

УДК 537.311.322

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА ПМ, ПОДВЕРГНУТЫХ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ

А. Н. Алешин, А. В. Грибанов, А. В. Добродумов,  
А. В. Суворов, И. С. Шлимак

Исследованы структура и электрофизические свойства пленок термостойкого полимера — полиимида ПМ, подвергнутого бомбардировке ионами  $Ag^+$  и  $N^+$ . Проводимость  $\sigma_{300K}$  облученного слоя более чем на 15 порядков превышала  $\sigma_{300K}$  необлученных пленок. Анализ зависимостей  $\sigma(T)$ ,  $\sigma(E, T)$ ,  $\sigma(\omega, T)$  показал, что проводимость облученных пленок описывается прыжковым механизмом. Обнаружено, что переход от переменной к постоянной энергии активации, наблюдаемый с понижением температуры при  $T \leq 4.0$  К в температурной зависимости проводимости, аномальная температурная зависимость магнитосопротивления и сигнала ЭПР в облученном полиимиде ПМ обусловлены эффектом магнитного упорядочения в системе локализованных спинов.

Электропроводящие полимеры привлекают к себе все большее внимание как материалы, перспективные для использования в различных областях электроники [1]. В большинстве известных работ высокие значения электропроводности полимеров достигаются путем химического легирования [2] или термической деструкцией посредством пиролиза в вакууме и в инертной среде [3]. В последнее время в ряде работ удалось, используя метод ионной бомбардировки, получить тонкие высокопроводящие слои полимеров [4-7].

Целью настоящей работы явилось исследование электрофизических свойств проводящего слоя, образующегося на поверхности пленки полиимида ПМ при его ионной бомбардировке. Энергия ионов  $Ag^+$  и  $N^+$  изменялась в пределах 40—90 кэВ, дозы от  $3 \cdot 10^{15}$  до  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>, облучение проводилось на ускорителе ИЛУ-4. Разогрев образцов в процессе облучения на охлаждаемой водой подложке не превышал 100 °С, без охлаждения — 350 °С. Глубина модифицированного ионами слоя полимера оценивалась на основе данных по ионной имплантации полупроводников и для энергии ионов 90 кэВ составила порядка 1000 Å [8]. Контакты к облученному слою формировались в планарной геометрии напылением золотых площадок, к которым серебряной пастой крепились измерительные провода.

### 1. Экспериментальные результаты

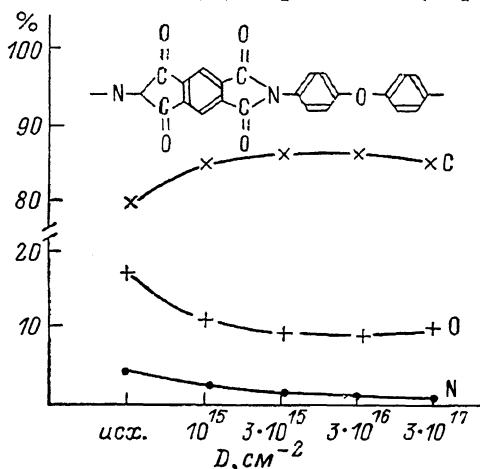
Были исследованы химический состав и структура облученного поверхностного слоя, характер температурной зависимости проводимости  $\sigma(T)$  (при  $T=300 \div 0.9$  К), температурные (при  $T=4.2 \div 0.47$  К) и полевые (до 60 кэВ) зависимости магнитосопротивления, влияние электрических (до 600 В/см) полей на  $\sigma(T)$ . Измерена частотная (до  $\omega=3 \cdot 10^7$  Гц) зависимость проводимости, дозовые и температурные (при  $T=30 \div 4.0$  К) зависимости сигнала ЭПР.

Исследование химического состава и структуры поверхностного слоя облученной пленки проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС) на приборе ЭСХАЛАБ-5 фирмы «Вакуум—Дженерейтес».<sup>1</sup> На рис. 1 показана зависимость элементного состава приповерхностного слоя полиимида ПМ от дозы облучения. Основное отличие облученных пленок от пиролизованных в вакууме заключается в значительном обеднении модифицированного ионами слоя азотом. По аналогии с работой [9], где при облучении полиимида УФ лазером наблюдался значительный рост количества HCN в газообразных продуктах деструкции, можно предположить, что аналогичные реакции протекают и при ионной бомбардировке полимера. Изменение РФЭ спектров свидетельствует о том, что при облучении ионами, как и при пиролизе [10], происходит ароматизация и последующая карбонизация исходного полимера.

На рис. 2 приведены дозовые зависимости удельного сопротивления при комнатной температуре  $\rho_{300\text{ K}} = [\sigma_{300\text{ K}}]^{-1}$  пленок ПМ, облученных ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{N}^+$  с  $W=90\text{ кэВ}$ , и зависимость  $\sigma_{300\text{ K}}$  ( $D$ ) из работы [4] (штриховая линия) для облученных ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 1 МэВ пленок Каптона. Видно, что в обоих случаях зависимость  $\sigma_{300\text{ K}}$  от дозы является очень резкой, а величина  $\sigma_{300\text{ K}}$  в нашем случае не зависит от вида иона. Различие с данными [4] в величине проводимости, по-видимому, обусловлено раз-

Рис. 1. Химический состав поверхности пленки полиимида ПМ, модифицированной ионами  $\text{Ag}^+$ , в зависимости от дозы облучения. Структура исходного полиимида ПМ —  $(\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2)_n$ .



гревом пленки при бомбардировке ионами. Это подтверждается сравнением проводимости  $\sigma_{300\text{ K}}$  пленок, полученных на охлаждаемой подложке и без охлаждения, когда пленка нагревалась под действием ионного пучка до температуры  $\sim 350^\circ\text{C}$ . При этом нами было получено существенное увеличение  $\sigma_{300\text{ K}}$  до  $200\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  (что более чем на 15 порядков превосходит  $\sigma_{300\text{ K}}$  необлученных пленок), а значения  $\sigma_{300\text{ K}}$  оказались близкими к данным [4]. Необходимость разогрева можно объяснить и тот факт, что проводимость пленок растет с ростом энергии ионов и величины ионного тока. Полученные проводящие пленки ПМ сохраняли механические свойства и термостабильность до температуры  $350^\circ\text{C}$ , а при нагреве выше  $350^\circ\text{C}$  разрушались. Уменьшение  $\sigma_{300\text{ K}}$  при хранении на воздухе составляло 5–20 % в течение первого месяца, в дальнейшем проводимость практически не изменялась. Измерения термоэдс показали, что облученные слои ПМ имеют проводимость  $n$ -типа.

На рис. 3 показаны результаты исследования температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho(T) = [\sigma(T)]^{-1}$  некоторых пленок, облученных без охлаждения подложки. Видно, что с ростом дозы облучения наблюдается переход от полупроводникового (активационного) характера проводимости (кривые 1–3) к металлической проводимости с очень слабой зависимостью  $\sigma(T)$  (кривые 5, 6). Например, для образца 6 температурная зависимость  $\sigma(T)$  при  $1.6\text{ K} < T < 10\text{ K}$  хорошо описывается выражением

$$\sigma(T) = \sigma(0) + AT^{0.5}, \quad (1)$$

где  $\sigma(0) = 2\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ,  $A = 17.7$ . Для образцов на диэлектрической стороне перехода анализ температурной зависимости приведенной энергии актива-

<sup>1</sup> Авторы благодарны А. В. Шукареву и Т. А. Антоновой за помощь в проведении этих исследований.

при  $\epsilon(T)/kT$  показал, что по мере понижения температуры можно выделить три области с различным характером зависимости  $\sigma(T)$ . В интервале температур 300—50 К наблюдается степенная зависимость  $\sigma(T) \sim T^n$ , где  $n \sim 1$ , а при температурах 50—4.0 К — экспоненциальная зависимость  $\sigma(T)$  со скользкой энергией активации

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^m], \quad (2)$$

где  $m \sim 0.5$ . При температурах ниже 4.0 К наблюдается переход к экспоненциальной зависимости  $\sigma(T)$  с постоянной энергией активации

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-\epsilon_a/kT), \quad (3)$$

где величина  $\epsilon_a$  составляет 4.0—0.2 мэВ и зависит от дозы облучения и температуры подложки.

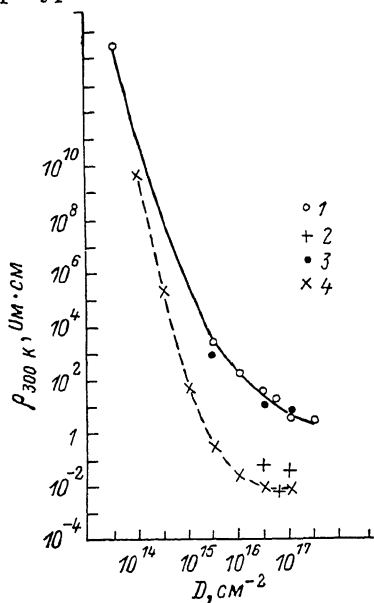


Рис. 2. Дозовая зависимость  $\rho_{300 \text{ К}}$  полиимида ПМ, облученного  $\text{Ag}^+$  (1, 2) и  $\text{N}^+$  (3).

2 — образцы, облученные без охлаждения подложки; 4 — данные [4].

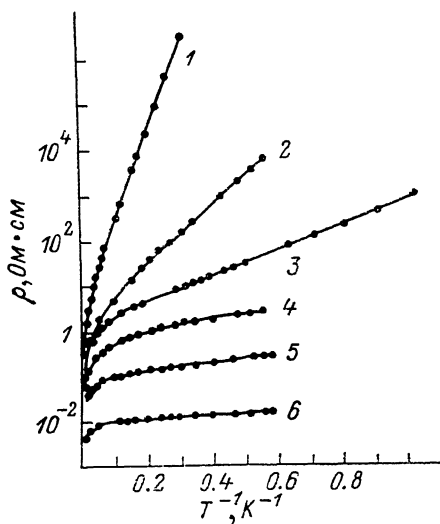


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок ПМ, полученных облучением на горячей подложке.

Цифры у кривых соответствуют номерам образцов. Дозы облучения,  $\text{см}^{-2}$ : 1, 2 —  $3 \cdot 10^{16}$ , 3—6 —  $1 \cdot 10^{17}$ . Варьировалась температура подложки.

Анализ ВАХ проводящих слоев облученного полиимида ПМ показал, что омичность сохраняется в полях до 1 В/см (рис. 4). При  $E > 1$  В/см в области неомичности зависимость  $\sigma(E, T)$  может быть описана выражением

$$\sigma(E, T) = \sigma_0 \exp(eEl/kT). \quad (4)$$

Величина  $l$ , имеющая размерность длины, для образца 3 при  $T = 4.2 \div 1.7$  К составляла 100—200 Å и росла с понижением температуры как  $l \sim T^{-k}$ , причем  $k \sim 0.8$  при  $T > 3.0$  К и  $k \sim 0.5$  при более низких температурах. В сильных электрических полях при  $E > 300$  В/см наблюдалась безактивационная проводимость, не зависящая от температуры.

При температурах ниже 4.2 К и в магнитных полях до 60 кЭ в облученных слоях полиимида ПМ наблюдалось отрицательное магнитосопротивление (ОМС) (рис. 5). В полях от 4 до 30 кЭ зависимость ОМС от магнитного поля  $H$  хорошо описывается выражением  $\ln[\rho(H)/\rho(0)] \sim H^{0.5}$ ; при  $H > 30$  кЭ наблюдалось ослабление этой зависимости. С ростом дозы облучения величина ОМС при постоянной температуре уменьшалась

и в пределах погрешности измерений не наблюдалось анизотропии продольного и поперечного ОМС.

Частотные зависимости проводимости образца № 2 при различных температурах (рис. 6) описываются выражением

$$\sigma(\omega, T) \sim \omega^{p(T)}. \quad (5)$$

В области  $\omega < 10^6$  Гц при понижении температуры от 4.2 до 1.2 К величина  $p$  растет от 0.14 до 1.0. Вблизи  $\omega = 10^6$  Гц наблюдается излом частотных зависимостей проводимости и при  $\omega > 10^6$  Гц зависимость  $\sigma(\omega, T)$  становится более сильной ( $p$  изменяется от 1.0 до 1.7) и менее чувствительной к изменению температуры.

Экспериментальные данные, относящиеся к исследованию сигнала ЭПР, будут приведены в конце статьи, а сейчас обсудим представленные результаты.

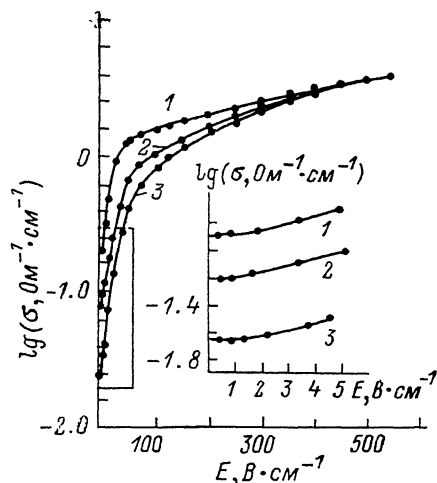


Рис. 4. Зависимость  $\lg \sigma$  от  $E$  для образца № 3 при  $T=4.2$  (1), 2.8 (2), 1.72 К (3).

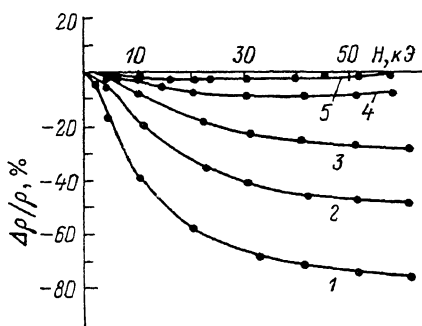


Рис. 5. Магнитосопротивление образца № 3 при  $T=0.47$  (1), 0.66 (2), 0.97 (3), 1.54 (4), 2.1 К (5).

## 2. Обсуждение

Сильная дозовая зависимость проводимости, а также характер температурной, полевой и частотной зависимостей проводимости облученных пленок полиимида ПМ указывают на то, что на диэлектрической (полупроводниковой) стороне основным механизмом переноса заряда при  $T < 300$  К являются прыжки носителей по локализованным состояниям [11, 12]. Если полагать, что локализованные состояния, по которым осуществляются прыжки электронов, хаотично распределены в трехмерном пространстве, то по аналогии с прыжковой проводимостью в легированных кристаллических полупроводниках [11] можно оценить радиус локализации электронной волновой функции  $a$ . Для этого используем выражение для концентрационной зависимости удельного прыжкового сопротивления<sup>2</sup>  $\rho_3 \equiv \sigma_3^{-1}$

$$\rho_3 = \rho_0 \exp[\alpha/N^{1/3}a], \quad (6)$$

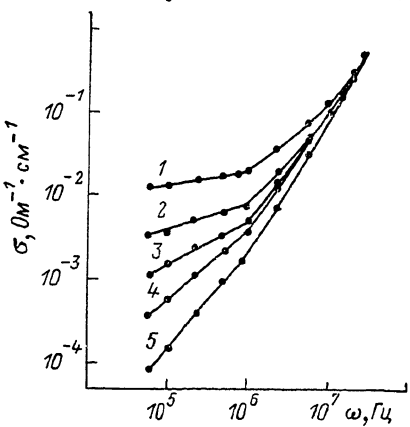
где  $N$  — концентрация локализованных состояний,  $\alpha=1.7$  — численный коэффициент.

В нашем случае величину  $N$  можно связать с дозой облучения  $D$ :  $N \sim \beta D/d$ , где  $d$  — глубина модифицированного слоя,  $\beta$  — количество центров на один падающий ион. Обработка данных рис. 2 показывает, что для области  $D < 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> выражение (6) хорошо выполняется (рис. 7), что позволяет по величине наклона определить значение  $a$ : при

<sup>2</sup> В качестве оценки величины  $\rho_3$  принято значение  $\sigma_{300}^{-1}$ .

$\beta=1$  значение  $a \sim 5 \text{ \AA}$ . Полученное значение  $a$  представляется вполне разумным (ошибка в определении  $a$ , связанная с произвольным выбором  $\beta$ , не слишком велика, так как  $a \sim \beta^{-1/2}$ ), что подтверждает модель прыжковой проводимости.

В области низких температур модель прыжкового механизма проводимости согласуется также с характером зависимостей  $\sigma(T)$ ,  $\sigma(E, T)$ ,



$\sigma(\omega, T)$ . Так, скользящая энергия активации проводимости в законе (2) с  $m \sim 0.5$  объясняется механизмом прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в условиях существования на уровне Ферми параболической «мягкой» квазищели [11]. Согласно этой модели, зная радиус локализации  $a$  и параметр  $T_0$  из (2), можно независимо оценить величину  $l$ ,

Рис. 6. Частотная зависимость проводимости образца № 2 при  $T=4.2$  (1), 3.0 (2), 2.4 (3), 1.7 (4), 1.2 К (5).

определяемую по формуле (4) для нелинейной области ВАХ (в нашем случае  $l$  должна быть порядка радиуса корреляции бесконечного кластера  $l_c$ , величина которого существенно превышает  $r_m(T)$  — максимальную

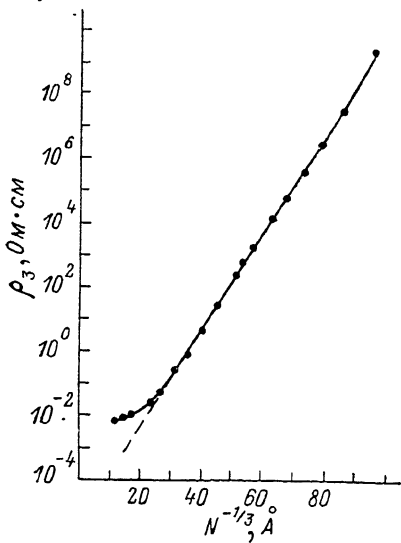


Рис. 7. Зависимость  $\rho_{300 \text{ К}}$  от  $N^{-1/3}$  для каптона из [4].

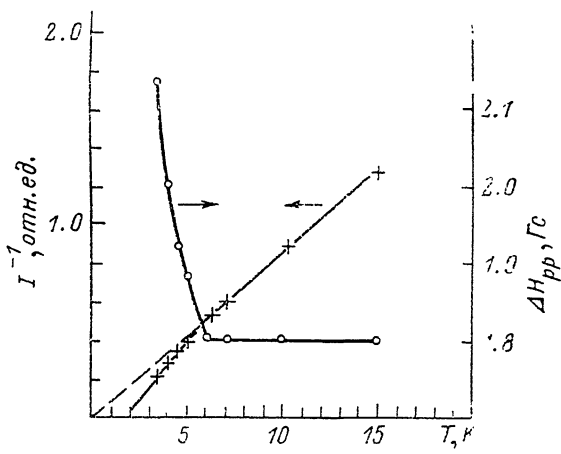


Рис. 8. Температурные зависимости приведенной интегральной интенсивности  $I^{-1}$  и ширины линии  $\Delta H_{PP}$  сигнала ЭПР пленки полиимида, облученной дозой  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

длину прыжка при данной температуре). Учитывая, что  $r_m(T) \sim \sim a (T_0/T)^{1/2}$ , получаем

$$l_c = r_m(T) (T_0/T)^{1/2} \sim a (T_0/T). \quad (7)$$

Для образца № 3 при  $T=3.0 \text{ К}$  ( $T_0=43 \text{ К}$ ,  $a=5 \text{ \AA}$ ) оценка по формуле (7) дает значение  $l_c=70 \text{ \AA}$ , что удовлетворительно совпадает с экспериментом ( $100 \text{ \AA}$ ).

Частотные зависимости проводимости, описываемые формулой (5) с  $p < 1$  (при  $\omega < 10^6 \text{ Гц}$ ), рассматриваются также как свидетельство

прыжкового механизма проводимости [12]. При этом имеется в виду «парная модель», в основе которой лежит представление об элементарном диполе — паре центров локализации, между которыми происходит перескок электрона. Теория в этом случае дает показатель степени в формуле (5)  $p=0.8$ .

Рассмотрим вновь зависимость  $\sigma(T)$  (рис. 3). Механизм прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (2) должен наблюдаться в области температур, когда  $kT < \Delta$  (где  $\Delta$  — ширина кулоновской квазищели), и продолжаться при  $T \rightarrow 0$ . Однако при  $T < 4.0$  К в зависимости  $\sigma(T)$  наблюдался переход от скользящей к постоянной энергии активации (3). В этой же области температур наблюдался эффект ОМС, причем величина ОМС резко возрастала с понижением температуры (рис. 5). (Подобное явление только при  $T < 1.0$  К наблюдалось ранее при исследовании прыжковой проводимости аморфных пленок  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x$  [13]).

Наблюдаемые эффекты по аналогии с [13] могут быть объяснены происходящей при  $T < 4.0$  К в облученных слоях полиимида ПМ перестройкой электронного спектра, связанной с магнитным упорядочением типа «спиновое стекло». Спиновые корреляции, проявляющиеся при низких температурах, способствуют взаимной ориентации спинов примесных центров. Параллельная ориентация (ферромагнитное взаимодействие) приводит к появлению дополнительного обменного отталкивания электронов. Таким образом, на электрон-электронное взаимодействие, приводящее к «мягкой» кулоновской щели в плотности состояний, накладывается обменное взаимодействие. Это приводит к нулевой плотности состояний не только на уровне Ферми, но и вблизи некоторой его окрестности, что проявляется в виде «жесткой» магнитной щели  $\epsilon_a$  в температурной зависимости проводимости. Естественно, что на величину щели сильное влияние оказывает магнитное поле. При этом оказывается, что уменьшение  $\epsilon_a$ , к которому приводит большое ОМС, зависит от  $H/T$ . Таким образом, магнитное поле и высокая температура подавляют спиновые корреляции, приводящие к появлению «жесткой» щели. Эффектом усиления экранирования обменного взаимодействия, ответственного за магнитное упорядочение, можно объяснить уменьшение эффекта ОМС при фиксированной температуре, наблюдающееся при приближении к переходу диэлектрик — металл.

Изложенная модель, качественно объясняющая характер зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\sigma(H, T)$  при  $T < 4.0$  К, получила подтверждение в экспериментах по исследованию температурной зависимости сигнала ЭПР: его ширины  $\Delta H_{pp}$  и интегральной интенсивности  $I$  ( $I = \Delta H_{pp}^2 A$ , где  $A$  — амплитуда производной сигнала поглощения ЭПР) при  $T < 30$  К. В спектре ЭПР облученных пленок наблюдается узкая одиночная линия с  $g=2.0003$  лоренцевой формы, ширина и интенсивность которой зависят от дозы облучения. Дозовые зависимости концентрации парамагнитных центров (ПЦ) имеют немонотонный характер. Максимальная концентрация ПЦ для пленок, полученных на холодной подложке, наблюдается при дозах  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, и их концентрация составляет  $\sim 3 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>; при дозах меньше  $3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> наблюдается примерно по одному неспаренному электрону на имплантированный ион. Уменьшение концентрации спинов при больших дозах, сопровождающееся небольшим увеличением ширины линии, связано, по видимому, с образованием немагнитных дефектов в результате взаимодействия и рекомбинации ПЦ.

Анализ температурной зависимости сигнала ЭПР показал, что при температурах ниже 10 К наблюдаются уширение линии ЭПР и отклонение температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала ЭПР от закона Кюри (рис. 8). Это отклонение свидетельствует о ферромагнитном характере обменного взаимодействия в данном интервале температур. В рамках модели обменно-связанных спиновых пар [14] была проведена оценка величины обменного интеграла  $J$ , которая показала, что  $J$  хорошо коррелирует с величиной энергии активации проводимости в (3) в той же температурной области (так, для образца № 4, облученного с до-

зой  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ ,  $\epsilon_2$  и  $|J| \sim 0.2 \text{ мэВ}$ ). Наличие обменного взаимодействия в системе парамагнитных центров, возникающих в полимере при ионной бомбардировке, и положительный знак обменного интеграла подтверждают возможность перехода системы при  $T \rightarrow 0$  в магнитоупорядоченное состояние.

Изложенный материал позволяет сделать следующие выводы.

1. Для резкого возрастания проводимости облученных ионами пленок полиимида ПМ необходимо повышение температуры подложки в процессе облучения.

2. В результате облучения достигнута проводимость  $\sigma_{300 \text{ К}} = 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , имеющая металлический характер.

3. На диэлектрической стороне проводимость облученных пленок объясняется прыжковым механизмом, что подтверждается характером зависимостей  $\sigma(T)$ ,  $\sigma(E, T)$ ,  $\sigma(\omega, T)$ .

4. Появляющиеся при  $T < 4.0 \text{ К}$  в облученных слоях полиимида ПМ корреляции в ориентации спинов парамагнитных центров, образующихся при ионной бомбардировке, приводят к эффекту магнитного упорядочения в системе локализованных спинов, что следует из анализа зависимостей  $\sigma(T)$ ,  $\sigma(H, T)$ , и температурной зависимости сигнала ЭПР.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Potember R. S., Hoffman R. C., Hu H. S. et al. // Polimer. 1987. V. 28. N 4. P. 574—580.
- [2] Skotheim T. A. Handbook of conducting Polimers / Ed. M. Decker. N. Y., Basel, 1986. V. II. P. 1417.
- [3] Brown H. B., Tomkiewicz Y., Aviram A. et al. // Sol. St. Commun. 1980. V. 35. N 2. P. 135—139.
- [4] Hioki T., Noda S., Sugiura M. et al. // J. Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. N 1. P. 30—32.
- [5] Venkatesan T., Forrest S. R., Kaplan M. L. et al. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 6. P. 3150—3153.
- [6] Wasserman B., Dresselhaus M. S., Braunstein G. et al. // J. El. Mater. 1985. V. 14. N 2. P. 157—169.
- [7] Yoshida K., Iwaki M. // Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. 1987. V. B 19/20. N 2. P. 878—881.
- [8] Jonson W. S., Gibbons J. F. Projected Range Statistics in Semiconductors. Stanford University, 1969. 217 p.
- [9] Svinivasan R., Braven B., Dreyfus R. W. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. N 1. P. 372—376.
- [10] Антонова Т. А., Шукарев А. В., Тот А. и др. // Высокомогл. соед., сер. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 584—589.
- [11] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [12] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 664 с.
- [13] Алешин А. Н., Ионов А. Н., Парфеньев Р. В. и др. // ФТТ, 1988. Т. 30. № 3. С. 696—699.
- [14] Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971. 1032 с.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
19 мая 1988 г.