

SiPcCl₂ TƏBƏQƏLƏRİNİN ELEKTRİK VƏ OPTİK XASSƏLƏRİ

X.S. ƏLİYEVƏ, T. M.ƏLİYEVƏ, Ş.A. BAYRAMOVA, M.N. MÜRŞÜDLİ

Milli Aerokosmik Agentlik, Azadlıq prospekti 159, Az-1106, Bakı

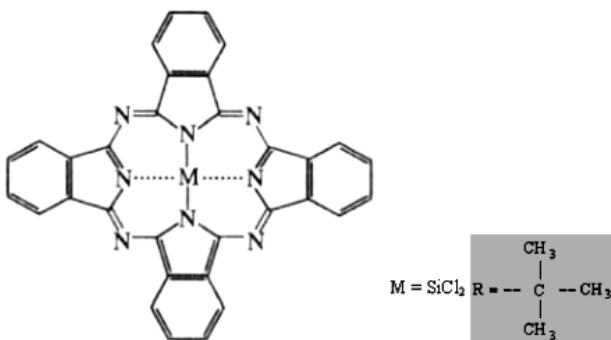
S.S. SÜLEYMANOV

AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu, F. Ağayev küçəsi, 9, Az-1143, Bakı

Silisiyum ftalosianinin əsaslı rezistiv strukturların xassələrinə və xarakteristikalarına təbəqənin qalınlığının və termik işlənmənin (emalın) təsirinə baxılır

Son illərdə qazahəssas material kimi ftalosianinlər fəal tədqiq olunmaqdadır [1,2]. Nisbətən kiçik müqavimət, yüksək selektivlik xassələri, hemodayanıqlıq, termodayınlıq, bu materialların rahat əldə olunması qazahəssas elementlərdə (QHE) onların tətbiqini cəlbedici edir. Amma ftalosianinlərin bir sıra başqa tətbiq sahələri də mövcuddur, məsələn, [3]-də ftalosianinin rentgenorezist kimi tətbiqi təklif edilmişdir, özü də şüalanma dozasının dəyişməsindən asılı olaraq o ya pozitiv, ya da neqativ [4] ola bilər. Vakuüm üsulu ilə çəkilmədə aşağı buxarlanma temperaturu, həm də ion aşılama proseslərində dayanıqlıq bu qrupdan olan materialların submikron litoqrafiyada [5] tətbiqini perspektivli edir. Spekttrin görünən oblastında yaranan fotokeçiricilik qabiliyyəti günəş energetikasında metal-ftalosianinlər üçün geniş tətbiq imkanları açır. Ftalosianinlər stabilləşdirici xüsusiyyətə malikdir. Silisiyum 4-oksidin səthinə çəkilmiş ftalosianin təbəqəsi silisiyumun səthi sıxlığını azaldır və bu da səthboyu cərəyan itkilərinin azalmasına imkan yaradır [6]. Nəhayət, ftalosianin təbəqələri rütubətə qarşı kifayət dərəcədə həssasdırlar və nəmlik (rütubət) sensorları [7] kimi tətbiq oluna bilərlər. Bütün bunları nəzərə aldıqda, ftalosianinlərin xassə və imkanlarının daha ətraflı öyrənilməsi çox maraqlıdır.

Bu işdə silisiyum ftalosianin tetra-4-tertbutildixloridin (SiPcCl₂) təbəqənin elektrik və optik xassələrinə baxılmışdır (şək.1). Bir çox başqa ftalosianinlərdən, xüsusilə, mis, nikel ftalosianinlərdən fərqli olaraq silisiyum ftalosianinlər haqqında məlumat nisbətən azdır. Onlar haqqında təkcə o məlumdur ki, məxsusi xassələrinə əsaslanaraq onlardan təbabətdə, rakın müalicəsində istifadə olunur [8].



Şək.1. Silisiyum ftalosianin tetra-4-tertbutildixloridin (SiPcCl₂) struktur formulu

Elektrik xassələrinin tədqiqi üçün mikroelektron texnologiya vasitəsilə sapfir altlıq üzərində formalaşdırılmış, üz-üzə geyindirilmiş daraq şəkilli kontaktların (kontaktlar

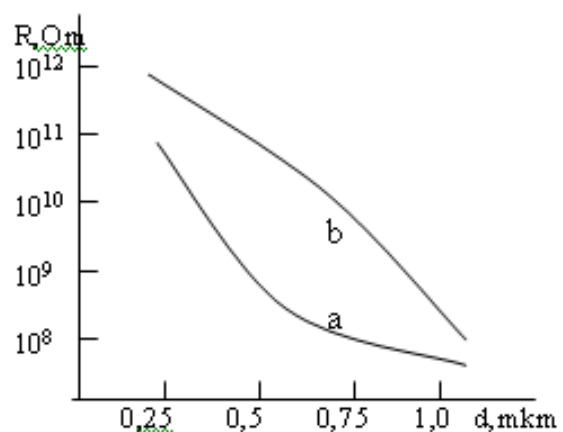
arasında məsafə 20 mkm) üzərinə təbəqələrin tozlandırılması yolu ilə alınmış rezistiv strukturlara baxılmışdır.

İş prosesində buraxılmanın elektron spektrləri görünən və İQ diapazonunda (4000-400) sm⁻¹ tədqiq və müqayisə edilmişdir. Buna görə də silisiyum ftalosianin rezistiv strukturlarla eyni vaxtda həm də sapfir və silisiyum kontrol altlıqlara da çəkilmişdir.

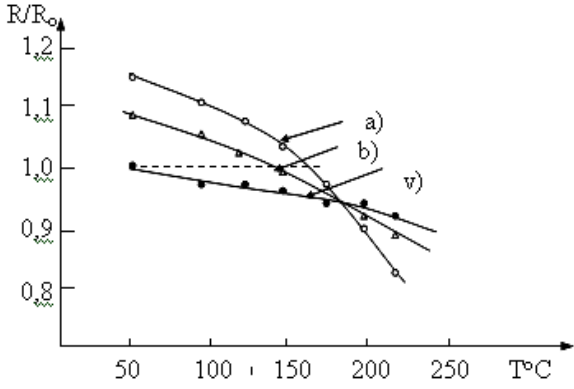
Alınmış strukturlar üçün cərəyanın gərginlikdən asılılığı 10 V-a qədər xətti xarakter daşıyır. Qeyri-xəttilik 10 V-dan sonra əmələ gəlir və bu tətbiq olunmuş gərginliyin artması ilə çoxalır. Buna görə də sonrakı bütün ölçmələr 10 V-dan aşağı gərginliklərdə aparılmışdır.

Üzvi təbəqələr üçün keçiriciliyin zamandan asılılıq dreyfi xarakterikdir ki, bu da kontaktların ion təşkilediciləri, elektrod polarizasiyası, və ya elektrokimyəvi deqradasiya ilə şərtləşdirilmişdir.

Ölçmələr göstərdiyi kimi, müqavimətin qiymətinin təbəqənin qalınlığından asılılığı qeyri-proporsional dəyişir. Təbəqənin qalınlığı 0,25 mkm-dən 1,1 mkm-ə qədər dəyişdikdə müqavimətin qiyməti üç-dörd tərtib dəyişir (şək.2). Bundan başqa müqavimətin qiymətinin zaman dreyfi müşahidə olunur (şək.3). Aşağı temperaturalarda dreyf müsbətdir. Temperaturun artımı ilə dreyfin qiyməti azalır və müəyyən temperaturda dreyfin işarəsi dəyişir. Bu vəziyyət təbəqələrin bütün qalınlıqları üçün xarakterikdir. Amma müxtəlif qalınlıqlar üçün müqavimətin nisbi stabil qiymətinin temperatur intervalı müxtəlifdir. Təbəqənin qalınlığı artdıqca dreyfin qiyməti azalır, stabil vəziyyət temperaturu aşağı düşür. Beləliklə, 1,1 mkm qalınlıqlı təbəqə üçün bu temperatur 50°C tərtibində, 0,08 mkm qalınlıq üçün isə 170°C-ə yaxın olur.



Şək.2. Müqavimətin SiPcCl₂ təbəqəsinin qalınlığından asılılığı a) – T=150°C-də; b) – T=100°C-də

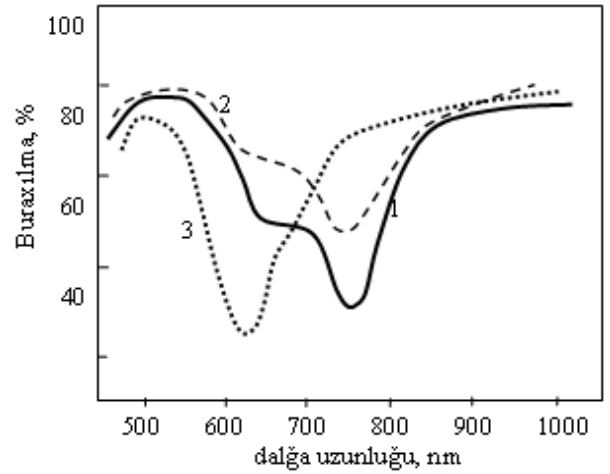


Şək.3. Silisium ftalosianin təbəqəli qazahəssas elementdə təbəqənin müxtəlif qalınlıqlarında müqavimət dreyfinin temperaturdan asılılığı: a) – 0,25 mkm; b) – 0,52 mkm; v) – 1,1 mkm
 R_0 – giriş müqaviməti; R – verilmiş temperaturda 10 dəqiqə saxlandıqdan sonrakı müqavimət

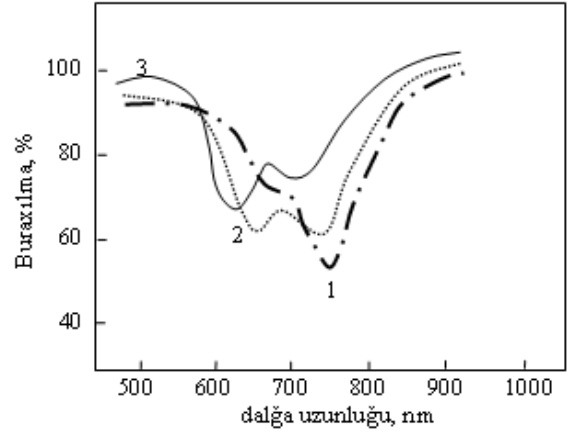
Təzə hazırlanmış nümunələr üçün $\ln(I)$ -nin $1/T$ -dən asılılıq qrafiklərində müəyyən temperaturda əyilən (sıran) iki xətti hissə nəzərə çarpır. Yüksək temperaturlarda xarakteristikanın ayrılığı aşağıdır, yəni keçiriciliyin aktivləşmə enerjisi azdır. Aşağı temperaturlarda ayrılıq yüksəkdir. Təbəqənin qalınlığı artdıqca əyilmə nöqtəsi yerini daha aşağı temperaturlara doğru dəyişir.

Yüksək temperaturlar oblastında təyin edilən keçiriciliyin aktivləşmə enerjisi təbəqənin qalınlığının azalması ilə azalır və 1,1; 0,52 və 0,25 mkm qalınlıqlarda uyğun olaraq 0,7; 0,45 və 0,35 eV qiymətlərini alır. 150°C-də yanmadan sonra xarakteristikalar dəyişmişdir. Amma təbəqələri 220°C-də yandırdıqdan sonra HE-in giriş müqaviməti və təbəqənin hər bir qalınlığında müqavimətin qiymətinin dəyişməsi xeyli azalmışdır. Bu zaman təbəqənin hər üç qalınlığı üçün keçiriciliyin aktivləşmə enerjisi xeyli dərəcədə, demək olar ki, iki dəfə artmış, $\lg(I) = f(1/T)$ asılılığı isə monoton, əyintisiz olmuşdur. Yəni bu halda təbəqənin keyfiyyəti yaxşılaşmış, modifikasiyası [9] dəyişilmişdir.

Optik spektrin görünən diapazonunda aşağıdakı vəziyyət müşahidə edilmişdir (şək.4). Birinci növbədə xloroformda ftalosianin məhlulunun optik spektrinə nisbətən xeyli dərəcədə (~50 nm) batoxrom yerdəyişmə baş vermişdir (şək.4, 1 əyrisi). Bu zaman pik nöqtələrində intensivlik nisbətləri onların məhluldakı nisbətindən az fərqlənir. Vakuum şəraitindəki növbəti yanma prosesi piklərin intensivliyinin ümumi azalmasından başqa (yəqin ki, təbəqənin sublimasiyasının hesabına) elə bir əhəmiyyətli dəyişiklik vermir (2 əyrisi). Havada 150°-170°C-də yanma da elə bir əhəmiyyətli dəyişiklik vermir. Amma havada 220°C-də (şək.5) termik emaldan sonra sönmə maksimumlarının qısa dalğalara doğru yerdəyişməsi müşahidə olunur və bu zaman dimerlərin payı çoxalır, yəni aqreqasiya dərəcəsi çoxalır. Beləliklə, sönmə spektrində zolaqların forma və vəziyyəti temperatur dəyişmələrindən o qədər də asılı deyil, nə qədər ki, oksigenin təsirindən. Görünür ki, silisium atomu yarımçıq d-orbitalının hesabına atmosferdə olan oksigen atomları ilə əlaqə yaradır və məhz, bu kompleks 635 nm (dimerlər üçün) və 690 nm-də (monomerlər üçün) xarakterik piklər verir.



Şək.4. SiPcCl₂ təbəqələri üçün buraxılmanın elektron spektri: 1– yüksək vakuumda tozlandırılmış təbəqə; 2– yüksək vakuumda yandırılmış təbəqə; 3– aşağı vakuumda tozlandırılmış təbəqə



Şək.5. Müxtəlif yanma temperaturlarında SiPcCl₂ təbəqələrində buraxılmanın elektron spektri: 1 – 150°C; 2 – 200°C; 3 – 250°C

Yanmada və azot oksidlərinin təsirində SiPcCl₂ –in İQ spektrləri üçün 2200-dən 400 sm⁻¹-ə qədər dalğa uzunluqları diapazonunda daha xarakterik dəyişikliklər baş verir. Havada 220°C-də yanmada və yüksək vakuum şəraitində tozlanma yolu ilə əldə olunmuş təbəqəyə azot oksidlərinin təsirindən (oksidləşdirici mühit) spektrdə eyni dəyişikliklər verir ki, bu da özünü 1520cm⁻¹ zolağının formasının dəyişməsi və eninin çoxalmasında, 1450cm⁻¹ zolağının isə intensivliyinin nisbətən azalmasında göstərir.

İQ spektrdə dəyişikliklərin oxşarlığı görünən diapazonda elektron spektrlərinin analizinin xeyrinə belə nəticə çıxartmağa şərait yaradır ki, atmosferdə yandırmada oksigenlə silisiumun dolmamış d-orbitalının hesabına kompleks yaranır, ehtimala görə adsorbsiya prosesi də bu mexanizm üzrə gedir. Yandırılmış təbəqəyə azot oksidləri təsir etdikdə spektrdə yandırılmamış təbəqəyə təsir nisbətən daha əhəmiyyətli dəyişikliklər baş verir. Bu, qazahəssas strukturların yaradılmasında əhəmiyyət kəsb edir və göstərir ki, yandırılmış nümunələrin azot oksidlərinə qarşı həssaslığı yüksək olmalıdır.

Dimerlərin payının çoxalması özünü giriş müqavimətinin azalmasında və aktivləşmə enerjisinin çoxalmasında göstərir, beləki, bu zaman baryer effektlərinin rolu azalır və materialın termik emalından sonra nisbətən nizamlanmış keçiricilik

daha mühüm rol oynayır. Termik emal temperaturunun artması bu prosesi xeyli intensivləşdirir, bu zaman atmosferdə oksigenin mövcudluğu vacib şərtidir. Bunu da nəzərə almaq lazımdır ki, xüsusi tədqiqatlar göstərdiyi kimi qazahəssas təbəqənin otuzdurulması prosesi oksigenlə "doymuş" vəziyyətdə (yəni aşağı vakuumda tozlandırma) aparılmalıdır. Ona görə ki, formalaşdırılmış təbəqəyə oksigenin diffuziyası daha böyük aktivləşdirmə enerjisi və ya yanma temperaturu tələb edir.

Beləliklə, elektrik və optik xarakteristikaların müqayisəsi göstərir ki, silisium ftalosianin təbəqələrin xassələrinə

texnoloji parametrlərin, xüsusilə, termik emalın və termik emal şəraitinin təsiri yüksəkdir. Müəyyən olunmuşdur ki, temperatur təsirləri nəticəsində tozlandırılmış təbəqənin strukturu və nizamlanması dəyişir. Müsbət haldır ki, təbəqələrin nizamlanması nəticəsində azot oksidlərinə qarşı həssaslıq gözlənilmədiyi kimi (həssas səthin ümumi sahəsi azaldığı üçün) azalmır, əksinə çoxalır. Bu ona sübutdur ki, qaza qarşı həssaslıq dənəciklərarası keçiriciliklə bir o qədər də şərtlənmir, nəinki, silisium ftalosianinin həcmi xassələri ilə.

-
- [1] *K.F.Schoch, T.A.Temofonte, R.K.Sadhir, J.Greggi, Z.N.Sanjana.* Electrical and optical response of phthalocyanine thin films to NO₂. *Synthetic Metals*. 1989, v.29, F89-F-94.
- [2] *A.Wilson, R.A.Collins.* Electrical characteristics of planar phthalocyanine thin film gas sensors. *Sensors and Actuators*. 1987, v.12, p.389-403.
- [3] *V.K. kiselyov, V.D. Skupov, V.K. Smolin.* Vliyaniye ioniziruyuşşeqo izluçeniya na qazoçuvstvitelnost orqaniçeskix poluprovodnikov. Tezisi dokladov III mejqosudarstvennoqo seminara" Strukturno-morfologičeskiye osnovı modifikasii materialov metodami netradicionnix texnoloqiy.", 14-16 iyun 1995 q., Obninsk.- Obninsk, İATE, 1995. s.39. (Rusca).
- [4] *V.K. Smolin.* Novıye promışlenniye texnologii, vip.1-2, 1999 c.30-36. (Rusca)
- [5] *Changzhi Gu, Liangyan Sun, Tong Zhang, Tiejun Li, Xi Zhang.* High-sensitivity phthalocyanine L-B film gas sensor based on field effect transistors. *Thin Solid Films*, 1998, v.327-329, p.383-386.
- [6] *M.N. Murşudin, M.İ. Musayev.* Çuvstvitelnost plynok ftalocianinov k prisutstviyu vlagi. Trudi 3-y Mejdunarodnoy NTK «Mikroelektronniye preobrazovately i pribori na ix osnove MEPP-2001» Baku-Sumqait.s.110. . (Rusca)
- [7] *Reddan, Julie C; Anderson, Cathy Young; Xu, Hui; Hrabovsky, Sharon et al.* Immunosuppressive effects of silicon phthalocyanine photodynamic therapy. *Photochemistry and Photobiology* , 1999, №1.
- [8] *J. Szuber, L. Grzdzziel.* Electronic properties of the space charge layer of in situ prepared copper phthalocyanine thin films exposed to oxygen. *Thin Solid Films*. 2000. V.376, Issues 1-2. P.214-219.
- [9] *A.E. Poçtenny, D.İ. Saqaydak, Q.Q. Fedoruk, A.V. Miseviç.* FTT. t.38, №8, s.2592-2601.

Kh.S. Alieva, T.M. Alieva, Sh.A. Bayramova, M.N. Murshudli, S.S. Suleymanov

ELECTRIC AND OPTICAL PROPERTIES OF SiPcCl₂ FILMS

Influence of thickness of previous thermal treatment on optical and electrical properties of silicon phthalocyanine films is considered.

Х.С. Алиева, Т.М. Алиева, Ш.А. Байрамова, М.Н. Муршудли, С.С. Сулейманов

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SiPcCl₂

Рассматривается влияние толщины, предварительной термической обработки, рабочей температуры на оптические и электрические свойства пленок фталоцианина кремния.

Received: 14.04.09