

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ИОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК¹

© 2001 г. В. Ю. Петухов*, М. И. Ибрагимова*, Н. Р. Хабибуллина*,
С. В. Шулындина**, Ю. Н. Осин*, Е. П. Жеглов*,
Т. А. Вахонина**, И. Б. Хайбуллин*

* Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра Российской академии наук
420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7

** Институт органической и физической химии Казанского научного центра Российской академии наук
420088 Казань, ул. Арбузова, 8

Поступила в редакцию 03.10.2000 г.
Принята в печать 09.04.2001 г.

Методом ионно-лучевого синтеза в полимерах получены тонкие металлополимерные пленки, состоящие из ансамбля малых металлических частиц в полимерной матрице. Структурные особенности, фазовый состав, а также магнитные свойства синтезированных металлополимерных систем определяются типом исходного полимера, типом внедряемых ионов и режимами ионной имплантации. Предложены механизмы зарождения и роста тонких металлических пленок в полимерах при ионно-лучевом синтезе. В частности, при синтезе ферромагнитных структур в полимерах основную роль при формировании наночастиц играет магнитное диполь-дипольное взаимодействие между растущими частицами.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу и свойствам наночастиц металлов, внедренных в полимерную матрицу, постоянно растет, что объясняется уникальными свойствами этих материалов и широкими возможностями их практического применения [1, 2]. В частности, при образовании ансамбля мелкодисперсных частиц, распределенных в ультратонком слое, вследствие межчастичных взаимодействий, могут проявляться особые свойства тонких металлополимерных пленок. Такие системы практически мало изучены и в настоящее время становятся объектом интенсивного исследования.

Ионная имплантация является одним из универсальных методов модификации физических свойств приповерхностных слоев практически любых кон-

денсированных материалов. При высоких дозах ионной имплантации, когда локальная концентрация внедренных ионов становится сравнимой с концентрацией атомов в веществе, возможен синтез различных химических соединений [3, 4]. Ионно-лучевой синтез позволяет получать тонкие пленки разного состава и структуры в различных матрицах, в том числе и в полимерах. Ранее было показано [5, 6], что при определенных режимах имплантации ионов металлов в ПММА синтезированные структуры представляют собой тонкий слой (~100 нм), состоящий из металлических наночастиц в полимерной матрице – тонкие металлополимерные пленки. Особый интерес вызывают ферромагнитные тонкие металлополимерные пленки, что обусловлено возможностью их использования в качестве носителей для магнитной и магнитооптической записи информации с высокой плотностью.

Хорошо известно, что такие характеристики, как структура и фазовый состав бомбардируемой мишени, в значительной степени определяют процесс ионного синтеза. В связи с этим цель настоя-

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы Академии наук Республики Татарстан (грант 14-09/2000(Ф)).

E-mail: petukhov@kfti.knc.ru (Петухов Владимир Юрьевич).

щей работы – установление основных закономерностей зарождения и роста металлополимерной пленки в процессе ионно-лучевого синтеза в полимерной матрице в зависимости от структуры мишени и типа внедряемых ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие металлополимерные пленки синтезировали высокодозной имплантацией однозарядных ионов переходных металлов в различные полимерные матрицы. Варьируя дозу имплантации, были получены серии образцов с различным количеством внедренного в полимер металла.

В качестве исходных полимерных матриц использовали полимеры трех типов.

Тип I – пленки промышленного ПММА толщиной 1 мм с температурой начала размягчения ~105°C [7]. ПММА широко используют в качестве базового материала при производстве магнитооптических дисков благодаря своей относительно хорошей прозрачности в коротковолновой области спектра, дешевизне, доступности.

Тип II – пленки химически модифицированного ПММА, полученные путем введения в полимерную цепь фосфорсодержащих фрагментов методом радикальной сополимеризации MMA с бис-(2-карбоксиаллилэтил)фенилфосфоноксидом – $C_6H_5P(O)(CH_2CH_2CO_2CH_2CH=CH_2)_2$. Фосфорорганический мономер получали по методике [8]. Однако, в отличие от этой работы, мономер был получен в виде белого твердого вещества с температурой плавления $T_{пл} \sim 40\text{--}42^{\circ}\text{C}$. Сополимеризацию проводили в растворе бензола в атмосфере аргона при 70°C в присутствии 1% перекиси бензоила от массы мономеров. Сополимер выделяли осаждением в серный эфир, очищали трехкратным переосаждением из раствора бензола в эфир и сушили до постоянной массы в вакууме. Гель-фракция не образуется. Сополимер содержал 4.5 мол. % фосфорорганического мономера по анализу на фосфор.

Хорошая растворимость химически модифицированного ПММА в органических растворителях (бензол, ацетон, хлороформ и т.д.), практически полное отсутствие ненасыщенности в сополимере (по данным ИК-спектроскопии) и наличие в спектре ЯМР ^{31}P только одного сигнала в области 36.2 м. д., соответствующего фосфиноксидам с алкильными группами у атома фосфора, указывают на отсутствие сшивания макромолекул и образование циклических структур в макроцепи, характерных для полимеризации диаллильных производных фосфора [9]. Далее пленки химически мо-

дифицированного ПММА толщиной в несколько микрон наносили на кремниевые пластины методом центрифугирования из 10%-ного раствора полимера в ацетоне с последующей сушкой при комнатной температуре.

Спектры ЯМР на ядрах ^{31}P были получены на спектрометре "Bruker MSL-400" на частоте 161 МГц, ИК-спектры снимали на приборе UR-20.

Тип III – пленки промышленного ПЭТФ толщиной 3 мкм. ПЭТФ характеризуется высокой степенью кристалличности, жесткостью, повышенной радиационной стойкостью, достаточно высокой температурой плавления (260°C) [10].

Имплантацию во все полимерные мишени проводили однозарядными ионами 3d-металлов ферромагнитного железа и диамагнитной меди на установке ИЛУ-3 с энергией 40 кэВ. Дозу облучения варьировали в пределах $\Phi = 10^{16}\text{--}6 \times 10^{17}$ ион/см², плотность ионного тока j изменяли от 1 до 6 мА/см². Температура подложки составляла 20°C.

Поскольку свойства материала во многом определяются составом, размером и структурой синтезированных частиц, проводили электронно-микроскопические исследования полученных тонких металлополимерных пленок с использованием просвечивающего электронного микроскопа "Tesla BS-500". Одновременно со структурными исследованиями на этом же микроскопе, работающем в режиме электронной микродифракции на просвет с областью микрозондирования ~1 мкм, проводили фазовый анализ имплантированных слоев. Препарирование образцов ПММА и химически модифицированного ПММА для электронной микроскопии осуществляли путем травления подложки с неимплантированной стороны в смеси ацетона и хлороформа (1 : 1).

С помощью метода ферромагнитного резонанса регистрировали появление магнитной фазы, а также определяли характер распределения и форму ферромагнитных частиц в слое. Магнитные свойства исследовали при комнатной температуре методом ферромагнитного резонанса на радиоспектрометре "Varian E-12", работающем на частоте $v = 9.5$ ГГц. О формировании тонкой магнитной пленки свидетельствовала сильная угловая зависимость сигнала поглощения от ориентации образца по отношению к внешнему магнитному полю. Измерения проводили при двух ориентациях образца по отношению к внешнему магнитному полю: параллельно либо перпендикулярно нормали к поверхности. Для обработки спектров ферромагнитного резонанса использовали теорию Киттеля [11].

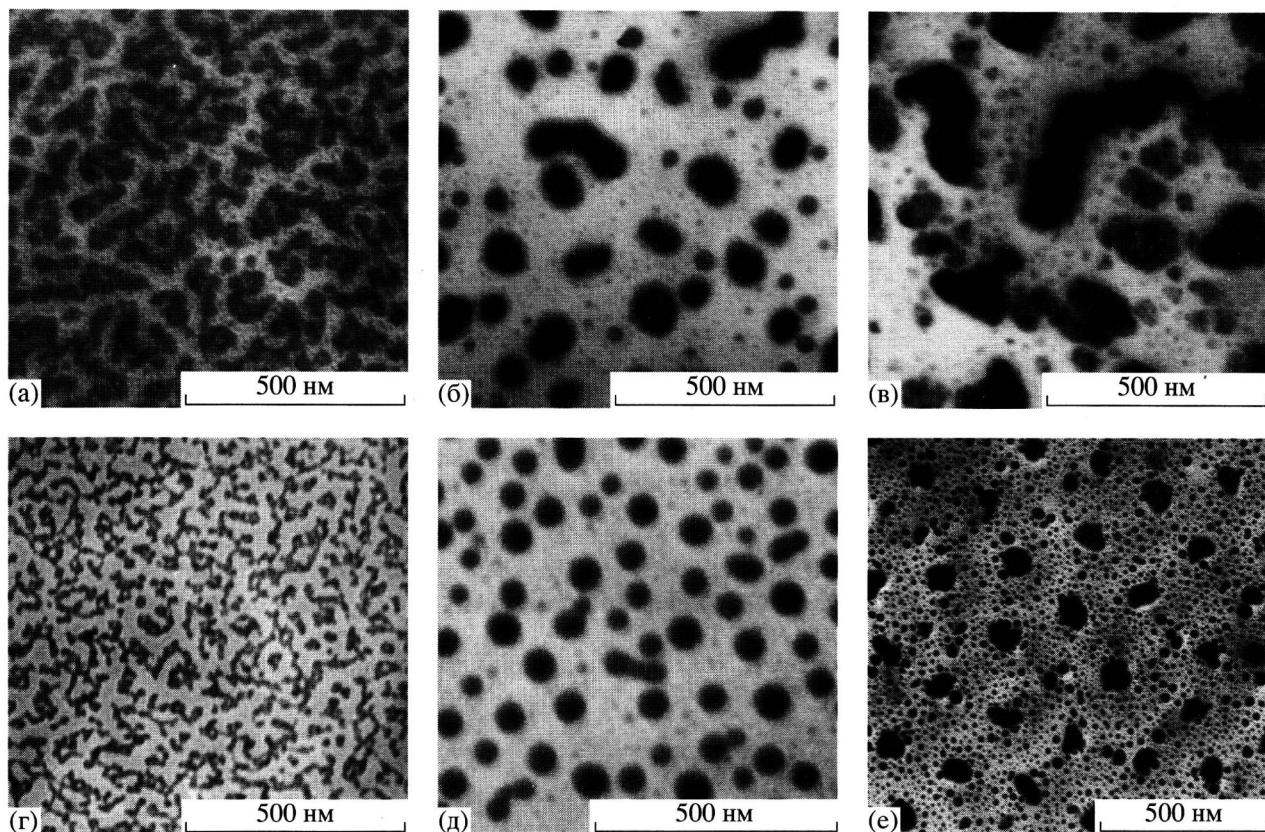


Рис. 1. Микрофотографии образцов химически модифицированного ПММА (а–в) и ПММА (г–е), имплантированных ионами Fe^+ с дозами $\Phi = 1.2 \times 10^{17}$ (а, г), 1.8×10^{17} (б, д), $3 \times 10^{17} \text{ Fe}^+/\text{см}^2$ (в, е). Плотность ионного тока $j = 4 \text{ мкA}/\text{см}^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Исследование имплантированных образцов ПММА и химически модифицированного ПММА методом ПЭМ показало, что при малых дозах облучения ионами $3d$ -металлов изменений в морфологии и структуре приповерхностных слоев не наблюдается вплоть до дозы 3×10^{16} ион/ см^2 . С увеличением дозы на микрофотографиях появляются нанодисперсные частицы вторичной фазы. При этом наблюдается четкая зависимость формы и размера частиц не только от режимов имплантации, но и от структуры исходного полимера и типа бомбардирующих ионов.

Имплантация ионов Fe^+ . На рис. 1 приведены последовательные микрофотографии, отражающие основные этапы роста тонких металлополимерных пленок, полученных имплантацией ионов Fe^+ в ПММА, химически модифицированном ПММА и имеющие место в интервале доз имплантации 3×10^{16} – $6 \times 10^{17} \text{ Fe}^+/\text{см}^2$. Необходимо отметить, что в процессе формирования этих пленок реали-

зуются основные стадии, характерные для выращивания тонких пленок другими методами [12].

При дозах облучения выше $3 \times 10^{16} \text{ Fe}^+/\text{см}^2$ происходит зарождение и рост новой фазы. Форма синтезированных частиц в плоскости пленки близка к кругу. По мере набора дозы происходит как укрупнение частиц, так и увеличение их плотности. С ростом дозы облучения начинается процесс коагуляции частиц, завершающийся формированием лабиринтной структуры. Однако, как видно из сопоставления изображений, приведенных на рис. 1а и 1г, размер синтезированных частиц в химически модифицированном ПММА больше, чем в ПММА: средняя ширина конгломератов составляет ~ 20 и ~ 10 нм, а длина ~ 200 и ~ 150 нм соответственно.

Дальнейшее увеличение дозы приводит к кардинальным изменениям в морфологии приповерхностных слоев, заключающимся в трансформации структуры от “лабиринтной” к “гранулярной” с явным бимодальным распределением частиц по размерам (рис. 1б и 1д). Как видно из микрофотографий, форма синтезированных частиц в ПММА и

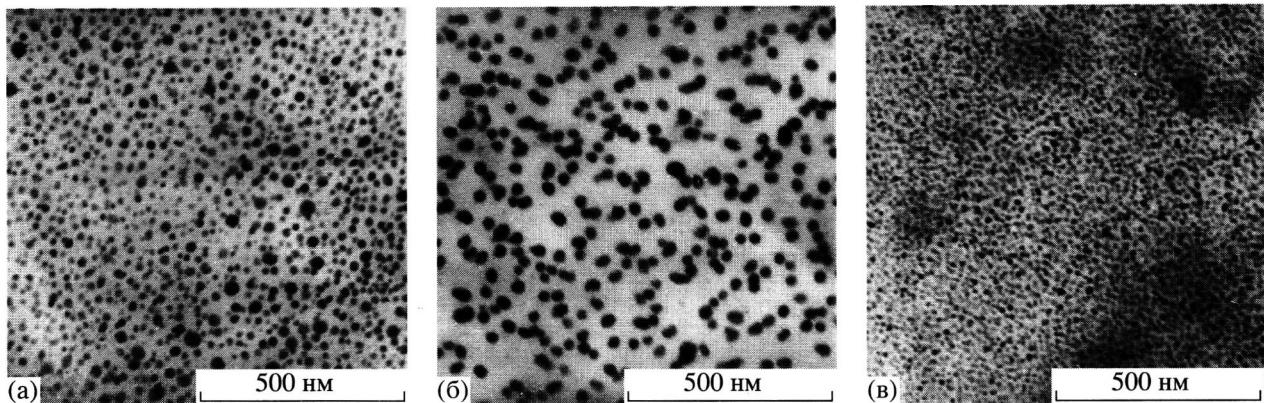


Рис. 2. Микрофотографии образцов ПММА (а, б) и химически модифицированного ПММА (в), имплантированных ионами Cu^+ с дозами $\Phi = 2.5 \times 10^{17}$ (а, в) и $3.7 \times 10^{17} \text{ Cu}^+/\text{см}^2$ (б). $j = 4 \text{ мкА}/\text{см}^2$.

химически модифицированном ПММА подобная, но их поперечный размер в ПММА значительно меньше: соответственно ~ 5 и ~ 15 нм для мелких частиц, имеющих высокую поверхностную плотность, и ~ 50 и ~ 150 нм для "квазикруглых" крупных частиц.

В области больших доз облучения $\Phi > 2 \times 10^{17} \text{ Fe}^+/\text{см}^2$ (рис. 1в и 1е) происходит дальнейшее коагуляционное укрупнение частиц. При этом наблюдается резкое отличие в форме и распределении частиц в зависимости от типа полимерной матрицы. В химически модифицированном ПММА, наряду с практически круглыми мелкими частицами размером ~ 20 нм формируются конгломераты длиной до 600 нм и более. В ПММА при идентичных условиях синтезируется гранулярная пленка, причем распределение частиц по размерам бимодально [13]: 20 и 80–100 нм. Необходимо также отметить, что в расположении крупных частиц наблюдается сверхструктурное упорядочение (рис. 1е): частицы расположены периодически, образуя плоскую плотно упакованную сверхрешетку с расстоянием между большими частицами ~ 250 нм.

Имплантация ионов Cu^+ . Для установления механизма зарождения и роста новой фазы в ПММА и химически модифицированном ПММА при внедрении ионов 3d-металлов были проведены дополнительные эксперименты по имплантации ионов меди. Медь, как и железо, является 3d-элементом, но в отличие от железа, медь диамагнитна. Было установлено (рис. 2), что в результате имплантации ионов меди в полимерах также наблюдается образование вторичной фазы. Однако даже при высоких дозах облучения синтезированные частицы имеют форму, близкую к сферической, причем их средний размер составляет всего ~ 10 нм. Эта величина почти на порядок меньше, чем при имплантации ионов железа.

Поскольку не удалось подобрать подходящий растворитель для ионно-имплантированного ПЭТФ, электронно-микроскопические исследования для тонких металлополимерных пленок в этом полимере не проводили.

Фазовый анализ

В табл. 1 приведены результаты идентификации данных микродифракции для ПММА и химически модифицированного ПММА, имплантированных ионами железа. Как видно, основной фазой для обоих типов полимеров является α -Fe. Отличительной особенностью химически модифицированного ПММА является повышенное содержание оксида Fe_3O_4 . В ПММА образование оксидов имеет место лишь при высоких плотностях ионного тока [4]. Во всех исследованных образцах обнаружена также алмазоподобная углеродная пленка.

В случае имплантации ионов меди фазоструктурный анализ показал возникновение фаз металлической меди и алмазоподобной пленки в ПММА, тогда как в химически модифицированном ПММА наряду с металлической медью и алмазоподобной углеродной пленкой наблюдается формирование оксида Cu_2O (табл. 2).

Ферромагнитный резонанс

Появление спектров ферромагнитного резонанса при определенной дозе облучения указывает на формирование ферромагнитной фазы при этой дозе. На рис. 3 в качестве иллюстрации приведен типичный спектр ферромагнитного резонанса для имплантированного железом полимера. Доза имплантации, при которой фиксируется появление сигнала ферромагнитного резонанса, зависит от типа исходной матрицы. Для ПЭТФ – это доза

Таблица 1. Межплоскостные расстояния d и относительные интенсивности I рефлексов на электронограммах для ПММА и химически модифицированного ПММА, имплантированных железом ($\Phi = 3 \times 10^{17} \text{ Fe}^+/\text{cm}^2$, $j = 4 \text{ мКА}/\text{см}^2$) и табличные значения для $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3O_4 [25] и алмазоподобной пленки [26]

$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$
ПММА	химическая модификация ПММА	$\alpha\text{-Fe}$			Fe_3O_4			С, алмаз	
экспериментальные данные				данные работ [25, 26]					
2.03	о. с.	2.99 2.56	ср. о. с.	2.07 1.64	с. ср.	2.03 1.43	100 19	2.10 1.48	32 80
1.43	сл.	1.51	с.	1.27	ср.	1.43		1.61	64
1.27	с.	1.27	ср.	1.16	о. с.	1.17	30	1.28	20
1.16	ср.	1.16	о. с.	1.09	сл.	1.01	9	1.092	32
1.076	сл.	1.09 0.95	сл. сл.	1.09 0.95	сл. сл.	1.01 0.91	9 12	1.072 0.97	40 16
0.84	о. сл.	0.86 0.79	о. сл. о. сл.	0.86 0.79	о. сл. о. сл.	0.82	6		0.88
									10

$\Phi > 2 \times 10^{16} \text{ Fe}^+/\text{cm}^2$, для химически модифицированного ПММА – $\Phi > 4 \times 10^{16} \text{ Fe}^+/\text{cm}^2$, а для ПММА эта доза значительно выше – $\Phi > 10^{17} \text{ Fe}^+/\text{cm}^2$.

Предполагается, что мелкодисперсные металлические частицы, из которых состоит тонкая магнитная пленка, представляют собой ансамбль слабо взаимодействующих между собой сплюснутых эллипсоидов вращения. В общем случае угловая зависимость линий поглощения описывается классической формулой Киттеля [11]

$$(\omega/\gamma)^2 = [H_0 \cos(\theta - \theta_H) - H_{\text{eff}} \cos 2\theta] \times [H_0 \cos(\theta - \theta_H) - H_{\text{eff}} \cos^2 \theta], \quad (1)$$

где H_0 – напряженность внешнего статического магнитного поля; H_{eff} – эффективное поле анизотропии; θ и θ_H – углы между вектором намагниченности или вектором внешнего магнитного поля и нормалью к поверхности соответственно.

Величина H_{eff} и гиромагнитное отношение γ (или g -фактор) вычислялись путем подстановки экспериментальных значений H_0 , получаемых при перпендикулярной и параллельной ориентации образца, в уравнение (1).

Основными компонентами, вносящими вклад в эффективное поле анизотропии H_{eff} в уравнении (1), могут быть поле кристаллографической анизотропии H_a , поле диполь-дипольного взаимодействия между частицами H_{d-d} и поле, связанное с анизотропией формы отдельных частиц H_f

$$H_{\text{eff}} = H_a + H_{d-d} + H_f \quad (2)$$

Оценим величины слагаемых в формуле (2) для конкретного случая, представленного на рис. 1е.

Для поликристаллического кубического ферромагнетика с учетом только первой константы анизотропии усреднение поля анизотропии по всем ориентациям дает [14]

$$\overline{H_a^2} = \frac{16}{21} H_{A1}^2 \quad (3)$$

Здесь $H_{A1} = K_1/M_S$. Для железа при 20°C $K_1 = 4.72 \times 10^5 \text{ эрг}/\text{см}^3$, M_S – намагниченность насыщения, равная 1707 Гс [15].

Для оценки диполь-дипольного взаимодействия H_{d-d} были рассчитаны две решеточные суммы: в первом случае внешнее магнитное поле ориентировано параллельно плоскости поверх-

Таблица 2. Межплоскостные расстояния d и относительные интенсивности I рефлексов на электронограммах для ПММА и химически модифицированного ПММА, имплантированных медью ($\Phi = 2.5 \times 10^{17} \text{ Cu}^+/\text{см}^2$, $j = 4 \text{ мКА}/\text{см}^2$) и табличные значения для Cu, Cu₂O [25] и алмазоподобной пленки [26]

$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$			
ПММА	химическая модификация ПММА			Cu	Cu ₂ O			C, алмаз				
экспериментальные данные				данные работ [25, 26]								
2.08	о. с.	2.43	ср.	2.08	100	2.45	100	2.05	100			
1.8	с.	2.07	о. с.	1.81	53	2.12	31					
		1.82	ср.			1.51	44					
		1.54	ср.									
1.27	с.	1.26	ср.	1.277	33	1.28	31	1.26	50			
						1.228	5					
1.081	ср.	1.09	ср.	1.089	33	1.065	3	1.072	40			
				1.043	9	0.977	5					
						0.953	3					
0.81	ср.	0.81	о. сл.	0.905	3	0.869	3	0.885	10			
0.72	о. сл.	0.73	сл.			0.819	3	0.813	25			
0.68	о. сл.	0.68	сл.					0.721	40			
								0.68	20			

ности образца H_{d-d}^{\parallel} , в другом – перпендикулярно поверхности образца H_{d-d}^{\perp} . В обоих случаях предполагалось, что внутреннее магнитное поле на определенной “пробной” точечной частице создается из полей диполь-дипольного взаимодействия окружающих частиц. При этом все магнитные

моменты частиц уже ориентированы параллельно друг другу в соответствии с внешним магнитным полем H_0 . Как показывают расчеты, для образца, изображенного на рис. 1e (при учете шести ближайших соседей), значения решеточных сумм составляют соответственно $H_{d-d}^{\parallel} = 3m/r^3 \sim 75 \text{ Э}$ и

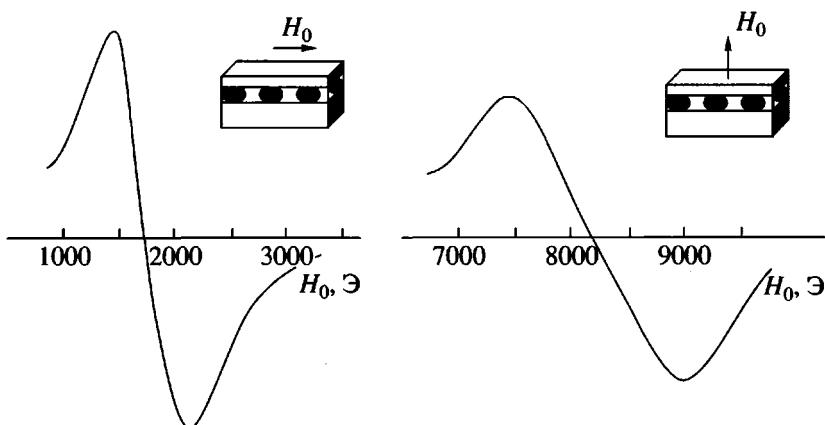


Рис. 3. Типичный спектр ферромагнитного резонанса. ПММА, имплантированный ионами Fe^+ с дозой $\Phi = 1.8 \times 10^{17} \text{ Fe}^+/\text{см}^2$, $j = 4 \text{ мКА}/\text{см}^2$.

$H_{d-d}^{\perp} = -6m/r^3 \sim -150$ Э, где магнитный момент отдельной частицы $m = M_S V$ (V – объем частицы), r – расстояние между частицами. Для семи элементарных ячеек (частичка в окружении двадцати четырех ближайших соседей) $H_{d-d}^{\parallel} = 4.3m/r^3 \sim 107$ Э и $H_{d-d}^{\perp} = -8.5m/r^3 \sim -213$ Э соответственно. Далее ряд решеточных сумм достаточно быстро сходится.

Поле H_f , связанное с анизотропией формы индивидуальных частиц, было взято в виде

$$H_f = \Delta D M_S, \quad (4)$$

где $\Delta D = N_{\perp} - N_{\parallel}$, а N_{\perp} и N_{\parallel} – размагничивающие факторы вдоль большой и малой осей эллипсоида соответственно. Для сплюснутых эллипсоидов вращения ΔD определяется уравнением Осборна [16]

$$\Delta D = 4\pi \frac{2 + \mu^2}{2(1 - \mu^2)} - \frac{3}{2} \frac{\mu}{(1 - \mu^2)^{3/2}} \arcsin \sqrt{1 - \mu^2} \quad (5)$$

Здесь μ – параметр эллиптичности (отношение малой полуоси эллипсоида вращения к большой).

Проведенные оценки показали, что максимальный вклад в величину H_{eff} от первых двух членов в уравнении (2) для образца, показанного на рис. 1e, составляют соответственно 4 и 5% от величины третьего члена. Поэтому можно считать, что основной вклад в анизотропию сигнала ферромагнитного резонанса вносит анизотропия формы индивидуальной частицы, и в дальнейшем члены H_a и H_{d-d} при расчетах не учитывали. Тогда можно записать выражение для эффективной намагниченности насыщения, вычисляемой из спектров ферромагнитного резонанса, в виде

$$M_{eff} = \Delta D M_S \quad (6)$$

Принимая намагниченность насыщения M_S равной намагниченности α -Fe, можно из значений для M_{eff} вычислить ΔD для сплюснутого эллипсоида вращения, а затем по формуле Осборна (5) определить величину параметра эллиптичности μ . На рис. 4 приведены зависимости $\mu = \mu(\Phi)$ для имплантированных однозарядными ионами железа образцов ПММА (кривая 1), химически модифицированного ПММА (кривая 2) и ПЭТФ (кривая 3). Как видно, доза ионно-лучевого синтеза, при которой регистрируется ферромагнитная фаза, определяется типом полимера, т.е. его структурой. Таким образом, установлено, что в ПЭТФ появление ферромагнитной фазы происходит при дозах в ~5 раз меньших, чем в ПММА, и в ~2 раза меньших, чем в химически модифици-

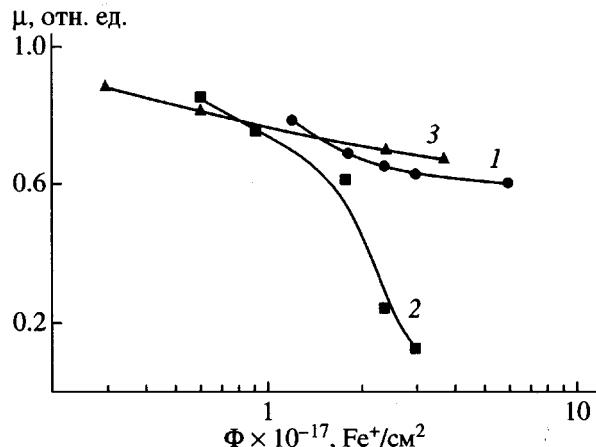


Рис. 4. Зависимость параметра эллиптичности μ от дозы ионного облучения Φ для имплантированных ионами Fe^+ образцов ПММА (1), химически модифицированного ПММА (2) и ПЭТФ (3). $j = 4 \text{ мкA}/\text{cm}^2$.

рованном ПММА. От типа полимера также зависит характер роста тонких металлокомпозитных пленок. Так, при одинаковом количестве внедренного вещества и при одинаковой толщине имплантированного слоя форма индивидуальных частиц различна в разных полимерах. В гомогенном по структуре и однородном по плотности ПММА форма частиц близка к сферической, а в химически модифицированном ПММА размеры частиц в плоскости пленки гораздо больше, что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии (рис. 1в, 1е).

Известно, что малые ферромагнитные частицы однодоменны, причем критический размер однодоменности для сферической частицы железа составляет $(R_0)_{\text{Fe}} \sim 100 \text{ \AA}$ [17]. Сильно вытянутые плоские частицы α -Fe могут оставаться однодоменными вплоть до микронных размеров [18].

Если размер однодоменной частицы мал, то существует вероятность того, что тепловое движение атомов в частице приведет к неустойчивости ее намагниченности. При этом магнитные моменты атомов остаются параллельными друг другу, а направление суммарного магнитного момента частицы флюкутирует. Время таких флюкутаций зависит от размеров частицы, температуры и подчиняется закону Аррениуса [19, 20].

$$\tau = \tau_0 \exp(\sum \Delta E_i/kT), \quad (7)$$

где τ называется временем суперпарамагнитной релаксации. Величина $f_0 = 1/\tau_0 = 10^9 \text{ с}^{-1}$ [21] имеет смысл верхнего предела частоты переходов при изменении направления вектора намагниченности; $\sum \Delta E_i$ – высота энергетического барьера, который необходимо преодолеть вектору намагниченности каждой частицы, чтобы под влиянием тепловой активации перейти из одного направления легкого намагничивания в другое. Суммарный энергетический барьер должен в общем случае учитывать магнитокристаллическую анизотропию, анизотропию формы, магнитострикцию и поверхностную анизотропию.

Оценим минимальный диаметр сферической частицы, проявляющей ферромагнитные свойства в наших измерениях методом ферромагнитного резонанса. Приняв за характеристическое время эксперимента по ферромагнитному резонансу величину, обратную рабочей частоте спектрометра $t_{FMR} = 1/v \sim 10^{-10} \text{ с}$, и подставив это значение в качестве времени суперпарамагнитной релаксации в выражение (7), получим диаметр частиц $\sim 4 \text{ нм}$. При этом следует отметить, что вклад от анизотропии формы в суммарный энергетический барьер нулевой, так как для сплюснутого эллипса-да вращения намагниченность имеет вид “легкая плоскость”, и все ориентации M_s этой плоскости равновероятны. Таким образом, проведенные оценки показывают, что для измерений ферромагнитного резонанса на частоте 9.5 ГГц все частицы на микрофотографиях, представленных на рис. 1, однодомены и ферромагнитны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Понимание вопроса об ионном синтезе новых фаз предполагает знание нескольких ключевых моментов, таких как зарождение новой фазы, механизм роста, фазовый состав.

Фазовый состав

Образование той или иной фазы при любом синтезе в конечном итоге определяется энергетическими соображениями.

При высоких дозах имплантации 3d-элементов в химически модифицированном ПММА регистрировали образование трех основных фаз: металлической фазы, оксида и алмазоподобного углерода, тогда как в ПММА наблюдали наличие лишь двух фаз: металлической и алмазоподобного углерода. Такое различие, по всей видимости, связано с наличием фосфорсодержащих фрагментов в химически модифицированном ПММА. Это может

быть обусловлено либо активацией кислорода при образовании комплексов с переносом заряда между ионами металлов и молекулой кислорода [22], либо высокой гидрофильностью фосфорильной группы, приводящей к сорбции воды и увеличению вероятности взаимодействия воды с мелкодисперсными частицами металла с образованием оксидов в процессе ионно-лучевого синтеза [23].

Образование мелкодисперсного алмазоподобного углерода связано с деструкцией полимера. Отметим, что процесс карбонизации, возникающий вследствие ионного облучения полимеров, характерен для полимерных матриц [24].

Зарождение новой фазы

На начальном этапе происходит зарождение и рост малых кристаллитов. Тип бомбардирующих ионов при этом оказывается незначительно, тогда как структура исходного полимера определяет плотность зарождающихся частиц и, как следствие, их размер.

Зарождение новых фаз при ионно-лучевом синтезе обычно происходит по гетерогенному механизму на центрах нуклеации, которыми в полимерах могут быть как естественные микропустоты, так и радиационно-индукционные центры. Количество таких центров определяет на начальном этапе плотность зарождающихся нанодисперсных частиц в слое и, в конечном итоге, их размер. Эксперименты по имплантации ионов меди в ПММА и химически модифицированный ПММА подтверждают это. Как видно из рис. 2, в химически модифицированном ПММА центров зарождения больше, а размер частиц соответственно меньше, чем в ПММА. При одинаковом количестве внедренного вещества ($\Phi = 2.5 \times 10^{17} \text{ Cu}^+/\text{см}^2$) на 1 мкм^2 ПММА располагается ~ 600 частичек размером $\sim 15\text{--}20 \text{ нм}$, в то же время в химически модифицированном ПММА на той же площади находится 2800 частичек со средним диаметром $\sim 6\text{--}10 \text{ нм}$. Это можно объяснить тем, что химически модифицированный ПММА имеет значительное количество естественных пустот из-за довольно большого размера атомов фосфора и наличия циклических структур. Несмотря на то, что в химически модифицированном ПММА содержится всего 4.5 мол. % фосфорорганического мономера, даже этого количества оказывается достаточным для изменения процесса зарождения новой фазы.

Механизм роста

Предполагается, что рост новой фазы происходит по диффузионно-коагуляционному механизму. При таком механизме роста тонких металлополимерных пленок существенную роль играют как тип внедряемого иона, так и структура исходной матрицы.

Как показывают экспериментальные данные (рис. 1), при ионно-лучевом синтезе в полимерах процесс роста новой фазы определяется не только диффузией внедренных атомов, но и миграцией отдельных сформировавшихся частиц. При имплантации ионов железа образующиеся в полимерах крупные частички представляют собой конгломераты мелких частиц, в отличие от системы, полученной при имплантации ионов меди (рис. 2). Этот факт указывает на то, что мелкие частицы могут мигрировать в полимере при имплантации, а в случае ферромагнитных частиц, коагулировать. Сравнение этих экспериментов свидетельствует о том, что движущей силой миграции и коагуляции малых частиц является магнитное взаимодействие.

Из рис. 1e, например, видно, что ансамбль частиц состоит из мелких (диаметр ~20 нм) и крупных частиц (диаметр ~100 нм). Как указано выше, магнитный момент однодоменной частицы флюктуирует с частотой, зависящей от ее объема. Время суперпарамагнитной релаксации магнитных моментов τ для частиц с диаметром 20 нм, вычисленное по формуле (7), составляет $\sim 10^{-4}$ с. Для малых суперпарамагнитных частиц, частота флюктуаций которых велика, в среднем направленного движения магнитных моментов нет. По мере роста объема частиц время τ увеличивается, и частицы, магнитные моменты которых антипараллельны, успевают объединиться. Движение малых частиц в полимере может иметь место вследствие того, что под действием имплантации появляется большое количество радиационных дефектов, а это ускоряет диффузию, кроме того, температура полимера повышается вплоть до размягчения. Конгломераты частиц, по-видимому, неподвижны. Таким механизмом коагуляции хорошо объясняется бимодальность в распределении ферромагнитных частиц.

Наличием магнитного диполь-дипольного взаимодействия между частицами можно объяснить также образование сверхструктурного упорядочения больших частиц (рис. 1e): все большие неподвижные ферромагнитные частицы примерно одинакового размера и каждая имеет свою "об-

ласть влияния", с которой он "собирает" мелкие частицы.

В случае имплантации ионов железа на процесс роста новой фазы существенное влияние оказывает исходная структура полимера. В частности, наличие дополнительных естественных микропустот в химически модифицированном ПММА по сравнению с ПММА обусловливает ускоренную диффузию синтезированных частиц и их коагуляцию, при этом магнитные частицы в химически модифицированном ПММА растут "быстрее", чем немагнитные. Кроме того, структура исходного полимера оказывает влияние на форму и размер ферромагнитных частиц. При одних и тех же условиях в ПММА происходит формирование частиц с формой, более близкой к сферической, тогда как в химически модифицированном ПММА образуются сильно сплюснутые эллипсоиды вращения и крупная лабиринтная структура вплоть до образования квазисплошного в магнитном отношении слоя (для тонкой металлополимерной пленки, приведенной на рис. 1в, значение $4\pi M_{eff} = 15700$ Гс, а для объемного железа $4\pi M_s = 21500$ Гс).

При использовании в качестве мишени ПЭТФ, обладающего высокой степенью кристалличности, высокой плотностью и радиационной стойкостью, формирование ферромагнитной фазы происходит при дозах в ~5 раз меньших, чем в ПММА и в ~2 раза меньших, чем в химически модифицированном ПММА. По всей видимости, это связано с тем, что в ПЭТФ образуется меньшее число центров зарождения, а рост частиц происходит путем диффузии внедренных атомов. Следствием этого является то, что при имплантации магнитных атомов в ПЭТФ синтезируемые частички раньше достигают размеров, достаточных для регистрации ферромагнитной фазы.

ВЫВОДЫ

Таким образом, с помощью имплантации ионов переходных металлов с высокими дозами в полимерах можно получать ферромагнитные тонкие металлополимерные пленки с регулируемой структурой. Морфология и фазовый состав таких пленок определяются как структурой исходного полимера, так и типом внедряемых ионов и режимами ионной имплантации: дозой, плотностью ионного тока и т.д. С увеличением дозы морфология тонких металлополимерных пленок изменяется подобным образом для всех типов полимеров, проходя последовательно через четыре основные структуры, характерные для роста пленок: нанодисперс-

ные частички, малые лабиринтные структуры, большие конгломераты, квазисплошная пленка.

Механизм роста тонких ферромагнитных пленок обусловлен как диффузией имплантированных атомов, так и миграцией синтезированных частиц. Основной причиной миграции является взаимодействие магнитных моментов однодоменных частиц.

Подбирая соответствующим образом структуру полимера или вводя в полимерную цепь дополнительные функциональные группы, можно достаточно эффективно управлять фазовым составом тонких металлополимерных пленок, размерами отдельных частиц и их распределением по размерам.

В заключение следует отметить, что тонкие металлополимерные пленки, полученные в различных полимерных матрицах методом ионно-лучевого синтеза, не подвергаются процессу старения (спектры ферромагнитного резонанса тонких металлополимерных пленок практически не изменились в течение 3 лет).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков А.В., Москвина М.А., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 963.
2. Ogawa S., Hayashi Y., Kobayashi N., Tokizaki T., Nakamura A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. L331.
3. Akimchenko I.P., Krasnoperov V.V. // Proc. of the First USA-USSR Seminar on Ion Implantation. Albany, USA, 1977. P. 31.
4. Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Смирнова Л.С. Новосибирск: Наука, 1980.
5. Petukhov V.Yu., Zhikharev V.A., Ibragimova M.I., Zheglov E.P., Bazarov V.V., Khaibullin I.B. // Solid State Commun. 1996. V. 97. № 5. P. 361.
6. Петухов В.Ю., Жихарев В.А., Маковский И.Ф., Осин Ю.Н., Митряйкина М.А., Хайбуллин И.Б., Абдуллин С.Н. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 4. С. 27.
7. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965.
8. Винокурова Г.М., Фаттахов С.Г. // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. № 1. С. 67.
9. Berlin K.D., Butler Y.B. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 11. P. 2712.
10. Gowariker V.R., Viswanathan N.V., Sreedhar Jayadev. Polymer Science. New Delhi, India: Wiley Eastern Limited, 1986.
11. Kittel C. // Phys. Rev. 1948. V. 65. P. 155.
12. Багмут А.Г., Косевич В.М., Николайчук Г.П., Сарана В.Д. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1999. № 2. С. 54.
13. Петухов В.Ю., Жихарев В.А., Хабибуллина Н.Р., Хайбуллин И.Б. // Высокочистые вещества. 1993. № 3. С. 45.
14. Schloman E. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 6. № 2/3. P. 242.
15. Gengnagel H., Hofmann U. // Phys. Status Solidi. 1968. V. 29. № 2. P. 91.
16. Osborn J.A. // Phys. Rev. 1945. V. 67. P. 351.
17. Кондорский Е.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 8. С. 1638.
18. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971.
19. Амуляевичус А.П., Суздалев И.П. // Журн. эксперим. и техн. физики. 1973. Т. 64. № 5. С. 1702.
20. Morrish A.H. The Physical Principles of Magnetism. New York; London; Sidney: Wiley, 1965.
21. Morup S. // Hyperfine Interaction. 1990. V. 60. P. 959.
22. Osada Z. // Polym. Degrad. and Stab. 1988. V. 20. P. 203.
23. Гладышев Г.П., Ериков Ю.А., Шустрова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979.
24. Попок В.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1998. № 6. С. 103.
25. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
26. Палатник Л.С., Гусева М.Б. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 87. № 3(9). С. 914.

The Influence of the Polymer Matrix Structure on the Ion Beam Synthesis of Metal–Polymer Thin Films

V. Yu. Petukhov*, M. I. Ibragimova*, N. R. Khabibullina*, S. V. Shulyndin**,
Yu. N. Osin*, E. P. Zheglov*, T. A. Vakhonina**, and I. B. Khaibullin*

*Zavoiskii Physicotechnical Institute, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
Sibirskii trakt 10/7, Kazan, 420029 Tatarstan, Russia

**Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Research Center, Russian Academy of Sciences,
ul. Arbuzova 8, Kazan, 420088 Tatarstan, Russia

Abstract—Metal–polymer thin films composed of an array of small metal particles embedded in a polymer matrix were obtained by ion beam synthesis in polymers. The structural features, phase composition, and magnetic properties of metal–polymer films thus synthesized are determined by the type of a starting polymer, the type of ions implanted, and ion implantation conditions. Mechanisms for generation and growth of metal thin films in polymers during ion beam synthesis were proposed. In particular, the major role in the formation of nanoparticles during the synthesis of ferromagnetic structures in polymers is played by magnetic dipole–dipole interaction between growing particles.