

Mediciones de propiedades eléctricas y ópticas de estructuras MIS con películas de Metalo-ftalocianinas (Me-Pc) como aislante.

G. Jiménez¹, A. Malik², J. L. Sosa¹, S. Alcántara¹,
C.I.D.S.

¹Universidad Autónoma de Puebla
72570 Puebla, Pue.
Tel 2-45-62-65 Fax 2-33-02-84
fany@solarium.cs.buap.mx

²Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica

Resumen

En la búsqueda de materiales propios para sensores, las películas orgánicas de la familia de las ftalocianinas (Pc) tienen especial interés, ya que éstas presentan efectos eléctricos importantes en la conversión de parámetros físicos o químicos en señales eléctricas y ofrecen también excelente estabilidad térmica y química. En este trabajo se prepararon estructuras MIS por sublimación de las ftalocianinas metálicas (CoPc, NiPc, PtPc y LaPc), sobre sustratos de silicio tipo N y se caracterizaron los efectos de fotocorriente y tensorresistivo.

Introducción

Entre los materiales orgánicos de mayor importancia en la investigación de materiales sensores, la familia de las ftalocianinas (Pc), son unos de los más intensamente investigados como películas orgánicas delgadas, puesto que éstas ofrecen excelentes propiedades de crecimiento o depósito con alta estabilidad térmica y química, además, se le han encontrado efectos eléctricos importantes en la conversión de parámetros físicos o químicos en señales eléctricas [1].

La molécula de ftalocianina tiene una estructura cíclica que deja en el centro un espacio donde puede acomodarse un metal o semimetal. En el estado sólido, las unidades de ftalocianina se apilan formando columnas intercaladas en un arreglo que exhibe propiedades anisotrópicas [2].

En un sustrato monocristalino de silicio, la película crece en una estructura ordenada. Estas moléculas ordenadas causan una fuerte anisotropía en las propiedades de transporte las cuales son diferentes a lo largo y con respecto a la normal a los planos de moléculas [3]. Así es posible esperar una ligera conductividad transversal en una estructura *metal-MePc-semiconductor*, similar a las estructuras *metal-aislante-semiconductor* (MIS) de aislante con fuga. Esto es muy atractivo para usarse en diferentes tipos de sensores fáciles de fabricar.

En los dispositivos MIS comúnmente se emplean aislantes con transporte de portadores controlado; es decir, se provoca el tuneo de porta-

dores a través de películas aislantes muy delgadas de espesores menores a $10\mu\text{m}$, que requiere de procesos complicados de fabricación. Al utilizar MePc como aislante, el tuneo de portadores es cambiado por conductividad controlable en películas gruesas, la fabricación de estas películas es sencilla y reproducible.

Bajo ciertas condiciones de razón de generación óptica, se puede promover la acumulación de portadores minoritarios fotogenerados en la frontera aislante/sustrato, causando una transición de una estructura MIS a una estructura convencional de condensador MOS.

La presión mecánica también tiene efecto sobre la conductividad eléctrica de películas de MePc [4], en la aplicación de compresión uniaxial sobre la estructura metal-MePc-Si; portadores $C_N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, pulida por ambas caras, y con difusión de fósforo para contacto óhmico en la cara posterior. Sobre la película de MePc se depositó titanio semi-transparente, fig 1.

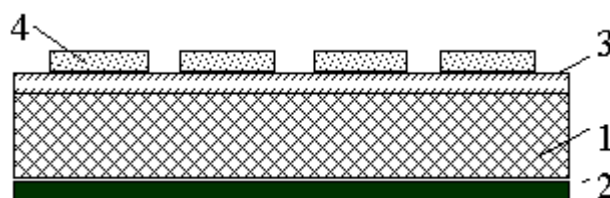


Figura 1. Sección transversal del dispositivo investigado: 1 sustrato de silicio; 2 electrodo metálico posterior; 3 Película MePc y 4 electrodo metálico.

La medición dinámica I-V, fue realizada con un generador de funciones pulsante, y un osciloscopio Tektronix TDS 3012. Se polarizó inversamente respecto al sustrato aterrizado. Un monocromador y un LED emisor de luz infrarroja, fueron utilizados para mediciones fotoeléctricas. La compresión uniaxial se aplicó con un dispositivo como el que se ilustra en la figura 2.

Resultados experimentales.

Síntesis de las ftalocianinas y preparación de las películas delgadas.

Se sintetizan las ftalocianinas metálicas en nuestro laboratorio a partir de ftalonitrilo y una sal que contiene el metal en cuestión. Posteriormente, se sublima con una evaporadora Edwards (Auto 306). La sublimación se realiza a una presión de 10^{-5} mB. Las películas se depositan en los sustratos: de Ito sobre vidrio, sobre una tableta de cobre, sobre vidrio y sobre mica. Posteriormente se les metaliza para formar los contactos.

Propiedades Fotoeléctricas

En la figura 3 se muestra las características I-V (resistor de carga 50Ω) con diferentes niveles de iluminación (LED, $\lambda = 930 \text{ nm}$), para un sensor Ti/CoPc/nSi.

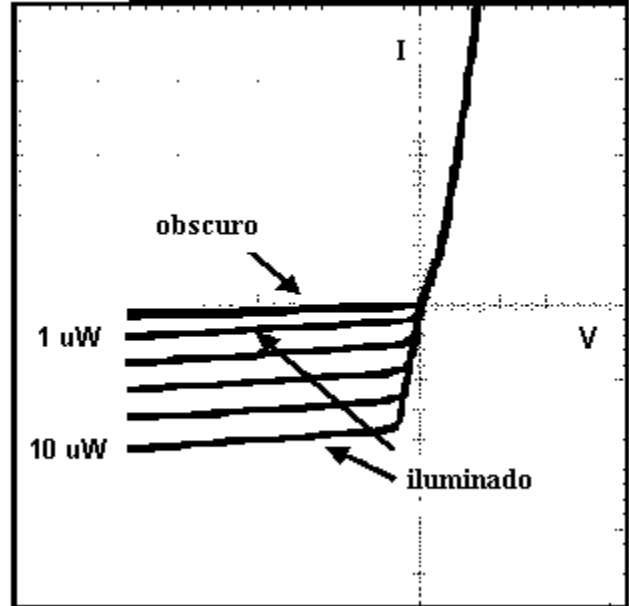


Figura 3. I-V dependencias del sensor: Ti/CoPC/nSi

La respuesta espectral de este tipo de sensor (0.3 A/W en $\lambda = 930 \text{ nm}$) limitada por la transparencia del titanio, se muestra en la figura 4.

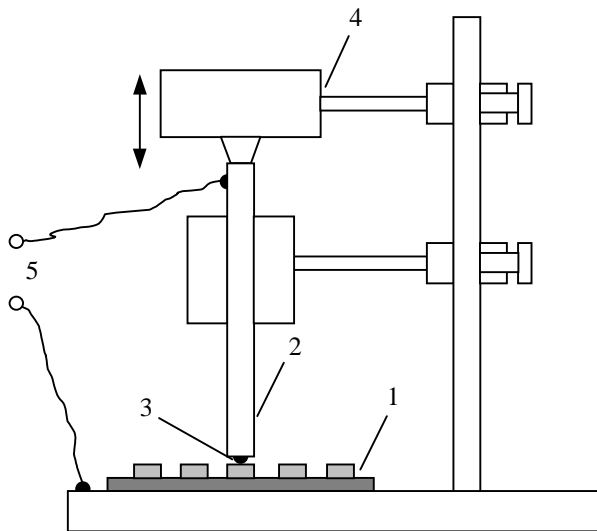


Figura 2. esquema del dispositivo mecánico para aplicar la presión: 1 – la estructura investigada; 2 – punta, 3 – balín, ($d = 1 \text{ mm}$); 4 – transductor de presión y 5 – contactos eléctricos.

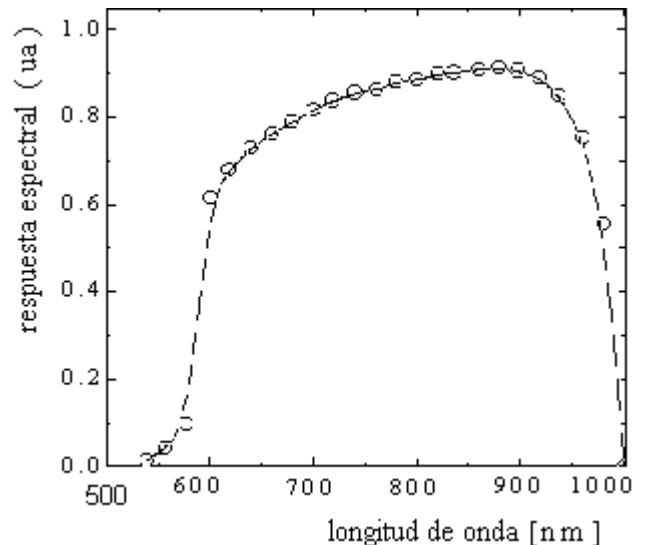


Figura 4. Respuesta espectral del sensor de Ti/CoPC/nSi

En estructura con LaPc como película aislante es mucho menor el efecto de fotoconductividad transversal. En la gráfica de la figura 5, bajo ciertas condiciones de voltaje, es posible observar una acumulación de huecos fotogenerados en la frontera

LaPc/Si, en la cual aparece una capa de inversión superficial en el silicio igual al comportamiento de una estructura condensador MOS.

La polarización al sensor es negativa de $U1 = -5.20V$ pulsantes, tipo trapezoidal, como se ve en la figura 5. durante un tiempo t .

Se puede observar que cuando el nivel de voltaje de polarización cambia de $U1 = -5V$ a $U2 = -0.20V$, con una velocidad de cambio dU/dt (transición de comportamiento MIS a MOS), aparece un pico de corriente de despolarización. La amplitud pico (I) depende de la razón dU/dt y de la capacidad (C) de la estructura en un modo de inversión ($I \cong C \times dU/dt$). El valor de la capacidad esta determinado por la carga Q acumulada en el potencial de polarización $U1$. Esta carga $Q = I_{ph} \times T_{stor}$, donde I_{ph} es el valor de fotocorriente, y T_{stor} es el intervalo de tiempo en que esta aplicado $U1$ (tiempo de almacenaje)

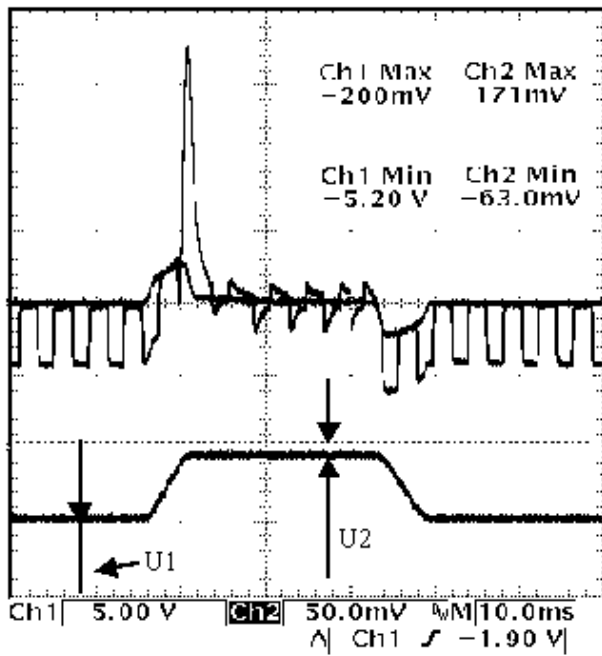


Figura 5. Características dinámicas I-V del sensor: Al/LaPC/nSi

La figura 6 muestra el pico de fotocorriente de despolarización en diferentes valores de tiempo T_{stor} , para un sensor Al/LaPC/nSi iluminado con IR con potencia incidente de $2 \times 10^{-7} W$.

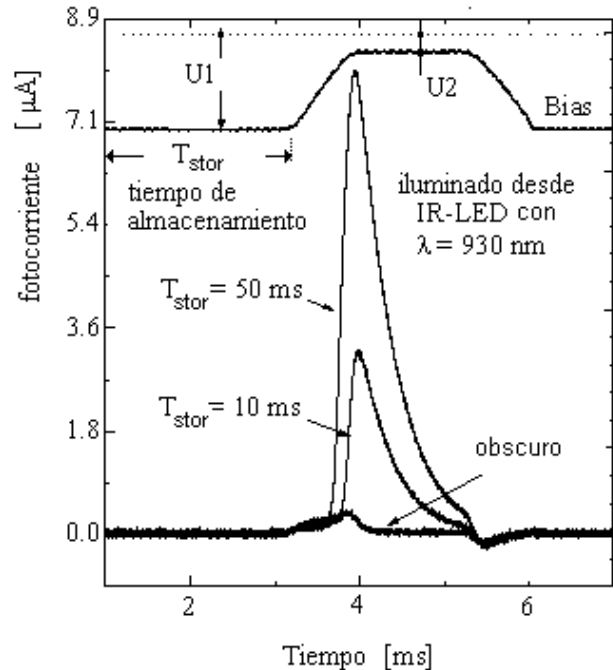


Figura 6. Fotocorriente de despolarización de un Sensor Al/LaPC/nSi LED iluminado

La respuesta espectral del sensor fue calculada como de $40 A/W$, el cual es muy alto y por lo tanto, útil en la detección de señales ópticas muy débiles.

Propiedades tensiométricas

Las propiedades de las características I-V de estructuras metal/MePC/nSi, dependen de la fuerza uniaxial aplicada al metal de contacto sobre la película MePc. En las figura 7 se muestra la gráfica I -V de una estructura Ti/NiPc/nSi sin y con presión (de un balín de aprox. 20 grs) en el punto del electrodo.

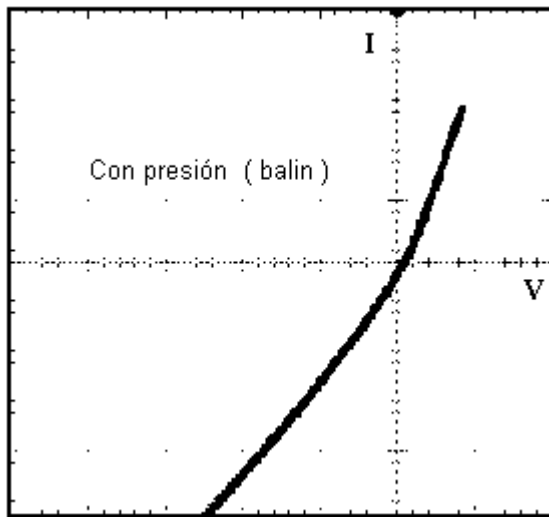
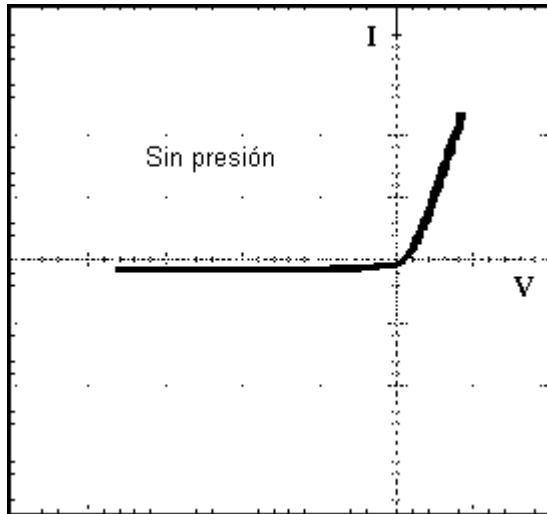


Figura 7. Características I-V del sensor sin y con presión.

En la figura 7, la punta con la que se aplica la presión puntual se utiliza también como uno de los electrodos (ver figura 2), para descartar cualquier efecto de daño a la integridad de la película; también, se conectaron los electrodos en forma independiente del de la punta de presión puntual, el resultado es similar y se muestra en la figura 8.

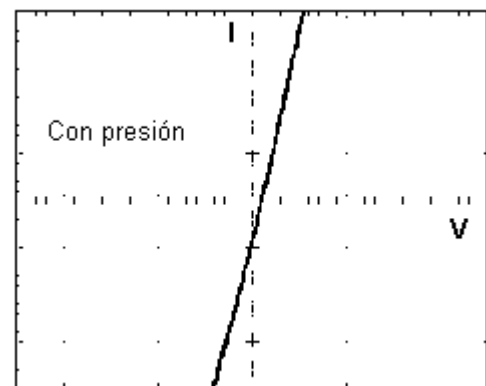
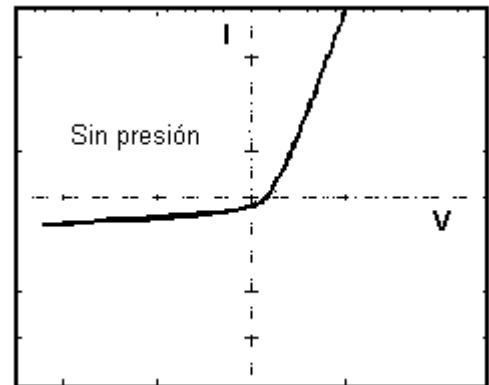
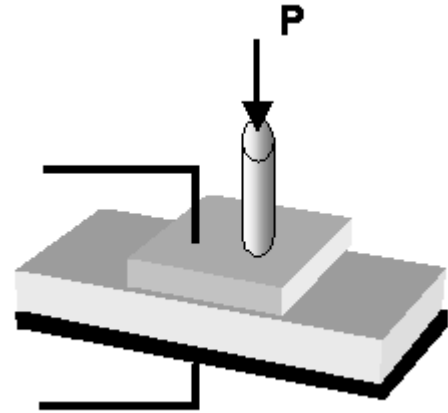


Figura 8. Esquema de la caracterización I-V con compresión uniaxial en un lugar diferente.

Conclusiones

Se confirmó por RF y UV que las películas obtenidas por sublimación a partir del material cristalino sintetizado en este centro, son efectivamente de metal-ftalocianinas (MePc).

Existe el efecto tensorresistivo en las películas de metalo-ftalocianinas.

Los cambios drásticos tensiométricos en las características I-V, pueden estar conectados a los efectos encontrados por Berling *et al* [4] en películas MePc de metales divalentes. Suponiendo un crecimiento de morfología ordenada (ver introducción), es posible explicarse que la presión uniaxial reduce el solapamiento de π -orbital de moléculas próximas causando el incremento de la movilidad de portadores y conductividad en la dirección normal a los planos moleculares.

Referencias

[1] *Phthalocyanines*, editado por C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, VCH Publishers, Weinheim, Germany, 1989-1996, Vols. 1-4.

[2] J. Simon, J-J. André, *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1985.

[3] H. Peisert, T. Schwieger, J.M. Auerhammer, M. Knupfer, M.S. Golden, y J. Fink, "Order on disorder: Copper phthalocyanine thin films on technical substrates", *J. Appl. Phys.*, AIP, USA, Vol. 90, 2001, pp. 466-469.

[4] Y.A. Berlin, N.G. Danielan, *et al.*, "High pressure sensitivity of conductivity observed for phthalocyanine complexes with divalent metals", *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, Nauka, Moscow, SSSR, Vol. 282, 1985, pp. 347-349.