

05.2;11;12

©1995

СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИСТИРОЛА НА КРЕМНИИ, АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ И СТЕКЛЕ

*А.Н.Алешин, Ю.Ф.Бирюлин, Л.В.Виноградова,
В.Н.Згонник, Т.Л.Макарова, Е.Ю.Меленевская,
Н.Б.Миронков, В.П.Михеев*

“Взрывной” характер появления работ, связанных с фуллеренами (третьей аллотропной формой углерода, иными словами, кластерами углерода C_{60} , C_{70} и более высоких порядков), открытых и полученных в лабораторных условиях в 1985 г. [1], обусловил интерес к ним как зарубежных, так и отечественных физиков и химиков [2-4]. В широком спектре исследований, осуществляемых по этой проблеме [5,6], весьма важное место занимает вопрос получения и изучения фуллеренсодержащих полимеров, поскольку некоторые полимеры [7] уже претендуют на замещение ряда функций традиционных полупроводников в микроэлектронных многослойных структурах.

Задачей данной работы являлось получение пленок полистирола и фуллеренсодержащего полистирола на различных подложках и исследование их структуры и электропроводности.

В качестве подложек использовались полированные пластины полупроводников (проводящий кремний и полупроводящий арсенид галлия) и изоляторов (стекло и ситалл).

Фуллеренсодержащий полистирол [8] был синтезирован в цельнопаяных вакуумных системах (10^{-6} Тор) сливанием растворов полистириллития и фуллерена в толуоле, приготовленных в соответствии с требованиями чистоты, предъявляемыми к проведению процессов анионной полимеризации. Состав и структура образующегося звездообразного полимера, центром которого является фуллерен, были подтверждены методами высокоэффективной микроколоночной хроматографии тонкослойной хроматографии [8] и методом ЯМР ^{13}C .

Для приготовления пленок полимеров использования 1 и 0.2%-й растворы в толуоле, отфильтрованные предварительно через фильтр Шотта.

Подложки для формирования пленок обрабатывали следующим образом: пластины кремния промывали метанолом; пластины арсенида галлия кипятили в толуоле в течение 5 мин и промывали метанолом; стекло и пластины ситалла обрабатывали хромовой смесью, промывали дистиллированной водой и метанолом.

Подложки помещали на горизонтальную поверхность, наливали на них рассчитанный объем раствора для получения пленки определенной толщины и оставляли для медленного испарения толуола в замкнутом пространстве, насыщенном парами этого растворителя, на сутки.

В результате мы могли работать со слоями фуллеренсодержащего полистирола в виде тонких пленок на различных подложках. Адгезия пленок на полупроводниковых подложках и стекле была хорошей, на ситалле пленки со временем сжимались и частично отслаивались от подложки.

Пленки полистирола и фуллеренсодержащего полистирола после выпаривания представляли собой тонкие слои (порядка 150 нм) на указанных подложках и сохраняли эластичность при их раскалывании на ряд необходимых для исследования фрагментов. На изолирующих подложках (стекло) они представляли собой чисто прозрачные слои (полистирол) или слабо окрашенные в коричневый цвет слои (фуллеренсодержащий полистирол из 0.2%-го раствора в толуоле) и густо коричневые слои фуллеренсодержащего полистирола, полученные из 1%-го раствора. На полупроводниковых подложках пленки принимали цвет подложки; на них была видна интерференционная картина, образовавшаяся в результате толщинной неоднородности.

Вследствие неоднородности пленок были проведены микроскопические исследования. Метод эллипсометрической микроскопии [9], применявшийся нами, дает возможность визуального наблюдения изменения параметров поляризованного света в результате его отражения от исследуемого образца. В основе метода лежит нулевая методика эллипсометрических измерений, в соответствии с которой регистрация показаний прибора производится при максимальном гашении интенсивности излучения. Применение микроскопического объектива дает возможность спроецировать увеличенное изображение исследуемого объекта на матовый экран или фотопластинку. Неоднородность оптических свойств по площади образца вследствие разницы в толщинах отдельных участков или изменения показателя преломления визуально наблюдается в виде участков с различной интенсивностью отраженного света. Метод также позволяет проводить количественные измерения разнотолщинности или анизотропии оптических свойств при гашении излучения в различных точках пленки.



Рис. 1. Эллипсометрические микрофотографии: *а* — полистирольной пленки на кремнии; *б* — пленки фуллеренсодержащего полистирола на кремнии. Увеличение $200\times$.

На рис. 1 и 2 приведены в одинаковом масштабе (увеличение $200\times$) фотографии поверхностей исследовавшихся пленок, полученные соответственно эллипсометрическим и электронно-микроскопическим способами. Изображения на рис. 1, *а* и 2, *а* относятся к полистирольной пленке, а на рис. 1, *б* и 2, *б* — к пленке фуллеренсодержащего полистирола. Эллипсометрические исследования проводились на эллипсометре ЛЭФ-3М, а для получения электронных микрофотографий (во вторичных электронах) использовался растровый электронный микроскоп "Stereoscan" S4-10.



Рис. 1 (продолжение).

Электронные микрофотографии были получены при увеличении не более $200-500\times$, поскольку при большем увеличении наблюдалось деструктивное влияние электронного луча из-за возрастания плотности электронного тока.

Для восприятия поверхностной структуры самих пленок обычно в поле электронной фотографии вводились фрагменты неких поверхностных загрязнений, имеющие произвольные геометрические формы весьма высокой четкости. Сравнение рис. 1, а и 2, а говорит о том, что эллипсометрический метод в данном случае (для чисто полистирольной пленки) оказался более информативным. Темные полосы на



Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии во вторичных электронах: *а* — полистирольной пленки на кремнии; *б* — пленки фуллеренсодержащего полистирола на кремнии. Увеличение $200\times$.

рис. 1, *а* относятся к участкам пленки полистирола с одинаковой толщиной. Количественные измерения показали, что разнотолщинность не превышает 6–8 нм.

Введение фуллерена в полистирол существенно увеличивает неоднородность пленки. На рис. 2, *б* приведена электронная микрофотография фуллеренсодержащей пленки полистирола на той же подложке. Очевидно появление в ней фрагментов двух типов: яркие, неправильной формы фрагменты на поверхности пленки и слабой яркости, с темным ореолом — содержащиеся внутри пленки. В эллипсометри-

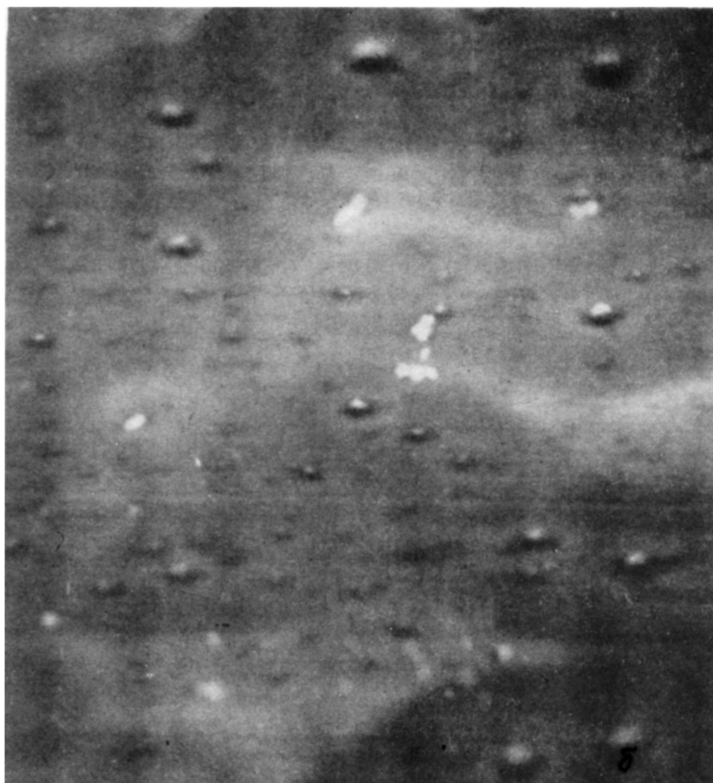


Рис. 2 (продолжение).

ческой микрофотографии они проявляются как области повышенной яркости. Показатель преломления в пленках также имеет пространственное распределение, и в точках, где имеется фрагмент, он выше. Их размеры лежат в пределах 2–30 мкм и не имеют какой-либо ориентации в пространственном расположении на поверхности подложки.

Центрифугирование, низкотемпературный отжиг и другие воздействия не приводят к исчезновению или уменьшению числа фрагментов.

Таким образом, можно допустить, что макрообразования, имеющиеся в фуллеренсодержащих полистирольных пленках, формируются еще в растворе, свободно проходят через фильтр при осаждении раствора на подложку (их размеры это позволяют) и сохраняют свою форму в предпринятых нами экстремальных для полимера-основы воздействиях. Однако нельзя исключать и сегрегационных явлений,

которые могут проявлять себя в процессе испарения растворителя (толуола) при формировании пленки.

Электропроводность пленок на постоянном токе исследовалась с помощью электрометра В7Э-42. Изучались пленки толщиной 150 нм на изолирующих подложках (стекло). Контакты к образцам наносились серебряной пастой в планарной геометрии. Проведенные исследования показали, что пленки как чистого, так и фуллеренсодержащего полистирола, полученные из 0.2%-го раствора в толуоле, имеют проводимость менее $10^{-14} - 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. близкую к табличному значению проводимости чистого полистирола ($\sigma \sim 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [10]. В то же время было обнаружено, что пленки фуллеренсодержащего полистирола, полученные из 1%-го раствора в толуоле (до 10% C_{60}), имеют проводимость порядка $4 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таким образом, можно предположить, что введение фуллеренов в матрицу полистирола приводит к заметному увеличению проводимости всей системы, что открывает перспективы для дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 94039, "Полимер"), поддержанной Министерством науки и технической политики РФ.

Список литературы

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // *Nature*. 1985. N 318. P. 162-163.
- [2] Вольпин М.Е. // *Вестник РАН*. 1992. № 10. С. 25-32.
- [3] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // *УФН*. 1991. Т. 161. № 7. С. 173-191.
- [4] Козырев С.В., Роткин В.В. // *ФТП*. 1993. Т. 27. № 9. С. 1409-1434.
- [5] *Фуллерены и атомные кластеры*. Указ. отчет. и заруб. лит-ры. В. 1 // Под ред. Ю.Ф. Бирюлина // С.-Петербург: ФИС, 1993. 172 с.
- [6] *Fullerenes and other carbon clusters. Bibliography index. Second issue* // Ed. Yu.F. Biryulin / St. Petersburg: FIC, 1995. 376 p.
- [7] Baigent D.R., Marks R.N., Greenham N.C. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. N 21. P. 2636-2638.
- [8] Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В. // *Высокомолек. соед.* 1995. Т. 37 (в печати).
- [9] Loeschke K. // *Crystal Research and Technology*. 1979. V. 14. N 6. P. 717-720.
- [10] Куллинг Х. *Справочник по физике*. М.: Мир, 1982. 520 с.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
25 сентября 1995 г.