

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

PACS 73.63.-b
УДК 537.312

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ ПОЛІ-3,4-ЕТИЛЕНДИОКСІТІОФЕН – ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ

Л. С. Монастирський¹, О. І. Аксіментьєва¹, І. Б. Оленич¹, Л. І. Ярицька², Ю. Ю. Горбенко¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005, м. Львів, Україна,
Тел. (032)239-46-23, e-mail: monastyr@electronics.wups.lviv.ua
²Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
вул. Клепарівська, 35, 79000, м. Львів, Україна

СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ ПОЛІ-3,4-ЕТИЛЕНДИОКСІТІОФЕН – ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ

Л. С. Монастирський, О. І. Аксіментьєва, І. Б. Оленич, Л. І. Ярицька, Ю. Ю. Горбенко

Створено плівкові сенсорні елементи на основі гібридних систем полі-3,4-етилендіоксітіофен – нанокристали поруватого кремнію. Методом інфрачервоної спектроскопії вивчено молекулярний склад отриманих матеріалів. Досліджено вплив адсорбції молекул води на електропровідність і ємність гібридних композитів. Зареєстровано суттєву зміну електричної провідності та ємності в залежності від концентрації водяної пари. Для оцінки сенсорних властивостей було розраховано адсорбційну чутливість одержаних гібридних систем та досліджені їх динамічні характеристики.

Ключові слова: поруватий кремній, полі-3,4-етилендіоксітіофен, композит, сенсори, адсорбційна чутливість

SENSORY PROPERTIES OF HYBRID COMPOSITES OF POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) – POROUS SILICON

L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, I. B. Olenych, L. I. Yarytska, Yu. Yu. Horbenko

Film sensor elements based on hybrid systems poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - porous silicon nanocrystals have been created. Using the method of infrared spectroscopy the molecular composition of the obtained materials has been studied. The influence of water molecule adsorption on conductivity and capacity of hybrid composites has been investigated. It is registered essential changing the electrical conductivity and capacity as functions of humidity. For estimation of sensor properties of the structures it is calculated the adsorption sensitivity of the obtained hybrid systems and investigated their dynamic characteristics.

Keywords: porous silicon, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), composite sensors, adsorption sensitivity

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИ-3,4-ЕТИЛЕНДИОКСИТИОФЕН - ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Л. С. Монастырский, Е. И. Аксиментьева, И. Б. Оленич, Л. И. Ярицкая, Ю. Ю. Горбенко

Созданы пленочные сенсорные элементы на основе гибридных систем поли-3,4-этилендиокситиофен – нанокристаллы пористого кремния. Методом инфракрасной спектроскопии изучено молекулярный состав полученных материалов. Исследовано влияние адсорбции молекул воды на электропроводимость и емкость гибридных композитов. Зарегистрировано существенное изменение электрической проводимости и емкости в зависимости от концентрации водяного пара. Для оценки сенсорных свойств была рассчитана адсорбционная чувствительность полученных гибридных систем и исследованы их динамические характеристики.

Ключевые слова: пористый кремний, поли-3,4-этилендиокситиофен, композит, сенсоры, адсорбционная чувствительность

Вступ

Розвиток наноелектроніки пов'язаний з пошуком нових низьковимірних матеріалів, що мають особливі фізичні властивості, зумовлені квантово-розмірними ефектами. В останній час інтенсивно досліджуються гібридні наноструктури на основі поруватого кремнію (ПК), модифікованого спряженими полімерами [1-3], на їх основі створюються електронні, оптичні, сенсорні системи з метою максимального використання розмірних ефектів і значної питомої площі поверхні. Взаємодія наночастинок гібридних структур може привести до відмінності їх властивостей від тих, які характерні окремим компонентам структури [3,4]. Серед родини спряжених електропровідних полімерів особливу увагу привертає полі-3,4-етилендіоксітіофен (ПЕДОТ) завдяки досить високій електропровідності, цікавим електрооптичним та електрохімічним властивостям [5,6].

Останні досягнення в технології отримання електропровідних полімерів і нанокомпозитів, в яких поєднані системи напівпровідник – полімерна плівка, а також вивчення їх сенсорних властивостей (окисно-відновна активність, чутливість до дії газів та рідин) створюють передумови формування на їх основі тонких плівок, що виконують функцію чутливого елемента в сенсорному пристрої. Очікується, що використання композитів ПЕДОТ – ПК може

сприяти підвищенню чутливості до хімічних сполук, селективності та стабільності плівкових сенсорів [7]. Технологія таких мікроелектронних сенсорів достатньо проста, дешева, а також сумісна з кремнієвою інтегральною технологією.

Тому мета цієї роботи полягала у створенні гібридних систем ПЕДОТ – ПК, дослідженні механізмів взаємодії їх компонент та вивченні впливу адсорбції полярних молекул на електрофізичні параметри плівкових сенсорів на їх основі.

Експеримент

Основою гібридного композиту слугував полі-3,4-етилендіоксітіофен (ПЕДОТ). ПЕДОТ використовувався у вигляді водної суспензії полімеру із вмістом основної речовини 1,5 %, стабілізованої аніонною поверхнево активною речовиною – полістиренсульфоновою кислотою (ПСС) і був отриманий від Aldrich Co. Іншою складовою композиту був порошок ПК.

Шари ПК були одержані методом фотоелектрохімічного анодування кремнієвих пластин товщиною 400 мкм кристалографічної орієнтації (100), електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см. Як електроліт використовувався етанольний розчин фтористоводневої кислоти у співвідношенні $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$. Для забезпечення наявності в

приповерхневому шарі напівпровідника носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для перебігу хімічних реакцій, кремнієву пластину освітлювали білим світлом. Густина анодного струму становила 40 mA/cm^2 , тривалість процесу анодування – 20 хв. Після промивання зразків дистильованою водою та висушування на повітрі з поверхні пластини механічним методом знімався поруватий шар у вигляді дрібнодисперсного порошку.

Одержаний порошок ПК змішувався з водною суспензією полімеру ПЕДОТ-ПСС в об'ємному співвідношенні 3:2. Одержану суспензію наносили на фторопластову підкладку розміром $10 \times 15 \text{ мм}$ товщиною $0,4 \text{ мм}$. Отримане покриття витримували за кімнатної температури протягом 3-х діб для випаровування розчинника, гелеутворення і формування монолітної плівки. У результаті на підкладці утворилась плівка гібридного композиту ПЕДОТ-ПК товщиною близько $20 \pm 2 \text{ мкм}$. На поверхню плівки були нанесені термовакуумним методом срібні Ш-подібні контакти, товщиною близько $0,5 \text{ мкм}$.

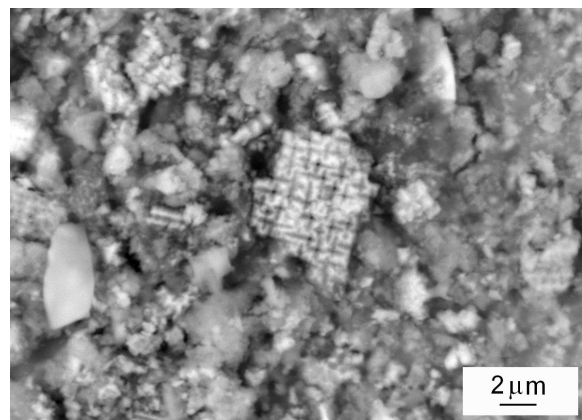
Мікроструктура гібридної плівки ПЕДОТ-ПК була досліджена за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) Selmi PEMMA-102. Молекулярну структуру композиту ПЕДОТ-ПК та характер взаємодії його компонент досліджували методом ІЧ Фур'є спектроскопії. Вимірювання ІЧ спектрів пропускання проводились на спектрометрі AVATAR в діапазоні $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Ідентифікація смуг поглинання проводилась на основі порівняння з літературними даними [8-11].

Дослідження адсорбційних процесів у сенсорних гібридних композитах на основі ПК проводилось у герметичній камері, газове середовище якої можна було змінювати. Концентрація водяної пари в повітрі визначалась експериментально датчиком вологості НН-4000-004 виробництва "Honeywell". Вимірювання електричних параметрів досліджуваних гібридних композитів здійснювалось електрометром В7-30 у випадку постійного струму і цифровим L, C, R вимірювачем Е7-22 на частоті 1 КГц . Від експериментально одержаних даних віднімалась ємність підвідних провідників.

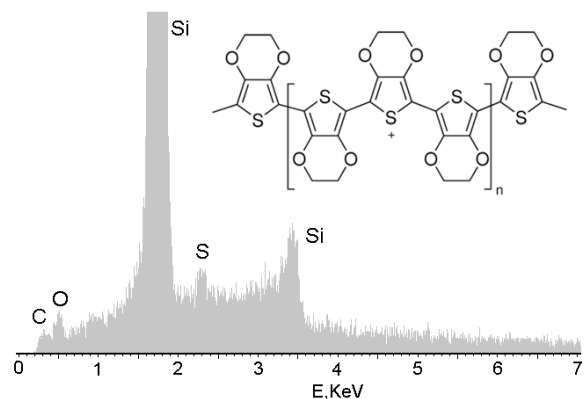
Результати та їх обговорення

СЕМ дослідження поверхні композиту ПЕДОТ – ПК виявили значний розкид дисперсності порошку ПК, інтегрованого в полімерну плівку. Спостерігались як окремі залишки кремнієвих стінок між порами, покриті полімером, так і ділянки поруватого шару розміром декількох мікрон (Рис. 1а).

Рентгенівський мікроаналіз одержаної плівки, проведений за допомогою РЕММА-102, виявив обидві компоненти гібридного композиту (Рис. 1б). Спостерігались сліди кремнію, а також, вуглецю, кисню і сірки, які є складовими полімеру ПЕДОТ.



(а)



(б)

Рис.1. СЕМ зображення (а) та рентгенівський мікроаналіз (б) поверхні гібридного композиту ПЕДОТ-ПК. На вставці: структура полімеру ПЕДОТ.

З метою встановлення механізмів взаємодії компонентів гібридного композиту ПЕДОТ – ПК були вивчені інфрачервоні спектри про-

пускання. Для експериментальних досліджень були використані плівки ПЕДОТ та гібридні плівки полімеру з порошком ПК, нанесені на кремнієву підкладку. Порівняльний аналіз ІЧ спектрів експериментальних зразків виявив зменшення ступеня пропускання світла у випадках з плівками полімеру і гібридного композиту, що може бути пояснено збільшенням товщини досліджуваних зразків, додатковим поглинанням світла полімером та більшим розсіянням світла порошком ПК (Рис. 2). Поряд з тим було виявлено низку нових смуг поглинання, зумовлених як полімером, так і його взаємодією з ПК.

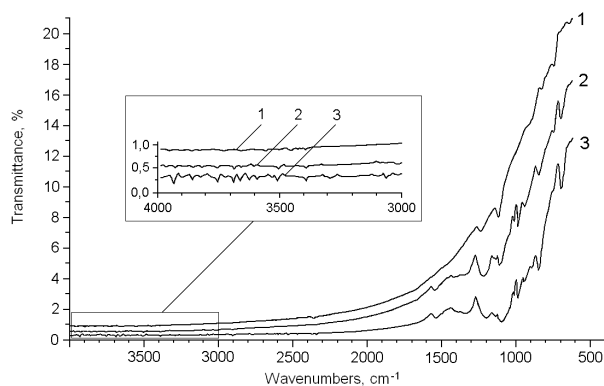


Рис. 2. ІЧ спектри пропускання кремнієвої підкладки (1), плівки ПЕДОТ (2) та гібридної плівки ПЕДОТ-ПК (3) на кремнієвій підкладці.

У спектрах ІЧ пропускання вихідного кремнієвого монокристалу найбільш виразними були смуги поглинання на частоті 1100 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням Si – O – Si, та на частоті 1240 cm^{-1} , яка зумовлена зв'язками Si – O – C [7]. Крім того, спостерігались смуги поглинання в на частотах 660 cm^{-1} та 860 cm^{-1} , які відповідають деформаційним модам Si – H та Si – OH, відповідно [8]. Виявлені смуги поглинання зумовлені як окисленням поверхні кремнію на повітрі, так і адсорбцією молекул води з атмосфери.

В ІЧ спектрах як полімерної плівки, так і композиту ПЕДОТ – ПК, спостерігались нові смуги поглинання в діапазонах хвильових чисел $1080 - 1200\text{ cm}^{-1}$, $1300 - 1420\text{ cm}^{-1}$ та $1500 - 1550\text{ cm}^{-1}$, які характерні відповідно молекулярним комплексам C – O – C та коливанням

зв'язків C = C, C – C тіофенового кільця [9,10]. Поглинання ІЧ випромінювання на частоті 700 cm^{-1} можна віднести до валентних коливань C – S. Імовірною причиною збільшення поглинання, зумовленого коливанням зв'язків Si – OH (860 cm^{-1}), може бути нанесення полімеру на підкладку з водного розчину. Проте в цій спектральній області (на частоті 850 cm^{-1}), а також в діапазоні $950 - 1000\text{ cm}^{-1}$, смуги поглинання можуть бути зумовлені деформаційним коливанням C – H [10].

Інфрачервоним спектрам плівки композиту ПЕДОТ – ПК властиві смуги поглинання більшої інтенсивності порівняно з полімером та перерозподіл інтенсивності смуг в спектральних діапазонах $1080 - 1250\text{ cm}^{-1}$ та $1300 - 1420\text{ cm}^{-1}$, що можна пояснити взаємодією структурних ланок полімеру з нанокристаллами кремнію та пасивацією обірваних зв'язків ПК. У спектральній області $3400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ спостерігались смуги поглинання, які зумовлені гідроксильними групами Si – OH, а також адсорбованими поруватим кремнієм молекулами води [11]. Гідрофільні властивості гібридних композитів ПЕДОТ – ПК розширюють перспективу використання матеріалу при розробці сенсорів вологості.

Експериментальні дослідження виявили суттєву залежність електричних параметрів композитів ПЕДОТ-ПК від складу оточуючої атмосфери. Збільшення концентрації водяної пари в атмосфері приводило до значного (на два порядки) зростання електропровідності плівкових сенсорів в режимі постійного струму та монотонного зростання електричної ємності (Рис. 3). Зокрема, при зміні відносної вологості від 5 % до 95 % струм збільшувався від десятків наноампер до декількох мікроампер (спад напруги на експериментальному зразку становив 10 В), а ємність від 6,4 пФ до 10 пФ.

Отримані залежності зумовлені взаємодією молекул води з поверхнею композиту ПЕДОТ – ПК, що призводить до зміни електронних параметрів нанокристалів кремнію [7]. Оскільки формування ПК здійснювалось на кремнії електронного типу провідності, а молекули води у разі адсорбції кремнієвою поверхнею володіють донорними властивостями [12], то це призводить до збільшення концентрації вільних електронів у нанокристалах ПК. Як

наслідок, можна очікувати зростання провідності гібридної плівки ПЕДОТ - ПК. Поряд з впливом на електронну структуру поверхні кремнієвих нанокристалів, слід відзначити зміну ефективної діелектричної проникності порошку ПК внаслідок адсорбції водяної пари з великим, у порівнянні з кремнієм, значенням діелектричної проникності ($\epsilon=81$). Відповідно, підвищення відносної вологості повітря зумовлювало збільшення електричної ємності гібридних наноконкомпозитів ПЕДОТ – ПК.

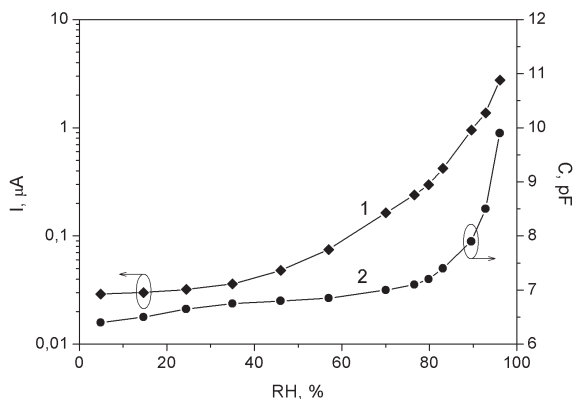


Рис. 3. Залежність струму (1) при напрузі зміщення 10 В та ємності (2) гібридного композиту ПЕДОТ-ПК від відносної вологості повітря.

Варто зазначити, що швидкість зростання електропровідності була більшою в межах вологості 85 – 100 %. Такий характер отриманих залежностей при великих концентраціях водяної пари, коли в порах ПК наноконкомпозиту міститься значна кількість конденсованої води, імовірно пов'язаний з протонним переносом заряду по мережі воднево зв'язаних молекул води [13]. З іншого боку, наявність протонних домішок може спричинити додаткове (або “вторинне”) легування спряженого полімеру ПЕДОТ, що виявляється у зміні конформації ланцюга до “розгорнутої спіралі”, і, відповідно, спричиняє різке зростання провідності [6].

Важливим фактором дослідження механізмів зміни фізичних параметрів сенсорних матеріалів при адсорбційно-десорбційних взаємодіях з газовим середовищем є визначення адсорбційної чутливості матеріалу. Для оцінки сенсорних (вологочутливих) властивостей гібридних композитів ПЕДОТ – ПК було роз-

раховано адсорбційну чутливість за співвідношенням [12]:

$$\gamma_G = \frac{1}{G} \frac{\Delta G}{\Delta p},$$

де $\Delta G/G$ - відносна зміна провідності або ємності структури, Δp - зміна відносної вологості повітря. Розраховані залежності чутливості сенсорних структур на основі ПК від ступеня вологості приведені на Рис. 4.

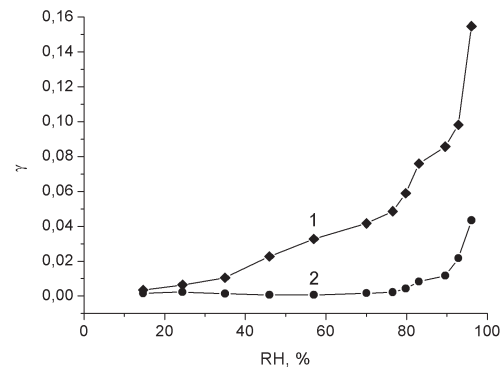
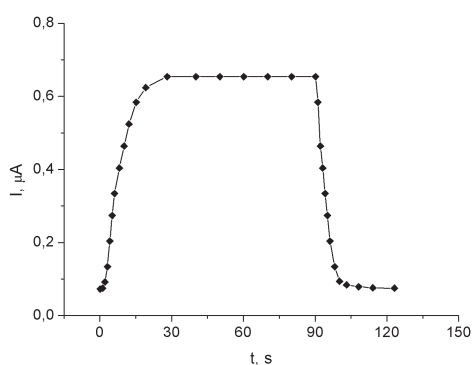


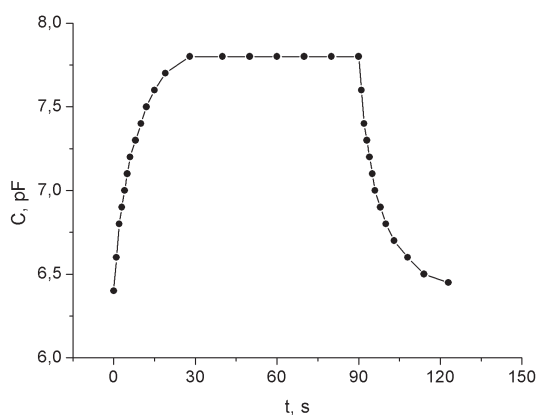
Рис. 4. Залежність адсорбційної чутливості резистивних (а) та ємнісних (б) плівкових сенсорів на основі гібридного композиту ПЕДОТ – ПК від відносної вологості повітря.

Аналіз одержаних залежностей виявив що резистивні сенсори вологості володіють більшою адсорбційною чутливістю, ніж ємнісні. На залежностях адсорбційної чутливості спостерігалось різке зростання чутливості при відносній вологості понад 85 %. Таке зростання може бути пов'язаний із зміною механізму адсорбції води з мономолекулярного на полімолекулярний, для якого визначальне значення має міжмолекулярна взаємодія в адсорбованій плівці [14,15].

Важливими параметрами сенсорів є часи відповіді та час відновлення. Взаємодія з парами води має характер фізичної адсорбції і є зворотнім безактиваційним процесом, про що свідчить відновлення початкових значень електропровідності та ємності гібридних плівок після продувки та відкачування водяної пари з експериментальної камери. У динамічних залежностях, приведених на Рис. 5, помітно, що швидше працюють сенсори провідності, ніж ємнісні.



а



б

Рис. 5. Відклик струму (а) та ємності (б) гібридного композиту ПЕДОТ-ПК на імпульс вологого повітря.

Час відповіді сенсорних елементів на різке зростання відносної вологості повітря та час відновлення складають близько 20 с та 30 с відповідно. У порівнянні з вологочутливими структурами ПК – кремнієва підкладка [13] час відклику гібридних плівкових сенсорів був у 3-5 разів менший. В цілому, час відклику є достатньо малим для мікроелектронних сенсорів вологості.

Висновки

Створено гнучкі плівкові сенсорні елементи на основі композитів ПК – ПЕДОТ. Методами скануючої електронної мікроскопії та ІЧ Фур'є спектроскопії досліджено мікроструктуру та взаємодію компонентів гібридних систем.

Встановлено, що основні смуги ІЧ поглинання зумовлені молекулярними комплексами, які складають структурні ланки полімеру, їх взаємодією з нанокристаллами кремнію, а також адсорбцією молекул води та гідроксильних груп.

Експериментально встановлено, що адсорбція молекул води змінює електрофізичні параметри таких композитів. Аналіз залежностей електропровідності та ємності, а також, адсорбційної чутливості від концентрації водяної пари показав різке зростання чутливості композитів при відносній вологості понад 85 %, що може бути зумовлене зміною механізмів електропровідності.

Кінетика відклику сенсорів на основі гібридних композитів ПК - ПЕДОТ на зміну концентрації водяної пари є достатньо швидкою для мікроелектронних сенсорів вологості. Отримані результати дозволяють оптимізувати процеси формування плівкових сенсорів вологості на гнучкій основі.

Список використаної літератури

1. S. Misra, R. Bhattacharya, R. Angelucci. Integrated polymer thin film macroporous silicon microsystems // *J. Indian Inst. Sci.*, 81, pp. 563-567 (2001).
2. O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, B.M. Savchyn, P.Y. Stakhira, Ya.I. Vertsimakha, B.R. Tsizh. Electronic Processes in the Porous Silicon-Conducting Polymer Heterostructures // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, 467, pp. 73-83 (2007).
3. T.P. Nguyen, P.Le Rendu, V.H. Tran. Electrical and Optical Properties of Conducting Polymer/Porous Silicon Structures // *Journal of Porous Materials*, 7, pp. 393-396, (2000).
4. I.B. Olenych, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, M.R. Pavlyk. Electrochromic effect in photoluminescent porous silicon-polyaniline hybrid structures // *J. Appl. Spectrosc.*, 79(3), pp. 495-498 (2012).
5. Ph. Leclere, M. Surin, P. Brocorens, M. Cavallini, F. Biscarini, R. Lazzaroni.

- Supramolecular assembly of conjugated polymers: From molecular engineering to solid-state properties // *Mater. Sci. Engin. R*, 55, pp. 1–56 (2006).
6. J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment // *Polymer*, 45(25), pp. 8443-8450 (2004).
 7. L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, I.B. Olenych, B.S. Sokolovskii, M.R. Pavlyk, P.P. Parandii. Application hybrid structure based on porous silicon for creating elements sensor devices // *Sensor Electronics and Microsystems Technologies*, 9(3), pp. 87-91 (2012) (in Ukrainian).
 8. M. Niwano. In-situ IR observation of etching and oxidation processes of Si surfaces // *Surface Science*, 427-428, pp. 199-207 (1999).
 9. M.G. Han, S.H. Foulger. Preparation of poly(3,4-ethylendioxythiophene) (PEDOT) coated silica core-shell particles and PEDOT hollow particles // *Chem. Commun.*, 19, pp. 2154-2155 (2004).
 10. O. Pyshkina, A. Kubarkov, V. Sergeyev. Poly(3,4-ethylendioxythiophene): synthesis and properties // *Scientific Journal of Riga Technical University. Material Science and Chemistry*, 21, pp. 51-54 (2010).
 11. A. Borghesi, A. Sassella, B. Pivac, L. Pavesi. Characterization of porous silicon inhomogeneities by high spatial resolution infrared spectroscopy // *Sol. St. Commun.*, 87(1), pp. 1-4 (1993).
 12. Yu.A. Vashpanov and V.A. Smyntyna. Adsorption Sensitivity of Semiconductors. Astroprint, Odesa. 216 (2005) (in Russian).
 13. I.B. Olenych, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, B.S. Sokolovskii. Humidity sensitive structures on the basis of porous silicon // *Ukr. J. Phys.*, 56(11), pp. 1198-1202 (2011).
 14. S.J. Gregg, K.S.W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London. 304 (1982).
 15. E.A. Tutov, E.N. Bormontov, V.M. Kashkarov, M.N. Pavlenko, E.P. Domashevskaya. Influence of water vapor adsorption on the C-V characteristics of heterostructures containing porous silicon // *Tech. Phys.*, 73(11), pp. 1442-1448 (2003).

Стаття надійшла до редакції 23.10.2013 р.