

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ СЕРЕБРА В ПЭТФ

В. С. Волобуев

Белорусский государственный университет, vlasname@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Металлополимерные нанокомпозиты сегодня время привлекают все больший интерес среди современных перспективных материалов. При этом из разнообразных методов синтеза таких композитов ионная имплантация выделяется возможностью формирования частиц на различных глубинах под поверхностью матрицы при неограниченной концентрации имплантируемых элементов [1]. В общем случае, при имплантации полимеров ионами неметаллов [2], помимо изменения структуры приповерхностного слоя (формирования наноструктур на поверхности и нанокластеров в глубине имплантируемого слоя), происходит увеличение электропроводности, обусловленной радиационно-индуцированной карбонизацией полимера с наличием систем сопряжения с sp^2 гибридизацией химических связей [3]. Перенос заряда в данном случае осуществляется прыжками и туннелированием между проводящими углеродными кластерами. При имплантации же ионов металлов при дозе, при которой происходит превышение растворимости металла, в имплантированном слое начинается зарождение металлических наночастиц, их последующий рост и агломерация. Однако вопросы, касающиеся особенностей проводимости полимеров, имплантированных ионами металлов, когда процессы транспорта заряда в модифицированном слое будут определяться не только карбонизацией, но и образованием перекрывающихся при увеличении дозы нанокластеров металла, до сих пор мало изучены. Так в работе [4] при имплантации кобальта в полиимид, наблюдался переход диэлектрик–металл, появление которого объяснялось в основном каталитическим действием кобальта на процессы графитизации и формированием гранулярного металлического слоя. В нашей работе ставилась цель получения подобного перехода при имплантации другого металла-катализатора и определения доминирующего механизма переноса электронов. Для этого было выбрано серебро, которое, кроме того, отличается высокой электропроводностью, теплопроводностью и широко используется в микроэлектронике.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и толщиной 40 мкм были имплантированы ионами серебра энергией 30 кэВ в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16}$ – $1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻² при плотности ионного тока $j = 4$ мкА/см² в остаточном вакууме 10^{-5} Торг на имплантаторе ИЛУ-3. Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт пленок с металлическим основанием, охлаждаемым водой. При таких условиях в процессе имплантации температура образцов не превышала 370 К, что значительно ниже температуры термодеструкции ПЭТФ, составляющей 560 К.

Морфология поверхности модифицированной имплантацией полимерной пленки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц на приборе Solver P-47. Использовались кантилеверы серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм.

Измерения зависимости поверхностного сопротивления имплантированного ПЭТФ от температуры проведены в интервале 300–77 К квазичетырехзондовым методом на постоянном токе на линейном участке вольтамперной характеристики. Омические контакты, обеспечивающие контакт с имплантированным слоем были нанесены на поверхность и торцевые срезы образцов серебряной пастой на эпоксидной основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характерные трехмерные изображения АСМ неимплантированной поверхности ПЭТФ (*а*) и поверхности, имплантированной различными дозами (*б*, *в*, *г*), показаны на рисунке 1. Видно, что рельеф неимплантированной поверхности является достаточно гладким, без каких либо неоднородностей. Средняя шероховатость составляет $R_a = 0,2$ нм, а отдельные неровности, скорее всего, были образованы в процессе синтеза пленки.

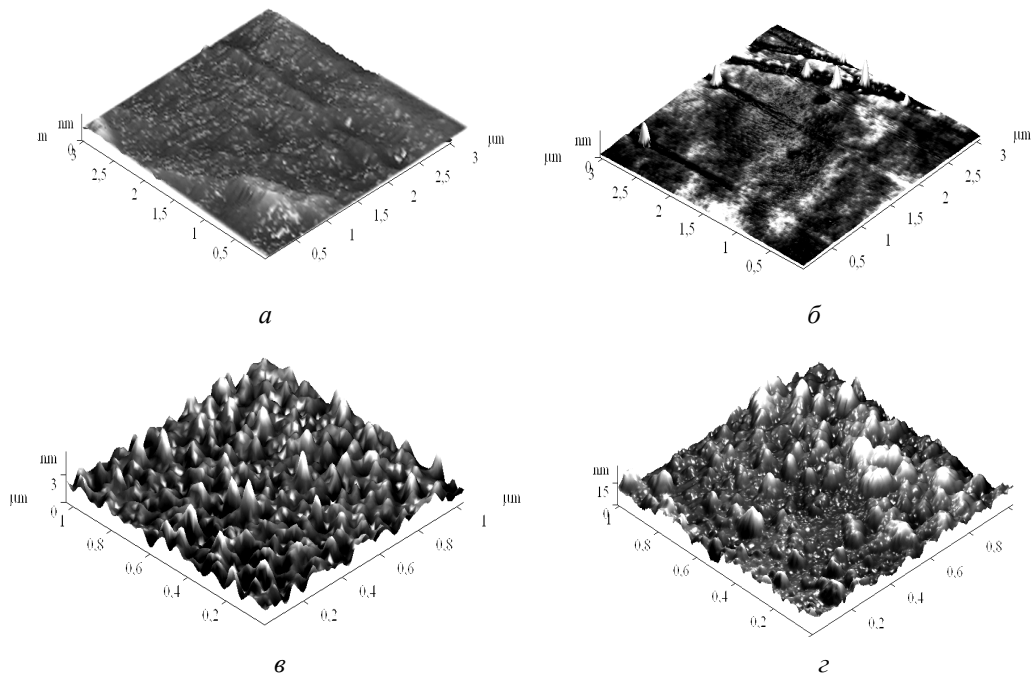


Рис. 1. АСМ изображение поверхности пленки ПЭТФ, имплантированных ионами Ag^+ с различными дозами см^{-2} : *а* – исходный образец; *б* – $2,5 \cdot 10^{16}$; *в* – $0,5 \cdot 10^{17}$; *г* – $1,5 \cdot 10^{17}$

Имплантация ионов серебра дозой $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1*б*) приводит к появлению на имплантируемой поверхности полимерной пленки конусообразных образований с высотой 20 нм и диаметром основания 80 нм. Плотность таких образований составляет $0,7 \text{ мкм}^{-2}$. Шероховатость при этом увеличилась до $R_a = 0,5$ нм.

При увеличении дозы имплантации до $0,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1в) высота подобных конусообразных образований уменьшается до 12 нм, а диаметр их основания увеличивается до 150 и более нм. При этом увеличивается как количество таких образований на единице площади, так и средняя шероховатость до $R_a = 1,2 \text{ нм}$, а также начинается их частичное перекрытие.

Наконец, при максимальной дозе имплантации $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ вышеописанные неоднородности поверхности в виде отдельных конусообразных островков полностью перекрываются, превращаясь в лабиринтоподобную структуру (рис. 1з) с максимальным значением шероховатости $R_a = 2,7 \text{ нм}$. Таким образом, наблюдается изменение величины шероховатости с ростом дозы имплантации.

Подобное изменение морфологии поверхности имплантированного полимера, как мы показали ранее [5], обусловлено свеллингом – вспучиванием поверхности полимера под действием различных факторов, которыми в случае ионной имплантации могут быть: 1 – образование углеродных и металлических нанокластеров в матрице полимера, 2 – выхода газообразных продуктов деструкции полимера, 3 – локальным разогревом матрицы в области ионного трека, 4 – процессами распыления приповерхностного слоя полимера. На наш взгляд доминирующими является первый и второй механизмы.

Имплантация ионов серебра в ПЭТФ приводит не только к изменениям микроструктуры приповерхностного слоя полимера, но и к существенному изменению его электрических характеристик. Так, нами наблюдалось значительное уменьшение поверхностного сопротивления имплантированных образцов по сравнению с исходным (рис. 2). Как видно, при имплантации в исследуемом интервале доз поверхностное сопротивление уменьшается на пять – семь порядков, достигая минимума 15 МОм/см^2 при $0,75 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что обусловлено не только радиационно-индуцированной карбонизацией и графитизацией полимерной матрицы, но и образованием в облученном слое металлических наночастиц серебра. При дальнейшем увеличении дозовой нагрузки поверхностное сопротивление практически не изменяется, оставаясь на уровне 200 МОм/см^2 .

Известно, что перенос заряда в подобных композитах [6] в пределах имплантированного слоя осуществляется прыжками или туннелированием между проводящими кластерами в диэлектрической матрице, причем температурная зависимость сопротивления в зависимости от размерности процесса переноса электронов будет описываться законом Мотта (1) следующим образом:

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

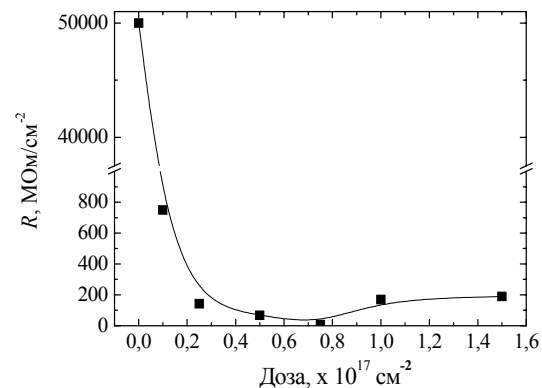


Рис. 2. Зависимость поверхностного сопротивления пленок ПЭТФ, имплантированных ионами Ag^+ , в зависимости от дозы имплантации

где R_0 – константа, T – температура, T_0 – характеристическая температура и $p = 1/(1 + D)$, где $D = 1, 2, 3$ – размерность процесса переноса электронов.

На рисунке 3 представлены зависимости измеренного сопротивления от температуры для имплантированных образцов. На вставке представлены температурные зависимости сопротивления образцов в масштабе $\ln(R) - T^{-1/2}$, в координатах, при которых достигается наилучшее спрямление экспериментальных кривых для достаточно широкого температурного интервала. При анализе зависимости $R(T)$ можно заключить, что исследуемые образцы имеют отрицательный коэффициент сопротивления и находятся на изоляционной стороне перехода диэлектрик-металл.

На рисунке 4 показаны температурные зависимости сопротивления пленок ПЭТФ, имплантированных ионами серебра при $D = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, для различных показателей степени p . Исходя из теоретических представлений о процессах переноса электронов, показатель степени $p = 1/2$ может свидетельствовать либо об одномерном характере прыжкового переноса электронов, либо о процессах туннелирования электронов проводимости между металлическими кластерами серебра в матрице полимера. Однако предположение об одномерном характере движения электронов в подобных композитах с глубиной модифицированного слоя до 80 нм (как показывают расчеты пробегов ионов) не представляется реальным. На наш взгляд, наиболее вероятным механизмом переноса электронов на диэлектрической стороне перехода является процесс туннелирования электронов как между металлическими включениями се-

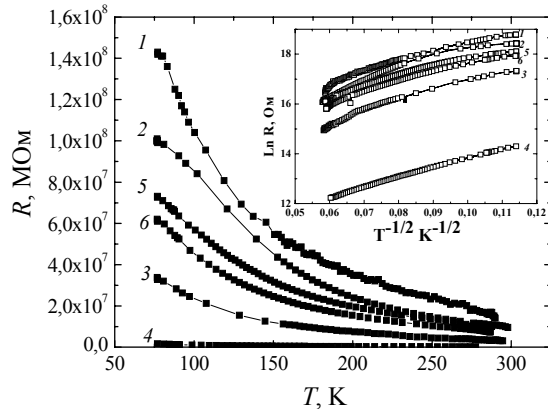


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления для образцов ПЭТФ, имплантированных ионами серебра различными дозами. На вставке показаны зависимости в масштабе « $\ln(R) - T^{-1/2}$ ». $D, \text{см}^{-2}$: 1 – $1 \cdot 10^{16}$, 2 – $2,5 \cdot 10^{16}$, 3 – $5 \cdot 10^{16}$, 4 – $7,5 \cdot 10^{16}$, 5 – $1 \cdot 10^{17}$, 6 – $1,5 \cdot 10^{17}$

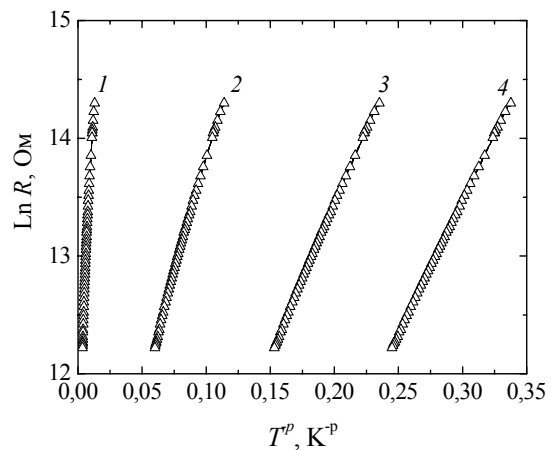


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления пленок ПЭТФ, имплантированных ионами серебра при $D = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, для различных показателей степени p : 1 – (1); 2 – (1/2); 3 – (1/3); 4 – (1/4)

ребра, так и между графитоподобными углеродными нанокластерами.

В то же время, отсутствие перехода диэлектрик-металл в ПЭТФ, имплантированном ионами серебра объясняется их недостаточным каталитическим действием на процессы графитизации. Данное предположение находит подтверждение в случае имплантации более каталитически активного кобальта в полиимид, при котором наблюдается переход диэлектрик–металл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом при имплантации ионов серебра энергией 30 кэВ в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16}$ – $1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻², при плотности ионного тока $j = 4$ мкА/см² в ПЭТФ в результате свеллинга на имплантируемой поверхности наблюдается возникновение наноразмерных конусообразных структур. При этом, с ростом дозы имплантации шероховатость поверхности модифицированных полимеров увеличивается с 0,2 до 2,7 нм и при максимальной дозе отдельные структуры сливаются, образуя на поверхности лабиринтоподобную структуру. Обнаружено значительное уменьшение (на три порядка) поверхностного сопротивления имплантируемых образцов. Изучение температурных зависимостей сопротивления показало, что перехода диэлектрик-металл в таких композитах не наблюдается, при этом доминирующим механизмом переноса электронов является процесс туннелирования электронов между металлическими включениями серебра и графитоподобными углеродными кластерами в модифицированном слое полимера.

Автор выражает благодарность Валееву В. Ф., Нуждину В. И. (КФТИ КНЦ РАН, РФ) за проведение экспериментов по имплантации, а также Лукашевичу М. Г и Оджаеву В. Б. (БГУ, РБ) за обсуждение результатов измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Venkatesan, T.* Ion Beam Modification of Insulators / T. Venkatesan [et al.] Elsevier, Amsterdam. 1987. P. 301.
2. *Попок, В. Н.* Влияние высоких доз имплантации и плотности ионного тока на свойства пленок полиимида / В. Н. Попок, И. И. Азарко, Р. И. Хайбуллин // Журнал технической физики. 2002. Т. 72. № 4. С. 88.
3. *Оджаев, В. Б.* Ионная имплантация полимеров / В. Б. Оджаев, И. П. Козлов, В. Н. Попок, Д. В. Свиридов // Белгосуниверситет. Мн. 1998. 197 с.
4. *Лукашевич, М. Г.* Модификация электронно-транспортных свойств полиимида имплантацией ионов кобальта / М. Г. Лукашевич [и др.] // Материалы международной конференции ВИТТ-2003. Минск, Беларусь. С. 275.
5. *Волобуев, В. С.* Морфология и композиционный состав приповерхностных слоев полиэтилентерефталата и полиимида, имплантированных ионами никеля / В. С. Волобуев, Ф. А. Нажим. // Вестник БГУ. Сер. 1. Физ., мат., мех. 2009. № 4. С. 48.
6. *Mott, N. F.* Electronic Processes in Non-Crystalline Materials / N. F. Mott, E. Devis // Oxford: Clarendon, 1979. 437 p.