

бора, согласуется с экспериментальными данными. В то же время расчеты, выполненные для положительно заряженных кластеров бора, не согласуются с экспериментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование процессов кластерообразования атомов фосфора и бора при термической диффузии в кристаллическом кремнии показало, что в случае фосфора может иметь место образование отрицательно заряженных кластеров, включающих как вакансию, так и межузельный атом кремния. Бор, в отличие от фосфора, образует нейтральные кластеры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Saga, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production / T. Saga // NPG Asia Mater. – 2010. – Vol. 2, № 3. – P. 96–102.
2. Relationships between diffusion parameters and phosphorus precipitation during the POCl_3 diffusion process / A. Dastgheib-Shirazi [et al.] // Energy Procedia. – 2013. – V. 38. – P. 254–262.
3. Effect of the phosphorus gettering on Si heterojunction solar cells / H. Park [et al.] // Int. J. of Photoenergy. – 2012. – V. 2012. – Art.ID 794876 (7 pp.).
4. Design of solar cells p^+/n emitter by spin-on technique / A. El Amrani [et al.] // Acta Physica Polonica. – 2017. – V. 132, № 3 – P. 717–719.
5. Velichko O. I., Clustering of phosphorus atoms in silicon / O. I. Velichko, N. A. Sobolevskaya // Nonlinear Phenom. Complex Syst. – 2008. – V.11, № 3. – P. 316–386.
6. Solmi, S. Dopants in silicon: Activation and deactivation kinetics / S. Solmi // Encyclopedia of Materials: Science and Technology / Eds. K. H. J. Buschow [et al.]. – Elsevier Science Ltd., 2001. – P. 2331–2340.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К МЕТАНУ НАНОКОМПОЗИТНЫХ СЛОЕВ SnO_2/Ag ПОСЛЕ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

П. И. Гайдук, С. Л. Прокопьев

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: gaiduk@bsu.by*

В настоящей работе представлены результаты исследования газочувствительных свойств нанокompозитных слоев SnO_2/Ag , осажденных магнетронным методом с последующим импульсным лазерным облучением с плотностью энергии $W = 2\text{--}2,5 \text{ Дж/см}^2$. Чувствительность слоев SnO_2/Ag к CH_4 с концентрацией 2000–20000 ppm в воздухе исследовалась по измерению сопротивления (S_R) при $T = 200\text{--}360^\circ\text{C}$. Показано, что ИЛО приводит к увеличению чувствительности нанокompозитных слоев SnO_2/Ag к CH_4 до 20 %.

Ключевые слова: нанокompозитные слои SnO_2/Ag ; магнетронное осаждение; импульсное лазерное облучение; газочувствительность; метан.

SENSITIVITY OF MAGNETRON DEPOSITED AND PULSED LASER TREATED SnO_2/Ag NANOCOMPOSITE LAYERS TO METHANE

P. I. Gaiduk, S. L. Prakopyeu

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,
Corresponding author: P. I. Gaiduk (gaiduk@bsu.by)*

In this paper we report on the characterization of magnetron deposited nanocomposite SnO_2/Ag gas sensing layers with subsequent pulsed laser annealing at energy density $W = 2\text{--}2,5 \text{ Jcm}^{-2}$. The sensitivity of the layers with respect to 2000–20000 ppm CH_4 in air was obtained from both resistivity (S_R) measurements at 20–360 °C. As found, PLA results in up to 20 % increase of SnO_2/Ag sensitivity to CH_4 .

Key words: synthetic diamond; impurities; metal catalyst.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид олова (SnO_2) является полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ, применяемым в оптоэлектронике [1], фотовольтаике [1, 2] и газовой сенсорике [3]. Газовые сенсоры на основе слоев SnO_2 широко используются для определения присутствия метана, ацетона и др. токсичных и взрывоопасных химических веществ. Материалы для газовой сенсорики в настоящее время зачастую формируются в виде нанокompозитных (нанокристаллических) слоев с целью увеличения срока службы и чувствительности приборов на их основе. Кроме того, для улучшения этих характеристик исследуются плазмонные эффекты в сенсорных слоях с наночастицами благородных металлов, например, Ag [4–6].

В общем случае для улучшения структурной однородности таких слоев необходимо уменьшать влияние межзеренных границ на носители заряда, и, таким образом, увеличивать отношение сигнал/шум.

В настоящей работе импульсное лазерное облучение (ИЛО) рассматривается в качестве возможного неравновесного метода модификации слоев SnO_2/Ag и изучается влияние ИЛО на чувствительность данных к метану в широком диапазоне концентраций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве подложек для осаждения тонких пленок SnAg использовались пластинки плавленого кварца размером $12 \times 12 \times 0,5 \text{ мм}^3$. Перед магнетронным осаждением все пластинки обезжиривались в ультразвуковой ванне с использованием ацетона и затем очищались спиртом. Исходное давление в рабочей камере достигало $1,0 \cdot 10^{-5}$ торр. Магнетронное осаждение проводилось в аргоновой плазме при давлении $2,0 \cdot 10^{-3}$ торр. при комнатной температуре. Использовалось радиочастотное распыление серийно выпускаемой мишени, состоящей из олова чистотой выше 99,99 %. К мишени прикреплялись полоски серебра чистотой выше 99,99 %. Композиционный состав слоев SnAg задавался количеством и расположением полосок серебра на мишени. Эффективная толщина тонких пленок изменялась путем управления мощностью магнетронного разряда и временем осаждения и варьировалась в диапазоне 30–40 нм. Затем для формирования слоя SnO_2 с наночастицами Ag образцы со слоями $\text{Sn}_{0,65}\text{Ag}_{0,35}$ окислялись при 650 °C в течение 30 минут в атмосфере кислорода.

Для изучения электрофизических свойств (чувствительности к CH_4) образцы нарезались на части размером $6 \times 6 \text{ мм}^2$, на которые затем магнетронным методом наносились титановые контакты в виде встречно направленной гребенчатой структуры, состоящей из 5 полосок размером $10 \text{ мкм} \times 3 \text{ мм}$ в каждой из двух частей гребенчатой структуры. Образцы затем подвергались ИЛО рубиновым лазером на длине волны $0,69 \text{ мкм}$ и длительностью импульса 80 нс . Диаметр лазерного пучка составлял 5 мм . Плотность энергии лазерного излучения варьировалась в диапазоне $1\text{--}2,5 \text{ Дж/см}^2$. Затем для проведения электрофизических измерений образцы помещались на 10 минут в измерительную ячейку, в которой создавалась определенная концентрация метана в воздухе ($2000\text{--}20000 \text{ ppm}$) и поддерживалась температура $T = 200\text{--}360 \text{ }^\circ\text{C}$. Газочувствительность $S = R_a/R_g$ рассчитывалась после измерения сопротивления образцов R_a (на воздухе) и R_g (в присутствии метана).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты измерений температурной зависимости чувствительности $S(T)$ слоев SnO_2/Ag после ИЛО при $2,0\text{--}2,5 \text{ Дж/см}^2$ и концентрации CH_4 2000 ppm . На вставке приведена зависимость чувствительности S от плотности энергии ИЛО при концентрации CH_4 2000 ppm и температуре $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

Характер температурной зависимости чувствительности образцов к CH_4 после ИЛО имеет схожие особенности во всем диапазоне плотностей энергии ИЛО. Отчетливо видно, что в целом в температурной зависимости чувствительности для всех образцов на рисунке можно выделить две группы, а именно, зависимость $S(T)$ после ИЛО при $2\text{--}2,2$ и $2,3\text{--}2,5 \text{ Дж/см}^2$.

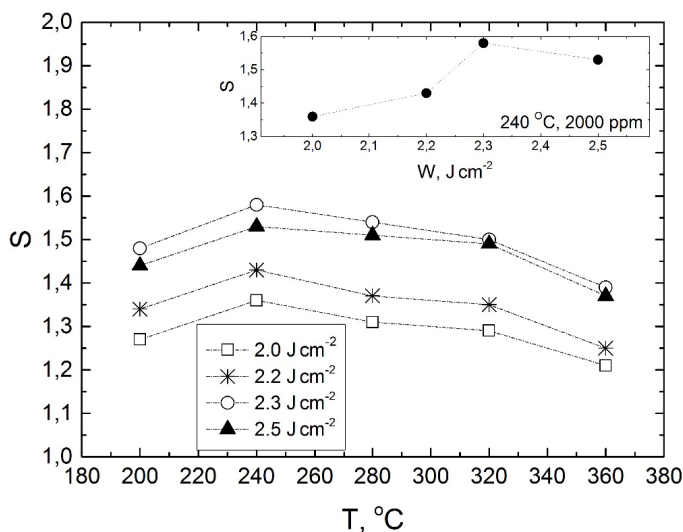


Рисунок 1. – Чувствительность S слоев SnO_2/Ag в зависимости от температуры T и плотности энергии W лазерного излучения, а также при постоянной температуре $240 \text{ }^\circ\text{C}$ при концентрации метана CH_4 2000 ppm (вставка)

А именно, для последней группы средняя чувствительность при $2,3 \text{ Дж/см}^2$ превышает таковую при 2 Дж/см^2 до 20% при $240 \text{ }^\circ\text{C}$. Более того, в последней группе средняя чувствительность во всем температурном диапазоне ($200\text{--}360 \text{ }^\circ\text{C}$) для образ-

цов после ИЛО при $2,3 \text{ Дж/см}^2$ выше, чем для образцов, отожженных при $2,5 \text{ Дж/см}^2$. Из сравнения результатов, представленных на рис. 1, следует, что увеличение чувствительности S в целом связано с ИЛО слоев SnO_2/Ag .

На рис. 2 приведены результаты измерений температурной зависимости чувствительности $S(T)$ слоев SnO_2/Ag после ИЛО при $2,3 \text{ Дж/см}^2$ и концентрации CH_4 от 2000 до 20000 ppm.

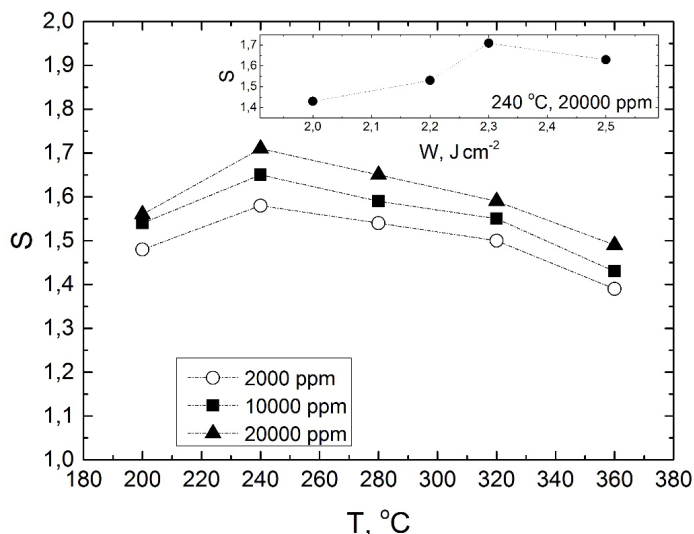


Рисунок 2. – Чувствительность S слоев SnO_2/Ag в зависимости от температуры T и концентрации метана CH_4 при $W = 2,3 \text{ Дж/см}^2$, а также от плотности энергии W при постоянной температуре 240°C при концентрации метана 20000 ppm

На вставке приведена зависимость чувствительности S от плотности энергии ИЛО при концентрации CH_4 20000 ppm и температуре 240°C .

Как и на рис. 1, в данном случае характер температурной зависимости чувствительности образцов к CH_4 после ИЛО имеет схожие особенности во всем диапазоне концентраций CH_4 . Видно, что с ростом концентрации метана чувствительность $S(T)$ возрастает непропорционально. Это можно объяснить условиями адсорбции и десорбции на поверхности слоев SnO_2/Ag . Возможно, поверхность исследуемого слоя SnO_2/Ag перенасыщается CH_4 (особенно при высоких концентрациях). Это можно объяснить выбором сравнительно невысокой температуры в целом при проведении измерений, и, как следствие, замедлением процесса десорбции CH_4 с поверхности слоев. Тем не менее, измерения показали, что для слоев SnO_2/Ag после ИЛО при $2,3 \text{ Дж/см}^2$ при 240°C достигается чувствительность $S = 1,7$ при концентрации метана 20000 ppm.

Далее обсуждаются возможные механизмы лазерно-стимулированного увеличения чувствительности в слоях SnO_2/Ag .

В [7] предложена модель, рассматривающая ловушки для носителей заряда на границах зерен и связанную с ними подвижность носителей заряда. Уменьшение концентрации носителей заряда и уменьшение их подвижности связано с тем [7], что вблизи границ зерен в поликристаллическом материале регистрируется высокое

электрическое сопротивление в областях пространственного заряда. С другой стороны, в нанометровом диапазоне с увеличением толщины пленок их слоиое сопротивление уменьшается (см., например, [8]). Вероятно, механизмы электропроводности в нанокристаллических полупроводниковых пленках подобны таковым в поликристаллических пленках. В частности, можно рассматривать границы зерен в качестве эффективных рекомбинационных центров (ловушек носителей заряда). Следовательно, электрическая проводимость пленки сильно зависит от границ зерен и концентрации зерен. Таким образом, ИЛО с соответствующей плотностью энергии приводит к плавлению поверхности, модификации размера зерен и вида межзеренных границ. Это приводит к увеличению проводимости пленки и, как следствие, к увеличению чувствительности к компонентам газовой среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено импульсное лазерное облучение ($\lambda = 0,69$ мкм, $W = 1\text{--}2,5$ Дж/см², $\tau = 80$ нс) слоев SnO₂/Ag, сформированных магнетронным осаждением слоев Sn/Ag с последующим термическим окислением при 650 °С в течение 30 минут в атмосфере кислорода. Исследована чувствительность слоев SnO₂/Ag к метану (CH₄) в диапазоне концентраций 2000–20000 ppm. Показано, что ИЛО слоев SnO₂/Ag при 2,3 Дж/см² приводит к увеличению чувствительности к CH₄ до 20 %.

Исследования выполнены в рамках проекта 3.2.03 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», номер госрегистрации 20162098. Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику НИЛ «Материалов и приборных структур микро- и наноэлектроники» Г.Д. Ивлеву за помощь в проведении импульсного лазерного облучения исследуемых структур.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Pan, S. Recent Progress in p-Type Doping and Optical Properties of SnO₂ Nanostructures for Optoelectronic Device Applications / S. Pan, G. Li // *Recent Patents in Nanotechnology*. – 2011. – V. 5. – P. 138–161.
2. Macroporous SnO₂ Synthesized via a Template-Assisted Reflux Process for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells / K.-N. Li [et al.] // *Appl. Mater. Interfaces*. – 2013. – V. 5. – P. 5105–5111.
3. *Functional Nanomaterials* / Ed. by K.E. Geckeler, E. Rosenberg. – Valencia : Amer. Sci. Publ., 2005. – 500 p.
4. Plasmonic-based SnO₂ gas sensor with in-void segregated silver nanoparticles / P.I. Gaiduk [et al.] // *Microel. Eng.* – 2014. – V. 125. – P. 68–72.
5. Lee, K.-S. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition / K.-S. Lee, Mostafa A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110, Iss. 39. – P. 19220–19225.
6. Nanostructured Materials for Room Temperature Gas Sensors / J. Zhang [et al.] // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28, Iss. 5. – P. 795–831.
7. Kamins, T.I. Hall Mobility in Chemically Deposited Polycrystalline Silicon / T.I. Kamins // *J. of Appl. Phys.* – 1971. – V. 42. – P. 4357–4365.
8. Пасынков, В.В. Сорокин, В.С. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – СПб.: Лань, 2001. – 368 с.