



AALBORG UNIVERSITY
DENMARK

Aalborg Universitet

Electron-transport properties and Andersen transition in polyimide films implanted by cobalt ions (in Russian)

Lukashevich, M.; Popok, Vladimir; Odzhaev, Vladimir; Lukashevich, S.M.; Khaibullin, R.I.; Bazarov, V.

Published in:
Doklady of National Academy of Sciences of Belarus

Publication date:
2004

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication from Aalborg University](#)

Citation for published version (APA):
Lukashevich, M., Popok, V., Odzhaev, V., Lukashevich, S. M., Khaibullin, R. I., & Bazarov, V. (2004). Electron-transport properties and Andersen transition in polyimide films implanted by cobalt ions (in Russian). *Doklady of National Academy of Sciences of Belarus*, 48(4), 42-47.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal -

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at vbn@aub.aau.dk providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

ФИЗИКА

М. Г. ЛУКАШЕВИЧ, В. Н. ПОПОК, В. Б. ОДЖАЕВ,
С. М. ЛУКАШЕВИЧ, Р. И. ХАЙБУЛИН*, В. В. БАЗАРОВ*

**ЭЛЕКТРОННО-ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРЕХОД АНДЕРСОНА
В ПЛЕНКАХ ПОЛИИМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ КОБАЛЬТА**

(Представлено академиком Ф. Ф. Комаровым)

Белорусский государственный университет,
*Казанский физико-технический институт

Поступило 15.12.2003

Введение. Модификация электрофизических свойств полимеров с помощью ионной имплантации приводит к изменению проводимости от величин, характерных для хороших изоляторов, до значений близких тем, которые демонстрируют полупроводниковые материалы и даже металлы [1, 2]. В общем случае, увеличение электропроводности ионно-имплантированных полимеров обусловлено радиационно-индуцированной карбонизацией материала, формированием углеродных кластеров, характеризующихся наличием систем сопряжения с sp^2 — гибридизацией химических связей. С увеличением дозы имплантации обычно наблюдается рост и перекрытие кластеров, сопровождающиеся увеличением протяженности сопряженных систем, в которых носителями заряда являются π -электроны. В зависимости от типа имплантируемых ионов и режимов имплантации в полимерах может наблюдаться формирование проводящих слоев с различными механизмами проводимости, которые могут быть трех- или двумерными, или даже представлять собой одномерную цепочку sp^2 или sp^3 связей, определяющих транспортные свойства всей системы [3, 4].

Ионная имплантация является также эффективным методом синтеза композиционных наноструктурированных материалов. При дозе, превышающей предел растворимости металла в имплантированном слое, начинается зарождение металлических наночастиц, их последующий рост и агломерация [5, 6]. В зависимости от дозы имплантации, содержание металла в виде частиц в имплантированном слое может колебаться от нескольких единиц до нескольких десятков атомных процентов. В этом случае радиационно-индуцированные механизмы проводимости, упомянутые выше, будут иметь место наряду с механизмами транспорта заряда, обусловленными легированием металлом. Однако вопросы, касающиеся особенностей проводимости полимеров, имплантированных ионами металлов, когда процессы транспорта заряда в модифицированном слое определяются не только карбонизацией, но и образованием перекрывающихся при увеличении дозы нанокластеров металла, до сих пор изучены слабо. Исследование электрофизических свойств также является важным элементом для понимания ряда квантоворазмерных электронных процессов, проявляющихся, в первую очередь, в увеличении магнитного момента и коэрцитивной силы, так называемых гигантского и туннельного магниторезистивных эффектов в наноструктурированных средах с магнитным упорядочением.

Методика эксперимента. Пленки полиимида (ПИ) толщиной 40 мкм были имплантированы ионами Co^+ энергией 40 кэВ и дозами $2,5 \cdot 10^{16}$ — $1,25 \cdot 10^{17}$ см⁻² при плотностях ионного тока $j = 4,8$ и 12 мкА/см² в остаточном вакууме 10^{-5} Торр на имплантаторе ИЛУ-3. Используемые высокие значения j обусловлены оптимизацией параметров имплантации с целью сокращения времени обработки полимера, что является важным практическим фактором для синтеза композитов. Для предотвращения термической деструкции образцов обеспечивался их плотный контакт с держателем, охлаждавшимся водой. Температура ПИ при имплантации не превышала 370 К для любого из вышеуказанных режимов, что существенно ниже темпе-

**Зависимость удельного сопротивления ПИ
от режимов имплантации ионов Co^+**

Доза, см^{-2}	Плотность ионного тока, $\text{мкА}/\text{см}^2$	Удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$
$2,5 \cdot 10^{16}$	4	17,6
$5,0 \cdot 10^{16}$	4	17,2
$7,5 \cdot 10^{16}$	4	0,21
$1,25 \cdot 10^{17}$	4	0,18
$1,25 \cdot 10^{17}$	8	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$1,25 \cdot 10^{17}$	12	$7,5 \cdot 10^{-4}$

стке вольтамперной характеристики. Величины удельного сопротивления ρ были рассчитаны исходя из геометрии расположения контактов и толщины модифицированного слоя, которая оценена в 100 нм, основываясь на данных просвечивающей электронной микроскопии и резерфордского обратного рассеяния [8, 9].

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Имплантация ионов кобальта в ПИ приводит к существенному уменьшению сопротивления имплантированных образцов по сравнению с исходными. Значения ρ являются убывающей функцией дозы и плотности ионного тока (таблица). Исходя из величины сопротивления R и вида зависимости $R(T)$, имплантированные образцы условно можно разделить на три группы. К первой, самой большой группе, относятся пленки, имплантированные во всем исследуемом интервале доз при $j = 4 \text{ мкА}/\text{см}^2$. Ко второй и третьей группам — ПИ, имплантированный максимальной дозой при $j = 8 \text{ мкА}/\text{см}^2$ и $j = 12 \text{ мкА}/\text{см}^2$ соответственно.

На рис. 1 представлены зависимости измеренного сопротивления от температуры для образцов первой группы. По наклону кривых можно заключить, что эти имплантированные пленки имеют отрицательный коэффициент сопротивления и находятся на изоляционной стороне перехода диэлектрик-металл. Перенос заряда в таких образцах в пределах имплантированного слоя осуществляется прыжками или туннелированием между проводящими кластерами в диэлектрической матрице, что подтверждено выполнением закона Мотта в соответствующих температурных интервалах [10]:

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

где R_0 — константа, T — температура, T_0 — характеристическая температура и $\gamma = 1/(1 + D)$, где $D = 1, 2, 3$ — размерность процесса. Для низких доз в высокотемпературной области экспериментальная зависимость $R(T)$ достаточно хорошо спрямляется в координатах $R \cdot (1/T)^{1/4}$. Для ПИ, имплантированного дозами $7,5 \cdot 10^{16}$ и $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, область температурной зависимости, описываемой формулой (1) с $\gamma = 1/4$, спускается до $T \approx 40 \text{ К}$, а при более низких температурах $\gamma = 1/3$. Величина γ , равная $1/4$, говорит о преобладании 3D-механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Изменение значения γ с $1/4$ на $1/3$ свидетельствует о переходе к квазидвумерному прыжковому транспорту электронов. Однако надо отметить, что величина $\gamma > 1/4$ может быть обусловлена не только понижением

температуры стеклования, составляющей не менее 600 К [7]. Последующие измерения зависимости сопротивления R имплантированного ПИ от температуры T проведены в интервале 5–300 К квазичетырехзондовым методом на постоянном токе. Омические контакты были нанесены на поверхность и торцевые срезы образцов серебряной пастой на эпоксидной основе, обеспечивая контакт с имплантированным слоем. Все измерения проведены на линейном участке

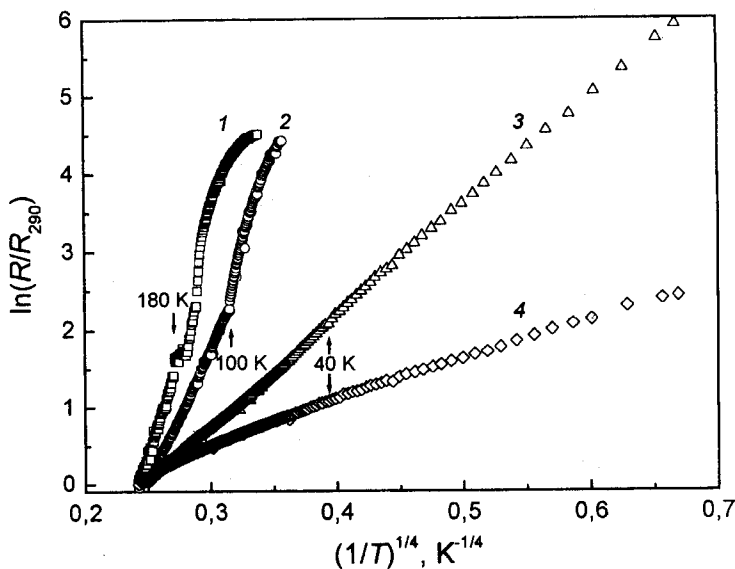


Рис. 1. Зависимость сопротивления от температуры для ПИ, имплантированного ионами Co^+ при плотности ионного тока $4 \text{ мкА}/\text{см}^2$ дозами: 1 — $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 2 — $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 3 — $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 4 — $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

размерности проводимости, но и модификацией зависимости плотности состояний на уровне Ферми от энергии в результате реструктуризации ПИ. Большая величина γ часто наблюдается при высоких дозах имплантации полимеров. Так, например, показатели $\gamma = 0,7 - 0,8$ наблюдались ранее при имплантации различных полимеров дозами больше $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ионами Ag^+ [11] и V^+ [12].

Для уточнения механизма проводимости в ПИ, имплантированном ионами Co^+ , сравним величины ρ , которые приведены в таблице, со значениями, полученными для случая имплантации ионов Ag^+ с энергией 80 кэВ при $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ в ПИ в аналогичном интервале доз [5], т. е. в отсутствие какого-либо легирования. После имплантации аргона дозами $5 \cdot 10^{15} - 2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ удельное сопротивление ПИ находилось в интервале 800—2000 Ом · см. С увеличением дозы происходило резкое снижение сопротивления до 20 Ом · см, обусловленное реструктуризацией модифицированного слоя ПИ, характеризующегося наличием протяженных агломератов углеродных кластеров и сопряженных макроциклов в полимерной матрице, в слой, представляющий собой графитоподобный материал с отдельными фрагментами полимерных цепей. Сопоставление характера изменения ρ с дозой позволяет предположить аналогичный переход в ПИ, имплантированном ионами Co^+ для доз более $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Однако абсолютные значения ρ в случае кобальта ниже примерно на 2 порядка величины. Это дает основание утверждать, что формирующиеся наночастицы кобальта [8, 9] вносят вклад в проводимость наряду с карбонизированной фазой полимера, хотя не изменяют механизм (прыжковый) транспорта носителей заряда. Аналогичное скачкообразное изменение сопротивления при дозах $(0,7 - 1,0) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с последующим выходом на насыщение было обнаружено в случае имплантации ионов Ag^+ , W^+ и Pd^+ в ПИ [13]. Различие в значениях слоевого сопротивления образцов, имплантированных различными металлами, также подтверждает легирование проводящей карбонизированной фазы полимера формирующимися наночастицами металла.

Повышение плотности ионного тока при максимальной дозе имплантации (вторая группа образцов) приводит к резкому снижению сопротивления по сравнению с первой группой (таблица). Однако величина ρ существенно выше значений, типичных для металлов ($10^{-5} - 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Это согласуется с данными по содержанию металла в имплантированном слое, которое не превышает 25 ат.% для данной дозы [8]. Зависимость сопротивления от температуры для образцов второй и третьей групп представлена на рис. 2 (кривые 1 и 2 соответственно). При этом кривая 1 и низкотемпературный участок кривой 2 достаточно хорошо спрямляются в масштабе $R/\ln T$. Подчеркнем, что для образцов второй группы знак температурного коэффициента сопротивления остается отрицательным. Однако с уменьшением температуры до 5 К величина сопротивления увеличивается менее, чем в два раза, в то время как для образцов первой группы оно изменялось на два и более порядка величины. Образцы

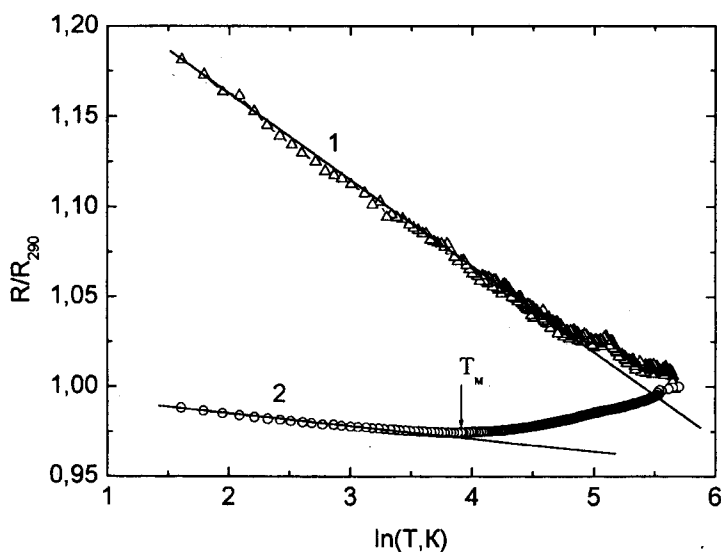


Рис. 2. Зависимость сопротивления от температуры для ПИ, имплантированного ионами Co^+ дозой $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока 8 мкА/см² (1) и 12 мкА/см² (2)

третьей группы имеют характерную для металлов температурную зависимость сопротивления, за исключением области низких температур. Видно, что сопротивление достигает минимума при $T \approx 50 \text{ К}$ и начинает увеличиваться при дальнейшем понижении температуры. Наличие минимума на экспериментальной зависимости типично для разупорядоченных металлических пленок и указывает на существенную роль квантовых поправок к проводимости при низких температурах.

Для определения доминирующего механизма проводимости в имплантированных образцах был проведен расчет локальной энергии активации W и использована методика [14], позволяющая выяснить, на какой стороне перехода металл-диэлектрик находятся исследуемые образцы. Так, функция

$$W(T) = -\frac{d(\ln R)}{d(\ln T)}, \quad (2)$$

имеет разный наклон по обе стороны перехода металл-изолятор. Для образцов с прыжковым механизмом переноса заряда на изоляционной стороне перехода металл-диэлектрик в соответствующей температурной области зависимость $\ln W$ от $\ln T$ представляет собой прямую линию с отрицательным наклоном, равным γ , а на металлической стороне наклон будет положительным.

На рис. 3 представлены зависимости локальной энергии активации от температуры для образцов трех групп. Видно, что для образцов первой группы она имеет отрицательный наклон, в то время как для образцов второй, а также третьей группы в области низких температур, наклон положительный. Это позволяет исключить туннелирование (прыжки), как доминирующий механизм проводимости образцов второй группы. Положительный наклон характерен для разупорядоченных металлов или легированных полупроводников на металлической стороне перехода металл-изолятор. Отметим, что сопротивление образцов этой группы при понижении температуры увеличивалось менее чем в 2 раза, что также подтверждает полуметаллический тип проводимости в непосредственной близости к переходу металл-изолятор.

Для полуметаллических образцов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления зависимость проводимости от температуры может быть представлена в виде:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \Delta\sigma(T), \quad (3)$$

где $\Delta\sigma(T)$ — квантовые поправки к классической проводимости Друде σ_0 , обусловленные процессами слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия. В первом приближении процессы слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия аддитивны и для 3D-систем [15, 16]:

$$\Delta\sigma(T) = A_{WL}T^{n/2} + A_{EEI}T^{1/2}, \quad (4)$$

где A_{WL} и A_{EEI} — константы слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия соответственно. Теоретический расчет дает значение n от $3/2$ до 2 в зависимости от того, доминирует электрон-электронное рассеяние или неупругий электрон-фононный механизм рассеяния носителей заряда [15]. Характерно, что для 2D-случая теория предсказывает логарифмическую температурную зависимость проводимости $\Delta\sigma(T) \sim \ln T$ как для процессов слабой локализации, так и для процессов электрон-электронного взаимодействия.

Однако зависимости вида $\sigma(T) = \sigma_0 + AT^{1/2}$ и $\sigma(T) = \sigma_0 + B \ln T$, как видно из рис. 4, не позволяют корректно описать экспериментальную температурную зависимость сопротивления. Наилучшее соответствие расчета по (4) экспериментальным данным возможно при отрицательном значении A_{WL} , что не имеет физического смысла. Только зависимость вида

$$\sigma(T) = \sigma_0 + AT^{1/2} + B \ln T \quad (5)$$

хорошо согласуется с экспериментом при $A = 0,021$ и $B = 0,045$ (см. рис. 4), т. е. при доминировании логарифмического члена. Уравнение (5) предполагает, что электропроводность описывается 3D электрон-электронным взаимодействием (член $\sim T^{1/2}$) и 2D-эффектом слабой локализации (член $\sim \ln T$). Анализ температурной зависимости сопротивления образцов второй группы показывает, что логарифмическая зависимость сопротивления от температуры

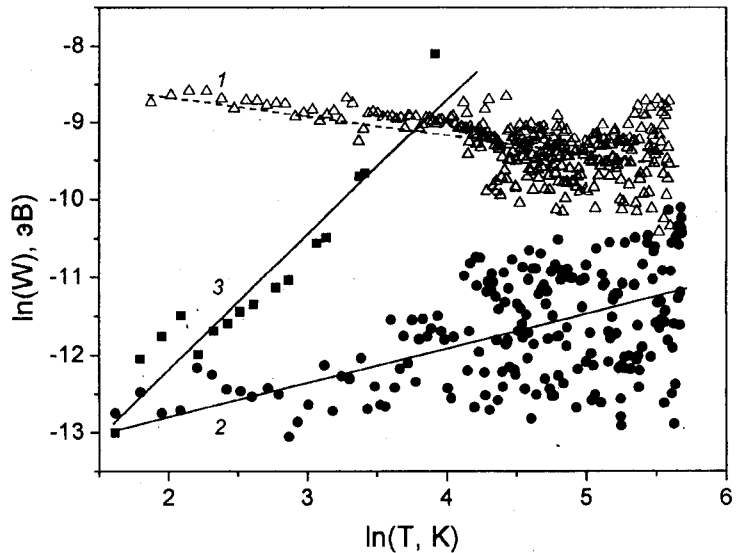


Рис. 3. Зависимость локальной энергии активации от температуры для имплантированных ионами Co^+ образцов первой (1), второй (2) и третьей (3) групп

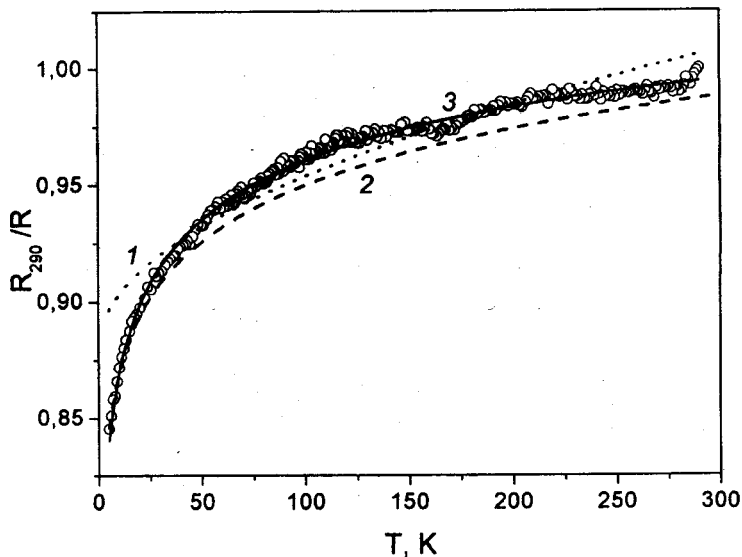


Рис. 4. Экспериментальная зависимость сопротивления от температуры для ПИ, имплантированного ионами Co^+ дозой $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока 8 мкА/см^2 и ее интерполяция выражениями: 1 — $1/R \sim \ln T$; 2 — $1/R \sim T^{1/2}$; 3 — $1/R \sim T^{1/2} + \ln T$

Вышеизложенные изменения в экспериментальных температурных зависимостях проводимости для образцов второй и третьей групп обусловлены модификацией структуры ПИ, имплантированного высокими дозами при различных плотностях ионного тока. Сформированный имплантацией карбонизированный слой с гранулярной пленкой металла характеризуется изменением размеров наночастиц кобальта и их агломерацией при высоких плотностях ионного тока [9]. Таким образом в полимерной матрице образуется сплошной перколяционный путь, в котором при понижении температуры доминируют процессы слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия. Однако в связи с тем, что при более высокой плотности ионного тока для образцов третьей группы, по сравнению со второй группой, процессы радиационного термолиза оказывают более существенное влияние на формирование проводящего слоя, в частности на размеры наночастиц кобальта и их распределение, то температура наблюдения этих эффектов и перехода 3D-2D по отношению к процессам слабой локализации оказываются значительно ниже.

Выводы. Таким образом, для ПИ, имплантированного ионами Co^+ в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16} - 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при относительно низкой плотности ионного тока до 4 мкА/см^2 доминирующим механизмом проводимости является прыжковый с переменной длиной прыжка. При высокой дозе имплантации и повышенной плотности ионного тока 8 мкА/см^2 в проводящих свойствах имплантированного слоя ПИ обнаружен переход Андерсона изолятор-металл, обусловленный формированием гранулярного металлического слоя в карбонизированной фазе полимера в условиях эффективного радиационно-индуцированного термолиза. Показано, что слабая зависимость сопротивления от температуры на металлической стороне перехода обусловлена процессами слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия. Причем процессы электрон-электронного взаимодействия имеют трехмерный характер во всем температурном интервале $5-300 \text{ К}$, в то время как для процессов слабой локализации при $T \approx 40-50 \text{ К}$ наблюдается переход от трех- к двумерному случаю. Увеличение плотности тока до 12 мкА/см^2 при имплантации максимальной дозой приводит к доминированию металлического типа проводимости вследствие более эффективного перколяционного эффекта по наночастицам металла. При этом процессы слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия определяют перенос заряда при температурах $T < 50 \text{ К}$, а переход от 3D к 2D механизму для процессов слабой локализации происходит при $T \approx 10-15 \text{ К}$.

Авторы выражают благодарность профессору Г. Миклицу (университет г. Кельн, Германия) за предоставленную возможность проведения низкотемпературных измерений.

характерна для низкотемпературной области, т. е. при понижении температуры наблюдается переход от трехмерной к квазидвумерной проводимости по отношению к процессам слабой локализации. Оценка температуры перехода 3D-2D электронный газ дает величину $T \approx 40-50 \text{ К}$, в то время как процессы электрон-электронного взаимодействия остаются трехмерными во всем температурном диапазоне $5-300 \text{ К}$.

При $T < 50 \text{ К}$ зависимость R от T для образцов третьей группы также хорошо экстраполируется формулой (5) с $A=0,017$ и $B=0,046$ с доминированием логарифмического члена при низких температурах. Оценка перехода 3D-2D электронный газ в образцах этой группы дает величину $T \approx 10-15 \text{ К}$.

Литература

1. Venkatesan T., Calcagno L., Elman D. S., Foti G. In: Ion Beam Modification of Insulators / Ed. P. Mazzoldi and G. W. Arnold. Elsevier, Amsterdam. 1987.
2. Оджаев В. Б., Козлов И. П., Попок В. Н., Свиридов Д. В. Ионная имплантация полимеров. Мн., 1998.
3. Wang Y., Mohite S. S., Bridwell L. D., Giedd R. E., Sofield C. J. // *J. Mater. Res.* 1993. Vol. 8, N 4. P. 388—402.
4. Попок В. Н., Карпович И. А., Одзхаев В. В., Свиридов Д. В. // *Nucl. Instr. Meth.* 1999. Vol. B148. P. 1106—1110.
5. Meldrum A., Boatner L. A., White C. W. // *Nucl. Instrum. Meth.* 2001. Vol. B178. P. 7—16.
6. Stepanov A. L., Hole D. E. // *Recent Res. Devel. Appl. Phys.* 2002. Vol. 5. N 1. P. 1—25.
7. Laius L. A., Dergacheva E. N., Zhukova T. J. In *Polyimides, chemistry and characterization*, ed. by C. Feger, M. M. Khojasteh, J. E. McGrath: Elsevier, Amsterdam. 1989.
8. Попок В. Н., Khaibullin R. I., Bazarov V. V., Valeev V. F., Hnatowicz V., Маскова А., Odzhaev V. B. // *Nucl. Instrum. Meth.* 2002. Vol. B191. P. 695—699.
9. Попок В. Н., Khaibullin R. I., Toth A., Beshliu V., Hnatowicz V., Маскова А. // *Surf. Sci.* 2003. Vol. 1034. P. 532—535.
10. Mott N. F., Davis E. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon, Oxford. 1979.
11. Du G., Burns A., Prigodin V. N., Wang G. S., Joo J., Epstein A. J. // *Phys. Rev.* 1999. Vol. B61, N 15. P. 11042—10148.
12. Попок В. Н., Карпович И. А., Одзхаев В. В., Свиридов Д. В. // *Nucl. Instrum. Meth.* 1999. Vol. B148. P. 1106—1110.
13. Iwaki M. // *Nucl. Instrum. Meth.* 2001. Vol. B175—177. P. 368—364.
14. Забродский А. Г., Зиновьева К. Н. // *ЖЭТФ* 1984. Т. 59, № 1. С. 727—732.
15. Lee P. A., Ramakrishnan N. V. // *Rev. Mod. Phys.* 1985. Vol. 57, N 2. P. 287—333.
16. Altshuler B. L., Aronov A. G., Lee P. A. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 44, N 19. P. 1288—1291.

LUKASHEVICH M. G., POPOK V. N., ODZAEV V. B., LUKASHEVICH S. M., KHAIBULIN R. I., BAZAROV V. V.

ELECTRON-TRANSPORT PROPERTIES AND ANDERSON TRANSITION IN POLYIMIDE FILMS IMPLANTED BY COBALT IONS

Summary

Temperature dependence of resistance is studied for polyimide (PI) samples implanted by Co^+ ions with fluences of 2.5×10^{16} — $1.25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at ion current densities of 4,8 and 12 $\mu\text{A} \text{ cm}^{-2}$. It is found that electron transport in the implanted samples originates from radiation-induced changes of the PI and Co nanoparticle formation and it depends dramatically on ion current density. A variable range hopping mechanism dominates for all fluences at a low ion current density of 4 $\mu\text{A} \text{ cm}^{-2}$ while a transition to a semimetallic type of conductance is observed with an increase in ion current density due to agglomeration of the Co nanoparticles forming a percolation way for the charge carriers. It is shown that both quantum effects of weak localisation and electron-electron interaction give a significant contribution to the transport mechanism.