

07

Газовый сенсор на основе кремниевых нитевидных нанокристаллов и одностенных углеродных нанотрубок для детектирования паров изопропилового спирта при комнатной температуре

© В.В. Харитонов¹, Д.М. Митин¹, А.В. Павлов¹, А.А. Воробьев^{1,2}, А.М. Можаров¹, Ф.М. Кочетков^{1,3}, К.Ю. Шугуров¹, Е.А. Вячеславова¹, А.С. Гудовских¹, И.С. Мухин¹

¹ Алферовский университет, Санкт-Петербург, Россия

² ООО „Ренесанс“, Санкт-Петербург, Россия

³ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mitin@spbau.ru

Поступило в Редакцию 3 апреля 2026 г.

В окончательной редакции 7 мая 2026 г.

Принято к публикации 7 мая 2026 г.

Предложен гибридный хеморезистивный газовый сенсор на основе массива кремниевых нитевидных нанокристаллов и слоя одностенных углеродных нанотрубок. Исследован отклик сенсора на пары изопропилового спирта в диапазоне 1.7–6.8 кррт при комнатной температуре. Сенсор реализует два режима считывания электрического сигнала с различным вкладом от нанотрубок и нитевидных нанокристаллов в токоперенос, причем отклики в этих режимах имеют противоположный знак. Вертикальный токоперенос через нанокристаллы и нанотрубки имеет нелинейную вольт-амперную характеристику, при этом использование рабочего напряжения 0.3 V, соответствующее закрытому гетеропереходу, улучшает отношение сигнал/шум.

Ключевые слова: газовый сенсор, кремниевые нитевидные нанокристаллы, одностенные углеродные нанотрубки, изопропиловый спирт, комнатная температура.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.16.63423.20714

Контроль летучих органических соединений представляет интерес для промышленной безопасности, экологического мониторинга и бытовых приложений. Для таких задач востребованы сенсоры, сочетающие высокую чувствительность, низкий предел обнаружения, режимы работы при комнатной температуре и технологическую доступность.

Среди хеморезистивных материалов наибольшее распространение получили полупроводниковые оксиды металлов (SnO₂, ZnO и др.) [1]. Такие сенсоры демонстрируют высокий отклик на широкий спектр газов при концентрациях вплоть до ppm-уровня, обладают относительно простой технологией изготовления, однако обычно требуют повышенных рабочих температур и могут быть чувствительны к влажности газовой среды [2]. Это ограничивает их применение в системах детектирования горючих и летучих органических соединений, где желательны низкое энергопотребление и отсутствие нагрева.

В качестве альтернативы активно исследуются полупроводниковые наноструктуры с развитой поверхностью, способные работать при комнатной температуре за счет изменения проводимости при адсорбции молекул на их поверхности. В частности, соединения A³B⁵ в форме массивов нитевидных нанокристаллов (ННК) демонстрируют высокую чувствительность к ряду газов, включая оксиды азота, сероводород, оксид углерода, метан и спирты в широком диапазоне концентраций: от десятков ppm вплоть до ppb-уровня в отдельных случаях [3–6]. Вместе с тем их практическое применение

во многом сдерживается более высокой стоимостью синтеза по сравнению с кремниевой технологией.

Кремний представляет особый интерес как технологически зрелый и сравнительно недорогой материал, совместимый с микроэлектронным производством. Развитая морфология поверхности и легирование позволяют использовать кремниевые ННК в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров, работающих без высокотемпературного нагрева [7].

Большинство хеморезистивных сенсоров формирует по существу один интегральный электрический сигнал, что затрудняет разделение вкладов различных элементов структуры (или вкладов от различных компонент газовой смеси). Для преодоления этих ограничений, например, формируют многомерный отклик в системах электронного носа [8]. Другим перспективным подходом является создание гибридных сенсорных систем, в которых разные проводящие подсистемы могут вносить различный вклад в отклик в зависимости от конфигурации электрических подключений. Для гибридных систем на основе углеродных наноматериалов и их интерфейсов ранее были продемонстрированы отклики на сероводород, ацетон, а также на пары спиртов [9–13].

В работе [5] нами предложена гибридная сенсорная архитектура на основе массивов ННК InAs и пленок одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). В настоящей работе подход реализован на технологически более зрелой и дешевой кремниевой платформе, обеспечивающей два режима считывания и чувствительность к

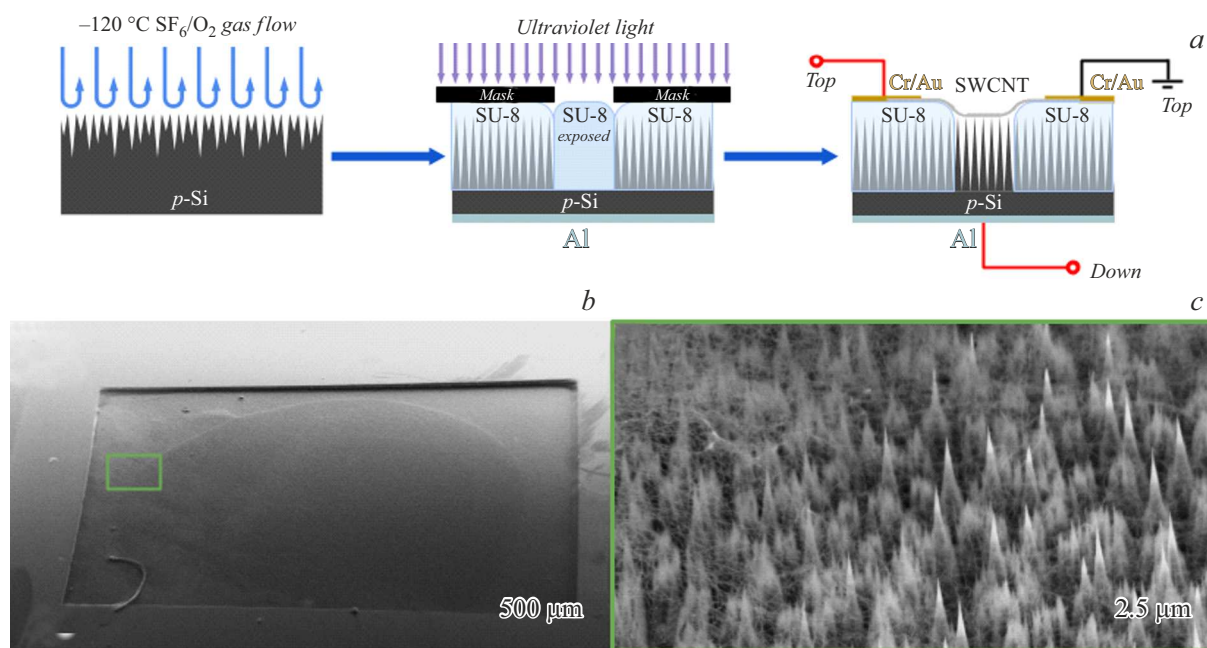


Рис. 1. Схема формирования газового сенсора (а) и изображения меза-структуры, полученные с помощью растровой электронной микроскопии: вид прямоугольной мезы со слоем ОУНТ на массиве ННК (b); кремниевые ННК, покрытые слоем ОУНТ (с).

парам изопропилового спирта в диапазоне, актуальном для задач промышленной безопасности.

В настоящей работе исследуется гибридная сенсорная структура на основе массива кремниевых ННК и слоя ОУНТ. Поверхность *p*-легированной кремниевой подложки (100) модифицировали методом криогенного плазмохимического травления для формирования массива ННК. Затем на массив наносили диэлектрический слой SU-8, задающий геометрию измерительной мезы, а поверх него формировали газопроницаемый проводящий слой ОУНТ и верхние контакты Cr/Au. Такая архитектура обеспечивает электрическое разделение верхних металлических контактов и кремниевого массива вне мезы и позволяет реализовать две конфигурации считывания с различным вкладом слоя нанотрубок и области его контакта с кремниевыми ННК (рис. 1, а).

Наноструктурированный черный кремний формировался без использования маски путем самоорганизации при криогенном анизотропном травлении [14]. В качестве подложки использовалась полированная пластина Si(100) *p*-типа с удельным сопротивлением $0.5\text{--}2\ \Omega \cdot \text{cm}$. Травление проводили в установке Oxford Plasmalab System 100 ICP 380 в плазме SF₆/O₂ при температуре $-120\ ^\circ\text{C}$, соотношении потоков 2:1, давлении 5 mTorr, мощности индуктивно-связанной плазмы 1000 W и мощности емкостно-связанной плазмы 10 W, что соответствовало смещению $-84\ \text{V}$ на подложкодержателе. Время травления составляло 15 min, в результате чего был получен однородный массив ННК Si высотой $\sim 4\ \mu\text{m}$.

Для формирования нижнего контакта тыльную сторону Si-подложки обрабатывали плавиковой кислотой с целью удаления оксида кремния, после чего мето-

дом термического испарения в вакууме $6 \cdot 10^{-6}$ mbar наносили слой Al. Затем образец отжигали в установке быстрого термического отжига при $300\ ^\circ\text{C}$ в течение 10 min в атмосфере азота для получения омического контакта.

Измерительную мезу формировали методом контактной фотолитографии с использованием негативного фоторезиста на базе эпоксидной смолы SU-8. На лицевую сторону подложки с массивом ННК наносили $100\ \mu\text{l}$ раствора SU-8 в циклопентаноне в соотношении 1:2 и центрифугировали в течение 1 min при 2000 rpm. После этого образец сушили на нагревательной плитке с постепенным повышением температуры от 60 до $95\ ^\circ\text{C}$ и выдержкой 3 min при максимальной температуре. Прямоугольная меза размером $2 \times 5\ \text{mm}$ была сформирована методом контактной фотолитографии через фотомаску при длине волны экспонирования 365 nm с последующим постэкспозиционным нагревом до $95\ ^\circ\text{C}$ и проявлением в ацетате метилового эфира пропиленгликоля.

На вскрытый в фоторезисте участок массива ННК в пределах мезы наносили проводящий газопроницаемый слой ОУНТ (коэффициент пропускания 95%, поверхностное сопротивление $\sim 400\ \Omega/\text{sq}$) таким образом, чтобы его края выходили на изолирующую область SU-8. Далее через теньевую маску методом электронно-лучевого испарения в вакууме при давлении $6 \cdot 10^{-6}$ mbar формировали два верхних контакта Cr/Au, перекрывающих область нанотрубок, расположенную на SU-8. Электрофизические измерения проводили в двух конфигурациях: Top–Top (ТТ), в которой ток протекал преимущественно по слою ОУНТ между верхними контактами, и Top–Down (ТД), в которой верхние кон-

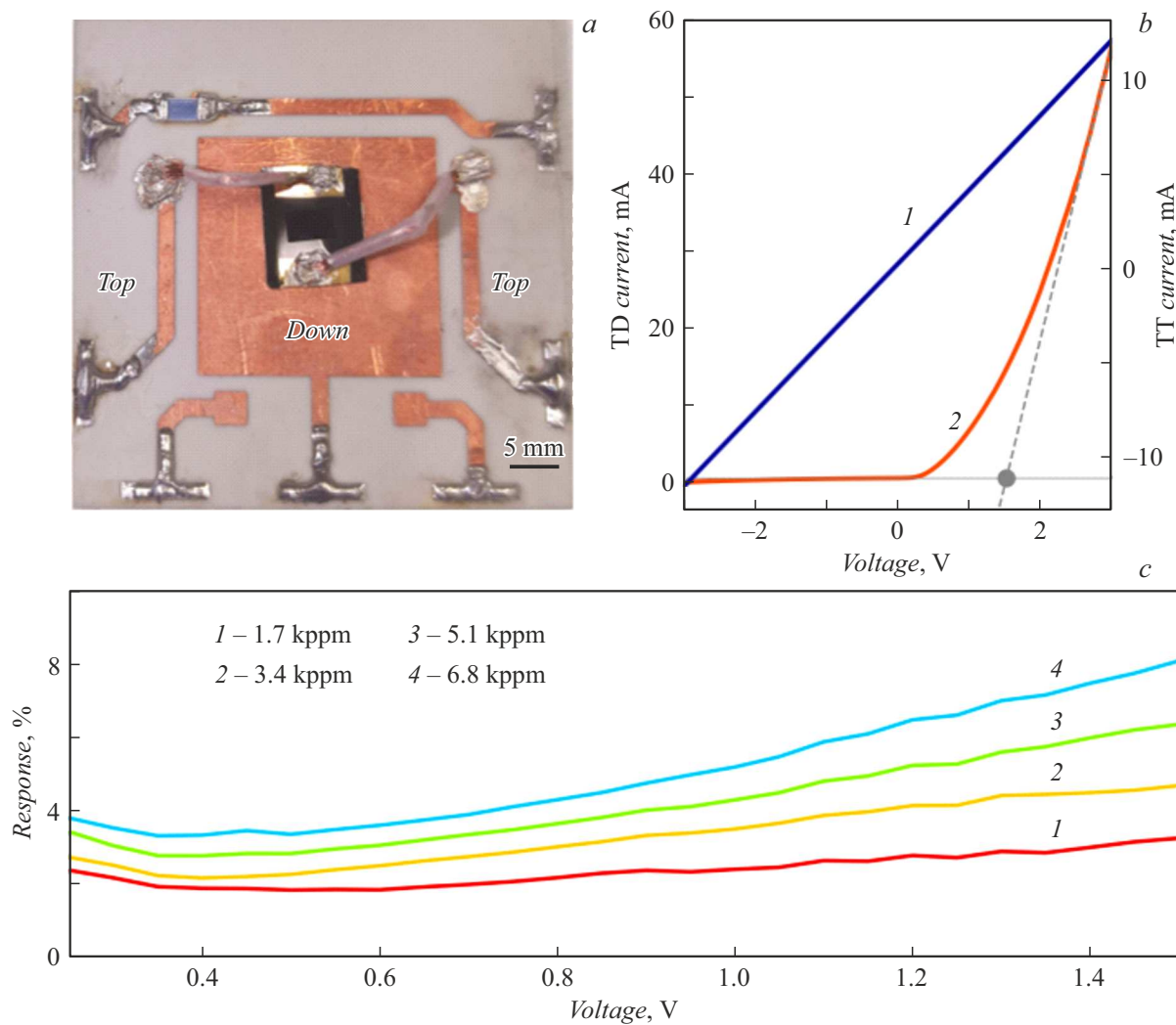


Рис. 2. *a* — внешний вид образца на измерительной плате с указанием измерительных конфигураций; *b* — ВАХ образца в атмосфере воздуха для конфигураций ТТ (1) и TD (2) (напряжение открытия 1.5 В); *c* — относительное изменение тока в TD-конфигурации в зависимости от напряжения при концентрации ИПС 1.7–6.8 кррм.

такты объединяли, а ток регистрировали между верхним (лицевым) и нижним (тыльным) контактами. Морфологию полученной наноструктуры исследовали методом растровой электронной микроскопии (рис. 1, *b, c*). Изображения демонстрируют, что у края мезы слой ОУНТ свисает с поверхности SU-8 и переходит на массив кремниевых ННК, которые пронизывают слой ОУНТ, обеспечивая механически стабильный электрический контакт.

Для газочувствительных измерений образец закрепляли на измерительной плате серебряной пастой через тыльный Al-контакт, верхние контакты соединяли с платой проводами с фторопластовой изоляцией (рис. 2, *a*). После монтажа плату помещали в герметичную проточную газовую ячейку. Концентрацию паров изопропилового спирта (ИПС) задавали с помощью газового стенда с регуляторами расхода газа, используя смешение потока сухого воздуха с потоком воздуха,

пропущенного через барботер со спиртом. Измерения проводили при суммарном потоке 300 scst в диапазоне концентраций 1.7–6.8 кррм, представляющих интерес для систем мониторинга нештатных и аварийных ситуаций. Концентрацию паров рассчитывали по температуре в помещении 20 °С и давлению в газовой линии 1 bar. Для очистки сенсора между циклами измерений систему продували сухим воздухом по отдельной линии. Измерения электрических характеристик проводились на источнике-измерителе Keithley 2400.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структуры, измеренные в атмосфере сухого воздуха, существенно различаются для двух используемых конфигураций подключения (рис. 2, *b*). В конфигурации ТТ наблюдается линейная зависимость тока от напряжения, что указывает на омический характер токопереноса между верхними контактами через слой ОУНТ. В конфигурации TD, напротив, наблюдается выраженная нелинейная ВАХ,

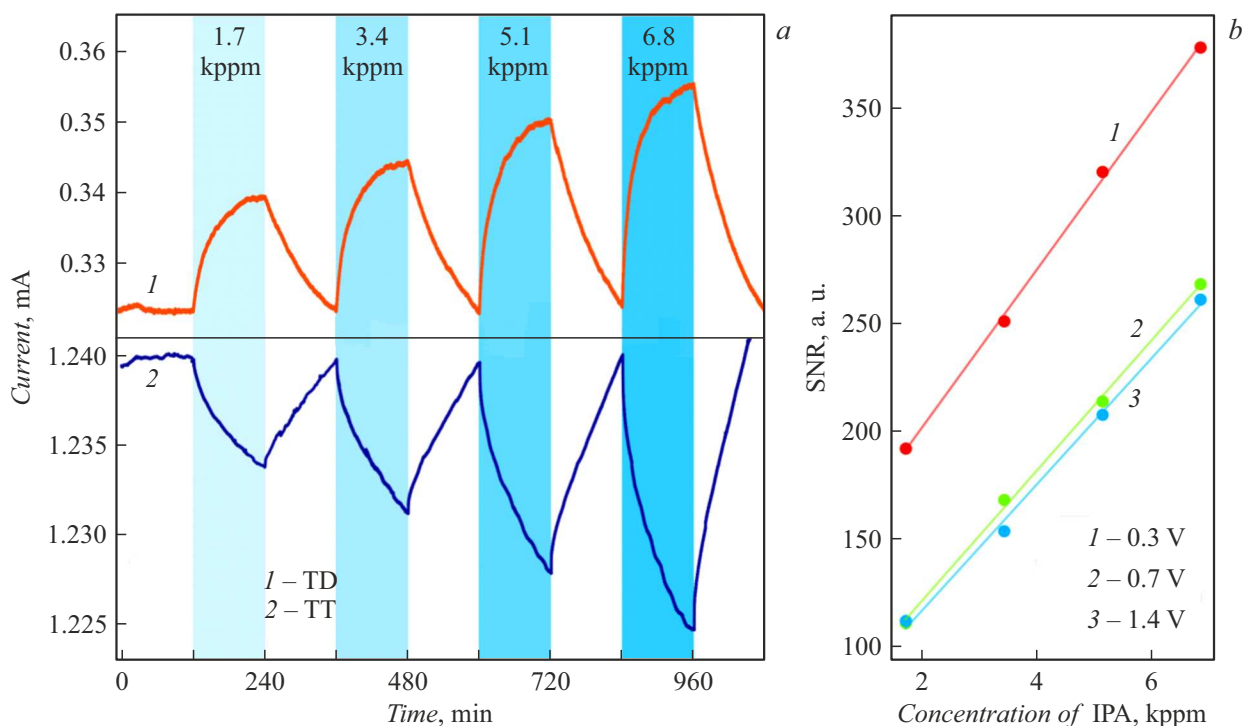


Рис. 3. *a* — временные зависимости тока сенсора при подаче паров ИПС различной концентрации в ТТ- и ТD-конфигурациях при напряжении 0.3 V. Закрашенные области соответствуют импульсам газа. *b* — зависимость отношения сигнал/шум от концентрации ИПС для напряжений 0.3, 0.7 и 1.4 V в ТD-конфигурации.

что указывает на наличие гетероперехода в канале токопереноса, включающем массив кремниевых ННК и область контакта ОУНТ с ННК. Различие формы ВАХ в двух конфигурациях согласуется с предложенной архитектурой сенсора. В случае ТТ ток протекает в основном по пленке ОУНТ, тогда как в конфигурации ТD — по пленке ОУНТ и через кремниевые ННК в подложку. Вследствие выраженной нелинейности для дальнейшего анализа газового отклика в первую очередь представляет интерес именно ТD-конфигурация.

При подаче паров ИПС ВАХ в ТD-конфигурации изменяется по сравнению с ВАХ при измерениях в воздухе, причем величина относительного изменения тока возрастает как с увеличением концентрации аналита, так и с ростом приложенного напряжения (рис. 2, *c*). Иными словами, в ТD-конфигурации повышение напряжения приводит к увеличению отклика сенсора во всем исследованном диапазоне концентраций 1.7–6.8 kppm. Следовательно, рабочее напряжение является одним из ключевых параметров, определяющих величину регистрируемого сигнала. При этом использование меньших напряжений предпочтительно с точки зрения энергоэффективности сенсора. Однако выбор оптимального режима не может основываться только на амплитуде отклика, поскольку при дальнейшем анализе необходимо учитывать также уровень шума и связанный с ним предел обнаружения. Поэтому далее сопоставляются значения отклика, отношения сигнал/шум и предела обнаружения при различных напряжениях смещения.

Для оценки отношения сигнал/шум, определяемого как отношение отклика по току к среднеквадратическому отклонению шумовой составляющей сигнала в воздухе, в ТD-конфигурации были выполнены измерения при напряжениях 0.3, 0.7 и 1.4 V. Показано, что с увеличением приложенного напряжения отношение сигнал/шум монотонно уменьшается во всем исследованном диапазоне концентраций (рис. 3, *b*).

На основании зависимости отклика от концентрации паров ИПС был оценен предел обнаружения сенсора в ТD-конфигурации. Полученные значения составили 146 ppb при 0.3 V, 230 ppb при 0.7 V и 330 ppb при 1.4 V. Таким образом, уменьшение рабочего напряжения от 1.4 до 0.3 V хотя и сопровождается снижением величины отклика примерно вдвое по данным рис. 2, *c*, но одновременно приводит к улучшению отношения сигнал/шум примерно в 1.5 раза и снижению оценочного предела обнаружения более чем в 2 раза.

Для оценки величины газового отклика в зависимости от концентрации были выполнены измерения временных зависимостей тока при подаче паров ИПС в конфигурациях ТТ и ТD при напряжении 0.3 V (рис. 3, *a*). В используемом режиме измерений длительность этапов подачи газа и продувки составляла 120 min. Важно отметить, что в конфигурации ТТ ток при подаче паров ИПС уменьшается, тогда как в ТD-конфигурации возрастает, при этом отклик изменяется линейно с ростом концентрации. Противоположный знак отклика качественно указывает на различие доминирующих каналов токо-

переноса в двух режимах считывания: в конфигурации ТТ сигнал определяется преимущественно слоем ОУНТ, тогда как в конфигурации ТД существенный вклад в отклик вносит гибридная вертикальная область ННК Si/ОУНТ.

Таким образом, оптимальный режим работы сенсора реализуется не при максимальном отклике, а при наилучшем сочетании чувствительности, шумовых характеристик и энергоэффективности. В рамках проведенного исследования наиболее предпочтительным режимом для ТД-конфигурации является напряжение 0.3 В. По сравнению с ранее исследованным прототипом на основе InAs [5], для которого в ТД-конфигурации при близком пределе обнаружения около 140 ppm отклик на 5.6 kppm ИПС составлял порядка 6% при 0.7 В, полученные данные для структуры на основе *p*-Si указывают на более высокое отношение сигнал/шум при сопоставимом пределе обнаружения.

Полученные результаты показывают, что гибридная структура на основе массива кремниевых ННК и ОУНТ применима для детектирования паров ИПС при комнатной температуре. Реализация двух конфигураций считывания позволяет различать режимы токопереноса с различным вкладом слоя ОУНТ и гибридной вертикальной структуры с участием массива кремниевых ННК, причем отклики в этих режимах имеют противоположный знак. Показано, что в конфигурации ТД снижение рабочего напряжения до 0.3 В приводит к улучшению отношения сигнал/шум и уменьшению оценочного предела обнаружения до 146 ppm. Наблюдаемое различие знака отклика в двух режимах считывания указывает на возможность формирования в таких структурах векторного сенсорного сигнала, что представляет интерес для дальнейшей разработки сенсорных систем с малым энергопотреблением, векторным откликом и потенциально улучшенной селективностью, работающих при комнатной температуре.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-79-10245).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [4] S. Nyembe, T. Ntho, G. Ndlovu, P. Shumbula, N. Moloto, B. Mwakikunga, L. Sikhwivhilu, *Sensors Actuators B*, **333**, 129552 (2021). DOI: 10.1016/j.snb.2021.129552
- [5] D.M. Mitin, A. Pavlov, F.S. Fedorov, A. Vorobyev, A. Mozharov, V.V. Fedorov, M. Mukhin, G.E. Cirlin, A.G. Nasibulin, I. Mukhin, *Sensors Actuators B*, **417**, 136095 (2024). DOI: 10.1016/j.snb.2024.136095
- [6] M.R. Mantri, D.P. Panda, D. Punetha, S.K. Pandey, V.P. Singh, S.K. Pandey, S. Chakrabarti, *IEEE Sens. J.*, **23** (14), 15369 (2023). DOI: 10.1109/JSEN.2023.3284567
- [7] S. Sreejith, J. Ajayan, N.V. Uma Reddy, M. Manikandan, *Silicon*, **16**, 485 (2024). DOI: 10.1007/s12633-023-02723-w
- [8] V. Zaytsev, A. Issainova, R.S. Borisov, X. Shi, M.U. Baideldinov, M.E. Zimens, A.M. Zhunusbekov, A.V. Lantsberg, V.A. Kondrashov, A.G. Nasibulin, F.S. Fedorov, D.Zh. Satybaldina, *J. Hazard. Mater.*, **480**, 135838 (2024). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135838
- [9] S. Kumar, V.A. Dmitrieva, G. Meng, S.A. Evlashin, E.V. Sukhanova, D.G. Kvashnin, Z.I. Popov, A.G. Bannov, F.S. Fedorov, A.G. Nasibulin, *ACS Appl. Nano Mater.*, **6** (15), 14083 (2023). DOI: 10.1021/acsnm.3c02014
- [10] V. Abhinav, S.S. Verma, A. Das, T.R. Naik, *IEEE Sens. Lett.*, **10** (2), 1 (2025). DOI: 10.1109/LESENS.2025.3123456
- [11] H. Peng, K. Lan, G. Qin, *AIP Adv.*, **15** (4), 045004 (2025). DOI: 10.1063/5.0267292
- [12] T. Fang, T. Mo, X. Xu, H. Tao, H. Wang, B. Yu, Z.J. Zhao, *Sensors*, **25** (3), 655 (2025). DOI: 10.3390/s25030655
- [13] A. Kumar, H. Dhasmana, A. Kumar, V. Kumar, A. Verma, V.K. Jain, *Physica E*, **127**, 114538 (2021). DOI: 10.1016/j.physe.2020.114538
- [14] Е.А. Вячеславова, Д.В. Мохов, А.В. Уваров, А.А. Максимова, О.П. Михайлов, А.И. Баранов, А.С. Гудовских, *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки*, **18** (3.1), 182 (2025). DOI: 10.18721/JPM.183.136