

**Т.Є. Вакарюк, Ю.С. Громовой, В.А. Данько,
Г.В. Дорожинський, С.А. Зиньо,
І.З. Індутний, А.В. Самойлов, Ю.В. Ушенін,
Р.В. Христосенко, П.Є. Шепелявий**

ВИКОРИСТАННЯ ПОРУВАТИХ ПЛІВОК SiO_x У СЕНСОРАХ НА БАЗІ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ

Наведено результати досліджень використання поруватих шарів SiO_x , отриманих за допомогою термічного осадження у вакуумі під ковзним кутом, у сенсорах на базі поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Характеристики таких плівок вивчено за допомогою оптичних та електронно-мікроскопічних методів, продемонстровано їх високу адсорбційну здатність, що дає змогу використовувати такі плівки як адсорбувальний шар в оптичних сенсорах. З'ясовано, що використання поруватих плівок SiO_x забезпечує більший відгук на зміну середовища чим ППР-сенсори, порівняно з сенсорами, де використовують лише золоті плівки оптимальної товщини для певної довжини хвилі збуджувального ППР електромагнітного випромінювання. Показано шляхи подальшої оптимізації параметрів ППР-сенсорів для збільшення їх чутливості та селективності та, відповідно, розширення можливостей застосування.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс (ППР), сенсор, поруваті шари SiO_x .

ВСТУП

Одними з найчутливіших сучасних оптичних сенсорів є прилади на базі 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 зумовлюватися адсорбцією аналіта, яка тим вище, чим більша питома поверхня чутливого елемента. Тому перспективними середовищами для формування чутливих елементів ППР-сенсорів є поруваті діелектричні шари. Як такі шари найчастіше використовують органічні плівки, недоліком яких є недостатня хімічна та термічна стійкість.

У працях [1–3] показана можливість досягнення значної сенсорної чутливості плівок $\text{roq-Al}_2\text{O}_3$, сформованих методом імпульсного лазерного осадження (ІЛО) в атмосфері інертного газу, що практично підтверджено при дослідженні за допомогою явища ППР їх відгуку на водяну пару, а також пари ацетону, етанолу та гексану, порівняно з чутливістю непоруватої структури. Однак, метод ІЛО не дає змоги отримувати однорідні по товщині та поруватості плівки на підкладках значних розмірів, складно також контролювати і саму поруватість нанесених шарів.

Результати досліджень показали, що поруватість шарів SiO_x , осаджених під ковзним кутом (glance angle deposited) у вакуумі, досягає 60 %, причому, змінюючи кут та інші умови осадження (температуру підкладки, швидкість осадження, тиск залишкових газів у вакуумній камері і т. д.), можна отримувати тонкошарові оксидні структури різної поруватості та з різним розміром пор. За рахунок різного розміру пор можна дискримінувати молекули адсорбатів за розміром і хімічною функціональністю, що дає змогу використовувати такі структури для розробки високочутливих та селективних газових сенсорів.

© Т.Є. Вакарюк, Ю.С. Громовой, В.А. Данько, Г.В. Дорожинський, С.А. Зиньо, І.З. Індутний, А.В. Самойлов, Ю.В. Ушенін, Р.В. Христосенко, П.Є. Шепелявий, 2013

Тому мета цієї праці — розробка та оптимізація технологічних способів нанесення нових поруватих чутливих елементів (зокрема плівок SiO_x) для оптичних сенсорів на базі ППР, що дасть змогу підвищити чутливість та селективність ППР-сенсорів. Крім того, поруваті оксидні шари мають низку переваг порівняно з органічними поруватими плівками: вони механічно, хімічно і термічно значно стійкіші. Це розширює діапазон їх застосувань і дає змогу шляхом термічних та інших обробок відновлювати початковий стан структури.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки у вигляді тонких плівок SiO_x отримували термічним випаровуванням у вакуумі (при залишковому тиску $1-2 \cdot 10^{-3}$ Па) монооксиду силіцію чистотою 99,9 % виробництва фірми Segas Inc. Зразки знаходились у камері на відстані 25 см від випарника під кутами від 0° до 75° між нормаллю до поверхні підкладки та напрямом на випаровувач. Швидкість осадження плівки на підкладку, орієнтовану перпендикулярно до потоку випаровуваної речовини, становила 5 нм/с, а швидкість випаровування не змінювалась зі збільшенням кута нахилу підкладки (α). Товщина плівок контролювалася *in situ* методом кварцового осцилятора, а після напилення вимірювалася мікроінтерферометром МП-4.

За допомогою вакуумного термічного осадження під кутом 75° між напрямом на випаровувач та нормаллю до підкладки проведено осадження поруватих SiO_x плівок на стандартні діелектричні підкладки з нанесеним шаром золота для дослідження плазмонного резонансу. Було виготовлено експериментальні зразки, які розрізнялися товщинами адсорбувального шару (в інтервалі 50–140 нм) та шару золота (10–30 нм), при цьому неоднорідність товщин по поверхні зразка не перевищувала 5 %.

Структуру плівок SiO_x , осаджених під різними кутами, вивчали за допомогою високороздільного електронного мікроскопа ZEISS EVO 50XVP.

Спектри ІЧ-пропускання вимірювали у діапазоні $800-1200 \text{ см}^{-1}$ з використанням спектрометра Spexord 80 на зразках, осаджених на поліровані сіліцієві підкладки, як опорний зразок використовували сіліцієву підкладку без напиленої плівки.

Для дослідження кінетики адсорбції парів органічних речовин сформованими поруватими структурами плівка SiO_x осаджувалась у вакуумі на кварцовий датчик частотоміра КИТ-1. Зміна частоти коливань кварцового осцилятора за відносно малої маси напиленої речовини пропорційна цій масі ($df/dm \sim f \cdot m$, де f — частота коливань, m — маса осадженої плівки). Таким чином, стежачи за частотою коливань датчика, можна відслідковувати зміну маси плівки, що знаходиться на кварцовому датчику, унаслідок адсорбції парів.

Дослідження сенсорної чутливості отриманих поруватих плівок виконувалися на розробленому в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України спектрометрі поверхневого плазмонного резонансу ПЛАЗМОН-6 [4]. Його оптичну схему наведено на рис. 1. Лазерний діод 1 знаходиться в фокусі лінзи-коліматора 2. Далі світло проходить через поляризатор 3

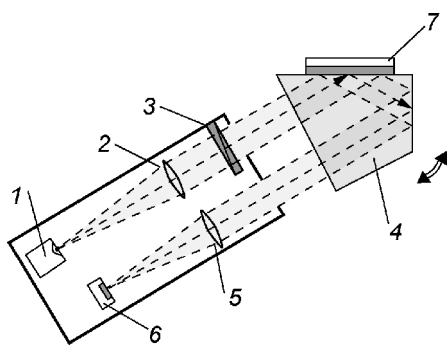


Рис. 1. Оптична схема спектрометра ПЛАЗМОН-6

і прямує до скляної оптичної ретропризми ПВВ 4 (скло Ф1), на верхній поверхні якої знаходиться досліджуваний зразок 7.

Оптичний контакт досліджуваного зразка і призми 4 забезпечується імерсійною рідиною з $n = 1,615$. За допомогою лінзи 5 відбите від призми світло потрапляє на чутливу поверхню фотоприймача 6. Зміна кута забезпечується поворотом призми.

3. РЕЗУЛЬТАТИ

На рис. 2 наведено мікрофотографію, одержану за допомогою електронного мікроскопа, перерізу досліджуваної плівки SiO_x , осадженої під кутом 75° . Видно, що таким чином осаджені плівки мають колончатую структуру, причому колони нахилені до нормалі до підкладки на певний кут β , який залежить від кута осадження плівок α . Діаметр колон змінюється від 10 до 100 нм. Зауважимо, що структура плівок не змінюється внаслідок високотемпературного відпалу у вакуумі чи в атмосфері інертного газу. Подібна структура спостерігалась для плівок багатьох речовин, скісно осаджених у вакуумі, причому співвідношення між кутами α та β описується певними емпіричними залежностями. Зокрема, для малих α інколи справджується так зване правило тангенсів: $\text{tg } \beta = 0,5 \text{ tg } \alpha$. Для великих α це співвідношення краще описується правилом косинусів: $\beta = \alpha - \arcsin[(1 - \cos \alpha)/2]$.

У табл. 1 подано експериментальні значення кутів для наших зразків, а також значення, розраховані за правилами тангенсів β (tg) та косинусів β (cos).

Дійсно, для великих α (75° і вище) експериментальний результат краще описується правилом косинусів, але відхилення між цими значеннями залишається досить значним, що інколи пояснюється впливом залишкових газів у вакуумній камері. В праці [5] показано, що нахил колон у таких поруватих структурах суттєво залежить від тиску залишкового газу, особливо в інтервалі $1-10^{-2}$ Па, коли відбувається розсіяння потоку випаруваної речовини на молекулах залишкового газу. Однак у нашому випадку тиск ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) достатньо низький для забезпечення балістичного прольоту випаруваних часток від випарника до підкладки, тому відхилення від емпіричних правил має іншу природу. Найімовірніше, нахил колон визначається співвідношенням між ефектами затінення та рухливістю осаджених фрагментів на підкладці [6].

У табл. 2 наведено характеристики, отримані за допомогою оптичних досліджень, осаджених під різними кутами α зразків. Як бачимо, густина досліджуваних плівок ρ значно зменшується при збільшенні кута їх осадження, що свідчить про зростання поруватості таких шарів. Поруватість зразків з однаковою масою SiO_x , осадженого на одиницю площі підкладки, визначалась нами як $(d(\alpha) - d(0))/d(\alpha)$ ($d(\alpha)$ — товщина плівки, осадженої під кутом α , $d(0)$ — товщина нормально напиленої плівки). Для досліджуваних зразків значення поруватості становлять 12, 34 та 53 % для кутів осадження відповідно 30° , 60° та 75° . Ці значення визначені відносно плівки, напиленої при $\alpha = 0^\circ$. Однак, як показано в дослідженнях, навіть у напилених по

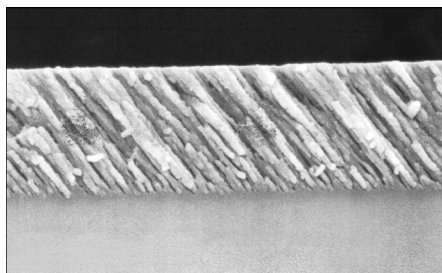


Рис. 2. Структура поруватої плівки, осадженої під кутом 75°

Т а б л и ц я 1. Кути нахилів колончатої структури

α	$\beta(\text{exp})$	$\beta(\text{tan})$	$\beta(\text{cos})$
60°	26°—29°	41°	45°
75°	36°—41°	62°	53°

Т а б л и ц я 2. Параметри осаджених під різними кутами поруватих структур на основі SiO_x

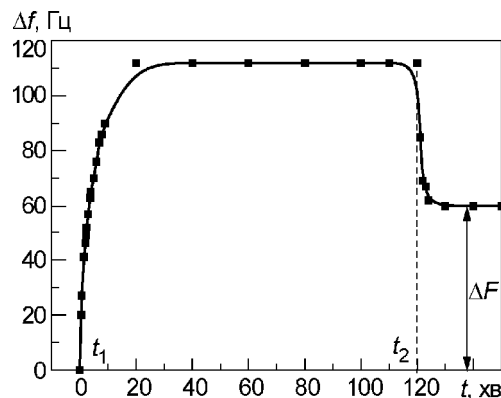
Кут осадження α°	Положення максимуму смуги ІЧ-поглинання, cm^{-1}	x	ρ , г/см^3
0	1005	1,07	1,90
30	1023	1,24	1,87
60	1041	1,39	1,30
75	1048	1,47	0,91

нормалі до підкладки плівках поруватість знаходиться в межах 8—10 % [7], тому сумарний вміст пустот у досліджуваних плівках становитиме відповідно 20, 40 та 57 %.

Визначення складу плівок (значення x) базувалось на встановленій у [8] монотонній залежності положення максимуму основної смуги поглинання в ІЧ-спектрах шарів SiO_x в області 1000—1100 cm^{-1} (зумовленої поперечними валентними коливаннями місткового кисню — розтягувальна мода Si—O—Si) від складу плівки. Оскільки в ІЧ-спектрах у цій області виявляються лише коливання силіцій-кисневої фази, а зв'язки Si—Si не реєструються, то такий метод можна використовувати для визначення складу оксидної матриці як у свіжонапиленних, так і відпалених (які містять фазу силіцію) зразках. Як бачимо з табл. 2, зі збільшенням кута осадження збільшується вміст кисню в складі плівки. Оскільки всі наші зразки осаджувались у тотожних умовах (при однаковій швидкості наплення та тиску залишкових газів), то зміна їх складу пов'язана із формуванням поруватої структури. Доокиснення плівок у процесі осадження суттєво прискорюється при збільшенні їх поруватості, яка визначається кутом осадження випареної речовини. Таким чином, змінюючи кут осадження, можна змінювати як структуру, так і склад шару SiO_x .

Для вивчення кінетики адсорбції поруватими зразками як адсорбат обирали прості сполуки, що містять азот та вуглець, а саме: аміак (NH_3) та ацетон (CH_3COCH_3). Плівки SiO_x осаджували на кварцовий датчик частотоміра КІТ-1, на який попередньо було нанесено плівку золота. Під час адсорбційних досліджень кварцові осцилятори, один з плівкою SiO_x , осадженою під кутом 75°, та два контрольні — без SiO_x -плівки (з нанесеним шаром золота) та з нормально напиленим 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 (рис. 3, проміжок часу між t_1 та t_2). (На рис. 3 показано кінетику адсорбції лише для зразка із поруватою SiO_x -плівкою, оскільки для суцільної плівки та для датчика із плівкою золота зміна частоти осцилятора більш ніж на порядок менша.) Після того, як зразки переносили на повітря (рис. 3, точка t_2), частоти коливань кварцових осциляторів починали зменшуватись, причому покази контрольних відновлювались до початкового стану. Це означає, що на плівці золота і на суцільній плівці SiO_x відбувається лише поверхнева фізична адсорбція, і після вилучення зразків з кювети адсорбовані молекули ацетону чи аміаку легко десорбують із поверхні. Частота коливань осцилятора з досліджу-

Рис. 3. Кінетика адсорбції парів ацетону (часова залежність зміни частоти кварцового осцилятора)



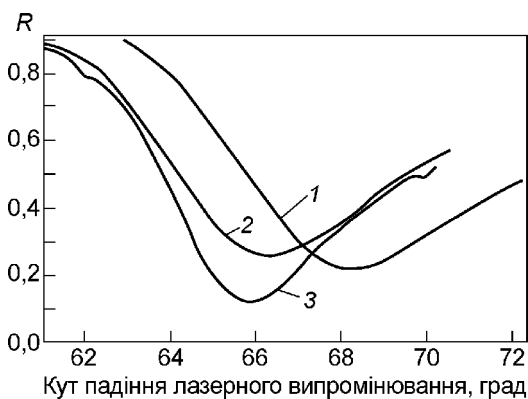
ваною (поруваютою) плівкою, вилученого з кювети, після різкого зниження температури стабілізувалась (рис. 3, значення ΔF), однак після відпау за температури близько $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ частота відновлює початковий стан, тобто відбувається повна десорбція також з поруватою шару, вказуючи на можливість багаторазового використання таких адсорбувальних шарів.

Аналогічні результати також отримано для парів аміаку. Ці результати показали, що порувата SiO_x -плівка може адсорбувати значну частку парів (до 20 % власної маси), тому такі плівки можна використовувати як адсорбувальний шар в оптичних сенсорах.

При дослідженні сенсорної чутливості отриманих поруватих плівок підкладками для зразків слугували пластинки зі скла $\Phi 1$ ($n = 1,615$) розміром $20 \times 20 \times 1$ мм з шаром золота (Au^1) товщиною 35 нм. На одну половину кожного зразка термічно нанесено шар поруватою оксиду силіцію, а на другу половину поверх цього шару SiO_x нанесено ще і шар золота (Au^2) товщиною 20–30 нм. Усі зразки мали однакову товщину підшару хрому (Cr) та золота (Au^1) відповідно 3 і 35 нм. Шари розрізнялись товщиною адсорбувального шару SiO_x і верхнього шару золота (Au^2).

На спектрометрі ПЛАЗМОН-6 у геометрії Кречмана [4] вимірювали кутові залежності інтенсивності внутрішнього відбиття R (θ) для плівки золота і досліджуваних зразків. Оскільки спектрометр ПЛАЗМОН-6 є двоканальним, то один канал вимірював інтенсивність відбиття R (θ) для структури Glass-Cr-Au¹-SiO_x-Au², а другий — для структури Glass-Cr-Au¹-SiO_x, причому вимірювання в обох каналах проводили одночасно.

За допомогою ППР-спектрометра ПЛАЗМОН-6 отримано криві поверхневого плазмонного резонансу для досліджуваних структур. На рис. 4 зображені криві ППР, отримані на структурах Glass-Cr-Au¹-SiO_x-Au². По осі абсцис відкладено кути падіння лазерного випромінювання в кутових градусах, а по осі ординат — коефіцієнт відбиття у відносних одиницях. Як бачимо, структурам із більшою товщиною оксидного шару SiO_x (для зразка 1 (крива 1) товщина SiO_x становить 140 нм) відповідають більші кути мінімуму ППР-кривої. При зменшенні товщини адсорбувального шару (крива 2 описує зразок з товщиною SiO_x 105 нм, крива 3 — 55 нм) спостерігається зсув кривих у бік менших кутів падіння.



зсув кривих у бік менших кутів падіння. Ці результати корелюють з результатами теоретичного моделювання оптичних властивостей таких структур. Положення мінімуму ППР залежить також від товщини верхнього шару золота, збільшення товщини призводить до

Рис. 4. Залежності ППР для структур Glass-Cr-Au¹-SiO_x-Au²

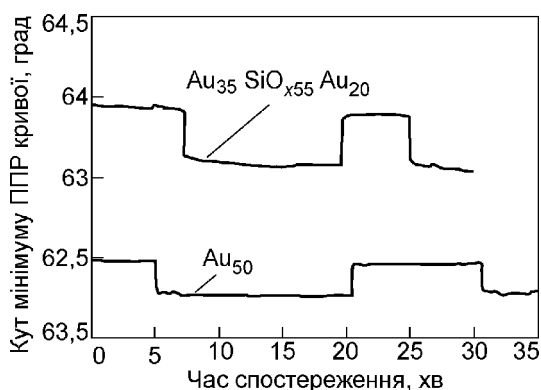


Рис. 5. Кінетика зсуву кутового положення мінімуму ППР структур Glass-Cr-Au¹ та Glass-Cr-Au¹-SiO_x-Au² (товщини шарів вказані на малюнку)

зсуву кривих у бік менших кутів падіння. Таким чином, з використанням експериментальних досліджень та теоретичного моделювання вдалося оптимізувати товщини плазмон-генерувальних та адсорбувальних шарів, з тим щоб

отримати положення мінімуму кривої ППР у межах кутів доступних для вимірювання на спектрометрі ПЛАЗМОН-6.

Експерименти з дослідження сенсорної чутливості отриманих структур виконувалися на спектрометрі ПЛАЗМОН-6 у режимі Multiple mode, який дає змогу змінювати кут падіння в межах 17° протягом 2 с, що визначає крок сканування. У цьому режимі при кожному скануванні визначався і записувався мінімум ППР-кривої. Для визначення сенсорної чутливості структур воду замінювали розчином хлористого калію в протічній двоканальній кюветі, котра була розташована над досліджуваним зразком так, щоб забезпечити контакт рідини зі структурою. Протічна кювета була оснащена трубками введення і виведення досліджуваної рідини. Зміна зразків проводилася мікронасосом, приєднаним до вивідних трубок протічної кювети, а ввідні трубки приєднувались до резервуарів з водою (розчином солі). Кінетика зсуву ППР мінімуму записувалася за допомогою спеціально розробленої програми.

На рис. 5 відображено кінетику зсуву кутового положення мінімуму ППР, спричинену послідовним заміщенням у вимірювальній протічній кюветі води розчином солі для досліджуваних структур (Glass-Cr-Au¹-SiO_x-Au²) і чистого золота товщиною 50 нм (Glass-Cr-Au). По осі абсцис відкладено час дослідження у хвилинали, а по осі ординат положення мінімуму кривої ППР у кутових градусах. Вказано значення мінімуму кривої ППР для структури Au¹-SiO_x-Au² та значення зсуву кривої для цієї структури та золота в кутових хвилинали. Як бачимо, відгук структури на зміну аналіту в 1,3 раза більший за відгук на чистому золоті для того самого аналіту. Аналогічні результати отримані також для зразків з іншими товщинами шарів, причому найбільше підсилення має структура з найменшим за товщиною шаром SiO_x, а найменше — з найбільшим за товщиною шаром оксиду силіцію. Це пов'язано з тим, що інтенсивність поля, створюваного поверхневим плазмоном, спадає по експоненті від внутрішньої поверхні золота. Тому для подальшого підвищення чутливості при аналізі водних розчинів необхідно наносити адсорбційні шари товщинами менше ніж 50 нм.

4. ВИСНОВКИ

За допомогою оптичних та електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що шари SiO_x, отримані за допомогою термічного осадження у вакуумі під ковзним кутом, мають колоноподібну структуру з діаметрами нанокolon 10—100 нм. Визначено залежність між структурою шарів, їх складом, поруватістю та кутом осадження.

Дослідження кінетики адсорбції парів органічних речовин показали, що порувата SiO_x плівка може адсорбувати значний об'єм парів (до 20 %

від власної маси), що дає змогу використовувати її як адсорбувальний шар 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 оптимальної товщини для даної довжини хвилі збуджувального ППР електромагнітного випромінювання. Існує оптимальне значення товщини поруватої структури, пов'язане з ефективною глибиною проникнення поля поверхневого плазмону в досліджувану речовину, що обмежує використовувану товщину SiO_x -плівки для сенсорів. Використання додаткового шару золота розширює динамічний діапазон роботи ППР-сенсора (за рахунок зсуву мінімуму ППР-кривої в бік менших кутів) та підвищує чутливість за рахунок хвилеводного ефекту.

**T.E. Vakaryuk, Yu.S. Gromovoy, V.A. Dan'ko, G.V. Dorozinsky,
S.A. Zinyo, I.Z. Indutnyy, A.V. Samoylov, Yu.V. Ushenin,
R.V. Khristosenko, P.E. Shepeliavyi**

THE USE OF POROUS SiO_x FILMS IN SENSORS BASED ON SURFACE PLASMON RESONANCE

The use of porous SiO_x layers, obtained by a vacuum thermal oblique deposition in the sensor based on surface plasmon resonance (SPR) was investigated. Characteristics of such films were studied by optical and electron microscopy techniques, it was demonstrated their high adsorption capacity, which allowed its use as an absorbent layer in optical sensors. It was found that the use of porous SiO_x films provide greater response to changes in the environment over SPR sensor, compared with sensors, which use only the gold film with optimum thickness for a given wavelength of exciting SPR electromagnetic radiation. The ways of further optimization of the parameters of SPR sensors for increased sensitivity and selectivity, and, consequently, wider application, have been shown.

Keywords: surface plasmon resonance, sensor, SiO_x porous layers.

1. *Планарные* волноводные структуры на основе нанопористых пленок оксида алюминия в условиях поверхностного плазмонного резонанса / Ю.В. Ушенин, Р.В. Христосенко, А.В. Самойлов и др. // ОПТ. — Киев: Наук. думка, 2011. — Вып. 46. — С. 33—40.
2. *Тонкі* плівки пористого оксиду алюмінію, одержані імпульсним лазерним осадженням, для поверхневих плазмон-поляритонних сенсорних структур / Ю.В. Ушенин, Р.В. Христосенко, А.В. Самойлов та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. — 2012. — 13, № 1. — С. 259—264.
3. *Ушенин Ю.В., Христосенко Р.В., Самойлов А.В. и др.* Оптоэлектронные сенсорные структуры на основе пленок пористого оксида алюминия, полученных импульсным лазерным осаждением // ОПТ. — Киев: Наук. думка, 2012. — № 47.
4. *Спектрометр* поверхневого плазмонного резонансу Плазмон-6 / Є.Ф. Венгер, С.А. Зиньо, Є.П. Мацас та ін. // Тез. доп. наук.-практ. конф. СЕНСОР-2007, Одеса, Україна. — 2007. — С. 111.
5. *Garcia-Martin J.M., Alvarez R., Romero-Gomez P. et al.* Tilt angle control of nanocolumns grown by glancing angle sputtering at variable argon pressures // Appl. Phys. Lett. — 2010. — 97. — P. 173103-1-3.
6. *Tanto B., Ten Eyck G., Lu T.-M.* A model for column angle evolution during oblique angle deposition // J. Appl. Phys. — 2010. — 108. — P. 026107-1-3.
7. *Фазово-структурные* превращения в пленках SiO_x в процессе вакуумных термообработок / И.П. Лисовский, И.З. Индутный, Б.Н. Гненный и др. // ФТП. — 2003. — 37, №. 1. — С. 98—103.
8. *Infrared* absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiO_x) / M. Nakamura, V. Mochizuki, K. Usami et al. // Solid State Communications. — 1984. — 50, N 12. — P. 1079—1081.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України
Проспект Науки, 41
03028 Київ
E-mail:danko-va@ukr.net

Отримано 15.04.2013