

## ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР POR-SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>:Pt

Были получены многослойные композитные структуры на основе макропористого кремния и оксида олова с платиной. Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) было установлено, что оксид олова равномерно покрывает поверхность макропористого кремния. Исследование газочувствительных свойств показало, что полученные тестовые композитные структуры с платиной обладают более высокой чувствительностью к молекулам газов CO и CH<sub>4</sub> при температуре 150 °С, чем структуры с оксидом олова без платины.

**Ключевые слова:** пористый кремний, многослойные структуры, оксид олова, газочувствительные свойства.

*Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).*

**Введение.** В настоящее время широко используются газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидных материалов, таких как SnO<sub>x</sub>, TiO<sub>2-x</sub> и др. [1, 2], обладающих рядом недостатков, одним из которых является размер рабочего элемента. Для миниатюризации газовых сенсоров используются многослойные структуры с развитой поверхностью, такие как пористый кремний с нанесенным слоем нестехиометрического диоксида олова в качестве чувствительного материала [3, 4]. Для достижения селективности газового сенсора используются легирующие примеси благородных металлов, такие как Pt, Pd, Au как на поверхности, так и в объеме [5–7]. Получение нанокompозитов por-Si/SnO<sub>x</sub> методом магнетронного распыления является наиболее воспроизводимым по сравнению с другими методами. Кроме того, в [8] показано, что именно этим методом достигается наиболее равномерное распределение оксида олова в слое нанокompозита.

Целью данной работы было получение и исследование нанокompозитов на основе пористого кремния и легированного нестехиометрического диоксида олова por-Si/SnO<sub>x</sub>:Pt.

**Эксперимент.** В качестве подложки для осаждения нестехиометрического диоксида олова использовалась развитая структура макропористого кремния, изолированного от кремниевой подложки окисленным слоем мезопористого кремния.

Макропористый кремний был получен анодным травлением [9] полированных пластин монокристаллического кремния р-типа марки КДБ-12 (100) толщиной 380 мкм. Для анодного травления использовался электролит состава HF:C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO в соотношении 1:24, плотность тока  $j = 2,2$  мА/см<sup>2</sup>. Время травления составляло 100 мин при получении слоев

толщиной 9–10 мкм. Для получения двухслойного пористого кремния образцы макропористого кремния промывались в изопропиловом спирте и подвергались повторному анодному травлению в электролите состава HF:C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>OH 3:1 при плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup>. Перед каждым травлением кремниевая подложка выдерживалась в плавиковой кислоте 15 мин.

Для изоляции слоя оксида олова от кремниевой подложки проводилось окисление двухслойного кремния в потоке влажного кислорода при температуре 1000 °С в течение трех часов. Благодаря окислению нижнего мезопористого слоя была создана изоляция от кремниевой подложки [10].

Слой нестехиометрического диоксида олова осаждался методом магнетронного распыления. Напыление Sn проводилось в вакууме при давлении 0,1 Па в плазме аргона, ток разряда составлял 100 мА, напряжение 500 В, длительность процесса напыления — 15 мин. Для напыления олова с платиной создавалась специальная мишень, в основе которой было олово с вплавленной в нее сеткой платины таким образом, чтобы содержание платины было не больше 10 %.

После напыления для дополнительного окисления, кристаллизации и формирования гранулированной структуры слоя оксида олова полученные структуры проходили термообработку в течение 60 мин на воздухе при температуре 400 °С.

Исследование структуры полученного композита выполнялось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610-LV с энергодисперсионным анализатором Inca-350.

Электрофизические исследования тестовых структур проводились на LCR-Meter Agilent E4980A.

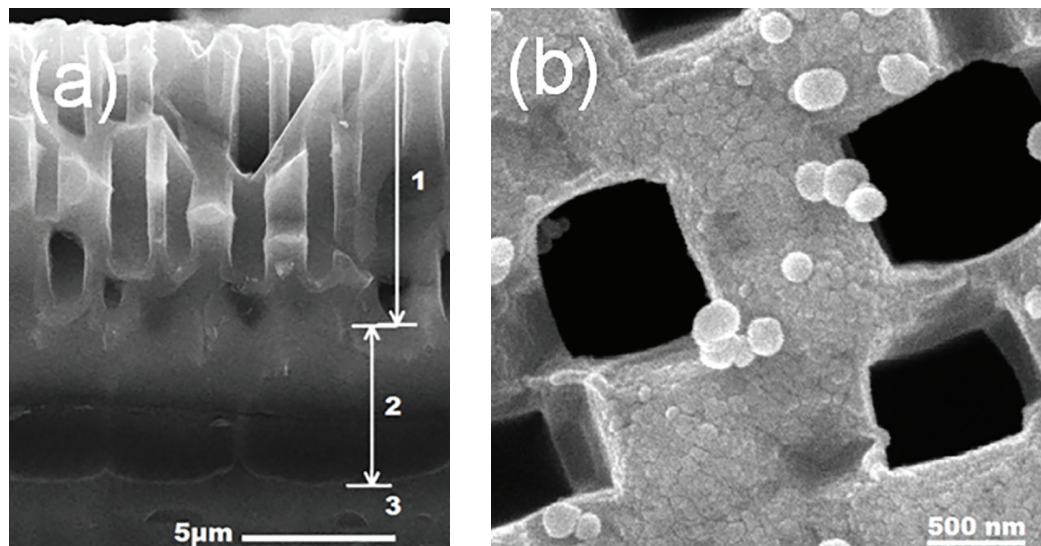


Рис. 1. РЭМ изображения многослойной структуры Por-SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub> с платиной: а) поперечное сечение, 1 — макропористый кремний, покрытый SnO<sub>x</sub> с платиной, 2 — захороненный слой, 3 — монокристаллическая подложка; б) вид сверху

Измеряемый образец помещался в герметичную измерительную камеру для проведения измерений при  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Исследования газовой чувствительности производились путем измерения ВАХ тестовой структуры при экспозиции в различных газах (CO, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>) и дегазации на воздухе. Из полученных ВАХ рассчитывалось сопротивление структуры. Чувствительность сенсорного элемента к экспозиции в газе определялась как:

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_a},$$

где  $R_g$  — сопротивление структуры после экспозиции в газе,  $R_a$  — начальное сопротивление структуры до экспозиции в газе.

**Результаты и их обсуждение.** По данным РЭМ глубина макропор составляет 9,5 мкм, толщина захороненного окисленного мезопористого слоя — 5 мкм, диаметр пор —  $0,8 \pm 0,1$  мкм (рис. 1а). Стенки макропор покрыты слоем оксида кремния толщиной ~ 250 нм. По данным энергодисперсионного анализа композит с платиной содержит 0,8 ат. % олова и 0,2 ат. % платины, образец без платины содержит 0,6 ат. % олова. Слои оксида олова равномерно покрывают стенки макропор, имеют гранулированную структуру (рис. 1б), размеры гранул в композите без платины лежат в пределах от 40 до 120 нм, с платиной от 50 до 150 нм.

На рис. 2 представлена относительная газовая чувствительность к CO, H<sub>2</sub>S и CH<sub>4</sub>, полученных тестовых структур на основе многослойной структуры с захороненным слоем оксида кремния. При взаимодействии CO, H<sub>2</sub>S и CH<sub>4</sub> как с SnO<sub>x</sub>, так с SnO<sub>x</sub> с платиной происходит падение сопротивления чувствительного слоя. Это происходит благодаря увеличению проводимости слоя, покрывающего стенки пор макропористого кремния. При этом видно, что относительная чувствительность к H<sub>2</sub>S практически не изменилась, а чувствительность к CO и CH<sub>4</sub> значительно возросла.

Общепринятый механизм газовой чувствительности металлооксидных полупроводниковых материалов предполагает их нестехиометричность,

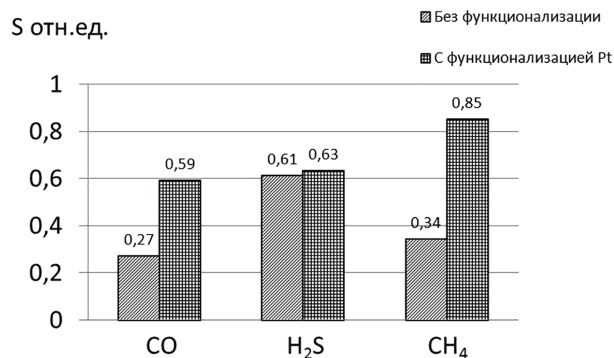
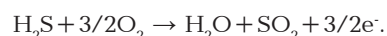
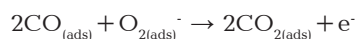


Рис. 2. Относительная газовая чувствительность при экспозиции в 830 ppm CO, H<sub>2</sub>S и CH<sub>4</sub> при температуре 150 °C для образцов на основе многослойной структуры с захороненным слоем SiO<sub>2</sub>

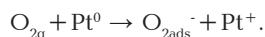
обусловленную вакансиями кислорода. Дефекты поверхности и вакансии кислорода нестехиометричных пленок SnO<sub>x</sub> взаимодействуют с воздухом и адсорбируют молекулы кислорода, которые захватывают электроны из оксида олова и превращаются в ионы O<sub>2</sub><sup>-</sup>. При нагревании пленки выше 200 °C адсорбированный молекулярный кислород переходит в атомарную форму O<sup>•</sup>, которая активно взаимодействует с газами-восстановителями, такими как CO, H<sub>2</sub>S и CH<sub>4</sub>, в результате чего образуются дополнительные свободные электроны, которые участвуют в проводимости:



Под действием катализатора, такого как Pt, на поверхности слоя SnO<sub>x</sub> могут образовываться кластеры металла, имеющие работу выхода электронов меньше, чем работа выхода электронов из SnO<sub>x</sub>. В этом случае вблизи примесных кластеров образуются области пространственного заряда, обедненные электронами по сравнению с объемом слоя SnO<sub>x</sub>. Таким образом, концентрация носителей

заряда в слое  $\text{SnO}_x$  уменьшается и газовая чувствительность увеличивается.

Наличие катализатора на поверхности пленки  $\text{SnO}_2$  также способствует увеличению плотности центров адсорбции кислорода из воздуха, которые в дальнейшем реагируют с газом-восстановителем.



Еще один возможный механизм увеличения газовой чувствительности с помощью функционализации Pt — это увеличение числа активных ОН-групп, которые непосредственно окисляют СО при низких температурах на поверхности  $\text{SnO}_x$ , что обеспечивает высокие сенсорные сигналы.



**Заключение.** Были получены многослойные структуры на основе пористого кремния и легированного платиной нестехиометрического диоксида олова. По данным РЭМ установлено, что слои оксида олова с платиной равномерно покрывают стенки макропор, имеют гранулированную структуру. Была исследована газовая чувствительность полученных структур к таким газам, как СО,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Взаимодействие с газами СО,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$  приводит к уменьшению сопротивления тестовой структуры из-за уменьшения сопротивления слоя  $\text{SnO}_x$ , покрывающего стенки пор в макропористом кремнии. Такой характер изменения сопротивления связан с тем, что при адсорбции газов восстановителей, таких как СО,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , на поверхность  $\text{SnO}_x$ , который является полупроводником n-типа, увеличивается концентрации электронов проводимости, что приводит к уменьшению сопротивления слоя  $\text{SnO}_x$ . Добавление Pt увеличивает чувствительность структур в случае с СО и  $\text{CH}_4$ , что может быть основой для создания селективного сенсора.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность Валерию Викторовичу Болотову за участие в планировании экспериментов и за плодотворные дискуссии, Егору Владимировичу Князеву — за участие в проведении РЭМ-исследований.

Работа выполнена с использованием оборудования ОмЦКП СО РАН.

#### Библиографический список

1. Kalantar-zadeh K., Fry B. Nanotechnology-Enabled Sensors. Springer Science + Business Media, 2008. 490 p. ISBN 978-0-387-32473-9.
2. Xie T., Sullivan N., Steffens K. [et al.]. UV-assisted room-temperature chemiresistive  $\text{NO}_2$  sensor based on  $\text{TiO}_2$  thin film // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 653. P. 255–259. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.021.
3. Болотов В. В., Росликов В. Е., Росликова Е. А. [и др.]. Получение двухслойных структур «композит на изоляторе» на

основе пористого кремния и  $\text{SnO}_x$ , исследование их электрофизических и газочувствительных свойств // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, № 3. С. 412–416.

4. Kappler J., Barsan N., Weimar U. [et al.]. Correlation between XPS, Raman and TEM measurements and the gas sensitivity of Pt and Pd doped  $\text{SnO}_2$  based gas sensors // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1998. Vol. 361. P. 110–114. DOI: 10.1007/s002160050844.

5. Севастьянов Е. Ю., Максимова Н. К., Новиков В. А. [и др.]. Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные свойства // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, № 6. С. 820–827.

6. Sauvan M., Pijolat C. Selectivity improvement of  $\text{SnO}_2$  films by superficial metallic films // Sensors and Actuators B. 1999. Vol. 58. P. 295–301.

7. Kang Wang, Tianyu Zhao, Gang Lian [et al.]. Room temperature CO sensor fabricated from Pt-loaded  $\text{SnO}_2$  porous nanosolid // Sensors and Actuators B. 2013. Vol. 184. P. 33–39. DOI: 10.1016/j.snb.2013.04.054.

8. Болотов В. В., Корусенко П. М., Несов С. Н. [и др.]. Получение слоев нанокompозита  $\text{por-Si/SnO}_x$  для газовых микро- и наносенсоров // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, вып. 5. С. 702–707.

9. Harraz F. A., Kamada K., Kobayashi K. [et al.]. Random macropore formation in p-type silicon HF-containing organic solutions // Journal of the Electrochemical Society. 2005. Vol. 152 (4). С. 213–220.

10. Пат. 2554298 Российская Федерация, МПК Н 01 L 21/76. Способ получения многослойной структуры пористый кремний на изоляторе // Болотов В. В., Росликов В. Е., Ивлев К. Е., Князев Е. В. № 2013154233/28; заявл. 05.12.03; опубл. 27.06.15, Бюл. № 18.

**РОСЛИКОВА Екатерина Александровна**, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 928844

**РОСЛИКОВ Владислав Евгеньевич**, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 6053-9926

AuthorID (РИНЦ): 928846

**ИВЛЕВ Константин Евгеньевич**, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 8621-8163

AuthorID (РИНЦ): 899698

Адрес для переписки: roslikov@obisp.oscsbras.ru

#### Для цитирования

Росликова Е. А., Росликов В. Е., Ивлев К. Е. Газочувствительные свойства многослойных структур  $\text{por-SiO}_2/\text{SnO}_x:\text{Pt}$  // Омский научный вестник. 2018. № 3 (159). С. 107–109. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-109.

Статья поступила в редакцию 29.03.2018 г.

© Е. А. Росликова, В. Е. Росликов, К. Е. Ивлев