

СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

SENSORS AND INFORMATION SYSTEMS

PACS 73.63.-b

УДК 537.312

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136891>

СИСТЕМА АНАЛІЗУ ГАЗІВ НА ОСНОВІ СТРУКТУР ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. С. Монастирський, І. Б. Оленич, О. І. Петришин, В. М. Лозинський

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 м. Львів, Україна
Тел. (032)239-45-64, e-mail: lyubomur.monastyrskyu@lnu.edu.ua

СИСТЕМА АНАЛІЗУ ГАЗІВ НА ОСНОВІ СТРУКТУР ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. С. Монастирський, І. Б. Оленич, О. І. Петришин, В. М. Лозинський

Анотація. Створено матрицю газочутливих елементів на основі наноструктур поруватого кремнію. Вивчено вплив адсорбції молекул води, аміаку, метану та етанолу на імпеданс сенсорних структур. Встановлено, що електрохімічне осадження нанокластерів паладію та оксиду цинку на поверхню поруватого кремнію забезпечує підвищення чутливості та селективності сенсорів. На основі отриманих сенсорних елементів та використанні інформаційних технологій створено систему ідентифікації газу та визначення його концентрації у повітряній атмосфері. Для ідентифікації газу використано перехресні залежності характеристик сенсорів. Отримані результати розширюють перспективу застосування наноструктур поруватого кремнію у сенсорних пристроях.

Ключові слова: поруватий кремній, адсорбція, імпеданс, матричні сенсори

GAS ANALYSIS SYSTEM BASED ON THE POROUS SILICON STRUCTURES

L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, O. I. Petryshyn, V. M. Lozynskyi

Abstract. A matrix of gas-sensitive elements based on the porous silicon nanostructures was created. The influence of the adsorption of water molecules, ammonia, methane, and ethanol on the impedance of sensory structures was studied. The increase in sensitivity and selectivity of the sensors was revealed in result electrochemical deposition of palladium and zinc oxide nanoclusters on the porous silicon surface. The system for identifying of gas and determining its concentration in the air was created on the basis of the received sensory elements and the use of information technologies. The cross-sectional characteristics of the sensors were used to identify the gas. The obtained results broaden the prospects of application of the porous silicon nanostructures in sensor devices.

Keywords: porous silicon, adsorption, impedance, matrix sensors

СИСТЕМА АНАЛИЗА ГАЗОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУР ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Л. С. Монастырский, И. Б. Оленич, О. И. Петришин, В. М. Лозинский

Аннотация. Создана матрица газочувствительных элементов на основе наноструктур пористого кремния. Изучено влияние адсорбции молекул воды, аммиака, метана и этанола на импеданс сенсорных структур. Установлено, что электрохимическое осаждение нанокластеров палладия и оксида цинка на поверхность пористого кремния обеспечивает увеличение чувствительности и селективности сенсоров. На основе полученных сенсорных элементов и использования информационных технологий создана система идентификации газа и определения его концентрации в воздушной атмосфере. Для идентификации газа использованы перекрестные зависимости характеристик сенсоров. Полученные результаты расширяют перспективу применения наноструктур пористого кремния в сенсорных устройствах.

Ключевые слова: пористый кремний, адсорбция, импеданс, матричные сенсоры

Вступ

Перспективним напрямом розвитку сучасної мікро- та наноелектроніки є розробка інтелектуальних сенсорних систем на основі нових наноструктурованих матеріалів і широкого використання інформаційних технологій. Значна увага приділяється розробці систем безперервного моніторингу хімічного складу оточуючого середовища та контролю появи непередбачуваного забруднення. Такі системи включають матрицю з газочувливих елементів та пристрій обробки сигналу. Зазвичай, датчи-

ками сенсорних систем є напівпровідникові матеріали з розвиненою поверхнею.

Одним з перспективних матеріалів для сенсорів є поруватий кремній (ПК) [1–3]. Електрохімічний метод виготовлення ПК дає змогу контролювано змінювати структурні параметри поруватого шару в широких межах [4, 5]. Важливою структурною особливістю ПК є наявність розгалуженої поверхні, що зумовлює надзвичайно високу хімічну чутливість матеріалу до адсорбованих молекул. Зазвичай сенсори на основі ПК фіксують зміну його ємнісних, електропровідних чи люмінесцентних

властивостей при наявності в контрольованому середовищі заданих молекул чи хімічних сполук [3, 6]. Принцип дії сенсорних елементів заснований на впливі молекул адсорбованих газів на електронний стан поверхні ПК. За рахунок значної питомої поверхні поруватого шару цей вплив стає більш ефективним і сенсори мають високу чутливість.

Наявність каталітичного матеріалу на поверхні ПК (наприклад, деяких металевих або напівпровідникових наночастинок) може сприяти збільшенню чутливості та селективності газових сенсорів. Зокрема, інкорпорація в поруватий шар наночастинок паладію сприяє підвищенню чутливості сенсорів до молекул водню та воднемістких сполук [6–8]. З іншого боку, використовуючи високу чутливість оксиду цинку до молекул оксиду азоту, етанолу та метану [9–11] можна покращити селективність сенсорів на основі ПК шляхом осадження наноструктур ZnO на поруватий шар. Таким чином, завдяки сприятливим каталітичним і адсорбційним властивостям нанокластерів паладію та оксиду цинку є перспективними кандидатами для їх впровадження у шар ПК. Тому мета роботи полягала у створенні матриці сенсорних елементів на основі ПК з високою селективністю до визначених газів та дослідженні відгуку їх електричних параметрів на адсорбцію молекул різної природи. Особлива увага приділялась ідентифікації газів на основі комп'ютерного аналізу отриманих результатів.

Експеримент

Для виготовлення чутливих елементів системи аналізу газів були використані зразки ПК, виготовлені методом електрохімічного травлення пластини монокристалічного кремнію кристалографічної орієнтації (100) електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см. Електролітом слугував етанольний розчин фтористоводневої кислоти з співвідношенням компонентів $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$. Густина анодного струму і тривалість процесу травлення становили 20–30 мА/см² і 5–10 хв., відповідно. Для генерації необхідних для анодування носіїв заряду позитивного знаку, робоча поверхня кремнієвої пластини елек-

тронного типу провідності під час електрохімічного травлення опромінювалась вольфрамовою лампою потужністю 500 Вт. Після промивання шарів ПК дистильованою водою та висушування на повітрі структури були розділені на зразки площею близько 0,5 см².

Впровадження паладію в матрицю ПК здійснювалось електрохімічним методом з 0,005 М розчину ацетату паладію ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) в ацетонітрилі ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) при проходженні постійного струму 2 мА упродовж 10 хв. Іони паладію, які володіють більш позитивним у порівнянні з кремнієм електрохімічним потенціалом, осідаючи на поверхню поруватого шару, нейтралізуються шляхом відбору електронів від поверхневих атомів кремнію і стають зародками зростання нанокристалів металу [12, 13].

Електроосадження наноструктур оксиду цинку на поверхні поруватого шару здійснювалось при потенціалі -1,4 В з водного розчину 0,05 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,1 М NaNO_3 , температура якого становила близько 70°C. У результаті на поверхні ПК утворювались неупорядковані масиви ZnO.

Для вивчення впливу адсорбованих молекул на електричні параметри експериментальних зразків на робочу поверхню поруватого шару, а також, на тильну поверхню кремнієвої підкладки були нанесені електричні контакти за допомогою струмопровідного лаку. Після цього сенсорні елементи були об'єднанні в матрицю, як це показано на Рис. 1. Таким чином, вимірювання електричних параметрів структур на основі ПК проводились при проходженні струму через структури, перпендикулярно до поверхні.

Вивчення сенсорних властивостей отриманої матриці чутливих елементів проводились у герметичній камері, газове середовище якої можна було контрольовано змінювати за допомогою системи напуску газів США-2. Для досліджень використовували метан, аміак та етанол у газоподібному стані, а також водяну пару. Концентрація водяної пари в повітрі визначалась експериментально датчиком вологості НІН-4000-004 виробництва "Honeywell". Вимірювання електричних параметрів досліджуваних сенсорних елементів здійснювали на частоті 1 КГц за допомогою R,L,C вимірювача E7-20.

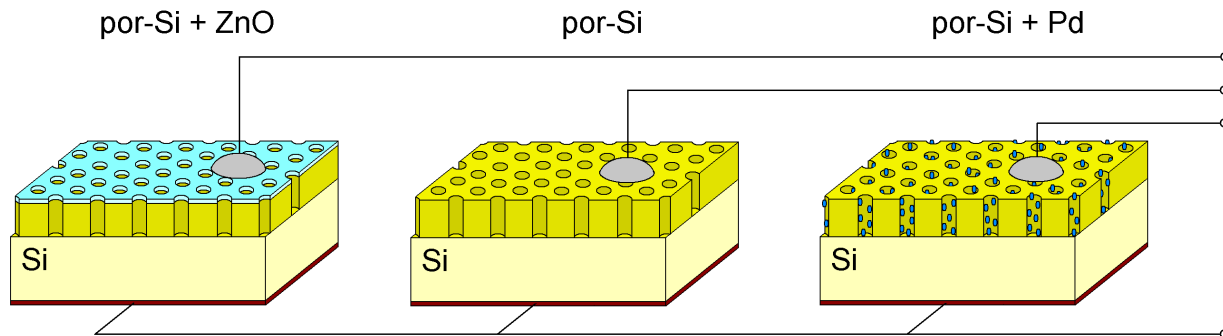


Рис. 1. Схематичне зображення матриці сенсорних елементів на основі структур ПК.

Результати та їх обговорення

Дослідження електричних властивостей сенсорних структур в режимі змінного струму виявили низьку електропровідність структур на основі ПК. Модуль імпедансу експериментальних структур на частоті 1 кГц складав від десятків к Ω до декількох М Ω для різних зразків. Оскільки опір поруватого шару є суттєво більший за опір кремнієвої підкладки та електричних контактів [4, 14, 15], то електричні властивості структур на основі ПК головним чином визначаються процесами перенесення зарядів через поруватий шар. Електрохімічне впровадження у шар ПК нанокластерів паладію зумовило збільшення електропровідності сенсорної структури, що може бути пов'язано з більшою площею електричного контакту з нанокристаллами ПК і утворенням додаткових каналів проходження струму через поруватий шар. У випадку осадження на поверхню ПК наноструктурованого шару ZnO спостерігались менші значення електропровідності дослідних структур у порівнянні з ПК, що може бути пов'язано з вищим електричним опором нанокристалів широкозонного оксиду цинку [16].

Встановлено, що електричні параметри структур на основі ПК суттєво залежать від складу оточуючої атмосфери. Зокрема, збільшення відносної вологості повітря зумовлює зменшення модуля імпедансу та збільшення ємності сенсорних структур (Рис. 2). У випадку структури з модифікованим паладієм поруватим шаром спостерігались майже лінійні

залежності модуля імпедансу та ємності від концентрації водяної пари, що може бути зумовлено каталітичною дією нанокластерів паладію. Це свідчить про рівномірну чутливість сенсорного елемента до молекул води у широкому діапазоні їх концентрації і є вагомим перевагою для розробки датчиків вологості. Зміна електричних параметрів інших досліджуваних сенсорних структур на основі ПК була більшою у діапазоні високої відносної вологості повітря (понад 80 %). Слід зазначити, що при великих концентраціях водяної пари, коли у порах ПК міститься значна кількість конденсованої води, ймовірним є протонний перенос заряду по мережі воднево зв'язаних молекул води, який спричиняє збільшення провідності поруватого шару [17, 18]. Крім того, конденсація в порах води з більшим ніж у кремнії значенням діелектричної проникності, зумовлює суттєву зміну ефективної діелектричної проникності ПК і, відповідно, помітне збільшення його електричної ємності [6].

Подібним чином змінювались електричні параметри сенсорних структур на основі ПК у відповідь на напуск у робочу камеру метану, аміаку чи пари етанолу. Однак характер концентраційних залежностей модуля імпедансу та ємності залежав не тільки від концентрації, але й від природи адсорбованих молекул. Отримані залежності зумовлені взаємодією молекул аналізованих газів з робочою поверхнею сенсорів, що спричиняє зміну електронної структури напівпровідникових нанокристалів за рахунок адсорбо-електричних ефектів.

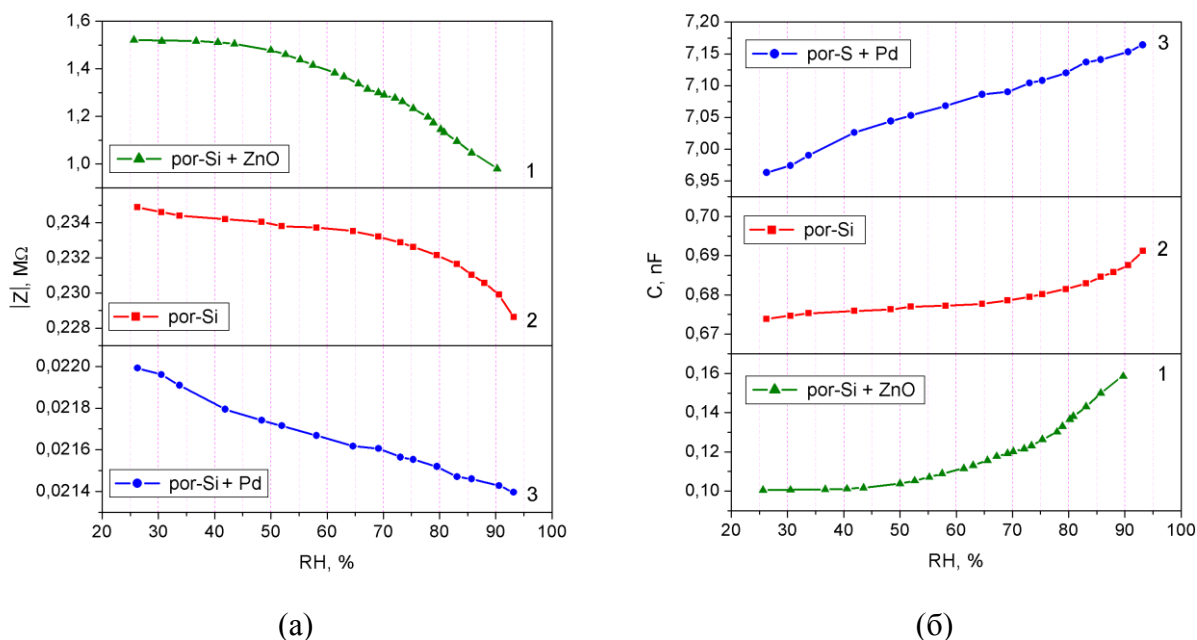


Рис. 2. Залежність модуля імпедансу (а) та електричної ємності (б) сенсорних структур ПК–ZnO (1), ПК (2) і ПК–Pd (3) від відносної вологості повітря.

Крім того, кожен з сенсорних елементів характеризувався індивідуальною чутливістю до визначених газів. Зокрема, найбільш чутливим до молекул метану виявилась структура ПК–ZnO, незважаючи на її високу чутливість і до інших газів (Рис. 3). Збільшення концентрації молекул аміаку зумовило більші зміни електричних характеристик ПК у порівнянні з впливом такої ж різниці концентрацій етанолу та метану (Рис. 4). Для сенсорної структури з модифікованим нанокластерами паладію поруватим шаром найбільша чутливість спостерігалась до молекул аміаку, однак такий вплив був неоднаковий у різних діапазонах концентрацій (Рис. 5). У випадку адсорбції молекул етанолу або метану концентраційні залежності ємності та модуля імпедансу цієї структури у досліджуваному діапазоні були близькі до лінійних. Оскільки спостерігалась значна залежність електричних параметрів сенсорних структур на основі ПК від концентрації водяної пари, то додатково вимірювались значення відносної вологості повітря в експериментальній камері, які склали 53, 42 та 45 % при дослідженні адсорбції метану, етанолу та аміаку, відповідно.

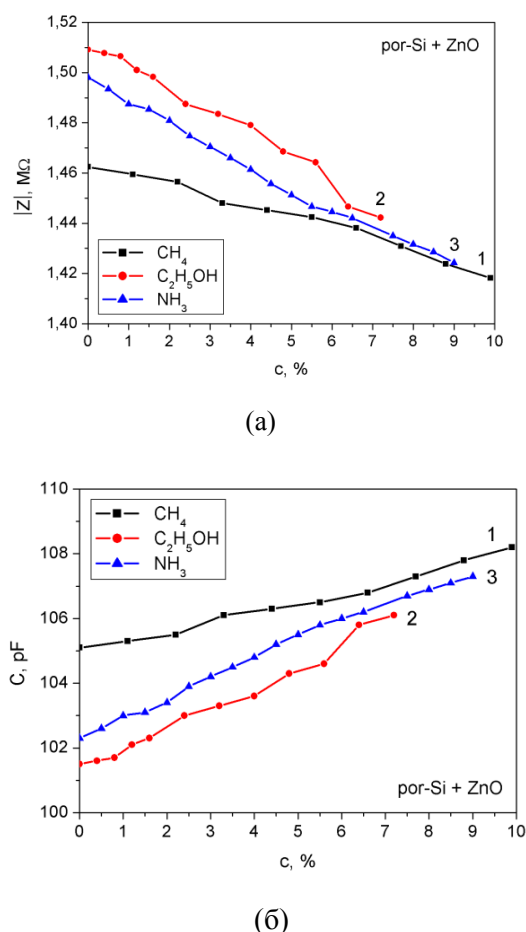
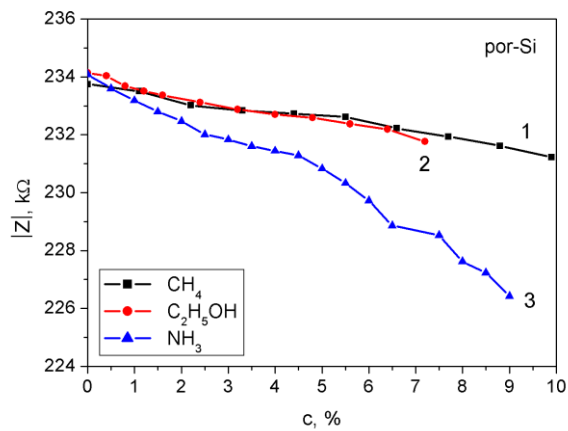
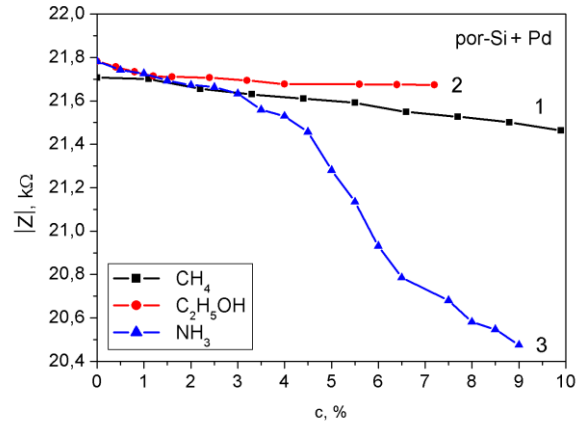


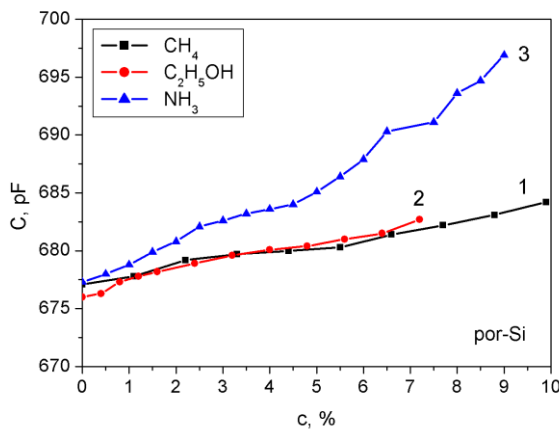
Рис. 3. Залежність модуля імпедансу (а) та електричної ємності (б) сенсорної структури ПК–ZnO від концентрації молекул метану (1), етанолу (2) і аміаку (3).



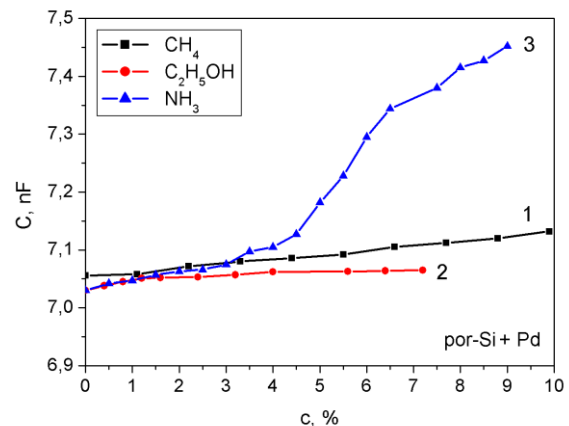
(a)



(a)



(б)



(б)

Рис. 4. Залежність модуля імпедансу (а) та електричної ємності (б) сенсорної структури ПК від концентрації молекул метану (1), етанолу (2) і аміаку (3).

На практиці важко виготовити сенсор, який реагував би саме на один із аналізованих газів у суміші. Зазвичай, задача ідентифікації газу одним сенсором характеризується неоднозначними розв'язками. Найбільш оптимальним вирішенням даної проблеми є застосування мультиелементної матриці сенсорних структур, кожен елемент якої в силу відмінних технологічних процесів виготовлення характеризується індивідуальним профілем функції перетворення. У цьому разі селективність окремих сенсорних елементів до типу аналізованого газу не має визначального значення, важливо, щоб вони характеризувались суттєвою перехресною чутливістю.

Рис. 5. Залежність модуля імпедансу (а) та електричної ємності (б) сенсорної структури ПК–Pd від концентрації молекул метану (1), етанолу (2) і аміаку (3).

Аналіз багатовимірних даних лінійки паралельно працюючих сенсорних елементів на основі ПК і значення відносної вологості повітря дає змогу ідентифікувати окремо взятий газ у повітряній атмосфері на основі вимірюваного сукупного відклику сенсорної матриці. Ідентифікація адсорбованого газу та визначення його концентрації здійснювались шляхом комп'ютерного аналізу дійсної та уявної частини імпедансу матриці чутливих елементів з поправкою на значення відносної вологості повітря. Слід зазначити, що метод вимірювання імпедансу забезпечує високу чутливість і враховує кінетику електрохімічних процесів, властивості поверхні та об'єму сенсора.

Висновки

У роботі отримано лінійку газочутливих елементів на основі структур поруватого кремнію. Експериментальні дослідження імпедансу показали, що створені сенсорні структури володіють високою чутливістю до дії молекул води, аміаку, метану та етанолу, і можуть бути основою для створення інтелектуальної системи аналізу газів. Показано, що методом електрохімічного осадження можна модифікувати поверхню ПК нанокластерами паладію та оксиду цинку, які слугують ефективними каталізаторами у газоадсорбційних процесах. Поєднання ПК та наноструктур ZnO забезпечує не лише збільшення площі робочої поверхні і, відповідно, чутливості сенсорних елементів, але й високу селективність до молекул досліджуваних газів.

Запропонована сенсорна система дає змогу ідентифікувати адсорбований газ та визначити його концентрацію за допомогою комп'ютерного аналізу зареєстрованих значень імпедансу чутливих елементів на основі ПК. Висока селективність системи аналізу газів забезпечувалась різним впливом адсорбованих молекул на дійсну та уявну частини імпедансу сенсорних елементів. Використання інформаційних технологій забезпечує підвищення ефективності газоаналізаторів.

Список використаної літератури

- [1]. S. Ozdemir, J. Gole. The potential of porous silicon gas sensors // *Curr. Opin. in Solid State and Mater. Science.*, 11, pp. 92–100 (2007).
- [2]. C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton, L. Pavesi. Multiparametric Porous Silicon Sensors // *Sensors*, 2(3), pp. 121–126, (2002).
- [3]. L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, B. S. Sokolovskii, M. R. Pavlyk. Gas adsorption sensors on the basis of porous silicon // *Sensor Electronics and Microsystems Technologies*, 8(3), pp. 38–43 (2011) (in Ukrainian).
- [4]. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surf. Sci. Rep.*, 38, pp. 1–126 (2000).
- [5]. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse. Formation and application of porous silicon // *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39, pp. 93–141 (2002).
- [6]. 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).
- [7]. V. Polishchuk, E. Souteyrand, J.R. Martin, V.I. Strikha, V.A. Skryshevsky. A study of hydrogen detection with Pd modified porous silicon // *Anal. Chim. Acta.*, 375, pp. 205–208, (1998).
- [8]. F. Rahimi, A. Iraj Zad. Effective factors on Pd growth on porous silicon by electroless-plating: Response to hydrogen // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115, pp. 164–169 (2006).
- [9]. D. Yan, S. Li, S. Liu, M. Tan, D. Li, Y. Zhu. Electrochemical synthesis of ZnO nanorods / porous silicon composites and their gas-sensing properties at room temperature // *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20, pp. 459–468 (2016).
- [10]. V. Galstyan, E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri. Nanostructured ZnO chemical gas sensors // *Ceramics International*, 41, 14239–14244 (2015).
- [11]. J. J. Delaunay, N. Kakoiyama, I. Yamada. Fabrication of three-dimensional network of ZnO tetrapods and its response to ethanol // *Materials Chemistry and Physics*, 104, pp. 141–145 (2007).
- [12]. I. B. Olenych, O. B. Pereviznyk. Photosensitive structures based on the palladium modified porous silicon // *Nanosystemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 14, pp. 191–202 (2016) (in Ukrainian).
- [13]. I. Coulthard, R. Sammyniaken, S. J. Naftel, P. Zhang, T. K. Sham. Semiconductor Growth and Junction Formation within Nano-Porous Oxides // *Phys. Status Solidi A*, 182, 157–162 (2000).
- [14]. L. K. Pan, H. T. Huang, C. Q. Sun. Dielectric relaxation and transition of porous silicon // *J. App. Phys.*, 94, pp. 2695–700 (2003).
- [15]. I. Olenych, B. Tsizh, L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva, B. Sokolovskii. Preparation and properties of nanocomposites of silicon oxide in porous silicon // *Solid State Phenomena*, 230, pp. 127–132 (2015).
- [16]. Z. L. Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *Jour-*

nal of Physics: Condensed Matter, 16, pp. R829–R858 (2004).

[17]. S. J. Gregg, K. S. W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press: London (1982).

[18]. E. A. Tutov, E. N. Bormontov, V. M. Kashkarov, M. N. Pavlenko, E. P. Domashevs-

kaya. Influence of water vapor adsorption on the C-V characteristics of heterostructures containing porous silicon // Tech. Phys., 73, pp. 1442 – 1448 (2003).

Стаття надійшла до редакції 01.06.2018 р.

PACS 73.63.-b

UDC 537.312

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.2.136891>

GAS ANALYSIS SYSTEM BASED ON THE POROUS SILICON STRUCTURES

L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, O. I. Petryshyn, V. M. Lozynskyi

Ivan Franko National University of Lviv

Summary

Background. The development of continuous environment monitoring systems capable of registering unpredictable pollution emergence is associated with the use of highly sensitive and selective sensors based on nanosized semiconductor materials. The problem of gas identification can be solved by computer analysis of the total response of the sensory elements matrix with the individual profile of the transformation function.

Objective. To design the multi-element line of sensory structures based on the porous silicon with high selectivity to certain gases. Study of the response of the electrical parameters of such structures to the adsorption of various nature molecules.

Methods. The porous silicon structures that were used as sensory elements of the gas analysis system were fabricated by anodic etching of silicon plate in an electrolyte based on hydrofluoric acid. To ensure high cross-sensitivity of the sensory elements the palladium nanoclusters or nanostructured ZnO arrays on the porous layer surface were deposited by electrochemical method. The influence of adsorbed molecules was registered by measuring the impedance of the investigated structures.

Results. It is established that in the AC mode at the 1 kHz frequency adsorption of methane and ammonia molecules as well as water and ethanol vapor increases the capacity and reduces the impedance of sensitive elements based on the porous silicon. The electrochemical deposition of palladium and zinc oxide nanoclusters on the porous silicon surface provides the increase of sensitivity and selectivity of the sensors to selected gases. The identification of the adsorbed gas was carried out by means of computer analysis of the impedance measured values for each element of the sensor system.

Conclusions. The system for gas identification and determination of gas concentration in air was created on the basis of obtained sensory elements and the use of information technologies. Increased selectivity of the gas analysis system was achieved by considering the different influence of adsorbed molecules on the real and imaginary impedance parts of the sensory elements. The obtained results broaden the prospects of application of the porous silicon nanostructures in sensor devices.

Keywords: porous silicon, adsorption, impedance, matrix sensors

СИСТЕМА АНАЛІЗУ ГАЗІВ НА ОСНОВІ СТРУКТУР ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. С. Монастирський, І. Б. Оленич, О. І. Петришин, В. М. Лозинський

Львівський національний університет імені Івана Франка

Реферат

Проблематика. Розробка систем безперервного моніторингу оточуючого середовища та контролю появи непередбачуваного забруднення базується на використанні високочутливих та селективних сенсорів на основі нанорозмірних напівпровідникових матеріалів. Задачу ідентифікації газу можна вирішити шляхом комп'ютерного аналізу сукупного відклику матриці сенсорних елементів з індивідуальним профілем функції перетворення.

Мета. Розробка мультиелементної лінійки сенсорних структур на основі поруватого кремнію з високою селективністю до визначених газів та дослідження відгуку їх електричних параметрів на адсорбцію молекул різної природи.

Методи дослідження. Методом анодного травлення кремнію в електроліті на основі фтористоводневої кислоти були виготовлені структури поруватого кремнію, які використовувались як чутливі елементи системи аналізу газів. Для забезпечення високої перехресної чутливості сенсорних елементів на поверхню поруватого шару електрохімічним методом були осажені нанокластери паладію або масиви наноструктурованого ZnO. Вплив адсорбованих молекул реєстрували шляхом вимірювання імпедансу досліджуваних структур.

Результати дослідження. Встановлено, що в режимі змінного струму на частоті 1 кГц адсорбція молекул метану та аміаку, а також парів води та етанолу збільшує ємність і зменшує імпеданс чутливих елементів на основі поруватого кремнію. Електрохімічне осадження нанокластерів паладію та оксиду цинку на поверхню поруватого кремнію забезпечує підвищення чутливості та селективності сенсорів до вибраних газів. Ідентифікація адсорбованого газу здійснювалась на основі комп'ютерного аналізу вимірних значень імпедансу кожного елемента сенсорної системи.

Висновки. На основі отриманих сенсорних елементів та використанні інформаційних технологій створено систему ідентифікації газу та визначення його концентрації у повітряній атмосфері. Висока селективність системи аналізу газів забезпечувалась різним впливом адсорбованих молекул на дійсну та уявну частини імпедансу сенсорних елементів. Отримані результати розширюють перспективу застосування наноструктур поруватого кремнію у сенсорних пристроях.

Ключові слова: поруватий кремній, адсорбція, імпеданс, матричні сенсори