

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

УДК 547.546.131

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ  
МЕТАЛЛ – ПОЛИМЕР

В.В. Загорский, С.В. Ивашко, Г.Б. Сергеев

*(кафедра химической кинетики)*

**В работе исследована электрическая проводимость металлполимерных пленок, полученных конденсацией охлаждаемых на поверхности до 100 К паров мономера и металлов. Разработанная методика позволяет измерять сопротивление образца в диапазоне  $10^8 - 10^{12}$  Ом при температурах 100 – 300 К. Измерения проводили в процессе приготовления образцов и при нагреве полученных пленок. Изучена электропроводность пленок *n*-ксилилена и поли-*n*-ксилилена, на которые нанесены островковые пленки металлов (серебра, свинца, марганца, кальция), а также бинарной системы свинец – самарий.**

Известно, что чистый поли-*n*-ксилилен является хорошим диэлектриком и применяется благодаря этому для получения изолирующих покрытий в электронике ( $R = 10^{16}$  ом/см<sup>2</sup>) [3]. При стабилизации в изолирующем полимере металлических кластеров возможно повышение электропроводности материала за счет различных вариантов туннелирования электронов между кластерами [4]. В случае комплексообразования между атомами и кластерами металла и молекулами мономера и полимера будет происходить изменение свойств электронных ловушек в изолирующем слое, что должно отражаться на суммарной проводимости материала. Измерение электрической проводимости в процессе совместной конденсации паров металла и мономера на охлаждаемую подложку и при последующей полимеризации позволяет, таким образом, исследовать и регулировать параметры металлполимерных материалов в процессе их приготовления.

**Экспериментальная часть***Оборудование и методика*

Для измерения электропроводности образцов использован компенсационный самописец К-201 («Karl Zeiss»), имеющий входное сопротивление не менее 100 МОм и диапазон измерения тока от  $0.5 \cdot 10^{-9}$  до  $100 \cdot 10^{-9}$  А. Рабочее напряжение встроенного в самописец стабилизированного источника составляло –96 В.

Часть измерений проведена по четырехэлектродной схеме. При этом на крайние электроды (1,4) подавали напряжение 9 В от батареи, измеряя ток универсальным вольтметром В7-21А (минимальный ток

$10^{-10}$  А); одновременно измеряли разность потенциалов между средними электродами (2, 3) самописцем К-201. При таком измерении возможен учет эффектов на границе токовые электроды – образец.

Подложки с электродами для измерений были изготовлены из: а) кварца со впеченными платиновыми электродами (расстояние между проводящими поверхностями составляло  $4.5 \pm 1.0$  мм), б) из стеклотекстолита толщиной 0.2 мм с двусторонним медным покрытием. Размеры изолирующей площадки между электродами составляли  $10 \times 2.5$  мм (два электрода) или  $10 \times 2$  мм (четыре электрода). В отдельных экспериментах использовали четырехэлектродные «крестообразные» и «гребенчатые» подложки, а также наружные маски. Подложки закрепляли на медной охлаждаемой площадке ( $30 \times 36$  мм), прижимая бронзовой рамкой на винтах. Для нагрева испарителя металла и пиролизера циклофана использовали стабилизированные источники питания. Конденсацию образцов, термостатирование и последующий разогрев проводили в вакууме не хуже  $10^{-5}$  мм рт. ст.

*Проведение стандартного эксперимента  
(двухэлектродная схема)*

1) При повернутом на  $180^\circ$  охлаждаемом блоке пиролизера с циклофаном нагревали до рабочей температуры ( $550-600^\circ$ ), блок охлаждали жидким азотом и включали нагрев испарителя. Одновременно включали развертку самописца К-201. После начала конденсации мономера блок разворачивали подложкой к испарителю металла. Через 3–4 мин выключали нагрев пиролизера (подачу мономера) и включали рабочее напряжение питания испарителя металла.



Рис. 1. Схема металлполимерного образца для измерения электропроводности: 1 – изолирующая подложка, 2 – электроды (медь или платина), 3 – органическая подложка (*n*-ксилилен или поли-*n*-ксилилен), 4 – островковая пленка металла

2) Испарение металла проводили до падения сопротивления от значения более  $10^{13}$  Ом (по шкале  $1 \cdot 10^{-9}$  А) до  $10^{10} - 10^9$  Ом. Затем криоблок нагревали, продувая его воздухом и измеряя температуру. После разогрева до комнатной температуры обычно проводили измерение сопротивления образца при нескольких напусках воздуха в криостат и последующей откачке. Согласно калибровке по *n*-ксилилену, при температуре пиролизера  $600^\circ$  скорость испарения мономера составляет  $1 \text{ мг/час} \cdot \text{см}^2$ . За среднее время создания подложки (3 мин) получается  $0.05 \text{ мг}$  или  $5 \cdot 10^{-5} \text{ г}$  (при плотности  $0.8$  усредненная толщина подложки полимера составляет  $6.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}$  или  $0.630 \text{ мк}$ ).

### Результаты и обсуждение

В ходе контрольных экспериментов с полимеризацией *n*-ксилилена в отсутствие металла не обнаружено

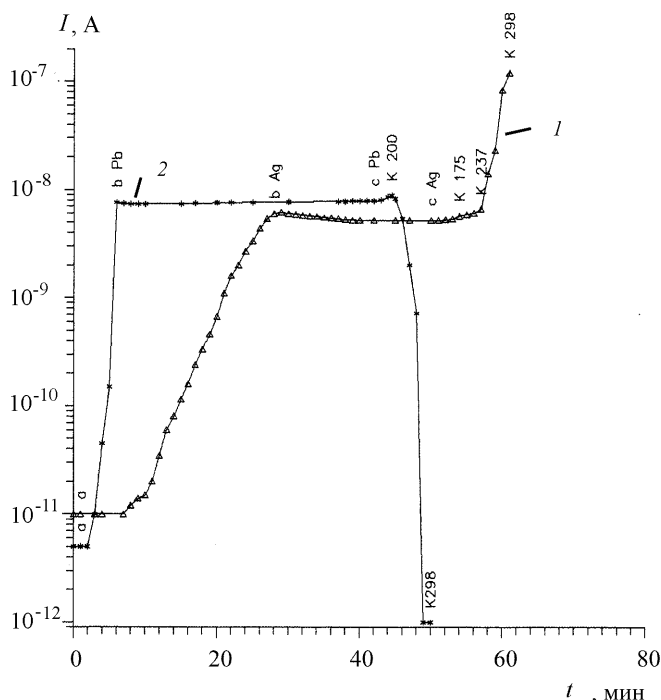


Рис. 2. Изменение электропроводности островковой пленки: 1 – серебра, 2 – свинца на *n*-ксилилене: а – начало испарения металла, б – окончание испарения металла, с – включение разогрева образца

снижения электрического сопротивления пленки от максимального измеряемого значения ( $10^{13}$  Ом). Сопротивление образцов не уменьшалось также при совместной конденсации свинца с *n*-ксилиленом при мольном соотношении металл: мономер около 1:10.

Основную серию экспериментов проводили при послойной конденсации. На подложку мономера толщиной  $0.5-1.0 \text{ мк}$  конденсировали пары металла до получения заметных токов (снижение сопротивления образца до  $10^9$  Ом). В этих условиях изучены серебро, свинец, цинк, марганец, самарий, магний, кальций, сульфиды свинца, кадмия, цинка. В качестве подложки использовали *n*-ксилилен в мономерной и полимерной формах. Наиболее интересным является факт проводимости образцов через пленку мономера и полимера, покрывающую электроды (рис.1).

Для устранения токов по покрытым конденсируемым металлом изолирующим частям низкотемпературного блока подложку закрывали диэлектрической маской с окном, ограничивающим площадь поверхности подложки и электродов, доступных для конденсации. «Классическое» туннелирование электрона через пленку толщиной до  $1000 \text{ нм}$  представляется маловероятным [4], однако ему может способствовать ряд факторов. Во-первых, наночастицы имеют обычно более низкую работу выхода электронов по сравнению с массивным металлом из-за влияния их взаимного расположения и формы. Во-вторых, практически все металлы образуют с ароматическими ядрами полимера и хиноидной формой мономера комплексы с переносом заряда [5]. Эти комплексы выполняют роль промежуточных электронных ловушек, что приводит к увеличению расстояния туннелирования [4]. Если допустить возможность внедрения атомов металла в процессе конденсации на некоторую глубину в матрицу мономера, то в сочетании с приведенными выше факторами становится возможным перенос зарядов через сравнительно толстую пленку диэлектрика.

Однако заметная проводимость образцов наблюдается только при их послойном приготовлении. Следовательно, рассмотренные причины роста проводимости, связанные с увеличением туннелирования между распределенными в изоляторе кластерами, не являются основными. В то же время получаемые при послойной конденсации образцы напоминают по своей структуре полевой транзистор МДП-типа (с электродом затвора, изолированным слоем диэлектрика). В такой структуре, благодаря проводящей пленке на поверхности диэлектрика, возможно образование каналов проводимости [6, 7]. Дополнительный вклад в проводимость может обеспечивать также остаточный кислород из установки, который является мобильной *p*-допирующей примесью в органической матрице [7]. Полученные зависимости величины тока, проходящего че-

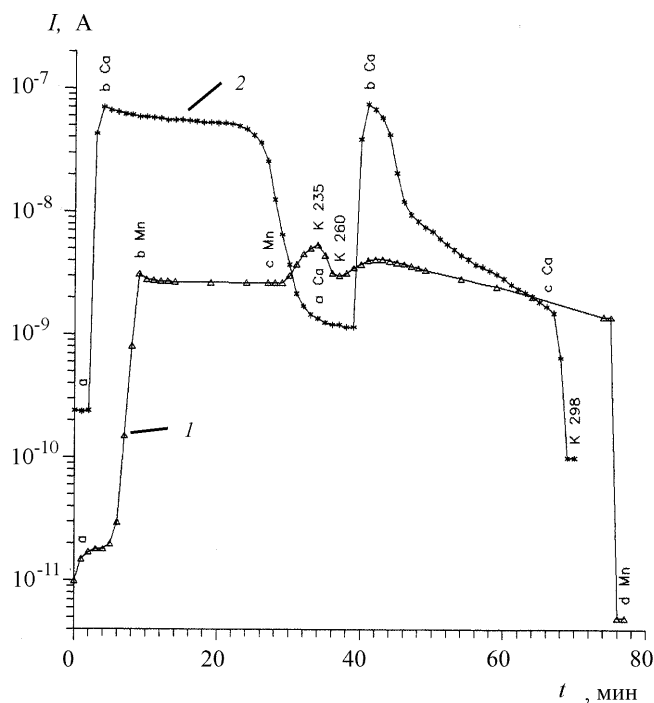


Рис. 3. Изменение электропроводности островковой пленки: 1 – марганца, 2 – кальция на *n*-ксилилене: а – начало испарения металла, б – окончание испарения металла, с – включение разогрева образца, д – напуск воздуха в систему

рез образец, от времени конденсации, времени термостатирования и температуры определяются использованным металлом. На рис. 2, 3, 4 приведены типичные кривые для серебра, свинца, марганца, кальция, а также бинарной системы свинец – самарий.

В образцах с серебром и кальцием на мономерной и полимерной подложке изменение электропроводности соответствует ожидаемой активности металлов. В случае химически инертного серебра (рис.2) при выдерживании образца с островковой пленкой металла при 100 К проводимость стабильна; при нагревании величина тока резко увеличивается, что можно объяснить образованием мостиков между наночастицами при росте подвижности атомов и малых кластеров серебра. Повторное охлаждение не приводит к снижению проводимости.

В образцах с химически активным кальцием (рис.3) в процессе выдерживания при 100 К после некоторой стабилизации тока наблюдается его резкое снижение. Это может быть обусловлено тем, что наночастицы, находящиеся на поверхности мономера, вступают в реакцию с мономером и остаточными газами в криостате (геттерный эффект). Адсорбция остаточных газов и мономера на поверхности наночастиц кальция приводит к их взаимной изоляции, что вызывает уменьшение тока. Следует отметить, что нанесение второго слоя мономера на слой кальция приводит лишь к незначительному эффекту – уменьшение тока

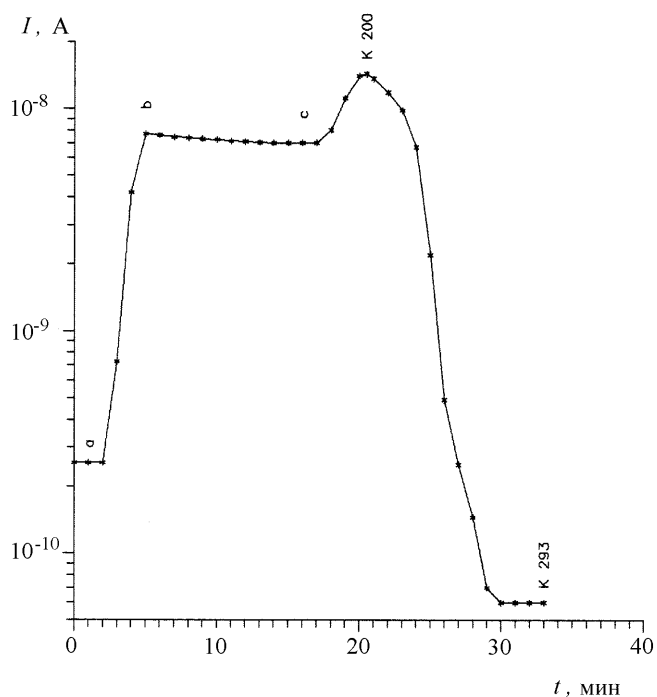


Рис. 4. Изменение электропроводности островковой пленки свинца и самария (1:1) на *n*-ксилилене: а – начало испарения металла, б – окончание испарения металла, с – включение разогрева образца

происходит менее резко. По-видимому, основной «изолирующей» реакцией является взаимодействие кальция с мономером. Аналогичные кривые наблюдали для самария.

Изменение величины тока в образцах со свинцом (рис. 2) имеет промежуточный характер по сравнению с серебром и кальцием. Необратимое уменьшение величины тока при нагревании можно объяснить образованием глобулярных наночастиц свинца, изолированных органическими молекулами [2].

Более сложное изменение тока в пленках марганца (рис. 3) на *n*-ксилилене связано, по-видимому, с образованием устойчивых *n*-комплексов марганца с хиноидными молекулами мономера [5].

Как показано на рис. 2, 3, 4, кривые изменения проводимости для системы с двумя металлами (свинец и самарий) и для чистых металлов сходны между собой. Результаты работы свидетельствуют о том, что измерение электрической проводимости в процессе получения металл-полимерных систем при низких температурах может давать дополнительную информацию о строении и свойствах материала. В перспективе возможно использование методики измерения электропроводности для создания новых чувствительных элементов газовых сенсоров.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ 96-03-33970а

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sergeev G.B., Zagorski V.V., Petrukhina M.A.* // J. Mater. Chem. 1995. 5. P. 31.
2. *Загорский В.В., Насонова А.Е., Петрухина М.А., Сергеев Г.Б.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1995. 36. С. 159.
3. *Кардаш И.Е., Пибалк А.В., Праведников А.Н.* //Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология ВМС. 1984. 19. С. 66.
4. *Майссел Л.И.*// Технология тонких пленок. Т. 2. М., 1977. С. 325.
5. *Загорский В.В., Ивашко С.В., Петрухина М.А., Сергеев Г.Б.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия (в печати).
6. *Бочаров Л.Н.* Полевые транзисторы М., 1976.
7. *Horowitz G.*// Adv. Mater. 1996. 8. P. 177.

Поступила в редакцию 29.10.96