

УДК 538.935

*В.С. ВОЛОБУЕВ, М.Г. ЛУКАШЕВИЧ***ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ СЕРЕБРА**

Thin polyethyleneterephthalate films were implanted by 30 keV  $\text{Ag}^+$  ions with fluencies of  $1 \cdot 10^{16} \div 1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  at ion current densities of  $4 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Surface dc and ac electric resistance of the implanted polymer samples have been measured in the temperature range  $300 \div 77 \text{ K}$  and frequency range  $10 \div 10^6 \text{ Hz}$ . The decrease of dc electric resistance is caused by radiation-induced carbonization and silver nanoparticle formation in the nearsurface region of polymer. In the contrary of high-fluence  $\text{Fe}^+$  ions implantation no transition from insulating to metallic regime of conductivity was observed for the  $\text{Ag}^+$  implantation. The dominating mechanisms of charge carrier transport and the origin of insulator-to-metal transition in metal implanted polymers are discussed.

Изучение возможности модификации электропроводности полимеров с помощью имплантации ионов металлов представляет интерес как с научной, так и практической точки зрения. Действительно, формирование при имплантации не только карбонизированного приповерхностного слоя с большей проводимостью [1–3], но зарождение и рост в нем металлических включений при имплантации ионов металла [4, 5] позволяет значительно увеличить проводимость таких материалов и в зависимости от режимов имплантации – реализовать и диэлектрический, и металлический режимы переноса электронов. Ионная имплантация выгодно отличается от других технологических методов увеличе-

ния проводимости полимеров, например наполнения частицами металла в процессе синтеза, совместимостью с современными технологиями микро- и нанoeлектроники и широким интервалом изменения проводимости. Так, при имплантации ионов различных металлов в полимеры наблюдались диэлектрический (прыжки/туннелирование) и диффузионный (металлический) механизмы переноса электронов, а также процессы слабой электронной локализации. Например, имплантация ионов кобальта в полиимид приводит к переводу модифицированных образцов в режим металлической проводимости через процессы слабой локализации [6], в то время как при имплантации близких по массе ионов меди этого не наблюдается [7]. Ранее нами были изучены электронно-транспортные характеристики пленок полиэтилентерефталата, имплантированного ионами железа [8], показана возможность достижения перехода диэлектрик – металл и реализации спинзависимых процессов рассеяния электронов на кластерах железа. В настоящей работе мы представляем результаты изучения электрических характеристик пленок полиэтилентерефталата, имплантированных ионами серебра с целью выяснения общих закономерностей изменения проводимости и перехода диэлектрик – металл в различных полимерах при имплантации магнитных и не магнитных ионов.

### Методика эксперимента

Пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 40 мкм имплантировались ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ в интервале доз  $D = 1 \cdot 10^{16} \div 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при плотности ионного тока 4 мкА/см<sup>2</sup>. Имплантация проводилась на ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме  $10^{-5}$  торр. Для уменьшения влияния разогрева образцов в процессе имплантации обеспечивался их плотный контакт с массивным металлическим держателем, охлаждавшимся проточной водой. Температура пленки при имплантации не превышала 370 К для любого из указанных режимов, что существенно ниже температуры стеклования, составляющей не менее 600 К [9]. Методика приготовления образцов для проведения электрических измерений на постоянном и переменном токе и измерения температурных зависимостей проводимости детально описаны в [10, 11]. Температурные зависимости сопротивления на постоянном токе измерены в диапазоне 300÷77 К, а частотные зависимости сдвига фаз и сопротивления – в диапазоне  $10 \div 10^6$  Гц при комнатной температуре.

Для установления механизма переноса носителей заряда (электронов) в модифицированных образцах полимера и определения значений величин пороговой дозы имплантации, при которых наблюдается переход диэлектрик – металл, использовалась методика построения температурных зависимостей сопротивления в приведенных координатах. А именно в случае прыжкового механизма в координатах  $\ln R - (T)^{-p}$ , где  $p = 1/(1+d)$  и  $d$  характеризует размерность процесса переноса, равную 1, 2 или 3 [12]. Либо в координатах  $\ln(R) - \ln(T)$  в случае режима слабой локализации носителей заряда [13], а также путем построения и определения наклона температурной зависимости локальной энергии активации  $\ln(W) = -d(\ln R)/d(\ln T)$  [14].

### Результаты и их обсуждение

Имплантация ионов железа [8], как и имплантация ионов серебра в ПЭТФ, приводит к существенному уменьшению величины поверхностного сопротивления имплантированных образцов по сравнению с исходными пленками полимера. Как видно из рис. 1, на котором показана дозовая зависимость поверхностного сопротивления пленок ПЭТФ, имплантированных ионами серебра, величина сопротивления убывает при увеличении дозы имплантации.

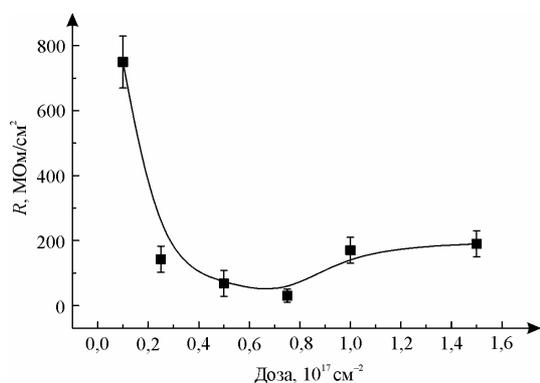


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления пленок полиэтилентерефталата, имплантированных ионами серебра, от дозы имплантации при плотности ионного тока 4 мкА/см<sup>2</sup>

В то же время при имплантации ионами железа сопротивление уменьшалось на четыре порядка величины [8], тогда как при имплантации ионами серебра – не более чем на два, достигая минимума при дозе  $0,75 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , что обусловлено не только радиационно-индуцированной карбонизацией полимерной матрицы, но и образованием в облученном слое металлических наночастиц.

Из рис. 2, где показаны температурные зависимости сопротивления, можно видеть изменение температурной зависимости сопротивления и ее величины при имплантации ПЭТФ ионами серебра. В отличие от имплантации ионов железа дозой  $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , что приводит к смене знака температурного коэффициента сопротивления с отрицательного на положительный [8], такого изменения

при имплантации ионов серебра не наблюдается. При этом в исследованном интервале температур даже при максимальной дозе сопротивление увеличивается более чем в два раза. Это не позволяет связать электронный транспорт в данном образце с процессами слабой электронной локализации в разупорядоченном модифицированном имплантацией приповерхностном слое полимера, который может представлять собой композицию гранулярной, даже квазиплоской при максимальной дозе, пленки серебра, заглубленной в карбонизированном слое полимера. Однако для уточнения механизма переноса электронов, в особенности вблизи перехода диэлектрик – металл, из температурных зависимостей сопротивления по методике [14] были построены температурные зависимости локальной энергии активации. При всех режимах ионного облучения эти зависимости имеют отрицательный наклон, что наряду с отрицательной величиной температурного коэффициента сопротивления свидетельствует о диэлектрическом режиме переноса электронов во всех исследованных образцах.

Анализ температурных зависимостей сопротивления систем с диэлектрическим режимом переноса электронов обычно проводится в рамках представлений о прыжках электронов по локальным центрам или их туннелировании между проводящими кластерами в диэлектрической матрице с использованием известного соотношения Мотта [12]  $R(T) = R_0 \exp(T_0/T)^p$ , где  $R_0$  – константа,  $T$  – температура,  $T_0$  – характеристическая температура и  $p = 1/(1+d)$ .

Детальный анализ экспериментальных зависимостей показал, что полного спрямления кривых во всем исследованном температурном интервале не наблюдается ни для какой величины показателя степени  $p$ . На вставке рис. 2 представлены температурные зависимости сопротивления образцов в масштабе  $\ln(R) - T^{-1/2}$ , т. е. в координатах, при которых достигается наилучшее спрямление кривых для достаточно широкого температурного интервала. Показатель степени  $p = 1/2$  может свидетельствовать либо об одномерном характере прыжкового переноса электронов [12], либо о наличии кулоновской щели вблизи уровня Ферми [15], либо о процессах туннелирования электронов проводимости между металлическими кластерами серебра, разделенными диэлектрической матрицей полимера [16]. С учетом того, что модифицированный слой полимера, по сути, представляет собой нанокompозитную пленку толщиной около 80 нм, оцененной по пробегу ионов, предположение об одномерном характере движения электронов не представляется реальным. Поэтому наиболее вероятным механизмом переноса электронов на диэлектрической стороне перехода является процесс их туннелирования между металлическими включениями серебра в модифицированном слое полимера, содержащем также графитоподобные проводящие кластеры. Формирование наночастиц серебра в ПЭТФ при имплантации наблюдалось ранее в оптических измерениях по наличию пика поверхностного плазменного резонанса [17].

Характерно, что независимо от параметров имплантации величина наклона близка к  $p \approx 0,7$ . Это больше, чем теоретически предсказанная максимальная величина для показателя степени  $p = 1/2$ , что свидетельствует о существенной модификации полимера при высокодозной имплантации и об изменении энергетической зависимости плотности электронных состояний на уровне Ферми. Можно отметить, что показатели  $p = 0,7 \div 0,8$  наблюдались и ранее при имплантации различных полимеров дозами свыше  $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  [18, 19].

На рис. 3 а приведена частотная зависимость сдвига фаз между током и напряжением при комнатной температуре. Видно, что с увеличением дозы имплантации в исследованном частотном диапазоне его величина уменьшается, однако для всех доз имплантации сдвиг фаз отрицателен. Это подтверждает отсутствие перехода диэлектрик – металл, при котором импедансные характеристики должны измениться с емкостных на индуктивные.

Годографы импеданса  $Z$  для тех же образцов приведены на рис. 3 б. Они имеют вид почти правильного полукруга с максимумом в частотном интервале  $f = 1000 \div 6000 \text{ Гц}$ . Хорошо видны низко-

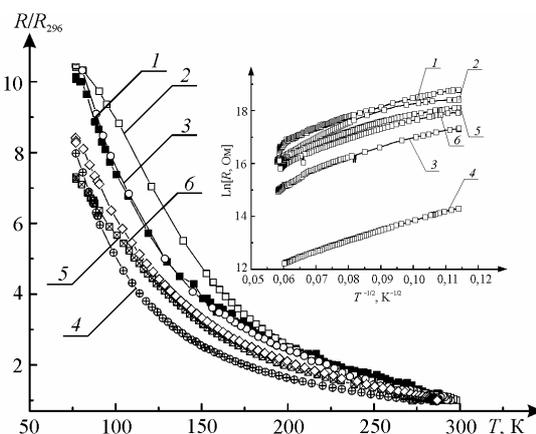


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления, приведенного к значению при комнатной температуре, для пленок полиэтилентерефталата, имплантированных ионами серебра с разными дозами.  $D, \text{ см}^{-2}$ : 1 –  $1 \cdot 10^{16}$ ; 2 –  $2,5 \cdot 10^{16}$ ; 3 –  $5 \cdot 10^{16}$ ; 4 –  $7,5 \cdot 10^{16}$ ; 5 –  $1 \cdot 10^{17}$ ; 6 –  $1,5 \cdot 10^{17}$ . На вставке приведены те же зависимости в координатах  $\ln(R/R_{296}) - T^{-1/2}$ .

частотная и высокочастотная области импеданса, связанные с образованием в изолирующей матрице проводящих включений. Эта зависимость имеет максимум при условии  $\omega\tau = 1$ , где  $\omega$  – циклическая частота, а  $\tau$  – постоянная времени для структуры: проводящее включение – изолятор – проводящее включение. Для такой идеализированной модели  $\tau \approx \epsilon_0\epsilon_r/\sigma$ , где  $\epsilon_0\epsilon_r$  – абсолютная и относительная диэлектрические проницаемости, а  $\sigma$  – проводимость диэлектрической фазы. В такой модели постоянная времени представляет собой время максвелловской релаксации, оценка которого дает величину от  $\tau = 10$  до 50 мкс в зависимости от дозы имплантации. Понятно, что уменьшение сопротивления в высокочастотной области связано с закорачивающим действием емкостной составляющей сопротивления при увеличении частоты.

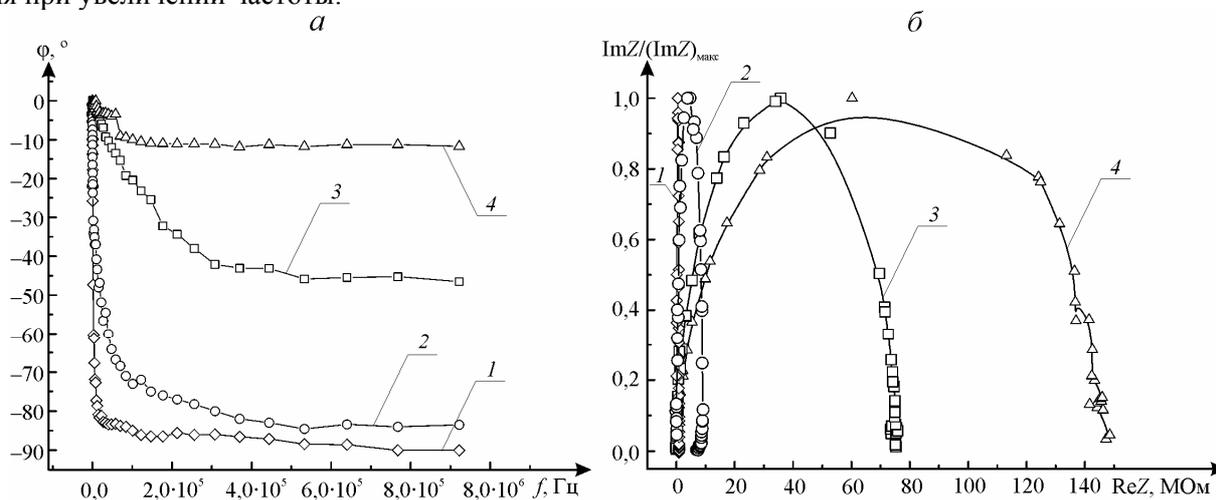


Рис. 3. Зависимость сдвига фаз между током и напряжением при  $T = 300$  К (а) и годографы импеданса (б) для образцов, имплантированных разными дозами.  $D$ ,  $\text{см}^{-2}$ : 1 –  $1 \cdot 10^{16}$ ; 2 –  $5 \cdot 10^{16}$ ; 3 –  $5 \cdot 10^{17}$ ; 4 –  $1,5 \cdot 10^{17}$

Отсутствие перехода диэлектрик – металл в модифицированном имплантацией ионов серебра ПЭТФ по сравнению с имплантацией ионов железа может быть обусловлено рядом причин. На наш взгляд, основной причиной может быть разный характер химического воздействия имплантированной примеси железа и серебра на процесс формирования карбонизированного слоя в облученном полимере и разные величина и форма формирующихся кластеров имплантируемых ионов. Отметим, что ранее наблюдалось сильное каталитическое действие магнитной примеси кобальта на стимуляцию процесса графитизации (карбонизации) полимеров [20, 21]. Однако данные о каталитическом действии железа на процессы карбонизации нам неизвестны. В то же время, если встраивание атома меди между плоскостями графитоподобного кластера приводит к формированию  $sp^3$ -орбиталей и как следствие – к блокированию  $\pi$ -электронов [7], то влияние атомов серебра на эти процессы также требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

В заключение отметим, что в силу магнитной природы железа при высоких дозах имплантации в полимеры для него термодинамически наиболее выгодно образование протяженных лабиринтоподобных наноструктур, тогда как для серебра – сферических наночастиц несколько меньших размеров [22]. Другими словами, следует ожидать, что формирование бесконечного проводящего кластера из наночастиц металла в графитоподобном слое и соответственно переход диэлектрик – металл в облученном полимере будет происходить при меньших дозах имплантации ионами железа, чем ионами серебра.

Таким образом, модификация электронно-транспортных свойств пленок полиэтилентерефталата имплантацией ионов серебра с энергией 30 кэВ в интервале доз  $1 \cdot 10^{16}$ – $1,5 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  при плотности ионного тока  $4 \text{ мкА/см}^2$  не приводит к переводу имплантированных образцов в режим металлической проводимости, как это происходит при имплантации ионов железа. Установлено, что характеристическое время максвелловской релаксации в таких структурах изменялось от 10 до 50 мкс в зависимости от дозы имплантации. Отсутствие перехода диэлектрик – металл в полиэтилентерефталате при высокодозной имплантации ионами серебра по сравнению с имплантацией ионами железа обусловлено, с одной стороны, химическим воздействием внедряемой магнитной примеси на процесс графитизации и электронную структуру облученного карбонизированного слоя полимера и, с другой – морфологией формирующихся в проводящем слое металлических наночастиц.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Велееву, В.И. Нуждину за помощь в проведении имплантации, а также Р.И. Хайбуллину и В.Б. Оджаеву за обсуждение полученных результатов.

1. Du G., Burns A., Prigodin V.N. et al. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. № 15. P. 10143.
2. Алешин А.Н., Грибанов А.В., Добродумов А.В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 1. С. 12.
3. Aleshin A.N., Guk E.G., Kobryanskii V.M. et al. // Phil. Mag. B. 1992. Vol. 65. № 4. P. 789.
4. Stepanov A.L., Hole D.E. // Recent Res. Devel. Appl. Phys. 2002. Vol. 5. № 1. P. 1.
5. Khaibullin R.I., Osin Y.N., Stepanov A.L., Khaibullin I.B. // Nucl. Instrum. Meth. 1999. Vol. B148. P. 1023.
6. Попок В., Лукашевич М., Лукашевич С. et al. // Surf. Science. 2004. Vol. 566-568. P. 327.
7. Нажим Ф.А., Лукашевич М.Г., Нуждин В.И. и др. // Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. 2010. № 2. С. 100.
8. Lukashovich M.G., Popok V.N., Volobuev V.S. et al. // The Open Applied Physics J. 2009. № 2. P. 1.
9. Laius L.A., Dergacheva E.N., Zhukova T.J. // Polyimides, chemistry and characterization / Ed. by C. Feger, M.M. Khojasteh, J.E. McGrath. Amsterdam, 1989. P. 213.
10. Лукашевич М.Г., Попок В.Н., Оджаев В.Б. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2004. Т. 48. № 4. С. 42.
11. Попок V.N., Lukashovich M.G., Gorbachuk N.I. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 2006. Vol. 203. № 7. P. 1545.
12. Mott N.F., Devis E. // Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford, 1979. P. 664.
13. Bergman G. // Phys. Rep. 1984. Vol. 107. № 1. P. 1.
14. Heines A., Karpovski M., Pilosof M. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1998. Vol. 205. P. 237.
15. Шкловский Б.И., Эфрос Ф.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979.
16. Abeles B., Sheng P., Coutts M., Arie Y. // Adv. Phys. 1975. Vol. 24. P. 407.
17. Волобуев В.С., Бумай Ю.А., Лукашевич М. Г. и др. // Актуальные проблемы физики твердого тела, Минск, 20–23 окт. 2009 г. Мн., 2009. С. 306.
18. Du G., Burns A., Prigodin V.N. et al. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 61. № 15. P. 10142.
19. Iwaki M. // Nucl. Instrum. Meth. 2001. Vol. B175–177. P. 368.
20. Jiao J., Seraphim S. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. P. 2442.
21. Bashmakov I.A., Dorosinez V.A., Lukashovich M.G. et al. // J. Mat. Res. 2001. Vol. 16. № 10. P. 2832.
22. Петухов Ю.В., Ибрагимова М.И., Хабибуллина Н.Р. и др. // Высокомолекул. соед. 2001. Т. 43. № 11. С. 1973.

Поступила в редакцию 06.12.11.

**Влас Сергеевич Волобуев** – аспирант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники. Научный руководитель – М.Г. Лукашевич.

**Михаил Григорьевич Лукашевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.