

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ К
ПАРАМ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 4091 группы
направления 22.03.01 «Материаловедения и технологии материалов»
института физики

Моргачев Дмитрий Игоревич

Научный руководитель,
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Д.В. Терин

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Введение. Впервые пористый кремний (por – Si) был получен в 1956 году А. Улиром во время полировки монокристалла кремния методом электрохимии в водном растворе плавиковой кислоты (HF) [1]. В 1990 году английский ученый Л. Кэнхэм одновременно с группой французских ученых обнаружили фотолюминесцентные свойства пористого кремния в красно – оранжевой области спектра при нормальных условиях и представили исследовательскую программу, связав люминесценцию с квантовыми размерными эффектами в пористом кремнии, тем самым повторно «открыв» пористый кремний для мировой науки [2].

Возникший интерес, изначально связанный с желанием создать светоизлучающее устройство на основе пористого кремния, распространился и на другие области перспективного применения пористого материала, в том числе и в область химической сенсорики благодаря крайне развитой поверхности (до 1000 м² на 1 г) [3].

Создание микроэлектронных систем измерения и контроля, химического анализа вещества, в том числе паров и газов, является одним из перспективных направлений развития микроэлектроники. Область применения подобных устройств крайне широка и включает в себя системы технической безопасности и защиты, в том числе на производстве, мониторинг экологической обстановки и ее разведку, системы медицинской диагностики. Современный уровень развития техники требует создания сверхчувствительных сенсорных устройств на основе материалов, которые, при воздействии внешней среды могут существенно изменять целый комплекс свойств.

Разработка химических сенсоров на основе пористого кремния является актуальным вопросом в современных исследованиях (рисунок 1). Структуры на основе пористого кремния характеризуются высокими сенсорными свойствами и комплексным изменением электрофизических свойств при воздействии полярных молекул газа (этанол, метанол, ацетон и т.д.) [4].

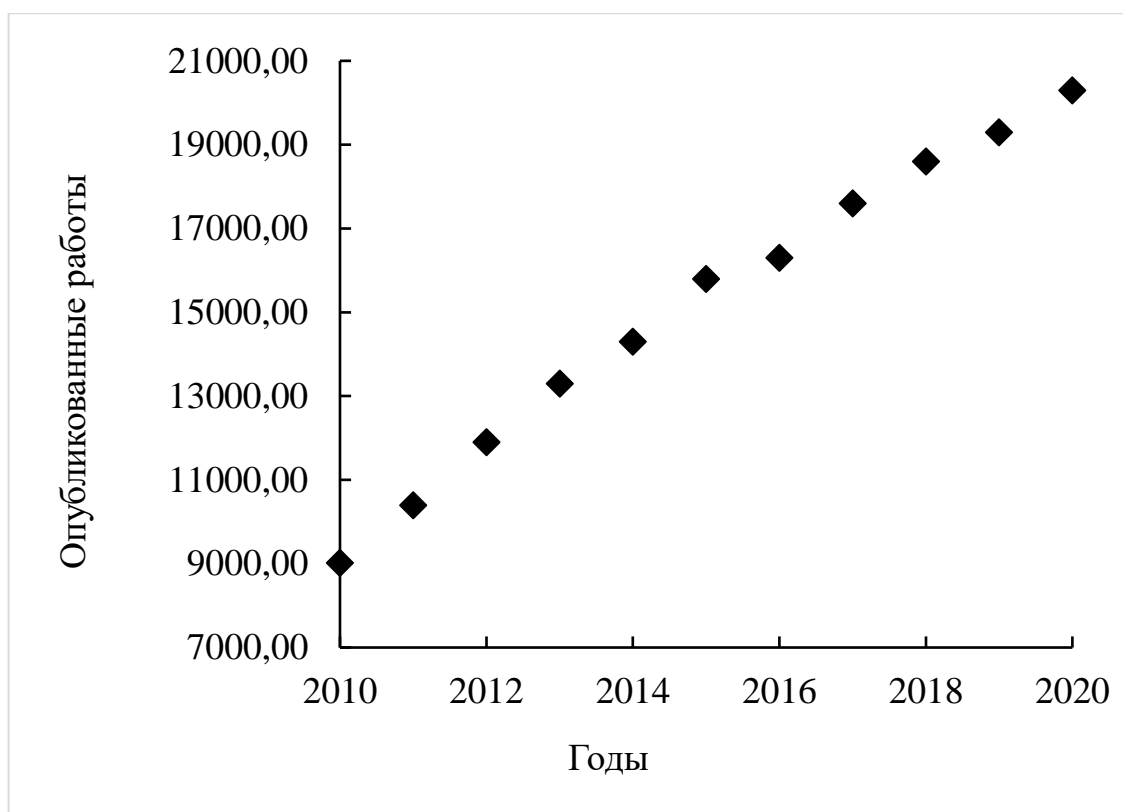


Рисунок 1 – Данные приведены с сайта Google Scholar. Опубликованные с 2010 по 2020 г. научные статьи, по ключевым словам: «porous silicon» и «chemical sensors» [5]

Целью выпускной квалификационной работы является исследование чувствительности пористого кремния, полученного методом электрохимического травления к парам полярных органических соединений.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- получение пористого кремния методом электрохимического травления;
- получение ВАХ структуры при адсорбции полярных органических соединений – ацетона, этанола, изопропанола;
- исследование сенсорных свойств полученных структур при воздействии газовых сред.

Дипломная работа занимает 44 страницы, имеет 30 рисунков и 3 таблицы.

Обзор составлен по 22 информационным источникам.

Во введение рассматривается предмет исследования, обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи работы, апробация работы.

В первом разделе работы рассматривается электрохимический метод получения пористого кремния, его свойства и применение. В частности, рассмотрены механизм пассивации поверхности кремния моногидридными группами водорода, модель, описывающая процессы, возникающие на поверхности и в объеме монокристалла кремния в ходе получения ПК, факторы, влияющие на качества полученной пористой структуры, свойства пористого кремния и его применение.

Во втором разделе работы были рассмотрено явление адсорбции на поверхности полупроводника. Выявлены основные закономерности в процессах адсорбции, процессы, притекающие при соударении частиц с поверхностью полупроводника. Адсорбционное взаимодействие частицы газовой фазы с полупроводником приводит к образованию различных как адсорбционных, так и сорбционных состояний частицы, обусловленных природой адсорбента и адсорбата, температурой, предварительной обработкой поверхности, и различными внешними воздействиями. Все это влияет на электрофизические свойства адсорбирующего полупроводника. Это влияние может быть обусловлено, как и воздействием адсорбирующихся частиц на поверхностный заряд полупроводника, в последствии искажающим зонную диаграмму приповерхностной области, так и прямым воздействием частиц на дефекты полупроводника. Однако можно с уверенностью сказать, что изменение электрофизических характеристик полупроводника в большей степени зависит от характера хемосорбционного процесса.

В третьем разделе приводится описание процесса получения образца для исследования, необходимые для проведения измерений расчеты и приводятся результаты исследования вольтамперной характеристика пористого кремния при воздействии полярных органических соединений. В разделе рассмотрена чувствительность пористого кремния к парам ацетона, этанола, изопропанола в воздухе при концентрациях 300 и 600 ppm.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Основное содержание работы

В качестве подложки использовалась пластина монокристаллического кремния (15 мм x 15 мм x 0,380 мм) p- типа (КДБ – кремний, легированный бором) с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см, кристаллографической ориентацией <111>. Пористый кремний был получен методом электрохимического травления в растворе плавиковой кислоты (HF) в вертикальной фторопластовой ячейке.

Электролит – раствор плавиковой кислоты в изопропиловом спирте (48% HF:C₃H₈O (1:1)). Анодное травление осуществлялось в течение 10 минут при плотности тока 16,85 мА / см² в гальваностатическом режиме (площадь поверхности монокристаллического кремния подверженного травлению 0,89 см², ток на источнике питания – 15 мА).

Медные контакты на структуре ПКО создавались методом термического напыления в вакууме в Саратовском филиале Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук (СФ ИРЭ РАН) при. Форма контактов – встречная штыревая гребенка, контролируемая в ходе осаждения в вакууме толщина контактов варьировалась в пределах 50 – 60 нм.

В качестве адсорбента использовались полярные органические соединения (ацетон (C₃H₆O), этанол (C₂H₅OH), изопропанол (C₃H₈O)).

Образец был помещен в изолированную от внешней среды емкость, не пропускающую свет. Подключение осуществлялось с помощью прижимных контактов.

Измерение ВАХ проводилось на воздухе и в присутствии ацетона, этанола, изопропанола в концентрациях 300 и 600 ppm. ВАХ снималась при прямом и обратном токах в диапазоне от 0 до 10В, с шагом в 0,1В до 1,5В, и с шагом в 0,5В до 10В, выбор шага обусловлен малыми приращениями в области низких напряжений (0 - 1В) и увеличением кривизны в области от 1 В до 1,5В. Были проведены расчеты проводимости, дифференциального сопротивления и чувствительности образцов к порам полярных органических соединений.

Исходя из полученных зависимостей можно сделать вывод о нелинейном характере ВАХ. Если брать во внимание сложную структуру пористого кремния, и тот факт, что процессы переноса заряда в пористом слое во многом определяются сложной геометрией энергетической диаграммы вокруг пор, вклад в нелинейность ВАХ вносят следующие два фактора [6, 7]:

1. движение собственных электрически активных дефектов в объеме пористого кремния;
2. движение заряженных хемосорбированных частиц к полюсам.

Участниками переноса тока являются дырки в пористом кремнии р- типа и ионы адсорбированного вещества. Как видно из полученных графических зависимостей, при малых значениях напряжения U вольтамперная характеристика имеет практически линейную зависимость, и, кроме того, разница между показаниями на воздухе и в среде с ацетоном практически не отличаются, что указывает на малый вклад ионного тока на поверхности пористого кремния. При повышении напряжения вклад хемосорбированных частиц увеличивается, что приводит к изменению характера зависимости на сублинейную или степенную.

Так же, при обратном смещении при взаимодействии пористого кремния с этанолом проводимость образца падает. Это связано с возникновением хемосорбированных состояний этанола на поверхности ПК и рекомбинацией электрона и дырки, с последующим уменьшением носителей зарядов в пористом кремнии и уменьшением проводимости. При этом собственная проводимость хемосорбированных частиц недостаточна для компенсации уменьшения проводимости ПК.

При воздействии полярных молекул с образцом сохраняется характер ВАХ диодного типа, свойственного контакту металла с пористыми структурами кремния [8]. Электронный поток в пористом кремнии из медных контактов рекомбинирует с дырками, оставляя отрицательно заряженные электроны в пористом кремнии, что приводит к образованию пористой структуры n-типа относительно р-Si подложки. Это так же объясняет отчасти положительный

вклад адсорбированных молекул полярных органических соединений в проводимость образца. Сформированный обедненный слой вызывает выпрямляющее действие. Другая причина в том, что квантовое ограничение, исходящее от кристаллической структуры в пористую, увеличивает ширину запрещенной зоны, что создает на стороне пористого кремния потенциальный барьер, ведущий к диодному поведению [9].

Имеется существенная разница в чувствительности пористого кремния при высоких напряжениях к разным полярным соединениям. Подобная разница может быть объяснена высокой химической активностью ацетона по отношению к этанолу и изопропанолу. Так же, если брать во внимание проводимость хемосорбированных частиц, полученные данные коррелируют с показаниями дипольного момента полярных соединений (у ацетона 2,85 Д, в то время, как и этанола 1,68 Д, у изопропанола 1,66 Д), который в свою очередь влияет и диэлектрическую проницаемость (поляризация под воздействием внешнего электрического поля), и проводимость адсорбированных частиц [10].

Заключение. В результате проведённой работы было сделано следующее:

- получена партия образцов пористого кремния методом электрохимического травления;
- получены ВАХ структуры при адсорбции полярных органических соединений – ацетона, этанола, изопропанола;
- проведено исследование сенсорных свойств полученных структур при воздействии газовых сред.

Полученные данные свидетельствуют о нелинейности ВАХ и нелинейной зависимости проводимости пористого кремния от концентрации паров полярных органических соединений в воздухе. При малых значениях напряжения U вольтамперная характеристика имеет линейную зависимость, чувствительность образца незначительна, что указывает на малый вклад адсорбированных частиц на поверхности пористого кремния в проводимость слоя и отсутствием ионного тока. При повышении напряжения вклад

адсорбированных частиц и ионов увеличивается, что приводит к изменению характера зависимости на сублинейную или степенную. Максимальное значение влияния разных концентраций полярных органических соединений на проводимость пористого кремния достигается при 4В при прямом смещении и при 10В при обратном. Зависимость чувствительности S от напряжения U имеет нелинейный характер. Пористый кремний проявил высокую чувствительность к парам ацетона, и низкую чувствительность к парам этанола и изопропанола. При взаимодействии этанола и изопропанола с образцом при обратном смещении наблюдается нелинейность ВАХ и обратная чувствительность образца, что может говорить о превосходящей роли собственной проводимости ПК, чем проводимости хемосорбированных частиц на промежутке до 5,5 В для этанола, что может являться проявлением селективности полученной пористой структуры.

Научная новизна и актуальность работы заключается в использовании в качестве сенсорного материала пористого кремния, полученного методом электрохимического травления, использования не омических контактов для создания ВАХ диодного типа и исследования темнового тока и чувствительности структуры к парам полярных органических соединений в воздухе при комнатной температуре.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на студенческой научной конференции института физики, 26 апреля 2021 г., г. Саратов.

В ходе выполнения практики были получены следующие результаты:

- полученные данные свидетельствуют о нелинейности ВАХ и нелинейной зависимости проводимости пористого кремния от концентрации паров полярных органических соединений в воздухе.

- образец проявил слабую чувствительность к парам этанола и изопропанола при концентрации 300 ppm. Высокая чувствительность к парам ацетона при концентрациях 300 и 600 ppm.

- экстремальное влияния разных концентраций полярных органических соединений на проводимость пористого кремния достигается на 4В при прямом смещении и на 10В при обратном.

- при взаимодействии этанола и изопропанола с образцом при обратном смещении наблюдается нелинейность ВАХ и уменьшение проводимости образцов по сравнению с показаниями на воздухе, что может говорить о превосходящем вкладе донорных носителей заряда при адсорбции на ПК в общую проводимость.

Список использованных источников

1 Uhler, A. Electropolishing of silicon / A. Uhler // Bell Syst. Tech. J. – 1956. – Т. 35. – С. 333-338.

2 Головань, Л. А. В решетке поплыли они / Л. А. Головань, П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко // Химия и жизнь. – 2008. – Т. 4, № 1. – С. 6-11.

3 Canham, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical dissolution of wafers / L. T. Canham // Applied Physics Letters. – 1990. – V. 57. – P. 1046-1048.

4. Биленко, Д. И. Сенсоры газовых сред на основе пористого кремния / Д. И. Биленко, О. Я. Белобровая, Э. А. Жаркова, Т. Е. Мельникова, И. Б. Мысенко, В. П. Полянская, Е. И. Хасина, В. Д. Ципоруха // Нано- и микросистемная техника. – 2001. – № 11. – С. 14-17.

5 Google Академия [Электронный ресурс] : [сайт]. – URL : <https://scholar.google.com/> (дата обращения: 20.04.2021). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

6 Таишев, С. Р. О нелинейности вольт-амперных характеристик хеморезисторных сенсоров газа в мультисенсорных системах / С. Р. Таишев // Молодой ученый. – 2013. – Т. 1, № 5. – С. 108-110.

7 Королев, А. П. Пористый кремний как материал датчиков наноразмерных объектов в различных средах / А. П. Королев, А. Н. Шпякин,

В. П. Шелохвостов // Вопросы современной науки и практики. – 2011. – Т. 36. – С. 36-39.

8 Das, M. Influence of etching current density on microstructural, optical and electrical properties of porous silicon (PS):n-Si heterostructure / M. Das, P. Nath, D. Sarkar // Superlattices and Microstructures. – 2016. – V. 90. – P. 77-86.

9 Haditale, M. A comparison of I-V characteristics of graphene silicon and graphene-porous silicon hybrid structures / M. Haditale, A. Zabihpour, H. Koppelaar // Superlattices and Microstructures. - 2018. – V. 122. – P. 387-393.

10 Сивухин, Д. В. Общий курс физики: в 5 т. Т. 3. Электричество. / Д. В. Сивухин. – М. : Физматлит, 2005. – 655 с.