

ляющая будет давать дополнительное однократное увеличение температуры структурных элементов биоткани после начала облучения (рис. 2а). Когерентная составляющая излучения обеспечит цикличное изменение температуры структурных элементов биоткани (рис. 2б), обусловленное смещением интерференционных полос ДГСП по облучаемой поверхности. Общий эффект определяется суммированием этих эффектов (рис. 2в).

В случае ДГСП интерференционные полосы должны смещаться по облучаемой поверхности на 1 межполосное расстояние за время от 4 до 20  $\tau$ , где  $\tau$  – характерное время температурной релаксации структурного элемента облучаемой биоткани [2].

Таким образом, динамические градиентные световые поля, полученные с помощью полупроводниковых лазеров, могут применяться для проведения лазерофореза в тех случаях, когда нужно локально воздействовать препаратом только на приповерхностные слои биоткани. При распространении в сильно рассеивающих биотканях интерферирующие парциальные когерентные пучки быстро теряют когерентность и деполяризируются, из-за чего контрастность интерференционной картины так же быстро падает.

Вследствие этого эффективность лазерофореза при облучении биоткани ДГСП в более глубоких слоях будет намного меньше, чем в поверхностных. Значит, применяя ДГСП, можно существенно ослабить нежелательное поступление лекарственного препарата в глубокие слои биоткани и общий кровоток.

1. Рыжевич, А.А. Введение препаратов в организм под действием лазерного излучения. Экспериментальная база, закономерности, область применения и перспективы развития лазерофореза / А.А. Рыжевич, Т.А. Железнякова, С.В. Солоневич. – Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing, 2011. – 216 с. – ISBN 978-3-8433-1371-1.
2. Железнякова, Т.А. Метод лазерофореза посредством излучения с периодически изменяющейся во времени интенсивностью / Т.А. Железнякова, М.М. Кугейко, С.В. Солоневич, А.А. Рыжевич // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2009. – № 3. – С. 24–30.

УДК 621.762+621.382.049

## МИКРО- НАНОПОРИСТЫЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ – ОСНОВА ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СЕНСОРОВ ГАЗОАНАЛИЗА

Савич В.В.<sup>1</sup>, Мухуров Н.И.<sup>2</sup>, Романенков В.Е.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

Тенденции совершенствования методов создания и конструкционного исполнения сенсоров газоанализа характеризуются миниатюризацией, повышением чувствительности, сокращением времени отклика и энергопотребления. Пористые структуры чувствительных элементов напрямую влияют на данные характеристики, т.к. имеют по сравнению с беспористыми, существенно большую развитую поверхность контакта с анализируемой газовой средой, позволяют относительно не сложно допировать в них легирующие микроэлементы, изменяющие дополнительно физические и/или электрохимические параметры. Оксиды металлов ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и др.) – перспективные и наиболее распространенные материалы для газовых сенсоров [1].

Целью данной работы является обзор тенденций совершенствования сенсоров газоанализа на основе пористых оксидов металлов, определение наиболее перспективных материалов, а также новых областей применения таких сенсоров.

В настоящее время для диэлектрической основы газовых сенсоров достаточно часто

используются нанопористые оксиды алюминия и титана [2–5], которые относительно доступны, дешевы, а технологии их получения позволяют варьировать в широких пределах параметры пористой структуры.

На рис.1 представлено схематическое изображение чувствительного элемента сенсора влажности на основе пористого оксида алюминия, покрытого пористой золотой пленкой [5].

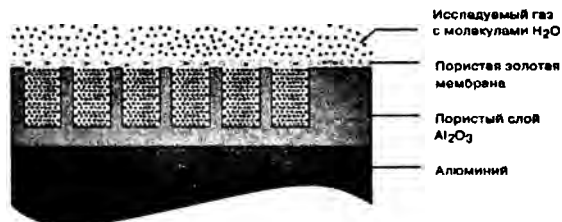


Рисунок 1 – Схема чувствительного элемента сенсора влажности газа XENTAUR [5]

Молекулы воды проникают в пористый слой и изменяют емкость конденсатора,

образованного пористой золотой мембраной и алюминием как проводниками и пористым слоем оксида алюминия как диэлектриком. Чувствительный элемент сенсора защищен от поврежденный пористым корпусом из порошка коррозионно-стойкой стали. Сенсор измеряет точку росы от  $-100$  до  $+20$  °С с погрешностью  $\pm 1-2$  °С. Отмечено [5], что за счет нанопористой структуры удалось повысить чувствительность в 300 раз по сравнению с традиционным пленочным беспористым сенсором.

Отличительной особенностью предложенного в [6] объемно-планарного конструктивного варианта построения емкостного датчика относительной влажности является увеличенная адсорбционная способность нанопористой структуры анодного оксида алюминия (АОА) за счет термообработки при высоких температурах. По результатам испытаний показаны высокая чувствительность, относительно высокая точность и повторяемость характеристик датчика в диапазоне значений относительной влажности 10–90 %, в том числе при изменении температуры окружающей среды от 20 до 60 °С. Разработанный вариант может послужить прототипом для построения датчиков влажности с электронной схемой преобразования емкость-напряжение на основе БИС [7].

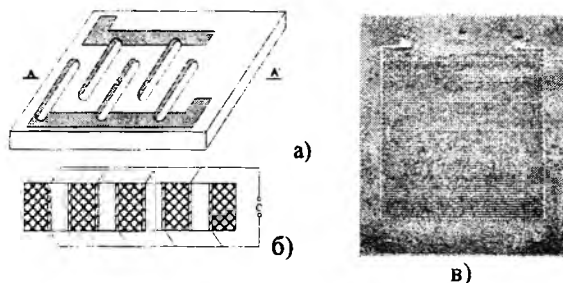


Рисунок 2 – Емкостная структура (фрагмент) с нанесенными на боковых стенках сквозных щелей тонкопленочными электродами (а); сечение конденсатора по AA' – (б), микрофотография емкостной структуры датчика влажности на АОА – в)

На основе микро-и нанопористого  $Al_2O_3$  создаются гибридные интегральные устройства для проведения комплексного микробиологического экспресс-анализа [8]. В них каждая пора является «пробиркой» для анализа клетки, так как размер молекул составляет несколько микрометров и менее. Миниатюризация аналитических систем обеспечивает как повышение чувствительности анализа по количеству вещества за счет сокращения объема пробы, так и резкое повышение скорости анализа.

Использование пленок на основе наноразмерных ячеисто-пористых структур

оксида алюминия и наноструктурированных пленок оксида олова позволяет изготавливать структуры, чувствительные к определенным газам [9].

В обзоре [10] рассмотрены принципы синтеза нанопористого АОА как диэлектрической матрицы, поры которой затем заполняются различными металлами (Ni, Co, Cu, Pt, Ag, Au, Pd) (рис.3).

Авторы обзора [10] определяют подобные композиты весьма перспективными для применения в современной медицине в качестве биосенсоров.

В работе [11] представлена конструкция датчика аммиака, в котором на основание со слоем  $SiO_2$  нанесен пористый слой АОА и чувствительный слой  $WO_3$ . Потребляемая мощность датчика 1,5 мВт; время срабатывания 40 с. Показано, что порог срабатывания сенсора зависит от размера пор оксида алюминия (рис.4).

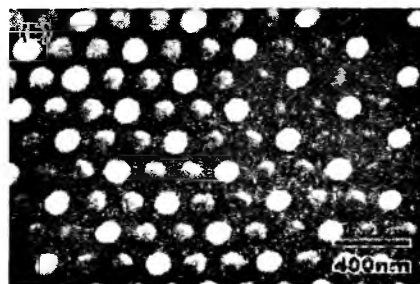


Рисунок 3 – СЭМ фотография нанокompозита, состоящего из нанопроводов никеля и золота заключенных в матрице АОА Светлые области — золото, серые — никель, темные — матрица АОА [8]

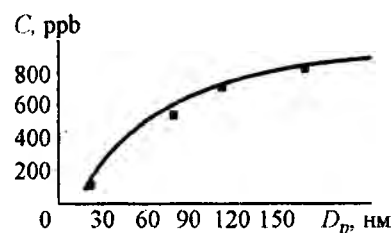


Рисунок 4 – Зависимость порога срабатывания (концентрации аммиака) сенсора от размера пор оксида алюминия [11]

В работе [12] описана конструкция интегрального преконцентратора на основе нанопористого оксида алюминия для аналитической системы типа «электронный нос», параметры которого зависят от размеров пор.

В работе [13] показаны достоинства газовых сенсоров «папо-оп-тисго» на основе металлооксидных пористых микронагревателей. Области применения газовых сенсоров «папо-оп-тисго» – автономные и беспроводные системы, предназначенные для определения концентраций

различных газов [14].

В работе [15] показано, что пористый слой  $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , нанесенный на газочувствительный элемент (оксид олова) обеспечивает чувствительность сенсора к органическим нитропроизводным (тринитротолуолу и др.) и может быть использован в портативных газоанализаторах ВВ.

В работе [16] синтезированы газочувствительные структуры на основе тонких пленок  $\text{SnO}_2(\text{Pd})$  и  $\text{SnO}_2$ , поверхность которых модифицирована тонкопленочными пористыми мембранами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Me})$ , где Me – Pd, Pt, Rh, Ru, а также кластерами платины. Получены МДП-структуры  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Me})/\text{p-Si}$ , где Me – Pt, Rh, на основе пленок пористого оксида алюминия, которые обладают более высокой чувствительностью к присутствию в атмосфере газов-восстановителей по сравнению с классическими непористыми МДП-структурами. Показана возможность модификации поверхности пленок  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  олигонуклеотидами и детектирования с их помощью молекул ДНК оптическим методом.

Новый тип микродатчика влажности на основе субмикropористого оксида алюминия описан в работе [17]. Он позволяет измерять концентрацию влаги в диапазоне 50–100 ppm. Размеры пор – 200–300 нм, причем с ростом пористости растет и чувствительность сенсора.

В работах [2, 18] представлены научные основы и разработаны общие принципы построения перспективных планарных сенсоров на основе нанопористого АОА, некоторых конструкций на их основе, в том числе не только для измерения влажности газа, но и температуры, силы, микроперемещений.

Нанесение с двух сторон на тонкопленочный нанопористый оксид алюминия Ni, являющегося катализатором, позволило повысить чувствительность и селективность сенсора к парам ксилола [19].

В работе [20] показана возможность использования нанопористого оксида титана, в качестве чувствительного элемента сенсора кислорода, чувствительность которого выше, чем непористого.

Подробный обзор общих принципов конструирования сенсоров на базе нанопористых оксидов алюминия и титана приведен в работе [21], в которой проанализировано влияние не только размеров пор, но и их морфологии на чувствительность и время отклика сенсора, обоснована конструкция сенсора водорода на основе нанотрубчатого оксида титана. Сенсоры также показали высокую селективность к водороду в газовой смеси с кислородом, аммиаком и монооксидом углерода.

В работе [22] исследованы сенсоры на

основе нанопористого АОА. Диаметр нанопор (10–100 нм) подходит для биодатчиков, так как он имеет порядок размера белков и антител. Функционализация стенок пор позволяет выявлять специфические биомолекулы с помощью оптической интерферометрии.

В работе [23] показано, что матрицы АОА с иммобилизованными кислотнo-основными индикаторами, могут быть применимы в качестве рН-сенсоров. Достоинством таких сенсоров является многократность их применения, быстрое время отклика (не превышает 5 с), четкий визуально наблюдаемый цветовой переход, устойчивый аналитический эффект во времени. Кроме того, сенсоры можно регенерировать. Используя несколько видов пленок красителей можно установить рН в диапазоне от 0,5 до 9,0 с погрешностью 0,05 ед.

Пористые оксид алюминия, оксид титана чаще всего получают методом анодного окисления вентильного металла [1-23], варьируя составы электролитов, их температуру, электрические ток и напряжение, частоту импульсов переменного тока и другие технологические параметры. Преимущественный тип пор оксида титана, получаемых данным методом – трубчатый с диаметрами в диапазоне от 15 до 300 нм.

Представляет интерес разработанный авторами [24–25] метод получения пористого оксида алюминия гидратационным твердением дисперсного алюминия, обеспечивающий формирование бипористой структуры и адгезию структуры к компактной алюминиевой подложке. Такая структура имеет пористость ~42 % содержит две системы сообщающихся пор со средним размером 22 мкм и 4,7 нм, соответственно, обеспечивающих удельную поверхность 86 м<sup>2</sup>/г. Использование ингибитора [26] позволяет повысить удельную поверхность до 129,2 м<sup>2</sup>/г, а размеры мелких пор – до 20–80 нм.

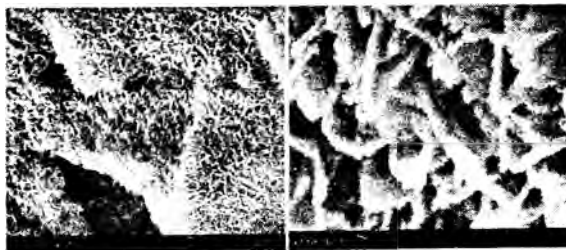


Рисунок 5 – СЭМ-фото пористой структуры, полученной твердением дисперсного алюминия в присутствии ингибитора [26]

Представленные результаты исследований подтверждают перспективность использования микро- нанопористых оксидов металлов в качестве чувствительных элементов сенсоров газоанализа.

1. Butta N., Cinquegrani L., Migno E. et al. A family of tin oxide-based sensors with improved selectivity to methane // *Sensors and Actuators B*. - 1992. - Vol. 6. - P. 253-256.
2. Мухуров Н.И. Алюмооксидные микро- и наноструктуры для микроэлектромеханических систем. – Мн.: Бестпринт, 2004. – 166 с.
3. Novel fabrication process using nanoporous anodic aluminum oxidation and MEMS technologies for gas detection / Jun-Wei Huang, Kevin Chih-Cheng Lu, Yon-Sheng Huang and Sen-Po Wu // *Procedia Chemistry* 1 (2009) 56–59.
4. Белов А.Н., Волосова Ю.В., Гаврилов С.А. Влияние геометрических параметров пористых слоев оксида алюминия на характеристики влагочувствительной структуры на его основе // *Известия вузов. Электроника*. – 2012. – № 1. – С. 11- 15.
5. Xentaur Hyper-Thin-Film (HTF™) Aluminum Oxide Technology // [http://cosaxentaur.com/resources/article\\_level2a/516/hf\\_sensor.pdf](http://cosaxentaur.com/resources/article_level2a/516/hf_sensor.pdf)
6. Мухуров Н.И. Объемно-планарный конструктивный вариант микродатчика относительной влажности на нанопористом оксиде алюминия // *Доклады БГУИР*. – 2012. – №2 (64). – С.66-70.
7. Белоус А.И., Мухуров Н.И., Дрозд С.Е., и др. Конструктивно-технологический вариант создания БИС преобразователя емкость - напряжение для микроэлектромеханических датчиков // *Доклады БГУИР*. – 2010. – №4(50). – С.42-47.
8. Зими́на Т. М. Миниатюрные аналитические системы биомедицинского назначения – лаборатории на чипе // *Биотехносфера* № 1, 2009, С. 11-17.
9. Получение тонких мембран на основе анодного оксида алюминия для пленочных газовых сенсоров / И. Врублевский, К. Чернякова, В. Видеков // XIX ННТК с международным участием «АДП-2010», (Созопол, 2010), 10-13 июня 2010 г., Болгария. С.185-189.
10. Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов / А.В. Атращенко, А.А. Красилин, И.С. Кучук // *Наносистемы: физика, химия, математика*, 2012, 3 (3), С. 31–51.
11. Гаврилов С.А., Белов А.Н. Учебно-методическое пособие для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Низкотемпературные процессы в технологии нанoeлектроники и наносистем». – М.: МИЭТ, 2011. - 56 с.
12. Хатько В.В. Преко́нцентрато́р газовой системы «электронный нос» // *Приборы и методы измерений*. - 2012. - №2 (5). – С.47-50.
13. Технология "нано-на-микро" – улучшение характеристик газовых сенсоров / А. Васильев, И. Олихов, Н. Самотаев // *Электроника: наука, технология, бизнес*, №1 (00107) 2011. – С. 36-44.
14. Gas sensors with thin membranes of nanocrystalline aluminum oxide as sensing elements / Vasiliev A.A., Gogish-Klushin S.Yu., Gogish-Klushina O.S., Kharitonov D.Yu. // *Russian journal Sensors and Systems*, 2006, N10, p.4–6.
15. Леонова Е.В. Получение и исследование физико-химических свойств пористых металлоксидных нанокомпозитов // Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. – Томск, 2010. – 19 с.
16. Рыжиков А.С. Модификация поверхности тонких оксидных пленок для селективного детектирования газов и биологических молекул // Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. – Москва, 2006. – 26 с.
17. Study of electrical characteristics of porous alumina sensors for 4 detection of low moisture in gases / Santanu Basu, Suman Chatterjee, Manjushree Saha et al. // *Sensors and Actuators, B* 4023. – 2001. - P. 1-5.
18. Мухуров Н.И., Ефремов Г.И., Куданович О.Н. Устройства микромеханики и микросенсорики на нанопористом анодном оксиде алюминия: Минск, Бестпринт, 2005. – 112с.
19. Xylene Sensor Using Double-layered Thin Film and Ni-Deposited Porous Alumina / Tomo Akiyama, Yurie Ishikawa, Kazuhiro Hara // *IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors*. – P.185-188.
20. Novel fabrication process using nanoporous anodic aluminum oxidation and MEMS technologies for gas detection / Jun-Wei Huang, Kevin Chih-Cheng Lu, Yon-Sheng Huang and Sen-Po Wu // *Procedia Chemistry* 1 (2009) 56–59
21. Metal Oxide Nanoarchitecture for Environmental Sensing / Oomman K. Varghese and Craig A. Grimes // *J. Nanosci. Nanotech.* 2003, Vol. 3, No. 4. – P.277-293.
22. Nanopore Sensors / I. Schuller // <http://ischuller.ucsd.edu/>
23. Протолитические свойства кислотно-основных индикаторов в матрицах нанопористого оксида алюминия / Ю.Е. Силина, Б.А. Спиридонов, В.А. Небольсин, Т.А.Кучменко // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 4. С. 450-456.
24. Эволюция пористой наноструктурной керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при термической обработке / Е.Е. Петюшик, Н.А. Афанасьева, В.Е. Романенков, С.Ф. Тихов // *Порошковая металлургия*. – Минск, 2009. – Вып. 32. – С. 164–168.

25. Гидротермальный синтез – перспективный метод получения проницаемых материалов из дисперсного алюминия / Е.Е. Петюшик, В.Е. Романенков., Н.А. Афанасьева, Д.И. Клевченя, С.Ф. Тихов, Ю.Н. Беспалко, Н.А. Пахомов, Е.И. Немыкина, В.А. Садыков // Монография: 50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы / ред.

кол.: А.Ф. Ильюшенко [и др.]. – Минск, 2010. – Гл. 15. – С. 328–352.

26. Афанасьева Н.А. Получение гидратационным твердением дисперсного алюминия капиллярно-пористой наноструктурной керамики для тепловых труб // Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. – Минск, 2013. – 24 с.

УДК 681

## СОЗДАНИЕ ГЕТТЕРА В КРЕМНИИ МЕТОДОМ ИМПЛАНТАЦИИ СУРЬМЫ И ПАРАМЕТРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

Садовский П.К.<sup>1</sup>, Челябинский А.Р.<sup>1</sup>, Оджаев В.Б.<sup>1</sup>, Турцевич А.С.<sup>2</sup>, Васильев Ю.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>ОАО «Интеграл», Республика Беларусь

Одной из проблем полупроводникового материаловедения и технологии микроэлектроники является загрязнение кристалла примесями, в особенности переходными металлами (Cu, Fe, Ni и др.), вносящими в запрещенную зону глубокие уровни и ухудшающими электрофизические параметры и снижающими показатели выхода годных изделий микроэлектроники [1, 2]. Поэтому важным является очистка активных областей от примесей в процессе создания приборов. Для этих целей разработан ряд способов создания геттеров для неконтролируемых примесей.

Эффективными геттерами в кремнии являются слои пористого кремния. Они создаются преимущественно на нерабочей стороне пластины путем имплантации ионов  $H^+$  либо  $He^+$  и последующих термообработок, обеспечивающих образование микрополостей [3,4]. Для реализации способа необходимо использовать специальное оборудование для имплантации ионов водорода либо гелия.

Целью работы являлась разработка метода создания геттера в виде слоя пористого кремния путем имплантации стандартной для микроэлектронного производства примеси – Sb. Для формирования геттерного слоя пластины кремния имплантировались ионами  $Sb^+$  с энергией 60 кэВ дозой  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Для электрической активации внедренной примеси проводилась термообработка при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 30 минут в атмосфере азота. Степень электрической активации в результате отжига при  $1000^\circ\text{C}$  составляла 21%. Остальная часть примеси вследствие превышения предела растворимости в кремнии выпадает в виде включений второй фазы (рис. 1, а). Пластины со сформированными включениями второй фазы сурьмы отжигались затем в атмосфере азота при температуре  $1220^\circ\text{C}$  в течение 4 час. Для этих образцов характерна мозаичная структура из светлых областей размером около 20–30 нм (рис. 1, б). При повышении

температуры до  $1220^\circ\text{C}$  повышается предел растворимости сурьмы. Электрическая активация примеси в этих слоях составляет 100%. Распад преципитатов и диффузия из них атомов сурьмы оставляет на их месте микропустоты, которые создают наблюдаемый в электронно-микроскопических изображениях контраст мозаичной структуры (рис. 1, б). Созданный слой микропустот является геттером для неконтролируемых примесей в кремнии.

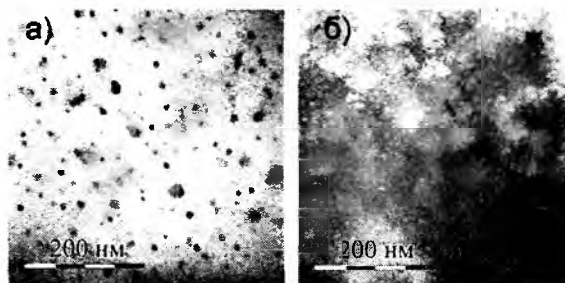


Рисунок 1 – Микрофотографии ПЭМ кремния, имплантированного ионами  $Sb^+$  с энергией 60 кэВ, доза  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ : а – отжиг при температуре  $1000^\circ\text{C}$ , 30 минут; б – отжиг при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 30 минут и  $1220^\circ\text{C}$  в атмосфере азота в течение 4 часов

Геттерирующая термообработка проводилась при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Эффективным средством контроля степени чистоты кристалла является измерение времени жизни неравновесных носителей заряда. Измерения времени жизни проводилось фазовым СВЧ методом с объемным возбуждением носителей заряда [5].

Результаты измерений времени жизни неравновесных носителей заряда  $\tau$  в пластинах кремния до и после процесса геттерирования представлены в таблице. Время жизни неравновесных носителей заряда в пластинах p- и r-