

Газоразрядные методы легирования, включая лазерный метод возбуждения плазмы на поверхности мишени, отличаются тем, что легирующее соединение синтезируется в плазме тлеющего разряда между электродами, содержащими материал требуемой примеси. Это позволяет проводить контролируемое легирование полупроводниковых структур, расширяет диапазон концентрации вводимых примесей, дает возможность получать эпитаксиальные слои с количеством дефектов упаковки на несколько порядков меньше, чем это возможно в случае искрового метода, улучшает качество эпитаксиальных структур, позволяет создавать многослойные полупроводниковые структуры с заданным градиентом концентрации по глубине каждого слоя, поддается автоматизации. Исходя из требований, предъявляемых к структурам многофункциональных датчиков на основе собственных полупроводников (германия и кремния) с глубокими

многозарядными примесями (*Cu, Pt, Au, Ni, Fe, Se, S*), которые должны содержать минимально возможное количество структурных дефектов, низки требуемым уровнем легирования, можно сделать вывод, что газоразрядные методы легирования с лазерной инициализацией плазмы, хотя и не являются единственно пригодными, но желательными технологическими методами формирования активных слоев МФД.

5. Газоразрядные технологии легирования позволяют исключить из технологического процесса такие высокотоксичные химические соединения, как арсин, фосфин, диборан. Отказ от гидридов и галогенидов легирующих элементов позволяет проводить процесс плазменного легирования без специальных мер безопасности, убрать из процесса дорогостоящие высокочистые токсичные, пожаро- и взрывоопасные газы, упростить техпроцесс и снизить затраты.

УДК 544.22+544.08

#### ДАТЧИКИ ДИОКСИДА АЗОТА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ $WO_3$ - $In_2O_3$

Гайдук Ю.С.<sup>1</sup>, Реутская О.Г.<sup>2</sup>, Савицкий А.А.<sup>1</sup>, Таратын И.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет

<sup>3</sup>ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»,

Минск, Республика Беларусь

Полупроводниковые резистивные датчики на основе  $SnO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $ZnO$  и др. оксидов широко применяются для обнаружения и определения концентрации различных газов. В работе [1] исследовалось влияние добавки  $In_2O_3$  в количестве 1,5, 3,0 и 5,0 % мас. на газочувствительные свойства  $WO_3$ . Соответствующие композиции были получены твердофазным высокотемпературным синтезом из коммерчески доступных  $WO_3$  и  $InCl_3$ . В интервале температур 100 – 200 °С датчики были селективны к  $NO_2$ , при этом наибольшей чувствительностью к 4 ppm  $NO_2$  в воздухе, превышающей 170 %, обладал состав, содержащий 3 % мас.  $In_2O_3$  [1, рис. 2]. Целью нашей работы стало изучение структурных и газочувствительных свойств композиции оксидов вольфрама ( $WO_3$ ) и индия ( $In_2O_3$ ), полученных золь-гель методом. Золь-гель метод позволяет получать наноразмерные материалы с высокой однородностью и развитой удельной поверхностью, что особенно важно для оксидных газочувствительных материалов.

**Методика эксперимента.** Гель вольфрамовой кислоты получен из 1,23М р-ра вольфрамата натрия и 12М р-ра азотной кислоты.  $Na_2WO_4 \times 2H_2O$  по каплям добавляли к раствору  $HNO_3$ . При термическом разложении геля образуется нанокристаллический триоксид вольфрама.

Оксид индия  $In_2O_3$  получали осаждением 9,24М р-ром аммиака гидроксида индия из 0,78 М р-ра  $In(NO_3)_3 \times 4,5H_2O$ . Отжиг высушенного при комнатной температуре ксерогеля в интервале 200 – 800 °С приводил к получению нанокристаллического  $In_2O_3$ . Полученные золи смешивались в необходимых пропорциях для получения пористых газочувствительных наноконструкций, содержащих 3, 25, 50, 95, 99 %  $In_2O_3$ .

С целью изучения газочувствительных свойств исследованных композиций были изготовлены двухэлектродные датчики (Рис. 1).

Газовые датчики были изготовлены по стандартной технологии следующим образом: на кремниевую пластину осаждалась методом магнетронного распыления платина. Затем производились процессы фотолитографии, ионно-лучевого травления платины с целью формирования нагревателей и электродов. Затем производили травление подложки для разделения на кристаллы 1,3 × 1,3 мм с одновременным формированием в них мембраны и сквозных участков, разварку в корпус платиновой проволоки диаметром 20–35 мкм, нанесение чувствительных слоев, приклеивание газопроницаемого колпака с сеткой из нержавеющей стали. Чувствительные слои после нанесения отжигали при 450–600 °С в течение 72 ч.

Чувствительность (сенсорный отклик)  $S$ , % определяли по формуле  $S = (R_a - R_g)/R_a \times 100$  % при воздействии газовой смеси, содержащей CO и пропан, и по формуле  $S = (R_g - R_a)/R_a \times 100$  % при воздействии газовой смеси, содержащей диоксид азота.

Рентгенографические исследования проводились при помощи дифрактометра ДРОН-3 (Co-K $\alpha_1$ -излучение). ОКР (размер кристаллитов) определяли по формуле Дебая–Шеррера.

**Обсуждение результатов.** Термообработка ксерогеля вольфрамовой кислоты ( $H_2WO_4 \times H_2O$ ) в интервале 200 – 800 °С (2 ч) приводит, по данным РФА, к образованию моноклинной структуры оксида вольфрама  $WO_3$ . С увеличением температуры наблюдается рост степеней кристаллизации и увеличение области когерентного рассеяния (ОКР), размеры которой принято соотносить с физическим размером кристаллитов, от 60 – 70 нм при 200 °С до 200 нм при 800 °С.

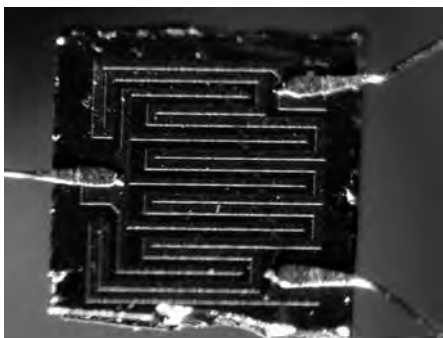


Рис. 1. Внешний вид Si-подложки с Pt-нагревателем и измерительными электродами газового датчика (увеличение, без чувствительного слоя)

Исследования методом РФА полученных золь-гель методом образцов оксида индия, показали формирование (на стадии фильтрации и сушки при 20 °С ксерогеля) аморфной, слабокристаллизованной структуры гидроксида индия  $In(OH)_3$ . Последующий отжиг при повышенных температурах (200 – 800 °С) приводит к образованию  $In_2O_3$ . Для образца, отожжённого при 200 °С, ОКР составила 10 – 12 нм, при 300 °С – 20 нм, при 450 °С – 35 нм, а при 800 °С – 50 нм. При совместном отжиге смесей порошков оксидов индия и вольфрама формируется гетерогенный материал, состоящий из фаз:  $C-In_2O_3$  (PDF 6–416) и моноклинного  $WO_3$ . (JCPDS 71–2141). Отжиг при 800 °С и выше приводит к образованию  $In_2(WO_4)_3$ .

Полупроводниковый слой из чистого  $WO_3$  в составе газовых датчиков с рабочей температурой до 250 °С демонстрирует определённую чувствительность к различным газам окислительной и восстановительной природы, в т.ч. к  $CH_4$ ,  $C_3H_8$ , CO,  $NO_2$  [2].

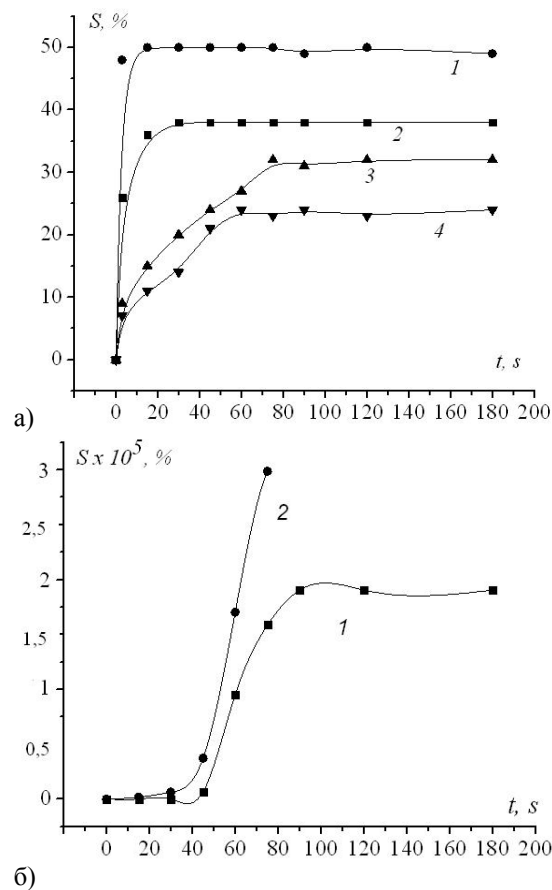


Рис. 2. Зависимость сенсорного отклика от времени пропускания газовой смеси: а)  $In_2O_3$ ; 1 – 80 ppm CO/воздух, 131 мА; 2 – 80 ppm CO/воздух, 121 мА; 3 – 4 ppm  $NO_2$ , 121 мА; 4 – 4 ppm  $NO_2$ , 131 мА б) 1 –  $In_2O_3$ , 4 ppm  $NO_2$ , 71 мА; 2 –  $WO_3 + 3\%$  мас.  $In_2O_3$ , 4 ppm  $NO_2$ , 51 мА

Наибольшую чувствительность к диоксиду азота обладают датчики, содержащие в составе газочувствительного слоя 1 – 5 % мас.  $In_2O_3$ . При увеличении содержания оксида индия снижается как чувствительность, так и селективность датчиков к  $NO_2$ . Высокое время возврата для указанных слоев может быть в значительной мере уменьшено путём оптимизации топологии подложки или специальным режимом работы прибора, предусматривающем возможность кратковременного отжига при повышенной температуре.

Вместе с тем, датчики, содержащие 1 – 5 % мас.  $WO_3$ , также демонстрируют сравнительно высокую чувствительность к  $NO_2$  при низких рабочих температурах, и обладают при этом удовлетворительными временами срабатывания и восстановления. Для датчиков, содержащих 25, 50, 75 % мас.  $In_2O_3$  характерна сравнительно невысокая газовая чувствительность и низкая селективность к диоксиду азота.

Композиция  $WO_3 + 3\%$  мас.  $In_2O_3$  демонстрирует более низкие отклики к 80 ppm CO и 20 ppm  $C_3H_8$  во всем исследованном интервале то-

ков нагрева (11 – 131 мА, наибольший  $S = 18\%$  при 131 мА для СО и 3 % для  $C_3H_8$  при 111 мА).

Все исследованные датчики характеризуются также низким энергопотреблением (не более 30 мВт при токе нагрева 51 мА).

**Выводы.** Высокая газовая чувствительность ( $S \leq 2 \times 10^5\%$ ) полученной золь-гель методом оксидной композиции  $WO_3-In_2O_3$ , превышающая чувствительность исходных оксидов, позволяет её применение для формирования чувствительных элементов селективных газовых датчиков  $NO_2$  с низким порогом чувствительности (1 ppm и менее), рабочей температурой  $< 200^\circ C$ , низкой чувствительностью к газам-восстановителям. По сравнению с чистыми  $WO_3$  и  $In_2O_3$  композиция обладает значительно большей чувствительно-

стью и селективностью к  $NO_2$ , а также существенно меньшей рабочей температурой.

1. Khatko, V. Gas sensing properties of nanoparticle indium-doped  $WO_3$  thick films / V. Khatko, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, K. Malysz, X. Correig // Sens. Actuators B. Chem. – 2012. – Vol. 111 – 112. – P. 45 – 51.
2. Гайдук Ю.С., Реутская О.Г., Таратын И.А., Савицкий А.А., Стрижаков Д.А. Газовые сенсоры на основе композиций  $WO_3$  с  $Co_3O_4$  и многостенными углеродными нанотрубками: Материалы 8 Междунар. конф. «Приборостроение-2015», Минск, 25–27 ноября 2015 г. Т. 1 / Белорусский национальный технический университет; под ред. О.К. Гусев [и др.]. – Мн., 2015. С. 67 – 69. – 320 с.

УДК 519.63

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛЕНКАХ TiAlN ПРИ НАНОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Гацкевич Е.И.<sup>1</sup>, Ивлев Г.Д.<sup>2</sup>, Людчик О.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет

Минск, Республика Беларусь

Одними из наиболее перспективных покрытий, используемых для упрочнения режущего инструмента, являются покрытия на основе TiAlN [1]. В частности, эти покрытия обладают высокой тепло- и износостойкостью, а также более высокой стойкостью к окислительному износу по сравнению с существующими покрытиями [1]. Для оптимизации свойств указанных покрытий используют различные способы их нанесения и последующей обработки [2,3]. Недавно [4] было проведено экспериментальное исследование эффектов модификации тонких пленок TiAlN на кремнии воздействием интенсивного наносекундного излучения рубинового лазера. Установлено, что в определенном интервале плотностей энергии лазерного облучения системы TiAlN/Si ниже установленного порога разрушения/абляции субмикронной пленки TiAlN наблюдается изменение морфологии покрытия. Наблюдаемая трансформация строения/морфологии пленки является следствием релаксационных процессов, происходящих в поле значительных (термостимулированных) механических напряжений, которые обусловлены нагревом пленки во время действия лазерного импульса.

Цель настоящей работы заключается в анализе методом численного моделирования применительно к экспериментальной ситуации [4] термостимулированных процессов лазерного воз-

действия, приводящих к модификации структурного состояния пленок TiAlN/Si.

Для моделирования процессов нагрева и остывания численно решалось нелинейное уравнение теплопроводности. В условиях эксперимента [4] плотность энергии падающего излучения равномерно распределена по облучаемой зоне образца (радиус зоны облучения  $r_0=4$  мм), что позволяет ограничиться одномерным приближением. Временная форма (гаусс) и длительность лазерного импульса (70 нс по уровню 0,5) соответствовали эксперименту. Конкретные расчеты проводились для образца TiAlN/Si с толщиной пленки нитрида 0,5 мкм.

В расчете учитывались температурные зависимости теплофизических параметров пленки и подложки. Для коэффициентов отражения и поглощения TiAlN использовались экспериментальные данные, полученные в работе [4], отражательная способность  $R=28\%$  и коэффициент поглощения  $\alpha=1,7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ .

Уравнение теплопроводности для системы пленка – подложка решалось в конечных разностях методом прогонки по неявной разностной схеме. В результате вычислений получены данные о пространственно-временной эволюции температуры в нагреваемом слое системы TiAlN/Si при ряде плотностей энергии лазерного облучения. На рисунке 1 представлено распределение температуры по глубине в момент достижения пиковой температуры поверхности и в