

ПРИНЦИПЫ ИОННО-ЛУЧЕВОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ СЕНСОРНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

В.К. Долгий, А.Е. Почтенный

Белорусский государственный технологический университет
ул. Свердлова 13а, 220050 Минск, Беларусь, e-mail: vsnaa@tut.by

Экспериментально исследованы возможности получения пленок фталоцианина меди, легированных ионами платины энергией 15 кэВ, с улучшенными параметрами сенсорного отклика на диоксид азота. Показано, ионно-лучевое модифицирование позволяет существенно улучшить параметры, характеризующие сенсорные свойства пленок фталоцианина меди, и стабилизирует адсорбционно-резистивные характеристики сенсорных слоев на основе данного материала.

Введение

Развитие технологий и требования научно-технического прогресса на современном этапе делают весьма важной задачу контроля окружающей среды и эффективности управления технологическими процессами на новом более высоком уровне. В ее основе должны лежать газовые сенсоры на основе пленок фталоцианинов, меняющие свою проводимость в результате окислительных реакций с кислородом и восстанавливающимися реагентами, к которым относятся многие газы, а также пары большого числа органических веществ. Чувствительность этих датчиков во многом определяется их исходными электрическими и сорбционными свойствами, которые могут быть оптимизированы ионно-лучевой обработкой. Целью данной работы является исследование возможности получения пленок фталоцианина меди (CuPc) с улучшенными параметрами сенсорного отклика на диоксид азота (NO_2).

Методика эксперимента

Пленки фталоцианина меди получены лазерным распылением в вакууме на поликорковые подложки размером $11 \times 14 \text{ мм}^2$ со встречно-штыревой системой никелевых электродов при комнатной температуре. Оптическая спектроскопия в видимой и инфракрасной области спектра подтвердила отсутствие деструкции молекул фталоцианина меди в процессе напыления и позволила установить, что получаемые пленки кристаллизуются в α -фазе. Имплантация положительных ионов железа энергией 15 кэВ осуществлялась на установке с контактно-дуговым ионным источником [1]. Доза облучения оценивалась по току ионного пучка. При этом предполагалось, что концентрация создаваемых в пленке центров локализации пропорциональна дозе облучения, то есть количеству падающих на единицу площади поверхности пленки ионов. Имплантация ионов платины осуществлялась в интервале доз 10^{14} – 10^{15} см^{-2} . Первоначальная доза ионного легирования ионами платины составляла 10^{14} см^{-2} , которая затем пошагово увеличивалась следующим образом: 10^{14} – $2 \cdot 10^{14}$ – $5 \cdot 10^{14}$ – 10^{15} см^{-2} . Измерения проводились в интервале температур от 80°C до 160°C . По результатам исследований проводился анализ влияния ионно-имплантированной платины на чувствительность фталоцианина меди к диоксиду азота. При определении чувствительности образцов к воздей-

вию газа стабильность поведения чувствительного слоя оценивалась по следующим критериям:

- насколько стабильно значение начального тока в течении нескольких минут с момента подачи напряжения до воздействия газа;
- насколько точно воспроизводится значение относительной чувствительности для одного и того же образца и для образцов из одинакового материала;
- насколько точно восстанавливается начальное значение тока по окончании воздействия газа.

Измерения чувствительности исследуемого материала к газам проводились в статическом (концентрация газа 10 ppm) и динамическом (скорость потока газа 1 мкг/мин).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена кинетика сенсорного отклика исходной пленки фталоцианина меди к диоксиду азота.

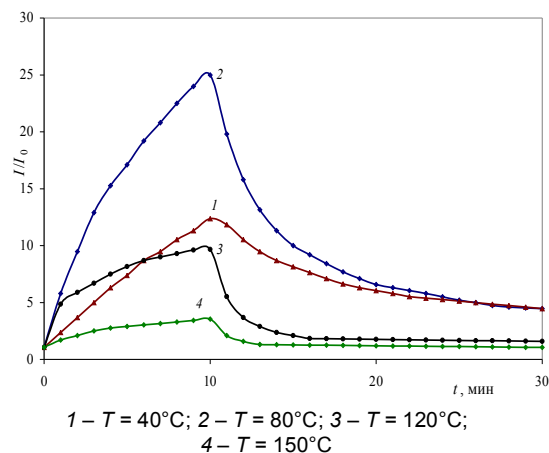


Рис. 1. Кинетика сенсорного отклика пленки CuPc к NO_2 при разных температурах

Максимальная чувствительность фталоцианина меди наблюдалась при температуре 80°C . Затем, по мере увеличения температуры относительная чувствительность уменьшалась, что объясняется увеличением скорости десорбции молекул диоксида азота с поверхности пленок. Однако с ростом температуры быстрое действие, или восстановление первоначальных свойств фталоцианина меди при прокачке воздуха, заметно увеличивается. Так при температурах 120 и 160°C восстановление первоначальных свойств происходит на 80–90%.

При дозе облучения 10^{14} см^{-2} наблюдается рост чувствительности по сравнению с чистыми пленками фталоцианина меди в 1,5 раза при температуре 80°C (рис. 2). По мере увеличения температуры относительная чувствительность уменьшается, и при температуре 160°C она соизмерима с относительной чувствительностью чистых образцов фталоцианина меди. Абсолютная чувствительность при легировании ионами платины при дозе 10^{14} см^{-2} увеличивается примерно в 3 раза.

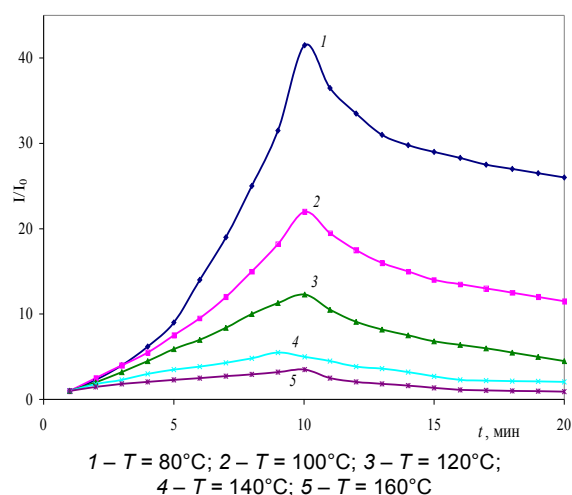


Рис. 2. Кинетика сенсорного отклика пленки CuPc ионно-легированной Pt^+ дозой $\Phi = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ к NO_2 при разных температурах

Как показывает рис. 2, ионная имплантация увеличивает относительную чувствительность пленок фталоцианина при малых дозах ионно-имплантированной примеси. Этот факт может быть объяснен следующим образом. При введении в исходный материал модифицирующих примесей появляются дополнительные электронные энергетические уровни и образуются центры локализации, обусловленные внедряемой примесью. Такими центрами являются атомы платины, а также продукты разрушения молекул фталоцианина. Их концентрация не зависит от концентрации адсорбированного кислорода, а определяется дозой облучения. Так как влияние имплантированной примеси на электрофизические свойства обусловлено концентрацией примесей и энергетическим положением примесных уровней, то можно предположить, что при имплантации ионов платины энергетические уровни ионно-имплантированной примеси расположены в области собственных электронных состояний фталоцианина меди. В материале с несколькими типами примесей прыжковая проводимость определяется двумя наборами электронных состояний, расположенных выше всего по шкале энергий. При этом относительное изменение проводимости за счет изменения концентрации центров локализации, соответствующих одному из этих наборов, тем больше, чем меньше концентрация центров локализации, соответствующих второму набору. В то же время, существует минимальная концентрация ионно-имплантированной примеси, при которой проводимость по со-

стояниям этой примеси становится преобладающей в сравнении с собственной проводимостью. Именно при такой концентрации ионно-имплантированной примеси и будет наблюдаться максимальное относительное изменение проводимости при адсорбции регистрируемого газа.

При измерениях кинетики сенсорного отклика процесс прохождения через измерительную ячейку смеси воздуха с газом длился в течение 10 минут, после чего подача газа прекращалась, но при этом относительная чувствительность не достигала стационарного значения. Чтобы добиться стационарного значения тока было проведено исследование кинетики сенсорного отклика в течение трех часов в потоке сухого воздуха с добавкой диоксида азота в количестве 1,7 ppm при измерительном напряжении 10 В и температуре 100°C , результаты которого представлены на рис. 3

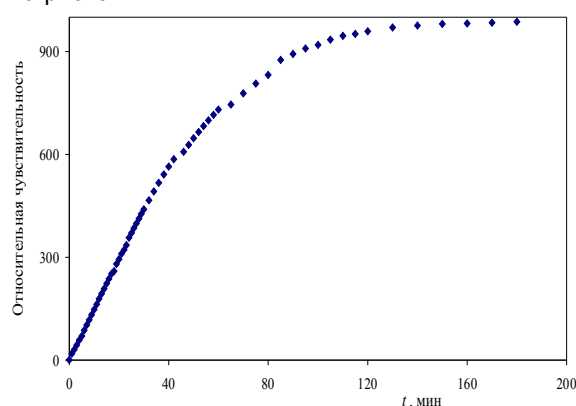


Рис. 3. Кинетическая кривая изменения относительной чувствительности в пленке CuPc при сорбции диоксида азота

Кинетическая кривая изменения проводимости при сорбции диоксида азота (рис. 3) показывает монотонное изменение проводимости пленок фталоцианина меди с последующим достижением стационарного значения, что указывает на стадийность процесса сорбции NO_2 . Стадийность процесса изменения проводимости может быть обусловлена как стадийностью самого процесса сорбции диоксида азота, так и стадийностью изменения электрофизических свойств, когда изменение электропроводности на разных стадиях вызывается разными параметрами электропереноса, такими как концентрация центров локализации, энергия активации проводимости и радиус локализации электрона.

На рис. 4 представлена зависимость относительной чувствительности пленки CuPc легированной ионами Pt^+ энергией 15 кэВ и дозой 10^{14} см^{-2} к NO_2 от времени после ионной имплантации. Полученные результаты показывают, что непосредственно после облучения, относительная чувствительность ионно-легированной пленки к газовому воздействию становится меньше, чем у нелегированной. Затем, в течение промежутка времени, составляющего 15–20 суток, наблюдается монотонное нарастание относительной чувствительности, которая достигает стационарного значения, после чего остается постоянной в течение всего времени исследования вследствие

того, что электропроводность ионно-легированных пленок обусловлена переносом электронов по состояниям ионно-имплантированной примеси, при котором происходит резкое ослабление неконтролируемого воздействия адсорбированного из атмосферы кислорода вследствие того, что электропроводность ионно-легированных пленок обусловлена переносом электронов по состояниям ионно-имплантированной примеси, при котором происходит резкое ослабление неконтролируемого воздействия адсорбированного из атмосферы кислорода. Такое поведение чувствительности свидетельствует о том, что ионно-лучевое модифицирование стабилизирует адсорбционно-резистивные характеристики сенсорных слоев на основе фталоцианинов.

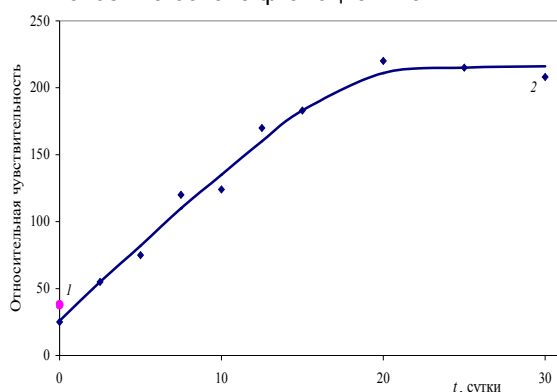


Рис. 4. Изменение со временем относительной чувствительности пленки CuPc к NO₂, легированной ионами Pt⁺ энергией 15 кэВ (доза облучения 10^{14} см^{-2})

Закключение

Таким образом, варьирование любого из параметров облучения позволяет существенно улучшить параметры, характеризующие сенсорные свойства пленки фталоцианина меди.

Так, для получения максимальной чувствительности необходимо, чтобы при минимальной концентрации ионно-имплантированной примеси проводимость по состояниям этой примеси была преобладающей в сравнении с собственной проводимостью, а для достижения стабилизации чувствительности к регистрируемому газу необходимо, чтобы ионно-имплантированная примесь присоединяла молекулы кислорода хуже, чем собственные центры локализации электронов.

Работа выполнена в рамках программы «Конвергенция».

Список литературы

1. Белый И.М., Бочаров В.Ф., Поплавский В.В., Почтенный А.Е., Ратников Э.В. // А.с. 1625258 СССР.

PRINCIPLES OF ION BEAM MODIFICATION OF SENSORY LAYERS BASED ON COPPER PHTHALOCYANINE

V.K. Dolgiy, A.E. Pochtenny
 Belarussian State University of Technology,
 Sverdlova Str. 13a, 220050 Minsk, Belarus, E-mail: vsnaa@tut.by

Experimentally investigated the possibility of producing films of copper phthalocyanine-doped platinum energy of 15 keV, with enhanced sensor response to nitrogen dioxide. Shown, ion-beam modification can significantly improve the parameters characterizing the sensory properties of the films of copper phthalocyanine, and stabilizes the adsorption characteristics of the resistive touch based layers of the material.