

УДК 537.311.322

©1995

## ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМОЭДС ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СТОРОНЕ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК

А.Н.Алешин, Н.Б.Миронков, А.В.Суворов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
(Поступила в Редакцию 16 ноября 1994 г.)

Исследованы температурные зависимости проводимости и термоэдс пленок термостойкого полимера — полиимида, облученного ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ga}^+$ . Установлено, что низкотемпературная проводимость облученных слоев полиимида, находящихся на металлической стороне перехода металл-диэлектрик, описывается законом  $\sigma(T) = \sigma(0) + AT^{0.5}$ . Показано, что при понижении температуры наблюдается инверсия типа проводимости. Обсуждается влияние эффектов локализации и электрон-электронного взаимодействия на проводимость таких систем.

Ионное облучение полимерных материалов является эффективным методом получения стабильных проводящих слоев на их поверхности [1-3]. В ряде работ было показано, что при облучении ионами термостойкого ароматического полимера — полиимида (Каптон) — проводимость модифицированного слоя, образующегося на его поверхности, увеличивается более чем на 18 порядков и достигает величины  $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [4-6]. В большинстве работ основное внимание уделялось исследованию структуры и транспорта носителей заряда на диэлектрической стороне перехода металл-диэлектрик (ПМД). Однако механизм транспорта носителей заряда на металлической стороне ПМД в таких системах исследован недостаточно полно. Дополнительная информация о механизме проводимости может быть получена из исследований характера термоэдс в широком температурном диапазоне. Однако до настоящего времени такие исследования в облученном ионами полиимиде проводились только при 300 К в работе [6], где была обнаружена инверсия типа проводимости с ростом дозы облучения.

В настоящей работе исследовались температурные зависимости проводимости и термоэдс облученных ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ga}^+$  пленок полиимида, находящихся на металлической стороне ПМД.

Объектами исследования в данной работе являлись пленки полиимида  $(\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2)_n$ , облученные последовательно ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией  $E = 40 \text{ keV}$  и  $\text{Ga}^+$  с  $E = 90 \text{ keV}$ , дозами  $10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Толщина модифицированного ионами слоя оценивалась на основе данных по ионной имплантации и для энергии ионов 90 keV составила порядка  $500 \text{ \AA}$  [5]. Контакты формировались в планарной геометрии напы-

лением золотых площадок, к которым серебряной пастой крепились серебряные подводящие провода. Проводимость на постоянном токе измерялась четырехзондовым методом. Для исследования термоэдс образцы помещались между двумя медными блоками, разделенными диэлектрической прокладкой. Градиент температуры между блоками порядка 4 К поддерживался во всем исследуемом диапазоне температур вплоть до 4.2 К. Температура контролировалась германиевым термометром.

## 1. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены температурные зависимости отношения проводимости к проводимости при комнатной температуре  $\sigma/\sigma_{300\text{К}}$  облученных ионами пленок полиимида. Видно, что проводимость увеличивается с ростом дозы облучения. Для образца № 1, близкого к точке перехода, температурная зависимость проводимости  $\sigma(T)$  описывается степенной зависимостью  $\sigma \sim T^{0.2}$ . При дозах, больших  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , в области низких температур  $\sigma(T)$  описывается законом (рис. 2)

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

где для различных образцов  $\sigma(0)$  находится в пределах  $50\text{--}500 \text{ }\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а  $A \sim 5\text{--}16.6$ .

На рис. 3 приведены температурные зависимости термоэдс в температурном диапазоне 15–300 К. Видно, что при комнатной температуре

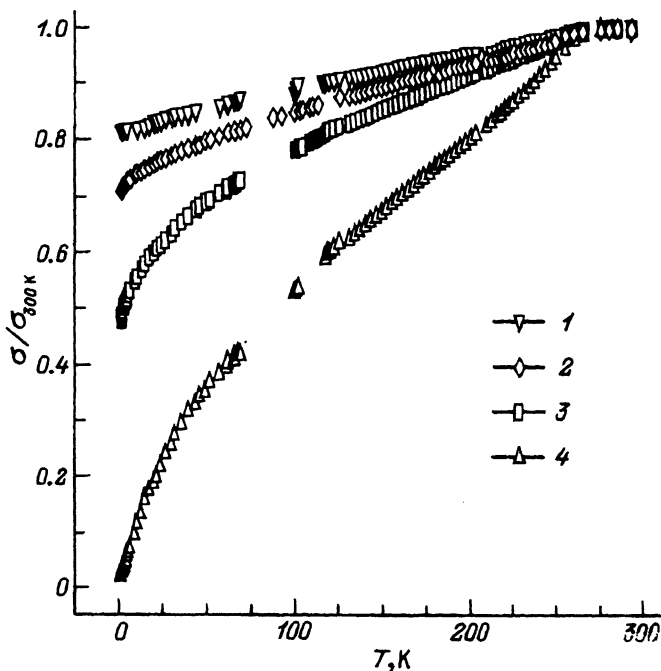


Рис. 1. Температурная зависимость отношения проводимости  $\sigma$  к проводимости при комнатной температуре  $\sigma_{300\text{К}}$  облученных ионами пленок полиимида. Дозы облучения ионами  $\text{Ga}^+$  ( $\text{см}^{-2}$ ): 1 —  $2 \cdot 10^{17}$ , 2 —  $10^{17}$ , 3 —  $5 \cdot 10^{16}$ , 4 —  $10^{16}$ .

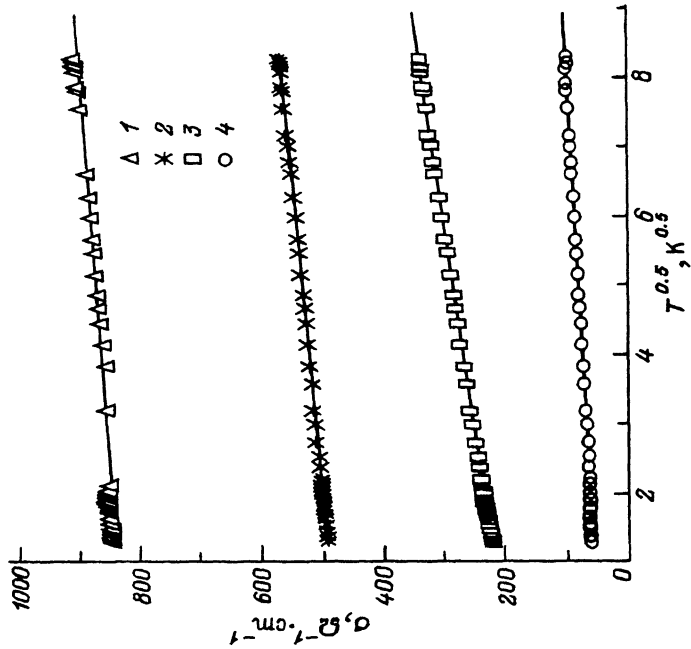


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости  $\sigma$  облученных ионами пленок полиимида в температурном диапазоне 1.5–70 К. Дозы облучения ионами Ga<sup>+</sup> (см<sup>-2</sup>): 1 —  $2 \cdot 10^{17}$ , 2 —  $10^{17}$ , 3 —  $5 \cdot 10^{16}$ , 4 —  $10^{16}$ .

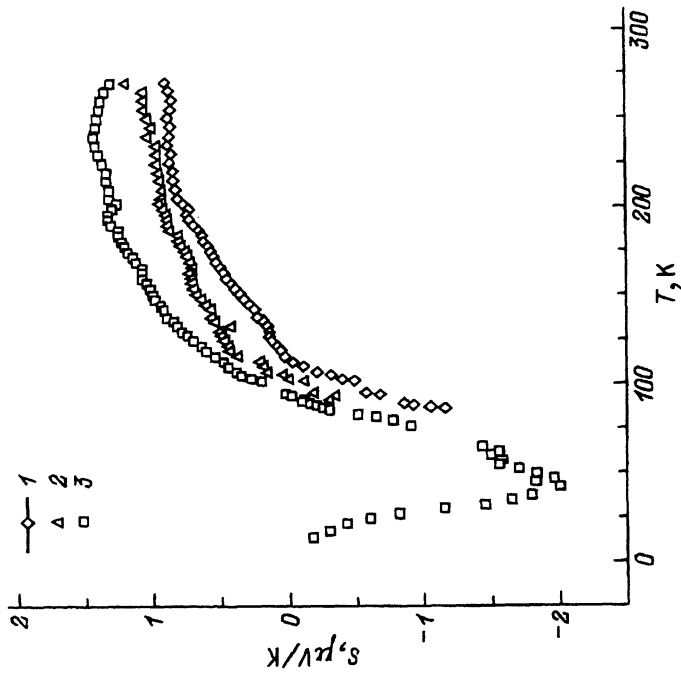


Рис. 3. Температурные зависимости сигнала термоэдс облученных ионами пленок полиимида в диапазоне температур 15–300 К. Дозы облучения ионами Ga<sup>+</sup> (см<sup>-2</sup>): 1 —  $2 \cdot 10^{17}$ , 2 —  $10^{17}$ , 3 —  $5 \cdot 10^{16}$ .

облученные слои имеют проводимость  $p$ -типа. У некоторых образцов температурная зависимость сигнала термоэдс имеет широкий максимум в области 220–250 К. В интервале температур 200–100 К наблюдается квазилинейное уменьшение сигнала термоэдс. В области температур  $\approx 100$  К имеет место смена знака сигнала термоэдс, что свидетельствует об инверсии типа проводимости в облученных ионами пленках полиимида. Необходимо отметить, что в области перехода сигнала термоэдс через нуль не наблюдалось каких-либо особенностей в температурных зависимостях удельного сопротивления образцов. При дальнейшем понижении температуры после перехода через минимум вблизи 50 К сигнал термоэдс стремится к нулю.

## 2. Обсуждение

Наблюдаемая в облученных ионами  $Ag^+$  и  $Ga^+$  пленках полиимида зависимость проводимости, описываемая при низких температурах выражением (1), на наш взгляд, свидетельствует о влиянии кулоновского взаимодействия между носителями заряда на проводимость таких систем на металлической стороне ПМД [7].

На рис. 4 приведена зависимость проводимости при нулевой температуре  $\sigma(0)$  в (1) от дозы облучения  $D$ . Аналогично работе [4] мы считаем, что количество парамагнитных центров, ответственных за транспорт носителей, пропорционально количеству падающих ионов. Таким образом, из зависимости  $\sigma(0)$  от дозы облучения можно определить критическую дозу облучения  $D_c$ , соответствующую критической концентрации носителей  $n_c$  в точке ПМД. Эта зависимость описывается выражением

$$\sigma(0) \sim \left( \frac{n_c}{n} - 1 \right)^{0.65}. \quad (2)$$

В нашем случае облучения ионами  $Ga^+$  критическая доза облучения, соответствующая  $n_c$ , была равна  $10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Полученный нами показатель степени в выражении (2) сравним со значением 0.55, найденным для кристаллического Si:P [7], но меньше предсказанного скейлинговой теорией локализации значения, равного единице [8]. В [9] было показано, что при увеличении числа рассеивающих центров зависимость  $\sigma(0)$  от  $n$  уширяется и показатель степени приближается к теоретическому значению. В связи с этим полученный нами показатель степени указывает на большую степень разупорядоченности и свидетельствует, на наш взгляд, о большем влиянии эффектов локализации на низкотемпературную проводимость облученного ионами полиимида по сравнению с кристаллическим Si:P.

Температурная зависимость сигнала термоэдс в целом носит аномальный характер по сравнению с классическими металлами. Наблюдаемые в области температур 300–200 К пики, на наш взгляд, могут быть объяснены эффектом увлечения фононами [10]. Дальнейшее уменьшение сигнала термоэдс со сменой знака в области температур  $\sim 100$  К свидетельствует о том, что в облученных ионами  $Ag^+$  и  $Ga^+$  пленках полиимида при комнатной температуре доминирует дырочная проводимость, аналогичная проводимости других неупорядоченных углеродсодержащих материалов [11], в то время как при более

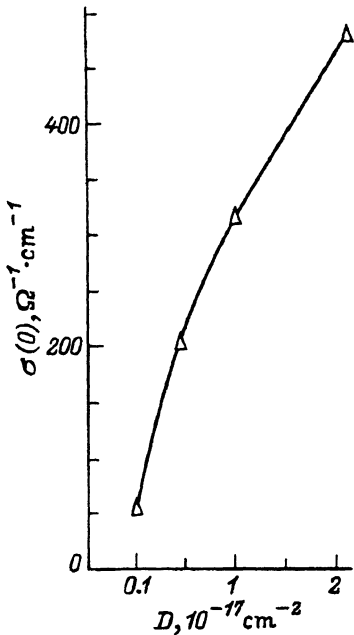


Рис. 4. Зависимость проводимости при  $T = 0 \text{ K}$   $\sigma(0)$  от дозы облучения ионами  $\text{Ga}^+$ .

низких температурах имеет место биполярная проводимость. Малая величина термоэдс свидетельствует о большой плотности носителей заряда. Из квазилинейной части сигнала термоэдс в области температур 120–180 K (рис. 3) была вычислена плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  по формуле для нормальных металлов [12]

$$S(T) = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T N(E_F). \quad (3)$$

Результаты этих вычислений для образца с дозой облучения  $\text{Ga}^+ 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  составили  $N(E_F) = 7 \text{ States/eV} \cdot \text{polyimide unit}$ .

Слабоотрицательные значения сигнала термоэдс при  $T < 100 \text{ K}$  аналогичны результатам работы [13] для углеродных волокон, синтезированных из материалов, содержащих бензолные кольца, а также для легированных щелочными металлами фуллеренов  $\text{K}_x\text{C}_{60}$  [14]. Таким образом, можно предположить, что подобный аномальный характер температурной зависимости сигнала термоэдс, характеризующийся сменой знака при понижении температуры, свидетельствует о наличии биполярной проводимости и является, по-видимому, общим свойством неупорядоченных высокоуглеродосодержащих материалов. Вместе с тем, как и в случае кристаллических и аморфных полупроводников, эффекты электрон-электронного взаимодействия оказывают влияние на характер низкотемпературной проводимости облученных ионами пленок полиимида на металлической стороне ПМД.

## Список литературы

- [1] Venkatesan T., Forrest S.R., Kaplan M.L., Murray C.A., Schmidt R.H., Wilkens B.I. J. Appl. Phys. **54**, 6, 3150 (1983).
- [2] Hioki T., Noda S., Sugiura M., Kakeno M., Yamada K., Kawamoto J. Appl. Phys. Lett. **43**, 1, 30 (1983).
- [3] Davenas J., Boiteux G., Xu X.L., Adem E. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B33**, 1-4, 136 (1988).
- [4] Алешин А.Н., Грибанов А.В., Добродумов А.В., Суворов А.В., Шлимак И.С. ФТТ **31**, 1, 12 (1989).
- [5] Алешин А.Н., Суворов А.В. ФТТ **32**, 6, 1717 (1990).
- [6] Алешин А.Н., Суворов А.В. ФТТ **35**, 3, 708 (1993).
- [7] Altshuler B.L., Aronov A.G. Solid State Commun. **30**, 3, 115 (1979).
- [8] Abrahams E., Anderson P.W., Licciardello D.C., Ramakrishnan T.V. Phys. Rev. Lett. **42**, 10, 673 (1979).
- [9] Thomas G.A., Ootsuka Y., Katsumoto S., Kobayashi S., Sasaki W. Phys. Rev. **B25**, 6 4288 (1982).
- [10] Органические полупроводники. Под ред. В.А. Каргина. М. (1968), 547 с.
- [11] Heremans J., Beetz C.P. Phys. Rev. **B32**, 4, 1981 (1985).
- [12] Абрикосов А.А. Основы теории металлов. М. (1987), 520 с.
- [13] di Vittorio S.L., Dresselhaus M.S., Endo M., Issi J.P., Picraux L., Bayot V. J. Mater. Res. **6**, 4, 778 (1991).
- [14] Park E.B., Shim J.W., Park H., Park Y.W., Lee K.B., Kim H.S., Iqbal Z., Baughman R.H. Physica C 185-189, 409 (1991).