

УДК 535.016

ЗАСТОСУВАННЯ ПОРИСТИХ ПЛІВОК SiO_x В СЕНСОРАХ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

К. ф.-м. н. А. В. Самойлов, к. ф.-м. н. В. А. Данько, Р. В. Христосенко,
Г. В. Дорожинський

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
Україна, м. Київ
samoylovanton@mail.ru

Оптимізовано технологію нанесення пористих плівок SiO_x . Показано значні адсорбуючі властивості пористих плівок SiO_x до парів сполук, що містять азот та вуглець. Встановлено, що пористі плівки SiO_x забезпечують більший відгук сенсору на зміну параметрів досліджуваного середовища, ніж при використанні чутливого елемента з золота. Результати досліджень можуть бути використані для виробництва високочутливих газових сенсорів для хімічної та харчової промисловості.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, пористий оксид кремнію, газовий сенсор

Одними з найбільш чутливих сучасних оптичних сенсорів є прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Резонансні умови зв'язку між поверхневими плазмонами та електромагнітним полем збуджуючого випромінювання дуже чутливі до зміни оптичних характеристик діелектричного середовища поблизу поверхні металевої плівки. Такі зміни можуть бути викликані адсорбцією аналіту, яка тим вище, чим більша питома поверхня чутливого елемента. Тому дуже перспективними середовищами для формування чутливих елементів ППР-сенсорів є пористі діелектричні шари. Як такі шари найчастіше використовують органічні плівки, недоліком яких є недостатня хімічна та термічна стійкість. Крім того, пористі оксидні шари мають ряд переваг порівняно з органічними пористими плівками: вони механічно, хімічно і термічно значно стійкіші, що розширює діапазон застосувань і дозволяє шляхом термічних та інших обробок відновлювати початковий стан.

В [1—3] показана можливість досягнення значної сенсорної чутливості плівок $\text{rOg-Al}_2\text{O}_3$, сформованих методом імпульсного лазерного осадження (ІЛО) в атмосфері інертного газу, що практично підтверджено при дослідженні за допомогою явища ППР їх відгуку на пари води, ацетону, етанолу та гексану в порівнянні з чутливістю непористої структури. Однак метод ІЛО не дозволяє отримувати однорідні по товщині та пористості плівки на підкладках значних розмірів, складно також контролювати і саму величину пористості нанесених шарів.

Наші попередні дослідження показали, що шари SiO_x , осаджені під ковзим кутом (glance angle deposited) у вакуумі, мають пористість до 60%, причому, змінюючи кут та інші умови осадження (температуру підкладки, швидкість осадження, тиск залишкових газів в вакуумній камері і т. д.) можна отримувати тонкошарові оксидні структури різної пористості та різного розміру пор.

Тому метою даного дослідження є оптимізація технологічних способів нанесення пористих плівок SiO_x в якості чутливих елементів, щоб підвищити чутливість та селективність ППР-сенсорів.

Було виготовлено експериментальні зразки з різними товщинами адсорбуючого шару (в інтервалі 50—140 нм). Зразки у вигляді тонких плівок SiO_x отримували термічним випаровуванням у вакуумі монооксиду кремнію чистотою 99,9% виробництва фірми Segas Inc. Товщина плівок контролювалася *in situ* методом кварцового осцилятора, а після напилення вимірювалася мікроінтерферометром МП-4. Неоднорідність товщини по поверхні зразка не перевищувала 5%.

Для вивчення кінетики адсорбції пористими зразками як адсорбат обирались прості сполуки, що містять азот та вуглець, а саме, аміак (NH_3) та ацетон (CH_3COCH_3). Плівки SiO_x були осаджені на кварцовий датчик частотоміра КІТ-1, на який попередньо було нанесено плівку золота. Зміна частоти коливаний кварцового осцилятора дозволяла відслідковувати зміну маси плівки, що знаходиться на кварцовому датчику, в результаті адсорбції парів. Під час адсорбційних досліджень кварцові осциля-

тори, один — з пористою плівкою SiO_x та два контрольні — без SiO_x -плівки (з нанесеним шаром золота) та з непористою плівкою SiO_x , поміщали в кювети з насиченими парами аміаку та ацетону. Відразу по цьому частоти коливань всіх осциляторів збільшувались і продовжували зростати з часом їх зберігання в кюветі. Зміна частоти осцилятора для суцільної плівки та для датчика із плівкою золота була значно менша (більш ніж на порядок), ніж у пористої плівки SiO_x . Після того, як зразки переносили на повітря, частоти коливань кварцових осциляторів починали зменшуватись, причому покази контрольних відновлювались до початкового стану, а частота для пористої плівки після різкого зниження стабілізувалась, однак після відпаду при температурі біля 300°C частота відновлювала початкове значення, тобто відбувається десорбція із пористого шару. Це дає можливість використовувати такий адсорбуючий шар багаторазово.

Експерименти по дослідженню сенсорної чутливості отриманих структур виконувалися на спектрометрі ППР «ПЛАЗМОН-6», розробленому в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України [4]. Спектрометр ППР працював в режимі Multiple mode, в якому при кожному скануванні визначався і записувався мінімум ППР-кривої. Для визначення сенсорної чутливості структур виконували заміну мікронасосом води розчином хлористого калію в протічній двокамерній кюветі, котра була розташована над досліджуванним зразком таким чином, що забезпечувала контакт рідини з SiO_x -плівкою. Кінетика зсуву мінімуму ППР записувалася за допомогою спеціально розробленої програми. Найбільший зсув мінімуму дала пориста плівка SiO_x товщиною 60 нм.

Дослідження кінетики адсорбції парів органічних речовин показали, що пориста SiO_x -плівка може адсорбувати значний об'єм парів (до 20% від власної маси), що дозволяє використовувати її як адсорбуючий шар в оптичних сенсорах. Встановлено, що пористі SiO_x -плівки забезпечують більший відгук на зміну середовища над сенсором ППР, ніж сенсори, в яких використовуються лише золоті плівки з товщиною, оптимальною для збудження ППР. Використання додаткового верхнього шару золота над плівкою SiO_x розширює динамічний діапазон роботи ППР-сенсору (за рахунок зсуву мінімуму ППР-кривої в область менших кутів) та підвищує чутливість за рахунок хвилеводного ефекту.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Ушенін Ю. В., Христосенко Р. В., Самойлов А. В., Громовой Ю. С., Каганович Э. Б., Манойлов Э. Г., Кравченко С. А., Снопко Б. А. Планарные волноводные структуры на основе нанопористых пленок оксида алюминия в условиях поверхностного плазмонного резонанса // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.— 2011.— № 46.— С. 33—40.
2. Ушенін Ю. В., Христосенко Р. В., Самойлов А. В., Громовой Ю. С., Каганович Э. Б., Манойлов Э. Г., Кравченко С. А., Снопко Б. А. Тонкі плівки пористого оксиду алюмінію, одержані імпульсним лазерним осадженням, для поверхневих плазмон-поляритонних сенсорних структур // Фізика і хімія твердого тіла.— 2012.— Т. 13, №. 1.— С. 259—264.
3. Ушенін Ю. В., Христосенко Р. В., Самойлов А. В., Дорожинский Г. В., Каганович Э. Б., Манойлов Э. Г., Снопко Б. А. Оптоэлектронные сенсорные структуры на основе пленок пористого оксида алюминия, полученных импульсным лазерным осаждением // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.— 2012.— № 47.— С. 40—45.
4. Венгер Е. Ф., Зинько С. А., Мацас Е. П., Самойлов А. В., Ушенін Ю. В., Христосенко Р. В., Ширшов Ю. М. Спектрометр поверхневого плазмонного резонансу Плазмон-6.— Тези доповідей науково-практичної конференції СЕНСОР-2007 (Україна, Одеса).— 2007.— С. 111.

A. V. Samoylov, V. A. Dan'ko, R. V. Khristosenko, G. V. Dorozinsky
Application of porous SiO_x films in sensors based on surface plasmon resonance.

The technological method of porous films SiO_x deposition was optimized. A significant adsorbent property of SiO_x porous films (up to 20% of their weight) to the vapors of compounds containing nitrogen and carbon is shown. It was established that porous SiO_x films provide greater sensor feedback on parametric variation of the medium (1.8 times) than when only a gold film is used as a sensing element. The research results can be used for the production of high sensitive gas sensors for chemical and food industry.

Keywords: *surface plasmon resonance, porous silicon oxide, gas sensor.*