

УДК 535.016

ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК SiO_x ЗА ДОПОМОГОЮ ГАЗОВОГО СЕНСОРА НА ОСНОВІ ЯВИЩА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

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

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

Показано значні адсорбуючі властивості поруватих плівок SiO_x до парів сполук, що містять азот та вуглець. Поруваті плівки SiO_x забезпечують більший (понад 20 разів) відгук сенсору на зміну параметрів досліджуваного середовища, ніж при використанні чутливого елемента з золота. 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, засновані на поверхнево-му плазмонному резонансі (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 більше 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.

Метою даної роботи є дослідження сенсорних властивостей чутливих елементів ППР-приладів з додатковим шаром SiO_x та їх використання для підвищення чутливості та селективності ППР-сенсорів.

Було виготовлено експериментальні зразки з товщиною адсорбуючого шару 140 ± 10 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 наплення 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 попередньо було нанесено плівку золота. Зміна частоти коливальних 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 рефрактометрі ППР «ПЛАЗМОН-71» серії «Плазмон», розробленому в ІФП ім. В. Є. Лашкарьова [4]. Рефрактометр працював в режимі Multiple mode, в якому при кожному скануванні визначався і записувався мінімум характеристики відбиття. Для визначення сенсорної чутливості структур виконували заміну плунже-

рним насосом кімнатного повітря парами відповідних сполук у вимірювальній двоканальній кюветі, котра була розташована над досліджуваним зразком таким чином, що забезпечувала контакт газової суміші з плівкою SiO_x . Кінетика зсуву мінімуму характеристики відбиття записувалася за допомогою спеціально розробленої програми. Найбільший кутовий зсув мінімуму ППР-кривої спостерігався для парів метанолу і становив $0,261^\circ$ для 10%-ої газової суміші з повітрям, що не суперечить результатам попередніх досліджень ($0,264^\circ$) [5]. Додатково було досліджено пари розчинників: вайтспіріту та бензину. Відгук чутливого елемента без додаткового шару кремнію (рис. 1, а) та відносно підсилення відгуку з додатковим шаром для насичених парів всіх досліджуваних речовин представлено на рис. 1, б.

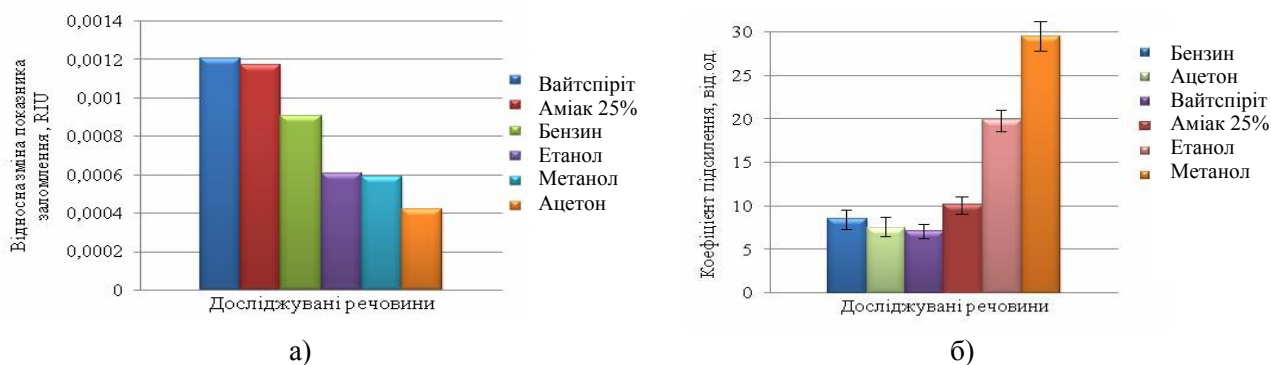


Рис. 1. Відгук золотого чутливого елемента на насичені пари аналітів (а) та відносно підсилення відгуку при наявності додаткового шару поруватого оксиду кремнію (б)

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 (47 ± 2 нм для довжини хвилі лазера 850 нм). Спостерігалось збільшення відгуку на зміну показника заломлення газового середовища в понад 20 разів, що забезпечує можливість детектування наявності шкідливих викидів в атмосфері при їх концентрації, меншій 1 мг/м^3 .

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Ушенін Ю.В., Христосенко Р.В., Самойлов А.В. и др. 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. та ін. 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. и др. Оптоэлектронные сенсорные структуры на основе пленок пористого оксида алюминия, полученных импульсным лазерным осаждением // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.— 2012.— № 47.— С. 40—45.
4. Венгер С.Ф., Зинь С.А., Мацас Є.П. ті ін. Спектрометр поверхневого плазмонного резонансу Плазмон-6 // Тези доповідей науково-практичної конференції СЕНСОР-2007.— Україна, м. Одеса.— 2007.— С. 111.
5. Дорожинский Г.В., Лобанов М.В., Маслов В.П. Обнаружение паров метанола методом поверхностного плазмонного резонанса // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.— 2015.— № 4(76).— С. 4–7.

R. V. Khristosenko, V. A. Dan'ko, G. V. Dorozinsky, G. V. Kushnir, Yu. V. Ushenin
Gas-sensor based on surface plasmon resonance phenomenon

The technological methods of SiO_x porous films deposition was optimized. A significant adsorbent property of SiO_x porous films (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 established that porous SiO_x films provide greater feedback of sensor on change parameters of the medium (more than 20 times) than when only 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.*