

---

## ВОЛОГОЧУТЛИВІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

І.Б. ОЛЕНИЧ, Л.С. МОНАСТИРСЬКИЙ, О.І. АКСІМЕНТЬЄВА,  
Б.С. СОКОЛОВСЬКИЙ

УДК 537.312  
© 2011

Львівський національний університет ім. Івана Франка  
(Вул. Драгоманова, 50, Львів; e-mail: iolenych@gmail.com)

---

Вивчено вплив адсорбційно-десорбційних процесів водяної пари на електричну провідність і високочастотну ємність сенсорних структур на основі поруватого кремнію в температурному діапазоні 15–40 °С. Зареєстровано суттєву зміну електричної провідності та ємності залежно від концентрації водяної пари. Для оцінки сенсорних властивостей було розраховано адсорбційну чутливість структур на основі поруватого кремнію та багатошарових структур з плівкою каталітичного матеріалу. Досліджено кінетику відклику структур на зміну концентрації водяної пари. Отримані результати дозволяють оптимізувати процеси формування сенсорів вологості на основі поруватого кремнію.

### 1. Вступ

Створення напівпровідникових хімічних сенсорів є важливим для контролю навколишнього середовища, атмосфери житлових і офісних приміщень, контролю якості продуктів харчування, питної води, в медицині, промисловості. Матеріали з розвиненою поверхнею, такі як поруватий кремній (ПК) та гетероструктури на його основі є надзвичайно перспективними саме в галузі сенсорної електроніки. При адсорбції газових молекул на поверхні напівпровідника спостерігаються адсорбоелектричні ефекти, які полягають в зарядженні поверхні завдяки електронному обміну між адсорбованими молекулами та підкладкою [1]. Ці ефекти можуть приводити до значних змін електрофізичних параметрів структури, які легко реєструються, і можуть бути використані для створення газочутливих сенсорів [2–4]. Серед газоаналізаторів різних типів важливе місце займають сенсори вологості. Вимірювання вологості в газових сумішах, зокрема у повітрі, є актуальним завданням для зна-

чної кількості наукових, промислових і медичних галузей застосування. Сьогодні широко досліджуються адсорбційні сенсори вологості на основі ПК, робота яких ґрунтується на зміні електричних параметрів матеріалу (провідності, електричної ємності та ін.). Наявність на поверхні ПК каталітичного матеріалу (наприклад, паладій або деякі провідні полімери) може сприяти підвищенню адсорбційної чутливості таких сенсорів.

### 2. Експеримент

Експериментальні шари ПК сформовано методом електрохімічного анодування в гальваностатичному режимі на підкладках монокристалічного кремнію *p*- та *n*- типу провідності з питомим опором 10,0 та 4,5 Ом·см відповідно. Густина анодного струму була постійною в часі і становила 15–20 мА/см<sup>2</sup> для різних зразків. Тривалість процесу анодизації становила 20–30 хв. Як електроліт при анодуванні застосовувався етанольний розчин фтористоводневої кислоти зі співвідношенням компонентів HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1. Товщина одержаних шарів ПК становила від 10 до 30 мкм для різних зразків. Після електрохімічної обробки робочу поверхню промивали дистильованою водою.

Багатошарові сенсорні структури були створені шляхом нанесення на поверхню ПК каталітичної плівки паладію або полімеру. Для одержання плівки паладію застосовувалось термовакuumне нанесення паладію (Pd 99,9%) за допомогою вакуумної установки ВУП-5М. Товщина нанесеної плівки паладію становила 100 нм. Для одержання полімерної плівки поліепоксіпропілкарбазолу (ПЕПК) на поверхні ПК застосовано електрохімічне осадження з розчи-

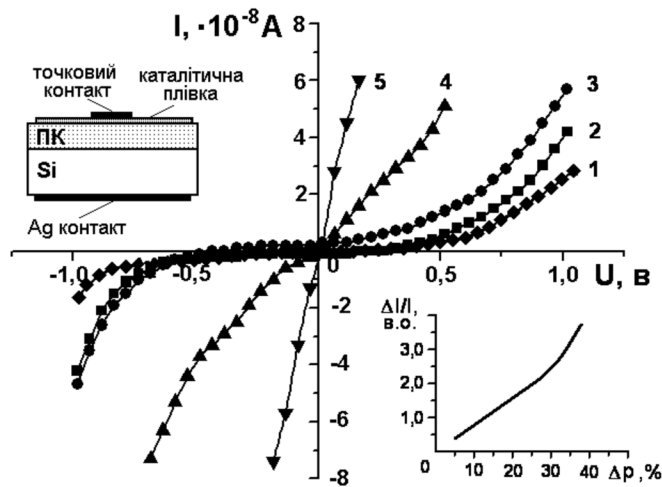


Рис. 1. ВАХ структури ПК/Si в атмосфері з концентрацією водяної пари: 1 – 46%, 2 – 55%, 3 – 60%, 4 – 80%, 5 – 100%. На вставках: схема багатошарової сенсорної структури на основі ПК та залежність відносної зміни струму через ПК від зміни відносної вологості повітря

ну мономеру. Слід чекати, що в умовах електрохімічної полімеризації, коли електропровідний полімер синтезується безпосередньо на поверхні електрода, відбувалось проникнення мономеру в пори кремнію і в подальшому полімеризація відбувається в порах кремнію [5, 6]. Проведено 15 циклів розгортки потенціалу, швидкість розгортки 80 мВ/с. Діапазон потенціалів становив  $-0,4-1$  В, струму  $-0,8-1,5$  мА.

На поверхню поруватого шару або каталітичної плівки паладію чи ПЕПК, у випадку багатошарових сенсорних структур, наносили точкові контакти за допомогою колоїдного вуглецю (аквадагу). Формування металічного (Ag) контакту на тильній (неробочій) поверхні сенсорних структур здійснено термовакуумним нанесенням шару срібла товщиною  $\approx 2$  мкм. Дослідження електричних параметрів сенсорних структур на основі ПК проводили під час проходження струму через структури у напрямку, перпендикулярному до поверхні (див. вставку на рис. 1). У випадку високого питомого опору поруватого шару майже вся подана на структуру напруга припадала на шар ПК. Застосування структур з товстими високоомними шарами ПК та проведення вимірювань ВАХ в області малих струмів (до 1 мкА) дозволяє припустити, що нелінійні явища на контактах проявлятися не будуть.

Дослідження адсорбційних процесів у структурах на основі ПК проведено у вакуумному кріостаті, газове середовище якого можна було змінювати. Концентрацію водяної пари в повітрі визначали експе-

риментально датчиком вологості НН-4000-004 виробництва “Honeywell”, який володів лінійною характеристикою в діапазонах вологості 0–100% та температури  $-40-85$  °С. Вимірювання електронних параметрів досліджуваних структур здійснювалось електрометром В7-30 у випадку постійного струму і цифровим  $L, C, R$  вимірювачем Е7-12 на частоті 1 МГц.

### 3. Результати та їх обговорення

У ролі газових сенсорів було досліджено зразки ПК  $p$ - та  $n$ -типу провідності, а також багатошарові структури Pd/ПК/ $p$ -Si та ПЕПК/ПК/ $p$ -Si. При дослідженні електронних характеристик ПК практично для всіх зразків спостерігалась залежність електричної провідності від умов оточуючої атмосфери. Аналіз вольт-амперних характеристик (ВАХ) ПК за різної концентрації водяної пари показав низку особливостей проходження струму. ВАХ досліджуваних зразків володіють варисторним характером і можуть бути описані рівнянням

$$I = BU^m,$$

де  $B$  – стала, характерна для кожного зразка, що залежала від багатьох факторів: приготування, умов зберігання та ін.,  $m$  – коефіцієнт варисторної нелінійності. Варисторний характер ВАХ може бути зумовлений багатьма причинами, зокрема струмами, обмеженими просторовим зарядом; існуванням бар’єрів між кремнієвими нанокристаллами поруватого шару; ефектом Пула-Френкеля [7, 8]. Неоднорідність шарів ПК ускладнює однозначне трактування процесів зарядоперенесення. Адсорбція поверхнею ПК молекул води приводить до зростання електричної провідності поруватих шарів і зміни параметрів залежності струму від напруги (рис. 1). Проаналізувавши експериментально отримані ВАХ, можна зробити висновок, що електрична провідність шарів ПК зростає зі збільшенням концентрації водяної пари в атмосфері. Адсорбція водяної пари на гідрофільній поверхні кремнієвих наноструктур змінює складний механізм електронної провідності поруватого шару. Адсорбція полярних молекул води може привести до зниження потенціальних бар’єрів, зростання рухливості носіїв заряду та провідності. При великих концентраціях водяної пари (85–100%), коли в порах ПК міститься значна кількість конденсованої води, також ймовірно протонне перенесення заряду по мережі воднево зв’язаних молекул води [9], який зумовлює зміну характеру ВАХ від варисторного до лінійного.

На основі експериментальних ВАХ розраховано залежність відносної зміни струму через ПК при заданій напрузі від зміни відносної вологості повітря (вставка на рис. 1). Отримана залежність при незначних змінах концентрації водяної пари володіла лінійним характером, що є важливим для створення сенсорів вологості на основі ПК, однак при більших змінах концентрації водяної пари лінійність залежності  $\Delta I/I(\Delta p)$  порушувалася.

Поряд із впливом адсорбції води на електронну структуру поверхні ПК слід відзначити і велике, у порівнянні з кремнієм та його оксидом, значення діелектричної проникності води ( $\epsilon = 81$ ), що приводить до суттєвої зміни ефективної діелектричної проникності поруватого шару при адсорбції водяної пари. Відповідно, підвищення відносної вологості атмосфери, в якій перебуває ПК, повинне викликати помітне збільшення його електричної ємності. Зміна високочастотної (1 МГц) провідності та ємності таких структур при зміні відносної вологості в діапазоні 10–80% наведена на рис. 2.

У випадку збільшення відносної вологості для різних типів сенсорних структур спостерігалось монотонне зростання високочастотної провідності та ємності зразків. Експериментальні дослідження виявили незначну відмінність у характері залежності електричної провідності чи ємності від вологості повітря для структур, сформованих на кремнієвих підкладках *n*- та *p*-типу провідності. Зокрема, при зміні відносної вологості від 10 до 80% провідність зростала для сенсорів ПК/*n*-Si від 20 до 800 мкСм, а ємність від 8 до 54 пФ (швидкість зростання була більшою в межах вологості 60–80%), а для сенсорів ПК/*p*-Si, відповідно, від 50 до 340 мкСм та від 26 до 43 пФ. Такий характер отриманих залежностей пояснюється різною морфологією поруватих шарів: на *p*-Si утворюється переважно наноструктурованість до 5 нм (нанопоруватий кремній), а на *n*-Si, відповідно, від десяти до сотень нанометрів (мезо- або макропоруватий кремній) [10]. Для нанопоруватого кремнію характерна фізична моно- і полімолекулярна адсорбція. При низькому ступені заповнення поверхні домінуючу роль відіграють внутрішньо молекулярні зміни адсорбату, а при високому ступені заповнення і при полімолекулярній адсорбції визначальне значення має міжмолекулярна взаємодія в адсорбованій плівці [11, 12]. Для мезопоруватого кремнію характерним механізмом адсорбції є капілярна конденсація. Технологічно нескладно формувати шари ПК з різним розподілом пор за розмірами, що приводить до підвищення селективності

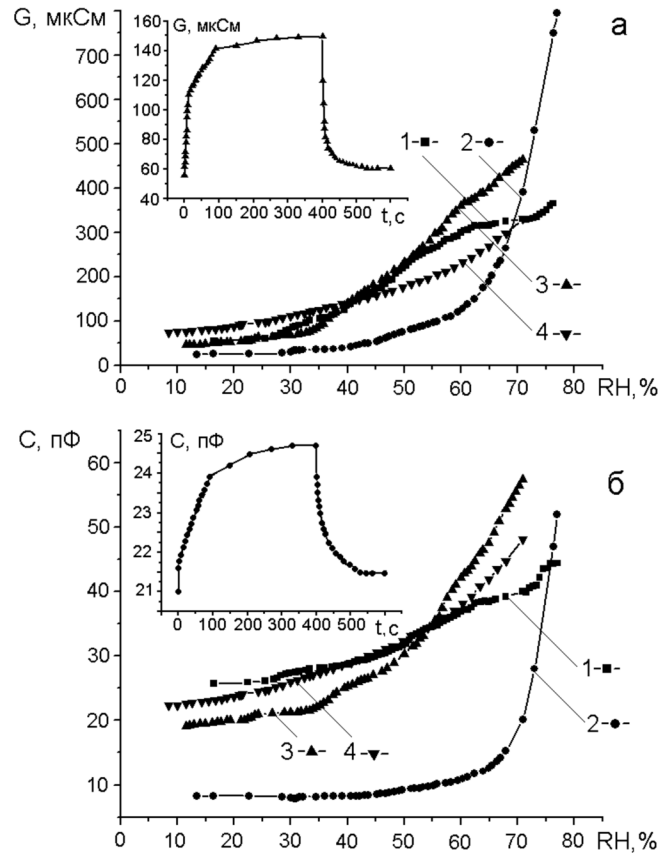


Рис. 2. Залежність провідності (а) та ємності (б) сенсорних структур: 1 – ПК/*p*-Si, 2 – ПК/*n*-Si, 3 – Pd/ПК/*p*-Si, 4 – ПЕПК/ПК/*p*-Si від відносної вологості повітря. На вставці: відклик провідності (а) та ємності (б) структури ПК/*p*-Si на імпульс відносної вологості повітря

та чутливості сенсора в різних діапазонах вологості, тобто керувати функціональними властивостями ПК.

Характер зміни високочастотної провідності та ємності від відносної вологості повітря для структури Pd/ПК/*p*-Si пов'язаний з каталітичною дисоціацією молекул води на нанокластерах паладію. Утворений атомарний водень, який володіє високою проникною здатністю, проникає в глибину поруватого шару, внаслідок чого величина зміни провідності чи ємності структури при адсорбції води збільшується. Аналогічну каталітичну роль відіграє плівка поліепоксіпропілкарбазолу.

Важливим фактором дослідження механізмів зміни фізичних параметрів сенсорних матеріалів при адсорбційно-десорбційних взаємодіях з газовим середовищем є визначення адсорбційної чутливості матеріалу. Для оцінки сенсорних (газочутливих) власти-

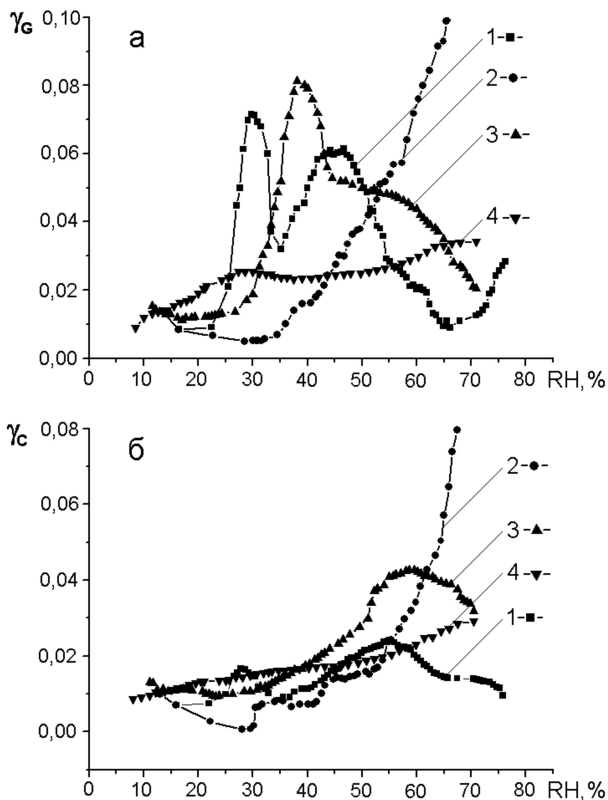


Рис. 3. Залежність адсорбційної чутливості у резистивних (а) та ємнісних (б) сенсорних структурах: 1 – ПК/*p*-Si, 2 – ПК/*n*-Si, 3 – Pd/ПК/*p*-Si, 4 – ПЕПК/ПК/*p*-Si від відносної вологості повітря

востей шарів ПК було розраховано адсорбційну чутливість за співвідношенням [1]:

$$\gamma_G = \frac{1}{G} \frac{\Delta G}{\Delta p},$$

де  $\Delta G/G$  – відносна зміна провідності або ємності структури,  $\Delta p$  – зміна відносної вологості повітря. Розраховані залежності чутливості сенсорних структур на основі ПК від ступеня вологості наведено на рис. 3.

На залежності адсорбційної чутливості для структури ПК/*p*-Si спостерігали екстремуми в області значень відносної вологості 20–35% та 40–55%. Такі екстремуми можуть бути пов'язані зі зміною механізму адсорбції води. Різке зростання чутливості спостерігали для зразків ПК/*n*-Si при відносній вологості, більшій ніж 60%. Каталітична дія паладію була помітна на збільшенні адсорбційної чутливості структури Pd/ПК/*p*-Si у діапазоні вологості 30–70%. Плівка ПЕПК на поверхні ПК забезпечила більш рівномірну чутливість у всьому діапазоні вологості.

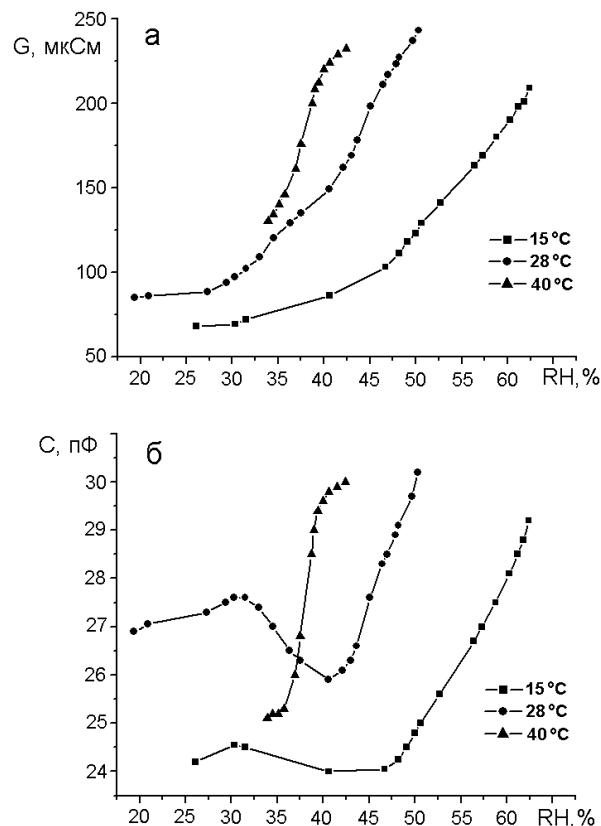


Рис. 4. Залежність провідності (а) та ємності (б) структури ПК/*p*-Si від відносної вологості повітря за різної температури середовища

Важливими параметрами сенсорів є час відповіді та час відновлення. Взаємодія з парами води має характер фізичної адсорбції і є зворотним безактиваційним процесом. У динамічних залежностях, наведених на вставці до рис. 2, видно, що швидше працюють сенсори провідності, ніж ємнісні, і часи відповіді та відновлення становлять близько 50 та 150 с відповідно.

Кінетика відклику сенсора на зміну відносної вологості повітря має двостадійний характер. Швидка реакція пов'язана з адсорбцією (десорбцією) водяної пари на доступній поверхні ПК, а повільна визначається дифузійним перенесенням молекул води в об'ємі поруватого шару. В цілому, час відклику становить близько 2 хвилини і є достатньо малим для мікроелектронних сенсорів вологості.

Дослідження процесів адсорбції водяної пари проводили в температурному діапазоні 15–40 °С. Як і очікувалося, при зміні температури середовища змінювалися і значення високочастотної провідності та ємності сенсорів на основі ПК (рис. 4).

При збереженні характеру залежності вихідних параметрів сенсорних структур від концентрації водяної пари було виявлено, що з ростом температури величина зміни провідності при адсорбції водяної пари помітно збільшувалась, тобто “адсорбційний ефект” підвищувався.

#### 4. Висновки

Створено сенсорні структури на основі ПК електронного і діркового типів провідності та багатошарові структури з плівкою каталітичного матеріалу. Експериментально встановлено, що адсорбція газів змінює електрофізичні параметри таких структур. Аналіз залежностей високочастотної провідності та ємності, а також, адсорбційної чутливості сенсорних структур від концентрації водяної пари показав, що максимумами чутливості для структур ПК/*p*-Si і ПК/*n*-Si належать до різних діапазонів відносної вологості повітря. Така селективність пояснюється різними механізмами адсорбції води структурами з різною морфологією поверхні. У роботі показано, що чутливість сенсорів до воднемістких молекул зростає при нанесенні паладієвого каталізатора. Кінетика відклику структур на зміну концентрації водяної пари є достатньо швидкою для мікроелектронних сенсорів вологості. Отримані результати дозволяють оптимізувати процеси формування сенсорів вологості на основі ПК.

1. Ю.А. Вашпанов, В.А. Смынтына, *Адсорбционная чувствительность полупроводников* (Астропринт, Одесса, 2005).
2. Z.M. Rittersma, *Smart Mater. Struct.* **9**, 351 (2000).
3. S.-J. Kim, J.-Y. Park, S.-H. Lee, and S.-H. Yi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 1781 (2000).
4. C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri *et al.*, *Sensors* **2**, 121 (2002).
5. S. Misra, R. Bhattacharya, and R. Angelucci, *J.Indian Inst. Sci.* **81**, 563 (2001).
6. O. Aksimentyeva, L. Monastyrskiy, V. Savchyn *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **467**, 73 (2007).
7. Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Н.Н. Смирнова, *ФТП* **36**, 355 (2002).
8. O.V. Vakulenko, S.V. Kondratenko, B.M. Shutov, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* **2(2)**, 88 (1999).
9. Е.Н. Лукьянова, С.Н. Козлов, А.И. Ефимова, Г.Б. Демидович, Структура и динамика молекулярных систем **X(3)**, 4 (2003).

10. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavese, *Surface Science Reports* **38**, 1 (2000).
11. С. Грег and К. Синг, *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* (Мир, Москва, 1989).
12. Е.А. Тутов, Е.Н. Бормонтов, В.М. Кашкаров и др., *ЖТФ* **73(11)**, 83 (2003).

Одержано 04.02.11

#### ВЛАГОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

*И.Б. Оленич, Л.С. Монастырский, Е.И. Аксиментьева, Б.С. Соколовский*

#### Резюме

Изучено влияние адсорбционно-десорбционных процессов водяного пара на электрическую проводимость и высокочастотную емкость сенсорных структур на основе пористого кремния в температурном диапазоне 15–40 °С. Зарегистрировано существенное изменение электрической проводимости и емкости в зависимости от концентрации водяного пара. Для оценки сенсорных свойств была рассчитана адсорбционную чувствительность структур на основе пористого кремния и многослойных структур с пленкой каталитического материала. Исследована кинетика отклика структур на изменение концентрации водяного пара. Полученные результаты позволяют оптимизировать процессы формирования сенсоров влажности на основе пористого кремния.

#### HUMIDITY SENSITIVE STRUCTURES ON THE BASIS OF POROUS SILICON

*I.B. Olenych, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, B.S. Sokolovskii*

Ivan Franko National University of Lviv,  
(50, Dragomanov Str., 79005 Lviv, Ukraine;  
e-mail: iolenych@gmail.com)

#### Summary

The effect of adsorption-desorption processes of water vapors on the electric conductivity and high-frequency capacity of sensor structures based on porous silicon is investigated in the temperature range 15 ÷ 40 °C. A significant variation of the electric conductivity and the capacity as functions of the water vapor concentration is registered. To estimate the sensor properties, the adsorption sensitivity of porous silicon structures and multilayer structures with a film of catalytic material were calculated. The kinetics of response of the structures to a change of the water vapor concentration is investigated. The obtained results allow one to optimize the processes of creation of humidity sensors on the basis of porous silicon.