

CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FILMES FINOS DE POLÍMEROS DOPADOS COM METAL

R. P. Mota, A. Vilche* e M.A.B. de Moraes
Instituto de Física - UNICAMP
C.P. 6165 - Campinas SP

Filmes finos de polímeros de acetileno dopados com cobre, foram obtidos por um processo combinado de polimerização a plasma e sputtering. A microestrutura dos filmes foi estudada por Microscopia Eletrônica de Transmissão. A caracterização elétrica, através da medida de condutividade elétrica dos filmes, mostrou um comportamento acentuado na temperatura e na composição relativa de cobre na matriz do polímero. Os resultados obtidos em várias amostras, serão discutidos.

Polímeros, Filmes finos, vácuo.

1. INTRODUÇÃO

Filmes de polímeros condutores¹ dopados com I_2 , Br, AsF_5 e de polímeros contendo metais², tem sido intensamente estudados nos últimos anos, em função deles apresentarem aplicações de interesse em dispositivos semicondutores e condutores. Os filmes de polímeros com cobre incorporado aos mesmos, foram preparados por um sistema de deposição que permite a polimerização a plasma e sputtering simultaneamente. Neste sistema, o aumento do conteúdo de argônio na mistura argônio mais o monômero a ser polimerizado, resulta em maior incorporação de cobre na amostra. A análise dos filmes resultantes foi feita através da caracterização elétrica e por meio de

* Bolsista - FAPESP

Microscopia Eletrônica de Transmissão. A caracterização elétrica consistiu de medições de condutividade elétrica em função da temperatura para amostras com diferentes conteúdos de cobre. A incorporação de cobre foi evidenciada pela Microscopia Eletrônica de Transmissão.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1- Preparação das amostras

A figura 1, apresenta o equipamento básico para prepa-

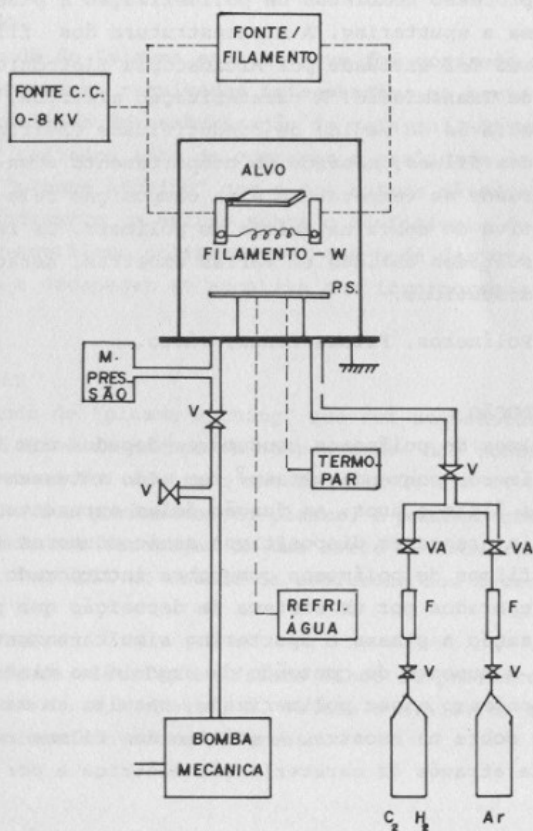


Fig. 1.- Sistema para deposição dos filmes contendo metal.

rar os filmes de polímero contendo metal.

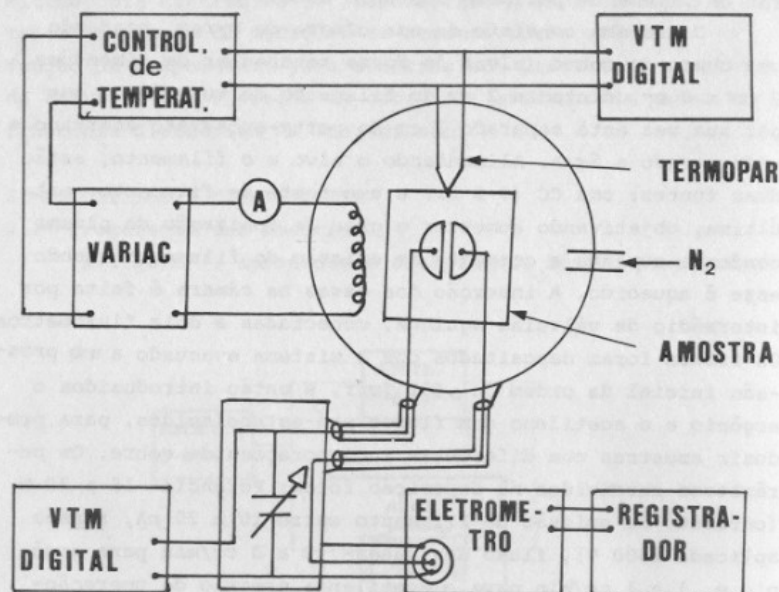
O sistema consiste de uma câmara de pyrex, contendo uma chapa de cobre (alvo) de forma retangular de dimensões 2 cm x 4 cr, distante 2 cm do filamento de tungtênio, que por sua vez está separado 3 cm do porta-substrato aterrado e refrigerado a água. Alimentando o alvo e o filamento, estão duas fontes: uma CC (0-8 KV) e uma fonte de filamento, esta última, objetivando aumentar o grau de ionização do plasma, conforme aumenta a corrente de emissão do filamento quando este é aquecido. A inserção dos gases na câmara é feita por intermédio de válvulas agulhas, conectadas a dois fluxômetros. Os filmes foram depositados com o sistema evacuado a uma pressão inicial da ordem de .001 Torr, e então introduzidos o argônio e o acetileno com fluxos pré-estabelecidos, para produzir amostras com diferentes incorporações de cobre. Os parâmetros envolvidos na deposição foram: Potência- 15 a 30 W (corrente de emissão de filamento entre 10 a 20 mA, tensão aplicada 1500 V), fluxo dos gases- .2 a 3 cc/min para argônio e .1 a 1 cc/min para o acetileno; pressão de operação- 60 a 100 mTorr.

Os filmes apresentaram uma taxa de deposição de $50 \text{ \AA}/\text{min}$, com a medida da espessura feita por Microscopia Interferométrica. Foi observado que os filmes produzidos por este processo, depositados em lâminas de microscopio de vidro comum, apresentaram boa adesão, resistiendo ao teste "scotch-tape" e sendo insolúveis em solventes orgânicos tais como: tricloroetileno, acetona e éter de petróleo.

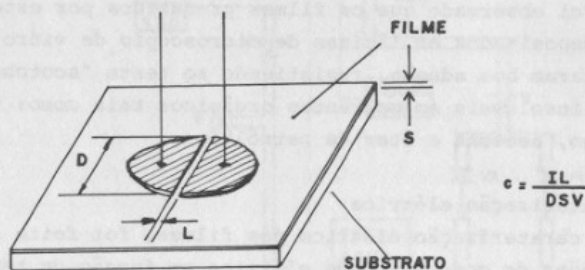
2.2 Caraterização elétrica

A caraterização elétrica dos filmes, foi feita através de medições de condutividade elétrica em função da temperatura no escuro, com o equipamento mostrado na figura 2a.

A condutividade elétrica é conhecida, uma vez conhecidas a geometria dos contatos evaporados sobre a amostra, o valor da tensão e corrente, e a espessura do filme. A geometria dos contatos é mostrada na figura 2b. Um fluxo de nitrogênio foi introducido no decorrer do processo de medição, com o objetivo de minimizar efeitos de provável oxidação.



A



B

Fig. 2.- a) Equipamento de medição da condutividade elétrica em função da temperatura. b) Geometria dos contatos metálicos.

2.3 Morfologia

Observações por Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Varredura, mostraram um comportamento estrutural das amostras, que será apresentado nos resultados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Caracterização elétrica

Os gráficos mostrados nas figuras 3 e 4, representam o comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura, para amostras de polímero puro e polímero com incorporação de cobre respectivamente.

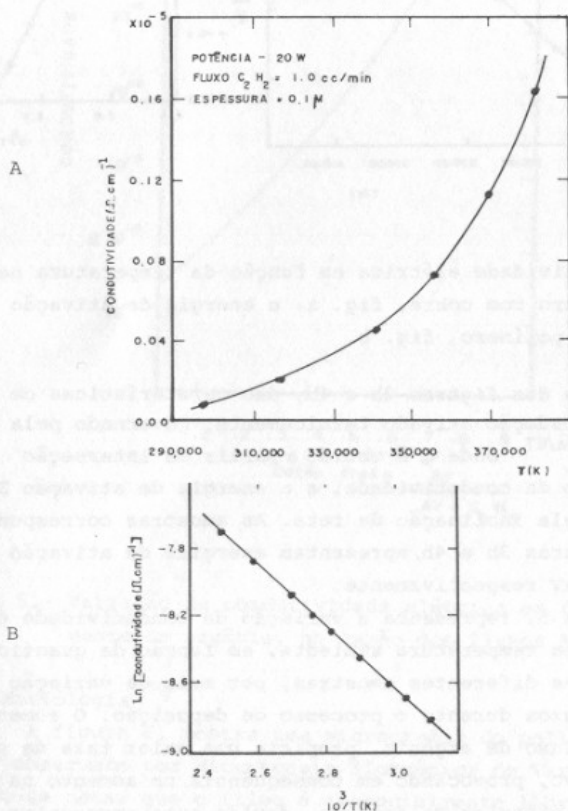


Fig. 3.- a) condutividade elétrica em função da temperatura para polímero puro e b), energia de ativação deste polímero.

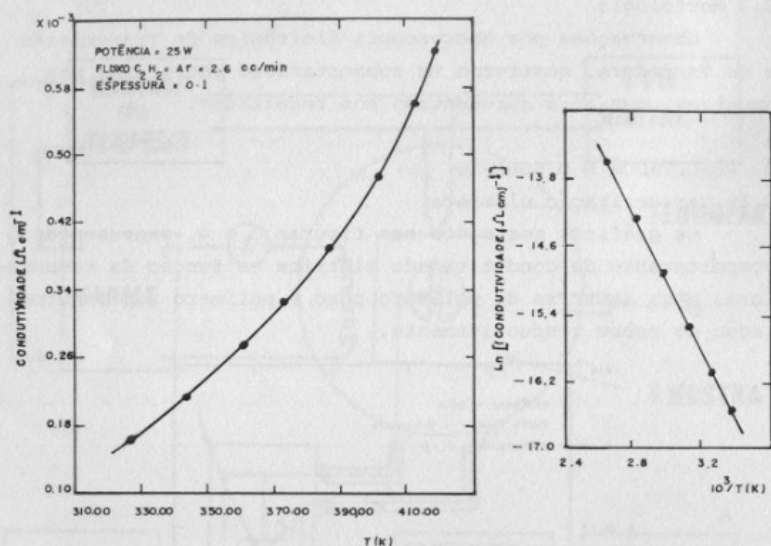


Fig 4.- Condutividade elétrica em função da temperatura para polímero com cobre, fig. a, e energia de ativação deste polímero, fig. b.

As retas das figuras 3b e 4b, são características de um processo de condução ativado termicamente, governado pela equação $\sigma = \sigma_0 \exp^{-E_a/KT}$ onde σ_0 é obtido a partir da interseção da reta com o eixo da condutividade, e a energia de ativação E_a é fornecida pela inclinação da reta. As amostras correspondentes às figuras 3b e 4b, apresentam energias de ativação de .34 eV e .17 eV respectivamente.

A figura 5, representa a variação da condutividade elétrica medida na temperatura ambiente, em função da quantidade de cobre nas diferentes amostras, por meio da variação das razões dos fluxos durante o processo de deposição. O aumento relativo do fluxo de argônio, propicia uma maior taxa de sputtering do alvo, provocando em consequência um aumento na condutividade elétrica da amostra, devido esta apresentar um maior conteúdo de cobre.

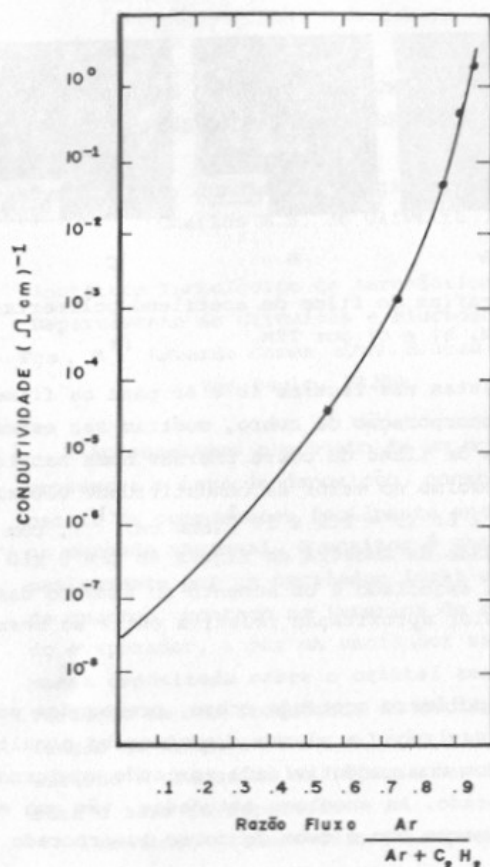


Fig. 5.- Variação da condutividade elétrica em função do aumento de argônio, na razão dos fluxos $Ar/(Ar + C_2H_2)$.

3.2 Morfologia

A figura 6, mostra uma micrografia do polímero sem cobre, observado por Microscopia Eletrônica de Varredura, podendo-se notar que o filme é essencialmente livre de "pin-holes".

Observações feitas por Microscopia Eletrônica de Trans-

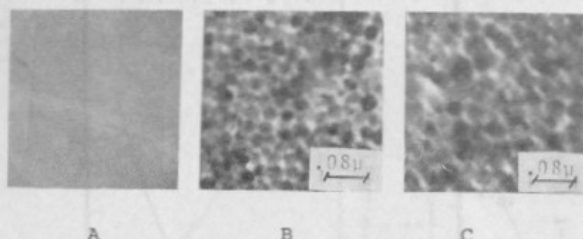


Fig. 6.- Micrografias do filme de acetileno polimerizado, a) por SEM. b) e c) por TEM.

missão (TEM), vistas nas figuras 6b e 6c para os filmes de polímeros com incorporação de cobre, mostram ser estes filmes constituídos de ilhas de cobre imersas numa matriz de polímero. O acréscimo no valor da condutividade elétrica da amostra da figura 6c ($\sigma = 1.2 \times 10^{-1} (\text{ohm cm})^{-1}$), com relação à condutividade da amostra da figura 6b ($\sigma = 5 \times 10^{-3} (\text{ohm cm})^{-1}$) está associado a um aumento no tamanho das ilhas de cobre e na maior aproximação relativa entre as mesmas.

4. CONCLUSÃO

Filmes de polímero contendo cobre, preparados por um processo de polimerização a plasma e sputtering simultaneamente apresentaram uma condutividade variando conforme o teor de cobre incorporado. As amostras estudadas, têm uma energia de ativação que varia com o teor de cobre incorporado.

REFERENCIAS

- 1.- A.J. Heeger and H.C. Mac Diarmid, The physics and Chemistry of Low Dimensional Solids, Ed. L. Alenear, 353 (1980).
- 2.- H. Biederman, Vacuum, Vol 34- 405 (1984).