

О МЕХАНИЗМАХ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ В ЭПОКСИДНОМ КОМПОЗИТЕ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ КОБАЛЬТА

© С.Н.Абдуллин, А.Л.Степанов, Р.И.Хайбуллин,
В.Ф.Валеев, Ю.Н.Осин, И.Б.Хайбуллин

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия
(Поступила в Редакцию 6 декабря 1995 г.)

Исследовано влияние релаксационного состояния полимерной подложки на процессы зарождения и роста металлических частиц имплантированной примеси. На примере имплантации ионов кобальта в стеклообразный и вязкотекучий эпоксидный композит показано, что размер, форма и кристаллическая структура синтезированных металлических частиц определяются степенью молекулярной подвижности полимера. Установлено, что структурные дефекты стеклообразного полимера являются причиной неравномерного распределения формирующихся зерен кобальта по размерным классам. В условиях структурной однородности жидкого полимера имплантированная примесь конденсируется в сферические частицы с узкой кривой размерного распределения. Анализ дисперсных параметров и дозовой зависимости синтезированных ультрадисперсных пленок показал, что процесс формирования частиц кобальта в вязкой среде подобен гомогенному процессу конденсации металлических капель в среде инертного газа.

Высокодозная ионная имплантация (ионный синтез) — один из способов формирования тонких островковых пленок легируемой примеси в объеме облучаемой подложки. Практическим приложением этого метода является синтез металлических тонких пленок в оптически прозрачных диэлектрических материалах, в частности в полимерах [1]. Физические свойства подобных композиционных систем зависят от размера отдельных металлических частиц и функции их распределения по размерным классам [2]. Известно, что указанные параметры пленки в решающей степени определяются условиями формирования ультрадисперсной среды, поэтому задача установления факторов, влияющих на механизмы зародышеобразования и роста пленки имплантированной примеси в полимерной матрице, представляется актуальной. До настоящего времени работы, проводимые в этом направлении, касались изучения зависимости синтезируемых структур от режимов ионно-лучевой имплантации [3,4]. Данная работа посвящена исследованию закономерностей роста металлических коллоидов имплантируемой примеси в зависимости от релаксационного состояния (молекулярной подвижности) полимерной матрицы. С этой целью

была проведена имплантация ионов металла (кобальта) в полимерную подложку (эпоксидный композит), находящуюся на момент облучения как в стеклообразном, так и в вязкотекучем состоянии. Предполагается, что использование состояния вязкой текучести полимера при имплантации позволит устранить структурные дефекты материала, определяющие процесс зародышеобразования металлических частиц в твердом теле, а также увеличить диффузионную подвижность элементов примеси, являющуюся основным механизмом переноса массы в процессе роста металлической пленки.

Анализ влияния релаксационного состояния полимерной подложки на процесс ионного синтеза проводился при сопоставлении результатов электронно-микроскопических исследований имплантированных слоев вязкого эпоксиды с данными по образованию тонких металлических пленок, полученных в стеклообразном полимере.

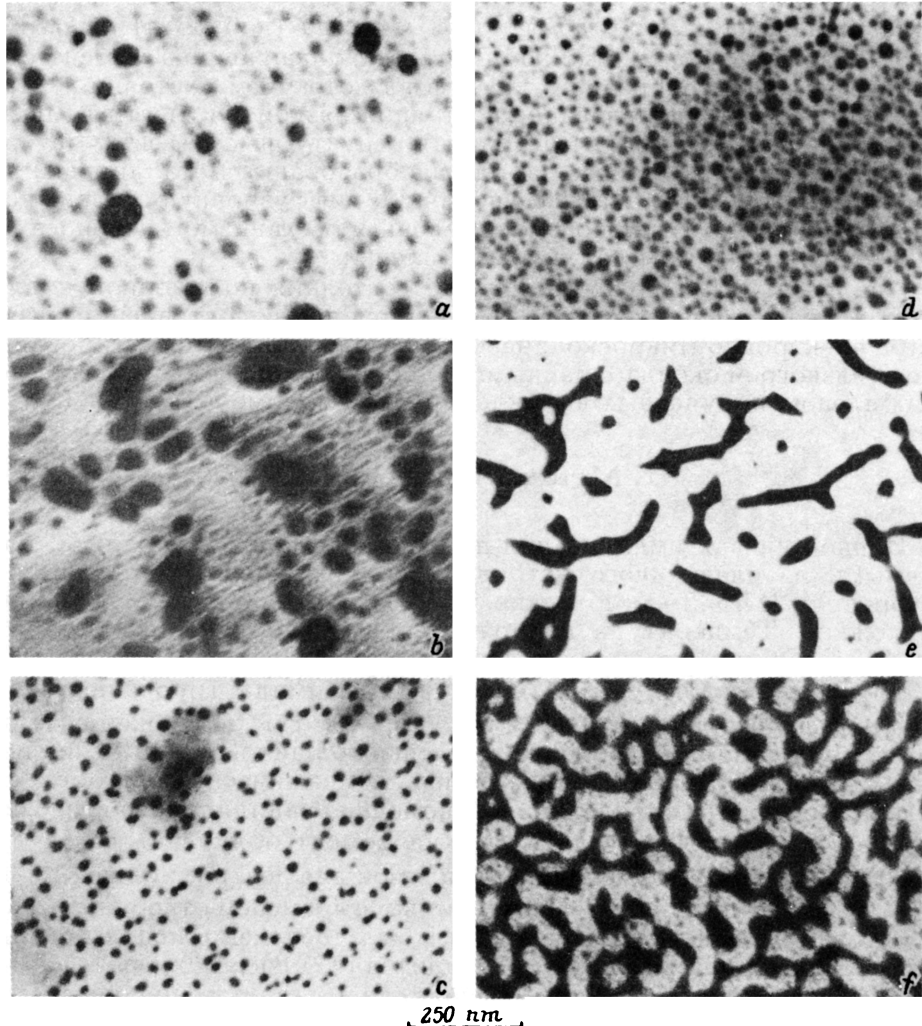
1. Методика эксперимента

Ионно-лучевая имплантация проводилась ионами кобальта, получаемыми из плазменного источника при испарении соли CoCl_3 , на ускорителе ИЛУ-3 как в вязкие, так и в стеклообразные эпоксидные подложки. Температура подложек во время облучения составляла 300–350 К. Облучение проводилось при энергии ионного пучка 40 keV и плотности ионного тока $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Дозы имплантированных ионов кобальта составляли от $0.3 \cdot 10^{17}$ до $2.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Эпоксидные подложки представляли собой тонкие пленки толщиной около $10 \mu\text{m}$, нанесенные центрифугированием на стекла. Динамическая вязкость эпоксидного композита определялась с помощью капиллярного вязкозиметра по стандартной методике [5] и на момент облучения составляла 25–30 Pa·s. Время облучения, необходимое для достижения доз $1.5 \cdot 10^{17}$ и $2.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, становится сопоставимым с временем отверждения композита, поэтому данный эксперимент был проведен с использованием чистой эпоксидной смолы без отвердителя (21 Pa·s).

Структурные исследования выполнялись на просвечивающем электронном микроскопе TESLA-BS500. Для проведения микроскопических наблюдений ультратонкие срезы имплантированных эпоксидных слоев отделялись от стекла и выдерживались в органическом растворителе. По полученным микрофотографиям осуществлялся статистический и дифракционный анализ синтезированных структур.

2. Результаты

На рис. 1 приведены микрофотографии имплантированных слоев эпоксиды, находящихся на момент облучения как в стеклообразном (*a, b*), так и в вязкотекучем состоянии (*c–f*). Оказалось, что имплантация ионами кобальта приводит к формированию в приповерхностной области облучаемого полимера нанометрических частиц металла, размер, форма и фазовый состав которых зависят от релаксационного состояния полимера. Металлические зерна кобальта, сформированные в вязкой среде, находятся в кристаллической α -фазе, тогда как соответствующие образования в стеклообразном полимере аморфны.



250 nm

Рис. 1. Электронные микрофотографии слоев стеклообразного (a, b) и вязкотекучего (c-f) эпоксидного композита, имплантированного ионами кобальта.

a — образцы № 1-6 соответственно. $D(10^{17} \text{ cm}^{-2})$: a, c — 0,3, b, e — 1,5, d — 0,9, f — 2,5.

Для количественного описания размерных параметров синтезированных ультрадисперсных пленок был проведен статистический анализ электронно-микроскопических данных. Определены среднеарифметический d_a и среднегеометрический d_g диаметры частиц, а также среднее арифметическое σ_a и среднее геометрическое σ_g квадратичные отклонения соответствующих величин [2]. Мерой оценки линейного размера индивидуальных частиц служил статистический диаметр Фиде — расстояние между касательными к контуру изображения частицы, проведенными параллельно выбранному направлению [6]. Рассчитанные гранулометрические классификационные характеристики тонкопленочных структур приведены в таблице. На рис. 2 представлены гистограммы распределения частиц по размерам, соответствующие микрофотографиям, показанным на рис. 1, a-e.

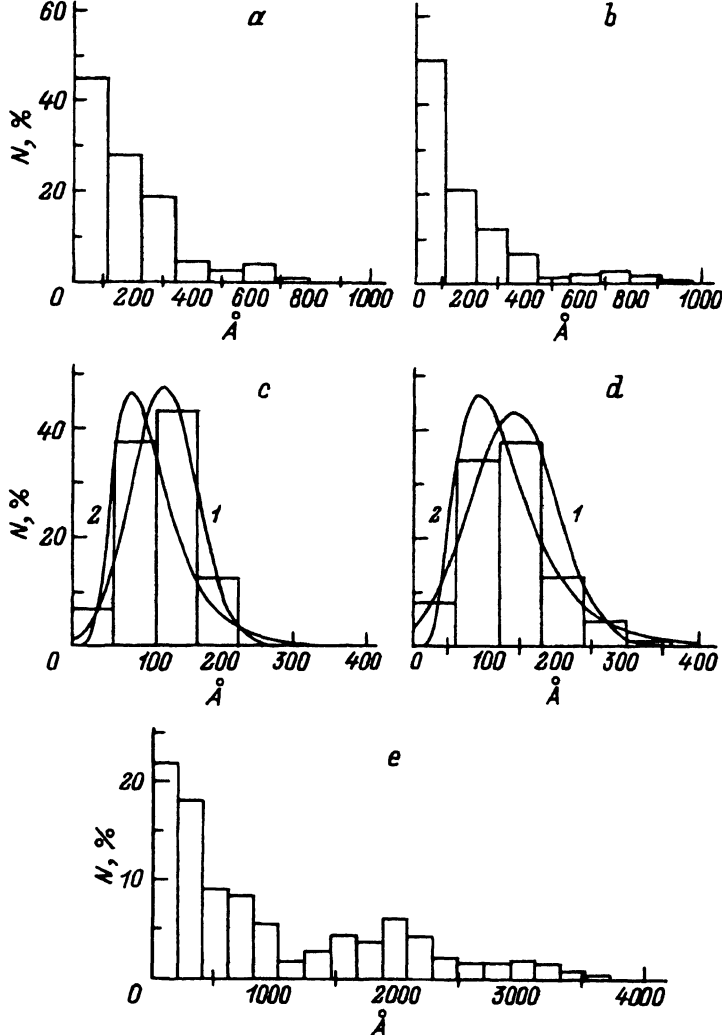


Рис. 2. Гистограммы распределения синтезированных в эпоксидном композите частиц кобальта, наблюдаемых в образце № 1 (а), 2 (b), 3 (c), 4 (d) и 5 (e), а также теоретические кривые нормального (1) и логарифмически нормального (2) распределения.

Анализ статистических данных показал, что форма частиц, синтезированных в стеклообразном эпоксиде, и их распределение по размерным классам практически не зависят от дозы имплантированных ионов кобальта. Индивидуальные кобальтовые частицы (образцы № 1 и 2), образующие пленку, имеют преимущественно каплевидную форму, а их совокупность характеризуется высокой степенью полидисперсности $\theta = (\sigma_a/d_a) \cdot 100\%$ (см. таблицу). Гистограммы распределения металлических частиц по размерным классам имеют два максимума в областях 150–200 и 600–800 Å (рис. 2, а, b), при этом соотношение количества частиц, приходящихся на соответствующие максимумы, составляет примерно 50:1. Увеличение дозы имплантированных ионов кобальта приводит к некоторому возрастанию среднего размера ча-

Номер образца	Доза, 10^{17} ион/ cm^2	Состояние подложки	Тип частиц	$d_a, \text{Å}$	$\sigma_a, \text{Å}$	$\theta, \%$	$d_g, \text{Å}$	$\sigma_g, \text{Å}$
1	0.3	Стеклообразное	Каплевидные	153	94	62	144	2.00
2	1.5	"	"	190	146	77	175	2.40
3	0.3	"	Сферические	149	45	30	140	1.56
4	0.9	"	"	166	62	37	153	1.67
5	1.5	"	Иррегулярные	1208	1050	87	1004	3.31
6	2.5	"	Лабиринтовые	-	-	-	-	-

стиц, однако вид функции их размерного распределения практически не изменяется.

Иная картина наблюдается в случае имплантации оксида, находящегося в вязкотекучем состоянии. Прослеживается зависимость структуры синтезированных пленок от дозы внедряемых ионов кобальта. В диапазоне доз $3 \cdot 10^{16} - 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (образцы № 3 и 4) имплантация кобальтом приводит к образованию в приповерхностной области полимера металлических частиц, форма которых близка к сферической (рис. 1, *c, d*). Средний размер частиц увеличивается с дозой от 149 до 166 Å (см. таблицу). Синтезированные островковые пленки характеризуются узкой кривой распределения по размерным классам, для описания которой экспериментальные гистограммы были сопоставлены с нормальным и логарифмически нормальным распределением. Теоретические кривые распределений приведены на рис. 2, *c, d*. Сравнение эксперимента с расчетом показывает, что функция распределения частиц по размерам в рассматриваемых образцах близка к нормальной и имеет симметричный вид.

Увеличение дозы имплантированных ионов кобальта до $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (образец № 5) существенно изменяет структуру синтезированной пленки. Частицы кобальта приобретают сложную иррегулярную форму, а на кривой размерного распределения появляется второй максимум в области 2000 Å (рис. 2, *e*). Средний размер частиц возрастает до 1208 Å, соответственно увеличивается и степень полидисперсности образца (см. таблицу).

Дальнейшее увеличение количества внедряемой примеси до $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ приводит к тому, что вместо отдельных зерен кобальта наблюдается образование непрерывной лабиринтовой структуры (образец № 6), в которой конденсированный металлический материал разделен узкими каналами неправильной формы шириной 100–400 Å. В самих каналах наблюдаются мелкие зерна кобальта размером порядка 50 Å.

Таким образом, установлено, что в стеклообразном и вязкотекучем полимере формируются ультрадисперсные металлические пленки различной структуры. Следовательно, степень молекулярной подвижности полимерной матрицы является важным фактором, влияющим на механизмы зарождения и роста наночастиц имплантированной примеси. При объяснении найденных закономерностей мы пользова-

лись основными положениями теории зародышеобразования в тонких пленках и теории строения полимерных материалов. Модель формирования тонкой металлической пленки в высокомолекулярной органической среде предлагается в следующем разделе.

3. Обсуждение результатов

При внедрении ускоренных ионов Co^+ в приповерхностную область полимера заряженные частицы испытывают как электронные, так и ядерные столкновения с атомами подложки. Несмотря на то что при энергии имплантации 40 keV торможение большинства ионов осуществляется вследствие ядерных столкновений, все же велика вероятность захвата электрона внедряемым ионом кобальта с превращением его в нейтральный атом [7]. Поскольку большая часть имплантированного кобальта находится в атомарном состоянии, то при достижении определенной степени его пересыщения процесс конденсации атомов в устойчивые металлические зародыши становится термодинамически выгодным [8]. Дальнейшее поступление вещества в маточную среду приводит к росту металлических частиц, размерное распределение которых определяется механизмом образования и роста зародышей.

Обсудим характер размерного распределения кобальтовых частиц, синтезированных при облучении твердотельного эпоксида (образцы № 1 и 2). Следует отметить, что наблюдаемый широкий разброс по размерам каплевидных частиц и два максимума на кривой распределения являются характерными для стеклообразных полимеров и наблюдались ранее в полиметилметакрилате, имплантированном ионами железа [3]. На наш взгляд, причину возникновения широкой двугорбой функции распределения по размерам ультрадисперсных частиц следует искать в структурных особенностях полимерных материалов. Реальные полимеры всегда обладают кристаллоаморфной структурой, в которой нерегулярные дефектные кристаллиты связаны между собой аморфными областями, отличающимися плотностью упаковки макромолекул, их микроструктурированием и т. д. [9]. Кроме того, дополнительную дефектность структуры вызывают радиационные разрушения при ионной имплантации [7]. Известно, что подобного рода неоднородности материала являются эффективными стоками легированных атомов и определяют гетерогенный механизм зародышеобразования частиц на дефектах [2]. Дальнейший рост металлических зерен происходит как за счет непосредственной конденсации поступающего от источника вещества, так и за счет переноса вещества от диссоциирующих термодинамически неустойчивых малых частиц к большим (оствальдское созревание) [2]. Распределение ультрадисперсных частиц по размерам, определяемое гетерогенным механизмом образования зародышей, охватывает широкий диапазон размерных классов и нередко, как в нашем случае, имеет второй максимум [10]. В литературе обычно рассматривают несколько причин образования дополнительного максимума. В наших экспериментах наиболее вероятной причиной возникновения двугорбой кривой является, по-видимому, наличие двух типов центров, стимулирующих образование зародышей. Каждый из наблюдаемых максимумов связан с размером критического зародыша, определяемого энергетическим барьером для зарождения на центре

данного типа. В качестве таких центров могут выступать, например, кристаллические и аморфные области полимера.

Еще одним доказательством гетерогенного зарождения металлической островковой пленки в стеклообразном полимере является неравновесная аморфная структура синтезированных частиц кобальта. Гомогенный механизм подразумевает образование термодинамически стабильной кристаллической фазы.

Итак, совокупность перечисленных фактов позволяет сделать вывод о том, что процесс формирования ультрадисперсной пленки имплантированной примеси в стеклообразном полимере происходит за счет роста зародившихся на дефектах полимера металлических частиц.

Как было отмечено выше, для исключения влияния структурных дефектов облучаемой полимерной подложки на процесс формирования зародышей нами проводилась имплантация ионов кобальта в эпоксидный композит, находящийся на момент облучения в вязкотекучем состоянии. Результатом такого подхода явилось значительное сужение функции распределения синтезируемых металлических частиц по размерам, наблюдаемое, например, в образце № 3 (рис. 2, *с*). Для данного образца размерное распределение кобальтовых частиц близко к нормальному, а среднее геометрическое отклонение укладывается в интервал 1.48 ± 0.12 (см. таблицу). Эти факты свидетельствуют о том, что зарождение частиц в вязкой среде подобно гомогенному процессу конденсации капелек металла в среде инертного газа [2]. Гомогенный механизм зародышеобразования подразумевает определенную последовательность этапов непосредственного образования зародышей, их дальнейшего укрупнения и роста по мере поступления металлического вещества в маточную среду [8]. На начальном этапе происходит образование сферических зародышей и их рост с сохранением формы при некотором уширении функции распределения по размерам. Подобная картина наблюдается при повышении дозы имплантированных в вязкую среду ионов кобальта от $3 \cdot 10^{16}$ до $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (см. рис. 1, *с, d* и таблицу).

Образование частиц иррегулярной формы, наблюдаемых в образце № 5 (рис. 1, *е*), характеризует второй этап роста островковой пленки и связано с коалесценцией, или срастанием, сферических зародышей. Основным механизмом переноса массы при коалесценции является диффузия [2,8], высокое значение которой обеспечивает подвижность макромолекул вязкого композита. Процесс коалесценции приводит к увеличению свободной поверхности подложки и к образованию вторичных зародышей [8]. Эффект вторичного зарождения является причиной появления двух максимумов на кривой распределения частиц кобальта в полимерной матрице (рис. 2, *е*).

Дальнейшее увеличение островков приводит к формированию непрерывной сетчатой структуры с узкими каналами неправильной формы. Так же как и в предыдущем случае, в каналах происходит вторичное зародышеобразование, образуется множество мелких островков. Картина, наблюдаемая в образце № 6 (рис. 1, *ф*), является типичной для третьего этапа роста металлической пленки [8].

Согласно теории, последовательное поступление вещества в маточную среду должно привести к полному заполнению каналов и образованию сплошной поликристаллической пленки. Однако подобные эксперименты в данном исследовании не проводились.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что гетерогенный механизм зарождения металлических частиц в стеклообразном полимере и связанную с ним размерную неоднородность пленки можно избежать, проводя имплантацию в вязкий материал. Используя данный подход и варьируя условия эксперимента, можно синтезировать как системы с узким распределением металлических частиц в полимерной матрице, так и пленки с предсказуемой структурой.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95-02-05845).

Список литературы

- [1] Kazufuna Ogawa. United State Patent. 4.751.100 (1988).
- [2] И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок. Физические явления в ультрадисперсных средах. М. (1984). 224 с.
- [3] В.Ю. Петухов, В.А. Жихарев, В.Ф. Маковский, Ю.Н. Осин, М.А. Митряйкина, И.Б. Хайбуллин, С.Н. Абдуллин. Поверхность 4, 27 (1995).
- [4] V.F. Valeev, S.N. Abdullin. Proc. of ICPS-94. St. Petersburg (1995).
- [5] А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М. (1979). 304 с.
- [6] В.Я. Буланов, Л.И. Кватер, Т.В. Долгань, Т.А. Угольников, В.В. Аксименко. Диагностика металлических порошков. М. (1983). 278 с.
- [7] Х. Риссел, И. Руге. Ионная имплантация. М. (1983). С. 360.
- [8] Л. Майселла, Р. Гленга. Технология тонких пленок. М. (1977). Т. 2. 768 с.
- [9] Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Л. (1990). 432 с.
- [10] И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. Ультрадисперсные металлические среды. М. (1977). 264 с.