

УДК 621.793.3

Є.І. Зубко, спеціаліст, Запорізька держ. інж. акад.

ВПЛИВ РОЗЧИННИКІВ НА СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ФТАЛОЦІАНИНУ МІДІ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ПУЛЬВЕРИЗАЦІЇ

Є.І. Зубко. Вплив розчинників на структурні та електричні властивості тонких плівок фталоціаніну міді, отриманих методом пульверизації. Вивчено морфологію поверхні тонких плівок $PcCu$, осаджених методом пульверизації з розчинів $C_2H_5OH:H_2O$, $C_6H_6:C_2H_5OH$, $C_3H_6O:H_2O$. Досліджено вплив технологічних параметрів виготовлення (концентрації компонентів розчину, температури підкладки, розчину і відпалу) на поверхневий опір плівок $PcCu$. Визначено, що плівки товщиною до 500 нм, напилені при температурі розчину 30...45 °С, підкладки 40 °С, відпалу 100 °С з розчину $C_3H_6O:H_2O:PcCu=88:10:2$ ваг.%, мають найменший поверхневий опір, розвинений рельєф поверхні і можуть бути корисними в приладах електронної техніки.

Ключові слова: фталоціанін міді, тонка плівка, пульверизація, розчинник, поверхневий опір.

Е.И. Зубко. Влияние растворителей на структурные и электрические свойства тонких пленок фталоцианина меди, полученных методом пульверизации. Изучено морфологию поверхности тонких пленок $PcCu$, осадженных методом пульверизации с растворов $C_2H_5OH:H_2O$, $C_6H_6:C_2H_5OH$, $C_3H_6O:H_2O$. Исследовано влияние технологических параметров изготовления (концентрации компонентов раствора, температуры подложки, раствора и отжига) на поверхностное сопротивление пленок $PcCu$. Определено, что пленки толщиной до 500 нм, осаждаемые при температуре раствора 30...45 °С, подложки 40 °С, отжига 100 °С с раствора $C_3H_6O:H_2O:PcCu=88:10:2$ вес.%, имеют наименьшее поверхностное сопротивление, развитый рельеф поверхности и могут быть использованы в приборах электронной техники.

Ключевые слова: фталоцианин меди, тонкая пленка, пульверизация, растворитель, поверхностное сопротивление.

E.I. Zubko. Effect of solvents on the structural and electrical properties of thin films of copper phthalocyanine obtained by pulverization. The surface morphology of thin films $PcCu$ deposited by spraying from the solutions of $C_2H_5OH:H_2O$, $C_6H_6:C_2H_5OH$, $C_3H_6O:H_2O$ is studied. The effect of manufacturing process parameters (concentration of solution components, substrate temperature, solution temperature, annealing temperature) on the surface resistance of films $PcCu$ is investigated. It has been determined that films with the thickness of 500 nm deposited at $t_{solution}=30...45$ °С, $t_{substrate}=40$ °С, $t_{anneal}=100$ °С from the solution of $C_3H_6O:H_2O:PcCu=88:10:2$ % by weight have the lowest surface resistance, developed relief surface and can be used in electronics devices.

Keywords: copper phthalocyanine, thin film, pulverization/spraying, solvent, surface resistance.

Безпосереднє перетворення енергії випромінювання в електричну енергію за допомогою фотоелектричних перетворювачів є одним з принципових шляхів до вирішення екологічних проблем. Останнім часом розробляються сонячні елементи на основі багатих на електрони фталоціанінів (Pc). Екологічна безпека, низька вартість, технологічна доступність методів синтезу визначають можливості подальшого розширення галузей застосування фталоціанінів в приладах електронної техніки [1].

Перші дослідження з впливу домішок на електрофізичні властивості фталоціанінів проведено на прикладі газів, таких як галогени, NH_3 , H_2S , SO_2 , NO_2 , NO [2]. Крім впливу газів на властивості фталоціанінів деякі автори розглядали вплив розчинників. Досліджувався комплекс

$[ZnPc(H_2O)]_2$ ДМФА [3]. Хоча багато питань щодо взаємодії фталоціанінів з розчинниками не розкрито, за винятком випадків, коли розчинник міняє кристалічну структуру плівок. Вважається, що молекули розчинника залишають плівку при нагріванні або у вакуумі. Лише іноді робляться припущення, що в плівках фталоціаніна залишаються адсорбовані молекули розчинника, які заважають адсорбції газу. Але не досліджено вплив розчинника на електричні властивості плівки.

Тому метою роботи є отримання методом пульверизації однорідних тонких плівок на основі фталоціаніна міді ($PcCu$, $C_{32}H_{16}N_8Cu$) з плівкоутворювальних розчинів і дослідження впливу технологічних особливостей під час пульверизації на морфологію поверхні та питомий опір.

Відомо, що існує два способи осадження фталоціанінів на підкладку: вакуумна епітаксія та метод пульверизації. Метод пульверизації є найбільш економічним та простим методом осадження провідних покриттів, хоча процес пульверизації залежить від багатьох чинників, до яких слід віднести температуру процесу осадження та концентрацію компонентів розчину. Збалансованість цих параметрів дозволяє отримувати плівки зі заздалегідь керованими параметрами.

Виготовлення плівок $PcCu$ здійснювалось на експериментальному устаткуванні, яке складається з трьох елементів: системи пульверизації, нагрівника, системи вентиляції. Система пульверизації складається з компресора, манометрів, трубопроводів, системи подавання розчину, реакційної камери з кварцу, розпилювача, системи пересування розпилювача. До нагрівника належать: термостат, нагрівний елемент, хромель-алюмелева термопара, контролер температури. Вентиляція реакційної камери здійснюється за допомогою системи трубопроводів та вентилятора.

Головні параметри процесу осадження плівок такі: точність вимірювання температури t становила не гірше $\pm 5\%$; тиск кисню на виході з балону складав 0,1 МПа; швидкість потоку розчину під час пульверизації підтримувалась на рівні 7...10 мл/хв.; відстань від сопла розпилювача до поверхні пластини встановлена експериментальним шляхом і становила 28 см; діаметр отвору сопла, з якого розпилюється розчин не перевищував 0,5 мм. Кисень використовувався як газ-носіє і подавався переривчасто через 3...4 с для запобігання охолодженню поверхні пластини. Процес пульверизації тривав протягом 25...40 с. Осадження плівок відбувалось при температурах від 0 до 100 °С на поверхню скляних (60×48 мм) пластин. Товщина досліджуваних у роботі плівок варіювалась від надтонкої 100 нм до 1 мкм.

$PcCu$ попередньо очищують перекристалізацією з розчину в H_2SO_4 за такою методикою. 100 г $PcCu$ розчиняють в 1 л концентрованої H_2SO_4 , а потім кристалізують, виливаючи розчин в 3 л гарячої дистильованої води. Суспензію, що утворилася, нагрівають при перемішуванні до кипіння, відстоюють і фільтрують. Осад промивають дистильованою водою до нейтральної реакції фільтрату, після чого висушують у сушильній шафі при температурі 157 °С. Приготування розчинів здійснювалось за певної концентрації компонентів (див. таблицю).

Концентрація компонентів розчинів для процесу пульверизації.

Компонент розчину	Концентрація компонентів розчину, вагових %								
	Група 1			Група 2			Група 3		
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
Етиловий спирт (чистий для аналізу), C_2H_5OH	69	39	10	69	39	10	—	—	—
Бензол (хімічно чистий), C_6H_6	—	—	—	29	59	88	—	—	—
Вода дистильована, H_2O	29	59	88	—	—	—	69	39	10
Ацетон (хімічно чистий), C_3H_6O	—	—	—	—	—	—	29	59	88
Фталоціанін міді, $C_{32}H_{16}N_8Cu$	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Товщина d виготовлених плівок $PcCu$ вимірювалась за допомогою п'єзрезонансного мікрозважування. Морфологія поверхні досліджувалася за допомогою мікроінтерферометра Лінника МП-4. Питомий опір ρ_v плівок вимірювали чотирьохзондовим методом за ГОСТ 20214-74.

Розглядається морфологія поверхні і вплив технологічних параметрів виготовлення плівок $PcCu$ із сумішшю розчинників — $C_2H_5OH:H_2O$ (№ 1, 2, 3), $C_6H_6:C_2H_5OH$ (№ 4, 5, 6), $C_3H_6O:H_2O$ (№ 7, 8, 9) (див. таблицю). Плівки, отримані за розробленими режимами, мали гладку поверхню без наявності плям, сторонніх частинок, порожнин (рис. 1).

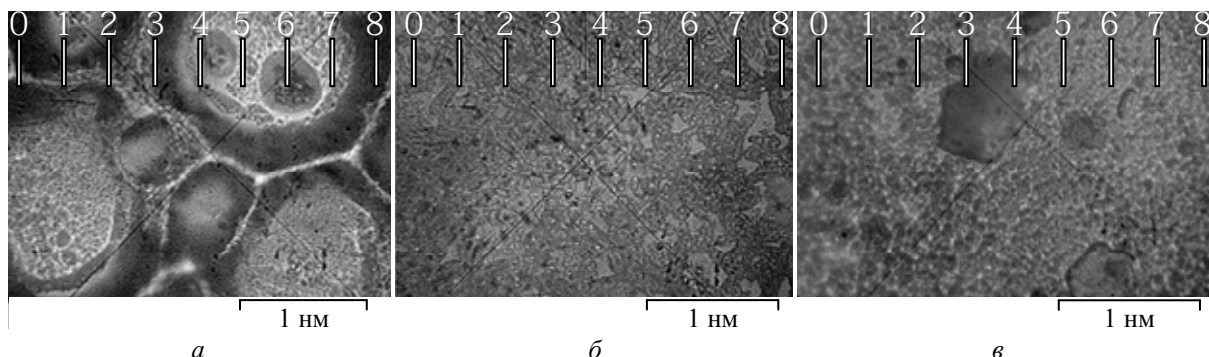


Рис. 1. Морфологія поверхні плівок фталоціаніну міді з сумішшю розчинників групи 1 № 3 (а), групи 3 № 7 (б), групи 2 № 4 (в) (збільшення $\times 490$)

У плівках $PcCu$ з сумішшю розчинників № 3 (рис. 1, а), які були напилені на підкладку при кімнатній температурі без відпаалу зразків, діє механізм “ефект клітки розчинника”. Це пояснюється тим, що при зближенні двох радикалів або іонів (C_2H_5O і буферного з’єднання H_3O) вони виявляються наче у клітці, яка складається з молекул розчинника, що пояснюється процесами дифузії [4].

Тонкі плівки з розчинів $C_3H_6O:H_2O:C_{32}H_{16}N_8Cu$ товщиною до 400 нм, що були напилені з розчину № 7 групи 3 на підкладку, за умов $t_{\text{підкладки}}=50\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{розчину}}=20\dots 45\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{відпаалу}}=100\text{ }^\circ\text{C}$ мають високий ступінь упорядкованості кристалічної і аморфної фази (рис. 1, б). Однак утворення таких плівок мають деякі особливості. Наприклад, неможливо створити тонку плівку з розчину $C_3H_6O:H_2O:C_{32}H_{16}N_8Cu=69:29:2$ ваг. % при $t_{\text{розчину}}=35\text{ }^\circ\text{C}$, оскільки процес пульверизації утруднено у зв’язку із забиттям розчину у соплі розпилювача.

При виготовленні тонких плівок з розчину $C_6H_6:C_2H_5OH$ мають перевагу сольвофобні взаємодії (рис. 1, в). Тобто біля розчинених молекул вуглеводнів молекули етанолу упаковані щільніше, ніж у чистому етанолі. Такий ефект називають удосконаленням структур [4].

Представляється морфологія тонких плівок $PcCu$, напилених з розчину $C_3H_6O:H_2O:C_{32}H_{16}N_8Cu=39:59:2$ ваг. % за умов $t_{\text{розчину}}=20\text{ }^\circ\text{C}$ і $t_{\text{підкладки}}=20\text{ }^\circ\text{C}$ без відпаалу зразка (рис. 2, а, б). Плівка має полікристалічну гексагональну щільноупаковану структуру і відповідає кристалізації α -фази. На ній спостерігаються мікроскопічні зернисті кристаліти розміром до 100 нм.

При збільшенні $t_{\text{розчину}}$ до $35\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігаються утворення β -фази, де розмір кристалітів становить від 200 до 1000 нм (рис. 2, в). Тому, управляючи технологічними параметрами можна варіювати розмір кристалітів і змінювати морфологію тонких плівок фталоціаніну міді. Також видно, що орієнтація молекулярних стопок кристалів β -фази щодо підкладки має різні кути b розташування до підкладки. Орієнтація молекулярних стопок кристалів β -фази щодо підкладки: I — осі стопок спрямовані під кутом b до підкладки; II — осі стопок паралельні підкладці, молекули розташовані під гострим кутом b до підкладки; III — (вид зверху) осі стопок паралельні підкладці, молекули перпендикулярні підкладці. Розміри кристалітів становлять близько 8 мкм. Це пояснює процеси, що відбуваються на підкладці в результаті самоорганізації розчину, який координує кристалізацію $PcCu$.

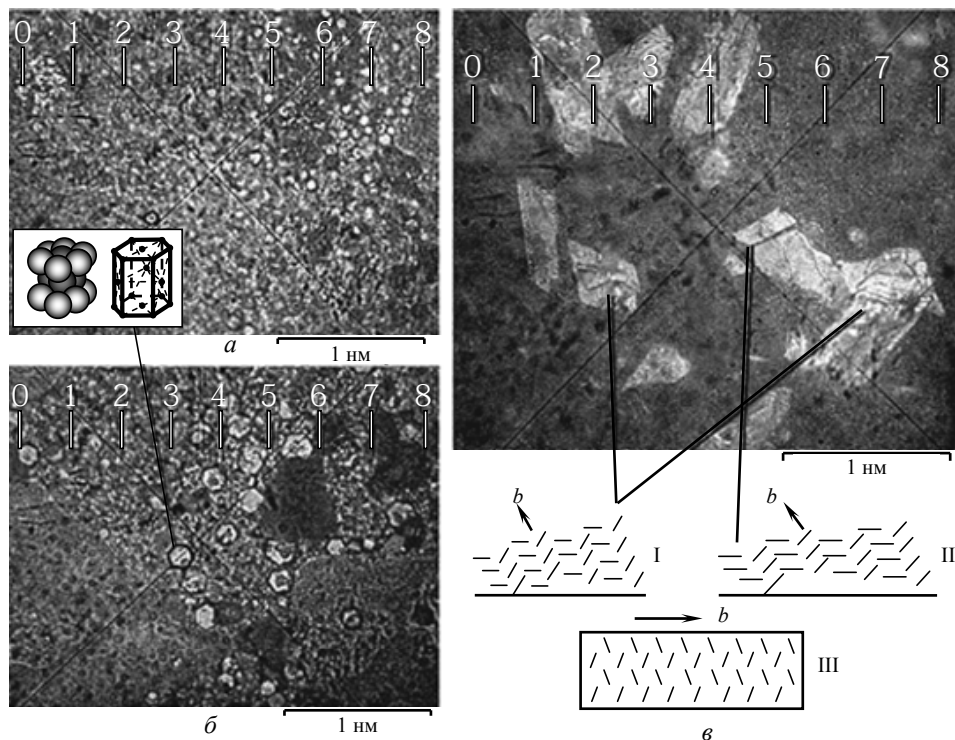


Рис. 2. Морфологія поверхні плівок $PcSi$ з сумішю розчинників № 7 (а, б), 8 (в) (збільшення $\times 490$)

Окрім структурних властивостей тонких плівок $PcSi$ досліджено також їх електричні параметри та залежності поверхневого опору від концентрації компонентів розчину (рис. 3). З аналізу експериментальних даних видно, що при збільшенні концентрації компонентів розчину зменшується поверхневий опір.

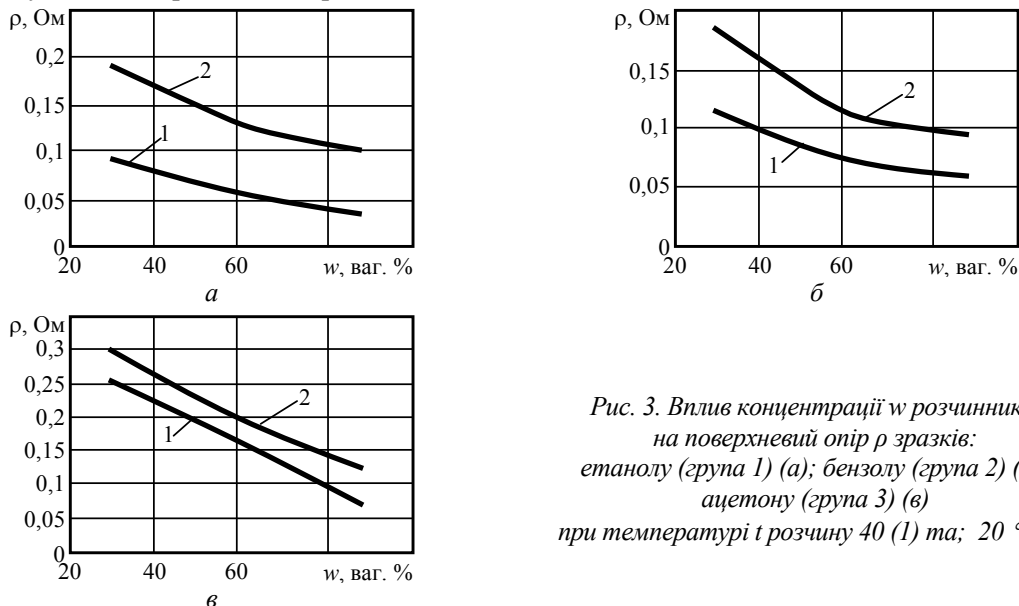


Рис. 3. Вплив концентрації в розчинників на поверхневий опір ρ зразків: етанолу (група 1) (а); бензолу (група 2) (б); ацетону (група 3) (в) при температурі t розчину 40 (1) та; 20 °C (2)

Досліджувались інші технологічні особливості плівок, до яких відноситься вплив температури розчину і товщини шару плівки на електричні характеристики (рис. 4). З рисунка видно, що поверхневий опір плівок зменшується при зменшенні товщини шару. Це пояснює більшу впорядкованість структури і щільність плівок при товщинах до 500 нм. З аналізу залежності температури розчину від поверхневого опору зразків слід зауважити, що при більшій температурі розчину поверхневий опір менший в усіх групах розчинів. Це пояснює той факт, що ОН-групи компенсують донорні рівні. Тому збільшується поверхневий опір.

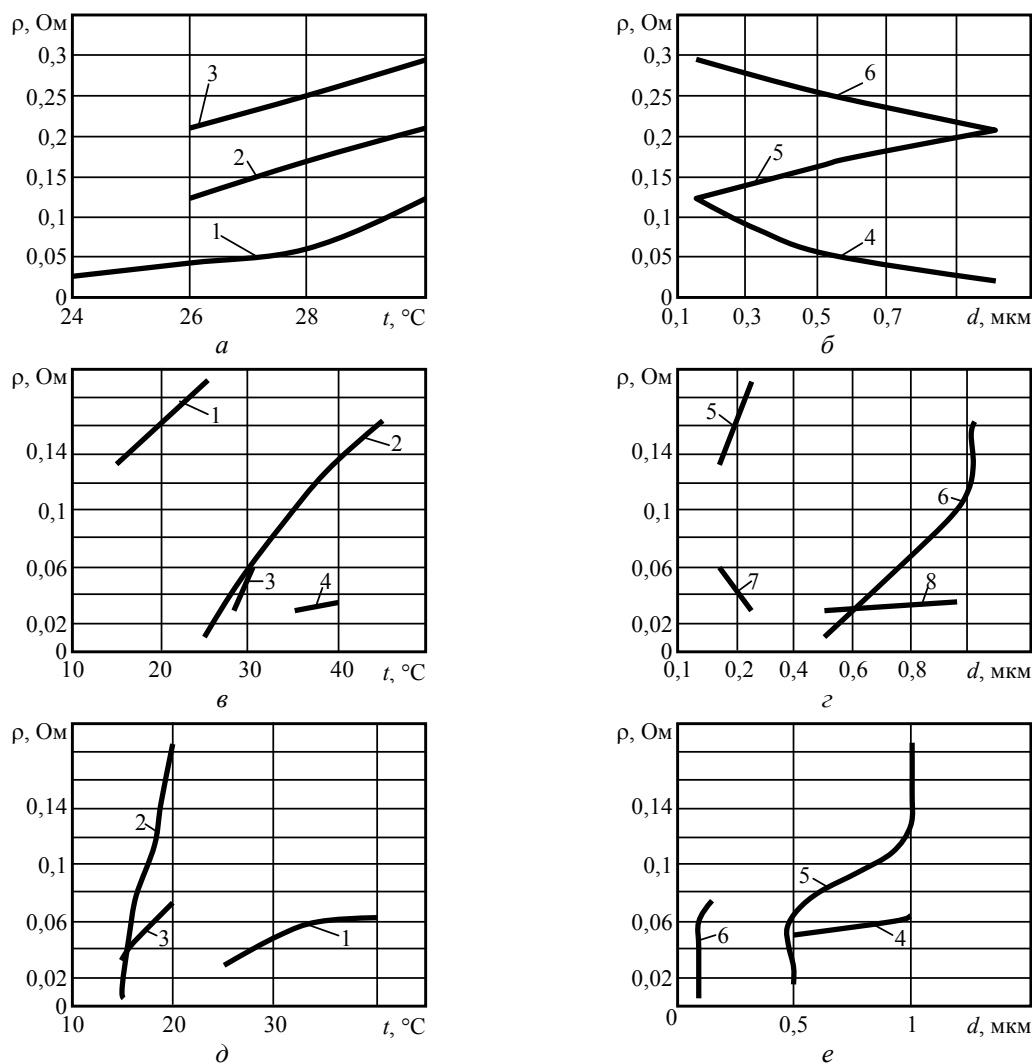


Рис. 4. Вплив температури t розчину і товщини d шару плівки $PcSi$ на поверхневий опір ρ для різних груп розчинів: $C_3H_6O:H_2O:C_{32}H_{16}N_8Cu=88:10:2$ ваг. % (не відпалені зразки, криві 1 і 4) ... 59:3:2 ваг. % (відпалені зразки, криві 2 і 5) ... 29:69:2 ваг. % (не відпалені зразки, криві 3 і 6), (а, б); $C_2H_5OH:H_2O:C_{32}H_{16}N_8Cu=10:88:2$ ваг. % (криві 1, 3, 5, 7 — не відпалені зразки; 2, 6 — відпалені зразки) ... 29:69:2 ваг. % (криві 4 і 8 — відпалені зразки) (в, г); $C_6H_6:C_2H_5OH:C_{32}H_{16}N_8Cu=29:69:2$ ваг. % (криві 1 і 4 — 40 °С; криві 2, 3, 5, 6 — 15 °С) (д, е)

Дослідження залежності поверхневого опору від товщини показали пряму пропорційність вимірювань на зразках, які не було відпалено (рис. 4, а, крива 2). Зворотня пропорційність параметрів характерна для зразків, що піддавались відпалу (криві 1 і 3). Але слід зауважити, що плівки, напалені з розчину $C_3H_6O:H_2O:C_{32}H_{16}N_8Cu=88:10:2$ ваг. %, мали менший поверхневий опір, ніж зразки, осаджені з розчину $C_3H_6O:H_2O:C_{32}H_{16}N_8Cu=29:69:2$ ваг. %.

Аналіз залежності поверхневого опору від температури розчину показав, що збільшення $t_{\text{розчину}}$ веде до збільшення поверхневого опору. І як було наведено, за умов напилення розчином $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}=88:10:2$ ваг. % поверхневий опір найменший і становить 0,05 Ом (крива 3).

На рисунку 4, б зображено залежність поверхневого опору від товщини тонкої плівки PcCu , напиленої з розчину $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}=88:10:2$ ваг. % (крива 1); 59:39:2 ваг. % (крива 2); 29:69:2 ваг. % (крива 3). При цьому криві 1 і 3 отримані на зразках, що відпалені, а крива 2 — для плівок, не відпалених.

Для відпалених зразків, напилених з розчинів $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}=88:10:2$ ваг. % (див. рисунок 4, в, з, крива 4) зареєстровано найменший поверхневий опір 0,03 Ом на відміну від плівок товщиною 0,5...1 мкм, осаджених з розчину $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}=29:69:2$ ваг. % (в, з), яким притаманний поверхневий опір 0,1 Ом ($t_{\text{розчину}}=25...45$ °С).

Наступною групою зразків було розглянуто тонкі плівки, осаджені з розчинів $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}=29:69:2$ ваг. %, де при збільшенні $t_{\text{розчину}}$ спостерігається збільшення поверхневого опору плівок.

Таким чином, встановлено особливості фазових рівноваг систем $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}=88:10:2...29:69:2$ ваг. %, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}=88:10:2...29:69:2$ ваг. %, $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}=88:10:2...29:69:2$ ваг. %.

На основі комплексного дослідження структурних і електричних властивостей тонких плівок PcCu , отриманих методом пульверизації, визначено, що найменший поверхневий опір мають плівки товщиною до 500 нм, напилені при $t_{\text{розчину}}=30...45$ °С, $t_{\text{підкладки}}=40$ °С, $t_{\text{відпалу}}=100$ °С з такими концентраціями компонентів розчину: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}=88:10:2$ ваг. %, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}=88:10:2$ ваг. %, $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}=88:10:2$ ваг. %.

Література

1. Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств / Т.А. Юрре, Л.И. Рудая, Н.В. Климова, В.В. Шаманин // Физика и техника полупроводников. — 2003. — Т. 37, № 7. — С. 835 — 843.
2. Гутман, Ф. Органические полупроводники / Ф. Гутман, Л. Лайонс. — М.: Мир, 1970. — 696 с.
3. Cui, Li-Ying. Synthesis, crystal structure and characterization of a new zinc phthalocyanine complex / Li-Ying Cui, Jin Yang, Qiang Fu and others // J. of Molecular Structure. — 2006. — Vol. 102. — P. 280 — 285.
4. Райхард, К. Растворители и эффекты среды в органической химии: пер. с англ. / К. Райхард. — М.: Мир, 1991. — 763 с.

References

1. Organicheskie materialy dly fotovol'taicheskix i svetoizluchauchix ystroistv [Organic Materials for Photovoltaic and Light-Emitting Devices] / T.A. Yurre, L.I. Ruda, N.V. Klimova, V. Shamanin // Fizika i texnika polyprovodnicov [Semiconductor Physics and Technology]. — 2003. — Vol. 37, № 7. — PP. 835 — 843.
2. Gutmann, F. Organicheskie polyprovodnici. [Organic Semiconductors] / F.Gutmann, L. Lyons. — Moscow, 1970. — 696 p.
3. Cui, Li-Ying. Synthesis, crystal structure and characterization of a new zinc phthalocyanine complex / Li-Ying Cui, Jin Yang, Qiang Fu and others // J. of Molecular Structure. — 2006. — Vol. 102. — P. 280 — 285.
4. Reichardt, C. Rastvoriteli i effecty sredy v organicheskoy khimii [Solvents and Medium Effects in Organic Chemistry]: per. s angl. / K. Reichardt. — Moscow, 1991. — 763 p.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Запорізьк. держ. інж. акад. Михайлін В.М.

Надійшла до редакції 26 липня 2012 р.