

Многослойная сенсорная структура на основе пористого кремния

© В.В. Болотов, Е.В. Князев[†], И.В. Пономарева, К.Е. Ивлев

Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,
644024 Омск, Россия

[†] E-mail: knyazev@obisp.oscsbras.ru.

Поступила в Редакцию 24 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 2 марта 2022 г.

Принята к публикации 2 марта 2022 г.

Работа посвящена созданию сенсорной структуры на основе мембраны пористого кремния. В исследуемой структуре интегрированный пористый слой используется как газотранспортный слой и газочувствительный слой нестехиометрического оксида олова. В работе исследованы морфология структуры и показана газопроницаемость мембраны на пористом кремнии. Исследована газовая чувствительность полученной тестовой структуры при пропускании газовой смеси, содержащей NO_2 .

Ключевые слова: пористый кремний, мембрана, нестехиометрический оксид олова, тонкие пленки, резистивный газовый сенсор.

DOI: 10.21883/FTP.2022.06.52592.9819

1. Введение

Пористый кремний получают анодным травлением монокристаллических пластин кремния [1,2]. Процесс анодного травления позволяет синтезировать пористые слои различной морфологии, геометрии пор, что делает пористый кремний весьма актуальным материалом для различных применений. В настоящее время пористый кремний находит применение в качестве материала для создания термоэлектрических преобразователей энергии [7], газовых сенсоров [8]. Возможность формирования массива каналов с различными диаметрами открывает перспективы применения пористых слоев в качестве пористых мембран [9,10]. При этом возможно создание структуры с вертикальной иерархией, в которой пористые слои располагаются перпендикулярно потоку анализируемой газовой смеси. Это позволяет в дальнейшем сформировать структуры с поглощающими и фильтрующими слоями, повышающими селективность газового сенсора.

Для газовой микросенсорики важным аспектом является возможность создания интегрированных структур на основе пористого кремния, содержащих в себе газотранспортный и газочувствительный слои, разделенные диэлектрическим слоем диоксида кремния [11,12]. В данной работе показана возможность создания тестовой структуры проточного резистивного газового сенсора на основе слоев макропористого кремния, включающей в себя интегрированные газопроницаемый и газочувствительный слои.

2. Газопроницаемая мембрана на основе макропористого кремния

Для создания тестового элемента проточного газового сенсора использовались структуры с газопроницаемыми

каналами, через которые могли проходить анализируемые газы. Для реализации данной идеи использованы слои макропористого кремния. Макропористый кремний получали методом анодного травления на пластинах монокристаллического кремния *p*-типа, легированных бором с удельным сопротивлением $12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, кристаллографической ориентацией (100) и толщиной 380 мкм . Анодное травление проводилось в электролите, представляющем собой раствор плавиковой кислоты с диметилформамидом $\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ в соотношении 1 : 9 при плотности тока $5.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, в течение 90 мин.

Для оценки газопроницаемых свойств полученных слоев была сформирована мембрана путем механического удаления монокристаллической подложки. Удаление подложки проводилось на установке Gatan Dimple Grinder model 656, при этом со стороны подложки сформирована полусферическая лунка глубиной $\sim 230\text{--}240 \text{ мкм}$. После удаления части подложки сформировалась самоподдерживающаяся мембрана с газопроницаемым слоем.

Исследование морфологии слоев макропористого кремния и мембран на его основе проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Jeol JSM 6610-LV. По РЭМ-изображениям изготовленных образцов измерялись размеры каналов, и с помощью программного комплекса ImageJ оценивалась плотность каналов и пористость слоев.

РЭМ-изображение полученных слоев макропористого кремния представлено на рис. 1. Макропористый слой, полученный методом анодного травления, состоит из вертикально ориентированных пор с плотностью порядка $(0.3\text{--}0.6) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, пористость слоя составила $\sim 60\%$, толщина стенок ~ 0.2 до 0.7 мкм , средний диаметр пор — 1.6 мкм , толщина слоя 50 мкм . Геометрическая форма пор обусловлена кристаллографической ориентацией подложки. РЭМ-изображение мембраны на

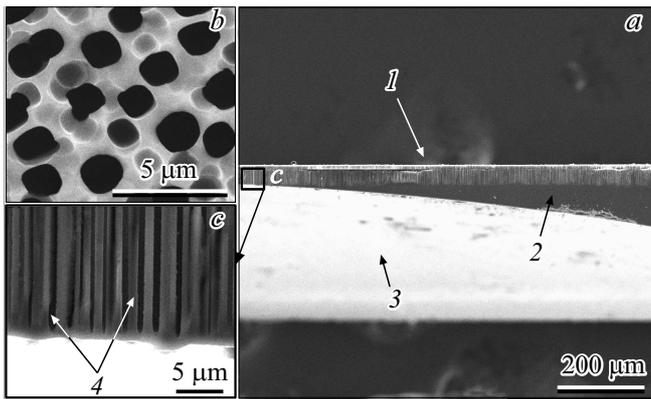


Рис. 1. РЭМ-изображение: *a* — поперечного сечения мембраны на основе слоя макропористого кремния; *b* — поверхности слоя макропористого кремния; *c* — область „с“, выделенная на фрагменте *a*. 1 — слой макропористого кремния, 2 — монокристаллическая подложка, 3 — область механического удаления подложки, 4 — газотранспортные каналы.

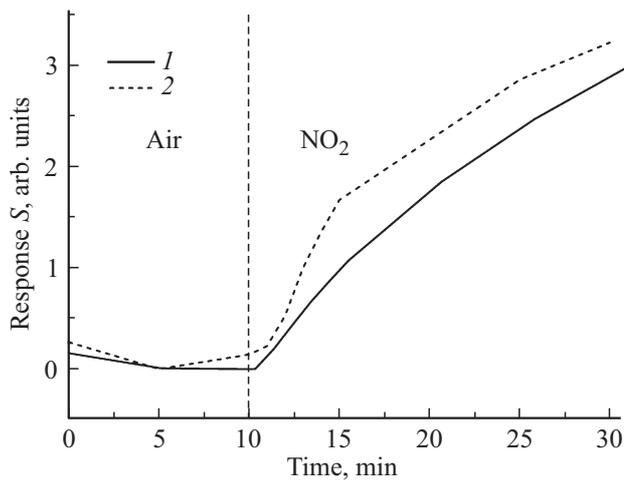


Рис. 2. Отклик пленки SnO_x на экспозицию в 30 ppm NO₂. 1 — напуск NO₂ в газовую камеру без мембраны, 2 — напуск NO₂ в газовую камеру через мембрану.

основе полученного слоя макропористого кремния представлено на рис. 1 (фрагменты *b, c*).

Эксперимент для оценки газопроницаемости мембраны на основе слоя макропористого кремния проводился следующим образом. В газовой камере с воздушной атмосферой при нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре располагалась газочувствительная пленка нестехиометрического оксида олова на ситалловой подложке, полученная методом газофазного осаждения, описанного в работе [13]. Сопротивление резистивного газочувствительного элемента оценивалось из линейных вольт-амперных характеристик, которые измерялись с помощью LCR-метра Agilent E4980.

Через полученную мембрану в камеру подавался NO₂, измерялось сопротивление газочувствительной пленки

до экспозиции и во время экспозиции газа. Сенсорный отклик пленки SnO_x определялся по формуле

$$S = (R_g - R_a)/R_a, \quad (1)$$

где R_g — сопротивление пленки после экспозиции газа, R_a — сопротивление до экспозиции газа. Полученные значения сенсорного отклика сравнивали с данными отклика пленки, полученными при введении NO₂ в камеру без мембраны.

На рис. 2 представлены графики зависимости чувствительности пленки SnO_x от времени экспозиции в NO₂. Существенных изменений в отклике пленки SnO_x не наблюдается, что свидетельствует о полном прохождении NO₂ через мембрану.

3. Тестовая структура проточного газового сенсора

Структура проточного резистивного газового сенсора представляет собой интегрированные газопроницаемый слой на основе макропористой мембраны и газочувствительный слой, представляющий собой пленку нестехиометрического оксида олова. Для создания такой структуры необходимо электрически изолировать чувствительный слой от проводящей подложки. Для этого после синтеза макропористого кремния, полученного по описанной выше методике в разд. 2, проводился процесс термического окисления при температуре 1000°C в атмосфере влажного кислорода, в течение 3 ч. В результате на стенках макропор формируется однородный слой оксида кремния [13] толщиной 250 нм (рис. 3). Далее проводилось вскрытие газопроницаемого слоя путем удаления монокристаллического кремния со стороны подложки. Процедура вскрытия газопроницаемого слоя проводилась по методике, описанной выше при получении мембраны. После вскрытия газопроницаемого

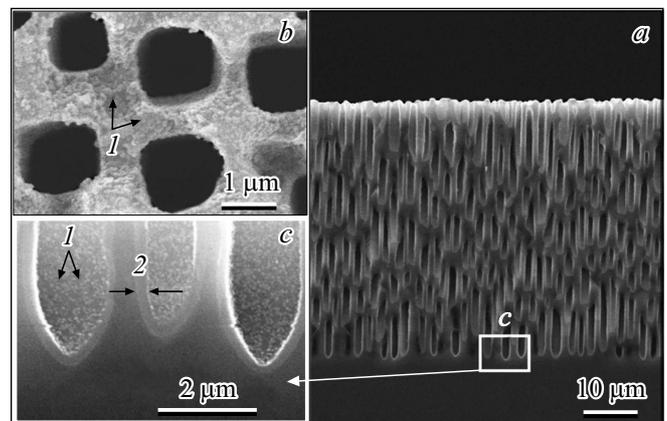


Рис. 3. РЭМ-изображения интегрированной структуры *por-SiO₂/SnO_x*. *a* — поперечное сечение структуры; *b* — поверхность структуры; *c* — область „с“, выделенная на фрагменте *a*; 1 — кристаллиты пленки SnO_x, 2 — слой термически окисленного SiO₂.

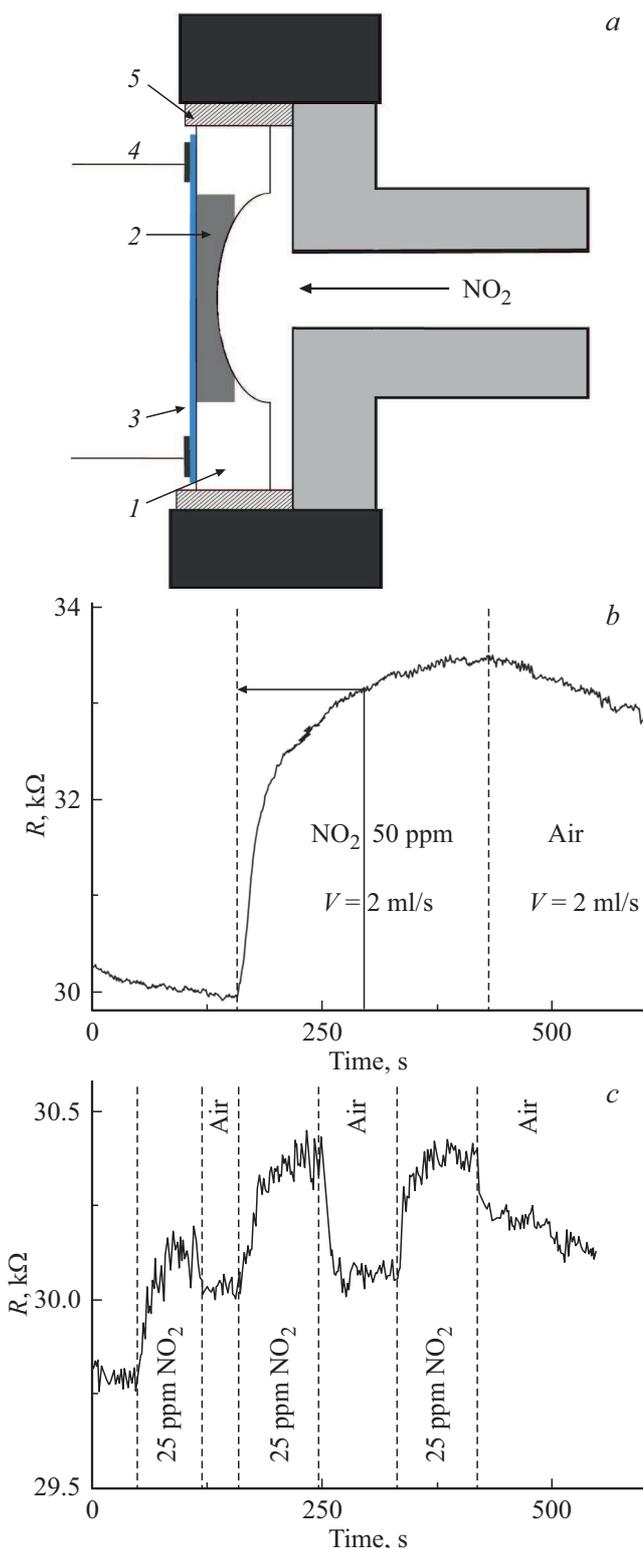


Рис. 4. *a* — схема эксперимента по газовой чувствительности: 1 — монокристаллический Si, 2 — окисленный макропористый слой, 3 — пленка SnO_x , 4 — контактные электроды, 5 — герметизирующая шайба; *b* — график зависимости сопротивления пленки SnO_x на пропускание газоаналитической смеси с концентрацией NO_2 50 ppm; *c* — график зависимости сопротивления пленки SnO_x на пропускание газоаналитической смеси с концентрацией NO_2 25 ppm.

слоя на поверхность макропористого слоя наносилась газочувствительная пленка SnO_x . Пленка SnO_x осаждалась методом газозольного осаждения [13]. Осаждение пленки SnO_x длилось в течение 10 мин. Полученный слой нестехиометрического оксида олова имеет поликристаллическую структуру и покрывает стенки макропор пленкой толщиной 100 нм, размер кристаллитов составляет 30–70 нм (рис. 3).

Полученная таким образом тестовая микросенсорная структура исследовалась на чувствительность при пропускании аналитической газовой смеси NO_2 с концентрацией NO_2 25 и 50 ppm через мембрану тестовой структуры с постоянной скоростью потока 2 мл/с. Схема газовой ячейки представлена на рис. 4, *a*. Тестовая структура фиксировалась фланцевым соединением с источником газоаналитической смеси. Результаты испытаний представлены на рис. 4, *b* и *c*. Измерение электрического сопротивления чувствительного слоя при пропускании газозольной смеси проводилось с частотой регистрации 1 измерение в секунду. При адсорбции молекул NO_2 наблюдался рост сопротивления чувствительного слоя, что обусловлено акцепторной природой молекул NO_2 и уменьшением количества носителей заряда в пленке SnO_x .

Эксперименты по газовой чувствительности структуры проводились в следующих режимах. В первом случае газовая смесь с концентрацией NO_2 50 ppm пропускалась через тестовую структуру с постоянной скоростью потока 2 мл/с. После чего проводилась дегазация структуры путем пропускания газозольной смеси без NO_2 с той же скоростью потока. При стационарном потоке газовой смеси возможно оценить величину времени отклика тестовой структуры, которая определяется как время, в течение которого отклик структуры достигает 90% от максимального значения отклика. Время выхода отклика тестовой структуры на стационарное значение составляло 139 с (рис. 4, *b*). Отклик тестовой структуры в данном режиме эксперимента на аналитическую смесь с концентрацией NO_2 50 ppm составил 13.2%.

Во втором случае газовая смесь с концентрацией NO_2 25 ppm пропускалась через тестовую структуру в импульсном режиме, имитирующем кратковременные подачи анализируемого газа в магистраль. На рис. 4, *c* представлено изменение сопротивления тестовой структуры на пропускание газовой смеси. Видна корреляция отклика тестовой структуры на подачу газовой смеси, содержащей NO_2 , и на подачу смеси без анализируемого газа. Скорость потока газовой смеси составила 2 мл/с. Отклик структуры рассчитывался по формуле (1) и составил 1.1%.

4. Заключение

Предложен способ создания газопроницаемой мембраны на основе слоев макропористого кремния. Проведенные эксперименты по газопропусканию мембран показали полную газопроницаемость для диоксида азота.

На основе полученных результатов предложен способ создания тестовой структуры с интегрированными газотранспортным и газочувствительным слоями. Проведенные эксперименты по газовой чувствительности показали корреляцию величины отклика с концентрацией анализируемого газа, а также стабильный отклик структуры при пропускании газовой смеси в импульсном режиме. Результаты проведенных исследований газовой чувствительности полученной тестовой структуры свидетельствуют о возможности создания микросенсорной структуры на основе газопроницаемой мембраны на пористом кремнии и нестехиометрическом оксиде олова.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Омского научного центра СО РАН (номер государственной регистрации проекта 121021600004-7).

Благодарности

Авторы выражают благодарность Д.В. Соколову за помощь в проведении экспериментов. В работе использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.H. Kareem, A.M. Abdul Hussein, H. Talib Hussein. *J. Mech. Behav. Mater.*, **30**, 257 (2021).
- [2] Г.О. Силаков, О.В. Воловликова, С.А. Гаврилов, А.В. Железнякова, А.А. Дудин. *ФТП*, **54**, 743 (2020).
- [3] S.V. Malokhatko, E.Yu. Gusev, E.A. Rassolov, A.M. Khannanov, O.A. Ageev. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1695**, 012183 (2020).
- [4] E.M. Loginova, D.A. Shishkina, M.A. Zhuravleva. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2086**, 012114 (2021).
- [5] H. Hagino, S. Tanaka, N. Tanimura, K. Miyazaki. *Int. J. Thermophys.*, **36**, 2548 (2015).
- [6] I.-N. Bratosin, P. Varasteanu, C. Romanitan, A. Bujor, O. Tutunaru, A. Radoi, M. Kusko. *J. Phys. Chem. C*, **125** (11), 6043 (2021).
- [7] Y. Li, N.V. Toan, Zh. Wang, Kh. Fadzli Bin Samat, T. Ono. *Nanoscale Res. Lett.*, **16**, 64 (2021).
- [8] J.H. Bang, M.S. Choi, A. Mirzaei, W. Oum, S. Han, S.S. Kim, H.W. Kim. *Ceramics International*, **46**, 604 (2020).
- [9] S. Mariani, A. Pagni, A.A. La Mattina, A. Debrassi, L. Dähne, G. Barillaro. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 43731 (2019).
- [10] О.В. Лебедева, Е.И. Сипкина, Ю.Н. Пожидаев. *Мембраны и мембранные технологии*, **6**, 138 (2016).
- [11] R. Vercauteren, G. Scheen, J.-P. Raskin, L.A. Francis. *Sensors Actuators A*, **318**, 112486 (2021).
- [12] N. André, B. Rue, G. Scheen, D. Flandre, L.A. Francis, J.-P. Raskin. *Sensors Actuators A*, **206**, 67 (2014).
- [13] В.В. Болотов, В.Е. Росликов, Е.А. Росликова, К.Е. Ивлев, В.Е. Князев, Н.А. Давлеткильдеев. *ФТП*, **48** (3), 412 (2014).

Редактор Г.А. Оганесян

Multilayer sensor structure based on porous silicon

V.V. Bolotov, E.V. Knyazev, I.V. Ponomareva, K.E. Ivlev

Omsk Scientific Center of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 644024 Omsk, Russia

Abstract Abstract The work is devoted to the creation of a sensor structure based on a porous silicon membrane. The structure under study integrates a porous layer used as a gas transport layer and a gas sensitive layer of non-stoichiometric tin oxide. The paper investigates the morphology of the structure and shows the gas permeability of the membrane on porous silicon. The gas sensitivity of the test structure obtained by passing a gas-air mixture containing NO₂ has been studied.