

А.В.Мисевич, студент;
А.Е.Почтенный, доцент

ЛАЗЕРНОЕ НАПЫЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

The laser deposition of phthalocyanine thin films was investigated. Structural and electric properties and gas sensitivity of the films were studied.

Тонкие пленки металлфталоцианинов, обладающих уникальной химической и термической стойкостью [1], являются основным классом молекулярных полупроводников, используемых в химической сенсорике [2]. Обладая высокой чувствительностью и селективностью к компонентам газовой среды, они, тем не менее, не нашли пока достаточного применения в промышленной сенсорике. Одной из причин, препятствующих широкому применению металлфталоцианинов в сенсорных анализаторах, являются практические трудности получения тонких пленок молекулярных полупроводников с воспроизводимыми свойствами. Одним из путей решения этой проблемы нам представляется использование лазерного напыления, позволяющего получать тонкие пленки органических материалов с высокой однородностью [3].

В связи с этим целью настоящей работы являлось создание установки для лазерного напыления органических материалов, отработка методики лазерного напыления тонких пленок фталоцианина меди и исследование структуры, электрофизических и сенсорных свойств полученных пленок.

Установка лазерного напыления тонких органических пленок [4] была собрана на базе универсального вакуумного поста ВУП-5М. Источником излуче-

ния является газовый СО₂ - лазер ЛГН-703 с длиной волны излучения 10,6 мкм и мощностью от 30 до 40 Вт. Излучение лазера вводится в объем вакуумной камеры через германиевое окно. Скорость испарения органического материала регулируется посредством изменения скорости подачи испаряемого вещества в зону действия лазерного излучения. Дозатор, который осуществляет эту функцию, представляет собой заполненный распыляемым веществом бункер, в днище которого установлен игольчатый клапан, приводимый в движение электромагнитом. Изменяя частоту срабатывания клапана и зазор между иглой и стенками бункера, можно изменять скорость подачи вещества в зону действия лазерного излучения, а следовательно, и скорость напыления.

Излучение лазера вводится в вакуумную камеру горизонтально, далее луч лазера скользит вдоль металлической пластины, которая наклонена в сторону лазера на угол от 0 до 5°. На эту же пластину по металлической трубке происходит подача органического вещества из дозатора. Попадая в область действия лазерного луча, напыляемое вещество испаряется, причём часть вещества испаряется, не долетая до пластины, а другая часть непосредственно с пластины.

Для контроля скорости напыления и измерения толщины напыленных органических пленок используется кварцевый резонатор, калибровка которого осуществлялась путем измерения толщины контрольных пленок на сколе ситалловой подложки с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-100.

Напыление может производиться сразу или поочередно на пять подложек диаметром до 25 мм. Подложки устанавливаются в специальный барабан, который при напылении вращается, обеспечивая тем самым одинаковые толщины пленок на всех пяти подложках. Для нагревания подложек в процессе напыления используются три галогеновые лампы, установленные внутри барабана, а для контроля температуры подложек используется медный терморезистор.

Загрязнение вакуумного объема испаряемым веществом предотвращается использованием защитного кожуха, который собирает на своей поверхности не попадающее на подложки испаряемое вещество. Чтобы мгновенно начать или прекратить напыление, используются заслонки, прикрывающие подложки и приводимые в движение электромагнитом.

Для изучения механизма лазерного распыления было исследовано пространственное распределение плотности потока распыляемых молекул. Исследование производилось путем измерения оптической плотности пленок фталоцианина меди, напыленных на стеклянные подложки, располагавшиеся при напылении в определенных точках на полусфере с центром в эпицентре испаряемого вещества. В результате установлено, что максимум плотности потока молекул соответствует направлению потока, отстоящему от перпендикуляра к пла-

стине, с которой происходит испарение, на полярный угол около 30° в сторону лазера. Экспериментально полученное распределение потока молекул описано теоретически как комбинация потоков, испускаемых одновременно точечным и плоским источником.

С использованием описанной установки лазерного напыления получен ряд образцов тонких пленок фталоцианина меди и изучены их свойства.

Для изучения структуры пленок на свежий скол кристалла NaCl напылялась тонкая пленка фталоцианина меди толщиной 5-10 нм, которая потом отделялась от кристалла протравливанием в дистиллированной воде. Анализ полученных образцов на просвечивающем электронном микроскопе дал дифракционную картину в виде концентрических окружностей. Это показывает, что напыляемые пленки имеют поликристаллическую структуру без какой-либо преимущественной ориентации.

Спектроскопические исследования в инфракрасной области спектра пленок, напыленных на подложки из KBr, и в видимой области спектра пленок, напыленных на стекло, кварц и KBr показали, что полученные при лазерном распылении пленки фталоцианина меди кристаллизуются в α -фазе, что характерно и для пленок, получаемых контактным термическим распылением. Все пики были идентифицированы, и не было найдено ни одного пика, не соответствующего фталоцианину меди, что указывает на отсутствие побочных продуктов в напыленной пленке.

Для изучения электрофизических и сенсорных свойств получаемых пленок были получены образцы пленок фталоцианина меди толщиной 20-30 нм на подложках со встречно-штыревой системой электродов. Изучались кривые отклика лазерно-напыленных пленок на аммиак и диоксид азота. В присутствии NO_2 проводимость пленок возрастала, а в присутствии NH_3 - уменьшалась. Учитывая, что NO_2 проявляет акцепторные свойства, а NH_3 - донорные, можно сделать вывод, что фталоцианин меди - это полупроводник p-типа. Была отслежена зависимость кратности отклика пленок за десять минут от температуры, и в результате определена оптимальная температура пленки при определении NO_2 и NH_3 . Для диоксида азота она составила 80°C , а для аммиака - 100°C . Величины сенсорных откликов лазерно-напыленных пленок того же порядка, что и приведенные в литературных данных [5]. Подробному изучению подверглась форма кинетических кривых, и было установлено, что полученные кривые соответствуют кинетической изотерме Рогинского-Зельдовича-Еловича [6].

Для определения механизма проводимости в лазерно-напыленных пленках фталоцианина меди были произведены эксперименты по изучению дозой за-

зисимости проводимости при иочной имплантации. В результате установлено, что механизм проводимости прыжковый.

Изучение воспроизводимости свойств лазерно-напыленных пленок показало, что разброс электрофизических свойств от образца к образцу существенно ближе, чем в случае пленок, полученных контактным термическим напылением, и фактически определяется разбросом параметров используемых подложек.

Таким образом, созданная установка и разработанная методика лазерного напыления позволяют получать тонкие пленки фталоцианина меди, структура и электрофизические свойства которых аналогичны, сенсорные свойства не уступают, а воспроизводимость свойств существенно превышает соответствующие характеристики пленок фталоцианина меди, получаемых другими способами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Симон Ж., Андре Ж. Молекулярные полупроводники. - М.: Мир, 1988.
2. Wright J.D. Gas adsorption and conductivity of phtalocyanines // Progress in Surface Science. - 1989. - V.31, N1/2. - P.1-60.
3. Красовский А.М., Толстопятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. - Мн.: Наука и техника, 1982. - 181 с.
4. Мисевич А.В. Получение сенсорных пленок фталоцианинов лазерным распылением в вакууме // II Рэспубліканская студэнцкая навуковая канферэнцыя па фізіцы кандэнсаваных асяроддзяў / Тэз. дакл. - Гродна, 1994. - С.33.
5. Enomoto K.M.H., Nakamura V. Characteristics of the substituted metal phthalocyanine NO₂ sensor // Techn. Dig. of the 4th Int. Meeting on Chemical Sensors. - Tokyo. - 1992. - P.478-481.
6. Елович С.Ю., Жаброва Г.М. Механизм каталитического гидрирования этилена на никеле // Ж. физ. хим. - 1939. - Т.13, N12. - С.1761-1774.