

УДК 535.016

ПОРУВАТІ ПЛІВКИ SiO_x В ГАЗОВИХ СЕНСОРАХ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

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

Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
Україна, м. Київ
khrstosenko@ukr.net

Оптимізовано технологію нанесення поруватих плівок SiO_x . Показано значні адсорбуючі властивості поруватих плівок SiO_x до парів сполук, що містять азот та вуглець. Встановлено, що поруваті плівки SiO_x забезпечують більший (понад 15 разів) відгук сенсору на зміну параметрів досліджуваного середовища, ніж при використанні чутливого елемента з золота. Встановлено, що для різних газових сумішей спостерігається різний відгук сенсора, що забезпечує його селективність при аналізі складних газових сумішей. Результати досліджень можуть бути використанні для виробництва високочутливих газових сенсорів для хімічної та харчової промисловості.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, поруватий 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 збуджувального випромінювання дуже чутливі до зміни оптичних характеристик діелектричного середовища поблизу поверхні металевої плівки. Такі зміни можуть бути викликані адсорбцією аналіту, яка тим вища, чим більша питома поверхня чутливого елемента. Тому дуже перспективними середовищами для формування чутливих елементів ППР-сенсорів є поруваті діелектричні шари. В якості таких шарів найчастіше використовують органічні плівки, недоліком яких є недостатня хімічна та термічна стійкість. Крім того, поруваті оксидні шари мають ряд переваг порівняно з органічними поруватими 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 $\text{por-Al}_2\text{O}_3$, 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 непоруватої структури. Однак метод ІЛО не дозволяє отримувати однорідні по товщині та поруватості плівки на підкладках значних розмірів, складно також контролювати і саму величину поруватості нанесених шарів.

Наші попередні дослідження показали, що шари SiO_x , осаджені під ковзним кутом (glance angle deposited) у вакуумі, мають поруватість 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 поруватості та різного розміру пор.

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

Було виготовлено експериментальні зразки з різними значеннями товщини адсорбуючого шару (50—140 нм). Зразки у вигляді тонких плівок SiO_x отримували термічним випаровуванням у вакуумі монооксиду кремнію чистотою 99,9% виробництва фірми CeraC 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 поруватими зразками в якості адсорбату обирались прості сполуки, що містять азот та вуглець, а саме, етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), метанол (CH_3OH), аміак (NH_3) та ацетон (CH_3COCH_3). Плівки SiO_x були осаджені на кварцовий датчик частотоміра КІТ-1, на який попере-

дньо було нанесено плівку золота. Зміна частоти коливань кварцового осцилятора дозволяла відслідковувати зміну маси плівки, що знаходиться на кварцовому датчику, в результаті адсорбції парів.

Експерименти по дослідженню сенсорної чутливості отриманих структур виконувалися на спектрометрі ППР «ПЛАЗМОН-6», розробленому в Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова [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 плунжерним насосом кімнатного повітря парами відповідних сполук у вимірювальній двоканальній кюветі, котра була розташована над досліджуваним зразком таким чином, що забезпечувала контакт газової суміші з SiO_x -плівкою. Кінетика зсуву ППР мінімуму записувалася за допомогою спеціально розробленої програми. Найбільший зсув максимуму дала порувата плівка SiO_x товщиною 140 нм.

Дослідження кінетики адсорбції парів органічних речовин показали, що порувата SiO_x -плівка може адсорбувати значний об'єм парів (до 20% від власної маси), що дозволяє використовувати її в якості адсорбуючого шару в оптичних сенсорах. Встановлено, що поруваті SiO_x -плівки забезпечують більший відгук на зміну середовища над ППР-сенсором, ніж сенсори, в яких використовуються лише золоті плівки з оптимальною товщиною 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. Спостерігалось збільшення відгуку на зміну показника заломлення газового середовища біль ніж в 15 разів, що забезпечує можливість детектування наявності шкідливих викидів в атмосфері при їх концентрації меншій, 50 ppm.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Ушенин 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. Ушенин 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. Ушенин 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 Є. Ф., Зинь С. А., Мацас Є. П., Самойлов А. В., Ушенин Ю. В., Христосенко Р. В., Ширшов Ю. М. Спектрометр поверхневого плазмонного резонансу Плазмон-6 // Тези доповідей науково-практичної конференції «СЕНСОР-2007».— Україна, м. Одеса.— 2007.— С. 111.

R. V. Khristosenko, V. A. Dan'ko, G. V. Dorozinsky

Porous SiO_x films in gas-sensors based on surface plasmon resonance.

The technological methods of porous films SiO_x deposition were optimized. A significant adsorbent property of porous films of SiO_x (up to 20% of its own weight) to the vapors of compounds containing nitrogen and carbon is shown. It was established that different gas mixtures observed different response sensor that provides selectivity. It was found that there is a different sensor response for different gas mixtures, which ensures sensor's selectivity in the analysis of complex gas mixtures. 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.*