

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАЦИЕЙ СЕРЕБРА В ПЭТ И ПИ

Волобуев В.С.¹, Бумай Ю.А.², Лукашевич М. Г.¹, Нажим Ф.А.¹,
Нуждин В.И.³, Хайбуллин Р.И.³, Оджаяев В.Б.¹

¹Белорусский государственный университет, 220050, Пр. Независимости 4, Минск

²Белорусский национальный технический университет, 220013, Пр. Независимости 65

³Физико-технический институт Российской академии наук, Сиб., тракт 10/7, 420029 Казань

Введение. Изучение оптических характеристик металлополимерных композитов притягивает пристальное внимание в связи с возможностью их использования в качестве носителей для магнитооптической записи информации с высокой плотностью, при создании оптических переключателей пикосекундного диапазона и приборов на основе нелинейно-оптических свойств этих материалов [1 - 3]. Особенности нелинейно-оптических свойств таких нанокомпозитов связываются с формированием при имплантации металлических наночастиц в полимерной матрице и возбуждением в них электронов, т.е. поверхностным плазменным резонансом [4]. В данной работе мы представляем результаты изучения пропускания и отражения металлополимерных композитов, полученных имплантацией ионов серебра в полиимид и полиэтилентерефталат, для которого следует ожидать большого проявления эффекта поверхностного плазменного резонанса.

Объекты и методы исследования. Тонкие пленки (40 нм) полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиимида (ПИ) имплантированы ионами серебра с энергией 40 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{16}$ - $1,5 \cdot 10^{17}$ ион/см² при плотности ионного тока 5 – 15 мкА/см² на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Спектры пропускания и отражения регистрировались при комнатной температуре на спектрофотометре SPECORD UV VIS в диапазоне 350-800 нм.

Экспериментальные результаты и обсуждение. На рис.1 а и б представлены спектры пропускания и отражения исходного (кривая 1) и имплантированных плёнок полиимида, а на рис. 1 в - рассчитанный на их основе спектр экстинкции. Спектр пропускания исходного образца ПИ имеет хорошо выраженную нарастающую форму линии в диапазоне 400 – 600 нм в области сильного поглощения и пологую в области прозрачности. При этом коэффициент пропускания исходного образца достигает 35-40%. Отражательная способность исходного образца возрастает до области прозрачности и при $\lambda > 600$ нм практически не зависит от длины волны, как видно из рис. 1 б, кривая 1. При малых дозах имплантации $D < 1 \cdot 10^{17}$ см⁻² модифицированные образцы приобретают характерный металлический блеск, однако коэффициент отражения изменяется незначительно. При максимальной дозе имплантации наблюдается резкое (до трех раз) уменьшение коэффициента отражения. Дозовая зависимость коэффициента отражения приведена на рис. 2 б. Отметим также, что в спектрах отражения имплантированных образцов можно видеть широкий максимум при 600 нм, который может быть связан с поверхностным плазменным резонансом на наночастицах серебра в полимерной матрице [4]. Пропускание имплантированных образцов с ростом дозы имплантации монотонно уменьшается, как можно видеть из рис. 1 а. Резкое увеличение коэффициента отражения при незначительном изменении коэффициента пропускания приводит к резкому увеличению экстинкции при достижении максимальной дозы. Аналогичные изменения пропускания характерны и для ПЭТ, хотя порог его пропускания составляет 300 нм, в то время как для ПИ 450 нм.

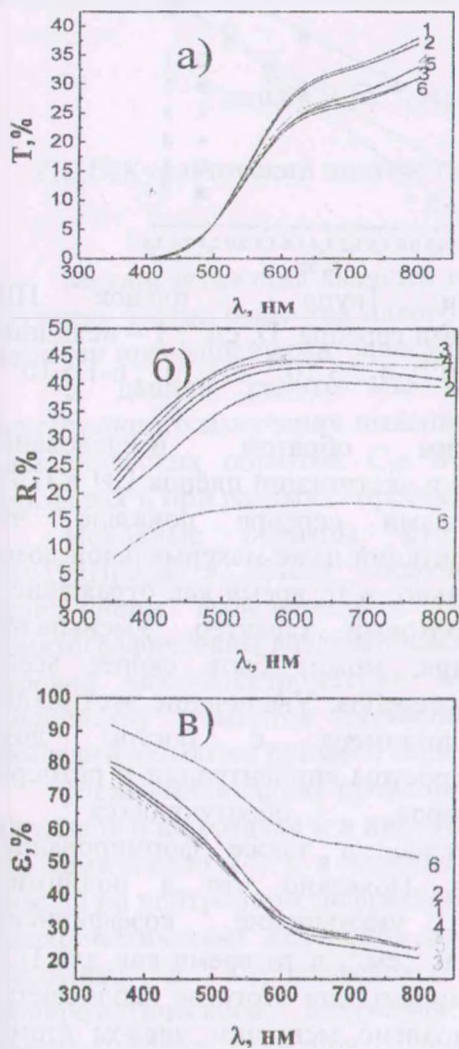


Рис.1. Спектр пропускания (а), отражения (б) и поглощения (в) плёнок ПИ, имплантированных ионами серебра, D , см^{-2} : 1 – исходный образец, 2 - $2,5 \cdot 10^{16}$; 3 - $5 \cdot 10^{16}$;

наклонам образцы можно разбить на три группы: низкие дозы (1,2), средние (3,4,5) и высокие (6). Положительная величина оптической щели Тауца позволяет оценить диаметр углеродных нанокластеров: $d \sim 7$ нм. Образцы средних доз свидетельствуют об усилении поглощения, связанного с формированием наночастиц серебра в полимерной матрице. При достижении максимальной дозы наблюдается наибольшая отрицательная величина щели Тауца без существенного изменения наклона зависимости, что свидетельствует о росте размеров наночастиц серебра без изменения их числа.

Отметим также, что, имея схожую спектральную зависимость, коэффициент отражения для имплантированного ПЭТ возрастает значительно больше и в отличие от ПИ лишь незначительно уменьшается при максимальной дозе имплантации, что приводит к тому что коэффициент экстинкции имеет экстремум при дозе $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Дозовая зависимость пропускания, отражения и экстинкции при $\lambda = 600$ нм представлена на рис. 2 а, б, в соответственно.

Отмеченные выше изменения оптических характеристик модифицированных имплантацией серебра полимеров в основном определяются формированием углеродных нанокластеров в полимерной матрице (уменьшение пропускания) и формированием наночастиц серебра (увеличение отражения), что определяет изменение экстинкции в зависимости от дозы в модифицированном слое полимера. Размер углеродных кластеров можно оценить через число элементарных углеродных колец - N , входящих в состав кластера, и величину ширины оптической щели Тауца E_g (эВ) по формулам [5,6]:

$$N = (2|\beta|/E_g)^2 \quad (1)$$

$$d[\text{нм}] \approx 2,2/(E_g)^{1/2} \quad (2)$$

Величина E_g для данной дозовой нагрузки найдена путём представления полученного спектра оптического поглощения в координатах Тауца и экстраполяции полученной линейной зависимости на ось энергий, как показано на рис. 3. При этом величина щели Тауца для модифицированных полимеров находилась в пределах $E_g = 0,3 \div -1,2$ эВ. Отрицательная величина E_g , не имеющая физического смысла, наблюдалась ранее при имплантации ионов меди в углеродные плёнки и связывалась с дополнительным поглощением, обусловленным формированием металлических наночастиц меди [6]. В нашем случае это может быть обусловлено формированием нанокластеров серебра. На представленных на рис. 3 зависимостях видно, что по

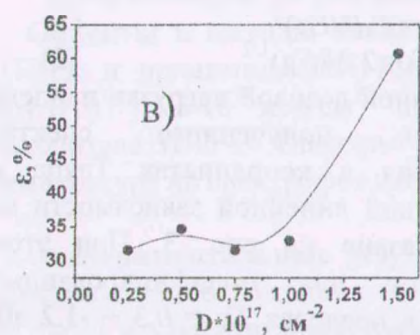
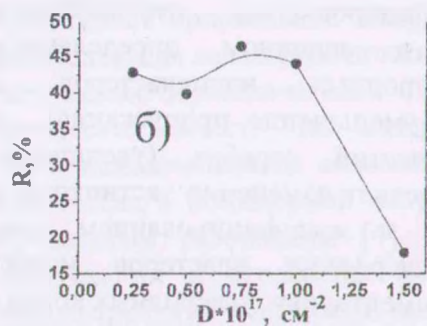
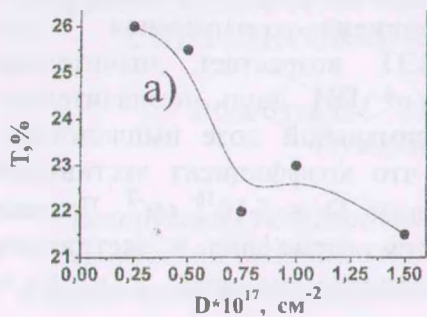


Рис. 2. Зависимость пропускания (а), отражения (б) и экстинкции (в) плёнок ПИ на длине волны $\lambda=600$ нм от дозы имплантации

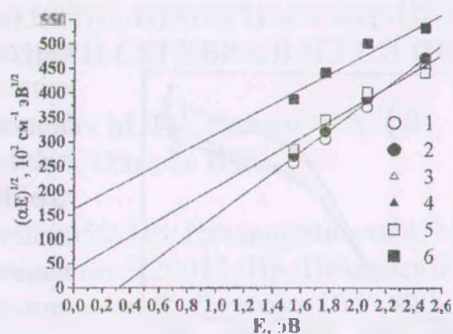


Рис.3. Зависимости Тауца плёнок ПИ, имплантированных ионами серебра, D , cm^{-2} : 1 – исходный образец, 2- $2,5 \cdot 10^{16}$; 3- $5 \cdot 10^{16}$; 4- $7,5 \cdot 10^{16}$; 5- $1 \cdot 10^{17}$; 6- $1,5 \cdot 10^{17}$

Заключение. Таким образом, исследование пропускания, отражения и экстинкции плёнок ПИ и ПЭИ, имплантированных ионами серебра показало, что пропускание при имплантации даже максимальной дозой уменьшается незначительно, в то время как отражение и экстинкция носят пороговый характер. Уменьшение коэффициента отражения, может быть скорее всего, связано с агломерацией серебра. Увеличение экстинкции модифицированного полимера с ростом дозы имплантации связано с ростом концентрации и размеров углеродных кластеров, образующихся в модифицированном слое, а также формированием нанокластеров серебра. Показано что в полиимиде наблюдается резкое уменьшение коэффициента отражения при дозе $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, в то время как для ПЭИ при тех же режимах имплантации этого не наблюдается, что может быть обусловлено меньшим числом атомов углерода в единице объема. Проведённая оценка размеров формирующихся в ходе имплантации нанокластеров углерода по модели Тауца, показала, что они могут достигать 7 нм.

Литература.

- [1] A.L. Stepanov, R.I. Khaibullin. Rev. Adv. Meter. Sci. 7, 108 (2004).
- [2] Степанов А.Л. Журнал технической физики. 2, №11 (2004).
- [3] А.Л. Степанов, Д. Холе, В.Н. Попок. Письма в ЖТФ. 27, №13. 57 (2001).
- [4] U. Kreibig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, p.234. (1995).
- [5] И.А.Файзрахманов, В.В.Базаров, А. Л.Степанов, И. Б. Хайбуллин. ФТП, 35, №5.7 (2001).
- [6] И. А.Файзрахманов, В.В. Базаров, А. Л. Степанов, И. Б. Хайбуллин. ФТП. 40, №4. 12. (2006).