

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

УДК 535.016; 538.95

ОПТИЧНІ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНОГО SiO_2 З ВПРОВАДЖЕНИМ В ІОННІ ТРЕКИ ДІОКСИДОМ ОЛОВА НА КРЕМНІЇ

¹М. Л. Дмитрук, ¹О. С. Кондратенко, ²Л. О. Власукова, ²П. В. Кучинський

¹Інститут фізики напівпровідників НАН України, просп. Науки, 41, 03028, Київ, Україна
Тел.: + 38 (044) – 525 – 65 – 46, e-mail: dmitruk@isp.kiev.ua

²Білоруський державний університет, вул. Курчатова, 5, 220064, Мінськ, Білорусь

ОПТИЧНІ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНОГО SiO_2 З ВПРОВАДЖЕНИМ В ІОННІ ТРЕКИ ДІОКСИДОМ ОЛОВА НА КРЕМНІЇ

М. Л. Дмитрук, О. С. Кондратенко, Л. О. Власукова, П. В. Кучинський

Анотація. Досліджено вплив опромінення швидкими важкими іонами ^{131}Xe на оптичні та адсорбційні властивості пластин SiO_2/Si з впровадженими в нанопори частинками діоксида олова (SnO_2). Оптичні константи (n , k) композиту визначено методом багатокутової монохроматичної еліпсометрії ($\lambda = 632.8$ нм) як в атмосферному середовищі, так і в парах ацетону. Показано, що впровадження SnO_2 в об'єм пористого діоксиду кремнію (SiO_2) призводить до змін ефективної діелектричної проникності композитного пористого шару та збільшує чутливість активного елемента сенсора до парів ацетону.

Ключові слова: треки важких іонів, наноккомпозит, газочутливі сенсори, оптичні властивості, SnO_2

OPTICAL AND SENSITIVE PROPERTIES OF AMORPHOUS SiO_2 TIN DIOXIDE WITH EMBEDDED INTO ION TRACKS ON SILICON

N. L. Dmitruk, O. S. Kondratenko, L. A. Vlasukova, P. V. Kuchynsky

Abstract. The influence of irradiation by heavy ions ^{131}Xe on optical and adsorption properties SiO_2/Si plates with tin dioxide (SnO_2) particles embedded into nanopores was investigated. The optical constants (n , k) of the composite were determined by multiangle monochromatic ellipsometry ($\lambda = 632.8$ nm) in the atmospheric environment as well as in acetone vapor. It is shown that the incorporation of SnO_2 in porous silicon dioxide (SiO_2) leads to a changes of the effective permittivity of the composite porous layer and increases the sensitivity of the active element of the sensor to the vapors of acetone.

Keywords: heavy ion tracks, nanocomposite, gas-sensitive sensors, optical properties, SnO_2

ОПТИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО SiO_2 С ВНЕДРЕННЫМ В ИОННЫЕ ТРЕКИ ДИОКСИДОМ ОЛОВА НА КРЕМНИИ

Н. Л. Дмитрук, О. С. Кондратенко, Л. А. Власукова, П. В. Кучинский

Аннотация. Исследовано влияние облучения быстрыми ионами ^{131}Xe на оптические и адсорбционные свойства пластин SiO_2/Si с внедренными в нанопоры частицами диоксида олова (SnO_2). Оптические константы (n , k) композита определены методом многоугловой монохроматической эллипсометрии ($\lambda = 632.8$ нм) как в атмосферной среде, так и в парах ацетона. Показано, что внедрение SnO_2 в объем пористого диоксида кремния (SiO_2) приводит к изменению эффективной диэлектрической проницаемости композитного пористого слоя и увеличивает чувствительность активного элемента сенсора к парам ацетона.

Ключевые слова: треки тяжелых ионов, нанокompозит, газочувствительные сенсоры, оптические свойства, SnO_2

Вступ

Композитні матеріали на основі пористих діелектриків з включеннями металевих наночастинок, є перспективними з точки зору їх застосування в опто- та нанoeлектроніці. Властивості композитного середовища можуть суттєво відрізнятись від властивостей як відповідного об'ємного матеріалу, так і окремих наночастинок, що його формують [1, 2]. Крім того, розвинена поверхня пористих середовищ здатна ефективно адсорбувати молекули, що сильно впливає на їхні оптичні константи,

люмінесцентні та електрофізичні властивості, тобто дозволяє використовувати такі середовища як сенсоры.

Особливої уваги заслуговують композитні середовища, в яких впроваджені нанооб'єкти є частково впорядковані. Одним із таких матеріалів є пористий кремній, який являє собою скелетон (кістяк) із кремнієвих нанокристалітів, розділених порожнинами (порами). Для використання в нанoeлектроніці серед різноманітних способів отримання композитних пористих матриць вельми перспективним є нетрадиційний спосіб – опромінення швидкими важкими іонами [3]. Важкі іони високої енергії створюють в матеріалі вздовж своїх

траекторій розплавлені області з високою густиною іонізації, в яких відбувається деструкція матеріалу. Це призводить (після хімічного витравлювання) до утворення пористої структури з наскрізними порами циліндричної форми. Розміри пор та їхній просторовий розподіл в пористих структурах можна регулювати шляхом вибору типу бомбардуючих частинок, їхньої енергії та режиму хімічної обробки.

Зокрема, пористий кремній являє собою композитний матеріал, що дозволяє використовувати його в сенсорній технології як чутливий елемент вологості [4]. Можна сподіватись, що на базі таких нанокompозитних пористих матриць можуть бути створені й інші газочутливі сенсори, в яких використовується ефект зміни ефективних оптичних констант пористого матеріалу при адсорбції молекул різних речовин.

Покращення чутливості таких сенсорів та певна селективність їх можуть бути досягнуті шляхом заповнення пор кремнієвої матриці частинками різних матеріалів, зокрема діоксидом олова (SnO_2) [5, 6]. SnO_2 являє собою широкзонний напівпровідник ($E_g \geq 3\text{eV}$), який інтенсивно випромінює світло при кімнатній температурі в ближній УФ та видимій областях, характеризується високими адсорбційними властивостями і реакційною здатністю, що робить його привабливим у використанні як у сенсоріці, так і в оптоелектроніці при розробці пристроїв, що працюють в цьому спектральному діапазоні. Наприклад, в низці робіт досліджувались мікроструктура і фізичні [7] та сенсорні [8] властивості кластерних плівок SnO_2 , впроваджених в кремнієву матрицю.

Дана робота спрямована на вивчення зміни оптичних властивостей нанокompозитної кремній-оксидної матриці з впровадженими в неї частинками SnO_2 , котрі внаслідок взаємодії з навколишнім газовим середовищем (зокрема з молекулами ацетону) можуть бути використані для конструювання оптохімічних сенсорів.

Отримання зразків та методи їх дослідження

Для виготовлення нанокompозитного матеріалу використовували пластини монокристалічного Si n-типу (КЕФ-4.5 з питомим опором 4.5 Ом·см) з природним окисним шаром товщи-

ною близько 4 нм плівкою аморфного діоксиду кремнію (SiO_2) та структури із системою нанорозмірних пор у товстому шарі SiO_2 . Для створення системи нанорозмірних пор в діоксиді кремнію спочатку вирощували товстий шар SiO_2 товщиною 500 нм (методом термічного оксидування кремнієвих підкладок) з наступним опроміненням структури швидкими іонами ^{131}Xe (130 MeV, доза $(1-5) \times 10^8 \text{ см}^{-2}$). Це призводило до утворення прихованих треків, котрі після хімічної обробки в 1.5 % розчині HF протягом 50 хвилин витравлювались до нанорозмірних отворів. Для отримання нанокompозиту методом золь-гель технології осаджували діоксид олова (SnO_2) на поверхню SiO_2 та в матрицю пористого шару SiO_2 ($d \approx 500 \text{ нм}$). Оптичні та сенсорні властивості модифікованих опроміненням кремнієвих зразків досліджувались методом монохроматичної лазерної еліпсометрії з використанням еліпсометра ЛЕФ-3М ($\lambda = 632.8 \text{ нм}$). Багатокутові монохроматичні вимірювання поляризаційних кутів Ψ , Δ проводились за двозонною методикою поблизу головного кута падіння структури (коли $\Delta \approx 90^\circ$ і досягається максимальна чутливість) [9] з точністю 0.09° для Δ та 0.03° для Ψ .

При проведенні еліпсометричних вимірювань зразок розміщувався в спеціально сконструйованій камері, в якій можна було змінювати склад газового середовища. Вимірювання проводились в двох середовищах: повітрі та насиченій парі ацетону при кімнатній температурі 20° C . Зразки перебували в насичених парах ацетону протягом 3 годин.

Оптичні константи, а саме комплексний показник заломлення $N = n - ik$ композиту, визначали шляхом розв'язування оберненої еліпсометричної задачі методом мінімізації квадратичної цільової функції спеціального виду [10]. Морфологія поверхні покриття вивчалась за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) типу Dimensional™ 300. АСМ вимірювання проводились у повітрі при кімнатній температурі із застосуванням вістря з нітриду кремнію на пружному консольному елементі з коефіцієнтом жорсткості $0.01 - 0.6 \text{ Н/м}$ в режимі періодичного контакту (tapping mode). Радіус заокруглення вістря кантилевера приблизно дорівнював 10 нм. Такі дослідження дозволяють дослідити мікрорельєф поверхні композиту – кремній-оксидної матриці з частинками SnO_2 в приповерхневій області.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено 2D АСМ зображення зразків: SnO_2/Si та $\text{SnO}_2/\text{пористий SiO}_2/\text{Si}$ з різним ступенем поруватості кремній-оксидної матриці.

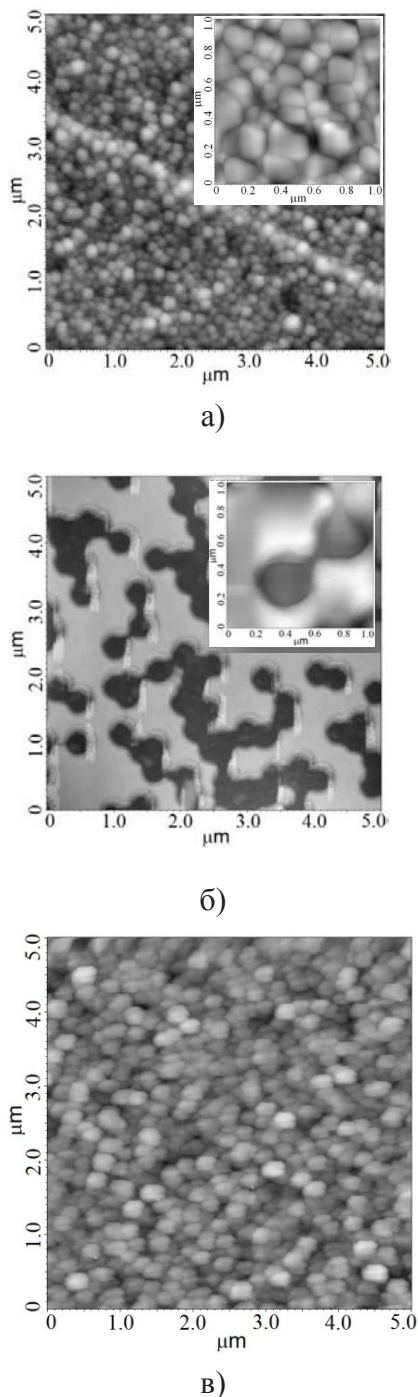
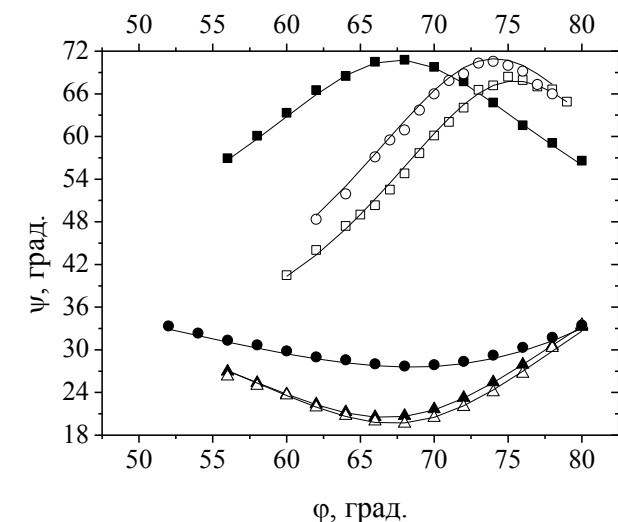


Рис. 1. АСМ зображення поверхні структур: SnO_2/Si (а), $\text{SnO}_2/\text{пористий SiO}_2/\text{Si}$ (б, в). На рис. 1в діаметр пор кремній-оксидної матриці набагато менший за діаметр осаджених частинок SnO_2 (пояснення в тексті).

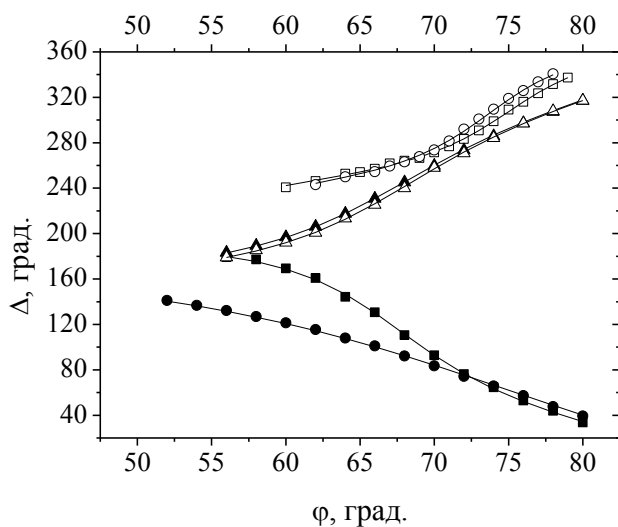
Дослідження топології поверхневого покриття показало, що плівка SnO_2 на поверхні кремнію за своєю структурою не є суцільною (вставка рис. 1 а), а складається із зерен, середній діаметр яких 160-200 нм, а середня висота дорівнює приблизно 80 нм. Пористі структури (рис. 1 б, в) з плівкою SnO_2 на пористій оксидній плівці мають інший рельєф поверхні. Спостерігається нерівномірне заповнення пористого шару діоксиду кремнію шаром SnO_2 . Як видно з рис. 1б, пори являють собою отвори майже однакового розміру (діаметр дорівнює близько 400 нм) і формують в шарі SiO_2 наскрізні канали аж до поверхні Si . З аналізу топології поверхні ділянки на дні пори та ділянок поблизу пор випливає, що частинки діоксиду олова локалізовані поблизу дна пор, а власне пори виявились заповненими наночастинками не повністю (вставка на рис. 1 б). Подібний випадок спостерігався в роботі [11], де досліджувався поперечний переріз нанокompозиту «пористий кремній – SnO_2 » методом електронної мікроскопії. Виявилось, що матриця пористого кремнію складається з набору циліндричних макропор діаметром $0.5 \div 0.7$ мкм, розміщених паралельно одна одній, а зерна SnO_2 розміщені на дні та стінках пор.

В іншому випадку, коли діаметр пор кремній-оксидної матриці набагато менший за діаметр осаджених частинок SnO_2 (рис. 1 в), рельєф поверхні – інший. Важливо підкреслити, що різниця в топології поверхні даних структур полягає в неоднаковому ступені пористості початкового наноструктурованого шару SiO_2 .

Методом багатокутової еліпсометрії досліджено зразки на основі пористого SiO_2/Si в атмосферному середовищі та в насичених парах ацетону. Вибір ацетону зумовлений широким практичним застосуванням оптичних сенсорів його пари (що можуть бути створені на основі композитних матеріалів) в різних галузях промисловості та в медицині. Оскільки діелектрична проникність ацетону $\epsilon = 21$, слід очікувати значної зміни ефективної діелектричної проникності пористого шару при адсорбції ацетону. На рис. 2 наведено кутові залежності поляризаційних кутів $\Psi(\varphi)$ $\Delta(\varphi)$ структур в різних середовищах.



а)



б)

Рис. 2. Кутові залежності $\Psi(\varphi)$ (а), $\Delta(\varphi)$ (б) для структури $\text{SnO}_2/\text{пористий SiO}_2/\text{Si}$: ■ – експериментальні дані, отримані вимірюванням в повітрі, □ – в парі ацетону; для структури пористий SiO_2/Si : ▲ – вимірювання в повітрі, Δ – в парі ацетону; для структури SnO_2/Si : о – вимірювання в повітрі, ○ – в парі ацетону.

У випадку плівки SnO_2 , осадженої на кремнієву підкладку для розрахунку оптичних констант використовувалась одношарова модель «окисна плівка SnO_2 на кремнії» (рис. 1а), причому використовувалися відомі оптичні константи монокристалічного Si: $N = 3.882 - i0.019$ [12] на довжині хвилі $\lambda = 632.8$ нм.

Для структури з осадженою на пористий SiO_2 плівкою SnO_2 кутові залежності $\Psi(\varphi)$ і $\Delta(\varphi)$ істотно відрізнялись від структури SnO_2/Si . В цьому випадку для розрахунків обиралась двошарова модель: 1) пористий SiO_2 з повітрям в порах, 2) матриця пористого SiO_2 , заповнена частинками оксиду олова та кремнієва підкладка. Підставою для вибору такої моделі також слугували АСМ зображення поверхні нанокompatитних структур (рис. 2 б, в). З аналізу зображень випливає, що на дні пор перебували наночастинки SnO_2 , а глибина незаповненої частини пор була ~ 200 нм.

У випадку, коли розміри пор та кремнієвих нанокристалітів набагато менші за довжину хвилі випромінювання, нанокompatит можна розглядати як однорідне середовище з деякими ефективними оптичними параметрами, відмінними від об'ємних значень та чутливими до адсорбції пари (газів) [13]. В Таблиці 1 наведено результати розрахунку ефективних оптичних констант (n_{eff} , k_{eff} , d_{eff}) шарів нанокompatитів на основі кремнію, визначені методом багатокуткової еліпсометрії.

Таблиця 1.

Оптичні параметри структур на основі кремнію, визначені методом багатокуткової еліпсометрії ($\lambda = 632.8$ нм)

Структура	$n_{\text{eff}1}$	$k_{\text{eff}1}$	$d_{\text{eff}1}$, нм	$n_{\text{eff}2}$	$k_{\text{eff}2}$	$d_{\text{eff}2}$, нм
SnO_2/Si	2.040	0.020	200.00	–	–	–
пор. SiO_2/Si	1.436	0.000	530.00	–	–	–
пор. $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2+\text{SiO}_2/\text{Si}$	1.200	0.050	190.00	2.100	0.020	200.00

Як видно з рис. 2, спостерігається зміна кутових залежностей поляризаційних кутів $\Psi(\varphi)$, $\Delta(\varphi)$ при перебуванні даних структур в парі ацетону порівняно з вимірюваннями в повітрі. При цьому екстремум $\Psi(\varphi)$ зсувається в напрямку більших кутів при вимірюваннях в парі ацетону, що свідчить про зміну ефективного показника заломлення шарів внаслідок адсорбції.

Чутливість еліпсометричних параметрів досліджуваних структур до адсорбції пари різних речовин можна чисельно оцінити шляхом розрахунку параметра

$$S_{\Psi} = \frac{\Delta\Psi}{\rho_{нас}} = \frac{\Psi_{нас}^{\min} - \Psi_0^{\min}}{\rho_{нас}}, \quad (1)$$

де $\rho_{нас}$ – густина насиченої пари, а $\Psi_{нас}^{\min}$ та Ψ_0^{\min} – величини в мінімумах кутових залежностей $\Psi(\varphi)$ при вимірюваннях за наявності та відсутності насичених парів, відповідно.

Проведені дослідження зразків в газовому середовищі виявили різну зміну параметра чутливості до наявності молекул ацетону. Так, для структури з пустими наскрізними порами SiO_2/Si спостерігалась зміна значення Ψ в екстремумі. Проте в структурах з осадженою плівкою SnO_2 спостерігалось суттєве зміщення екстремуму функції $\Psi(\varphi)$, яке може бути охарактеризоване іншим параметром S_{φ} :

$$S_{\varphi} = \frac{\Delta\varphi_{extr}}{\rho_{нас}}, \quad (2)$$

де φ_{extr} – значення кута, при якому функція $\Psi(\varphi)$ має екстремум.

В Таблиці 2 наведено розраховані параметри чутливості S_{Ψ} та S_{φ} для пористого SiO_2 та структури SnO_2 /пористий SiO_2/Si .

Таблиця 2.

Параметри чутливості по кутах Ψ і φ для пористого SiO_2 та структури SnO_2 /пор SiO_2/Si до адсорбції молекул ацетону

Структура	$\Delta\Psi$, град.	S_{Ψ} , град./г см ⁻³	$\Delta\varphi$, град.	S_{φ} , град./г см ⁻³
пор. SiO_2/Si	1.0	0.18×10^4	2.0	0.36×10^4
SnO_2 /пор. SiO_2/Si	2.4	0.43×10^4	7.0	1.27×10^4

Як бачимо, впровадження SnO_2 в об'єм пористого діоксида кремнію призвело до зростання чутливості. Причиною цього може бути додаткова (підсилена) адсорбція молекул ацетону на поверхні плівки SnO_2 .

Адсорбція в пористих або наноострівцевих матеріалах має кілька механізмів, які залежать від особливостей морфології поверхонь. Визначальну роль при адсорбції молекул насиче-

ної пари пористими структурами відіграє капілярна конденсація. При малих концентраціях пари основним механізмом адсорбції є моно- і полімолекулярна адсорбція, яка призводить до об'ємного заповнення мікропор. В наноострівцевих матеріалах механізм адсорбції визначається розмірами і поверхневою концентрацією острівців. В роботі [14] показано, що в таких системах адсорбовані молекули можуть розташовуватись поблизу границь між сусідніми острівцями, або концентруватись поблизу їх вершин. Таким чином, фізична адсорбція в пористих структурах ймовірно характеризується неоднорідною поверхневою концентрацією адсорбованих молекул, що ускладнює розрахунок ефективних оптичних констант досліджуваних структур SnO_2 /пористий SiO_2/Si . При цьому розмір молекули спирту чи ацетону (довжина зв'язку C-H порядку 0.15 нм) набагато менший за розмір пор (~ 400 нм) та наночастинок SnO_2 (~ 80 нм).

Висновки

Опромінення структур SiO_2/Si швидкими іонами ^{131}Xe призводить до створення дисперсних структур з великим відношенням поверхні до об'єму та ефективними оптичними константами, чутливими до адсорбції пари (газів). Зміна ефективних оптичних параметрів оксидного шару на поверхні модифікованих кремнієвих структур зумовлена створеною поруватістю композитного шару матеріалу.

Адсорбція пари ацетону в нанопорах багатопористих структур призводить до зміни ефективної діелектричної проникності пористого шару, що надійно фіксується еліпсометричними вимірюваннями і може бути використане для створення відповідного сенсора наявності ацетону в доквіллі.

Впровадження в пористу матрицю наночастинок SnO_2 збільшує чутливість активного елемента до ацетону.

Список літератури

- [1] Венгер Є. Ф., Гончаренко А. В., Дмитрук М.Л. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ. – К.: Наук. думка, 1999.– 347 с.
- [2] Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокмполитов на основе пористых систем // УФН. – 2007. – Т. 177, № 6. – С. 619-638.
- [3] Реутов В. Ф., Дмитриев С. Н. Ионно-трековая нанотехнология // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хім. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 74-80.
- [4] Дмитрук М.Л., Кондратенко О.С., Пінковська М.Б., Хіврич В.І., Власукова Л.О., Кучинський П.В. Оптичні та сенсорні властивості наноструктурованого кремнію, опроміненого високоенергетичними частинками (протони, α -частинки, важкі іони) // УФЖ. – 2010. – Т. 55, №7. – С. 811-819.
- [5] Losurdo M., Barreca D., Capezzuto P., Bruno G., Tondello E. Interrelation between nanostructure and optical properties of oxide thin films by spectroscopic ellipsometry // Surface and Coating Technology. – 2002. – Vol. 151-152. – P. 2-8.
- [6] Kim T.W., Lee D.U., Choo D.C. et al. Optical parameters in SnO₂ nanocrystalline textured films grown on p-InSb (111) substrates // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2002. – Vol. 63. – P. 881-885.
- [7] Tagliente M.A., Bello V., Pellegrini G., Mattei G., Mazzoldi P., Massaro M., Carbone D. Synthesis and characterization of SnO₂ nanoparticles embedded in silica by ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2010. – 268. – P. 3063-3065.
- [8] Angelucci R., Poggi A., Dori L., Cardinali G.G., Parisini A., Tagliani A., Mariasaldi M., Cavani F. Permeated porous silicon for hydrocarbon sensor fabrication // Sensors and Actuators. – 1999. – Vol. 74. – P. 95–99.
- [9] Аззам Р.М., Башара Н.М. Эллипсометрия и поляризованный свет. – М.: «Мир», 1981.
- [10] Антонюк В.Н., Дмитрук Н.Л., Медведева М.Ф. Эллипсометрия в науке и технике. – Новосибирск, Наука, 1987.
- [11] Angelucci R., Poggi A., Dori L. et al. Permeated porous silicon for hydrocarbon sensor fabrication // Sensors and Actuators. – 1999. – Vol. 74. – P. 95-99.
- [12] Aspnes D.E., Studna A.A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 27, № 2. – P. 985-1009.
- [13] Вашпанов Ю.А., Смынтына В.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников. – Одесса: «Астропринт», 2005.
- [14] Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Бормонтов Е.Н. Адсорбционно-емкостная порометрия // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, Вып. 7. – С. 850-853.