
МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ SENSORS MATERIALS

PACS 73.20.Dx, 73.50.Pz, 73.63.-b
УДК 537.312, 535.215

ЗАСТОСУВАННЯ ГІБРИДНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЇВ

Л. С. Монастирський, О. І. Аксіментьєва, І. Б. Оленич, Б. С. Соколовський,
М. Р. Павлик, П. П. Парандій

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

ЗАСТОСУВАННЯ ГІБРИДНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ СЕНСОРНИХ ПРИСТРОЇВ

Л. С. Монастирський, О. І. Аксіментьєва, І. Б. Оленич, Б. С. Соколовський, М. Р. Павлик,
П. П. Парандій

Анотація. Створено багат шарові сенсорні структури спряжений полімер – поруватий кремній. Вивчено вплив адсорбції молекул води на високочастотну (1 МГц) провідність і ємність гібридних структур на основі поруватого кремнію. Зареєстровано суттєву зміну електричної провідності та ємності в залежності від концентрації водяної пари. Для оцінки сенсорних властивостей було розраховано адсорбційну чутливість одержаних структур. Виявлено утворення фоточутливих електричних бар'єрів у гібридній структурі поліетилендіокситіофен – поруватий кремній, параметри яких у значній мірі залежали від оточуючої газової атмосфери. Отримані результати дозволяють оптимізувати процеси формування високочутливих та селективних сенсорів газу на основі поруватого кремнію.

Ключові слова: поруватий кремній, гібридні структури, сенсори, адсорбція, адсорбційна чутливість, провідність, електрична ємність, фотоерс

APPLICATION HYBRID STRUCTURE BASED ON POROUS SILICON FOR CREATING ELEMENTS SENSOR DEVICES

L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, I. B. Olenych, B. S. Sokolovskii, M. R. Pavlyk,
P. P. Parandiy

Abstract. A multilayer sensory structures of conjugated polymers - porous silicon has been created. The influence of water molecules adsorption on high frequency (1 MHz) conductivity and capacity of hybrid structures based on porous silicon has been studied. 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 hybrid structures. It is revealed the formation of photosensitive electrical barriers in hybrid structure poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - porous silicon, whose parameters are largely dependent on the surrounding gas atmosphere. The obtained results

make it possible to optimize the fabrication of selective sensors based on porous silicon. The obtained results make it possible to optimize the fabrication of highly sensitive and selective gas sensors based on porous silicon.

Keywords: porous silicon, hybrid structures, sensors, adsorption, adsorption sensitivity, conductivity, electrical capacity, photovoltage

Вступ

Створення напівпровідникових хімічних сенсорів є важливим для контролю навколишнього середовища, якості продуктів харчування, питної води, а також в медицині та промисловості. Серед газоаналізаторів різних типів важливе місце займають сенсори вологості. Вимірювання вологості в газових сумішах, зокрема, у повітрі, є актуальною задачею для значної кількості наукових, промислових і медичних галузей. Матеріали з розвиненою поверхнею, такі як поруватий кремній (ПК) та гібридні структури на його основі є надзвичайно перспективними саме в галузі сенсорної електроніки. Спільною рисою більшості газових сенсорів на основі ПК є використання адсорбелектричних ефектів, які зумовлюють суттєву зміну його електрофізичних параметрів [1-5]. Наявність на поверхні ПК каталітичного матеріалу (наприклад, деяких електропровідних полімерів) може сприяти підвищенню чутливості та селективності таких сенсорів [5]. Поряд з цим, модифікація поверхні ПК спряженими полімерами може зумовити появу нових властивостей чи ефектів, які залежать від газового оточення і легко реєструються. Тому, мета цього дослідження полягала у створенні гібридних структур спряжений полімер – ПК та вивченні впливу адсорбції полярних молекул на їх електрофізичні параметри.

Експеримент

Експериментальні зразки ПК виготовлялись методом електрохімічного травлення на підкладках монокристалічного кремнію кристалграфічної орієнтації (100), *p*- та *n*- типу провідності з питомим опором 10,0 та 4,5 Ом·см відповідно, у водно-етанольному розчині плавикової кислоти. Густина анодного струму була постійною в часі і становила 20 мА/см², а тривалість процесу анодування 10÷20 хв. Для одержання однорідного шару ПК на тильну

поверхню підкладки попередньо було нанесено термовакуумним методом плівку срібла товщиною близько 1 мкм, яка також слугувала контактом для подальших вимірювань.

Для одержання полімерних плівок на поверхні ПК застосовувалось електрохімічне осадження з розчинів мономерів. Основою електролітів була 0,5 М сульфатна кислота. Слід чекати, що в умовах електрохімічної полімеризації, коли електропровідний полімер синтезується безпосередньо на поверхні електрода, мономер проникав в пори кремнію і в подальшому полімеризація відбувалася в порах [6,7]. Плівка поліетилендіокситіофену (ПЕДОТ) осаджувалась при густині струму 0,1 мА/см² протягом 10 хв. Осадження поліепоксіпропілкарбазолу (ПЕПК) відбувалось за умов циклічної розгортки потенціалу (проведено 15 циклів) з швидкістю розгортки 80 мВ/с. Діапазон потенціалів становив -0,4÷1 В, струму - 0,8÷1,5 мА. Товщина одержаних полімерних плівок на поверхні ПК складала 500-600 нм.

Дослідження адсорбційних процесів у структурах 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», який володів лінійною характеристикою в діапазонах вологості 0÷100% та температури -40÷85°C.

Визначення електричних параметрів досліджуваних структур здійснювалось цифровим L, C, R вимірювачем Е7-12 на частоті 1 МГц. Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) структури ПЕДОТ/ПК/*n*-Si проводились при проходженні струму через структуру в напрямі, перпендикулярному до поверхні. Фотоелектричні явища досліджувались за умов опромінення структури зі сторони плівки ПЕДОТ перпендикулярно до поверхні He-Ne лазером ($\lambda=0,63$ мкм) з потужністю випромінювання 2

мВт. Усі вимірювання проводились за кімнатної температури.

Результати та їх обговорення

Дослідження електронних характеристик гібридних структур полімер – ПК виявили значну їх залежність від умов оточуючої атмосфери. Збільшення концентрації водяної пари в повітрі зумовлювало зростання електричної ємності і височастотної провідності гібридних структур ПЕПК/ПК/*p*-Si та ПЕДОТ/ПК/*n*-Si (рис.1).

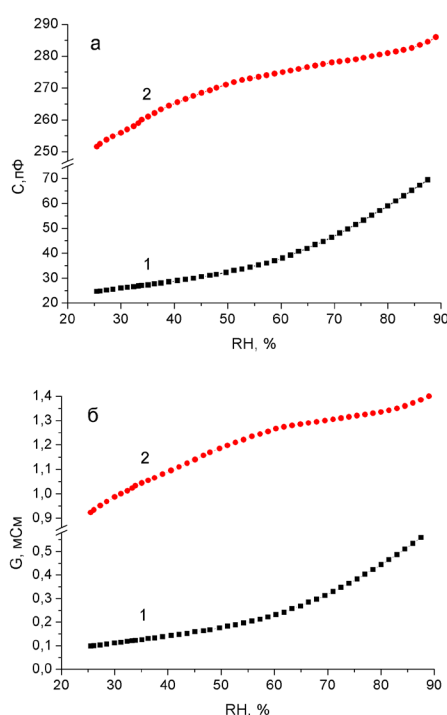


Рис.1. Залежність електричної ємності (а) та провідності (б) від відносної вологості повітря гібридних сенсорних структур: 1 – ПЕПК/ПК/*p*-Si, 2 – ПЕДОТ/ПК/*n*-Si.

Отримані залежності зумовлені взаємодією молекул води з поверхнею гібридних структур на основі ПК, яка призводить до зміни електронної структури нанокристалів кремнію. Як наслідок, можна очікувати зниження потенціальних бар'єрів, зростання рухливості носіїв заряду та провідності. При великих концентраціях водяної пари (85÷100%), коли в порах ПК міститься значна кількість конденсованої води,

також є ймовірний протонний перенос заряду по мережі воднево зв'язаних молекул води [8]. Поряд з впливом на електронну структуру поверхні ПК, слід відзначити зміну ефективної діелектричної проникності порушеного шару внаслідок адсорбції водяної пари з великим, у порівнянні з кремнієм, значенням діелектричної проникності ($\epsilon=81$). Відповідно, підвищення відносної вологості повітря зумовлювало помітне збільшення електричної ємності гібридних структур на основі ПК.

Важливим фактором дослідження механізмів зміни фізичних параметрів сенсорних матеріалів при адсорбційно-десорбційних взаємодіях з газовим середовищем є визначення адсорбційної чутливості матеріалу. Для оцінки сенсорних властивостей гібридних структур полімер – ПК було розраховано адсорбційну чутливість за співвідношенням [9]:

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

де $\Delta G/G$ — відносна зміна досліджуваного параметра (наприклад, провідності чи ємності структури), Δp - зміна відносної вологості повітря. Розраховані залежності чутливості сенсорних структур ПЕПК/ПК/*p*-Si та ПЕДОТ/ПК/*n*-Si від ступеня вологості приведені на рис.2.

Експериментальні дослідження виявили, що резистивні сенсори володіють дещо більшою адсорбційною чутливістю до молекул води, ніж ємнісні. Більшою є, також, адсорбційна чутливість гібридної структури ПЕПК/ПК/*p*-Si у порівнянні з чутливістю структури ПЕДОТ/ПК/*n*-Si. Слід відзначити, що максимуми чутливості сенсорів знаходилися у різних діапазонах відносної вологості повітря: 25÷40% для структури ПЕДОТ/ПК/*n*-Si та 60÷80% для структури ПЕПК/ПК/*p*-Si.

Необхідно зазначити, що модифікація поверхні ПК провідним полімером ПЕДОТ приводила до утворення фоточутливих електричних бар'єрів у такій гібридній структурі. Вольт-амперні характеристики гібридної структури ПЕДОТ/ПК/*n*-Si володіли випрямляючим характером, причому пряма вітка ВАХ відповідала позитивному потенціалу на плівці полімеру (рис.3). Коефіцієнт випрямлення

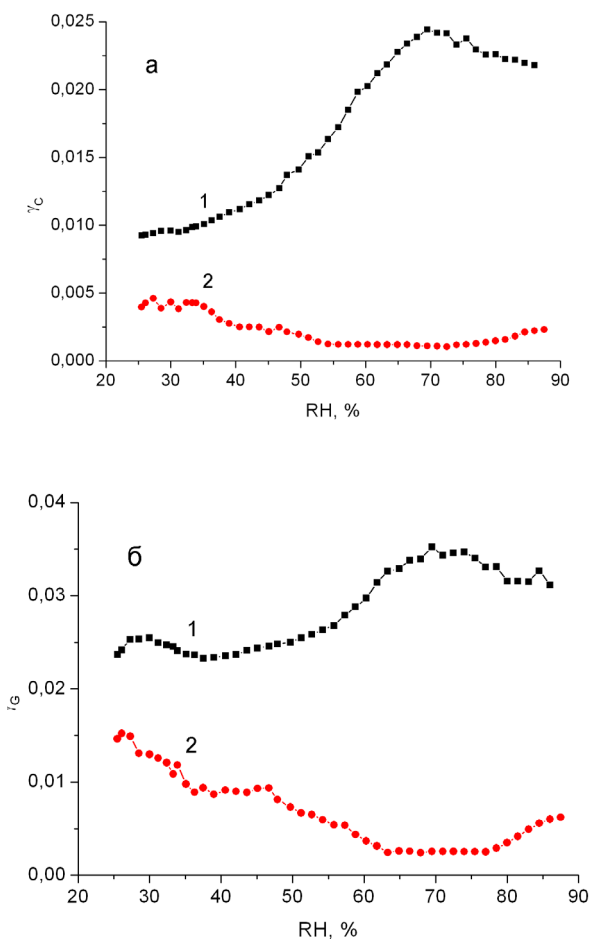


Рис.2. Залежність адсорбційної чутливості ϵ_m -нісних (а) та резистивних (б) сенсорних структур: 1 — ПЕПК/ПК/p-Si, 2 — ПЕДОТ/ПК/n-Si від відносної вологості повітря.

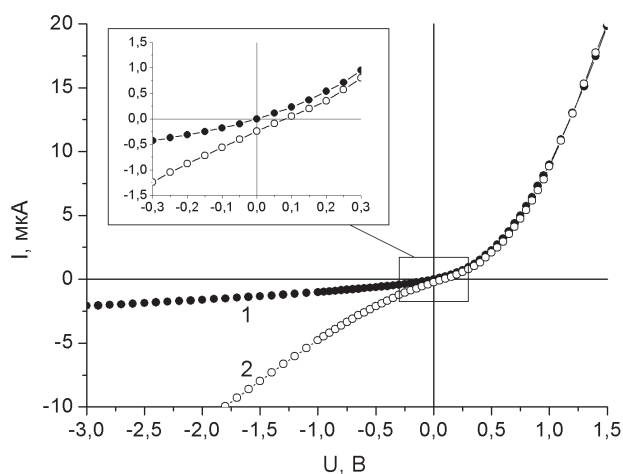


Рис.3. ВАХ структури ПЕДОТ/ПК/n-Si: 1 — темнова, 2 — під впливом опромінення He-Ne лазером ($\lambda=0,63$ мкм) з інтенсивністю 60 мВт/см².

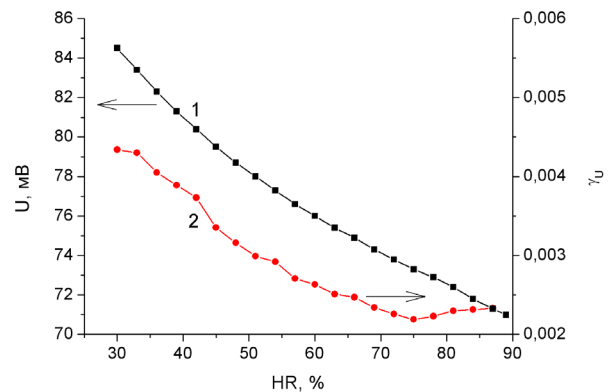


Рис.4. Залежність фотоерс (1) та адсорбційної чутливості (2) гібридної структури ПЕДОТ/ПК/n-Si від відносної вологості повітря.

ВАХ для такої структури становив при напрузі ± 1 В близько 10, а при напрузі $\pm 1,5$ В близько 15. Під впливом освітлення поверхні ПК випромінюванням He-Ne лазера інтенсивністю 60 мВт/см² ВАХ гібридної структури ПЕДОТ/ПК/n-Si змінювалася подібно до фотодіода.

Параметри потенціального бар'єру i , відповідно, величини фотоерс та фотоструму в значній мірі залежали від оточуючої атмосфери. Збільшення концентрації водяної пари в повітрі спричиняло зменшення величини фотоерс гібридної структури ПЕДОТ/ПК/n-Si за однакових умов освітлення (рис.4). Адсорбційна чутливість фотовольтаїчного сенсора була максимальною в області відносної вологості $30 \div 40\%$, подібно до резистивного чи ϵ_m -нісного сенсора на основі гібридної структури ПЕДОТ/ПК/n-Si.

Чутливість сенсорної структури при адсорбції полярних молекул можна характеризувати зміною потенціального бар'єру або зміною величини фотоерс між робочою поверхнею гібридної структури ПЕДОТ/ПК/n-Si і кремнієвою підкладкою. Залежність величини фотоерс від природи адсорбованих молекул приведена на рис.5.

Чутливість фотоерс гібридних структур до дії полярних молекул можна пов'язати з адсорбоелектричними ефектами, які зумовлюють суттєву зміну електрофізичних параметрів нанокристалів поруватого кремнію. Дослідження показали, що адсорбція молекул з донорними властивостями (наприклад, H_2O , NH_3) зумов-

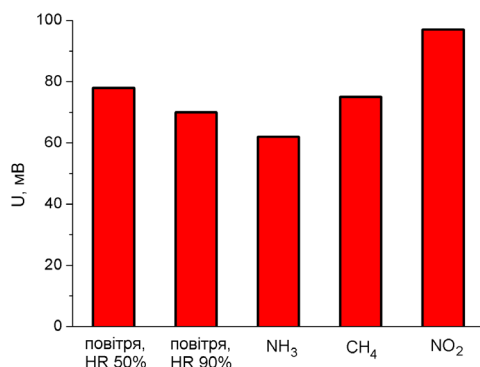


Рис.5. Залежність фотоерс гібридної структури ПЕДОТ/ПК/n-Si від відносної вологості повітря та від наявності в атмосфері газів (NH₃, CH₄, NO₂).

лює зменшення величини фотоерс, а адсорбція акцепторних молекул (NO₂) збільшує значення фотоерс. Важливим параметром сенсорної структури було відновлення початкових значень фотоерс після продувки та відкачування газів з камери, що свідчить про фізичний характер адсорбції та зворотній безактиваційний процес взаємодії з полярними молекулами.

Висновки

Створено елементи сенсорних пристроїв на основі гібридних структур ПЕПК/ПК/p-Si та ПЕДОТ/ПК/n-Si. Експериментально встановлено, що адсорбція газів змінює електрофізичні параметри таких структур. Аналіз залежностей високочастотної провідності та ємності, а також, адсорбційної чутливості сенсорних структур від концентрації водяної пари показав, що максимуми чутливості для структур ПЕПК/ПК/p-Si та ПЕДОТ/ПК/n-Si належать до різних діапазонів відносної вологості повітря. Виявлено утворення фоточутливих електричних бар'єрів у гібридній структурі ПЕДОТ/ПК/n-Si. Спостережувана залежність величини фотоерс як від природи так і від концентрації адсорбованих молекул дає перспективу практичного застосування гібридних структур ПЕДОТ/ПК/n-Si для створення високочутливих і селективних фотовольтаїчних газових сенсорів, що є важливим для контролю навколишнього середовища, якості продуктів харчування, питної води, а також в медицині та промисловості. Такі елементи сенсорів не потребуватимуть для

функціонування зовнішніх джерел енергії.

Отримані в роботі експериментальні результати також можуть бути використані при розробці фотодетекторів видимого випромінювання та інших електронних пристроїв на основі гібридних структур спряжений полімер — поруватий кремній.

Список використаної літератури

1. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surface science reports.* — 2000. — V. 38. — P. 1–126.
2. Ozdemir S., Gole J. The potential of porous silicon gas sensors // *Curr. Opin. in Solid State and Mater. Science.* — 2007. — V. 11. — P. 92–100.
3. Rittersma Z. M. A monitoring instrument with capacitive porous silicon humidity sensors // *Smart Mater. Struct.* — 2000. — V. 9. — P. 351–356.
4. Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G. Gaburro Z., Pancheri L., Oton C., Pavesi L. Multiparametric Porous Silicon Sensors // *Sensors.* — 2002. — V.2. — P.121–126.
5. Монастирський Л. С., Оленич І. Б., Аксіментьєва О. І., Соколовський Б. С., Павлик М. Р. Газоадсорбційні сенсорні структури на основі поруватого кремнію // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології.* — 2011. — Т. 2(8), №3. — С. 38–43.
6. Misra S., Bhattacharya R., Angelucci R. Integrated polymer thin film macroporous silicon microsystems // *J. Indian Inst. Sci.* — 2001. — Vol. 81. — P. 563–567.
7. Аксіментьєва О. І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. — Львів: Світ, 1998. — 154 с.
8. Лукьянова Е. Н., Козлов С. Н., Ефимова А.И., Демидович Г. Б. Динамика взаимодействия молекул воды с пористым кремнием // *Структура и динамика молекулярных систем.* — 2003. — Вып. X, № 3. — С. 41–44.
9. Вашпанов Ю. А., Смынтина В. А. Адсорбционная чувствительность полупроводников. — Одесса: Астропринт, 2005. — 216 с.