

离子辐照对聚苯乙烯低温导电特性的影响*

王晓强 谢二庆 钱秉中 贺德行

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

朱智勇 金运范

(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

(2001 年 7 月 2 日收到, 2001 年 10 月 2 日收到修改稿)

室温下用 3MeV 的硅离子对聚苯乙烯 (PS) 进行辐照, 对辐照后的样品在室温至液氮温度范围的导电特性进行了测量. 结果表明, 当辐照剂量在 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 附近, PS 的室温电阻发生突变. 随着温度的降低, PS 电阻增大. 在低辐照剂量下, 电阻在 155K 附近急剧增加. 对于高辐射剂量样品, 在较高的温度下呈现热激活导电, 在低温下电子通过隧穿传导. 分析认为, PS 电阻随温度的变化是由于不同剂量辐照离子在聚合物中形成的对电子传导有贡献的导电中心密度不同. 通过拟合样品的渗流临界特性, 分析了样品电阻随辐照剂量的变化.

关键词: 聚苯乙烯, 硅离子辐照, 低温导电

PACC: 6180J, 7360R

1. 引言

离子辐照技术在新材料制备方面的应用越来越广泛^[1], 特别是利用离子辐照技术改性后的高分子聚合物不但可以作为纳米模板材料、仿生材料, 而且在电子工业中有着巨大的应用价值. 高能离子辐照能够诱发聚合物中大分子的断链、交联, 从而改变聚合物的化学配比, 造成分子结构的变化. 这些辐照效应的出现对聚合物材料的宏观性质产生了重要的影响, 因此, 对它们的研究不仅有助于理解离子与物质相互作用的基本问题, 而且也为新型聚合物材料的制备提供了一条有效的途径^[2-4].

实验发现, 离子辐照所引起的聚合物结构的变化也在很大程度上改变了它们的电学性质^[5,6], 从而拓宽了它们的应用领域. 然而, 在低温下离子辐照改变聚合物导电特性的物理机制尚不清楚, 在一定程度上限制了它们的应用^[7].

本文报道在室温下用 3MeV 的硅离子对聚苯乙烯 (PS) 进行辐照, 对辐照后样品在低温下测量了它们的导电特性, 探讨了 PS 的电阻随温度变化的物理机制, 用渗流导电模型解释了实验所观察到的 PS 电

阻随辐照剂量突变现象.

2. 实 验

用 3MeV 硅离子在室温和真空下对 PS 进行辐照, 辐照剂量为 $1 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. 从室温 (300K) 到液氮温度 (77K) 范围测量了样品的导电性质. 测量时将样品固定在绝缘的聚四氟乙烯基板上, 采用导电橡胶电极, 面积为 0.04 cm^2 , 间距为 0.5cm. 通过调节样品室在液氮杜瓦瓶中的高度控制样品温度.

采用 HP4339B 型高电阻测量仪测量样品的电阻, 该仪器测量范围为 $200 - 10^{16} \Omega$. 由于仪器对外界干扰比较敏感, 测量过程中采用了外电场屏蔽措施.

3. 结果与讨论

图 1 是在室温下测得的 PS 样品电阻 R 与辐照剂量 ϕ 的关系. 我们知道, 高聚物材料的导电性很差, 电阻率一般在 $10^9 - 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间. 从图 1 可以看出, 经辐照剂量为 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 的离子辐照后的样品, 电阻为 $1.55 \times 10^7 \Omega$, 当辐照剂量增加为 3×10^{12}

* 中科院九五重点项目基金(批准号: KJ952-S1-423)资助的课题.

cm⁻²时,电阻减小到 1.44 × 10⁶Ω.随着辐照剂量的进一步增大,电阻缓慢减小.离子辐照使聚合物导电能力增强的主要原因是在聚合物中引入了大量的导电中心,主要包括:1)离子辐照所产生的损伤、缺陷使聚合物内部分子空隙增大,自由体积增大,这不但有利于载流子的迁移,增大迁移率,也有助于基体中正离子的扩散,使电导率提高^[8];2)离子辐照在聚合物中所形成的自由基和自由载流子在链节之间的跳跃形成了电流;3)离子辐照造成了聚合物碳化,随辐照剂量增加,碳成分增加,使导电率增加.

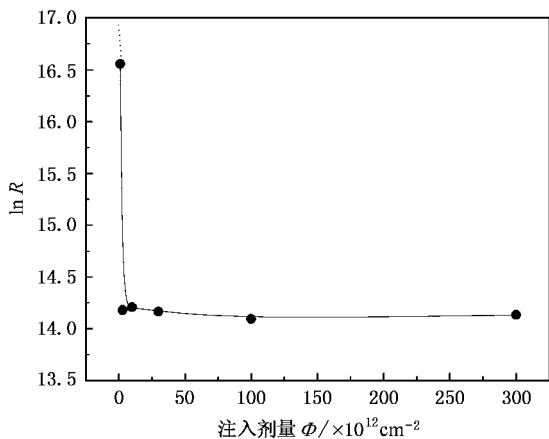


图 1 室温电阻与辐照剂量的关系

为了弄清楚离子辐照后 PS 的导电机理,我们在室温至 77K 的温度范围测量了样品的电阻.图 2 给出了经高剂量离子辐照后的 PS 样品的电阻 lnR 随温度 10³/T 的变化,辐照剂量分别为 3 × 10¹² cm⁻²和 1 × 10¹⁴ cm⁻².可以看出,离子辐照后 PS 的电阻与测量温度密切相关,经不同剂量离子辐照后的样品,在不同的温度范围呈现出不同的变化规律,反应了有不同的导电机理.聚合物的电阻率 ρ 随温度 T 的变化可以用下式表示^[9]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^m, \quad (1)$$

其中 ρ₀ 为 T = ∞ 时的电阻率, T₀ 为特征温度.ρ₀ 和 T₀ 均与辐照剂量密切相关.对于图 2 所示的经高剂量辐照的样品,其导电过程可以用下述的三维变程跳跃模型描述.由于离子辐照在 PS 中造成大量的结构缺陷,使得在它们的能带结构的禁带中形成局域化能级.这样,即使电子不被激发到导带,也能够局域化能级之间跳跃形成电流.也就是说,离子辐照所造成的这些结构缺陷起到了导电中心的作用.电子有两种方式通过局域化能级间的势垒,其一是以

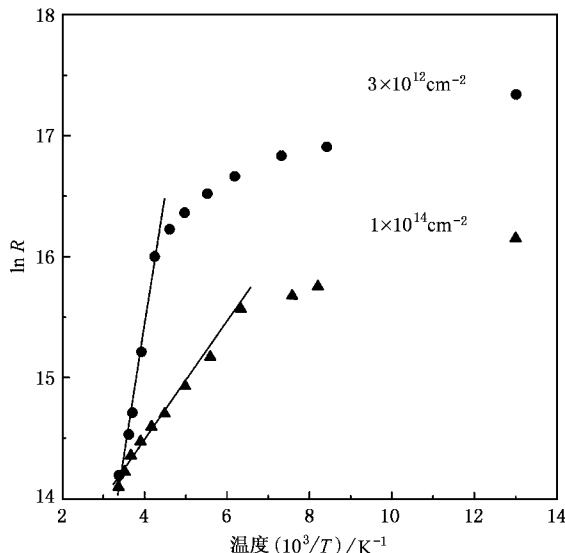


图 2 两种高辐照剂量样品的电阻 lnR 随温度 10³/T 的变化

热激活形式跨越势垒,其二是以隧道贯穿形式穿越势垒.在比较高的温度下,电子主要以热激活方式跨越局域化能级间势垒,这时(1)式中的 m 值应为 1,图 2 所给出的实验结果证实了这一点.从图 2 中可以看出,经剂量为 3 × 10¹² cm⁻²的离子辐照后的样品(1)式中的特征温度 T₀ 明显大于经 1 × 10¹⁴ cm⁻²辐射剂量辐照后的样品,说明前者局域化能级间的势垒高于后者,这是因为低剂量在 PS 中造成的结构缺陷少,相应的局域化态密度低.在较低温度下,电子主要以隧道贯穿形式穿越局域化能级间的势垒,这时(1)式中的 m 值为 1/4.对图 2 中所示的低温下的实验数据重新按 lnR-T^{1/4}作图(图 3)发现,经两种剂量辐照后的样品均呈现出良好的线性关系.

对于经低辐照剂量(1 × 10¹² cm⁻²)辐照后的样品,lnR 随温度 T 的变化如图 4 所示.可以看出,曲线在 155K 附近呈现出一个明显的跃变,这是由于辐照剂量低,辐照离子在 PS 中所形成的导电中心较少所致.

有人^[10]用渗流理论分析了一些聚合物体系从绝缘体到导体的转变,从宏观上解释了它们的导电特性.我们采用 Monte-Carlo 方法^[11]对聚合物渗流临界特性进行了计算,如果认为离子辐照在 PS 中所引起的导电中心是无序的密堆积排列,电子通过键渗流在这些导电中心之间传导,则得到了如图 5 所示的 p'(p)曲线.p 代表样品中的导电中心在体积上所占的份额,p'代表形成渗流径的概率.从图 5 可以看到,在 p_c = 0.27 时,p'(p)从 0 突变到 1,p_c 称为

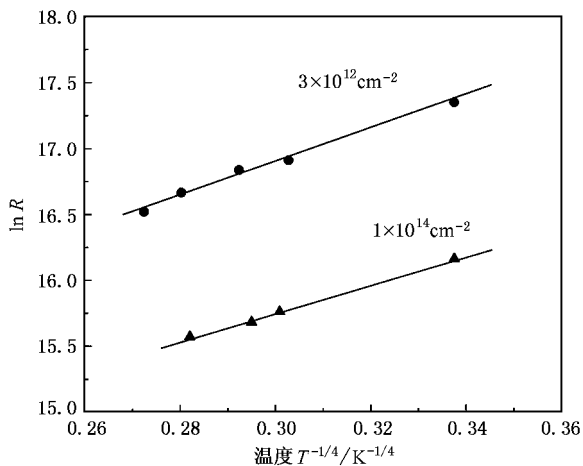


图 3 低温下高辐照剂量样品的电阻 $\ln R$ 随 $1/T^{1/4}$ 的变化

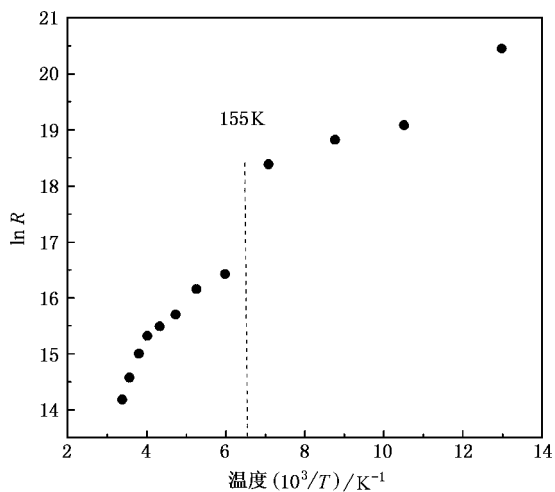


图 4 经 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 辐照剂量辐照后样品的电阻 $\ln R$ 随温度 $10^3/T$ 的变化

渗流阈. 与图 1 所示的样品电阻随辐照剂量的变化作比较, 这里的 p_c 应对应于图 1 中的突变点, 即当样品中由离子辐照所造成的导电中心在体积上所占的分额为 27% 时, 样品电阻发生突变. 在图 1 中, 电阻发生突变所对应的辐照量为 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 若认为导电中心为球形, 其排列如图 6 所示, 当导电中心的直径 D 约为 5nm 时, 这与实验上所观察到的非常接近, 则导电中心在体积上所占比例大约可达到渗流阈的 27% .

4. 结 论

在室温下用 3MeV 的硅离子对 PS 进行辐照, 对

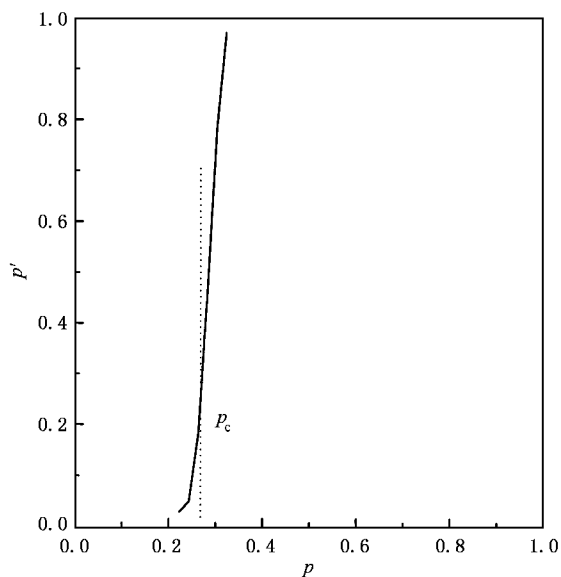


图 5 用渗流理论求得的 $p'(p)$ 关系曲线

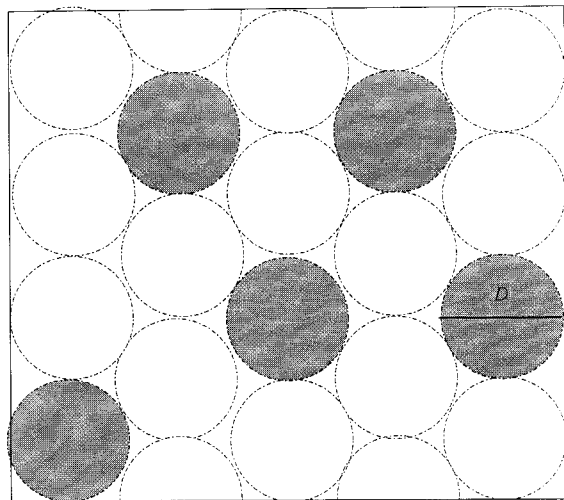


图 6 导电中心排列示意图

辐照后的样品的电学性质进行了测量. 随着温度的降低, 样品电阻增大, 低剂量辐照时 ($1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), 电阻在 155K 附近有一跃变. 对于高辐射剂量样品, 在较高温度下呈现热激活导电, 低温下电子是通过隧道贯穿传导. PS 电阻随温度的变化是由于不同剂量辐照离子在聚合物中形成的对电子传导有贡献的导电中心密度不同. 样品电阻随辐照剂量的变化可以用渗流理论解释.

- [1] Wang Z X *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* 96(in Chinese) 王震遐等 1998 *物理学报* 47 960].
- [2] Davenas J ,Thevenard 1991 *Nucl. Instr. Meth. B* 59/60 1249
- [3] Venkatesan T , Wolf T , Allara D *et al* 1984 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 27 439
- [4] Venkatesan T , Calcagno L , Elmann B S *et al* 1987 *Ion Beam Modifications of Insulators* edited by P Mazzoldi and G W Arnold Elsevier (North-Holland) p301
- [5] Bartko J , Hall B O and Schock K F 1986 *J. Appl. Phys.* 59 11
- [6] Robertson J and Oreilly E P 1987 *Phys. Rev. B* 35 2946
- [7] Elman B S , Blackburn G , Samuelson L *et al* 1985 *J. Appl. Phys.* 57 4996
- [8] Feng W and Wu H C 2000 *Vac. Sci. Tech.* 20 51(in Chinese) 封伟等 2000 *真空科学与技术* 20 51]
- [9] Forrest S R , Kaplan M L , Schmidt P H *et al* 1982 *Appl. Phys. Lett.* 41 708
- [10] Carmona F and Mouney C 1992 *J Mater. Sci.* 27 1322
- [11] Stauffer D J 1979 *Phys. Rep.* 54 1

Influence of ion implantation on the low-temperature electron conduction of polystyrene films *

Wang Xiao-Qiang Xie Er-Qing Qian Bing-Zhong He De-Yan

(School of Physics Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

Zhu Zhi-Yong Jin Yun-Fan

(Institute of Modern Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China)

(Received 2 July 2001 ; revised manuscript received 2 October 2001)

Abstract

Polystyrene (PS) films were irradiated by 3MeV silicon ions at room temperature with doses ranging from 1×10^{12} to 3×10^{14} ions/cm². The electrical conduction of the films was measured in the temperature range from room temperature to liquid nitrogen temperature. It was found that electrical resistance of the films increases with the decrease of the measured temperature. The electrical resistance of the sample irradiated by low-dose ions show a dramatic change at the temperature of 155K. Different conduction mechanisms were found for the high-dose ion-irradiated samples. While the activation conduction was observed at higher temperatures the low-temperature conduction was dominated by tunneling process. The dependence of the electrical resistance on the irradiation dose was interpreted in term of percolation theory.

Keywords : polystyrene , Si ion implantation , low-temperature electrical conduction

PACC : 6180J , 7360R

* Project supported by the Funds for Key Program of Chinese Academy of Sciences in the National " 9th5-year Plan " ,China(Grant No. KJ952-SI-423).