

УДК 537.311.32

© 1993

ИНВЕРСИЯ ТИПА ПРОВОДИМОСТИ В ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ПЛЕНКАХ ПОЛИИМИДА

А. Н. Алешин, А. В. Суворов

Исследованы проводимость и термоэдс пленок термостойкого полимера — полиимида, — облученных ионами Ag^+ и Ga^+ . Обнаружено, что при последовательном облучении ионами Ag^+ и Ga^+ тип проводимости полимерных слоев зависит от времени окисления образцов перед бомбардировкой ионами Ga^+ . Показано, что стабильность проводящих слоев возрастает с ростом дозы облучения. Обсуждается модель биполярной проводимости в облученных ионами пленках полиимида.

Ионное облучение является эффективным методом модификации свойств полимерных материалов [1-4]. Как было показано в [3-6], при облучении пленок широко распространенного в электронике термостойкого полимера — полиимида $(C_{22}H_{10}O_5N_2)_n$ — ускоренными ионами проводимость поверхностного слоя такого материала резко возрастает, достигая величины $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Тип проводимости облученных слоев полимера зависит от вида используемых при бомбардировке ионов.

Ранее нами были исследованы электрофизические свойства проводящих слоев, полученных облучением полиимида ионами Ag^+ , N^+ , Ga^+ [5-7], причем в работе [6] проводилось последовательное облучение образцов ионами Ag^+ и Ga^+ , что позволило достичь максимальных значений проводимости для такого типа материалов. При этом для образцов на диэлектрической стороне перехода металл—диэлектрик (ПМД) наблюдалась проводимость n -типа. Возможность получения проводящих слоев полиимида p -типа была продемонстрирована нами в работе [7].

В настоящей работе исследовано влияние условий облучения полиимида ионами Ag^+ и Ga^+ на тип проводимости таких проводящих слоев.

Нами были исследованы три серии образцов ПМ1—ПМ3, полученных последовательным облучением пленок полиимида ионами Ag^+ с энергией $E = 40 \text{ кэВ}$ и Ga^+ с $E = 90 \text{ кэВ}$, с дозами $D = 10^{15} \div 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При этом варьировался временной интервал между облучениями Ag^+ и Ga^+ — Δt . Для исследованных серий образцов $\Delta t_1 = 0$, $\Delta t_3 = 5\Delta t_2$. В промежутках между облучениями образцы серии ПМ1 хранились в вакууме, а серии ПМ2 и ПМ3 — на воздухе.

Исследовалась проводимость на постоянном токе σ_{dc} в интервале температур $T = 1.7 \div 300 \text{ К}$ и термоэдс S облученных ионами слоев. Контакты формировались термическим напылением золота в вакууме. Тип проводимости определялся по знаку термоэдс при 300 К.

Из рис. 1 видно, что для образцов серии ПМ1, облученных последовательно ионами Ag^+ и Ga^+ при $\Delta t_1 = 0$ в вакууме, значения S отрицательны при всех дозах. Для образцов серии ПМ2, характеризующихся малым интервалом Δt_2 между облучениями, при малых дозах значения S отрицательны, что свидетельствует о преобладании проводимости n -типа. С ростом дозы облучения Ga^+ величина S уменьшается и наблюдается инверсия типа проводимости на p -тип. В то же время для образцов серии ПМ3, характеризующихся большим интервалом Δt_3 , при всех дозах значения S положительны, что указывает на преобладание проводимости p -

Рис. 1. Зависимости сигнала термоэдс (1—3) и проводимости (4—6) при 300 К от дозы облучения Ga^+ для трех серий образцов с различным Δt .

1, 4—ПМ1; 2, 5—ПМ2; 3, 6—ПМ3 а—*p*-тип, б—*n*-тип.

типа в таких пленках. Как следует из рис. 1, с ростом дозы облучения резкое уменьшение сигнала S сопровождается ростом проводимости при комнатной температуре $\sigma_{300 K}$ как в случае *n*-типа, так и в случае *p*-типа проводимости облученных слоев.

Температурная зависимость проводимости $\sigma(T)$ сильно облученных слоев *n*- и *p*-типа показана на рис. 2. Видно, что в обоих случаях зависимость $\sigma(T)$ является слабой и при $T < 10$ К описывается законом $\sigma(T) \sim T^x$, где $x = 0.015 \div 0.030$, что указывает на то, что образцы находятся на металлической стороне перехода металл-диэлектрик.

Как следует из рис. 3, стабильность проводящих свойств облученных слоев возрастает с ростом дозы облучения.

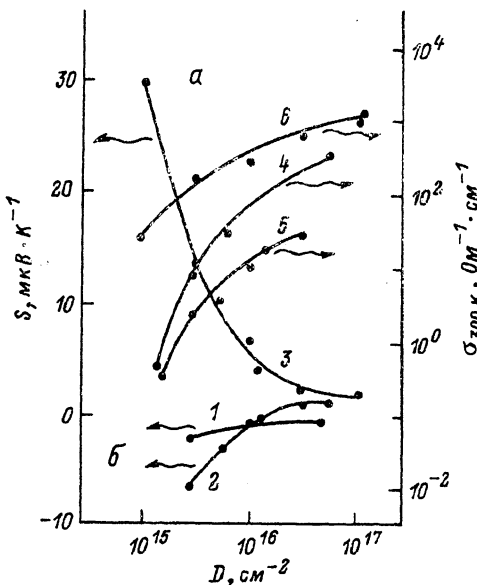
Эффект инверсии типа проводимости в облученных ионами полиимида был стабилен во времени и воспроизводился на исследуемых образцах при хранении их на воздухе в течение 2—3 лет.

Наблюдаемый характер зависимости $S(D)$ и инверсия типа проводимости с ростом дозы, т. е. с повышением концентрации носителей, по аналогии с невырожденными полупроводниками *n*- и *p*-типа могут быть связаны, на наш взгляд, с наличием в облученных слоях полиимида при 300 К биполярной проводимости. При этом, как и в случае невырожденных полупроводников с двумя типами носителей заряда, S описывается формулой [8]

$$S = \frac{E_p \mu_p - E_n \mu_n}{qT (\mu_p - \mu_n)},$$

где E_n и E_p — полная энергия, переносимая соответственно дырками и электронами от нагретого электрода к холодному; μ_n , μ_p — подвижности электронов и дырок соответственно.

Преобладание того или иного типа проводимости в облученных слоях полиимида непосредственно зависит от условий облучения и, в частности, от интервала Δt , т. е. от длительности взаимодействия с кислородом воздуха. Как было показано в [5, 9], приповерхностная область облученных ионами Ag^+ слоев полиимида обеднена атомами кислорода. Известно, что процесс адсорбции кислорода оказывает сильное влияние на весь комплекс полупроводниковых свойств полимерных материалов [10]. Кислород является акцептором. Внедряясь в аморфизированную облучением матрицу полимера, характеризующуюся наличием большого числа дефектов и оборванных связей, он понижает потенциальный барьер между участками сопряжения, благодаря чему увеличивается эффективная подвижность носителей. Таким образом, время окисления между облучениями Ag^+ и Ga^+ — Δt оказывает решающее влияние на тип проводимости облученного полиимида. Так, если для образцов серии ПМ2 с малым Δt , находящихся на диэлектрической стороне ПМД, основным является



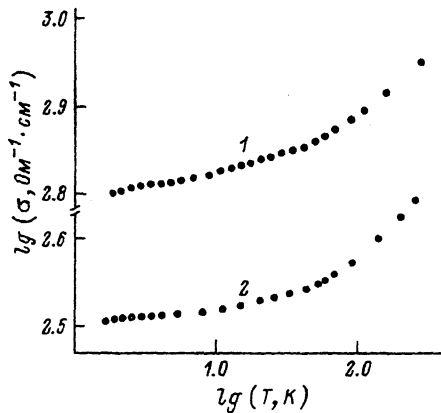


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости ПМ $\text{Ag}^+ : \text{Ga}^+$ n - и p -типа на металлической стороне ПМД.

1 — серия ПМ1, $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, n -тип; 2 — серия ПМ2, $D = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, p -тип.

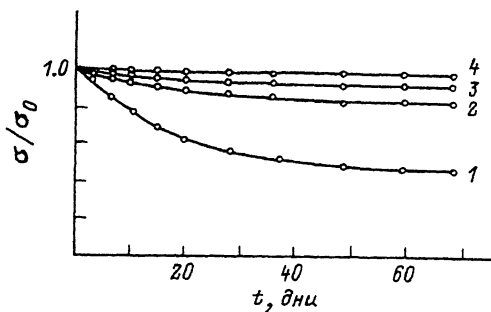


Рис. 3. Зависимости σ/σ_0 от времени хранения на воздухе при 300 К для образцов серии ПМ1 (n -тип), облученных различными дозами Ga^+ .

$D, \text{см}^{-2}$: 1 — $1.5 \cdot 10^{15}$, 2 — $3 \cdot 10^{15}$, 3 — $3 \cdot 10^{16}$, 4 — $5 \cdot 10^{16}$.

электронный тип проводимости (благодаря эффективному проявлению донорных свойств атомов галлия), то для образцов серии ПМ3 с большим Δt , находящихся на металлической стороне ПМД, основными носителями заряда являются дырки (благодаря насыщению приповерхностного слоя кислородом).

Таким образом, в работе показано, что последовательное облучение полиимида ионами инертного газа (Ar^+) и металла (Ga^+) приводит к образованию на поверхности полиимида проводящих слоев как n -, так и p -типа, при этом решающее значение для типа проводимости играет время окисления между облучением Ar^+ и Ga^+ .

В заключение авторы выражают благодарность Н. Б. Миронкову за помощь в измерениях.

Список литературы

- [1] Venkatesan T., Forrest S. R., Kaplan M. L., Murrey C. A., Schmidt R. H., Wilkens W. I. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 6. P. 3150—3153.
- [2] Williams J. S. // Reports Prog. Phys. 1986. V. 49. P. 491.
- [3] Hioki T., Noda S., Sugiura M., Kakeno M., Yamada K., Kawamoto J. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. N 1. P. 30—32.
- [4] Davenas J., Boiteux G., Xu X. L., Adem E. // Nucl. Instr. and Methods Phys. Res. 1988. V. B33. N 1—4. P. 136—141.
- [5] Алешин А. Н., Грибанов А. В., Добродумов А. В., Суворов А. В., Шлимак И. С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 12—18.
- [6] Алешин А. Н., Суворов А. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1717—1720.
- [7] Suvorov A. V., Aleshin A. N. // 7th Int. Conf. on Beam Modification of Materials. Knoxville, USA. 1990. Abstracts. P. 168.
- [8] Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. Т. 1. 350 с.
- [9] Lewis M. V., Lee E. H. // Nucl. Instr. and Methods Phys. Res. 1991. V. B61. N 4. P. 457—465.
- [10] Органические полупроводники. М.: Наука, 1968. 547 с.

Физико-технический институт
им А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
20 октября 1992 г.