

**Изучение структуры излучающей пленка на основе  $\text{MoSi}_2$  на кремниевой подложке для формирования тонкопленочного ИК-излучателя газоанализатора.**

С.М. Барайшук<sup>1\*</sup>, О.М. Михалкович<sup>2</sup>, В.К Долгий<sup>1</sup> и А.А. Шевченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Белорусский государственный аграрный технический университет. Республика Беларусь, 220012, г. Минск, проспект Независимости, 99*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка Республика Беларусь, 220030, г. Минск, ул. Советская, 18*

\* e-mail: [bear\\_s@rambler.ru](mailto:bear_s@rambler.ru)

**Аннотация**

В работе представлены исследования структур покрытие на основе  $\text{MoSi}_2$  / кремниевая подложка полученных комбинацией различных методов и режимов нанесения. Конструкции и состав полученных систем делают возможным их применение в качестве тонкопленочных ИК-излучателей на основе  $\text{MoSi}_2$  крайне важных, при создании оптических газоанализаторов построенных на принципе без дисперсионной ИК спектроскопии. Показано, что получаемое покрытие достаточно равномерное имеет низкое удельное сопротивление и при соответствующей толщине может быть использовано в качестве источника ИК излучения.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, сенсор, структура поверхности.

**Введение**

Разработка и создание сенсоров, регистрирующих в воздушной среде содержание различных газов, таких как углекислый ( $\text{CO}_2$ ) и угарный (CO) газы, метан ( $\text{CH}_4$ ), аммиак ( $\text{NH}_3$ ) и других газов, является важной и актуальной задачей. Эта проблема становится важно в связи с высоким уровнем загазованности среды, использования специальных газовых сред при хранении и транспортировке продуктов, что, с учетом необходимости импортозамещения делает актуальной разработку элементов сенсорных систем. Одним из подходов, позволяющих её решить, является создание и применение на практике оптических газоанализаторов, в основу функционирования которых положен принцип бездисперсионной инфракрасной спектроскопии. Многие газы имеют характерные полосы поглощения в инфракрасной области спектра длин волн света, обусловленные изменением колебательно-вращательного состояния молекул газа под действием ИК-излучения [1]. Сквозь контролируемый объем воздуха пропускают световой поток, излучаемый источником света, спектральный интервал которого выделяется светофильтром и соответствует спектральному положению полосы поглощения определяемого газа. По величине поглощения излучения, прошедшего сквозь газовую пробу и регистрируемого с помощью фотоприемника, можно судить о концентрации газа в исследуемой газовой смеси, например, в воздухе.

Дисилицид молибдена является подходящим высокотемпературным материалом для использования в таких приложениях, поскольку он имеет высокую температуру плавления ( $2030^\circ\text{C}$ ), относительно низкую плотность ( $6,24 \text{ г/см}^3$ ), высокую теплопроводность ( $52 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ), переход от хрупкого к пластичному около  $1000^\circ\text{C}$ , он имеет высокую температуру плавления, обладает стабильностью в различных агрессивных и окислительных средах [2,3]. Кроме того,  $\text{MoSi}_2$  значительно дешевле материалов имеющих аналогичные свойства.

Плазменное напыление является очень эффективным методом получения композиционных покрытий  $\text{MoSi}_2$  сформованных распылением компонентов [4].

### Экспериментальная часть

Предварительная подготовка подложек осуществлялась нанесением покрытия на основе Мо на кремний методом осаждения покрытия в условиях облучения собственными ионами с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. Ускоряющее напряжение составляло 5 кВ, часть покрытий наносилась без ассистирования. Вакуум в мишенной камере в области держателя образцов составлял  $1 \cdot 10^{-2}$  Па. После чего на поверхность наносилось покрытие методом магнетронного распыления.

Поверхность пленок исследовали с использованием атомно-силового микроскопа NT 206 (Microtestmachines Co) в контактном режиме. Для оценки поверхности было выбрано не менее пяти площадок сканирования размером  $10 \times 10$  мкм с разных участков поверхности, что позволило проводить усреднение параметров рельефа. Морфологию поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), элементный анализ состава поверхности пленок CZTSe проводили используя метод обратного энергодисперсионного рассеяния электронов с использованием электронно-зондового микроскопа типа EDX Oxford Instruments AZtecEnergy-Advanced с кремний-дрейфовым детектором X-act (активная площадь кристалла 10 мм<sup>2</sup>), работающим при комнатной температуре. Энергия первичного пучка электронов составляла 20 кэВ, детектор вторичных электронов типа Everhart-Thornley (кристалл YAG). Проводящие свойства поверхности исследовались с использованием ПИУС-1УМ-К.

### Результаты и обсуждение

Примеры изображения поверхности восстановленного по результатам атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии приведены на рисунке 1. На рисунке 1. видно образование зеренной структуры на поверхности кремния в процессе нанесения Мо содержащего покрытия, результаты оценки размеров таких структур показывают, длину 50-70 нм шириной 30-50 нм, а анализ их распределения по поверхности показывает преимущественную ориентацию в одном направлении.

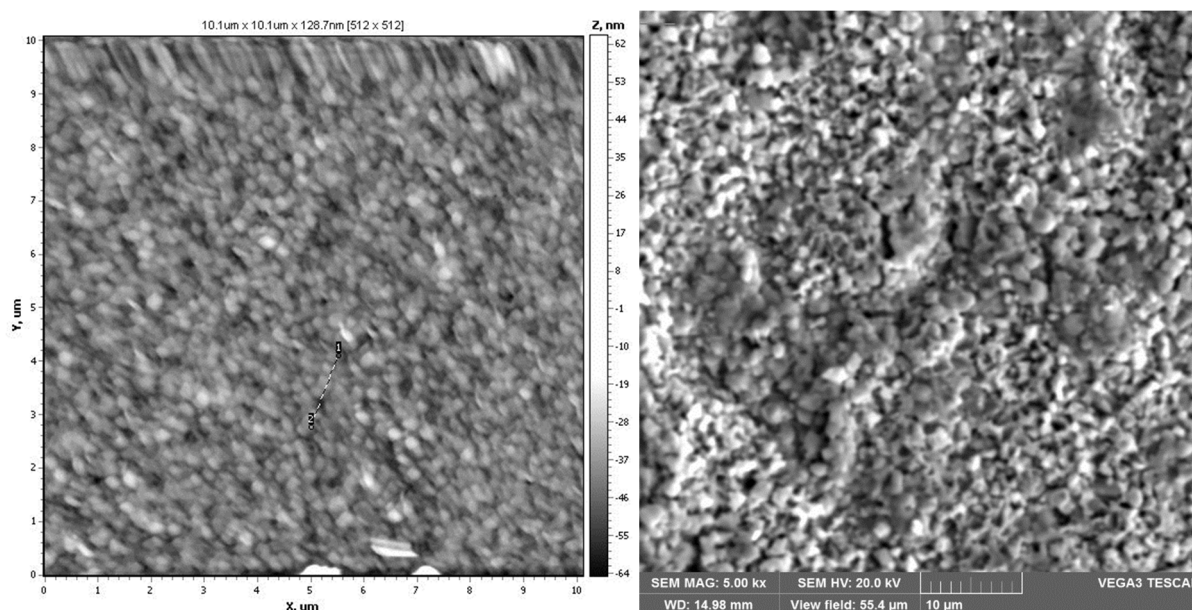


Рисунок 1. Пример АСМ (слева) и СЭМ (справа) изображения участка поверхности полученных покрытий

Ранее нами изучалась структура поверхности полученных аналогичным образом покрытий и предверительных слоев, полученных перед формированием итогового покрытия [5] как методом сканирующей электроно-зондовой микроскопии в сочетании с анализом энергодисперсионного рассеяния электронов. И ранее и в нашем случае была показана высокая равномерность распределения элементов в наносимом покрытии (рисунок 2).

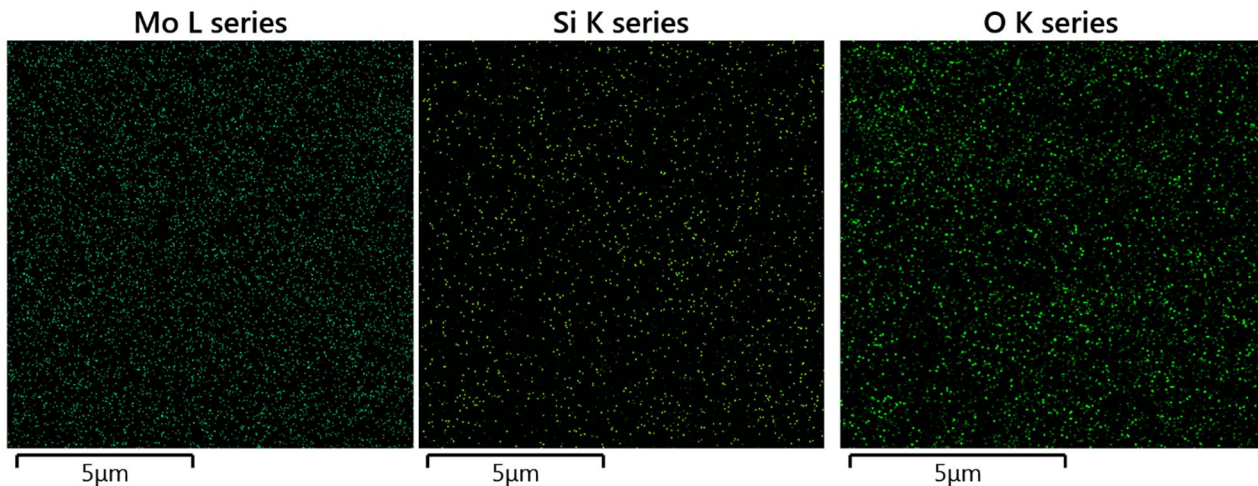


Рисунок 2. Распределение элементов на участке Мо покрытия полученное анализом энергодисперсионного рассеяния электронов.

Анализ рисунков 2 подтверждает формирование на поверхности равномерного покрытия одержащего Mo, Si, а так же показывает достаточно высокое содержание кислорода в покрытии, что повидимому обусловлено его высокой остаточной концентрацией в камере.

Кроме того, для подобных, систем ранее проведены исследования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [6], которые показали наличие тонкой структуры спектра Mo и говорит о том, что молибден на тех же глубинах находится как в виде Mo, так и в виде  $MoO_x$  и  $MoSi_x$ , эти результаты хорошо согласуются с тем, что мы видим в настоящем исследовании. Причем соотношение  $MoO_x$  и  $MoSi_x$  в слое покрытия полученном при ионном ассистировании и ионно ассистированном нанесении покрытий в условии облучения ионами Mo на ранее нанесенное мо покрытие составляет составляет 60% : 40%. Как было показано ранее [7], для аналогичных систем, при осаждении Mo покрытий на подложке формируется слой, содержащий области скопления силицидов и оксида Mo, размер которых составляет от 20 до 40 нм, размер которого увеличивается при предварительном нанесении Mo подслоя и росте энергии выделяющейся в каскадах столкновении при ассистировании.

Послойный элементный анализ образцов, изучали методом резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с моделированием экспериментальных спектров. Распределение молибдена в полученном нами покрытии составляет 55-65 ат. % по всей толщине покрытия с уменьшением до 45-47 ат. % к границе покрытие – подложка. При времени нанесения 6 ч толщина покрытия составляет порядка 350 нм. Средняя скорость роста осаждаемого металлсодержащего покрытия на кремнии равна 0,6 нм/мин.

Измерение удельного сопротивления полученных пленок непосредственно после нанесения показали средние значения  $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , с незначительным разбросом по площади. После циклического нагрева до  $500^\circ \text{C}$  с последующим естественным охлаждением до комнатной температуры (100 циклов) удельное сопротивление незначительно выросло до  $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , все еще позволяя использовать такое покрытие в качестве ИК излучателя.

### **Заключение**

В работе получены структуры покрытия подложка, содержащие силициды молибдена, имеющие равномерное распределение по поверхности достаточную термостабильность сопротивление позволяющие предложить, возможность формирования конструкции пленка/подложка для ИК излучателя и сенсора ИК излучения, групповым методом на единой Si-пластине. Такое решение, при формировании необходимых проводящих и защитных элементов, позволит сформировать газовый сенсор в виде чипа, вырезанного из Si-пластины и использовать его в газоанализаторах.

**Благодарность (финансирование)** Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь № ГР 20211394 и № ГР 20211250.

### **Список использованных источников:**

- [1] J. Mao [et. all]// Surface & Coatings Technology, 2019, №358, P. 873-878.
- [2] J.J. Petrovic // Materials Research Society Bulletin, XVIII35, (1993).
- [3] J.J. Petrovic [et. all]// Materials Research Society Symposium Proceedings, 322, 3 (1994).
- [4] R.G. Castro, International Thermal Spray Conf., Nice, France May 25-29, 1199-1204 (1998).
- [5] С. М. Барайшук [и др.]// «ЭПОХА НАУКИ», 2020, №23(2020), С. 181 –186
- [6] О. Г. Бобрович [и др.]// Труды БГТУ. Серия VI, 2008, XVI, С. 73-75.
- [7] I. Tashlykov [et. all]// Acta Physica Polonica, 2014, Vol. 125, No. 6, P. 1306-1308.