

ГАЗОВЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ

Манаков С.М., Ибраимов М.К., Сагидолда Е., Жуматова Ш.А., Дарменкулова М.Б.

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Аннотация. В работе были исследованы образцы пористого кремния, полученные методом электрохимического травления. В качестве исходной подложки использовались пластины монокристаллического кремния *p*-типа с кристаллографической ориентацией 100. Морфология образцов пористого кремния исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа. Для определения толщины пористого слоя и диаметра пор были получены микрофотографии с использованием сканирующего электронного микроскопа. Размеры нанокристаллитов определялись из рамановских спектров. Для обнаружения паров органических соединений использовались планарные структуры и регистрирующим параметром являлась их емкость, которая менялась в зависимости от типа газа и его концентрации.

В работе приводился сравнительный анализ чувствительности к газам кремниевых нанонитей и пористого кремния. Оба материала могут работать как надежные селективные газовые датчики. Однако их чувствительность к различным газам весьма различна, и их комбинация может быть использована для улучшенного селективного газового сенсора.

Введение

Пористый кремний (ПК) считается одним из перспективных материалов для изготовления химических сенсоров и привлекает большое внимание разработчиков различных газовых сенсоров на его основе [1]. Притягательные свойства ПК связаны не только с большой площадью поверхности этого материала, но и с возможностью контролировать его свойства путем выбора типа примеси и ее концентрации в исходной монокристаллической кремниевой подложке. Влияние режимов электрохимического травления на морфологию поверхности ПК, размеры пор и нанокристаллитов и физические свойства исследованы в [2].

Авторы работы [3] разработали датчик газа с улучшенной селективностью на основе ПК, в котором информация о концентрации детектируемых газов регистрировалась по изменению значения емкости датчика и коэффициента отражения относительно внешних адсорбентов. Аналогичный метод использования емкостного сенсора для обнаружения полярных и неполярных органических растворителей описан в [4]. В работе [5] описан простой метод обнаружения NO₂ при комнатной температуре путем измерения сопротивления сенсора с использованием программируемого цифрового мультиметра.

Еще один вид наноструктурного кремния кремниевые нанонити (КНН), которые можно получить с помощью недорогого метода металл-стимулированного химического травления, также являются отличным материалом для изготовления газовых сенсоров. Впервые это было показано в 2001 году [6]. Предлагается так же использовать КНН при изготовлении экономически выгодных, маломощных и малоразмерных газовых датчиков водорода, который не имеет запаха, цвета и является сильно воспламеняющимся при концентрациях уже чуть более 4% [7]. Вредные пары аммиака (NH₃), которые могут пагубно отражаться на окружающей среде и могут вызвать респираторные заболевания, тоже предлагается детектировать с помощью сенсоров на основе КНН [8]. В работе [9] исследовались массивы пористых наноразмерных нитей кремния в качестве чувствительного элемента оптического газового сенсора. Авторами данной работы было

показано, что такие пористые нанонити имеют огромную удельную площадь поверхности, за счёт чего их физико-химические свойства обладают высокой чувствительностью к молекулярному окружению.

Целью данной работы является изучение структуры и физических свойств наноразмерного кремния и оценка возможности создания на его основе газовых сенсоров для полярных и неполярных органических соединений.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовались наноразмерные пленки ПК и образцы КНН.

Методом электрохимического травления кремниевых пластин *n* типов были получены образцы ПК. Значения напряжения и плотности тока составляли 10 В и 15 мА/см², соответственно. Время травления составляло 20 секунд. В качестве исходной подложки были использованы подложки монокристаллического кремния с концентрацией носителей зарядов $\sim 10^{19}$ см⁻³ и кристаллографической ориентацией (100).

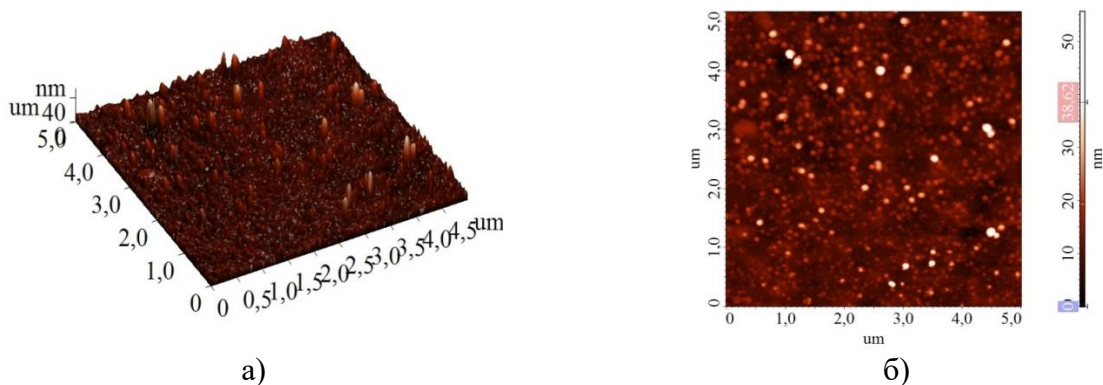
Для получения КНН использовался весьма эффективный, давно известный и недорогостоящий метод металл-индуцированного химического травления (МИХТ) [10], который имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами получения КНН. В качестве исходной подложки использовался легированный бором *p*-типа кристаллический кремний с концентрацией носителей заряда 10^{15} см⁻³, толщиной 300 мкм и кристаллографической ориентацией (100). Удельное сопротивление подложки составляло 10 Ом*см.

Для измерения электрических свойств, импеданса ПК и КНН металлические контакты толщиной ~ 370 нм были нанесены методом напыления непосредственно на поверхность образцов. Затем готовые сенсоры помещали в специальную камеру и подавали различные пары полярных и неполярных жидкостей. Пары создавались путем пропускания сухого воздуха (15% влажности) через жидкости и разбавления потока газа с сухим воздухом. Концентрации паров составляли примерно $\sim 0.5 P/P_0$, где *P* давление паров, *P*₀ давление насыщенных паров.

Обсуждение экспериментальных результатов

Пористый кремний

Результаты исследования морфологии поверхности сенсора на основе ПК приведены на рисунке 1. Согласно 3D изображению, полученному сканирующим зондовым микроскопом (СЗМ), на поверхности сенсора наблюдается сильная неоднородность (рисунок 1а).



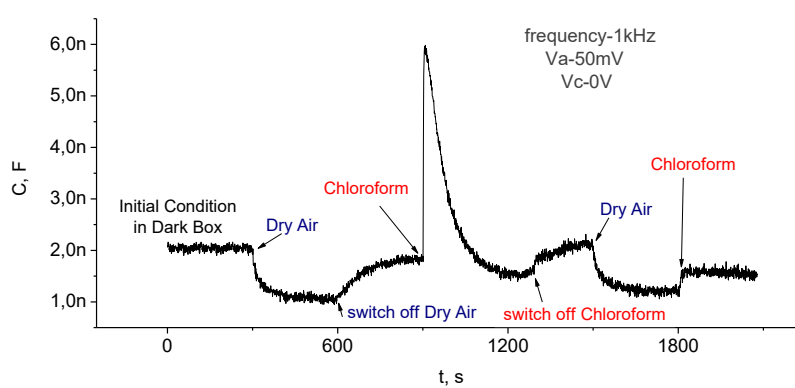
а - трехмерное изображение; б – двумерное изображение

Рисунок 1 - СЗМ изображение поверхности газового сенсора на основе пористого кремния

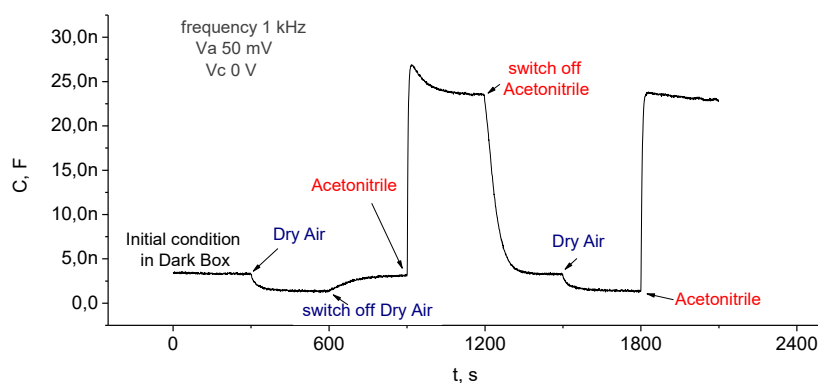
Также четко видны неравномерно распределенные нитеобразные выступы, высота которых достигает 40 нм. Согласно 2D изображению степень пористости составляет ~50% (рисунок 1б).

Для исследования чувствительности ПК к парам органических соединений использовался планарная конфигурация контактов. Молекулы, которые адсорбируются на поверхности ПК изменяют его диэлектрическую постоянную, и, следовательно, наблюдаются изменения в емкости и проводимости. На поверхность сенсора, а именно на область между двумя контактами подавались пары органических газов.

На рисунке 2 показан динамический отклик пористого кремния к различным газам. В качестве электрической характеристики была выбрана емкость при переменном напряжении 50 мВ на частоте 1 кГц. Для исследования использовались пары толуола, хлороформа и ацетонитрила.



а)



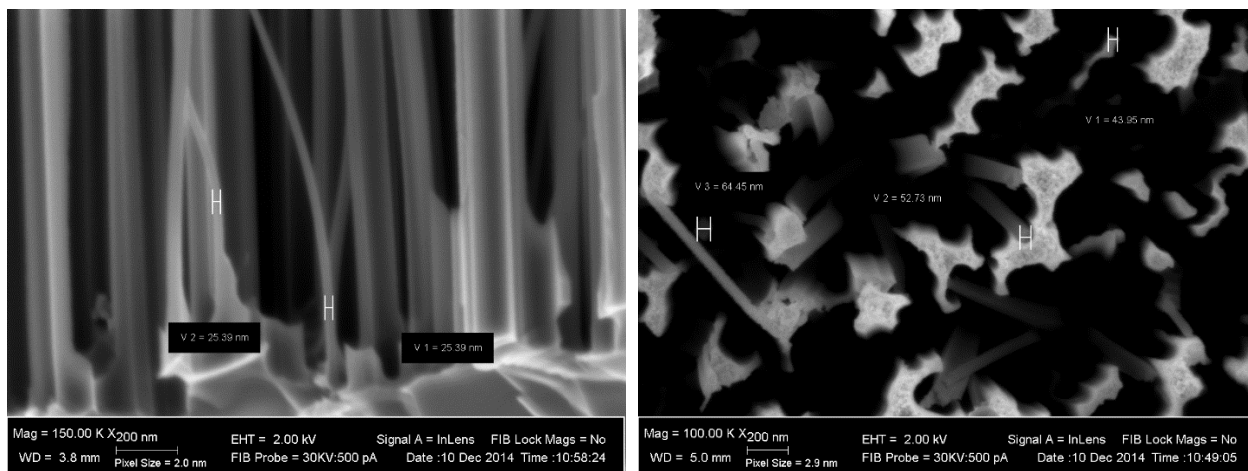
б)

Рисунок 5 – Изменение емкости ПК по времени при подаче различных паров жидкостей: а – при подачи хлороформа, б –при подачи ацетонитрила

Пары неполярных соединений побуждают уменьшение стационарной емкости. Но, несмотря на это, пары неполярных жидкостей показывают интересный эффект. При подаче сенсор чувствует эти пары сразу, емкость возрастает, но через примерно 20-30 секунд уменьшается, причем, их величина падает ниже комнатных условий. Хотя природа этого явления не совсем ясна, она может быть применена на практике, поскольку может послужить одним из параметров селективности сенсоров на основе ПК.

Кремниевые нанонити

На рисунке 3 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Поверхность КНН сильно развита, как и у ПК. Образцы КНН имели высоту до 5–7 мкм. Расстояния между отдельными нитями от 50 нм до 1 мкм. Встречаются также отдельные нити, диаметр которых равен 20–50 нм.



а)

б)

а – поперечное сечение; б – вид сверху

Рисунок 3 - SEM-изображения структуры на основе SiNW, полученные на Carl Zeiss Ultra 1540 Dual Beam FIB/SEM System

Электрическое сопротивление КНН является более чувствительным параметром к газам, чем сопротивление ПК. Как видно из рисунка 4, сопротивление КНН может меняться от сотни кОм до 1 МОм.

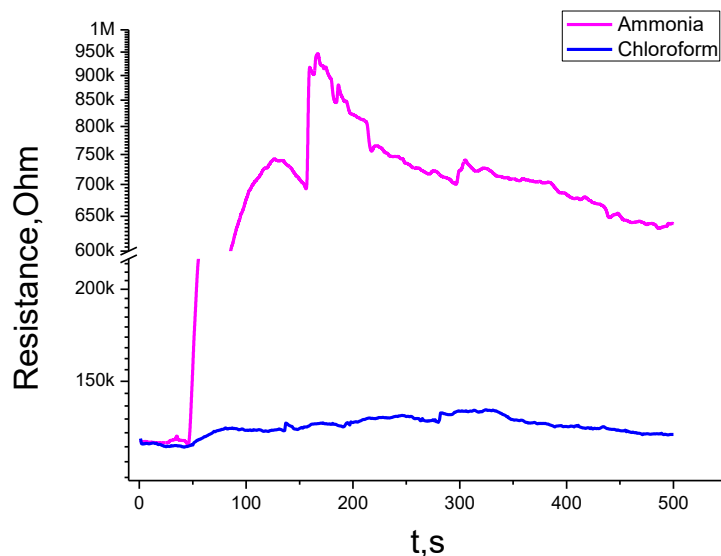


Рисунок 4 – Изменение сопротивления КНН при воздействии паров аммиака и хлороформа

Таким образом, КНН могут быть применены в качестве простого резистивного сенсорного элемента для регистрации полярных молекул при комнатной температуре, например, паров аммиака.

Заключение

Использование нанопористого кремния в качестве чувствительного материала для емкостных газовых сенсоров показало, что чувствительность такого сенсора для паров ацетонитрила, являющегося полярным соединением, значительно превышает его чувствительность для паров хлороформа, являющегося неполярным соединением. Абсорбционные явления в ПК зависят от его структуры и морфологии, которые определяются технологическими параметрами процесса электрохимического травления. Установлено влияние влажности воздуха при детектировании исследуемых паров органических соединений. В случае регистрации паров хлороформа и ацетонитрила во влажном воздухе время достижения равновесного значения емкости составило 150 с и 75 с соответственно. При регистрации этих соединений в сухом воздухе время установления равновесной емкости составляло примерно 10 с как для хлороформа, так и для ацетонитрила.

Влажность воздуха, в котором определяются примеси паров органических веществ, оказывает сильное влияние на кинетику адсорбции и десорбции паров детектируемого неполярного соединения - хлороформа. Для полярного соединения ацетонитрила это влияние значительно меньше. Поэтому для разработки сенсоров на основе ПК необходимо учитывать влияние паров воды. Сами по себе такие структуры можно использовать в качестве приборов для измерения влажности воздуха.

Список использованных источников

1. Levitsky I.A, Porous silicon structures as optical gas sensors, *Sensors* 15 (8) (2015) 19937-19967.
2. Manakov S.M., Sagidolda Ye, Investigation of the physical properties of nanoscale porous silicon films, *Physical Sciences and Technology* (1) (2015) 4-8.
3. Jalkanen T., Tuura J., Mäkilä E., Salonen J, Electro-optical porous silicon gas sensor with enhanced selectivity, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147 (1) (2010) 100-104.
4. Harraz F. A., Ismail A. A., Bouzid H., Al-Sayari S. A., Al-Hajry A., Al-Assiri M. S, A capacitive chemical sensor based on porous silicon for detection of polar and non-polar organic solvents *Applied Surface Science*. 307 (2014) 704–711.
5. Yan D., Hu M., Li S., Liang J., Wu Y., Ma S. Electrochemical deposition of ZnO nanostructures onto porous silicon and their enhanced gas sensing to NO₂ at room temperature, *Electrochimica Acta* 115 (2014) 297-305.
6. Cui Y., Lieber C.M, Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks, *Science* 291 (2001) 851–853.
7. Korotcenkov G., Han S.D., Stetter J.R. Review of electrochemical hydrogen sensors, *Chem. Rev.* 109 (2009) 1402–1433.
8. Van der Eerdena L.J.M., de Visserb P.H.B., van Dijk C.J. Risk of Damage to Crops in the Direct Neighbourhood Of Ammonia Sources, *Environ. Pollut.* 102 (1998) 49–53.
9. Georgobiani V.A., Gonchar K.A., Zvereva E.A, Osminkina L.A. [Porous silicon nanowire arrays for reversible optical gas sensing](#). *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 135(1), (2018) 1700565-1-1700565-5.
10. Li X, Bohn PW. Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon, *Appl.Phys.Lett* 77(16) (2000) 2572.