

03;06

## Адсорбционная чувствительность нанокompозита „пористый кремний—никель“ к метану

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

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: kozlov@vega.phys.msu.ru

Поступило в Редакцию 8 октября 2010 г.

Исследовано влияние адсорбции метана на вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур на базе нанокompозита „пористый кремний—никель“. Обнаружена заметная чувствительность экспериментальных образцов к молекулам метана при температурах выше  $75^{\circ}\text{C}$ . Предложена модель, объясняющая полученные экспериментальные результаты.

Нанокompозиты „пористый кремний—ферромагнитный металл“ обладают уникальными магнитными и магнитооптическими характеристиками [1–3] и весьма перспективны с точки зрения возможности их использования в устройствах кремниевой микроэлектроники. Вместе с тем известно, что микрогранулы никеля в диэлектрической матрице при повышенных температурах являются катализаторами разложения метана [4,5], и поэтому весьма важно выяснить, каковы сенсорные возможности нанокompозита „пористый кремний—никель“ по отношению к метану. Существенно, что газовый сенсор на базе этого нанокompозита вместе с сопутствующей микросхемой в принципе можно было бы изготовить по современной кремниевой технологии. Используемые в настоящее время датчики метана изготавливаются на основе оксидов [6] и не сопрягаются со стандартной кремниевой технологией.

Поэтому в настоящей работе поставлена задача выяснить принципиальную возможность создания на основе нанокompозита „пористый кремний—никель“ газового сенсора, способного обнаруживать в окружающей среде присутствие метана.

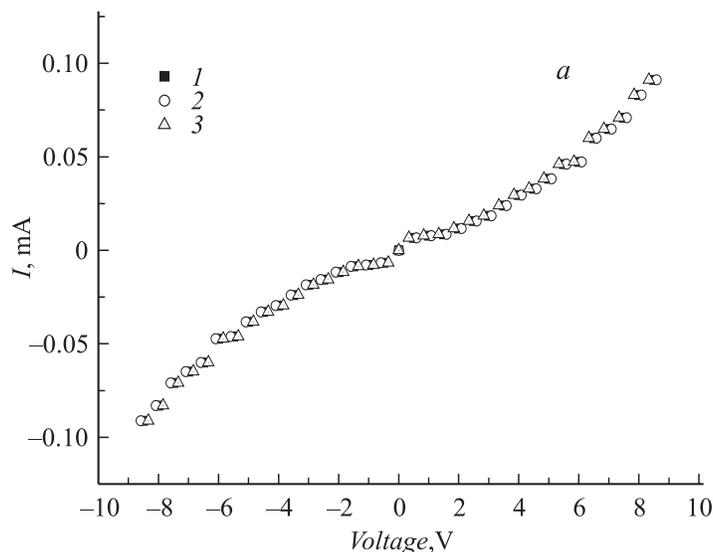
Для изготовления исследуемых структур использовались монокристаллы кремния  $p$ -типа КДБ-0.03 (кремний с дырочной электропроводностью, легированный бором с удельным сопротивлением  $0.03 \Omega \cdot \text{cm}$ ),

на поверхности (111) которых методом анодирования в 24%-м растворе плавиковой кислоты в спирте (1 : 1) формировался слой пористого кремния (ПК). Время анодной обработки при плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$  составляло 20 min. При этих условиях толщина пористого слоя достигала  $\sim 20 \mu\text{m}$ , а средний размер пор  $\sim 30 \text{ nm}$  [7]. По окончании анодной обработки образец тщательно промывался в дистиллированной воде.

Никель в количестве  $10^{17} - 10^{18}$  атомов на  $1 \text{ cm}^2$  видимой поверхности внедрялся в слой ПК электрохимически из спиртового раствора  $\text{NiCl}_2$ . Ранее было показано, что при такой концентрации ферромагнитного металла сформированные нанокompозиты характеризуются оптимальными магнитооптическими свойствами [2]. Исследования методами же-спектроскопии и электронной микроскопии показали, что при такой методике внесения ферромагнетика в слое ПК формируются микрогранулы металла, размеры которых варьируют в пределах от единиц до десятков нанометров. Распределение микрогранул по слою ПК неравномерное, в основном они сосредоточены в поверхностном слое толщиной 10–20 nm [2]. После электрохимического внедрения в слой ПК микрогранул никеля на его поверхности 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 термовакуумной обработке при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 1.5 h при давлении  $10^{-4} \text{ Torr}$ . Такая обработка приводит к стабилизации и стандартизации характеристик как свежеприготовленных структур, так и структур, подвергавшихся ранее адсорбционным воздействиям.

Напуски метана на сформированные структуры осуществлялись при температурах от комнатной до  $120^\circ\text{C}$ . Было установлено, что метан вплоть до температуры  $55^\circ\text{C}$  практически не оказывает влияния на ВАХ экспериментальных структур (рис. 1, *a*). Однако при температурах более  $75^\circ\text{C}$  ВАХ исследованных структур при адсорбции метана существенно изменялись (рис. 1, *b, c*). При этом общий характер ВАХ — симметрия относительно знака напряжения и сублинейность — после напуска метана сохранялись, однако величина тока как при положительном, так и при отрицательном напряжении на металлическом затворе существенно уменьшалась по сравнению с вакуумом. Видно, что с повышением температуры величина изменения проводимости структуры при адсорбции метана заметно увеличивалась.



**Рис. 1.** Влияние метана ВАХ исследуемой структуры. Температура образца: *a* —  $T = 55^\circ\text{C}$ , давление метана  $P = 8 \text{ Torr}$ , 1 — до напуска, 2 — спустя 10 min после напуска, 3 — спустя 20 min после напуска; *b* —  $T = 75^\circ\text{C}$ ,  $P = 7.8 \text{ Torr}$ , 1 — до напуска, 2 — спустя 2 min после напуска, 3 — спустя 15 min после напуска, 4 — спустя 25 min после напуска; *c* —  $P = 9 \text{ Torr}$ , 1 — до напуска, 2 — спустя 1 min после напуска, 3 — спустя 6 min после напуска, 4 — спустя 25 min после напуска.

Это коррелирует с возрастанием темпа каталитического разложения метана на микрогранулах металла при повышении температуры [4]. На рис. 2 показана кинетика изменения тока через нанокompозит „пористый кремний–никель“ после напуска метана в экспериментальную ячейку при двух температурах. Как следует из рисунка, заметные изменения тока через структуру наблюдаются уже через 1–2 min после напуска метана, причем при повышении температуры „адсорбционный эффект“ возрастает и кинетика его накопления становится более быстрой.

Симметричный характер ВАХ структур металл–пористый кремний–кристаллический кремний в структурах с достаточно толстым слоем ПК свидетельствует о том, что ток в таких структурах ограни-

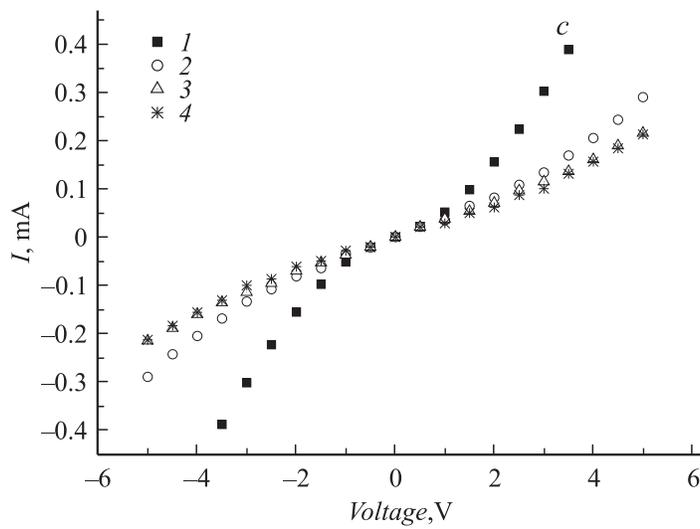
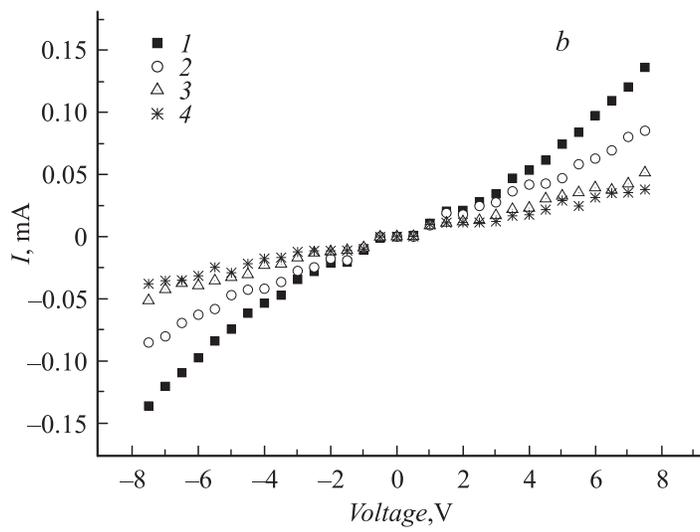
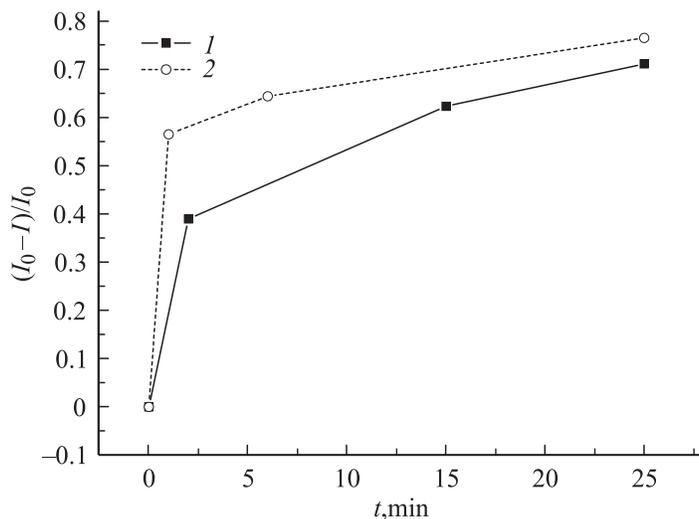


Рис. 1 (продолжение).



**Рис. 2.** Кинетики относительного изменения тока через структуру при напусках метана.  $I_0$  — ток до напуска. 1 —  $T = 75^\circ\text{C}$ , напряжение 7.5 В; 2 —  $T = 120^\circ\text{C}$ , напряжение 3.5 В.

чивается не контактными явлениями, а объемной проводимостью ПК. Ранее симметричные сублинейные ВАХ таких систем связывались со спецификой прыжкового переноса носителей заряда (дырок в  $p$ -Si) между отдельными нанокристаллами кремния в слое ПК [8].

Молекулы метана при повышенных температурах диссоциируют на нанокластерах никеля, и образующийся атомарный водород, обладая высокой проникающей способностью, проникает в глубь нанокompозита. Водород на поверхности нанокристаллов кремния заряжается положительно [9], связывая свободные дырки и обеспечивая вследствие этого снижение проводимости слоя нанокompозита.

Таким образом, в настоящей работе обнаружена существенная чувствительность нанокompозитов „пористый кремний–никель“ к адсорбции молекул метана при повышенных температурах. Показано, что такие структуры могут служить основой для создания твердотельного газового сенсора метана.

## 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. 84–89.
- [2] *Ганьшина Е.А., Кочнева М.Ю., Подгорный Д.А., Демидович Г.Б., Козлов С.Н.* // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1333–1337.
- [3] *Rumpf K., Granitzer P., Poli P., Simic S., Krenn H.* // Phys. Stat. Sol. 2008. V. 5. N 12. P. 3798–3801.
- [4] *Lu Y., Li J., Lin J.* // Catalysis Letters. 2001. V. 76. N 3. P. 167–175.
- [5] *Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L.* // Carbon. 2004. V. 42. P. 143–148.
- [6] *Malyshev V.V., Pislyakov A.V.* // Sensors and Actuators. 2003. V. B. 96. P. 413–434.
- [7] *Lehmann V., Stengl R., Luigart A.* // Materials Science and Engineering. 2000. B. 69–70. P. 11–22.
- [8] *Chorin M., Kux A.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. N 4. P. 481–483.
- [9] *Давыдов С.Ю.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 1. С. 141–142.