

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

А.Е.Почтенный¹⁾, И.П.Ильшонок¹⁾, В.К.Долгий¹⁾, А.В.Кухта²⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220050 Минск, Беларусь. E-mail:pae@tut.by

²⁾Институт молекулярной и атомной физики НАНБ, пр. Скарыны 70, 220072 Минск, Беларусь. E-mail:kukhta@imaph.bas-net.by

Экспериментально исследовано влияние низкоэнергетичной имплантации ионов кислорода на оптические и электрофизические свойства пленок полиэтилена и поливинилкарбазола. Показано, что спектры оптического поглощения и дозовые зависимости энергии активации проводимости позволяют идентифицировать тип примеси. Дозовые зависимости электропроводности показывают прыжковый характер проводимости исследованных пленок и могут использоваться для определения численных параметров прыжкового электропереноса.

Введение

Ионная имплантация в настоящее время используется как метод модифицирования электрических свойств поверхности и приповерхностных слоев органических полупроводников и диэлектриков [1–5] и как метод исследования процессов электропереноса в этих материалах [6–8]. Однако широкое использование ионной имплантации для указанных целей сдерживается недостаточным знанием механизма воздействия примесей на электронные свойства органических материалов. Целью данной работы является изучение влияния положения энергетических уровней внедряемой примеси на свойства ионно-легированных полимерных пленок и установление связи между оптическими и электрофизическими свойствами этих пленок.

Методика эксперимента

Образцы представляли собой свободные пленки полиэтилена и осажденные из раствора в толуоле на стекло пленки поливинилкарбазола с напыленными на облучаемую поверхность параллельными алюминиевыми электродами. Имплантация положительных атомарных ионов кислорода энергией 3 кэВ осуществлялась в установке с высокочастотным ионным источником. Измерения электропроводности и ее температурной зависимости в интервале температур 290–350 К проводились в вакууме при давлении 10^{-2} Па непосредственно в установке ионного легирования методом вольтметра-амперметра. Оптические спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой области измерялись при комнатной температуре спектрофотометром SPECORD M40.

Результаты и обсуждение

Во многих полимерных диэлектриках реализуется прыжковый механизм проводимости. При этом влияние примесей проявляется не в генерации ими носителей заряда, а в создании обеспечивающих перенос электронов центров локализации. В зависимости от энергетического положения примесных уровней можно рассмотреть два предельных случая, которым соответствуют два типа примесей.

Энергетические уровни примесей первого типа не перекрываются с собственными электрон-

ными состояниями легируемого материала, причем энергетический зазор между пиком плотности примесных состояний и ближайшей разрешенной зоной составляет величину, много большую тепловой энергии. В этом случае проводимость будет осуществляться по двум каналам – примесным и собственным локализованным состояниям, один из которых вследствие экспоненциальной зависимости электропроводности от концентрации центров локализации является экспоненциально преобладающим, что позволяет считать примеси такого типа конкурирующими.

Если примесные уровни располагаются в области собственных электронных состояний, перенос электронов в легированном материале осуществляется по общей системе примесных и собственных центров локализации, то есть примесные центры являются дополнительными по отношению к собственным. Одна и та же примесь, в зависимости от легируемого материала, может быть как дополнительной, так и конкурирующей.

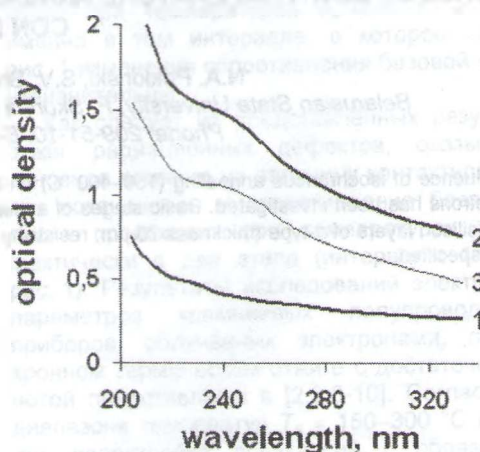


Рис. 1. Спектры поглощения пленок полиэтилена: 1 – исходная пленка относительно воздуха, 2 – ионно-легируемая пленка относительно воздуха, 3 – ионно-легируемая пленка относительно исходной.

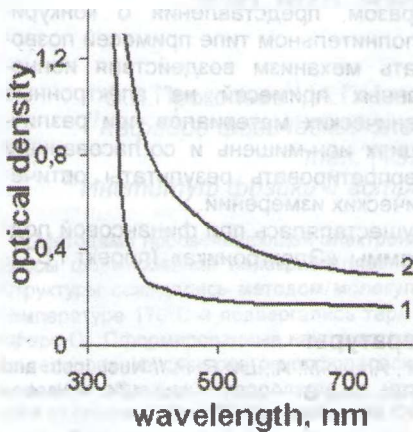


Рис. 2. Спектры поглощения пленок поливинилкарбазола: 1 – исходная пленка относительно воздуха, 2 – ионно-легированная пленка относительно воздуха.

Как показывают рис. 1 и 2, ионно-имплантированный кислород в полиэтилене является конкурирующей примесью, а в поливинилкарбазоле – дополнительной. Действительно, на спектре поглощения полиэтилена (рис. 1) наблюдается пик примесного поглощения, отстоящий от края полосы собственного поглощения полиэтилена по шкале энергий на 0,6 эВ, что много больше тепловой энергии. В то же время в оптическом спектре ионно-легированного поливинилкарбазола (рис. 2) отсутствует пик примесного поглощения, а обнаруживается лишь размытие края полосы собственного поглощения.

На рис. 3 приведены дозовые зависимости энергии активации проводимости полиэтилена и поливинилкарбазола, имевших до облучения энергию активации 1,5 эВ и 1,2 эВ соответственно. Уменьшение энергии активации проводимости при малых дозах ионно-имплантированного ки-

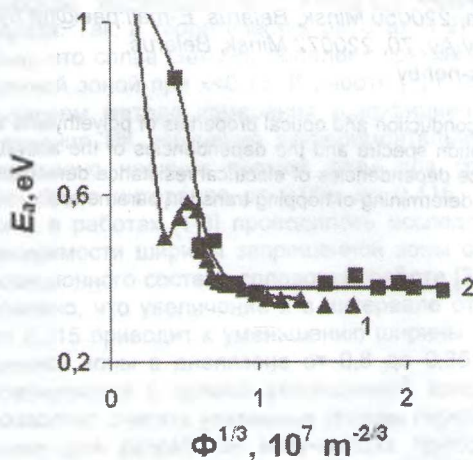


Рис. 3. Дозовая зависимость энергии активации проводимости пленок полиэтилена (1) и поливинилкарбазола (2).

слорода в полиэтилене можно объяснить связыванием уровня Ферми примесными состояниями. Тогда при дальнейшем росте дозы электропроводность будет обусловлена переносом заряда по примесным центрам локализации, и концентрационная зависимость энергии активации должна иметь обычный для случая прыжковой проводимости вид с наличием максимума [9], что и наблюдается в действительности. Введение же дополнительной примеси не приводит к перезахвату уровня Ферми новой системой уровней и вызывает монотонное убывание энергии активации с ростом концентрации центров локализации, как это и происходит при ионной имплантации кислорода в поливинилкарбазол. Аналогичным образом могут быть интерпретированы и зависимости электросопротивления полиэтилена и поливинилкарбазола от дозы облучения ионами кислорода, приведенные на рис. 4. Поскольку перенос электронов в ионно-легированном полиэтилене обусловлен только примесными центрами, концентрационная зависимость удельного электросопротивления ρ на линейном участке графика (рис. 4) может быть записана как [9]

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\alpha}{an^{1/3}}\right), \quad (1)$$

где α – параметр протекания, a – радиус локализации электрона, n – объемная концентрация примеси. Пользуясь тем, что геометрические размеры и форма образца при облучении не изменяются, а эффективная объемная концентрация примеси n связана с дозой облучения Φ и продольным страгглингом ΔR_p как $n = \Phi/2\Delta R_p$ [10], заменим в соотношении (1) ρ на полное сопротивление R и получим

$$R = R_0 \exp\left[\frac{\alpha}{a(\Phi/2\Delta R_p)^{1/3}}\right] \quad (2)$$

Как было показано в [10], отклонение от линейности зависимости $\ln\rho(n^{-1/3})$ происходит при $1/an^{1/3} \leq 9,5$. Тогда, обозначив через Φ_0 дозу облучения, при которой начинает наблюдаться указанное отклонение от линейности и определив из экспериментального графика тангенс угла наклона $\text{tg}\beta$ зависимости $\ln R(\Phi^{-1/3})$, с учетом соотношения $1/a(\Phi_0/2\Delta R_p)^{1/3} = 9,5$ и соотношения (2), получим

$$\alpha = \frac{\text{tg}\beta}{9,5\Phi_0^{1/3}} \quad (3)$$

Определенное таким образом экспериментальное значение $\alpha = 1,95 \pm 0,27$, а теоретическое значение для системы со слабым разупорядочением по расстояниям между ближайшими соседями составляет $\alpha = 1,89$ [11]. В случае же поливинилкарбазола следует учитывать перенос электронов как по примесным, так и по собственным центрам локализации с концентрацией n_0 , то

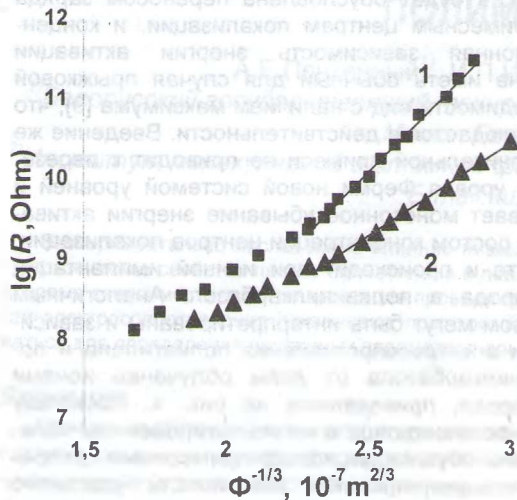


Рис. 4. Дозовая зависимость электросопротивления пленок полиэтилена (1) и поливинилкарбазола (2).

есть пользоваться вместо формулы (1) соотношением

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\frac{\alpha}{a(n_0 + n)^{1/3}} \right], \quad (4)$$

вследствие чего численное значение тангенса угла наклона зависимости $\ln R(\Phi^{-1/3})$ будет меньше, чем для полиэтилена, что и наблюдается (рис. 4).

Заключение

Таким образом, представления о конкурирующем и дополнительном типе примесей позволяют различать механизм воздействия ионно-имплантированных примесей на электронные свойства органических материалов при различных комбинациях ион-мишень и согласованным образом интерпретировать результаты оптических и электрических измерений.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке программы «Электроника» (проект ГБ21-119).

Список литературы

1. Rizzatti M. R., Araújo M. A., Livi R. P. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Sec B. – 2001. – Vol. 174. – № 4. – P.475.
2. Lim H., Lee Y., Han S. et al. // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 160. – № 2-3. – P.158.
3. Tavenner E., Meredith P., Wood B. et al. // Synthetic Metals. – 2004. – Vol. 145. – № 2-3. – P.183.
4. Odzhaev V. B., Jankovsky O. N., Karpovich I. A. et al. // Vacuum. – 2001. – Vol. 63. – № 4. – P.581.
5. Pochtenny A.E., Fedoruk G.G., Ilyushonok I.P. et al. // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33. – № 1/2. – P.145.
6. Почтенный А. Е., Сагайдак Д. И., Федорук Г. Г. и др. // Физика твердого тела – 1996. – Т. 38. – № 8. – С.2592.
7. Svorcik V., Rybka V., Jankovskij O. et al. // J. Mater. Res. – 1996. – Vol. 9. – № 3. – P.643.
8. Velitchkova K., Krezhov K., Balabanov S. // Vacuum. – 2004. – Vol 76. – № 2-3. – P.319.
9. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
10. Буренков А.Ф., Ильюшонок И.П., Почтенный А.Е. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1990. – №6. – С.123.
11. Почтенный А.Е., Волмянский Э.И. // Доклады АН БССР. – 1989. – Т. 33. – №5. – С.411.

INFLUENCE OF ION-IMPLANTED OXYGEN ON OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMER FILMS

A.E.Pochtenny¹, I.P.Ilyushonok¹, V.K.Dolgij¹, A.V.Kukhta²

¹Belarussian State University of Technology, Sverdlova Str. 13a, 220050 Minsk, Belarus. E-mail:pae@tut.by

²Institute of Molecular and Atomic Physics, Skaryny Av. 70, 220072 Minsk, Belarus.

E-mail:kukhta@imaph.bas-net.by

The influence of low energy oxygen ion implantation on the electrical conduction and optical properties of polyethylene and polyvinylcarbazole films is measured. It is shown that the optical absorption spectra and the dependencies of the activation energy on the fluence allow to identify the type of impurities. The fluence dependencies of electrical resistance demonstrate the hopping nature of conductivity in investigated film and can be used for determining of hopping transport parameters.