

Х. С. АЛИЕВА, С. С. СУЛЕЙМАНОВ,
к. т. н. М. Н. МУРШУДЛИ,

Азербайджан, г. Баку, Национальное аэрокосмическое агентство,
Институт радиационных проблем Национальной Академии наук
E-mail: mnmur@mail.ru

Дата поступления в редакцию
20.10 2009 г.

Оппонент к. т. н. Л. В. ЗАВЬЯЛОВА
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК SiPcCl_2

Рассматриваются электрические и детектирующие свойства пленок фталоцианина кремния. Показано влияние технологических параметров, воздействия температуры и концентрации оксидов азота на эти свойства.

Уже более двух десятилетий фталоцианины активно исследуются в качестве газочувствительных материалов. Относительно малое сопротивление, высокие селективные свойства, хемо- и термостойкость, сравнительная доступность этих материалов делает их перспективными для применения в газочувствительных элементах [1, 2]. О фталоцианинах кремния, в отличие от фталоцианинов меди и никеля, сведений в литературе относительно мало.

Целью настоящей работы было исследование свойств пленок фталоцианина кремния (SiPcCl_2) для возможного использования их в качестве чувствительных элементов (ЧЭ) в газодетекторах.

Объекты и методы исследования

Для получения резистивных ЧЭ методом двухсторонней фотолитографии на одной стороне сапфировой подложки, полированной с двух сторон, формировался гребенчатый резистор с расстоянием между электродами 20 мкм, а на обратной — резистивный нагреватель и измеритель температуры. Формирование пленок фталоцианина кремния методом термического испарения и конденсации в вакууме было заключительной стадией изготовления образцов. Для контроля толщины пленки и контроля процессов, происходящих с пленкой при высокотемпературных и газовых воздействиях, фталоцианин кремния одновременно с резистивными структурами напылялся на кварцевые микровесы. Так как целью данной работы являлось исследование возможности использования пленок фталоцианина кремния в газочувствительных структурах, основное внимание уделялось воспроизводимости и стабильности параметров как при получении пленок, так и в процессе их работы.

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что для получения воспроизводимых характеристик и оптимальных детектирующих свойств пленок температура испарителя в процессе напыления должна быть в пределах 300—350°C, а расстояние от подложки до испарителя — 100—110 мм. При

меньших расстояниях становится существенной неоднородность напыляемых пленок и разброс их толщины, а при расстояниях свыше 120 мм значительно уменьшается скорость осаждения. Температура подложки варьировалась в пределах от комнатной до 200°C. Такое увеличение температуры приводило к снижению скорости осаждения почти на порядок. Поэтому для получения оптимальных характеристик пленки температура подложки была выбрана комнатной. Дальнейшее легирование кислородом или последующая высокотемпературная обработка, как это показано в работах для других фталоцианинов [3, 4], оказались не столь эффективными, как «легирование» кислородом в процессе напыления. Малая скорость напыления при относительно невысоком вакууме $((1-3) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) позволяет пленке в процессе напыления насыщаться остаточным кислородом воздуха. Толщина пленки варьировалась в диапазоне 0,24—1,1 мкм.

Результаты и обсуждение

Измерения электрических характеристик резистивных структур показали, что зависимость тока от напряжения носит линейный характер вплоть до 10 В, затем появляется нелинейность, возрастающая с ростом приложенного напряжения. Поэтому все дальнейшие измерения проводились при напряжении не более 10 В.

При изменении толщины пленки от 0,24 до 1,1 мкм величина сопротивления уменьшается на два—три порядка. Для пленок толщиной 0,24 мкм исходное сопротивление составляло 10^8-10^9 Ом, а для пленок толщиной 1,1 мкм — 10^6 Ом. Кроме того, наблюдается временной дрейф величины сопротивления. Если принять за R_0 значение начального сопротивления, а за R — значение сопротивления по прошествии некоторого времени (в нашем случае — 10 мин), то при $R > R_0$ дрейф будет положительным, т. е. с течением времени сопротивление растет, а при $R < R_0$ — сопротивление со временем уменьшается (дрейф отрицательный). Из рис. 1 видно, что при низкой температуре дрейф положителен. С увеличением температуры величина R/R_0 уменьшается, и при определенной температуре знак дрейфа меняется. Эта картина характерна для всех пленок независимо от толщины. Однако для пленок разной толщины различен температурный диапазон относительной стабильности сопротивления. С ростом толщины пленки дрейф, как по-

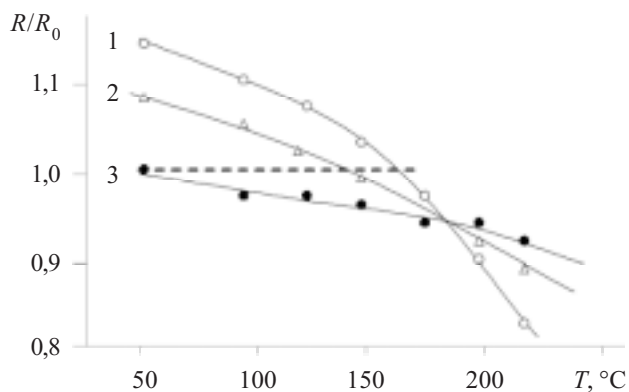


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления ЧЭ при разной толщине пленки фталоцианина кремния (в мкм): 1 — 0,24; 2 — 0,52; 3 — 1,1

ложительный, так и отрицательный, уменьшается, а температура стабильного состояния понижается. Так, для пленки толщиной 1,1 мкм эта температура примерно 50°C, а для пленки толщиной 0,24 мкм — около 170°C.

Для свежеприготовленных образцов резистивных структур на графиках логарифмической зависимости тока I , проходящего через структуру, от обратной температуры T наблюдаются два линейных участка с перегибом при определенной температуре. При высокой температуре крутизна характеристики меньше, т. е. энергия активации проводимости меньше. При малых значениях T крутизна больше. С ростом толщины пленки точка перегиба смещается в сторону более низких T (для пленок толщиной 1,1 мкм эта температура порядка 100°C).

Для неорганических полупроводников характерны обратные зависимости: малый наклон кривой при низкой температуре и большой — при высокой, что характеризует соответственно примесную и собственную проводимости.

Для органических полупроводников чаще всего наблюдаются характеристики, аналогичные вышеприведенной. При многократных измерениях они воспроизводятся и могут быть обусловлены как обратимыми изменениями в структуре пленки, так и изменением механизма проводимости выше определенной температуры.

Уменьшение энергии активации с ростом толщины пленки можно объяснить тем, что с увеличением толщины уменьшается роль поверхностных неоднородностей. Два значения энергии активации в различном диапазоне температуры, по-видимому, обусловлены влиянием на электропроводность поверхностных эффектов и объемных примесей или ловушек, поскольку собственной проводимости соответствуют гораздо большие значения энергии активации [5]. О наличии ловушек или неоднородностей говорит установленный в ряде работ, например в [6], «прыжковый» механизм проводимости во фталоцианинах.

Термообработка при температуре 150—170°C не привела к заметному изменению электрических параметров. Однако отжиг при 220°C привел к уменьшению исходного сопротивления на 1—1,5 порядка

и к уменьшению разброса величины сопротивления для каждого значения толщины пленок. При этом значительно, почти в два раза, возрастает энергия активации проводимости пленок всех трех значений толщины, а график зависимости $\lg I = f(1/T)$ становится монотонным, без перегибов. Таким образом, очевидно, что при температуре 220°C происходит качественное изменение пленки. Аналогичное изменение свойств наблюдалось и для пленки фталоцианина меди после отжига при температуре 225°C [7].

Проверка детектирующих характеристик свежеприготовленных образцов показала, что отклик ЧЭ на воздействие оксидов азота происходит в течение нескольких секунд при любой температуре, однако восстановление свойств — затяжное (10—15 мин). Для ускорения десорбции образцы необходимо прогреть до высокой температуры. Полная десорбция оксидов азота с пленок фталоцианина кремния происходит при температуре выше 230°C.

Так как при температуре 220°C происходит качественное изменение пленки, образцы после напыления в обязательном порядке подвергали термообработке при температуре 230—240°C, для того чтобы в процессе десорбции уже не происходило никаких изменений свойств пленки.

Хорошо известно, что даже помещая образец в вакуумную камеру, из которой откачивают газ при той же температуре, при которой происходила адсорбция, не всегда удается полностью снять с поверхности образца весь адсорбат. Иначе говоря, десорбция происходит не полностью. Для полной десорбции, как правило, требуется существенное повышение температуры [8, с.164].

На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость времени десорбции от температуры подложки. Для определения предельно допустимой температуры нагрева подложки, при которой не происходит испарение и деградация пленки, резистивные элементы вместе с контрольными кварцевыми микровесами длительно выдерживались в термостате. После этого измерялось сопротивление пленки и изменение частоты кварцевых микровесов. Эксперименты показали, что вплоть до 250°C изменение частоты не

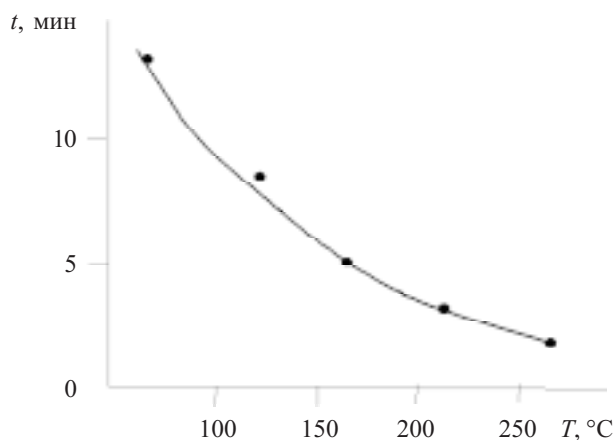


Рис. 2. Зависимость времени восстановления сопротивления ЧЭ после удаления оксидов азота от температуры образца

наблюдается (т. е. материал не испаряется), а при температуре выше 260°C испарение становится заметным. Так, выдержка образца при 260°C в течение 10 ч приводила к испарению $100 \text{ \AA}$ материала (т. е. $10 \text{ \AA/ч}$) и, соответственно, к увеличению сопротивления, что связано с уменьшением толщины пленки. Таким образом, прогрев образцов до температуры $230\text{--}240^{\circ}\text{C}$ для полной десорбции оксидов азота относительно безопасен для пленок.

С ростом температуры понижается адсорбционная способность пленки, т. е. при низкой температуре чувствительность выше. Однако на величину сопротивления влияет влажность воздуха, а при температурах вплоть до 60°C (т. е. до испарения физически сорбированной воды) это влияние значительно. Для исключения влияния влаги нижним пределом работы ЧЭ была выбрана температура 65°C . Все исследования детектирующих свойств резистивных элементов проводились в диапазоне температуры $65\text{--}240^{\circ}\text{C}$, т. к. за пределами этого диапазона использование пленки не представляет практического интереса.

Подача оксидов азота (NO_x) осуществлялась двумя способами: в импульсном режиме — разовый напуск, когда в предельно малый объем с чувствительным элементом запускается определенный объем NO_x , и в непрерывном режиме, когда через объем, содержащий ЧЭ, пропускается поток воздуха, и в этот поток поступает NO_x определенной концентрации. Исследование динамических процессов было необходимо для определения алгоритма работы ЧЭ в составе прибора, т. е. для определения режима подачи измеряемого компонента.

На рис. 3 приведены детектирующие характеристики ЧЭ при малых концентрациях (до 50 ppm) диоксида азота. Из рисунка видно, что для чувствительных слоев различной толщины концентрационная за-

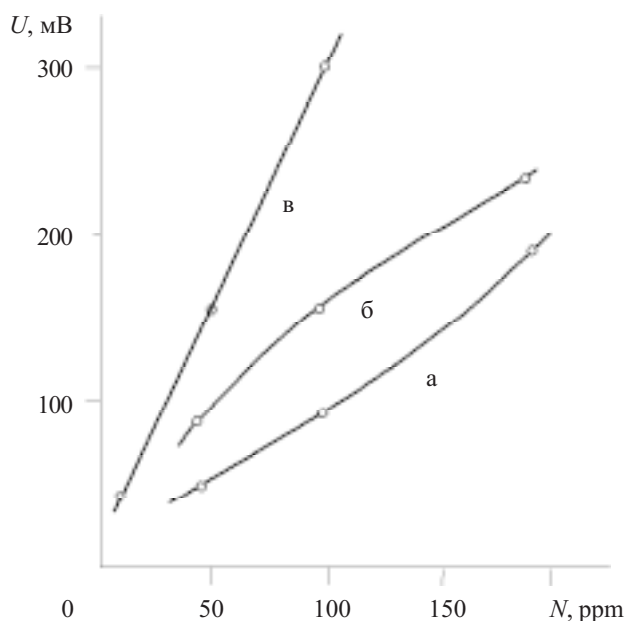


Рис. 3. Зависимость выходного сигнала ЧЭ от концентрации NO_x при разовой подаче газа для чувствительных слоев различной толщины (в мкм): а — 0,24; б — 0,52; в — 1,1

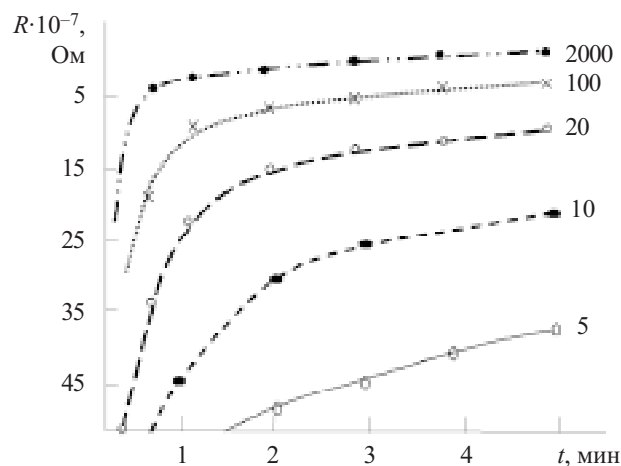


Рис. 4. Зависимость сопротивления ЧЭ от времени для пленок толщиной 0,24 мкм при разовом напуске NO_x с различной концентрацией (в ppm)

висимость падения напряжения на нагрузочном сопротивлении носит практически линейный характер. Величина чувствительности $\Delta U/\Delta N$, т. е. тангенс угла наклона кривых, для слоев толщиной 0,24 и 0,52 мкм почти одинакова, а для слоя толщиной 1,1 мкм почти в 2 раза больше.

На рис. 4 показано изменение сопротивления образца во времени при разовом напуске NO_x . Здесь можно выделить два участка: участок с резким изменением сопротивления, которое происходит за первые 30 с и характеризует быструю адсорбцию, и участок с относительно малым изменением сопротивления от времени, характерным для стадии медленной адсорбции, причем разница в величинах сопротивления при разной концентрации оксидов азота относительно невелика.

Зависимость величины сопротивления ЧЭ от концентрации NO_x при подаче газа в течение разного времени показана на рис. 5.

Из рисунка видно, что наибольшая чувствительность (dR/dN) и линейная зависимость величины сопротивления от концентрации наблюдается в области

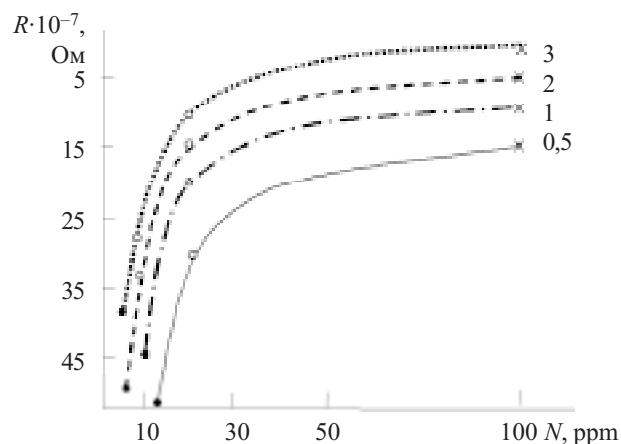


Рис. 5. Зависимость сопротивления ЧЭ при толщине пленки 0,52 мкм от концентрации NO_x при непрерывной подаче газа в течение различного времени (в мин)

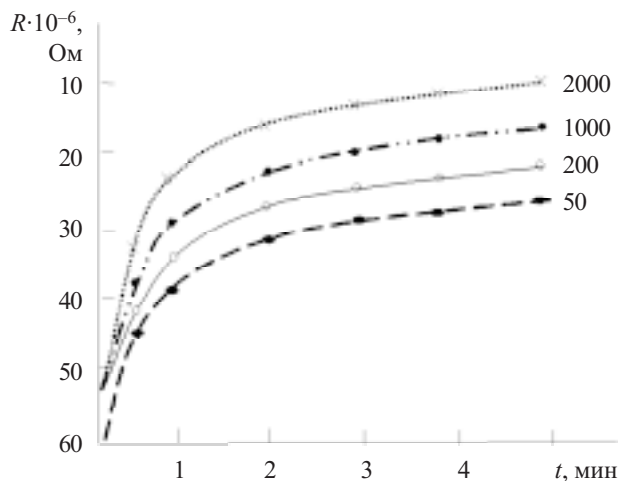


Рис. 6. Зависимость сопротивления ЧЭ при толщине пленки 1,1 мкм от времени при непрерывной подаче газа с разной концентрацией (в ppm)

низких концентраций оксидов азота (до 20 ppm). С увеличением концентрации чувствительность ЧЭ уменьшается.

На рис. 6 показана зависимость сопротивления ЧЭ от концентрации NO_x при непрерывной подаче газа. Как и на рис. 4, на кривых условно можно выделить два участка — быстрой и медленной адсорбции. Некоторое отличие заключается лишь в том, что при непрерывной подаче оксидов азота (рис. 5) наклон кривых, т. е. крутизна участка медленной адсорбции, несколько больше.

Однако несмотря на некоторые различия, детектирующие характеристики ЧЭ при работе в обоих режимах — разовом напуске и непрерывном потоке газа — практически сходны, поэтому важным является выбор не алгоритма напуска детектируемого газа, а алгоритма режима измерений.

Для проверки возможности создания газодетектора на основе таких элементов был изготовлен переносной малогабаритный цифровой измеритель концентрации оксидов азота весом 0,7 кгс с габаритны-

ми размерами 200×70×45 мм. Использовался режим быстрой адсорбции. Диапазон измеряемых концентраций 0—500 ppm.

Таким образом, на основе проведенных исследований установлено, что фталоцианин кремния является перспективным материалом для детектирования оксидов азота. Его чувствительность и стабильность параметров зависят от режима напыления пленки.

Уменьшения дрейфа сопротивления ЧЭ можно достичь выбором оптимальной для каждой толщины пленки рабочей температуры.

Наиболее информативным режимом является режим кинетики адсорбции — измерение изменения величины сопротивления или проводимости образца со временем на стадии быстрой адсорбции.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Sadaoka Y., Jones T. A., Gopel W. Fast NO_2 detection at room temperature with optimized lead phthalocyanine thin-film structures // *Sensors and Actuators*, B1. — 1990. — Is. 1. — P. 148—153.
2. Dogo G. J.-P., Maleysson C., Pauly A. Interaction of NO_2 with copper phthalocyanine thin films II: Application to gas sensing // *Thin Solid Films*. — 1992. — Vol. 219. — Is. 1-2. — P. 251—256.
3. Почтенный А. Е., Мисевич А. В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // *ПЖТФ*. — 2003. — Т. 29, вып. 1. — С. 7—10.
4. Szuber J., Grzdzil L. Electronic properties of the space charge layer of in situ prepared copper phthalocyanine thin films exposed to oxygen // *Thin Solid Films*. — 2000. — Vol. 376. — Is. 1-2. — P. 214—219.
5. Vidadi Yu. A., Kocharli K. Sh., Barkhalov B. Sh., Sadreddinov S. A. Alternating current investigation of copper phthalocyanine films in the presence of blocking contacts // *Phys. Stat. Sol. (a)*. — 1976. — Vol. 34. — K77—K81.
6. Почтенный А. Е., Сагайдак Д. И., Федорук Г. Г., Мисевич А. В. Прыжковая проводимость во фталоцианине меди и композиционных структурах на его основе // *ФТТ*. — 1996. — Т. 38, № 8. — С. 2592—2601.
7. 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. — Is. 1-2. — P. 280—284.
8. Волькенштейн Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. — М.: Наука, 1973.

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ

Ефименко А. А., Симонов В. В. Конструирование электронных средств. Механические структуры: Справочник (на украинском языке.) — Одесса: Политехперіодика, 2009. — 548 с.

Справочник содержит широкую техническую информацию, которая поможет упорядочить и облегчить процесс конструирования деталей и сборочных единиц механических структур электронных средств. Это технологические требования, сведения о шероховатости и отклонениях формы и расположения поверхностей, о механических разъемных и неразъемных соединениях, обеспечении взаимозаменяемости, конструкционных материалах и покрытиях. В справочнике также имеются различные общие сведения, необходимые конструктору.

Справочник предназначен для инженеров электронного аппаратостроения, вместе с тем он может быть полезен студентам соответствующих специальностей технических вузов при курсовом и дипломном проектировании.

