

SYNTHESIS AND APPLICATION FOR ENERGETICS LAYERS OF POROUS SILICON WITH SILVER NANOPARTICLES FORMED BY ION IMPLANTATION METHOD

A. L. Stepanov^{1,2}, V. I. Nuzhdin¹, V. F. Valeev¹, V. V. Vorobjev², Yu. N. Osin²

¹The Kazan E. K. Zavoisky Physical-Technical Institute (KPhTI) of the Kazan Scientific Center
of the Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia,

e-mail: aanstep@gmail.com; nuzhdin@kfri.knc.ru; valeev@kfri.knc.ru

²Kazan Federal University, Kazan, Russia,

e-mail: slavik.ksu@mail.ru; yury.osin@gmail.com

Abstract. The results for the creation of thin layers of composite material - a porous silicon with silver nanoparticles (Ag:PSi) are presented. Layers of Ag:PSi were made by method of high-dose low-energy implantation by Ag⁺ ions. A new data on a morphological and elemental analysis are demonstrated. Such material could potentially be used in thin layers of solar cells for enhanced absorption of solar radiation energy by plasmonic resonance of Ag nanoparticles.

Keywords: Solar cell, ion implantation, porous silicon, silver nanoparticles.

УДК 681.2.082:53.082.7

НАНОПОРИСТЫЙ АНОДНЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ В КОНСТРУКЦИИ ГАЗОВЫХ МИКРОСЕНСОРОВ

Г. Г. Горох¹, А. И. Захлабаева¹, Ю. М. Плескачевский²,
О. Г. Реутская³, И. А. Таратын⁴, В. В. Хатько³

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь, e-mail: gorokh@bsuir.by; zakhlebayeva@bsuir.by

²Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси,
Гомель, Беларусь, e-mail: pleskym@mail.ru

³Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: oreutskaya@gmail.com; viacheslav.khatko@gmail.com

⁴ОАО «Минский НИИ радиоматериалов», Минск, Беларусь,
e-mail: mems.irma@gmail.com

Аннотация. Газовые микросенсоры относятся к устройствам, позволяющим проводить анализ концентрации того или иного химического компонента в смеси газов. Использование наноструктурированного анодного оксида алюминия в конструкциях микросенсоров дает возможность создавать на поверхности подложек высокоразвитые структуры или рельефы для последующего нанесения чувствительных слоев газового сенсора, снижать потребляемую мощность, повышать адгезионные свойства полученных подложек и структур. В результате проведенных работ разработаны конструкции и технологии изготовления полупроводниковых высокочувствительных газовых сенсоров и мультисенсорных микросистем с низким энергопотреблением на основе подложек и мембран из нанопористого оксида алюминия, гироконического сенсора, макетного образца микросистемы «электронный нос» с прекоцентрактором. Исследования газочувствительных свойств микросенсоров были выполнены при разных режимах измерения.

Ключевые слова: наноструктурированный анодный оксид алюминия, полупроводниковый микросенсор, мультисенсорная микросистема, нанопористая диэлектрическая подложка.

Газовые микросенсоры относятся к устройствам, позволяющим проводить анализ концентрации того или иного химического компонента в смеси газов. Создание подобных устройств является одним из важнейших направлений современной газоаналитической химии.

Разработки научных основ наноматериалов и технологий для изготовления высокочувствительных газовых сенсоров с низким энергопотреблением связаны с поисками способов увеличения удельной поверхности (отношение поверхности к объему чувствительного материала) их чувствительного слоя. Можно выделить две группы методов, результативно применяющихся в этом направлении. Первая позволяет создавать на поверхности подложки высоко-развитые структуры или рельефы, которые затем используются для нанесения чувствительных слоев сенсора. К этой группе можно отнести различные методы анизотропного травления кремниевой подложки и формирования на поверхности кремния пленок из нанопористого оксида алюминия [1], а также непосредственный выбор нанопористых алюмооксидных подложек в качестве основы для изготовления газового сенсора, что позволяет увеличить удельную поверхность его чувствительного слоя [2]. Вторая группа непосредственно применяется при формировании наноструктурированных чувствительных слоев сенсоров. К ней относятся методы, использующие наноматериалы и наноструктуры для создания чувствительного слоя [3], а также методы вакуумного осаждения его на поверхность подложки [4].

Известно, что при увеличении удельной поверхности (S/V или S/M , где S , V и M – соответственно поверхность, объем и масса) чувствительного слоя газового сенсора селективность и сенсорный отклик к различным газам возрастает. Увеличения удельной поверхности можно добиться несколькими путями:

- использованием нанопористых подложек и мембран в качестве основы для нанесения полупроводниковых чувствительных слоев;
- формированием чувствительных слоев на основе массивов металлооксидных столбиков;
- формированием наноструктурированных чувствительных слоев газовых сенсоров с помощью магнетронного распыления металлических или металлооксидных мишеней;
- нанесением на поверхность чувствительного слоя массивов наночастиц и нанокластеров металлов и др.

Применение в конструкции газовых сенсоров нанопористой диэлектрической подложки и увеличение удельной поверхности чувствительных слоев призвано снизить потребляемую мощность микросистемы за счет уменьшения объема, контактирующего с нагревателем материала подложки, и коэффициента теплопроводности подложки. Потребляемая мощность разработанных одиночных микросенсоров не превышает 15 мВт, а четырехсенсорных микросистем – 150 мВт [5].

При изготовлении газовых сенсоров на поверхности кремниевых или диэлектрических подложек необходимо сформировать нанопористые высокопо-

рядоченные диэлектрические слои. Подходящим материалом является нанопористый анодный оксид алюминия (АОА), представляющий собой матрицу плотно упакованных гексагональных оксидных ячеек, по центру которых проходит полый канал.

К преимуществам АОА можно отнести регулярную и хорошо упорядоченную структуру, широкий диапазон пор (от 10 до 150 нм), высокие механические, электрические и оптические свойства. Установлено, в зависимости от ширины пор формирование чувствительного слоя происходит в устье поры или по всей ее поверхности [2, 6, 7]. Таким образом, использование подложек с наноструктурированной поверхностью оказывает влияние на морфологические и структурные параметры чувствительного слоя, что в свою очередь способствует повышению его сенсорных свойств.

Физические свойства нанопористого анодного оксида алюминия зависят от такого параметра, как объемная пористость. В работе [8] показано, что выбором величины пористости алюмооксидной подложки можно уменьшать мощность, потребляемую газовым сенсором. Из теоретической зависимости для поперечной теплопроводности следует, что для алюмооксида с объемной пористостью $\sim 75\%$, потери тепла за счет теплопередачи вдоль границы раздела «подложка – нагреватель», будут стремиться к нулю. Целенаправленное изменение величины пористости АОА позволяет снизить тепловые потери в газовом микросенсоре за счет уменьшения теплопередачи в его объем и по поверхности, и тем самым добиться минимизации потребляемой им мощности.

В результате совместной работы сотрудников ОАО «Минский НИИ радиоматериалов», Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Белорусского национального технического университета разработаны технологии изготовления нанопористых подложек из АОА и их микромеханической обработки, а также диэлектрических мембран на основе АОА.

Также были созданы две базовые конструкции (рис. 1): полупроводниковый газовый микросенсор на диэлектрической подложке из АОА (толщина подложки ~ 50 мкм); кремниевый (Si) микромеханический полупроводниковый газовый сенсор, на диэлектрической мембране из АОА (толщина мембраны из ненапряженного Si_3N_4 и АОА ~ 1 мкм).

Одной из особенностей конструкций сенсоров является наличие сквозных (перфорированных) окон в подложке в области нагревателя и чувствительного слоя, предназначенных для снижения потребляемой мощности.

Изготовленные полупроводниковые газовые микросенсоры имеют предел чувствительности по H_2 и монооксида углерода $\text{CO} \geq 10$ ppm и потребляемую мощность ≤ 40 мВт.

На рис. 2 и 3 представлены электронно-микроскопические снимки микросенсора на нанопористой подложке с платиновыми нагревателями и его выходные характеристики соответственно.

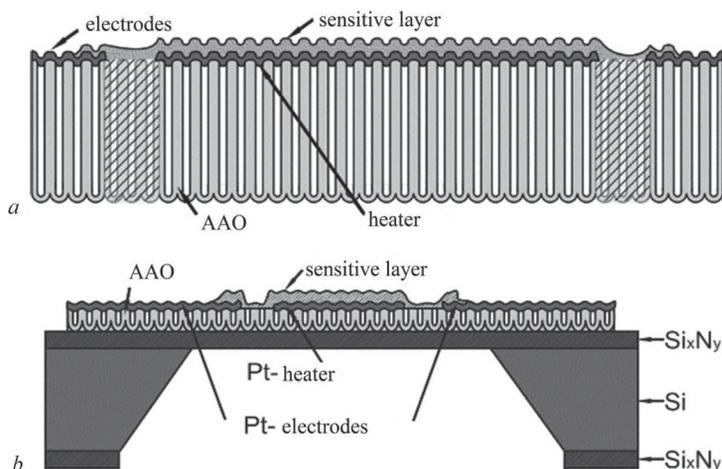


Рис. 1. Конструкции газовых микросенсоров: *a* – на диэлектрической подложке из АОА толщиной 50 мкм; *b* – на диэлектрической мембране из АОА толщиной 1 мкм

Fig. 1. Design of gas sensors: *a* – on a dielectric substrate made of the anodic aluminum oxide with a thickness of 50 μm; *b* – a dielectric membrane of the anodic aluminum oxide with a thickness of 1 μm

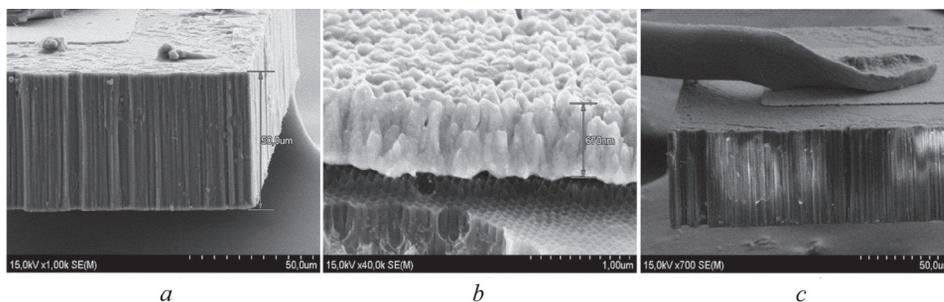


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки нанопористой подложки из АОА с платиновым нагревателем: *a* – подложка из АОА; *b* – структура слоя нагревателя из Pt; *c* – разваренная на контактной площадке проволока из Pt

Fig. 2. Electron microscopy images of nanoporous substrate of the anodic aluminum oxide with platinum heater: *a* – the substrate of the anodic aluminum oxide; *b* – the layer structure of the Pt-heater; *c* – boiled on the Pt-wire

Вольтамперные характеристики (рис. 3, *a*) получены в результате моделирования методом конечных элементов и экспериментально. В процессе моделирования подбиралась модель сенсора, обеспечивающая наилучшее совпадение расчетной вольтамперной характеристики с экспериментальной. Это позволило рассчитать температуру нагрева микросенсора, которая, на наш взгляд, должна была соответствовать реальной температуре, что было подтверждено впоследствии при измерении температуры сенсора пирометром IP 140. На рис. 3, *b* представлен отклик (изменение сопротивления чувствительного слоя) микросенсора на различные концентрации водорода в сухой

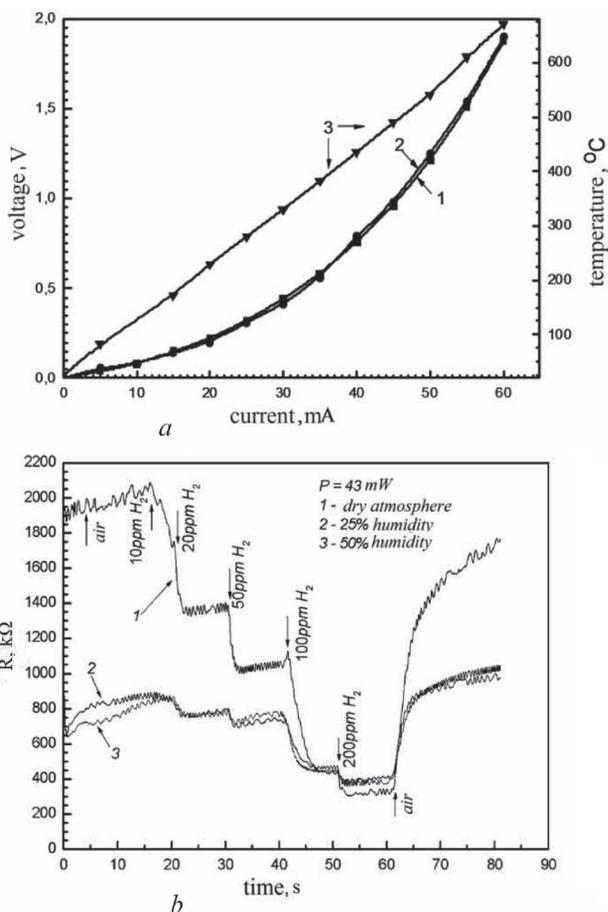


Рис. 3. Выходные характеристики сенсора на подложке АОА: *a* – вольтамперная характеристика микросенсора (1 – экспериментальная, 2 – полученная в результате моделирования, 3 – расчетная температура микросенсора); *b* – отклик микросенсора на различные концентрации водорода в сухой атмосфере и в атмосфере, содержащей 25 и 50 % влажности

Fig. 3. Output characteristics of the sensor on the substrate of the of the anodic aluminum oxide: *a* – voltage-current characteristic microsensors (1 – experimental, 2 – obtained by simulation, 3 – calculated temperature microsensors); *b* – the response of microsensors in different concentrations of hydrogen in dry atmosphere and in an atmosphere containing 25 and 50 % humidity

атмосфере и в атмосфере, содержащей 25 и 50 % влажности. Видно, что при мощности питания сенсора, равной 43 мВт, он имеет порог чувствительности к H_2 при концентрации в 20 ppm.

Использование в конструкции сенсора диэлектрической мембраны толщиной ~1 мкм уже само по себе снижает потери потребляемой мощности сенсора ввиду малости объема рассеивающего тепло материала, плюс его пористая структура (рис. 4).

Формирование мембраны осуществлялось методом микромеханической обработки подложки кремния и использованием маски ванадия. Микроме-

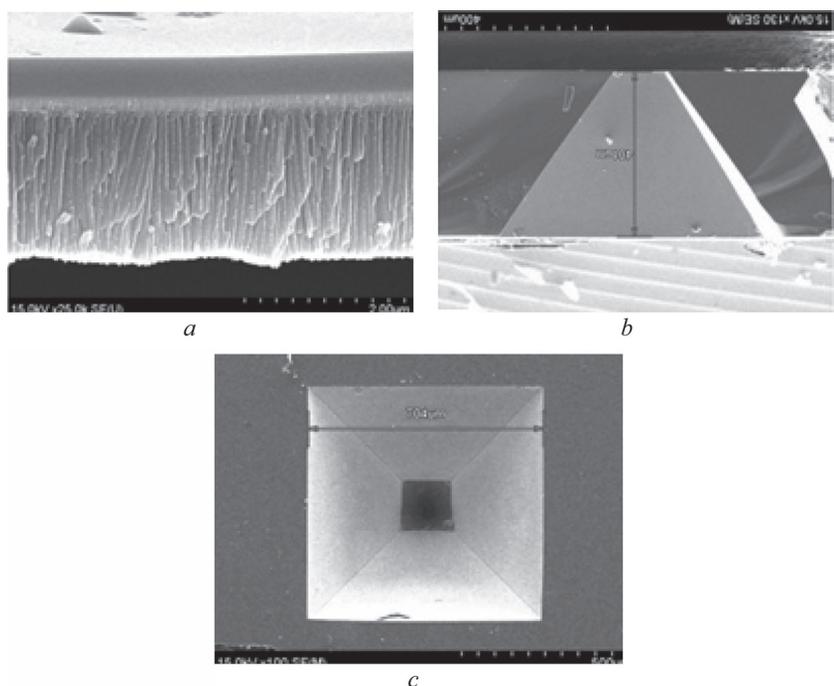


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения кремниевой подложки с двухслойной мембраной: *a* – подложка с двухслойной мембраной из $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$; *b* – поперечные сечения подложки с мембраной; *c* – обратная сторона Si-подложки сенсора после ее анизотропного травления

Fig. 4. Electron microscopic image of a silicon substrate with a double-layered membrane: *a* – two-layer membrane of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$; *b* – cross-section of the substrate with the membrane; *c* – the reverse side of the Si-substrate of the sensor after the anisotropic etching

ханический полупроводниковый газовый сенсор на мембранах из АОА при чувствительности к CO (5 ppm) $\sim 20\%$, время отклика $\sim 60\text{--}70$ с имеет время восстановления < 10 с (потребляемая мощность $\sim 8,0$ мВт). Выходные характеристики сенсора на мембране АОА представлены на рис. 5.

На рис. 5, *a* показаны зависимости температуры чувствительного слоя и потребляемой мощности сенсора от пористости мембраны, рассчитанные на основе математической модели сенсора, обеспечивающей максимальное совпадение экспериментальной и расчетной ВАХ. Отклик сенсора на воздействие 1 ppm монооксида углерода CO является высоким при потребляемой мощности менее 15,5 мВт (рис. 5, *b*).

На основе конструкций и технологий для одиночных микросенсоров были выполнены двух- и четырехсенсорные микросистемы [9–12]. Изготовление модуля микросенсоров на одном кристалле позволило, сохраняя характеристики одиночного сенсора и его габаритные размеры, уменьшить потребляемую мощность и сократить время цикла измерения концентрации компонента газов в окружающей среде. При исследовании выходных характеристик двухсенсорной микросистемы получен отклик к CO при мощности сенсора

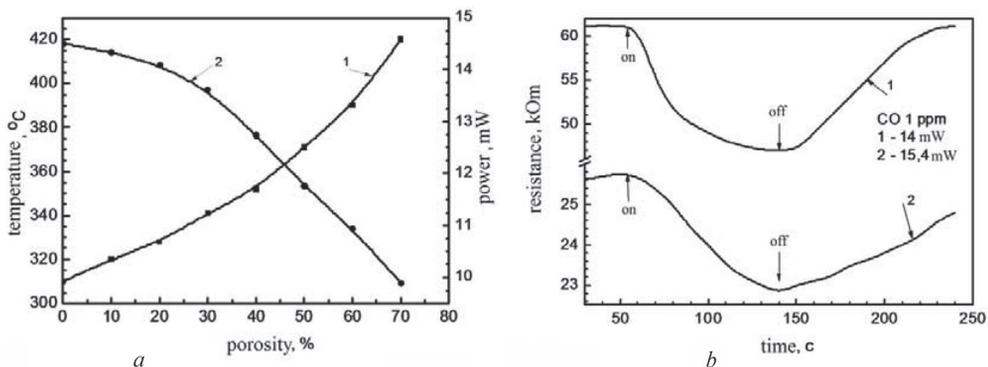


Рис. 5. Выходные характеристики микросенсора на мембране АОА: *a* – зависимость температуры чувствительного слоя (1) и потребляемой мощности (2) сенсора от пористости мембраны; *b* – отклик сенсора на воздействие 1 ppm монооксида углерода (1 – для потребляемой мощности сенсора 14,0 мВт; 2 – для потребляемой мощности сенсора 15,4 мВт; «вкл» и «выкл» – соответственно моменты времени включения и выключения подачи монооксида углерода CO в измерительную ячейку)

Fig. 5. Output characteristics of the microsensors on the membrane of the anodic aluminum oxide: *a* – the temperature sensitive layer (1) and power (2) sensor from the porosity of the membrane; *b* – the sensor response on exposure to 1 ppm of carbon monoxide (1 – for the power consumption of the sensor 14,0 mW; 2 – the power consumption of the sensor to 15.4 mW; “on” and “off” – respectively, the time points on and off the flow of CO in the measuring cell)

$N = 1,41$ мВт, который составляет для концентраций CO в 2,8 и 11,8 ppm соответственно ~ 40 и 90 %. При концентрации NO₂ в 2 ppm и мощностях сенсора 40, 61 и 69,5 мВт сенсорный отклик достигает соответственно ~200, 40 и 10 % и уменьшается вследствие роста температуры чувствительного слоя сенсора (температурная зависимость отклика).

Четырехсенсорная микросистема была использована как чувствительный элемент для газового пожарного извещателя. Ее применение обеспечило время срабатывания извещателя < 90 с при потребляемой мощности микросистемы не более 150 мВт [10].

Приведем основные полученные результаты в области разработок газовых микросенсоров:

- технология изготовления нанопористых подложек из анодного оксида алюминия;
- технология микромеханической обработки нанопористых подложек из АОА;
- опытные образцы высокочувствительного полупроводникового газового сенсора на подложках из АОА (с чувствительностью по H₂ и CO ≥ 10 ppm и потребляемой мощностью 20–40 мВт);
- опытные образцы микромеханического полупроводникового газового сенсора на мембранах из АОА (чувствительность к CO (5 ppm) ~20 %, время отклика ~60–70 с, время восстановления < 10 с, потребляемая мощность ~8,0 мВт);
- макетные образцы 2- и 4-сенсорной газовой микросистемы.

Возможности применения нанопористого анодного оксида алюминия.

Разработана конструкция и технология изготовления макетного образца микросистемы «электронный нос» с преконцентратором на подложках из нанопористого АОА для дистанционного контроля здоровья (e-health control). Основной частью макетного образца является кристалл газовой микросистемы размером 60×40 мм из нанопористого АОА, на котором сформированы модуль на основе чувствительных полупроводниковых газовых сенсоров и мембрана преконцентратора с пленочными термическими нагревателями, на которые наносится высоко адсорбционный материал. Микросистема размещается в корпусе из пирекса, через который продувается воздух из внешней среды. Преконцентратор обеспечивает программируемую термическую адсорбцию-десорбцию токсичных газов с уровнем концентрации в 1 ppb (одна молекула на миллиард). При режиме десорбции преконцентратора десорбируемый газ с концентрацией много больше 1 ppb поступает на модуль газовых сенсоров, где и происходит его регистрация.

Нанопористый анодный оксид алюминия был использован при создании газового микросенсора с чувствительными слоями на основе упорядоченных массивов наностолбиков оксидов вентильных металлов (рис. 6).

В данном случае чувствительный слой микросенсора по определению становится наноструктурированным. На основе тонкопленочной системы Al/W/Si происходит формирование упорядоченных массивов наностолбиков WO_3 .

Наноструктурированный АОА был использован для изготовления чувствительного элемента сенсора угловых скоростей (гироскопический сенсор). Сенсор выполнен на подложке нанопористого АОА толщиной 100 мкм путем ее микромеханической обработки (объемного жидкостного травления).

Также разработаны конструкция и технология изготовления газового сенсора на основе упорядоченной области наностолбиков оксидов вентильных металлов с нагревателем из монокристаллического кремния: инновационная идея заключается в использовании подложки из кремния в качестве нагре-

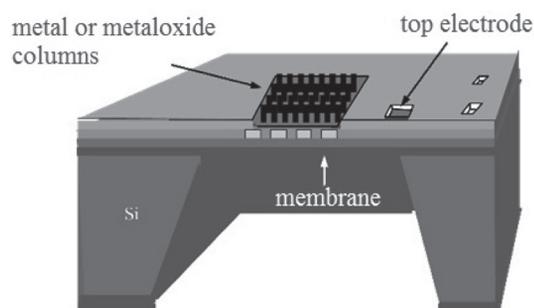


Рис. 6. Микромеханический сенсор с чувствительным слоем на основе упорядоченной области наностолбиков WO_3

Fig. 6. Micromechanical sensor with a sensing layer based on an ordered field nanoposts WO_3

вателя. Данная технология позволяет упростить конструкцию и технологию создания газового сенсора по сравнению с кремниевым микромеханическим сенсором, представленным выше.

Нанопористый анодный оксид алюминия был применен в качестве подложки или функциональных слоев биосенсоров. Основная идея его применения связана с наличием большого числа свободных связей на высокоразвитой поверхности данного материала, взаимодействующих с микроорганизмами. Детектирование микроорганизмов (микробов, бактерий, вирусов) осуществлялось двумя методами: резистивным, использующим в качестве основы конструкции электроды в виде встречно-штыревой гребенки, и емкостным. Первый метод основан на изменении вольтамперных характеристик биосенсора вследствие закорачивания (например, микробом) ближайших штырей электродной гребенки, второй – на изменении емкостных (вольт-фарадных) характеристик сенсора.

Заключение. Таким образом, использование наноструктурированного анодного оксида алюминия в конструкциях микросенсоров позволяет создавать на поверхности подложек высокоразвитые (с высокой удельной поверхностью) структуры или рельефы, на которые в последующем наносится чувствительный слой газового сенсора. Специфические условия его формирования, возникающие из-за особенностей поверхности подложки, оказывают влияние на структуру и свойства чувствительного слоя, тем самым вызывая рост чувствительности и селективности сенсорного отклика по отношению к активным газам. Другим преимуществом использования нанопористых диэлектрических подложек является возможность снижения потребляемой мощности газового сенсора за счет уменьшения тепловых потерь в пористом материале.

Данная работа выполнена в рамках проектов по заданию 1.2.2 Программы Союзного государства «Нанотехнологии – СГ», заданий ГПНИ «Электроника и фотоника», «Конвергенция», «Функциональные материалы» и др.

1. Highly ordered nanoporous alumina films: Effect of pore size and uniformity on sensing performance / O. K. Varghese [et al.] // *J. Mater. Res.* 2002. Vol. 17, № 5. P. 1162–1171.
2. Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template / V. Khatko [et al.] // *Sens. Actuators, B: Chemical*. 2006. Vol. 118, № 1/2. P. 255–262.
3. Perillo P. M., Rodríguez D. F., Boggio N. G. TiO₂ nanotubes for room temperature toluene sensor // *J. Article Published*. 2014. Vol. 1, № 7. P. 1–7.
4. New technology of metal oxide thin film preparation for chemical sensor application / V. Khatko [et al.] // *Sens. Actuators, B: Chemical*. 2005. Vol. 109, № 1. P. 128–134
5. Реутская О. Г., Таратын И. А., Плескачевский Ю. М. Мультисенсорная микросистема для измерения концентрации газов CO, H₂, C₃H₈, CO₂ // *Приборы и методы измерений*. 2016. Т. 7, № 3. С. 271–278.
6. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application / G. Gorokh [et al.] // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 52, № 4. P. 1771–1780.
7. Nanostructured columnlike tungsten oxide film by anodizing Al/W/Ti layers on Si / A. Mozalev [et al.] // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20, № 20. P. 6482–6493.

8. Конечно-элементное моделирование термомеханических свойств нанопористых материалов / Е. А. Белогуров [и др.] // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 1 (138). С. 18–24.
9. Химические газовые сенсоры на подложках из нанопористого оксида алюминия / Г. Г. Горох [и др.] // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 9 (170). С. 45–52.
10. Реутская О. Г., Таратын И. А., Хатько В. В. Разработка 2-сенсорной газовой микросистемы на подложках из пористого анодного оксида алюминия // Приборостроение – 2014: материалы 7-й Междунар. науч.-техн. конф., БНТУ. Минск. Минск, 2014. С. 362–364.
11. Четырехсенсорная газовая микросистема на подложке из пористого анодного оксида алюминия: конструкция, технология, моделирование / О. Г. Реутская [и др.] // Приборы и методы измерений. 2013. № 2. С. 47–51.
12. Маломощный газовый сенсор на наноструктурированной диэлектрической мембране / Е. А. Белогуров [и др.] // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 6 (179). С. 34–42.

NANOPOROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE IN THE CONSTRUCTION OF GAS SENSORS

G. G. Gorokh¹, A. I. Zakhlebayeva¹, Y. M. Pleskachevsky², O. G. Reutskaya³,
I. A. Taratyn⁴, V. V. Khatko³

¹*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus,
e-mail: gorokh@bsuir.by; zakhlebayeva@bsuir.by*

²*V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Gomel, Belarus, e-mail: pleskym@mail.ru*

³*Belarusian National Technical University, BNTU, Belarus, Minsk,
e-mail: oreutskaya@gmail.com; viacheslav.khatko@gmail.com*

⁴*OJSC «Minsk Research Institute of Radiomaterials», Minsk, Belarus,
e-mail: mems.irma@gmail.com*

Abstract. Gas microsensors are devices that allow for the analysis of concentration of a chemical component in a gaseous mixture. We used in the design of microsensors nanostructured aluminium oxide. This allows us to create on the substrate surface highly developed structures or reliefs for the subsequent application of sensitive layers of gas sensors, to reduce power consumption, to improve the adhesion properties of the obtained substrates and structures. The result of this work we have developed design and manufacturing technologies of semiconductor high-sensitivity gas sensors and multi-sensor Microsystems with low power consumption based on substrates and membranes of nanoporous aluminium oxide, a gyroscopic sensor, the prototype of the microsystem “electronic nose” with preconcentration. We conducted a study of gas sensing properties of sensors with different measurement modes.

Keywords: nanostructured anodic alumina, semiconductor microsensors, multi-sensor microsystem, nanoporous dielectric substrate.