

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННО-ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДА ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ КОБАЛЬТА

М.Г. Лукашевич¹⁾, В.Н. Попок¹⁾, В.Б. Оджаев¹⁾, С.М. Лукашевич¹⁾, Р.И. Хайбулин²⁾, В.В. Базаров²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины 4, 220050 Минск, Беларусь

e-mail: Lukashevich@bsu.by

²⁾Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия

e-mail: rik@dionis.kfti.knc.ru

Исследованы зависимости сопротивления от температуры (5-300 К) пленок полииамида, имплантированных ионами Co^{+} энергией 40 кэВ в интервале доз $2.5 \cdot 10^{16}$ – $1.25 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$ при плотностях ионного тока $j=4.8$ и 12 мкА/см^2 . Показано, что механизм переноса заряда в имплантированном полимере определяется в значительной мере величиной плотности ионного тока. Образцы, имплантированные во всем интервале доз при минимальном значении тока, показывают прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка. При дозе имплантации $1.25 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$ и $j=8 \text{ мкА/см}^2$ обнаружен полуметаллический тип проводимости, а при $j=12 \text{ мкА/см}^2$ образцы имеют металлическую проводимость. Экспериментальные температурные зависимости сопротивления интерпретируются в рамках перехода Андерсона изолятор – металл в карбонизированном слое полимера, содержащем наноразмерные включения металлического кобальта. При этом прыжковый механизм проводимости доминирует на диэлектрической стороне перехода, а перенос заряда на металлической стороне определяется процессами слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия с учетом размерности системы.

Введение

Ионная имплантация является одним из эффективных методов модификации физико-химических свойств полимеров, в частности, проводимости. В общем случае, увеличение электропроводности ионно-имплантированных полимеров обусловлено радиационно-индуцированной карбонизацией материала, формированием углеродных кластеров, характеризующихся наличием систем сопряжения [1]. Перенос заряда между системами сопряжения в пределах имплантированного слоя осуществляется прыжками [2] или туннелированием между проводящими кластерами в диэлектрической матрице, что подтверждено выполнением закона Мотта в соответствующих температурных интервалах

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\gamma} \quad (1)$$

где R_0 – константа, T_0 – характеристическая температура и $\gamma = 1/(1 + D)$, $D = 1, 2, 3$ – размерность процесса. В зависимости от типа имплантируемых ионов и режимов имплантации в полимерах может наблюдаться формирование проводящих слоев с различными механизмами проводимости [3,4].

В последние годы большой интерес проявляется к синтезу композиционных материалов металл/диэлектрик, представляющих практическую ценность для нелинейно-оптических приборов и магнитных систем хранения информации [5,6]. Однако вопросы, касающиеся проводимости полимеров, имплантированных ионами металлов, когда процессы транспорта заряда в модифицированном слое определяются не только карбонизацией, но и образованием нанокластеров металла, до сих пор изучены слабо.

Методика эксперимента

Пленки полииамида (ПИ) толщиной 40 мкм были имплантированы ионами Co^{+} энергией 40 кэВ и дозами $2.5 \cdot 10^{16}$ – $1.25 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$ при плот-

ностях ионного тока $j = 4, 8$ и 12 мкА/см^2 в остаточном вакууме 10^{-5} Торр на имплантаторе ИЛУ-3. Температура ПИ при имплантации не превышала 370 К для любого из вышеуказанных режимов, что существенно ниже температуры стеклования, составляющей не менее 600 К [7]. Измерения температурной зависимости сопротивления $R(T)$ имплантированного ПИ проведены в интервале 5–300 К квазичетырехзондовым методом на постоянном токе. Омические контакты были нанесены на поверхность и торцевые срезы образцов серебряной пастой.

Результаты и обсуждение

Имплантация ионов кобальта в ПИ приводит к существенному уменьшению сопротивления имплантированных образцов по сравнению с исходными. Исходя из величины и вида зависимости $R(T)$, имплантированные образцы условно можно разделить на три группы. К первой группе относятся пленки, имплантированные во всем исследуемом интервале доз при $j = 4 \text{ мкА/см}^2$. Ко второй и третьей группам – ПИ, имплантированный максимальной дозой при $j = 8 \text{ мкА/см}^2$ и $j = 12 \text{ мкА/см}^2$, соответственно.

Пленки первой группы имеют отрицательный коэффициент сопротивления и находятся на изоляционной стороне перехода диэлектрик-металл (рис. 1). Для низких доз в высокотемпературной области экспериментальная зависимость достаточно хорошо спрямляется в координатах $R \cdot (1/T)^{1/4}$. Для ПИ, имплантированного дозами $7.5 \cdot 10^{16}$ и $1.25 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$, область температурной зависимости, спрямляемой формулой (1) с $\gamma = 1/4$, спускается до $T \approx 40$ К. При более низких температурах $R \sim (1/T)^{\gamma}$. Величина $\gamma = 1/4$, говорит о преобладании 3D-механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Изменение значение γ с $1/4$ на $1/3$ свидетельствует о переходе к квазидвумерному прыжковому транспорту электронов [2].

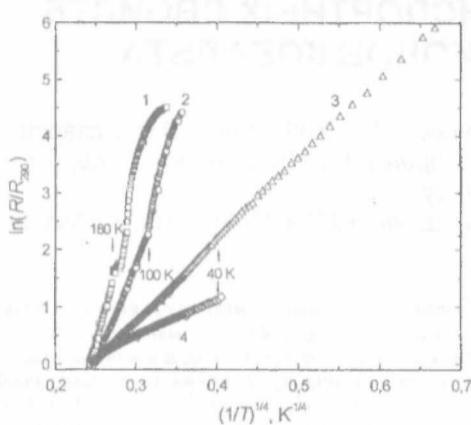


Рис.1. Зависимость сопротивления от температуры для ПИ, имплантированного дозами: 1 – $2.5 \cdot 10^{16}$; 2 – $5 \cdot 10^{16}$; 3 – $7.5 \cdot 10^{16}$; 4 – $1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $J = 4 \text{ мкА/см}^2$

Повышение плотности ионного тока при максимальной дозе имплантации (вторая группа образцов) приводит к резкому снижению сопротивления по сравнению с первой группой, однако его величина еще существенно выше значений, типичных для металлов. Это согласуется с данными по содержанию металла в имплантированном слое, которое не превышает 25 ат. % для данной дозы [8]. Знак температурного коэффициента сопротивления остается отрицательным. Однако с возрастанием температуры от 5 к 300 К величина сопротивления уменьшается менее, чем в два раза, в то время как для образцов первой группы R изменилось на два и более порядка величины. Зависимость сопротивления от температуры при этом хорошо спрямляется в масштабе R - $\ln T$, как показано на рис. 2.

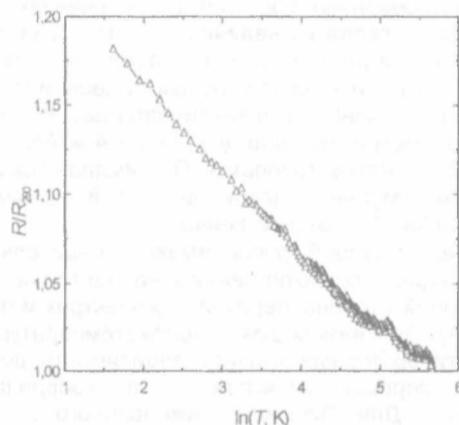


Рис.2. Температурная зависимость сопротивления имплантированного ПИ дозой $1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $J = 8 \text{ мкА/см}^2$

Для определения доминирующего механизма проводимости в имплантированных образцах проведен расчет локальной энергии активации $W(T) = -d(\ln R)/d(\ln T)$. Для образцов с прыжковым механизмом переноса заряда зависимость $\ln W$ от $\ln T$ представляет собой прямую линию с отрицательным наклоном, равным γ , в то время, как на

металлической стороне наклон будет положительным [9]. Из рис. 3 видно, что для образцов первой группы она имеет отрицательный наклон, в то время как для образцов второй группы наклон положительный. Это позволяет исключить туннелирование (прыжки), как доминирующий механизм проводимости

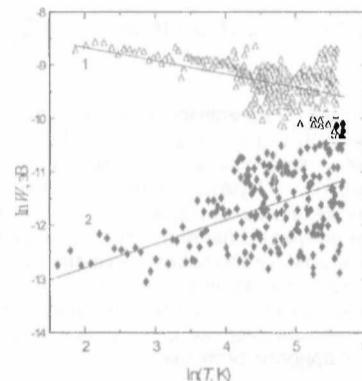


Рис. 3. Зависимость локальной энергии активации от температуры для образцов первой (1) и второй (2) групп

В этом случае зависимость проводимости от температуры может быть представлена в виде [10,11]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + A_{WL} T^{n/2} + A_{EEI} T^{1/2}, \quad (2)$$

где σ_0 – проводимость Друде, а второй и третий члены – квантовые поправки, обусловленные процессами слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия с коэффициентами A_{WL} и A_{EEI} . Теоретический расчет дает значение n от 3/2 до 2 в зависимости от того, доминирует электрон-электронное или неупругий электрон-фононный механизм рассеяния носителей заряда [10], в то время как для 2D-случаев теория предсказывает только логарифмическую температурную зависимость проводимости. Однако, зависимости вида $\sigma(T) = \sigma_0 + A T^{1/2}$ и $\sigma(T) = \sigma_0 + B \ln T$ не позволяют корректно описать экспериментальные кривые, полученные для сопротивления во всей области температур. Только зависимость вида

$$\sigma(T) = \sigma_0 + A T^{1/2} + B \ln T \quad (3)$$

хорошо согласуется с экспериментом при $A = 0.045$ и $B = 0.021$. Уравнение (3) предполагает, что электропроводность описывается 3D электрон-электронным взаимодействием (член $T^{1/2}$) и 2D-эффектом слабой локализации (член $\ln T$). Зависимость сопротивления от температуры для образцов третьей группы представлена на рис. 4. Наличие минимума типично для разупорядоченных (гранулярных) металлических пленок и указывает на существенную роль квантовых поправок к проводимости при низких температурах. При $T < 50$ К зависимость $R(T)$ для данных образцов хорошо экстраполируется формулой (3) с $A = 0.017$ и $B = 0.0046$. Дополнительным подтвержде-

нием металлического характера механизма переноса заряда в образцах третьей группы в низкотемпературной области является зависимость $\ln W$ от $\ln T$, также имеющая положительный наклон.

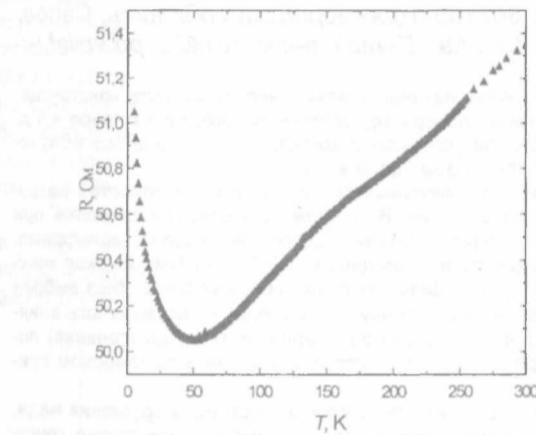


Рис.4. Температурная зависимость сопротивления имплантированного ПИ дозой $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $J = 12 \text{ мкА/см}^2$

Представленные выше изменения $R(T)$ обусловлены радиационно-индуцированной модификацией структуры ПИ. Сформированный имплантацией проводящий слой характеризуется изменением размеров наночастиц кобальта и их агломерацией при высоких плотностях ионного тока. Таким образом в полимерной матрице образуется сплошной переколяционный путь, в котором при понижении температуры доминируют процессы слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия.

Заключение

При имплантации полиимида ионами кобальта в интервале доз $2.5 \cdot 10^{16} - 1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и относительно низкой плотности ионного тока доминирующим механизмом проводимости является прыжковый с переменной длиной прыжка. При высокой дозе имплантации и плотности ионного тока $J = 8 \text{ мкА/см}^2$ в проводящих свойствах имплантированного слоя ПИ наблюдается переход изолятор-металл, обусловленный формированием гранул металла в карбонизированной фазе полимера. Показано, что слабая зависимость сопротивления от температуры на металлической стороне перехода обусловлена процессами слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия, а увеличение плотности тока до 12 мкА/см^2 приводит к доминированию металлического типа проводимости.

Данная работа частично поддержана грантом № НШ 1904.2003.2.

Список литературы

1. Sviridov D.V., Odzhaev V.B., Kozlov I.P. In: Electrical and Optical Polymer Systems / Ed. D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo et al. New York :Marcel Dekker, 1998. P. 387.
2. Mott N.F., Devis E. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials.- Oxford: Clarendon 1979.
3. Wang Y., Mohite S.S., Bridwell L.B. et. al. // J. Mater. Res.-1993.-V. 8.-P.388.
4. Popok V.N., Karpovich I.A., Odzhaev V.B., Sviridov D.V.// Nucl. Instr. Meth. B.-1999.-V.148.- P. 1106.
5. Meldrum A., Boatner L.A., White C. W. // Nucl. Instrum. Meth. B.-2002.-V.178.-P.7.
6. Stepanov A.L., Hole D.E. // Recent Res. Devel. Appl. Phys.-2002.-V.5.-P.1.
7. Laius L.A., Dergacheva E.N., Zhukova T.J.: In Polyimides, chemistry and characterization, Ed. C. Feger, M.M. Khojasteh, J.E. McGrath: -Amsterdam, Elsevier 1989 .-P. 389.
8. Popok V.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V. et. al. // Nucl. Instrum. Meth. B.-2002.- V.191. – P. 695.
9. Du G., Burns A., Prigodin V.N. et. al. // Phys. Rev. B.-1999.- V.61.- P. 1042.
10. Lee P.A., Ramakrishnan T.V. // Rev. Mod. Phys. -1985. -V. 57. – P. 287.
11. Altshuler B.L., Aronov A.G., Lee P.A. // Phys. Rev. Lett.- 1980. – V.44. – P. 1288.

MODIFICATION OF ELECTRON-TRANSPORT PROPERTIES OF POLYIMIDE BY COBALT ION IMPLANTATION

M.G. Lukashevich¹⁾, V.N. Popok¹⁾, V.B. Odzhaev¹⁾, S.M. Lukashevich¹⁾, R.I. Khaibullin²⁾, V.V. Bazarov²⁾

¹⁾Belarusian State University, F. Skorina Av. 4, Minsk, Belarus

e-mail: Lukashevich@bsu.by

²⁾Kazan Physical-Technical Institute, Sybirsky trakt 10/7, 420029 Kazan, Russia

e-mail: rik@dionos.kfti.knc.ru

Polyimide foils were implanted with 40 keV Co^+ ions to the fluences of $2.5 \times 10^{16} - 1.25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at the ion current densities of 4, 8 and $12 \text{ μA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Temperature dependence of DC resistance was measured in the interval of 5-300 K using a standard quasi-four-probe method. Variable range hopping is a dominating mechanism for the samples implanted at relatively low ion current density that is caused by the polymer carbonization and metal nanoparticles nucleation. Increase of the ion current density leads to the thermally-induced agglomeration of the nanoparticles forming percolation way for the charge carriers in the implanted layer that result in a semimetallic (at $J = 8 \text{ μA/cm}^2$) or metallic (at $J = 12 \text{ μA/cm}^2$) type of conductance. The equation $\sigma(T) = \sigma_0 + AT^{1/2} + BLnT$ explains the experimental obtained temperature dependences of resistance. The first term is Drude conductance, second and third terms are quantum corrections taking into account an electron weak localization and an electron-electron interaction, respectively. The electron-electron interaction is found to be 3D for the entire temperature range, while the 3D-2D transition for the weak localization process is observed for low temperatures.