

УДК 621.382

Х. С. АЛИЕВА

Азербайджан, г. Баку, Национальное аэрокосмическое агентство
a.xumar555@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ НА ИХ СВОЙСТВА

Исследования показали, что пленки фталоцианина меди, обладая совокупностью уникальных свойств, могут успешно применяться в качестве газочувствительных покрытий резистивных структур. Толщина пленки, в отличие от температуры, не является определяющим фактором для получения высокой чувствительности. Относительно низкая рабочая температура таких структур позволяет эксплуатировать газодетекторы в экономичном режиме.

Ключевые слова: газочувствительный элемент, резистивная структура, напыление пленок, детектирующие характеристики фталоцианина меди.

Структуры, способные изменять свою проводимость под действием внешних факторов широко применяются в качестве чувствительных элементов (ЧЭ) газодетекторов. Это в основном металлоксидные полупроводники. Наряду с ними большой интерес представляют ЧЭ на основе проводящих полимеров, используемые в качестве сенсоров проводимости. Такие материалы, как полипиролл, полиимиды, фталоцианины, относительно селективны, работают при более низких по сравнению с металлоксидными полупроводниками температурах. Чаще всего в качестве ЧЭ с полимерными покрытиями рассматриваются резистивные элементы с фталоцианиновыми пленками. Предел обнаружения у таких элементов может достигать долей ррт [1].

Фталоцианины меди упоминаются в литературе как наиболее перспективные и интересные материалы для использования в газочувствительных элементах. Это объясняется их высокой хемо- и термостойкостью, относительной доступностью, электронным типом проводимости, низкой рабочей температурой.

Электрофизические и индикационные свойства фталоцианинов меди, как и других полимерных материалов, сильно зависят от условий и режимов их получения, термообработки, режимов измерения и многих других факторов.

В настоящей работе изучалось влияние температуры и толщины пленок фталоцианина меди (тетра-3-октадецилсульфоил фталоцианина меди) на свойства ЧЭ на их основе.

Для создания резистивных ЧЭ применялась микроэлектронная технология. На полированной с двух сторон изолирующей подложке из сапфира методом двухсторонней фотолитографии с одной стороны формировался резистивный нагреватель, который одновременно выпол-

нял и роль датчика температуры, а с другой — встречно-штыревой гребенчатый резистор. Расстояние между токоведущими дорожками — 20 мкм. Для металлизации встречно-включенных гребешков и нагревателя использовали никель с подслоем ванадия. Толщина слоя металлизации — 0,4–0,5 мкм.

На гребешки методом вакуумного термического напыления наносили пленки фталоцианина меди. Для контроля их толщины в камеру помещали кварцевые микровесы. Пленка наносилась одновременно на образец и на пластину кварцевого резонатора весов. Толщина пленок варьировалась в диапазоне 0,08–0,8 мкм.

В ходе предварительных экспериментов были выбраны оптимальные режимы получения пленок (температура подложки, температура испарителя, степень вакуума) с наиболее высокой воспроизводимостью их характеристик.

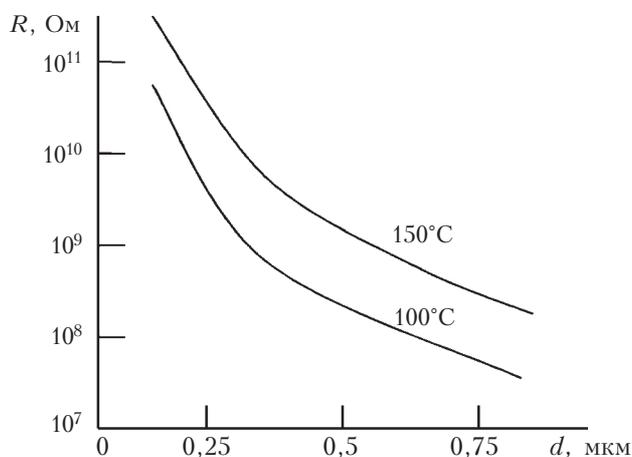


Рис. 1. Зависимость сопротивления пленок фталоцианина меди от их толщины при разной температуре

Исследования электрических параметров пленок проводили при напряжении U менее 10 В, поскольку при $U > 10$ В наблюдался сильный временной дрейф сопротивления R .

Полученные экспериментальные результаты показали, что зависимость R от толщины образца носит нелинейный характер (рис. 1). Было также установлено, что временной дрейф сопротивления наблюдается и при напряжении менее 10 В, причем величина дрейфа зависит от температуры.

На рис. 2 приведены температурные зависимости временного дрейфа сопротивления пленок различной толщины, измеренные при $U=5$ В (R_{0T} , R_T — сопротивление пленки при температуре T , соответственно, сразу после ее установления и через 10 мин; $(R_T - R_{0T})/R_{0T}$ — временной дрейф сопротивления при температуре T). Как видно из рисунка, с уменьшением толщины пленки величина дрейфа увеличивается. Практически во всем исследованном температурном диапазоне дрейф положителен, т. е. $R_T > R_{0T}$ (сопротивление со временем растет). Однако с ростом T дрейф уменьшается, и при определенной температуре его знак меняется на противоположный, т. е. далее $R_T < R_{0T}$ (сопротивление уменьшается). Температура, при которой происходит инверсия знака дрейфа, меньше для более толстых пленок. Следует отметить качественное изменение сопротивления пленки толщиной 0,08 мкм, которое наблюдается при температуре выше 220°C. По всей вероятности, оно связано с разрывами пленки на рельефах структуры, т. к. разница между толщиной слоя металлизации и толщиной исследуемой пленки достаточно велика.

Аналогичные результаты были получены и для пленок фталоцианина кремния в [2].

Из температурных зависимостей было определено значение энергии активации проводимости. Для пленок толщиной порядка 0,08 мкм, осажденных в атмосфере с повышенным содержанием

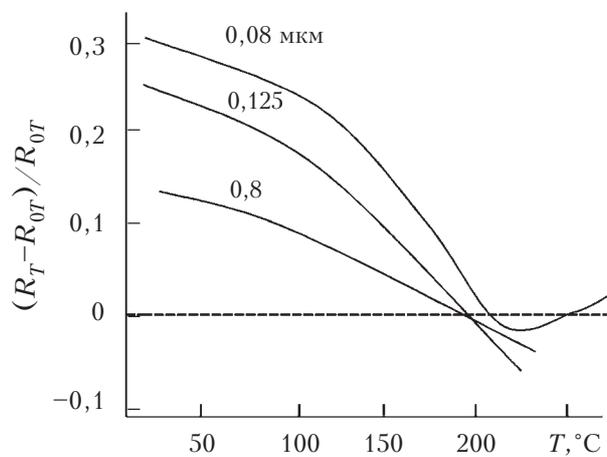


Рис. 2. Температурная зависимость дрейфа сопротивления пленок разной толщины (в мкм)

кислорода, энергия активации проводимости составляла 1,2–1,4 эВ. Для более толстых пленок, осажденных в вакууме $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., значения энергии активации составляли 0,8–1,0 эВ и возрастали после высокотемпературной термообработки.

Для «свежеприготовленных» образцов резистивных структур характерна высокая чувствительность к оксидам азота (NO_x). После снятия воздействия газа даже при комнатной температуре сопротивление менее чем за минуту восстанавливается на 80% от исходного значения, для полной же десорбции необходимо увеличить температуру. Однако после термообработки при температуре 180°C начинают происходить качественные изменения свойств пленок: уменьшается чувствительность, увеличивается сопротивление, а время его восстановления растет (см. рис. 3, где I_0 — ток до воздействия газа, I — ток при воздействии NO_x). Термообработка при 230°C также не приводит к уменьшению времени восстановления, но при этом еще больше увеличивает сопротивление образца.

Следует отметить, что согласно [3], при термообработке даже до 100°C в результате структурных изменений наблюдаются изменения свойств пленки фталоцианина меди — увеличение времени отклика, уменьшение сопротивления и чувствительности к NO_2 . Влияние температуры на свойства пленок фталоцианина меди рассматривалось и в [4]: при температурах выше 200°C наблюдался переход материала из α -фазы в β -фазу, соответственно изменялись и свойства пленки — увеличивался размер зерна, увеличивалось сопротивление, уменьшался дрейф параметров. В [5] наблюдались изменения свойств таких пленок при температуре выше 225°C: ухудшалась чувствительность, но уменьшалось время восстановления после воздействия оксидов азота. В [6] было установлено, что при температуре, как и в нашем случае, выше 180°C происходили качественные изменения свойств

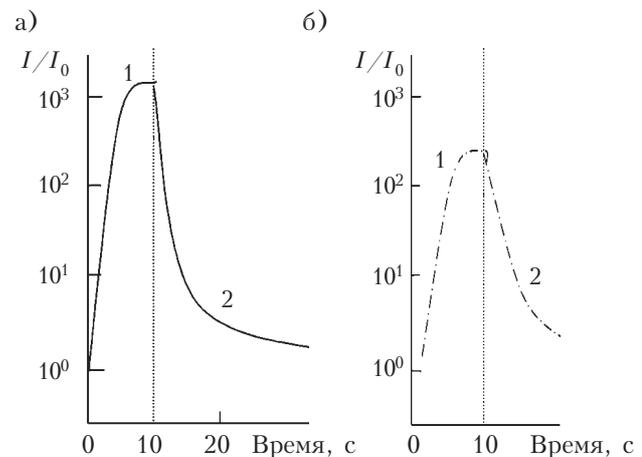


Рис. 3. Динамика процессов адсорбции (1) и десорбции (2) NO_x до термообработки (а) и после термообработки пленки при 180°C (б)

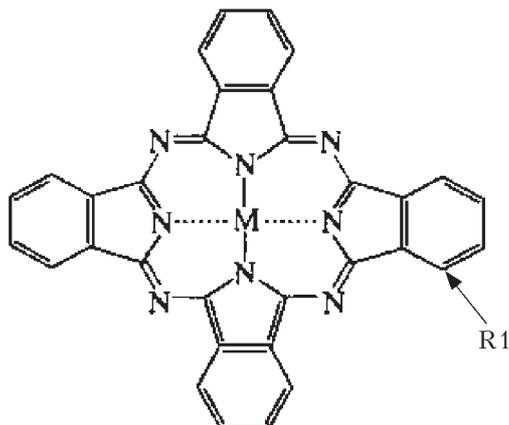


Рис. 4. Структурная формула тетра-3-октадецилсульфомиоил фталоцианина меди $M-Cu$, $R1=SO_2-NH-C_{18}H_{37}$

пленки фталоцианина меди — изменялись фотопроводимость и энергия активации проводимости.

В процессе исследований с помощью кварцевых микровесов по изменению резонансной частоты пластины была зафиксирована температура, при которой начинало происходить изменение массы пленки фталоцианина меди на пластине. Эта температура оказалась порядка $175^\circ C$. Поскольку с полиформизмом материала это не связано (при такой температуре фталоцианин не испаряется), можно предположить, что происходит уход слабо связанной с каркасом структурной формулы сульфомоильной группы (рис. 4), поэтому и изменяются свойства пленки. По-видимому, именно с этой группой связаны низкое сопротивление и высокая чувствительность к оксидам азота, а ее уход приводит к изменению проводимости, ухудшению чувствительности и другим качественным изменениям пленки. Так, для тетра-tert-бутил-фталоцианина меди после ухода соответствующих периферийных групп чувствительность становится практически на порядок меньше, а сопротивление пленки при неизменной толщине — в несколько раз больше.

В процессе напыления пленок были опробованы два режима. В первом случае напыление материала на подложку проводилось практически сразу. Во втором случае держатель с подложкой сначала был закрыт заслонкой, а испаритель с фталоцианином в течение нескольких минут прогревался при высокой температуре ($350^\circ C$). По истечении некоторого времени заслонку открывали, и производили напыление фталоцианина на подложку. В обоих случаях температура подложка была комнатной.

Пленки, полученные в первом случае, были более чувствительны к оксидам азота и имели меньшее сопротивление, чем во втором. Это подтверждает предположение, что именно сульфомоильной группой обусловлена высокая чувствительность и низкое сопротивление: при таком

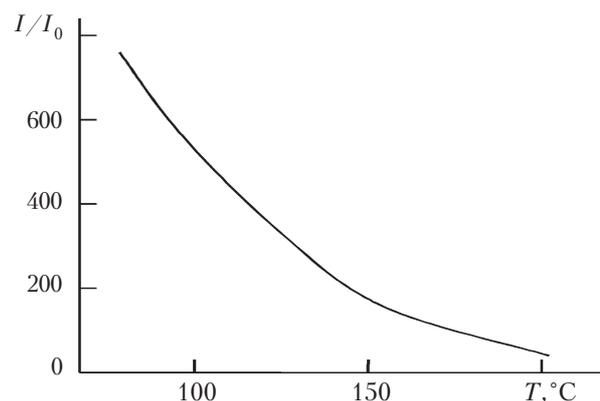


Рис. 5. Зависимость газочувствительности пленки толщиной $0,08 \mu m$ от температуры при концентрации NO_x 3 ppm

напылении фталоцианин, не успевая разложиться, вместе с периферийной группой осаждается на подложку. При втором способе напыления при высокой температуре эта группа испаряется, и на подложку попадает фталоцианин меди без периферийных групп.

Чувствительность образцов к оксидам азота с ростом температуры резко уменьшается. Это видно на рис. 5. Для пленок, прошедших термообработку при температуре не выше $160-170^\circ C$ в течение нескольких часов, характерна высокая чувствительность к оксидам азота при практически отсутствующем отклике на другие газы. Термообработка необходима для предотвращения изменения свойств пленки в процессе работы, когда повышают температуру для ускорения десорбции.

Для пленок толщиной $0,08 \mu m$, осажденных в атмосфере с повышенным содержанием кислорода, установлена способность обнаруживать оксиды азота на уровне менее 1 ppm .

Исследования показали, что газочувствительность мало зависит от толщины пленки и что с увеличением толщины несколько увеличивается время десорбции после воздействия оксидов азота, однако при этом улучшаются стабильность и воспроизводимость параметров.

Исследования тетра-3-октадецилсульфомиоил фталоцианина меди показали, что этот материал, обладая совокупностью уникальных свойств — низким сопротивлением, высокой чувствительностью и селективностью к оксидам азота, может успешно применяться в качестве газочувствительных покрытий резистивных структур.

Толщина пленки, в отличие от температуры, не является определяющим фактором для получения высокой чувствительности к оксидам азота, однако для получения стабильных и воспроизводимых результатов, относительно малого времени десорбции, удобства технологических процессов (во избежание разрывов плен-

ки на граничных участках) она должна составлять от 0,5 до 0,7 мкм.

Температура эксплуатации резистивных элементов на основе рассмотренных пленок не должна быть выше 170°C — чтобы не происходил уход периферийной группы, обуславливающей низкое сопротивление и высокую газочувствительность, но не ниже 60°C — чтобы исключить влияние влаги на чувствительный элемент. Такой низкий диапазон рабочих температур фталоцианина меди, в отличие от других фталоцианинов, делает использование чувствительных элементов на основе этого материала в газодетекторах экономичным с точки зрения энергопотребления.

Сравнение полученных результатов с опубликованными данными по фталоцианинам меди указывает на то, что в каждом конкретном случае и для каждого типа фталоцианина необходимо подбирать свои оптимальный режим получения пленок и конкретные условия работы в составе чувствительного элемента.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Brunet J., Parra Garcia V., Pauly A. et al. An optimised gas sensor microsystem for accurate and real-time measurement of nitrogen dioxide at ppb level. // *Sensors and Actuators: B. Chemical.* — 2008. — Vol. 134, iss. 2. — P. 632–639.
2. Алиева Х. С., Сулейманов С. С., Муршудли М. Н. Газочувствительные элементы на основе пленок SiPcCl₂ // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* — 2010. — № 2. — С. 58–61. [Алиева Х. С., Сулейманов С. С., Муршудли М. Н. // *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature.* 2010. N 2. P. 58]
3. Yuh-Lang Lee, Chi-Hsiu Chang. NO₂ sensing characteristics of copper phthalocyanine films: effects of low temperature annealing and doping time // *Sensors and Actuators: B. Chemical.* — 2007. — Vol. 119, iss. 1. — P. 174–179.
4. Padma N., Aditee Joshi, Ajay Singh et al. NO₂ sensors with room temperature operation and long term stability using copper phthalocyanine thin films // *Sensors and Actuators: B. Chemical.* — 2009. — Vol. 143, iss. 1. — P. 246–252.
5. Yuh-Lang Lee, Chuan-Yi Hsiao, Rung-Hwa Hsiao. Annealing effects on the gas sensing properties of copper

phthalocyanine films // *Thin Solid Films.* — 2004. — Vol. 468, iss.1–2. — P. 280–284.

6. Toyohide Tanaka, Mitsuaki Matsumoto, Ryo Hirohashi. Modulated photocurrent of evaporated copper phthalocyanine thin films // *Thin Solid Films.* — 1998. — Vol. 322, iss. 1–2. — P. 290–297.

*Дата поступления рукописи
в редакцию 24.04 2012 г.*

Alieva H. S. Effect of thickness and temperature of copper phthalocyanine films on their properties.

Keywords: gas-sensitive element, resistive structure, coating films, detecting characteristics of copper phthalocyanine.

The research has shown that copper phthalocyanine films, having a set of unique properties, can be successfully used as gas-sensitive coating of resistive structures. The thickness of the film, in contrast to its temperature, is not the determining factor for high sensitivity. Low operating temperature of structures with copper phthalocyanine films allows to exploit them in economy mode.

Azerbaijan, Baku, National Aerospace Agency.

Алиева Х. С. Вплив товщини плівок фталоціаніну міді та температури на їх властивості.

Ключові слова: газочутливий елемент, резистивна структура, напилювані плівки, детектувальні характеристики фталоціаніну міді.

Дослідження показали, що плівки фталоціаніну міді, володіючи сукупністю унікальних властивостей, можуть з успіхом застосовуватися як газочутливі покриття резистивних структур. Товщина плівки, на відміну від температури, не є визначальним чинником для отримання високої чутливості. Відносно низька робоча температура таких структур дозволяє експлуатувати газодетектори у економічному режимі.

Азербайджан, м. Баку, Національне аерокосмічне агентство.

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ

Айхлер Ю., Айхлер Г. И. Лазеры. Исполнение, управление, применение. — Москва: Техносфера, 2012.— 496 с.

Перевод нового (седьмого) издания базового учебника издательства «Шпрингер» по основам лазерной оптики содержит новейшие сведения о высокоомощных диодных и твердотельных лазерах для ультрафиолетового, видимого и инфракрасного излучений. Рассмотрены волоконные лазеры, ультракороткие световые импульсы, рентгеновские лучи и световые импульсы от лазеров на свободных электронах, а также их применение в медицинской диагностике и биофотонике. В книге затрагиваются следующие вопросы: функции, типы и свойства лазерного излучения, типы лазеров, оптические компоненты и управление лазерным излучением, применение лазеров в технологии обработки материалов, медицине, измерениях и передаче данных. Простота и доступность изложения делает книгу прекрасным пособием не только для специалистов, но и для студентов и преподавателей профильных вузов.

