобальта в карбонизированном слое может проявиться двояко: как центра дополнительного поглощения и рассеяния света или, согласно [13], как катализатора графитообразования в карбонизированном приповерхностном слое полимерной пленки.

Эксперимент. Пленки полиамида $H_{11}C_6N_1O_1$ (ПА) толщиной 40 мкм имплантировались ионами Co^+ с энергией 40 кэВ в интервале доз $D = 2.5 \cdot 10^{16}—1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см². 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 зарегистрированы при комнатной температуре в диапазоне 200—1100 нм на однолучевом спектрофотометре PROSKAN MC-122. Спектральные зависимости коэффициентов отражения и пропускания изучены при падении света на имплантированную и неимплантированную поверхности полимерной пленки. Моделирование прохождения света проведено в рамках двух- и трехслойной моделей с учетом как многократных отражений на границах слоев, так и поглощений в слоях: модифицированный слой с толщиной $d = 100$ нм и оставшаяся часть неповрежденной пленки (двухслойная модель) [8] и приповерхностный слой толщиной $d = 20$ нм, промежуточный заглубленный слой с $d = 80$ нм и оставшаяся часть неповрежденной пленки (трехслойная модель). Расчет пробогов ионов кобальта в ПА выполнен по программе SRIM-2008 [13].

Результаты и их обсуждение. Экспериментальные спектральные зависимости коэффициента пропускания исходной и имплантированных ионами кобальта пленок ПА приведены на рис. 1. Коэффициент пропускания в пределах погрешности эксперимента не зависит от того, с какой стороны проводится измерение. Как видно, исходная пленка имеет довольно резкий край поглощения при $\lambda \approx 240$ нм, обусловленный переходом электронов π -связей в возбужденное состояние, с последующим выходом на насыщение и коэффициентом пропускания $\sim 80\%$ при $\lambda \approx 1000$ нм. Имплантация ионов кобальта, имеющего достаточно большую атомную массу (59 а.е.м), приводит к уменьшению коэффициента пропускания с увеличением дозы имплантации, что может быть связано с дополнительным поглощением, обусловленным карбонизацией полимера на длине проецированного пробега ионов, а также с поглощением и рассеянием света на включениях кобальта, формирующихся в приповерхностном модифицированном слое ПА.

Доказательством дополнительного образования включений металла в модифицированном слое при имплантации кобальта может служить сравнение коэффициента поглощения пленок ПА, имплантированных ионами кобальта (рис. 1) и имплантированных ионами углерода [12]. Так, при одинаковой дозе имплантации $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на $\lambda = 800$ нм коэффициент пропускания в случае имплан-

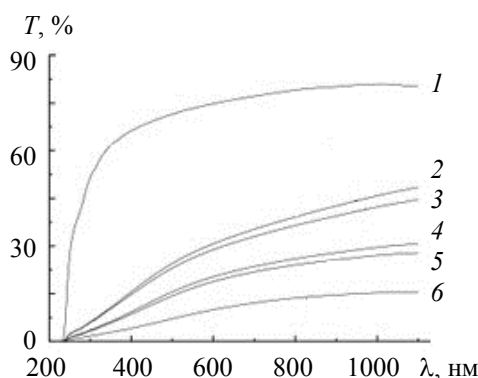


Рис. 1. Спектры пропускания исходной (1) и имплантированных ионами кобальта (2—6) пленок полиамида; $D = 2.5 \cdot 10^{16}$ (2), $5.0 \cdot 10^{16}$ (3), $7.5 \cdot 10^{16}$ (4), $1.0 \cdot 10^{17}$ (5), $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (6)

тации ионов углерода уменьшается на $<20\%$ [12], в то время как в имплантированных ионами кобальта на $\geq 55\%$. Из-за разницы атомных масс кобальта и углерода разорванных углеродных связей больше при имплантации ионов кобальта, однако основное изменение пропускания вызывается формированием кобальтовых включений.

На рис. 2 представлены спектры отражения исходной и имплантированных пленок, измеренные с имплантированной и неимплантированной сторон. Как видно, имплантация ионов кобальта приводит к изменению спектров отражения как от имплантированной, так и от неимплантированной сторон. В случае отражения имплантированной стороной (рис. 2, а) наблюдается характерное для кобальта [14] увеличение коэффициента отражения во всем спектральном диапазоне. Изменение дозы имплантации в интервалах $(2.5-10) \cdot 10^{16}$ и $(1-1.5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит практически к одинаковому изменению коэффициента отражения. Это свидетельствует о полном завершении процесса карбонизации пленки на длине пробега ионов до дозы $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и формировании при больших дозах на поверхности модифицированного слоя квазинепрерывной пленки кобальта со значительно большим коэффициентом отражения. В случае измерения отражения от неимплантированной стороны (рис. 2, б) также наблюдается монотонное увеличение коэффициента отражения с ростом дозы. При этом коэффициент отражения для каждой дозы несколько меньше, чем для имплантированной стороны. Однако при достижении максимальной дозы $D = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, при которой резко увеличивается отражение имплантированной стороной, происходит его резкое уменьшение до величин, близких к отражению исходного образца (кривая 6). Так как толщина имплантированных пленок намного больше проецированного пробега ионов, существенная модификация отражательной способности неимплантированной стороны маловероятна. Следовательно, различие коэффициентов отражения имплантированной и неимплантированной сторон при максимальной дозе может быть вызвано

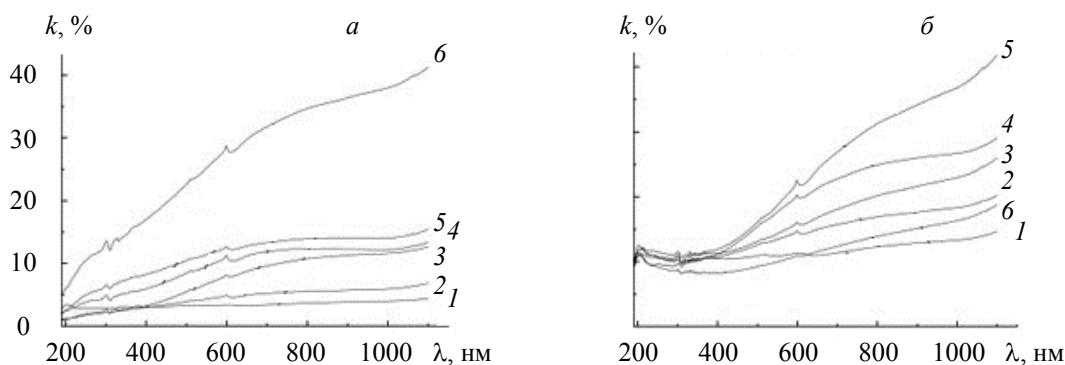


Рис. 2. Спектры отражения исходной (1) и имплантированных ионами кобальта пленок (2—6) при падении света на имплантированную (а) и неимплантированную (б) стороны; $D = 2.5 \cdot 10^{16}$ (2), $5.0 \cdot 10^{16}$ (3), $7.5 \cdot 10^{16}$ (4), $1.0 \cdot 10^{17}$ (5), $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (6)

формированием на длине пробега с имплантированной стороны заглубленного сильнопоглощающего слоя. Этот слой может представлять собой формирующиеся включения имплантированного металла меньшего диаметра, так как металлические включения наибольшего диаметра формируются вблизи имплантированной поверхности, малого — в глубине пленки [15, 16], или формированием в заглубленном слое частиц меньшего диаметра по типу металлическое ядро—углеродная оболочка [17].

Сравним коэффициенты отражения при измерении с обеих сторон пленок, имплантированных ионами кобальта и углерода при одинаковой дозе имплантации $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Так как коэффициент отражения кобальта при $\lambda = 800 \text{ нм}$ как минимум на порядок превышает коэффициент отражения аморфного углерода и почти в два раза отражение графита, следует ожидать значительно больших изменений отражения в пленках, имплантированных ионами кобальта, в первую очередь при отражении от имплантированной стороны. Действительно, отражение от имплантированной кобальтом стороны ПА возрастает на порядок по сравнению с исходной пленкой, в то время как от имплантированной углеродом в ≤ 1.5 раза [12]. Увеличение отражения от неимплантированной стороны составило в 3 и 1.5 раза для имплантации кобальта и углерода.

Отметим еще одну особенность отражения пленок разных полимеров, имплантированных ионами разных металлов, по сравнению с имплантацией углерода в ПА. Так, в пленках полимеров, имплантированных ионами металлов, в области прозрачности отражение имплантированной стороной во всех случаях почти в два раза больше, в то время как в пленках ПА, имплантированных ионами углерода, отражение неимплантированной стороной даже несколько больше. Кроме того, в спектрах отражения имплантированных металлами пленок не проявляются характерные для аморфного гидрогенизированного углерода полосы при $\lambda \approx 380$ и 580 нм [18], в то время как при имплантации углерода в ПА наблюдаются две близкие по положению сильные полосы отражения при $\lambda \approx 380$ и 600 нм . С неимплантированной стороны эти полосы проявляются в виде ступенек увеличения коэффициента отражения. Отсутствие этих полос при имплантации ионов металлов может быть обусловлено существенной разницей коэффициентов отражения металлов и углеродных материалов.

Таким образом, изменение спектральных зависимостей пропускания и отражения пленок ПА, имплантированных ионами кобальта, однозначно свидетельствует о формировании включений кобальта со стороны имплантации в приповерхностном модифицированном слое, так как аморфный углерод и графит в этом спектральном диапазоне имеют значительно меньший коэффициент отражения, а при максимальной дозе имплантации на поверхности модифицированного слоя формируется квазинепрерывная пленка имплантированного металла.

Экспериментальные зависимости коэффициентов пропускания и отражения при $\lambda = 800 \text{ нм}$ для имплантированных ионами кобальта пленок от дозы имплантации приведены на рис. 3. Видно хорошее согласие результатов моделирования и экспериментальных данных в интервале доз имплантации $D = 2.5 \cdot 10^{16} \text{—} 1.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Некоторые отклонения от экспериментальных величин, возможно, связаны с непланарностью границ и неоднородностью имплантированных слоев. Моделирование проведено при $\lambda = 800 \text{ нм}$ и падении света на имплантированную и неимплантированную стороны с учетом многократного отражения на границах раздела слоев в предположении, что слои однородные

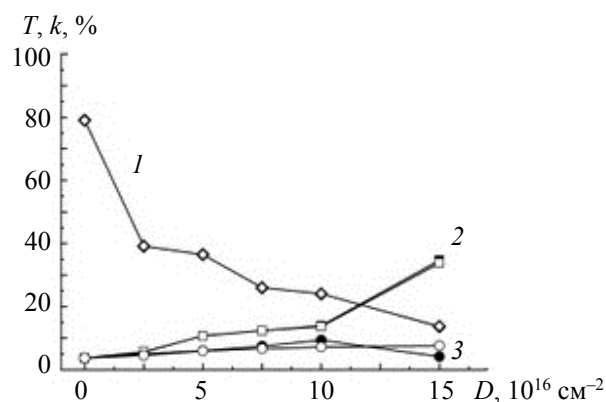


Рис. 3. Дозовая зависимость коэффициентов пропускания (1) и отражения (2, 3), измеренных при падении света на имплантированную (2) и неимплантированную (3) стороны пленки; точки — результаты моделирования

с резкими границами. Параметры слоев (коэффициенты отражения и поглощения) для каждой дозы варьируются до наилучшего совпадения с экспериментальными коэффициентами отражения и пропускания для случая падения света как на имплантированную, так и неимплантированную сторону при одних и тех же параметрах.

На первом этапе моделирования эффективный показатель преломления модифицированного слоя определялся в рамках двухслойной модели [8]: модифицированный слой с толщиной $d = 100$ нм и оставшаяся часть неповрежденной пленки. Однако для максимальной дозы имплантации $D = 1.5 \cdot 10^{17}$ см⁻² в рамках этой модели не удается получить удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. Это может быть обусловлено формированием при этой дозе имплантации квазисплошной пленки кобальта в приповерхностном слое с большим коэффициентом отражения (рис. 2, а, кривая б) и заглубленного сильнопоглощающего слоя, который наиболее отчетливо проявляется в отражении неимплантированной стороной (рис. 2, б, кривая б). Хорошее согласие результатов моделирования с экспериментальными данными получено в рамках трехслойной модели, предполагающей наличие верхнего квазисплошного металлического слоя толщиной 20 нм, среднего (заглубленного) сильнопоглощающего слоя, легированного кобальтом ПА, толщиной 80 нм, и остальной неповрежденной части пленки. Упомянутое ранее резкое снижение коэффициента отражения при измерении с неимплантированной стороны для данной дозы связано как минимум с двойным прохождением светом двух сильнопоглощающих слоев (заглубленного и приповерхностного) с коэффициентами поглощения $9.2 \cdot 10^4$ и $2.6 \cdot 10^5$ см⁻¹.

Показатель преломления верхнего модифицированного слоя рассчитан из коэффициентов отражения поверхностью поглощающего слоя. Зависимость эффективного показателя преломления модифицированного слоя от дозы имплантации приведена на рис. 4. Видно, что при первой дозе имплантации $D = 2.5 \cdot 10^{16}$ см² показатель преломления верхнего нарушенного слоя несколько уменьшается, что может быть обусловлено снижением его плотности, а дальнейшее повышение дозы приводит к его увеличению, которое в основном определяется карбонизацией приповерхностного слоя и формированием в нем включений кобальта. При максимальной дозе имплантации эффективный показатель преломления верхнего слоя $n = 2.1$ близок к показателю преломления металлического кобальта ($n = 2.5$) для $\lambda = 800$ нм [14], что также свидетельствует об образовании квазинепрерывного металлического слоя на поверхности имплантированной максимальной дозой пленки, в то время как показатель преломления среднего заглубленного слоя $n = 1.7$ примерно такой же, как и при меньших дозах. В зависимости от дозы имплантации эффективный показатель преломления модифицированного слоя изменяется в интервале $n = 1.3$ — 2.1 .

Проявлявшееся ранее в виде перехода диэлектрик-металл при электрических измерениях имплантированного ионами кобальта ПА каталитическое действие кобальта на процессы графитизации карбонизированного слоя (при сравнении с имплантацией ионами меди) [3] в оптических измерениях выделить не удастся из-за большой разницы в оптических характеристиках кобальта с исходным полимером и углеродными материалами.

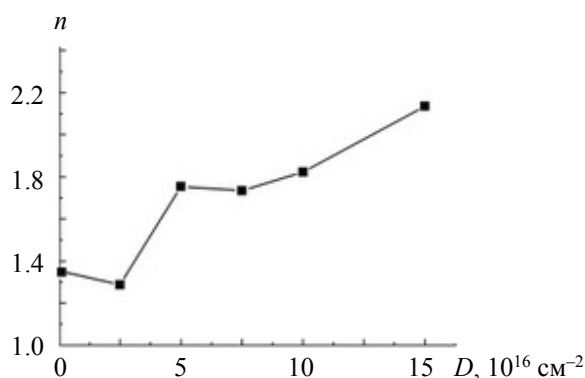


Рис. 4. Зависимость эффективного показателя преломления верхнего модифицированного имплантацией слоя полиамида на $\lambda = 800$ нм от дозы имплантации

Заключение. Имплантация ионов кобальта с энергией 40 кэВ в интервале доз $D = 2.5 \cdot 10^{16} — 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в пленки полиамида приводит к существенному (до 80 %) уменьшению коэффициента пропускания вследствие поглощения света карбонизированным слоем и содержащимися в нем включениями кобальта, а также к увеличению отражения как имплантированной, так и неимплантированной стороной. Моделирование прохождения света при его падении на имплантированную и неимплантированную стороны с учетом многократных отражений от границ раздела и поглощений в слоях в рамках двух- и трехслойной моделей позволяет определить эффективный показатель преломления модифицированного слоя, изменяющийся в интервале 1.3—2.1 в зависимости от дозы имплантации ионов кобальта.

- [1] **R. I. Khaibullin.** Nucl. Instrume. Meth., **B148** (1999) 1023—1028
- [2] **V. N. Popok.** Rev. Adv. Mater. Sci., **30**, B148 (2011) 14—34
- [3] **Ф. А. Нажим, М. Г. Лукашевич, В. И. Нуждин, Р. И. Хайбуллин, В. Б. Оджаев.** Изв. НАН. Сер. физ.-мат. наук, № 2 (2010) 100—105
- [4] **А. А. Харченко, М. Г. Лукашевич, В. И. Нуждин, Р. И. Хайбуллин, В. Б. Оджаев.** ФТТ, **55**, № 1 (2013) 75—80
- [5] **M. G. Lukashevich, V. N. Popok, V. S. Volobuev, A. A. Melnikov, R. I. Khaibullin, V. V. Bazarov, A. Wieck, V. B. Odzhaev.** Open Appl. Phys. J., N 3 (2010) 1—5
- [6] **М. Г. Лукашевич.** Материалы, технологии, инструменты, **20**, № 1 (2015) 61—69
- [7] **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
- [8] **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 [U. A. Boomu, V. S. Volobuev, V. F. Valeev, N. I. Dolgikh, M. G. Lukashevich, R. I. Khaibullin, V. I. Nuzhdin, V. B. Odzhaev. J. Appl. Spectr., **79** (2012) 773—779]
- [9] **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.** Журн. прикл. спектр., **81**, № 2 (2014) 192—196 [Yu. A. Bumai, N. I. Dolgikh, A. A. Kharchenko, V. F. Valeev, V. I. Nuzhdin, R. I. Khaibullin, F. A. Nagim, M. G. Lukashevich, V. B. Odzhaev. J. Appl. Spectr., **81** (2014) 188—192]
- [10] **А. А. Харченко, Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, М. Г. Лукашевич, В. Б. Оджаев.** Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 4 (2015) 94—99
- [11] **Ю. А. Бумай, Д. И. Бринкевич, Н. И. Долгих, И. А. Карпович, А. А. Харченко, М. Г. Лукашевич, В. Б. Оджаев.** Весці НАН Беларусі. Сер. Фіз.-мат. навук, № 1 (2013) 92—96
- [12] **Ю. А. Бумай, Н. И. Долгих, И. А. Карпович, А. А. Харченко, М. Г. Лукашевич, В. Б. Оджаев.** Материалы. Технологии. Инструменты, № 4 (2012) 70—72
- [13] **J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark.** The Stopping and Range of Ions in Solids, New York, Pergamon Press (1985); SRIM-2008 software at <http://www.srim.org/>
- [14] **A. Y.-C. Yu, N. M. Donovan, W. E. Spicer.** Phys. Rev., **167**, N 3 (1968) 670—673
- [15] **U. Kreibitz, M. Vollmer.** Optical Properties of Metal Clusters, Berlin, Springer-Verlag (1995) 275—436
- [16] **N. Kishimoto, Y. Takeda, N. Umeda, V.T. Crityna, Lee Saito.** Nucl. Instr. Meth., **166B** (2000) 840—844
- [17] **А. Л. Степанов.** ЖТФ, **74**, № 2 (2004) 1—11
- [18] **С. Г. Ястребов, Т. Аллен, В. И. Иванов-Омский, В. Чан, С. Жукотински.** Письма в ЖТФ, **29**, № 20 (2003) 49—57