

03;06

Адсорбционная чувствительность нанокompозита пористый кремний—ферромагнитный металл к молекулам водорода

© 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 22 ноября 2011 г.

Исследовано влияние адсорбции водорода на вольт-амперные характеристики структур на базе нанокompозитов пористый кремний—никель, пористый кремний—кобальт. Обнаружена заметная чувствительность экспериментальных образцов к молекулам водорода при температуре 150°С. Предложена модель, объясняющая полученные экспериментальные результаты.

Пористый кремний (ПК), формируемый электрохимическим травлением монокристаллического кремния, при определенных режимах получения представляет собой набор кремниевых нанокристаллов с чрезвычайно большой удельной поверхностью, $\sim 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ [1], что обуславливает высокую чувствительность его физико-химических свойств к адсорбции молекул [2]. Все большее использование водорода в разных областях хозяйственной деятельности человека ставит задачу оперативного детектирования малейших утечек этого взрывоопасного газа. Существуют много различных типов сенсоров на водород, но большую их часть составляют металлооксидные датчики [3,4]. Создание водородного сенсора на основе ПК с сопутствующей микросхемой позволит использовать методы современной кремниевой технологии,

что значительно упростит и удешевит весь технологический процесс. Поэтому в данной работе поставлена задача выяснить принципиальную возможность создания на основе нанокompозита пористый кремний–ферромагнитный металл газового сенсора, способного обнаруживать в окружающей среде присутствие водорода.

Для изготовления исследуемых структур использовались монокристаллы кремния p -типа КДБ-0.025 (кремний с дырочной электропроводностью, легированный бором с удельным сопротивлением $0.025 \Omega \cdot \text{cm}$), на поверхности (111) которых методом анодирования в 48%-ном растворе плавиковой кислоты в спирте (1:1) формировался слой ПК. Время анодной обработки при плотности тока 20 mA/cm^2 составляло 20 min. При этих условиях толщина пористого слоя достигала $\sim 20 \mu\text{m}$, а средний размер пор $\sim 30 \text{ nm}$ [5]. По окончании анодной обработки образец тщательно промывался в дистиллированной воде.

Никель и кобальт в количестве 10^{17} – 10^{18} атомов на 1 cm^2 видимой поверхности внедрялся в слой ПК электрохимически из спиртового раствора NiCl_2 и CoCl_2 . Исследования методами оже-спектроскопии и электронной микроскопии показали, что при такой методике внесения ферромагнетика в слое ПК формируются микрогранулы металла, размеры которых варьируются в пределах от единиц до десятков нанометров. Распределение микрогранул по слою ПК неравномерное, в основном они сосредоточены в поверхностном слое толщиной 10–20 nm [6]. После электрохимического внедрения в слой ПК микрогранул никеля и кобальта 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 (ТВО) при температуре 150°C в течение 1.5 h при давлении 10^{-4} Torr . Такая обработка приводит к стабилизации и стандартизации характеристик как свежеприготовленных структур, так и структур, подвергавшихся ранее адсорбционным воздействиям.

Напуски водорода на сформированные структуры осуществлялись при температуре 150°C . Данная температура значительно ниже рабочих температур (250–600°C) большинства металлооксидных датчиков. Но уже при этой температуре удалось обнаружить заметное влияние водорода на проводимость образцов. На рис. 1, *a* и *b* приведены ВАХ для нанокompозитов пористый кремний–никель и пористый кремний–кобальт соответственно. На представленных результатах видно, что ВАХ ис-

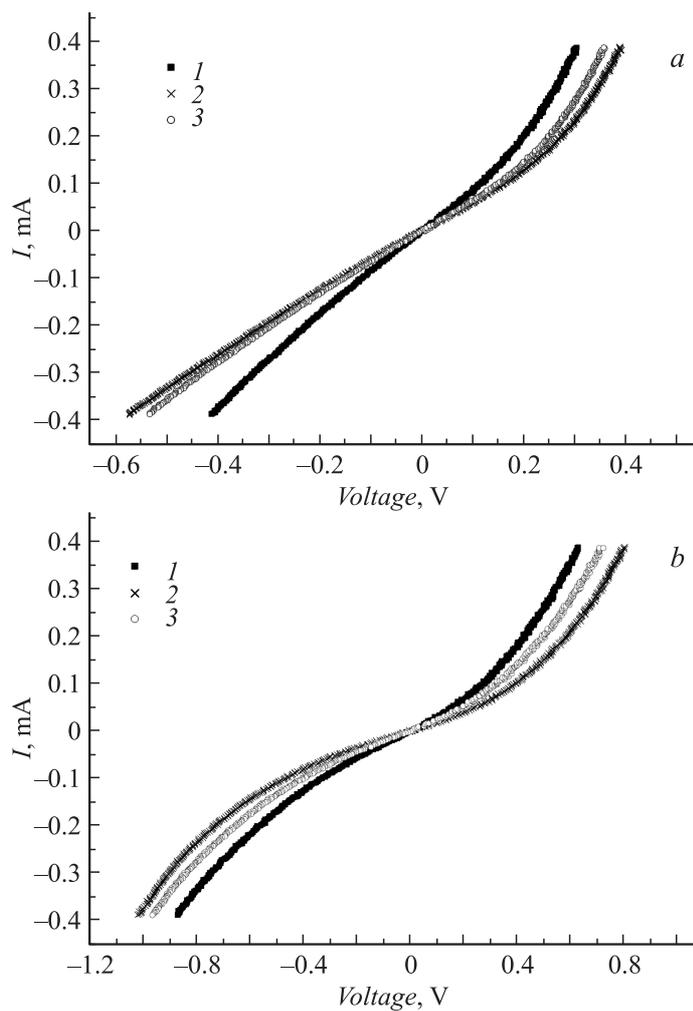


Рис. 1. Влияние водорода на ВАХ нанокompозитов пористый кремний–никель (*a*) и пористый кремний–кобальт (*b*). Температура образца $T = 150^\circ\text{C}$, давление водорода $P = 35\text{ Torr}$, 1 — до напуска, 2 — спустя 30 min после напуска, 3 — после вакуумирования.

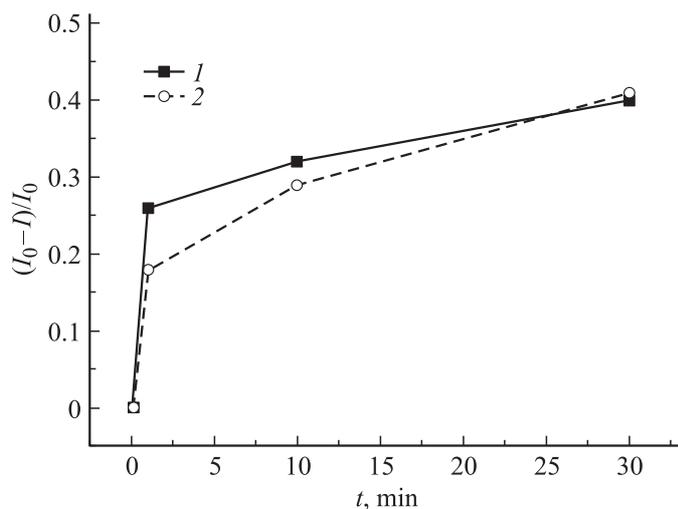


Рис. 2. Кинетики относительного изменения тока через экспериментальные структуры при напусках водорода. I_0 — ток до напуска; I — нанокompозит пористый кремний–никель, напряжение 0.3 V; 2 — нанокompозит пористый кремний–кобальт, напряжение 0.6 V.

следуемых структур существенно изменялись при адсорбции водорода. При этом общий характер ВАХ — симметрия относительно знака напряжения и сублинейность — после напуска водорода сохранялись, однако величина тока как при положительном, так и при отрицательном напряжении на металлическом затворе существенно уменьшалась по сравнению с вакуумом. Кроме того, из рис. 1, *a* и *b* видно, что наблюдается частичная обратимость после вакуумирования исследуемых образцов при 150°C. Это позволит создавать датчики многократного действия (для полного восстановления характеристик датчика необходим кратковременный прогрев при более высокой температуре). На рис. 2 показаны кинетики изменения тока через нанокompозиты пористый кремний–никель, пористый кремний–кобальт после напуска водорода в экспериментальную ячейку. Как следует из рисунка, заметные изменения тока через структуру наблюдаются уже через 1–2 min после напуска водорода, что говорит о высоком быстродействии дан-

ных структур, причем для нанокompозита пористый кремний–никель кинетика изменения тока немного быстрее.

Каталитическую чувствительность нанокompозитов пористый кремний–ферромагнитный металл к молекулам водорода можно связать с хорошо известным в гетерогенном катализе спилловером активных частиц [7,8]. Молекулярный водород распадается на атомы в результате диссоциативной хемосорбции на нанокластерах металла. Затем образовавшийся атомарный водород в результате поверхностной диффузии переходит на высокоразвитую поверхность образца. Водород на поверхности нанокристаллов кремния заряжается положительно [9], связывая свободные дырки и обеспечивая вследствие этого снижение проводимости слоя нанокompозита.

Таким образом, в данной работе обнаружена существенная чувствительность нанокompозитов пористый кремний–ферромагнитный металл к адсорбции молекул водорода при температуре 150°C. Показано, что такие структуры могут служить основой для создания твердотельного газового сенсора водорода.

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] *Ганьшина Е.А., Кочнева М.Ю., Подгорный Д.А., Демидович Г.Б., Козлов С.Н.* // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1333.
- [3] *Barsan N., Koziej D., Weimar U.* // Sensors and Actuators. 2007. В. 121. P. 18–35.
- [4] *Haidry A., Schlosser P., Durina P.* // Cent. Eur. Phys. 2011. V. 9(5). P. 1351–1356.
- [5] *Malyshev V.V., Pislyakov A.V.* // Sensors and Actuators. 2003. V. B. 96. P. 413.
- [6] *Lehmann V., Stengl R., Luigart A.* // Materials Science and Engineering. 2000. В. 69. P. 11.
- [7] *Parambath V.B., Nagar R., Sethupathi K.* // Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 15 679–15 685.
- [8] *Розанов В.В., Крылов О.В.* // Успехи химии. 1997. Т. 66(2). С. 117–130.
- [9] *Давыдов С.Ю.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 1. С. 141.