

УДК 539.213.2

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ХЛОРЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ**И. П. ИЛЬЮШОНОК, А. Е. ПОЧТЕННЫЙ, В. К. ДОЛГИЙ (г. Минск)**

Показано, что при имплантации ионов платины и кислорода электрофизические свойства хлорзамещенного фталоцианина меди изменяются за счет образования новых центров локализации, причем платина для данной мишени служит дополнительной примесью, а кислород — конкурирующей. Полученный результат может быть использован для прогнозирования и целенаправленного модифицирования электрофизических и сенсорных свойств металлокомплексов фталоцианинов.

Металлоорганические соединения, и, в частности, металлокомплексы фталоцианинов, считаются сейчас одним из наиболее перспективных классов органических полупроводников с точки зрения как солнечной энергетики [1], так и сенсорики [2]. В то же время ионная имплантация позволяет менять в широких пределах как электрофизические, так и сенсорные свойства металлфталоцианинов [3]. Сложность и недостаточная изученность происходящих в этих материалах при адсорбции и имплантации физико-химических процессов затрудняет отбор и модифицирование сенсоров на основе фталоцианинов, в связи с чем целью настоящей работы является изучение влияния имплантированных ионов платины и кислорода на электрофизические свойства хлорзамещенного фталоцианина меди (CIPeSu).

Платина в качестве внедряемой примеси была выбрана как общеизвестный катализатор, активизирующий, в частности, сорбционные процессы и повышающий при ионной имплантации чувствительность сенсоров [3]. Поскольку, однако, в процессе ионной имплантации при вакууме, обеспечиваемом паромасляными насосами, сопутствующим процессом является внедрение кислорода, особенно в установках без масс-сепарации ионов, имплантация кислорода представляет особый интерес. Действительно, кислород, как известно [1], существенно влияет на электрофизические свойства фталоцианинов, и этот эффект может оказаться преобладающим и при внедрении других примесей, в частности, платины.

Выбор в качестве исследуемого материала хлорзамещенного фталоцианина меди, в котором все атомы водорода замещены атомами хлора, обусловлен необходимостью выяснения роли карбонизации при ионном легировании фталоцианина. Ионная имплантация в органическую мишень, как правило, приводит к разрыву ряда связей и удалению водорода из материала

мишени, что в ряде случаев является основной причиной изменения электрофизических свойств [4]. Проконтролировать процесс изменения содержания водорода в органических материалах стандартными электронно-эмиссионными и ядерно-физическими методами практически невозможно, в то же время для хлора такая информация может быть получена на основе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и обратного резерфордского рассеяния легких ионов (ОРР).

Образцы для исследования электрофизических свойств представляли собой пленки размером 6×6 мм и толщиной 40 нм, полученные термонапылением в вакууме на ситалловые подложки, снабженные встречно-штыревой системой электродов из никеля. Образцы для получения спектров РФЭС и ОРР — аналогичные пленки, осажденные на бериллиевые подложки. Измерения проводимости в интервале температур 310—470 °К проводились стандартным методом вольтметра-амперметра с использованием электрометра В7Э-42 в воздухе при атмосферном давлении и в вакууме при давлении 0,01 Па. Спектры РФЭС были получены на электронном спектрометре ЭС-2401 в Институте физико-органической химии АН Беларуси, спектры ОРР — на ускорителе Института ядерной физики Российской Академии наук.

Имплантация положительных ионов платины энергией 15 кэВ осуществлялась на установке с контактно-искровым источником ионов [5], а положительных атомарных ионов кислорода энергией 3 кэВ — на установке с высокочастотным ионным источником [6]. Энергия ионов выбиралась таким образом, чтобы средний проецированный пробег составлял примерно половину толщины легируемой пленки.

Расчет параметров пространственного распределения внедренных ионов проводился как методом Монте-Карло на ЭВМ, так и анали-

гическим методом, применение которого к органическим мишеням описано в [7]. Полученные обоими методами результаты совпадают, численное значение среднего проецированного пробега ионов платины энергией 15 кэВ составляет 20,4 нм, численное значение страгглинга — 6,1 нм, ионов кислорода энергией 3 кэВ — соответственно 17,4 нм и 9 нм.

На рис. 1 приведен спектр обратного рас-

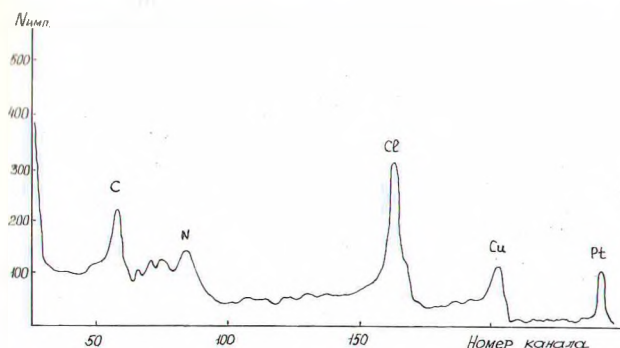


Рис. 1. Спектр обратного рассеяния ионов гелия энергией 2 МэВ для ионно-легированного платиной SiPcCu.

сеяния ионов гелия энергией 2 МэВ для ионно-легированного платиной SiPcCu. Угол рассеяния ионов составлял 160°, угол падения анализирующих ионов на поверхность образца 50°, угол между нормалью к поверхности образца и направлением на детектор 70°. В спектре обнаруживаются пики, соответствующие входящим в состав SiPcCu элементам — углероду, азоту, хлору и меди, а также ионно-имплантированной платине. Сложность построения шкалы глубин, связанная с многокомпонентностью мишени, может быть преодолена, как часто поступают в таких случаях, рассмотрением этих элементов как примесей в бериллиевой подложке. Расчет толщины слоя, содержащего, к примеру, медь, дает в этом случае значение 41,5 нм, хорошо согласующееся с известной толщиной образца 40 нм. Определенная в таком приближении глубина слоя с максимальной концентрацией платины составляет 20,4 нм, что совпадает с расчетным значением среднего проецированного пробега.

Приведенные на рис. 2 спектры РФЭС исходного и ионнолегированного платиной SiPcCu показывают, что при ионной имплантации платины в образце, во-первых, растет и содержание кислорода, а во-вторых, уменьшается как содержание азота, так и, в особенности, периферийных атомов хлора, то есть действительно наблюдается карбонизация фталоцианина. Аналогичный эффект карбонизации проявляется и при имплантации ионов кислорода.

Таким образом, существуют три причины, которые могут повлиять на изменение электрофизических свойств фталоцианина при имплантации ионов платины: карбонизация, дополнительное окисление и непосредственно введение примесных атомов платины. Выбор между эти-

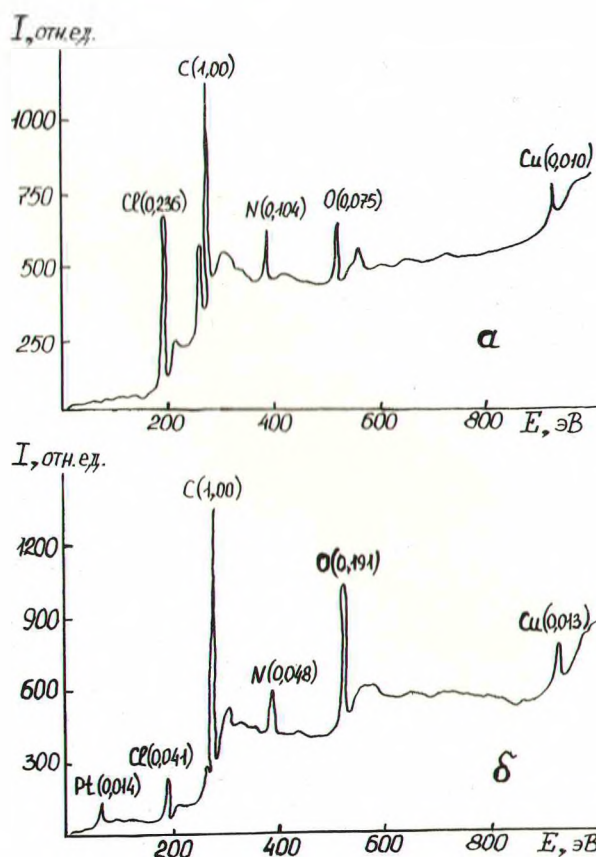


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры SiPcCu: а) исходного; б) ионно-легированного платиной. Рядом с символами химических элементов указаны относительные концентрации атомов этих элементов.

ми возможностями может быть осуществлен на основе анализа экспериментальных данных по электрофизическим свойствам SiPcCu.

Приведенные на рис. 3 зависимости логарифма сопротивления SiPcCu от величины, обратной кубическому корню из объемной концентрации примеси (то есть фактически от среднего расстояния между примесными атомами) обнаруживают линейные участки при не слишком малой концентрации примеси, что является характерным для концентрационной зависимости прыжковой проводимости вообще [8] и дозовой зависимости проводимости ионно-легированных органических материалов в частности [9]. Эффективная концентрация центров локализации в этом случае рассчитывается, как было показано ранее [7], как доза имплантированной примеси, деленная на удвоенный страгглинг.

Концентрационные зависимости энергии активации проводимости, рассчитанной по температурным зависимостям проводимости (рис. 4), также имеют типичный для прыжковой проводимости вид [10, 11], однако принципиально не отличаются для случаев имплантации ионов платины и кислорода. Это отличие является прямым свидетельством того, что ни карбонизация, ни дополнительное окисление не являются основной причиной изменения проводимости фталоцианина при ионной имплантации, так

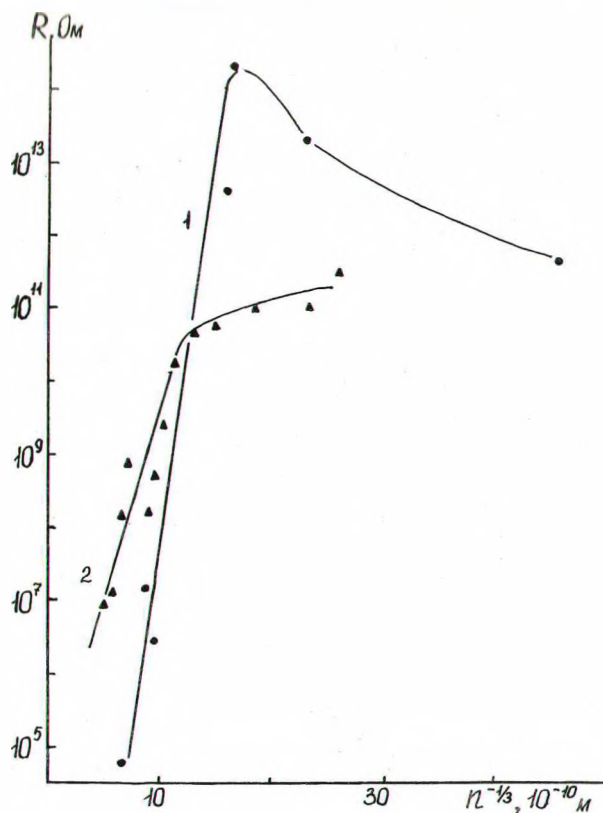


Рис. 3. Зависимости электросопротивления СРсСu от объемной концентрации n ионно-имплантированной примеси: 1 — платины; 2 — кислорода.

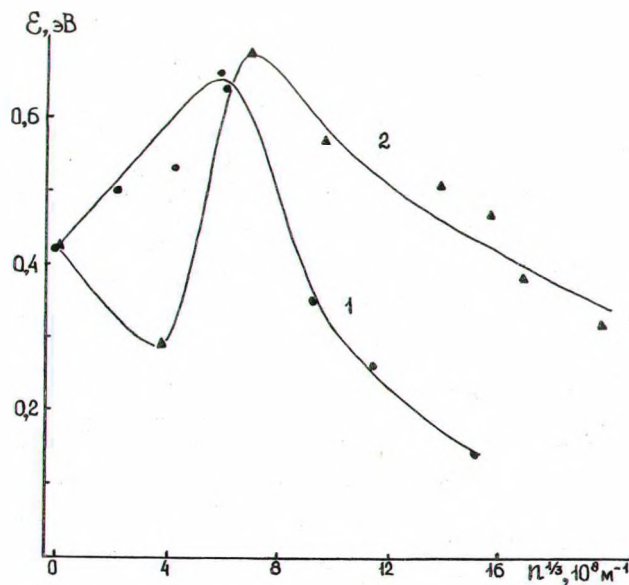


Рис. 4. Зависимости энергии активации проводимости СРсСu от объемной концентрации n ионно-имплантированной примеси: 1 — платины; 2 — кислорода.

как в противном случае концентрационные зависимости энергии активации носили бы одинаковый характер при внедрении как платины, так и кислорода. В то же время эти зависимости могут быть интерпретированы на основе представления о дополнительных и конкурирующих

примесей [12], если считать основной причиной изменения электрофизических свойств фталоцианина при имплантации внедрение примесных атомов.

Действительно, если считать платину дополнительной примесью, электронные энергетические уровни которой близки к уровням собственных центров локализации фталоцианина, в результате чего электроперенос осуществляется по совместной системе примесных и собственных центров локализации фталоцианина, в результате чего электроперенос осуществляется по совместной системе примесных и собственных центров локализации, то концентрационная зависимость энергии активации должна иметь обычный для прыжковой проводимости вид кривой с максимумом, что и наблюдается в действительности (рис. 4, кривая 1). В случае же кислорода, который может служить конкурирующей примесью, образуя электронные энергетические уровни, отстоящие по энергии от уровней фталоцианина на величину, много большую тепловой энергии, должен наблюдаться перезахват уровня Ферми примесными уровнями, приводящий к резкому падению энергии активации проводимости, после чего электроперенос будет осуществляться только по примесным центрам локализации. Концентрационная зависимость энергии активации при дальнейшем росте концентрации примесей также будет иметь вид кривой с максимумом, причем лежащим в области больших концентраций, чем в случае дополнительной примеси, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4, кривая 2).

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о том, что изменение электрофизических свойств фталоцианина при ионной имплантации обусловлено в первую очередь внедрением примесных атомов, служащих дополнительными либо конкурирующими центрами локализации, причем платина в хлорзамещенном фталоцианине меди является дополнительной примесью, а кислород — конкурирующей. Выявление механизма ионно-лучевого воздействия на электрофизические свойства и идентификация типа примеси необходимы как фундамент для прогнозирования и целенаправленного модифицирования как электрофизических, так и сорбционных свойств сенсорных материалов, в частности, металлокомплексов фталоцианинов.

SUMMARY

The electrophysical properties of copper are changing during the platinum and oxygen ion implantation as a result of formation of new localization centres. Platinum for a given target acts as the supplementary mixtur and oxygen as the compete element.

The results may be used for modification of electrophysical properties of metals.

ЛИТЕРАТУРА

1. Симон Ж., Андре Ж. Молекулярные полупроводники. — Мир, 1968. — 344 с.
2. Даценко Е. И., Пахомов Г. Л., Пахомов Л. Г. Применение полимерных покрытий для стабилизации свойств тонких пленок фталоцианина меди. — В кн. Физика и технология тонкопленочных полимерных систем. Материалы 2-ой научно-технической конференции. — Гомель, 1993. — С. 57—58.
3. Ильюшонок И. П., Почтенный А. Е., Долгий В. К. Ионно-лучевое модифицирование органических газовых сенсоров. — В кн. Физика и технология тонкопленочных полимерных систем. Материалы 2-ой научно-технической конференции. — Гомель, 1993. — С. 118—119.
4. Venkatesan T., Forrest S., Kaplan M. e. a. Ion-beam induced conductivity in polymer films // J. Appl. Phys. — 1983. — V. 54, N 6. — P. 3150—3153.
5. А. с. № 1625258 (СССР). Источник ионов металлов / Белый И. М., Почтарев В. Ф., Поплавский В. В., Почтенный А. Е., Ратников Э. В.
6. Винокуров В. В., Почтенный А. Е., Ратников Э. В. Воздействие низкоэнергетичных ионов кислорода на некоторые полимерные пленки. — В кн. Взаимодействие атомных частиц с твердым телом / Тез. докл. Всесоюз. конф. Ч. 3. — Минск, 1979. — С. 43—46.
7. Буренков А. Ф., Ильюшонок И. П., Почтенный А. Е. О проводимости приповерхностных слоев ионно-легируемых органических материалов. — Поверхность. Физика, химия, механика, — 1990, — № 6, С. 123—127.
8. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1979. — 416 с.
9. Почтенный А. Е., Ратников Э. В. О влиянии ионно-имплантированных примесей на электропроводность некристаллических веществ. — Докл. АН БССР. — 1981. — Т. 25, № 3. — С. 225—227.
10. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л., Янчев И. Я. Энергия активации прыжковой проводимости. — Письма в ЖЭТФ. — 1971. — Т. 14, № 5. — С. 348—351.
11. Почтенный А. Е. О концентрационной зависимости энергии активации прыжковой проводимости. — Докл. АН БССР. — 1989. — Т. 33, № 7, С. 617—620.
12. Почтенный А. Е., Волмянский Э. И., Ильюшонок И. П. Температурная и концентрационная зависимости энергии активации проводимости органических материалов. В кн. Электроника органических материалов. Материалы Всесоюз. конф. — Домбай, 1990. — С. 59—60.

Белорусский технологический институт.
Поступила в редакцию 12.07.93 г.