

03;06

Исследование взаимодействия метана и кислорода с поверхностью нанокompозита „пористый кремний–ферромагнитный металл“

© И.М. Антропов, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: ant-ily@yandex.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2013 г.

Исследовано влияние адсорбции метана и кислорода на вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетероструктуры металл/пористый кремний–ферромагнитный металл/кристаллический кремний. Предложена качественная модель, объясняющая полученные результаты. Установлено, что структуры на основе системы кремний–пористый кремний могут использоваться в качестве основы для датчиков на метан, способных обнаруживать его на фоне атмосферного воздуха при повышенных температурах.

Пористый кремний (ПК) представляет собой нанокристаллический остов, пронизанный сеткой пор. ПК характеризуется чрезвычайно большой внутренней поверхностью $\sim 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ [1], что обуславливает высокую чувствительность его физико-химических свойств к адсорбции молекул [2]. Различные углеводороды, в частности метан, широко используются в народном хозяйстве, при этом являются крайне взрывоопасными. На сегодняшний день существует большое число датчиков на взрывоопасные углеводороды, но большую их часть составляют металлооксидные (полупроводниковые) изделия с рабочими температурами более 600°C [3]. Создание датчика на основе пористого кремния для регистрации углеводородов является одной из важных задач газовой сенсорики, так как такой датчик может быть изготовлен по современной кремниевой технологии, что позволяет сразу совместить его с управляющей микросхемой. Кроме того, в некоторых работах [4,5] сообщается о возможности низкотемпературного детектирования опасных газов структурами на основе ПК при температурах $150\text{--}200^\circ\text{C}$, что крайне важно для уменьшения

взрывоопасности. Наиболее химически активным веществом в составе воздуха является кислород. Его влияние необходимо учитывать при исследовании взаимодействия различных газов со структурами на основе ПК, так как неизбежно происходит частичное окисление поверхности образца при его изготовлении и эксплуатации. В данной работе изучено влияние адсорбированного кислорода на „чувствительность“ структур, изготовленных на базе системы кремний–ПК, к воздействию метана.

Для изготовления исследуемых структур использовались монокристаллы кремния *p*-типа с удельным сопротивлением $0.025 \Omega \cdot \text{cm}$ (КДБ-0.025). Слой ПК формировался на поверхности (111) кремния методом электрохимического травления в 48%-ном растворе плавиковой кислоты в спирте (1 : 1). Время травления при плотности тока 20 mA/cm^2 составляло 20 min. При этих условиях изготовления толщина пористого слоя достигала $\sim 20 \mu\text{m}$, а средний размер пор $\sim 30 \text{ nm}$ [6]. По окончании электрохимического травления образец тщательно промывался в дистиллированной воде. Никель в количестве 10^{17} – 10^{18} атомов на 1 cm^2 видимой поверхности внедрялся в слой ПК электрохимически из спиртового раствора NiCl_2 . Затем на поверхности ПК методом термического распыления в вакууме создавались проницаемые для молекул газа контакты из нихрома площадью $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$. Перед проведением экспериментов все образцы подвергались стандартной термовакуумной обработке (ТВО) в течение 1.5 h при температуре 150°C и давлении 10^{-4} Torr . Такая обработка позволяет удалять с поверхности пористого кремния адсорбированные молекулы и стабилизирует электронные свойства свежеприготовленных структур. Тем самым обеспечивается получение на исследуемых образцах надежно воспроизводимого исходного состояния.

Напуски метана проводились дважды: до и после выдерживания образцов в атмосфере кислорода („окисления“). На рис. 1, *a* показаны типичные изменения ВАХ „исходного“ образца (до выдерживания в атмосфере кислорода) после напуска метана при температуре 150°C . Затем, после проведения стандартной ТВО, был проведен напуск кислорода в экспериментальную ячейку при комнатной температуре. Образец выдерживался в атмосфере кислорода при температуре 23°C 24 h, после чего кислород был удален из экспериментальной ячейки.

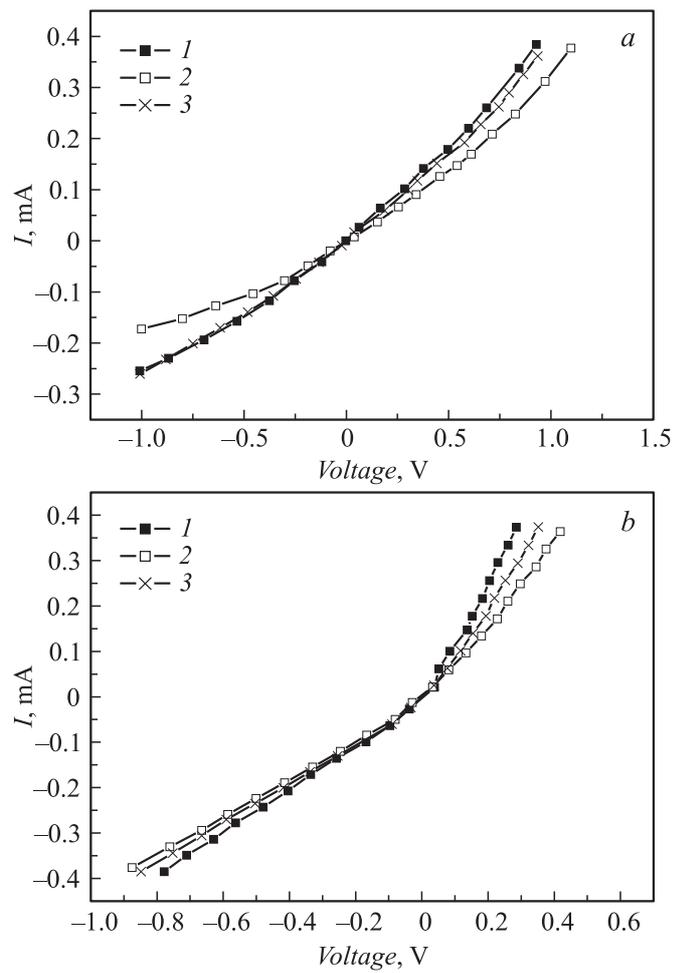


Рис. 1. Влияние метана на ВАХ образца до (а) и после (b) окисления. Температура образца $T = 150^\circ\text{C}$, давление метана $P = 35 \text{ Torr}$. 1 — до напуска, 2 — спустя 30 min после напуска, 3 — после вакуумирования. Знак напряжения соответствует напряжению на кремнии.

Анализ ВАХ образца после выдерживания в атмосфере кислорода показал, что произошло значительное уменьшение тока как при прямом, так и при обратном напряжении (прямому напряжению соответствует отрицательное напряжение на металлическом электроде). Этот эффект сохранялся неизменным в течение нескольких часов после откачки кислорода из экспериментальной ячейки. Уменьшение проводимости структуры связано с захватом свободных электронов адсорбированным кислородом на границах металл/ПК или ПК/*c*-Si и связыванием свободных дырок в слое ПК отрицательно заряженным кислородом. Таким образом, количество свободных носителей заряда в слое ПК и соответственно проводимость уменьшаются.

Вторичный напуск метана осуществлялся после откачки кислорода из экспериментальной ячейки и стандартной ТВО. На рис. 1, *b* представлены изменения ВАХ при напуске метана на такой „окисленный“ образец. Из рис. 1, *b* следует, что после „окисления“ образца эффект от напуска метана при обратном напряжении становится меньше, а при прямом, наоборот, увеличивается. Это соответствует снижению потенциального барьера для дырок на границе ПК/*c*-Si и повышению его для электронов на контакте металл/ПК благодаря накоплению отрицательного заряда в приконтактных областях ПК [7]. Из экспериментальных данных следует, что относительное изменение тока (по сравнению с величиной тока в вакууме) при напуске метана до выдерживания образца в атмосфере кислорода составляет 35%, а после — 44% (при напряжении на металлическом затворе 0.4 V, когда величина относительного изменения тока при адсорбции метана максимальна). Накопление избыточного отрицательного заряда в приконтактных областях ПК можно связать с взаимодействием атомарного водорода, образующегося при диссоциации молекул метана, с ионами кислорода, при котором образуются гидроксильные группы и свободные электроны [8]. Так как обратный ток через структуру обусловлен инжекцией электронов в слой ПК из кремния, то для них высота потенциального барьера будет больше, а для дырок при прямом напряжении, наоборот, меньше.

Существенно, что влияние кислорода на проводимость экспериментальных структур при повышении температуры снижается вследствие уменьшения количества адсорбированных молекул. Для метана происходит наоборот — увеличение эффекта при повышении температуры из-за диссоциации исходных молекул с образованием атомарного водорода.

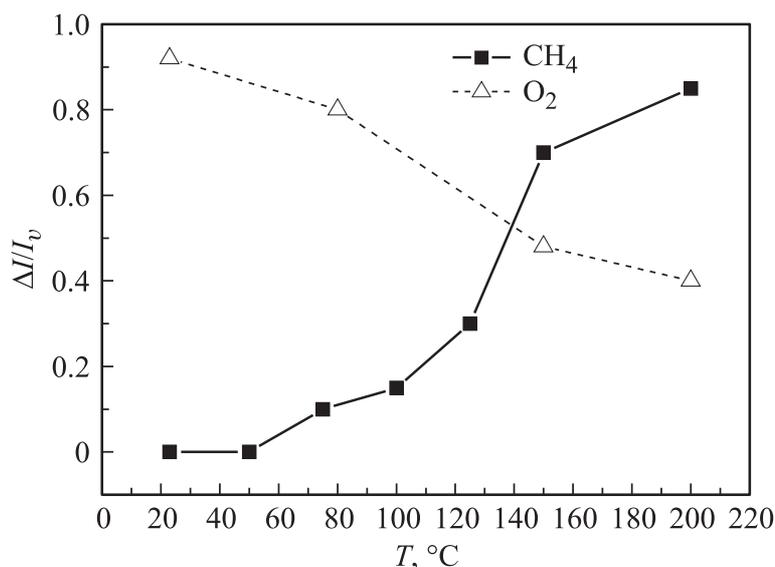


Рис. 2. Зависимость относительного изменения тока при адсорбции метана и кислорода от температуры. Напряжение на металлическом электроде $V_g = 1$ V. $\Delta I = I_v - I_m$, I_v — величина тока в вакууме, I_m — величина тока в атмосфере метана или кислорода.

На рис. 2 представлены температурные зависимости эффектов от напуска метана и кислорода на структуру Me/ПК-Ni/c-Si . Исходя из приведенных данных можно сделать вывод, что при температурах, превышающих 130°C , эффект от напуска метана больше, чем эффект от напуска кислорода, и чем выше температура, тем существеннее эта разница.

Для выявления возможности обнаружения метана „на фоне“ обычного атмосферного воздуха был проведен эксперимент, в котором сначала в рабочую ячейку напускали воздух, а затем метан. На рис. 3 представлена кинетика изменения величины тока через структуру при напряжении на металлическом электроде $V_g = 2$ V.

Видно, что на фоне некоторого уменьшения величины тока после напуска воздуха при последующем напуске метана происходит допол-

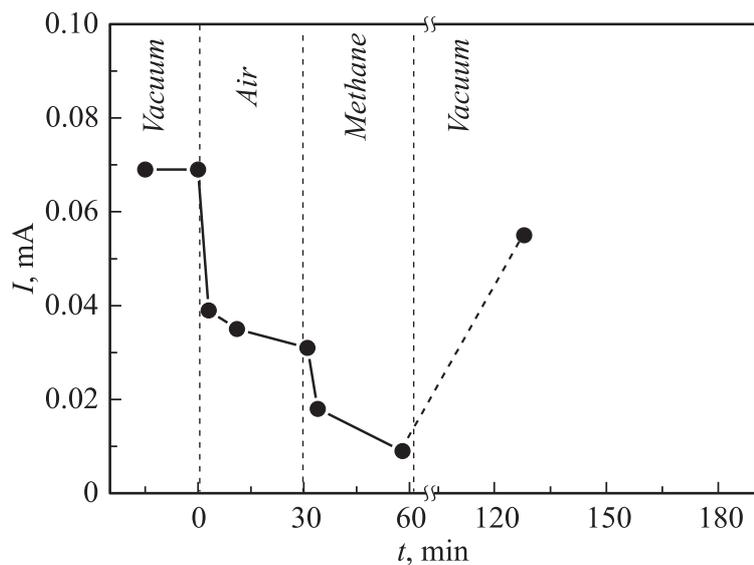


Рис. 3. Изменения тока через структуру при последовательном напуске воздуха и метана в рабочую ячейку. Напряжение на металлическом электроде $V_g = 2$ V.

нительное уменьшение тока. Совершенствуя технологию использования гетероструктур на основе ПК с кластерами ферромагнетика в газовом анализе для детектирования метана, можно надеяться, что удастся обнаруживать метан на фоне атмосферного воздуха при нормальных условиях. Необходимо также иметь в виду, что воздействие кислорода на датчик можно минимизировать, дополнительно используя специальные молекулярные фильтры [9].

Таким образом, в данной работе показано, что структуры Me/ПК–Ni/c-Si способны обнаруживать метан на фоне атмосферного воздуха при повышенных температурах, но все же ниже, чем у металлооксидных датчиках. Установлено, что чувствительность структуры к метану увеличивается с ростом температуры, тогда как к кислороду, наоборот, уменьшается.

Список литературы

- [1] *Виноградов А.Н., Ганьшина Е.А., Гуцин В.С., Демидович Г.Б., Козлов С.Н., Перов Н.С.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 13. С. 84.
- [2] *Lehmann V., Stengl R., Luigart A.* // Materials Science and Engineering. 2000. В. 69–70. Р. 11.
- [3] *Saha H.* // Inter. J. smart sensing and intelligent systems. 2008. V. 1. N 1. P. 34.
- [4] *Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D., Gao R.* // Sensors. 2010. V. 10. P. 2088.
- [5] *Pancheri L., Oton C.J., Gaburro Z., Soncini G., Pavesi L.* // Sensors and Actuators. B. 2003. V. 89. P. 237.
- [6] *Malyshev V., Pisyakov A.V.* // Sensors and Actuators. B. 2003. V. 96. P. 413.
- [7] *Демидович В.М., Демидович Г.Б., Козлов С.Н., Петров А.А.* // Тезисы Всероссийской научной конференции „Физические проблемы экологии“. 1997. Т. 1. С. 24.
- [8] *Гаман В.И.* // Известия высших учебных заведений. Физика. 2008. № 4. С. 84.
- [9] *Logothetis E.M., Hurley M.D., Kaiser W.J., Yao Y.C.* // Proc. 2nd Int. Meet. 1986 Chem. Sensors. P. 175.