

FILMES FINOS DE POLÍMERO-PALÁDIO

R. Parissari*, R.P. Mota, A. Vilche* e M.A. Bica de Moraes

É descrito um método para a deposição a vácuo de filmes de acetileno polimerizado, contendo paládio. A polimerização é feita através de um plasma de rádio-frequência numa atmosfera de acetileno, enquanto o paládio é depositado por sublimação. As propriedades dos filmes variam largamente conforme as proporções relativas de metal e polímero. Os resultados da análise ótica, elétrica e morfológica serão discutidos.

Polímeros, filmes finos, vácuo.

1. INTRODUÇÃO

Materiais compostos por uma mistura isolante-metal; comumente chamados de "CERMETS" (1) são obtidos por deposição a vácuo por técnicas tais como: evaporação ou "sputtering" de um metal oxidável na presença de oxigênio (2), co-evaporação ou "co-sputtering" do metal e do material isolante (3), implantação iônica de metal em isolante (4), processo simultâneo de polimerização e "sputtering" de vapor orgânico e metal respectivamente (5). A importância tecnológica destes compostos provém do fato de ser possível combinar as características de dois ou mais componentes na mistura e produzir materiais com propriedades inteiramente novas, com promissoras aplicações como resistores elétricos, dispositivos termo-sensíveis, filtros óticos e superfícies seletivas. No presente trabalho estuda-se as propriedades de filmes de polímero-paládio obtidos por um processo simultâneo de polimerização do acetileno e sublimação do metal. A escolha da incorporação de paládio no filme provém da elevada pressão de vapor deste metal, que pode ser sublimado em taxas altas a partir de um fio aquecido resistivamente.

* bolsistas FAPESP

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Para a obtenção dos filmes finos de polímero-paládio foi projetado e implementado um equipamento, ilustrado na figura 1.

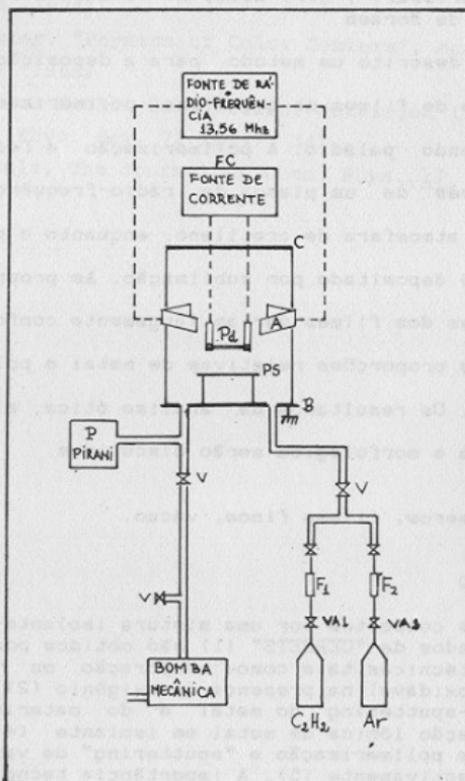


Fig. 1.- Sistema para deposição do filme fino de polímero-paládio.

Os filmes foram sintetizados na câmara de vácuo de pyrex, C, medindo 20 cm de diâmetro e 25 cm de altura, assentada sobre uma base de aço inox, B. O bombeamento era feito por uma bomba rotativa de duplo estágio com velocidade de bombeamento de 8 m³/h. A pressão era medida por um medidor tipo Pirani P. Os gases empregados foram: acetileno comercial, usado no processo de polimerização e argônio ultrapuro, utilizado na limpeza do substrato. Os gases eram admitidos na câmara através de uma tubulação de cobre e o fluxo

controlado por duas válvulas agulhas, VA-1 e VA-2, (Edwards tipo LV-5), medido por dois fluxômetros de alta sensibilidade, F1 e F2, de 1,0 cc/min de vazão. A descarga de RF era feita capacitivamente por meio de dois eletrodos externos justapostos em forma de meia lua, conectados ao gerador (13,56 MHz) através de um circuito casador de impedâncias. A fonte de paládio era constituída por um fio deste metal (30 x 1 mm) localizado a 30 mm acima do porta-substrato PS, e aquecido resistivamente por uma fonte de corrente variável.

Inicialmente a câmara era evacuada a uma pressão da ordem de 10^{-3} Torr e a seguir introduzia-se acetileno no sistema. A descarga de RF no acetileno produzia espécies excitadas, ionizadas, fragmentos moleculares, incluindo radicais livres, que se recombinaem, resultando na formação de polímero depositado no substrato. A incorporação de paládio (proveniente do fio localizado acima do porta-substrato), ao polímero é simultânea à polimerização. A proporção de paládio no filme é controlada pela temperatura de sublimação do fio. Por outro lado, a taxa de deposição do polímero é função da potência de descarga, da pressão e do fluxo do gás. Controlando-se esses parâmetros pode-se então obter um filme com características pré-determinadas.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1- Morfologia

As características do filme de polímero-paládio referentes à microestrutura, foram evidenciadas por microscopia eletrônica de transmissão e são mostradas nas micrografias da figura 2.

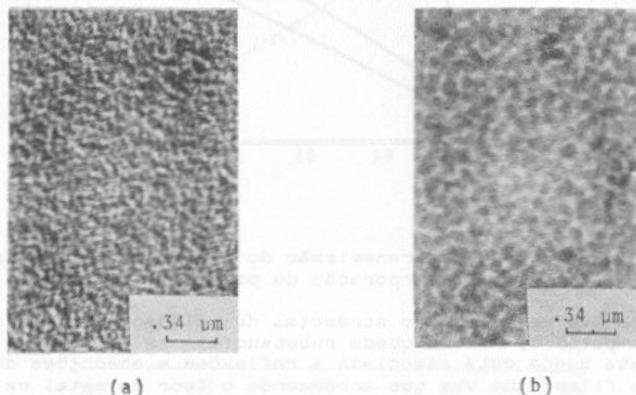


Fig. 2.- Distribuição do paládio na matriz de acetileno polimerizado, em 2a: amostra menos condutora e 2b: amostra mais condutora.

As duas figuras correspondem a dois filmes preparados com diferentes taxas de sublimação de paládio. A maior proporção de paládio na amostra da figura 2b é evidenciada pela

própria micrografia e também por medidas de condutividade elétrica. Observa-se que o paládio se encontra distribuído em forma de ilhas (parte escura) na matriz de acetileno polimerizado. Na figura 2a, o diâmetro médio das ilhas é de 250 Å, enquanto que as amostras mais condutoras apresentam ilhas mais próximas e maiores (figura 2b), com diâmetro médio de 600 Å.

3.2 π . Transmitância espectral

Os filmes de polímero-paládio foram analisados por espectrofotometria de transmissão nas faixas 0,2 - 0,85 μm (abrangendo o visível) e 2,5 - 25 μm (infra-vermelho). A figura 3 mostra os espectros de transmissão do acetileno polimerizado e de acetileno polimerizado + paládio, na região 0,2 - 0,85 μm .

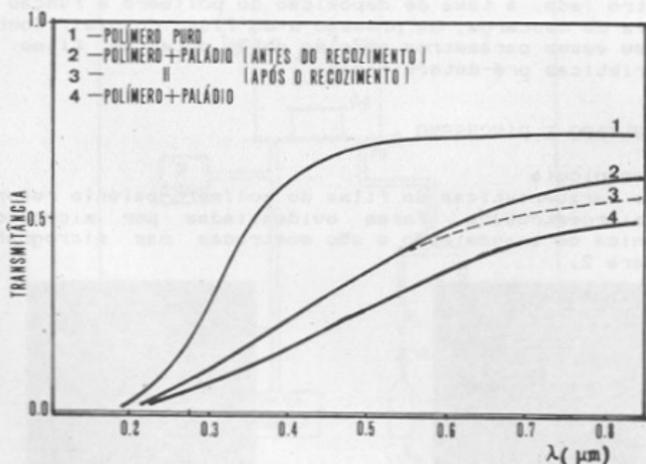


Fig. 3.- Espectros de transmissão do acetileno polimerizado, com e sem incorporação de paládio.

Observa-se que com o acréscimo de paládio na amostra polímero-paládio, há uma queda substancial na transmissão e que esta queda está associada a reflexões e absorções do metal no filme, uma vez que aumentando o teor de metal na mistura, o "CERMET" começa a apresentar características mais metálicas. A fim de investigar o comportamento ótico da mistura polímero - paládio a temperaturas mais elevadas (acima da ambiente), foi efetuado um tratamento térmico em uma das amostras, sendo esta recozida a 150°C durante 15 horas, numa atmosfera de argônio. O resultado está ilustrado na curva tracejada da figura 3. Após o recozimento nota-se que as características básicas da curva de transmitância são mantidas,

exceto uma perda na transmissão que pode estar associada a possíveis efeitos de aglutinação de partículas de paládio por difusão no polímero e durante o aquecimento tornam-se mais refletoras, decaindo a transmissão. Uma análise da mistura polímero-paládio na região do infravermelho, apresentou uma absorção em torno de $3.4 \mu\text{m}$, correspondente ao paládio.

3.3 - Caracterização elétrica.

A caracterização elétrica dos filmes finos de polímero-paládio foi feita através de medições de condutividade elétrica, σ , em função da temperatura.

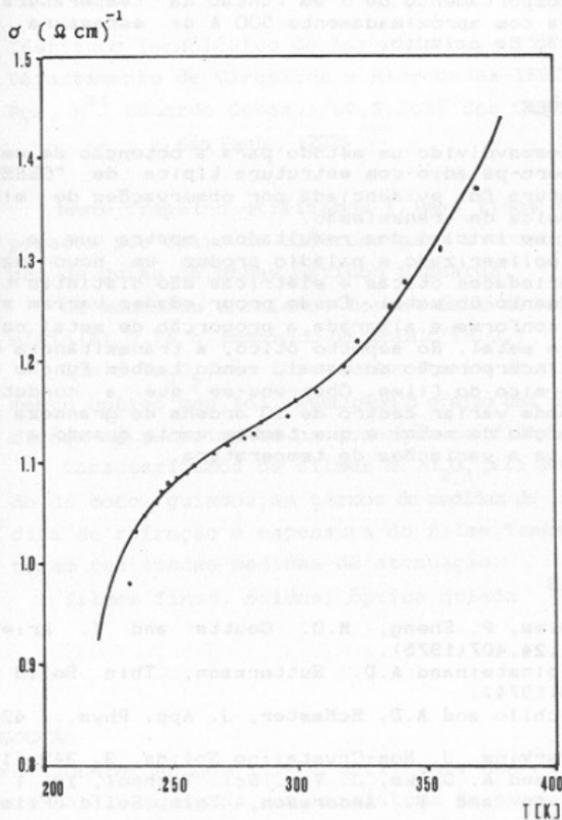


Fig. 4.- Comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura para uma mistura polímero-paládio

O mecanismo de condução elétrica nos "CERMETS" tem sido objeto de crescentes investigações (6), especialmente pelo fato da condutividade elétrica apresentar distintos comportamentos em função da temperatura, onde os casos mais comuns apresentam linearidade em $\ln \sigma \times 1/T$ para alguns "CERMETS" (7) e linearidade em $\ln \sigma \times (1/T)^2$ para outros (1).

Os resultados obtidos das medições de condutividade elétrica neste trabalho indicam valores inferiores a $10^{-10} (\Omega \text{cm})^{-1}$ para o acetileno polimerizado e sem incorporação de paládio. Este valor aumenta substancialmente, ao se aumentar o teor de paládio na mistura polímero-paládio, podendo variar dentro de 10 ordens de grandeza. A figura 4 mostra o comportamento de σ em função da temperatura, para uma amostra com aproximadamente 500 Å de espessura e alta concentração de paládio.

4. CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um método para a obtenção de uma mistura polímero-paládio com estrutura típica de "CERMETS" e esta estrutura foi evidenciada por observações de microscopia eletrônica de transmissão.

A análise inicial dos resultados, mostra que a mistura acetileno polimerizado e paládio produz um novo material, cujas propriedades óticas e elétricas são distintas tanto do isolante quanto do metal. Essas propriedades variam substancialmente conforme é alterada a proporção de metal na mistura polímero metal. No aspecto ótico, a transmitância é alterada pela incorporação do metal, sendo também função do tratamento térmico do filme. Observou-se que a condutividade elétrica pode variar dentro de 10 ordens de grandeza conforme a proporção de metal e que também varia quando a mistura está sujeita a variações de temperatura.

REFERENCIAS

- 1.- B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts and Y. Arie, Adv. Phys., **24**, 407 (1975).
- 2.- L.G. Feinstein and A.D. Huttermann, Thin Solid Films, **20**, 103 (1974).
- 3.- N. Fuschilo and A.D. McMaster, J. App. Phys., **42**, 5897 (1971).
- 4.- J.G. Perkins, J. Non-Crystalline Solids, **3**, 349 (1972).
- 5.- E. Kay and A. Dilks, J. Vac. Sci. Technol, **18**, 1 (1971).
- 6.- S. Norman and T. Andersson, Thin Solid Films, **89**, 65 (1972).
- 7.- C.A. Neugebauer and M.V. Webb, J. Appl. Phys., **31**, 74 (1972).