

Спектроскопия импеданса гибридных структур на основе наноструктурированного кремния, импрегнированного Au и NiO

А. Ю. Гагарина^{1,*}, Л. С. Богословская^{1,†}, К. Халугарова^{1,‡}, А. А. Бобков¹,
В. М. Кондратьев², М. В. Шумило³, Ю. М. Спивак¹, В. А. Мошников¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), 197376, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия

³Национальный медицинский исследовательский центр имени В. А. Алмазова
Министерства здравоохранения Российской Федерации Санкт-Петербург, 197341, Россия
(Поступила в редакцию 20.05.2022; подписана в печать 15.07.2022)

Исследуются композиционные материалы на основе системы пористых кремниевых наностержней и наночастиц золота и оксида никеля методами импедансной спектроскопии. Было показано, что композиты на основе кремниевых наностержней и оксида никеля характеризуются фрактальной структурой, для композиционных материалов на основе наноструктурированного кремния и золота при комнатных температурах наблюдается эффект накопления влаги.

PACS: 85.30.-z

УДК: 393.7

Ключевые слова: пористый кремний, пористые кремниевые наностержни, газовая сенсорика, композиционные наноматериалы.

ВВЕДЕНИЕ

Задачи мониторинга окружающей среды, включая определение состава газовой атмосферы, является одной из важнейших задач газовой сенсорики. Поэтому разработка газовых сенсоров для мониторинга окружающей атмосферы, интегрируемых в носимые устройства, является актуальной проблемой современной полупроводниковой промышленности. Наиболее распространенными полупроводниковыми сенсорами являются газочувствительные резистивные элементы на основе оксидов металлов, которые отличаются высокими чувствительностью и характеристиками отклика/восстановления. Однако такие элементы обладают рядом принципиальных ограничений, среди которых высокие рабочие температуры (от 450°C и выше) или необходимость воздействия ультрафиолетовым излучением, а также сложности совмещения с традиционными схемами обработки сигнала [1, 2]. Перечисленные проблемы потенциально решаемы путем разработки газовых сенсоров на основе систем пористых кремниевых наностержней (ПКН), инкорпорированных наночастицами металлов и оксидов металлов [3–6].

ПКН являются перспективным матричным материалом благодаря высокой удельной площади поверхности и фрактальной структуре с регулируемыми размерами пор, обеспечивающей повышенную селективность к детектируемым газам [7–10], включая газы как восстанавливающего, так и окисляющего типа: NO₂ [11, 12], NH₃ [13, 14], CO₂ [15], Cl₂ [16], этанола [17, 18]

и др. По сравнению с мембранными и керамическими чувствительными материалами, ПКН позволяют газам эффективно распространяться по обтекающей сети пор и поверхностей наностержней, тем самым повышая площадь поверхности с каталитическими и адсорбционными центрами, участвующими в газовом детектировании. Одним из дополнительных способов повышения чувствительности и селективности систем на ПКН является инкорпорирование пористой матрицы массива наностержней наноструктурами металлов и оксидов металлов (пленки, наностержни, наночастицы). Среди металлов и оксидов металлов в роли функционализирующих элементов большой интерес представляют наночастицы благородных металлов (Au, Ag, Pt) и оксида никеля (NiO).

NiO представляет интерес к изучению его применения в газовой сенсорике самостоятельно как в кристаллическом, так и в пористом виде [19]. Поверхностные слои оксида никеля, как материала с управляемым значением отклонения от стехиометрии за счет изменения концентрации собственных электрически активных точечных дефектов внутри области гомогенности при взаимодействии с молекулами адсорбируемого газа, сопровождающегося перераспределением электронной плотности, создают возможность проведения анализа на основе электрических параметров [20].

Композиции на основе пористых кремниевых матриц, инкорпорированных никелем и/или оксидом никеля, также интересны для «мультифункциональных» сенсорных структур благодаря возможности улучшения каталитических, магнитных, электрофизических и оптических свойств. Перечисленные свойства и отклик таких композиционных систем будут зависеть и от свойств пористой матрицы, которая определяет механизм роста фазы никеля, и от условий образования никеля или его соединений. Использование оксида

* gagarina.au@gmail.com

† lana.stoliarowa@yandex.ru

‡ kamilya_kh@mail.ru

никеля для модификации пористой матрицы позволяет повысить селективность датчиков и понизить времена реакции и релаксации [21, 22].

Функционализирование ПКН наночастицами благородных металлов, в частности Au, обеспечивает быстрое время отклика и восстановления газочувствительного элемента для низких и высоких концентраций H_2 соответственно. Для структур, модифицированных Au, в резистивном формате отклик на газообразный водород наблюдался при концентрациях H_2 от 85 ppm [23]. При применении модифицированных Au стержневых структур в конструкции полевого транзистора был достигнут предел обнаружения NH_3 порядка 1 ppm [24] при комнатных температурах.

Целью данной работы является получение и исследование гибридных структур на основе ПКН и наночастиц Au и NiO методами спектроскопии импеданса для задач газовой сенсорики. В качестве детектируемых газов были использованы наиболее распространенные в химической промышленности спирты: изопропанол и метанол.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микроскопию поверхности образцов осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Zeiss Supra25 (Carl Zeiss, Germany).

Исследование газочувствительности наноконструктов проводили методом электрохимического импеданса на импедансметре Z500P. Газочувствительные свойства изучали при воздействии паров изопропилового и метилового спиртов с концентрациями от 500 до 2500 ppm. Вариацию значений концентрации детектируемого газа устанавливали путем регулирования соотношения потоков воздуха («чистого» и с парами органических растворителей). Импеданс был представлен на комплексной плоскости в виде зависимостей действительной и мнимой составляющих комплексного сопротивления. Измерения проводили при комнатных температурах.

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Образцы на основе систем ПКН были получены двухстадийным методом модифицированного металл-стимулированного электрохимического травления монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5(111). На первом этапе для селективного травления кремниевой пластины с одновременным порообразованием и осаждением каталитически активных наночастиц Ag использовался водно-спиртовой раствор фтороводородной кислоты (HF) и серебросодержащей соли. На втором этапе осуществлялось формирование вертикально упорядоченного массива ПКН электрохимическим

аноодированием в водно-спиртовом растворе HF полученной на первом технологическом этапе композиции на основе пористого кремния и наночастиц Ag. В завершение эксперимента наночастицы Ag были удалены с поверхности ПКН путем химической обработки в водном растворе HNO_3 . В табл. 1 представлены технологические условия получения ПКН. В ранних исследованиях было выявлено, что данные технологические условия позволяют получить пористую матрицу с порами, размер которых варьируется в широком диапазоне, в том числе и нанометровом [4, 25, 26].

Синтез наночастиц оксида никеля проводился с использованием метода осаждения [27]. В качестве прекурсоров использовались растворы хлорида никеля водный и гидроксида натрия. Растворы перемешивались, полученный осадок промывался и отжигался в муфельной печи при $500^\circ C$ в течение 3 часов. Наночастицы коллоидного Au были получены методом цитратного синтеза. В табл. 2 указаны параметры полученных наноконструктов.

Импрегнирование массива ПКН наночастицами Au и NiO осуществлялось методом импрегнации [28]. Электрические контакты формировались на поверхности образцов с использованием проводящего клея марки «Keller» контактол А на серебре.

Средний размер частиц коллоидного золота составил 27 нм. Средний размер наночастиц оксида никеля варьировался в широком диапазоне (10–20 мкм), поэтому для увеличения глубины проникновения в пористую матрицу для ПКН@NiO было предложено увеличить расстояние между ПКН путем увеличения концентрации $AgNO_3$ в исходном электролите.

3. ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 продемонстрированы результаты анализа ПКН методом сканирующей электронной микроскопии. Как видно из рис. 1, а, на поперечном срезе наблюдается характерная для пластин с кристаллографической ориентацией (111) тенденция к преимущественному формированию каналов пор в направлении $< 100 >$. Средняя длина наностержней составила порядка 40 мкм. Рис. 1, б дает информацию о распределении наностержней по поверхности исходной подложки.

На рис. 2 приведены зависимости Найквиста для систем ПКН@NiO, на воздухе и в присутствии паров метанола.

На рис. 3 представлены графики Найквиста для композита ПКН@Au на воздухе, в атмосфере паров изопропанола и метанола.

Из рис. 2 видно, что для структур ПКН@NiO в присутствии паров метанола наблюдается слабое индуктивное поведение в низкочастотной области. Этот факт свидетельствует о фрактально-перколяционном характере протекания тока при низких частотах в системах ПКН@NiO с участием частично осажденных на поверхность систем наночастиц

Таблица 1. Технологические условия получения ПКН

Номер	Тип подложки	1 этап			2 этап	
		Концентрация AgNO_3 , М	Время анодирования, мин	Плотность тока анодирования, mA/cm^2	Время анодирования, мин	Плотность тока анодирования, mA/cm^2
1	КЭФ-4,5(111)	0.01	4,5	15	20	180
2		0.0005				

Таблица 2. Параметры полученных композитов на основе ПКН и наночастиц металлов и оксидов металлов

Номер	Концентрация AgNO_3^* , М	Композиционный материал
1	0.01	ПКН@NiO
2	0.0005	ПКН@Au

*используемая для получения пористой матрицы

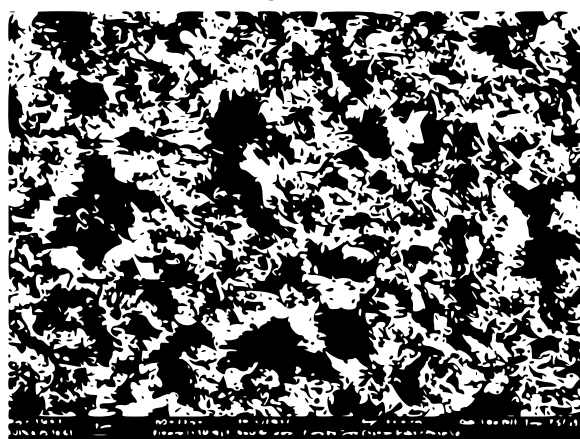
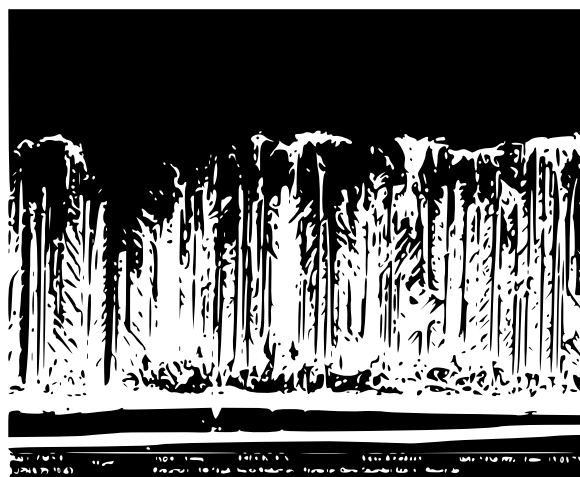


Рис. 1. СЭМ-изображения: а — поперечного скола ПКН; б — поверхности системы ПКН

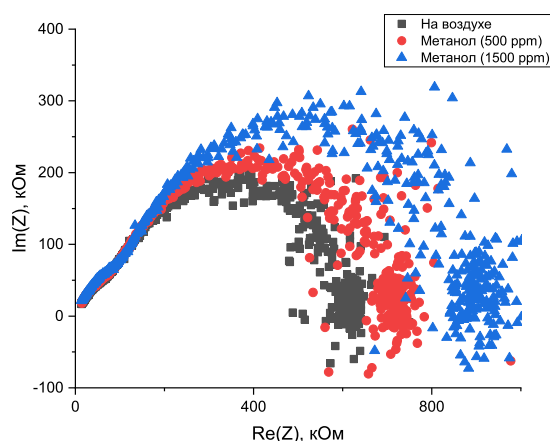


Рис. 2. Зависимость действительной составляющей импеданса от мнимой для ПКН@NiO на воздухе и в парах метанола. Порядок изменения концентраций паров соответствует указанной на рисунках последовательности

NiO [29]. При этом при взаимодействии с молекулами детектируемого газа изменяется не только сечение канала протекания тока, но и длина пути протекания. При низких частотах траектория протекания тока может иметь запутанный (индуктивный) характер из-за заблокированных участков, которые исчезают при повышении частоты. В работе [29] эти особенности протекания тока во фрактально-перколяционных сетях с переходом от индуктивного характера к емкостному поясняются на основе упрощенной идеализированной модели фрактала Мандельброта–Гивена. И они особенно отчетливо должны проявляться вблизи значения порога протекания при незначительном его превышении.

Для систем ПКН@Au смещение импедансных диаграмм в область индуктивного характера отсутствует.

На рис. 3 видно, что для ПКН@Au наблюдается накопительный эффект уменьшения сопротивления канала протекания независимо от последовательности изменения концентрации детектируемых газов. Методика с использованием данного эффекта имеет самостоятельное значение для тестирования газочувствительных слоев. При адсорбции сложных молекул на поверхности сенсора и разложения их при каталитической реакции (например, с адсорбированным кислоро-

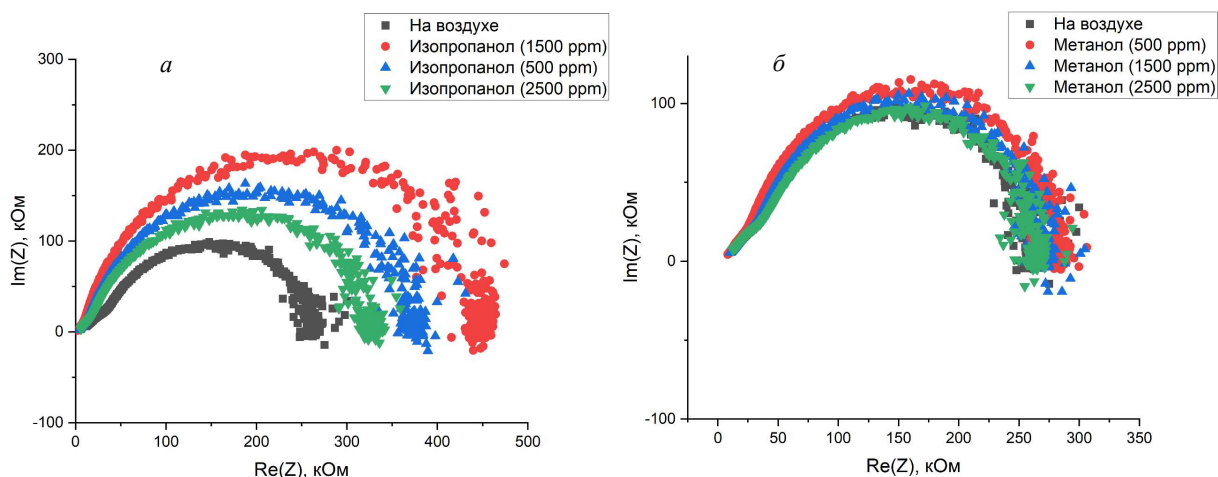


Рис. 3. Зависимость действительной составляющей импеданса от мнимой для ПХН@Au: а — в атмосфере паров изопропанола; б — в атмосфере паров метанола для разных концентраций детектируемых газов. Порядок изменения концентраций паров соответствует указанной на рисунках последовательности

дом) не все продукты реакции могут десорбироваться при рабочей температуре. Известно, что влага с кремния десорбируется при температурах свыше 500°C . В нашем случае при комнатных температурах происходит накопление влаги на поверхности. Из рис. 3, б видно, что в случае детектирования паров метанола процесс насыщения продуктами катализа происходит быстрее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был апробирован новый способ, позволяющий проверять адсорбционные и десорбционные процессы, идущие с разложением спиртов, на композиционных материалах на основе ПХН. На примере

ПХН@Au было обнаружено, что при непоследовательном чередовании различных концентрация детектируемых газов наблюдается понижение сопротивления наноструктуры, что, предположительно, связано с накоплением ОН-групп на поверхности материала при комнатных температурах и отсутствием процессов десорбции. Более подробно этот момент был рассмотрен в работе [30].

Также было выявлено, что для ПХН@NiO наблюдается смещение импедансных годографов в область отрицательных значений мнимой составляющей импеданса из-за образования фрактально-перколяционных структур с участием в процессах перколяции частично осажденных на поверхность систем ПХН@NiO наночастиц NiO.

- [1] Dey A. // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 2018. **229**. P. 206.
- [2] Hossein-Babaei F., Amini A. // Sens. Actuators B Chem. 2014. **194**. P. 156.
- [3] Aroutiounian V. M. // Semiconductor Gas Sensors. 2013. P. 408
- [4] Bobkov A., Luchinin V., Moshnikov V., Nalimova S., Spivak Y. // Sensors. 2022. **22**, N 4. P. 1530.
- [5] Liu D., Lin L., Chen Q., Zhou H., Wu, J. // ACS sensors. 2017. **2**, N 10. P. 1491.
- [6] Chen S., Tang Y., Zhan K., Sun D., Hou X. // Nano Today. 2018. **20**. P. 84.
- [7] Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Lenshin A.S., Spivak Y.M., Anchkov M.G., Kuznetsov V.V., Olchowik J.M. // J. of Non-Crystalline Solids. 2012. **358**, N 3. P. 590.
- [8] Nalimova S. S., Spivak Y. M., Moshnikov, V. A., Pshchelko, N. S., Kadi, Y. S. // Nanocomposites. 2014. **5**, N 1, P. 29.
- [9] Georgobiani V. A., Gonchar K. A., Zvereva E. A., Osminkina L. A. // Physica status solidi (a). 2018. **215**, N 1. P. 1700565.
- [10] Akbari-Saatlu M., Procek M., Mattsson C., Thungström G., Nilsson H. E., Xiong W., Radamson H. H. // Nanomaterials. 2020. **10**, N 11. P. 2215.
- [11] Qin Y., Wang Y., Liu Y. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2016. **27**. P. 11319.
- [12] Wang Y., Hu M., Wang Z., Liu X., Yuan L. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2016. **56**. P. 307.
- [13] Pichon L., Salaun A.C., Wenga G., Rogel R., Jacques E. // Procedia Eng. 2014. **87**. P. 1003.
- [14] Pichon L., Rogel R., Jacques E., Salaun A.C. // Phys. Status Solidi 2014. **11**. P. 344.
- [15] Naama S., Hadjersi T., Keffous A., Nezzal G. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2015. **38**. P. 367.
- [16] Lee D.J., Heo K., Lee H., Jin J.H., Chang H., Park M.,

- Lee H.B.R., Kim H., Lee B.Y. // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. **10**. P. 1.
- [17] Swaminathan N., Henning A., Vaknin Y., Shimovich K., Godkin A., Shalev G., Rosenwaks Y. // *ACS Sens.* 2016. **1**. P. 688.
- [18] Henning A., Swaminathan N., Godkin A., Shalev G., Amit I., Rosenwaks Y. // *Nano Res.* 2015. **8**. P. 2206.
- [19] Luyo C., Ionescu R., Reyes L. F., Topalian Z., Estrada W., Llobet E., Heszler P. // *Sens. Actuators B Chem.* 2019. **138**. N 1. P. 14.
- [20] Rabee A.S.H., Hameed M.F.O., Heikal A.M., Obayya S.S.A. // *Optik.* 2019. **188**. P. 78.
- [21] Ensafi A.A., Ahmadi N., Rezaei B. // *Sens. Actuators B Chem.* 2017. **239**. P. 807.
- [22] Soboleva E., Geydt P., Zakharchuk I., Spivak Y., Moshnikov V., Lohderanta E. // *Sens. Letters.* 2018. **16**, N 9. P. 672.
- [23] Ahmed L. B., Naama S., Keffous A., Hassein-Bey A., Hadjersi T. // *Prog. Nat. Sci.* 2015. **25**, N 2. P. 101.
- [24] Kim D., Park C., Choi W., Shin S. H., Jin B., Baek R. H., Lee J. S. // *IEEE Sensors J.* 2019. **20**, N 5. P. 2270.
- [25] Шевченко В.Я., Киселев О.И., Соколов В.Н., Агафонов А.В. и др. // СПб.: Химиздат. 2015.
- [26] Спивак Ю.М., Мошников В.А., Травкин П.Г. // Российская конференция по физическим проблемам водородной энергетики. 2009. **16**. С. 128.
- [27] Rahal H. T., Awad R., Abdel-Gaber A.M., Bakeer D. // *J. of Nanomaterials.* 2017. **2017**. P. 1.
- [28] Pinna E. Impregnation of porous silicon matrices for technological applications: PhD thesis. University of Cagliari, Cagliari. 2020.
- [29] Мошников В.А., Налимова С.С., Селезнев Б.И. // Физика и техника полупроводников. 2014. **48**, № 11. С. 1535.
- [30] Spivak Y.M., Mjakin S.V., Moshnikov V.A., Panov M.F., Belorus A.O., Bobkov A.A. // *J. of Nanomaterials.* 2016. **2016**. P. 1.

Impedance spectroscopy of hybrid structures based on nanostructured silicon impregnated Au and NiO

A.Y. Gagarina^{1,a}, L.S. Bogoslovskaya^{1,b}, K. Khalugarova^{1,c}, A.A. Bobkov¹, V.M. Kondratyev², M.V. Shumilo³, Y.M. Spivak¹, V.A. Moshnikov¹

¹Saint-Petersburg State Electrotechnical University "LETI"n.a. V.I. Ulyanov (Lenin)
St. Petersburg, 197376, Russia

² Saint-Petersburg National Research Alferov Academic University of the Russian Academy of Sciences
St. Petersburg, 194021, Russia

³V.A. Almazov National Medical Research Center Ministry of Health of the Russian Federation
St. Petersburg, 197341, Russia

E-mail: ^agagarina.au@gmail.com, ^blana.stoliarowa@yandex.ru, ^ckamilya_kh@mail.ru

Composite materials based on a system of porous silicon nanowires and gold and nickel oxide nanoparticles are investigated by impedance spectroscopy methods. It was shown that composites based on silicon nanowires and nickel oxide are characterized by a fractal structure, for composites based on nanostructured silicon and gold at room temperature there is an effect of moisture accumulation.

PACS: 85.30.-z.

Keywords: porous silicon, porous silicon nanowires, gas sensing, composite nanomaterials.

Received 20 May 2022.

Сведения об авторах

1. Гагарина Алена Юрьевна — студент–магистр; e-mail: gagarina.au@gmail.com.
2. Богословская Лана Сергеевна — студент–магистр; e-mail: lana.stoliarowa@yandex.ru.
3. Бобков Антон Алексеевич — канд. техн. наук, ассистент; e-mail: darklord125@mail.ru.
4. Халугарова Камиля — аспирант; e-mail: kamilya_kh@mail.ru.
5. Кондратьев Валерий Михайлович — аспирант; e-mail: kvm_96@mail.ru.
6. Шумило Михаил Викторович — студент–магистр, мл. науч. сотрудник; e-mail: shumilo.mischa@gmail.com.
7. Спивак Юлия Михайловна — канд. физ.-мат. наук, доцент; e-mail: ymkanageeva@yandex.ru.
8. Мошников Вячеслав Алексеевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; e-mail: vamoshnikov@mail.ru.