

М.К. Ибраимов¹, Б.А. Ханиев¹, Т.С. Дуйсебаев¹, А.О. Тілеу¹, Д.Б. Әлмен^{1*}

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

*e-mail: dinara.almen@gmail.com

СЕЛЕКТИВНЫЙ АММИАЧНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ - ОКСИД ВОЛЬФРАМА

Аннотация

В работе был изготовлен газовый сенсор на основе гетероструктурного материала, состоящего из пористого кремния (ПК) и оксида вольфрама (WO₃). ПК был получен методом электрохимического травления, а гетероструктурный материал ПК/ WO₃ методом магнетронного распыления. С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 200i 3D, системы NT-MDT Solver Spectrum, дифрактометра Rigaku Miniflex 600 и модуля NI ELVIS II+ были исследованы электрические и морфологические характеристики полученного гетероструктурного материала, а также его чувствительность к различным газам. Экспериментальные работы показали, что среди нескольких видов газа, полученных в качестве пробы, указанный газовый сенсор обладает высокой чувствительностью к молекулам аммиака, соответственно исследуемый материал может быть использован в качестве селективного сенсора аммиака.

Ключевые слова: полупроводник, гетероструктура, пористый кремний, оксид вольфрама, газовый сенсор, аммиак, электрохимическое травление, магнетронное распыление.

М.К. Ибраимов¹, Б.А. Ханиев¹, Т.С. Дуйсебаев¹, А.О. Тілеу¹, Д.Б. Әлмен¹

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

ШАЛАӨТКІЗГІШТІ ГЕТЕРОҚҰРЫЛЫМ НЕГІЗІНДЕГІ СЕЛЕКТИВТІ АММИАК ГАЗ СЕНСОРЫ

Аңдатпа

Бұл жұмыста кеуекті кремний мен вольфрам оксидінен тұратын гетероқұрылымдық материал негізінде газ сенсоры жасалды. Кеуекті кремний электрохимиялық жеміру арқылы, ал кеуекті гетероқұрылымды кремний/WO₃ материалы магнетронды шашырату арқылы алынды. Quanta 200i 3D сканерлеуші электронды микроскопы (СЭМ), NT-MDT Solver Spectrum жүйесі, Rigaku Miniflex 600 дифрактометрі және NI ELVIS II+ модулі арқылы гетероқұрылымды материалдың электрлік және морфологиялық сипаттамалары, сондай-ақ оның әртүрлі газдарға сезімталдығы зерттелді. Эксперименттік жұмыс аталмыш газ сенсорының үлгі ретінде алынған газдың бірнеше түрлерінің ішінде аммиак молекулаларына жоғары сезімталдыққа ие екенін көрсетті, сәйкесінше зерттелетін материалды аммиактың селективті сенсоры ретінде пайдалануға болады.

Түйін сөздер: шалаөткізгіш, гетероқұрылым, кеуекті кремний, вольфрам оксиді, газ сенсоры, аммиак, электрохимиялық жеміру, магнетронды тоздату.

M.K. Ibraimov¹, B.A. Khaniyev¹, T.S. Duisebayev¹, A.O. Tileu¹, D.B. Almen¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

SELECTIVE AMMONIA SENSOR BASED ON SEMICONDUCTOR HETEROSTRUCTURE

Abstract

In this work, a gas sensor was fabricated based on a heterostructural material consisting of porous silicon and tungsten oxide. Porous silicon was obtained by electrochemical etching, and porous silicon/WO₃ material was obtained by magnetron sputtering. Using a Quanta 200i 3D scanning electron microscope (SEM), an NT-MDT Solver Spectrum system, a Rigaku Miniflex 600 diffractometer, and an NI ELVIS II+ module, the electrical and morphological characteristics of the resulting heterostructure material, as well as its sensitivity to various gases, were studied. Experimental work has shown that among several types of gas obtained as a sample, the specified gas sensor has a high sensitivity to ammonia molecules, respectively, the material under study can be used as a selective ammonia sensor.

Keywords: semiconductor, heterostructure, porous silicon, tungsten oxide, gas sensor, ammonia, electrochemical etching, magnetron sputtering

Введение

В настоящее время развитие промышленных технологий и автоматизация процессов, повышенные требования к здоровью человека и охране окружающей среды привели к значительному увеличению спроса на высокочувствительные и селективные газовые сенсоры [1]. К основным областям применения этих устройств относятся промышленные предприятия, фабрики, шахты, службы промышленной безопасности и места массового скопления людей [2].

Обнаружение газообразного аммиака (NH_3) представляет большой интерес в таких областях, как сельское хозяйство, промышленная химия, экологическая ориентация, машиностроение и медицина. Газообразный NH_3 – очень опасный, горючий, ядовитый газ, который даже в малых концентрациях может повредить кожу, глаза и органы дыхания [3]. В настоящее время полупроводники на основе оксидов металлов широко используются в качестве сенсоров NH_3 и других газов. Naderi и др. разработали стабильное сенсорное устройство, способное обнаруживать газообразный NH_3 с концентрацией до 212 ppb при 150°C из гетероструктуры $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CuWO}_4$, а также объяснили механизм чувствительности химическими реакциями [4]. Yang и др. показали, что чувствительность и селективность сенсорного устройства к газообразному NH_3 увеличиваются при высоких температурах при использовании структуры ZnFe_2O_4 в качестве чувствительного материала и добавлении к ней золота [5]. Хотя эти сенсорные устройства имеют высокий коэффициент чувствительности к газу NH_3 , обычно сенсоры на основе оксидов металлов имеют высокую рабочую температуру, что может увеличить энергопотребление, а также имеют сложные и дорогие технологии производства.

Большая площадь поверхности, обусловленная фрактальной структурой, химическая активность поверхности материала, несложная технология производства, а также уникальные оптические, электрические и структурные свойства делают пористый кремний (ПК) перспективным материалом для использования в качестве чувствительного элемента в газосенсорной технике [6]. Кроме того, еще одним преимуществом использования кремниевых наноструктур в качестве сенсора газа является совместимость с современной электроникой. Хотя ПК весьма чувствителен к некоторым типам газов, он менее стабилен из-за быстрого закисления его поверхности. Таким образом, характеристики чувствительности и селективности электронных сенсоров газа для труднообнаруживаемых частиц газа могут быть повышены за счет использования материала, состоящего из ПК и металло-оксидных полупроводников, для промышленных применений твердотельной электроники [7].

Результаты экспериментального исследования показали, что испытуемые образцы способны обнаруживать вредные газы до концентрации 0,1 ppm при комнатной температуре. Эти результаты демонстрируют возможность разработки высокочувствительных и экономичных электронных сенсоров для различных вредных и опасных газов.

Целью данной работы является исследование характеристик и изготовление чувствительного и селективного сенсора газа аммиака на основе гетероструктурного материала, состоящего из ПК и оксида вольфрама.

Методология исследования

Основой материала гетероструктуры является ПК. Его получают из кремния p-типа с удельным сопротивлением $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и размером $1 \times 1 \text{ см}^2$ методом электрохимического травления. На рис. 1 представлена схема получения ПК. Электрохимическое травление проводили в специальной фторопластовой ячейке в электролите, содержащем HF :спирт = 1:1, при плотности тока $\text{mA}/\text{см}^2$, напряжении 30 В и времени 40 мин. Перед электрохимическим травлением кремниевая пластина была очищена в растворе HF и промыта деионизированной

водой. Перед помещением кремниевой пластины в ячейку, где проводится процесс электрохимического травления, на нижнюю поверхность кремния необходимо нанести слой металла (в нашем случае никеля). Для этого необходимо рабочую поверхность, то есть поверхность, на которой формируется пористый слой, нужно держать в растворе никеля, нагретым до температуры 50-60 °С в течение 5-7 минут. После закрепления металлического слоя на нижней поверхности, кремниевую пластину помещают в ячейку из фторопластового тефлона и заливают электролитом. На нижней поверхности кремния установлено уплотнительное кольцо, чтобы электролит не проходил. В качестве катода используется платина, так как платина является одним из металлов, не претерпевающих никаких изменений под действием плавиковой кислоты HF. Анод соединяется с поверхностью кремния, на которой нанесен никель. При использовании ячейки такой конструкции ПК полностью формируется на поверхности площадки, контактирующей с электролитом. Преимуществом такой конструкции перед другими технологиями является простота технологии и относительно невысокая цена.

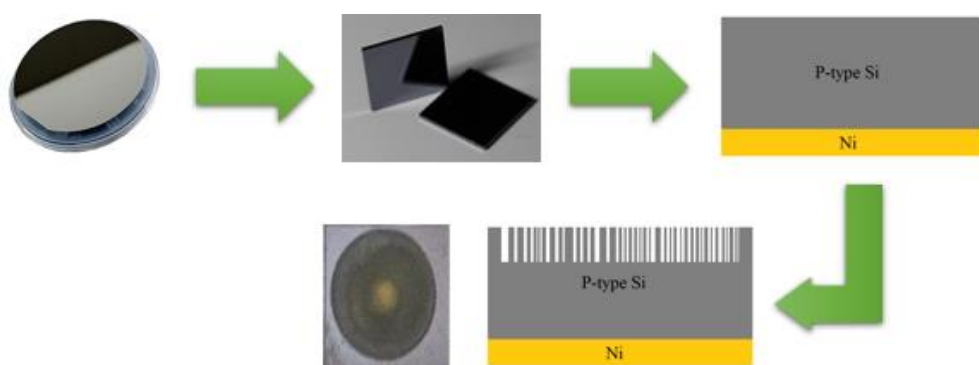


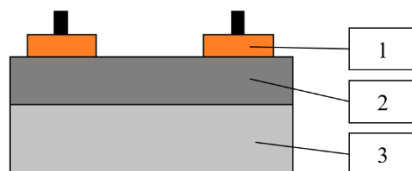
Рисунок 1. Схема получения ПК

Показатель пористости полученного образца ПК определяли гравиметрическим методом по следующему выражению (1):

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100\%, \quad (1)$$

где m_1 – масса кремниевой пластины до травления, m_2 – масса ПК, m_3 – масса образца с удаленным пористым слоем.

Для получения электрических характеристик ПК используются различные электронные устройства. Поэтому на поверхность ПК устанавливаются контакты из смеси металлов галлия и индия, обеспечивающие контакт ПК с приборами (рис. 2).



1 – InGa контакт; 2 – слой ПК; 3 – кремний.

Рисунок 2. Металлический контакт, закрепленный на поверхности ПК

Для получения гетероструктуры оксид вольфрама (WO_3) напыляли на поверхность ПК методом магнетронного распыления. В таблице 1 приведены параметры метода магнетронного распыления.

Таблица 1. Параметры магнетронного распыления

№	Параметр	Описание
1	Скорость потока Ar, ссст	45
2	Скорость потока O ₂ , ссст	5
3	Начальное давление, Торр	6·10 ⁻⁷
4	Рабочее давление, мТорр	5
5	Расстояние до цели, см	13
6	Мощность, Вт	40

Морфологию полученных образцов изучали с помощью изображений сканирующего электронного микроскопа. Кроме того, были получены Рамановский и XRD спектры образцов. Морфологию исследуемых в данной работе материалов изучали по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200i 3D. Спектры Рамана анализировались с помощью системы NT-MDT Solver Spectrum и возбуждались лазером с длиной волны 473 нм. Спектры XRD, полученные для фазового анализа образцов, измеряли с помощью дифрактометра Rigaku Miniflex 600. Для определения электрических характеристик и чувствительности гетероструктур ПК/WO₃ были измерены их ВАХ (вольт-амперные характеристики). Чувствительность и ВАХ ПК исследовались в модуле NI ELVIS II+. В среде программирования LabVIEW была собрана специальная схема и получены ВАХ ПК. Схема исследования электрических характеристик образцов ПК представлена на рис. 3.

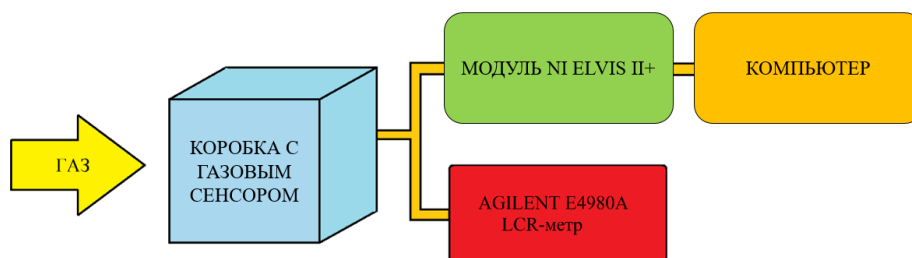


Рисунок 3. Схема исследования чувствительности образцов к видам газа

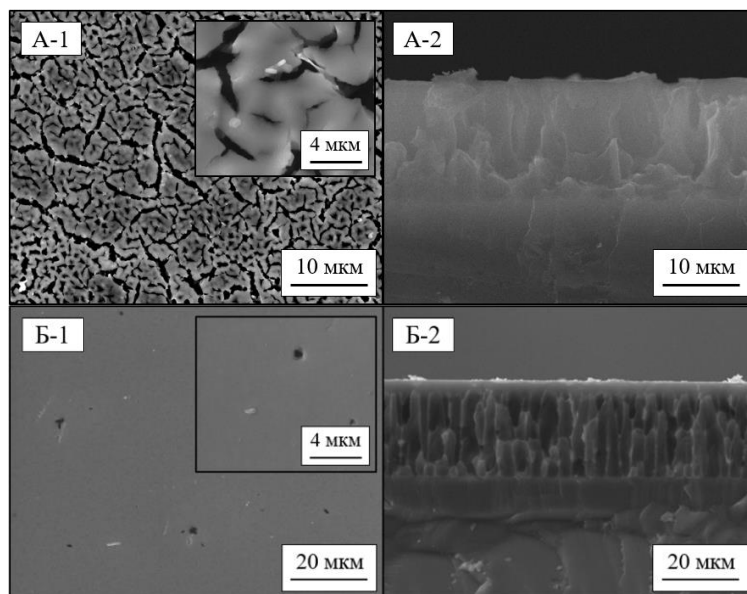
Газовый сенсор помещается в коробку объемом примерно 7 л и размерами 19 см x 19 см x 19 см. Молекулы газа вводятся в коробку в жидком виде, а концентрация газа рассчитывается по формуле (2) [4]:

$$C = \frac{\rho \times T \times V_1 \times R}{M \times V_2 \times P}, \quad (2)$$

где C – концентрация газа [ppm], ρ – плотность жидкости [г/см³], T – абсолютная температура [К], V_1 – объем жидкости [мкл], R – универсальная газовая постоянная [8,31 Дж/моль·К], P – давление внутри ящика [Па], V_2 – объем ящика [л], M – молекулярная масса жидкости [г/моль].

Результаты исследования

На рис. 4 показаны СЭМ-изображения поперечного сечения и вид сверху полученного материала ПК/WO₃. Из рисунка видно, что полупроводник n-типа WO₃ осаждается на поверхность ПК в виде цельной тонкой пленки, покрывающей пористую поверхность.



А – ПК; Б – ПК/ WO_3 ; 1 – вид сверху; 2 – вид в разрезе.
Рисунок 4. СЭМ-изображения ПК и ПК/ WO_3

На рис. 5 показаны спектры XRD и Рамановский спектр, показывающие успешное осаждение материала WO_3 на поверхность ПК.

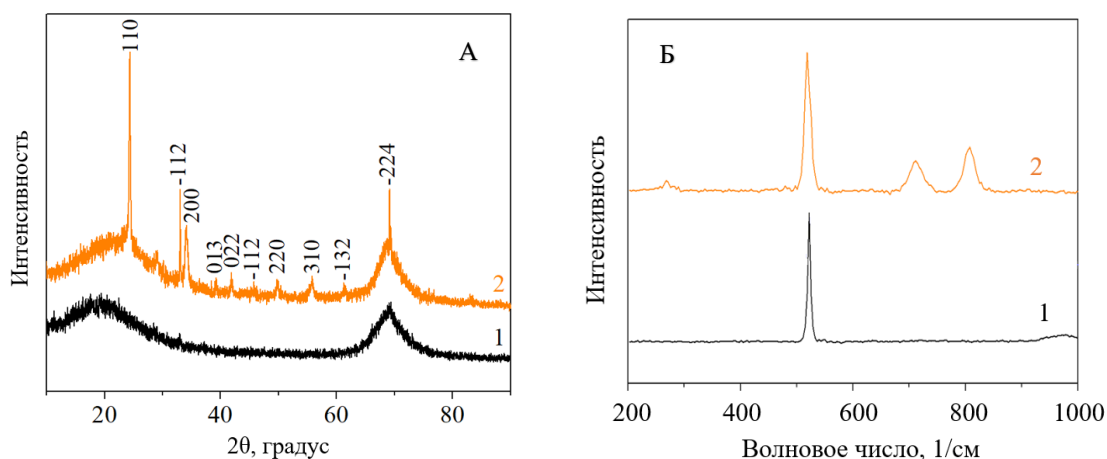


Рисунок 5. XRD (А) и Рамановский (Б) спектры ПК и ПК/ WO_3

В Рамановском спектре гетероструктура ПК/ WO_3 наблюдаются пики при 710 см^{-1} и 807 см^{-1} , соответствующие режиму растяжения связи O-W-O, а также полоса 270 см^{-1} , соответствующая изгибной моде связи O-W-O [8]. Эти результаты показывают, что WO_3 соответствует моноклинной фазе. На рис. 5, Б помимо пиков, обусловленных нижележащим слоем ПК, имеется несколько пиков, обусловленных слоем WO_3 со значительно более сильными и дополнительными слабыми пиками. На рисунке видны пики с сильной интенсивностью в плоскостях (110), (-112), (112), (-224), соответствующих углам 24.22° , 33.39° , 34.26° , 70.14° . Эта информация поддерживается базой данных JCPDS 01-088-5-0550. Эти пики соответствуют моноклинной фазе WO_3 , в этом случае параметры кристаллической ячейки составляют: $a = 5.261$, $b = 5.128$, $c = 7.65$ и $\beta = 92.05$.

Дискуссия

Рассмотрим теперь электрические характеристики образца ПК/ WO_3 при воздействии различных газов. Когда полупроводник n-типа WO_3 осаждается на поверхности ПК р-типа, образуется р-n переход. На рис. 6 представлены ВАХ материала ПК/ WO_3 с таким р-n-гетеропереходом, измеренные в диапазоне напряжений $U = 1.5 - 1.7$ В при воздействии различных газов. Из рисунка видно, что указанный проводящий материал хорошо реагирует на молекулы аммиака. Он менее чувствителен к парам толуола, этанола и хлороформа, взятых в качестве пробы.

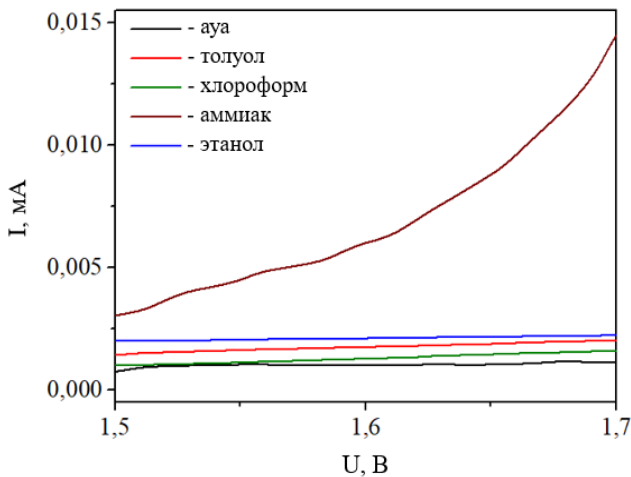


Рисунок 6. ВАХ сенсора на основе гетероструктуры ПК/ WO_3 при воздействии различных газов

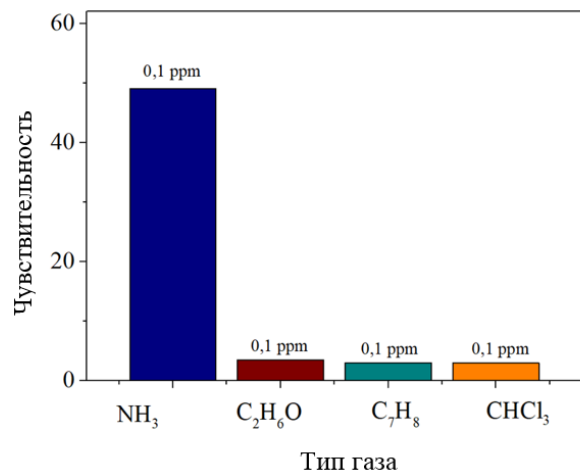


Рисунок 7. Диаграммы чувствительности газовых сенсоров на основе гетероструктуры ПК/ WO_3 к различным молекулам газа

Из диаграммы, представленной на рис. 7, можно сделать вывод, что гетероструктура ПК/ WO_3 может быть использована при изготовлении газового сенсора со стабильной поверхностью и высокой селективностью к аммиаку. Чувствительность материала к аммиаку увеличилась с 33,25% до 49% по сравнению с ПК. А чувствительность к другим видам газов, взятых для испытания, равна 3%.

Чтобы понять механизм обнаружения частиц газа гетероструктуры ПК/ WO_3 , рассмотрим ее диаграмму энергетической зоны (рис. 8).

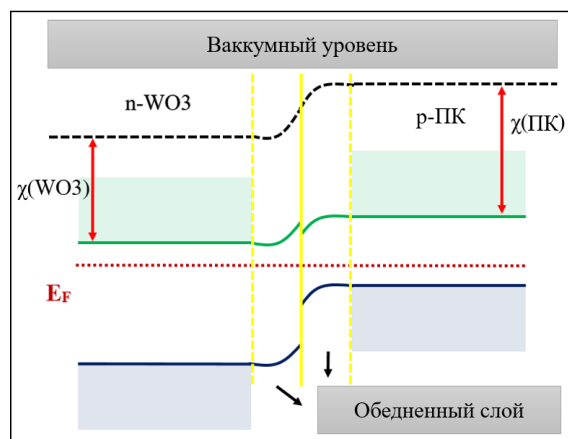


Рисунок 8. Зональная диаграмма гетероструктуры пористый кремний/ WO_3 [9]

При этом следует отметить, что WO_3 является полупроводником n-типа, поэтому его зонная диаграмма имеет уровень Ферми, близкий к зоне проводимости. Кроме того, ширина

запрещенной зоны и сродство к электрону (аффинность) полупроводникового материала WO_3 составляют $E_g = 2.7$ эВ, $\chi = 3.3$ эВ, соответственно. Зная параметры WO_3 и пористых кремниевых полупроводников, можно построить энергетическую диаграмму, как показано на рис. 8. При магнетронном распылении, когда на поверхность ПК наносится слой WO_3 , электроны, являющиеся основными носителями заряда в WO_3 , движутся в сторону ПК за счет высокого уровня Ферми, а дырки движутся в сторону WO_3 . Этот процесс продолжается до тех пор, пока уровни Ферми двух материалов не сравняются. Когда ПК/ WO_3 подвергается воздействию воздуха, молекулы кислорода адсорбируются на поверхности WO_3 и притягивают электроны из зоны проводимости, что приводит к образованию ионов кислорода. И ПК, и WO_3 могут адсорбировать молекулы кислорода благодаря своим поверхностным характеристикам. Это приводит к сужению зоны проводимости и увеличению области обеднения в результате захвата большого количества свободных электронов. По мере того, как захватывается больше свободных электронов, обедненная область увеличивается и формируется инверсионный слой. При воздействии газа на гетероструктуру ПК/ WO_3 молекулы газообразного аммиака взаимодействуют с адсорбированными ионами кислорода и возвращают захваченные электроны в область проводимости. Таким образом, уменьшается площадь обеднения электронами, снижается сопротивление материала и, как следствие, увеличивается величина тока. Однако низкую чувствительность к некоторым типам газов можно объяснить небольшим изменением области обеднения электронами из-за большой ширины запрещенной зоны материала WO_3 [9].

Заключение

Таким образом, в данной работе исследованы электрические и морфологические характеристики высокочувствительного и селективного к парам аммиака при комнатной температуре гетероструктурного материала, состоящего из ПК и WO_3 . Прежде всего, в специальной лаборатории из пластины кристаллического кремния был получен слой ПК. Затем методом магнетронного распыления на поверхность ПК наносился WO_3 для получения полупроводниковой гетероструктуры. На поверхность полученного материала устанавливали металлические контакты для изучения электрических характеристик. Экспериментальные работы показали, что среди нескольких типов газов, чувствительность указанного газового сенсора к молекулам аммиака высока, соответственно исследуемый материал может быть использован в качестве селективного сенсора аммиака. Механизм обнаружения газа был объяснен на основе энергетической зонной диаграммы гетероструктурного материала.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке грантового финансирования научно-технических программ и проектов Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, ИРН AP09058525.

Список использованных источников

- [1] Alwan A. M., Abed H. R., Rashid R. B. Enhancing the temporal response of modified porous silicon-based CO gas sensor //Solid-State Electronics. – 2021. – Т. 181. – С. 108019. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2021.108019>
- [2] Kumar R., Kumar A., Singh R., Kumar R., Kumar D., Sharma S. K., Kumar M. Room temperature ammonia gas sensor using Meta Toluic acid functionalized graphene oxide //Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Т. 240. – С. 121922. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121922>
- [3] Liu I.P., Chang C.H., Chou T.C., Lin K.W. Ammonia sensing performance of a platinum nanoparticle-decorated tungsten trioxide gas sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – Т. 291. – С. 148-154. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.046>

- [4] Naderi H., Hajati S., Ghaedi M., Dashtian K., Sabzehmeidani M. M. Sensitive, selective and rapid ammonia-sensing by gold nanoparticle-sensitized $V_2O_5/CuWO_4$ heterojunctions for exhaled breath analysis // *Applied Surface Science*. – 2020. – T. 501. – C. 144270. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144270>
- [5] Yang B., Wang C., Xiao R., Yu H., Wang J., Liu H., Xia F., Xiao J. High sensitivity and fast response sensor based on sputtering Au tuned $ZnFe_2O_4$ -SE for low concentration NH_3 detection // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – T. 239. – C. 122302. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122302>
- [6] Kareem M. H., Hussein A. M. A., Hussein H. T. Preparation high quality ethanol gas sensor by modifying porous silicon (PS) surface with carbon nanotube (CNTs) // *Optik*. – 2022. – T. 259. – C. 168826. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.168826>
- [7] Thomas T., Kumar Y., Ramón J.A.R., Agarwal V., Guzmán S.S. Reshmi R., Pushpan S., Loredó S.L., Sanal K.C. Porous silicon/ α - MoO_3 nanohybrid based fast and highly sensitive CO_2 gas sensors // *Vacuum*. – 2021. – T. 184. – C. 109983. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109983>
- [8] Li M., Hu M., Jia D., Ma S., Yan W. NO_2 -sensing properties based on the nanocomposite of n- WO_3 - λ /n-porous silicon at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – Vol. 186. – P. 140-147. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.084>
- [9] Yan D., Li S., Liu S., Tan M., Cao M. Electrodeposited tungsten oxide films onto porous silicon for NO_2 detection at room temperature // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 735. – P. 718-727. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.175>

References

- [1] Alwan A. M., Abed H. R., Rashid R. B. Enhancing the temporal response of modified porous silicon-based CO gas sensor // *Solid-State Electronics*. – 2021. – T. 181. – C. 108019. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2021.108019>
- [2] Kumar R., Kumar A., Singh R., Kumar R., Kumar D., Sharma S. K., Kumar M. Room temperature ammonia gas sensor using Meta Toluic acid functionalized graphene oxide // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – T. 240. – C. 121922. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121922>
- [3] Liu I.P., Chang C.H., Chou T.C., Lin K.W. Ammonia sensing performance of a platinum nanoparticle-decorated tungsten trioxide gas sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – T. 291. – C. 148-154. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.046>
- [4] Naderi H., Hajati S., Ghaedi M., Dashtian K., Sabzehmeidani M. M. Sensitive, selective and rapid ammonia-sensing by gold nanoparticle-sensitized $V_2O_5/CuWO_4$ heterojunctions for exhaled breath analysis // *Applied Surface Science*. – 2020. – T. 501. – C. 144270. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144270>
- [5] Yang B., Wang C., Xiao R., Yu H., Wang J., Liu H., Xia F., Xiao J. High sensitivity and fast response sensor based on sputtering Au tuned $ZnFe_2O_4$ -SE for low concentration NH_3 detection // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – T. 239. – C. 122302. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122302>
- [6] Kareem M. H., Hussein A. M. A., Hussein H. T. Preparation high quality ethanol gas sensor by modifying porous silicon (PS) surface with carbon nanotube (CNTs) // *Optik*. – 2022. – T. 259. – C. 168826. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.168826>
- [7] Thomas T., Kumar Y., Ramón J.A.R., Agarwal V., Guzmán S.S. Reshmi R., Pushpan S., Loredó S.L., Sanal K.C. Porous silicon/ α - MoO_3 nanohybrid based fast and highly sensitive CO_2 gas sensors // *Vacuum*. – 2021. – T. 184. – C. 109983. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109983>
- [8] Li M., Hu M., Jia D., Ma S., Yan W. NO_2 -sensing properties based on the nanocomposite of n- WO_3 - λ /n-porous silicon at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – Vol. 186. – P. 140-147. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.084>
- [9] Yan D., Li S., Liu S., Tan M., Cao M. Electrodeposited tungsten oxide films onto porous silicon for NO_2 detection at room temperature // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 735. – P. 718-727. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.175>