

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол № ____ засідання кафедри

від “ ____ ” _____ 20__ р.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВОЛОГОСТІ НА ЧУТЛИВІСТЬ ДО CO₂
СЕНСОРНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ПОРИСТОЇ МАТРИЦІ КРЕМНІЮ З
НАНОКЛАСТЕРАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ І ПОЛІМЕРНИМИ
ПЛІВКАМИ**

Випускна кваліфікаційна робота магістра
студента спеціальності

105 Прикладна фізика та наноматеріали

ОП «Прикладна фізика та наноматеріали»

Коталевича Владислава Віталійовича

Науковий керівник від кафедри

Завідувач кафедрою теоретичних

основ високих технологій, професор

д.ф.-м.н. **Лозовський Валерій Зіновійович**

Оцінка захисту роботи

Робота виконана у відділі Фізики поверхні та напівпровідникової нанофотоніки
Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України під
керівництвом к.ф.-м.н. **Т.І. Горбанюк**

Київ – 2022 р.

РЕФЕРАТ

Дипломна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків. Загальний об'єм становить 29 сторінки, з них 20 основного тексту, 12 рисунків, 1 Таблиця, перелік посилань на 2 сторінках.

Робота присвячена дослідженню чутливості до CO₂ (100 та 400 ppm) сенсорних структур на основі поруватого кремнію (Si-por) і полімерної плівки за відносної вологості 40% і 80 % методом **вольт-амперних характеристик**.

Було зроблено огляд літератури в даній області, розглянуто виготовлення поруватого кремнію методом електрохімічного травлення та проведено експериментальні дослідження чутливості сформованих сенсорних структур на основі пористої матриці з інкорпорованими нанокластерами Ni та полімерними плівками до газоподібного CO₂ при різному рівні відносної вологості (40% і 80%

Було проаналізовано отримані експериментальні результати та зроблено висновки щодо чутливості до CO₂ даних структур з шарами поруватого кремнію та полімерної плівки. Також, проведено порівняння отриманих результатів з літературними даними у області газових сенсорів з пористими шарами, чутливих до CO₂.

Метою роботи є дослідження газової чутливості сенсорних структур на основі пористої матриці кремнію з вбудованими нанокластерами перехідного металу (Ni) та полімерною плівкою до газоподібного CO₂ при рівні відносної вологості 40% та 80 % (температура кімнатна).

Методи дослідження: метод вольт-амперних характеристик (ВАХ).

Ключові слова: поруватий кремній, вольт-амперна характеристика, газовий сенсор, адсорбція, композит нафіон/TiO₂/PEI.

ABSTRACT

Thesis consists of an introduction, three sections, conclusions. The total volume of the work is 29 pages, including 20 pages of the main text, 12 figures, 1 table and a list of references on 2 pages.

The work is devoted to the study of volt-ampere characteristics on CO₂ sensitivity of sensor structures based on porous silicon (Si-por) and polymer film at relative humidity of 40, 60 and 80%.

A review of the literature in this area was conducted, the production of porous silicon by electrochemical etching was considered and an experiment was conducted.

The obtained experimental results were analyzed and conclusions were made about the influence of moisture on the sensitivity to CO₂ of porous silicon and polymer film. Also, the obtained results were compared with the literature data in this area.

The aim of the work is to investigate the gas sensitivity of structures based on a porous matrix of silicon at a relative humidity of 40% and 80%.

Research methods: method of volt-ampere characteristics (I – V characteristics).

Key words: porous silicon, volt-ampere characteristic, gas sensor, adsorption, composite nafion/TiO₂/REI.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1	8
ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ ЯК ОСНОВА ГАЗОЧУТЛИВИХ СЕНСОРІВ	8
1.1 Газові сенсори.....	8
1.2 Метод виготовлення поруватого кремнію.....	9
1.3 Фізичні властивості поруватого кремнію.....	13
Висновки до розділу 1	15
РОЗДІЛ 2	16
ПІДГОТОВКА ТА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	16
2.1 Будова та принцип роботи автоматизованої установки по дослідженню фізико-технічних параметрів та характеристик сенсорних структур.....	16
2.2 Технологічний процес виготовлення зразків.....	19
2.3 Проведення експерименту.....	19
Висновки до розділу 2	21
РОЗДІЛ 3	22
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ	22
3.1 Чутливість поруватого кремнію до CO ₂	22
3.2 Результати експерименту та їх аналіз.....	23
Висновки до розділу 3	25

ВИСНОВКИ	26
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	27

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ВАХ – Вольт-амперна характеристика

ПК/Si-por – Поруватий кремній

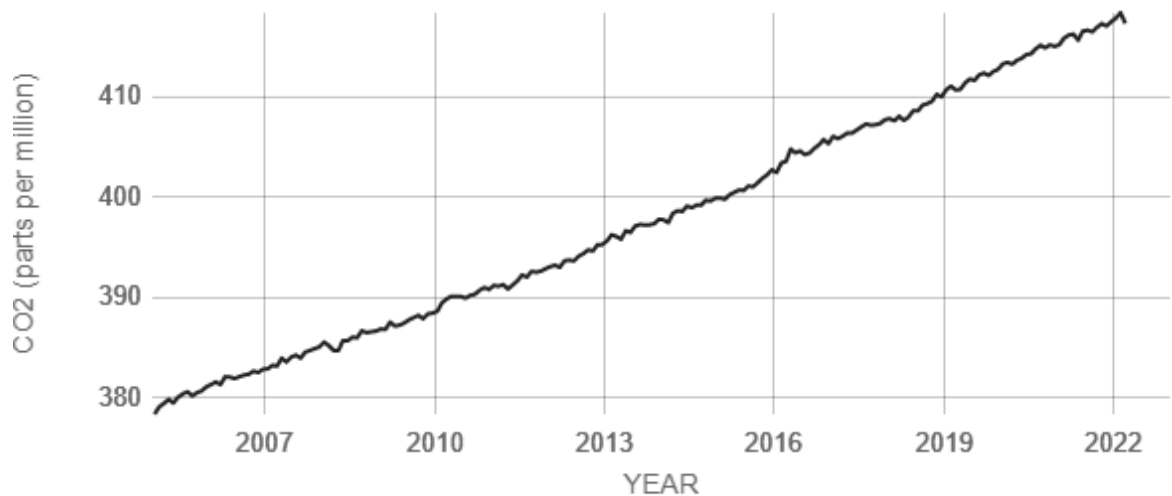
ПГ – Парникові гази

МДН-структура - Метал-діелектрик-напівпровідник структура

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток світової економіки безпосередньо пов'язаний із накопиченням парникових газів на Землі. Вони є важливими для виживання живих організмів, бо не пропускають частину відбитого сонячного випромінювання у космос, що дозволяє робити нашу планету придатною для життя. За більш ніж півтора століття індустріалізації людства концентрація ПГ зросла до рекордних рівнів і згідно даних Всесвітньої Метеорологічної Організації концентрація CO₂ у 2021 році досягла 413.2 ppm, що дорівнює 149% порівняно із періодом до початку індустріалізації [1].

На Рис. 1 наведено залежність збільшення концентрації CO₂ в атмосфері за період з 2007 по 2022 рік.



Source: climate.nasa.gov

Рис. 1 - Залежність збільшення концентрації CO₂ в атмосфері щорічно за період з 2007 по 2022 рік.[1]

Особливу роль у глобальному потеплінні відіграє діоксид карбону CO_2 , який накопичується в атмосфері у вигляді ПГ. У статті «GLOBAL ISSUES Climate Change», що розміщена на сайті ООН, щорічне збільшення температури на Землі на $1.5\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до глобальних катаклізмів [2].

Відомо, що оксиди вуглецю, зокрема вуглекислий газ (CO_2), пов'язують з багатьма шкідливими наслідками для здоров'я людей. Показник вмісту вуглекислого газу у повітрі приміщень може бути використано як допоміжний/додатковий параметр для контролю заповнюваності будівлі людьми. Навіть у відносно добре контрольованому середовищі в приміщенні, вміст шкідливих домішок у повітрі може різко відрізнятись в залежності від температури і рівня вологості.[3]

З цього випливає необхідність здійснювати контроль вмісту шкідливих речовин у повітрі за допомогою газо-аналітичних приладів, що створюються на основі хімічних газових датчиків. Характеристики таких систем повинні мити підвищену стабільність і стійкість при роботі у повітрі з різною концентрацією вологи. Такі сенсори використовуються у промисловості (наприклад: харчовій, хімічній) для контролю аналізу різних технологічних газових процесів; у медицині для аналізу фізіологічного стану людини; моніторингу складу повітря.

Метою роботи є провести цикл вимірювань вихідних ВАХ сенсорної структури в атмосфері лабораторії (відносна вологість $60\pm 5\%$) та у діапазоні вологості 40-80 %, до складу якої входили шар поруватого кремнію та полімерна плівка.

Отже, задача, яка пов'язана зі створенням сенсорних структур для вимірювання концентрації діоксиду карбону CO_2 в повітрі, є важливою на даному етапі дослідження.

На сьогодні актуальним є створення твердотілого адсорбційного датчику для CO_2 , який мав би підвищену чутливість до газоподібного CO_2 , електричний вихідний сигнал, стабільну роботу при звичайних температурах і був би простим у виготовленні.

РОЗДІЛ 1

ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ ЯК ОСНОВА ГАЗОЧУТЛИВИХ СЕНСОРІВ

На сьогодні існує багато різноманітних пристроїв, які застосовуються для виявлення газу, що базуються на різних матеріалах і працюють за різними принципами. Тому сенсори газу, які допомагають запобігти надзвичайним ситуаціям, відіграють важливу роль у сучасних технологічних процесах, де необхідний контроль та аналіз газів.

1.1 Газові сенсори

Газові сенсори – це пристрої, що реагують на вміст різних газів у певному середовищі. Для класифікації газових датчиків можна використовувати різні підходи. Зокрема, їх можна віднести до трьох типів, відповідно до природних процесів, які покладено в основу принципу їхньої дії:

- Фізичні сенсори;
- Біологічні сенсори;
- Хімічні сенсори.

Варто зазначити, що такий поділ є вкрай умовним, тому що часто деякі процеси можуть відбуватись одночасно, зокрема як фізичні, так і хімічні.

Ці сенсори використовуються для кількісного та якісного моніторингу присутності активних донорно-акцепторних зв'язків. Тобто, ці сенсори працюють внаслідок поверхневої взаємодії із цільовим газом. Відповідно, електрохімічні сенсори реагують на наявність газу зміною своїх електрохімічних властивостей (зміною наступних величин: електричного струму/опору і напруги). За участю газу відбуваються окисно-відновлювальні реакції на поверхні електрода. [3]

Саме такі сенсори мають багато переваг перед іншими типами, зокрема:

- Висока чутливість;
- Швидке реагування на вміст газів у середовищі;
- Можуть створюватися для будь-якого типу газів або пари (аміаку, двоокису-вуглецю, сірководню, летких спиртів);
- Можуть працювати за різних температур;
- Мають малі габарити, малу масу та низьке енергоспоживання. [4]

1.2 Метод виготовлення поруватого кремнію

Одним із найпоширеніших способів виготовлення Si-por є електрохімічний. Пластина кремнію поміщується в електролітичну ванну, в якій міститься водний розчин плавикової кислоти HF, зазвичай в суміші з етиловим або ізопропіловим спиртом (Рис. 3). В якості контрелектрода застосовується пластина (сітка, спіраль) з будь-якого металу, що не взаємодіє з плавиковою кислотою, найчастіше з платини. Між кремнієвою пластиною і контрелектродом надається напруга від зовнішнього джерела струму (плюсом до кремнієвої пластини), достатню для підтримки певної щільності струму, що зазвичай знаходиться в залежності від необхідних параметрів Si_{nfr} в межах $1 - 100 \text{ mA/cm}^2$. При цьому відбувається розчинення (анодне травлення) кремнію з формуванням Si - por. [5, 7]

Також існує спосіб отримання ПК методом Унно-Імаї, згідно якого кремнієва пластина між двома платиновими електродами [6]. Схематичне зображення електролітичної комірки для формування Si_{por} методом Унно-Імаї зображено на Рис2.

Основною частиною електрохімічної комірки при методі Унно-Імаї є фторпластова ванна, яка має два незалежних об'єми електроліту, в кожному з яких знаходиться платиновий електрод. Коли подається напруга на платинові електроди, то на анодній стороні кремнієвої пластини формується шар ПК.

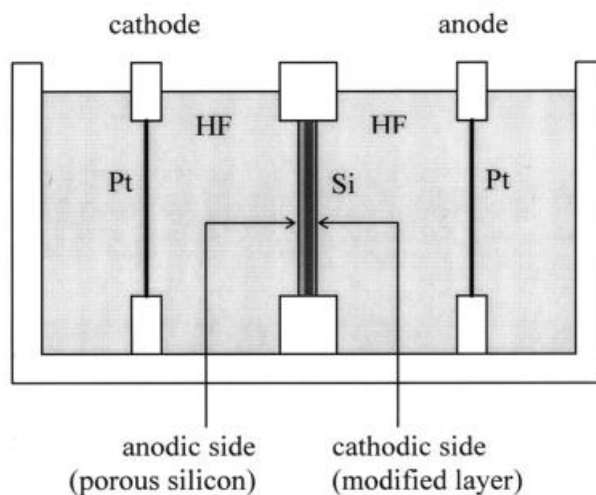


Рис 2. – Схематичне зображення електролітичної комірки метода Унно – Імаї.[6]

На морфологію пор впливає багато факторів: тип провідності монокристалічного кремнію, кристалографічна орієнтація кремнієвих пластин, питомий опір, тип легуючих домішки, світловий режим (довжина хвилі використовуваного світла, інтенсивність освітлення, тривалість і скважність світлових імпульсів, щільність струму, тривалість процесу анодування, склад електроліту. Якщо ріст шару ПК виготовляється при освітленні поверхні кремнієвої підкладки, то в її об'ємі утворюються отвори, стінки яких є стійкими до дії HF. Для утворення поруватого кремнію суттєвим є те, що через наявність дефектів на поверхні кремнієвої підкладки спостерігається виникнення Si-H зв'язків внаслідок обриву зв'язку Si-Si, що призводить до насичення поверхні анода воднем. [8]

Основними в процесі утворення пористого шару в кремнії є вільні носіїв заряду. Тоді, після досягнення поверхні носієм заряду спостерігається його просторовий перерозподіл і руйнуються зв'язки Si-H іоном фтору F⁻ з утворенням зв'язку Si-F.

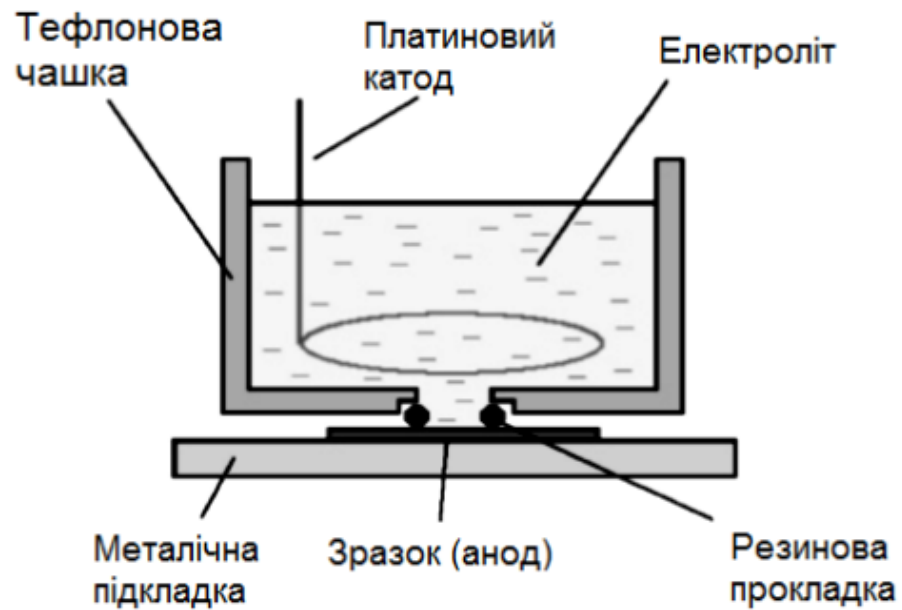


Рис. 3 - Схематичне зображення комірки для анодування [5].

Завдяки впливу поляризації зв'язка Si-F, інший іон фтору F⁻ може впливати на ще один поверхневий зв'язок Si-H. Тоді утворюється ще один зв'язок Si-F і молекула водню H₂. Даний процес також супроводжується інжектуванням електрона в анод. Завдяки поляризації індукованої групами Si-F поверхневих зв'язків, глибші Si-Si зв'язки ослаблені. Ці ослаблені зв'язки далі піддаються впливу плавикової кислоти HF або атомарного водню і кисню.

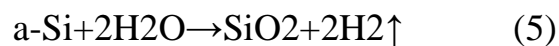
Хімічна реакція (1), що протікає при утворенні шару поруватого кремнію складається з окиснення поверхні кремнію з утворенням біфториду кремнію [8, 9] при густині струму в електрохімічній комірці, що є нижчою за критичну:



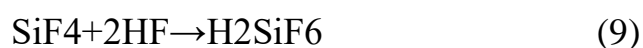
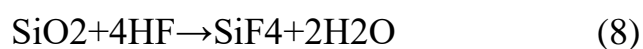
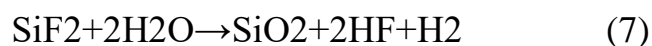
Коли підвищити густину струму, то процес утворення пористого шару кремнію не буде відбуватися, бо протікає процес електрополірування, якому відповідають реакції (2, 3):



Дане електрополірування відбувається при потенціалах порядку 2-3 В. Подальші реакції (4, 5, 6): диспропорціонування та окиснення аморфного матеріалу водою.



Як результат протікання реакції, утворюється вторинний атомарний кремній (αSi) та чотирьохвалентний іон фториду кремнію (SiF_4), котрий переходить у розчин, де зв'язується з молекулами HF, утворюючи кремній-фторидну кислоту. [8, 10]



В результаті процесу електрохімічної обробки/травлення кремнію відбувається рохчинення кремнієвого матеріалу з формуванням пористої структури, що зображено на Рис. 4, морфологія та товщина якої залежить від параметрів процесу, а саме умов та тривалості проведення процесу анодування.

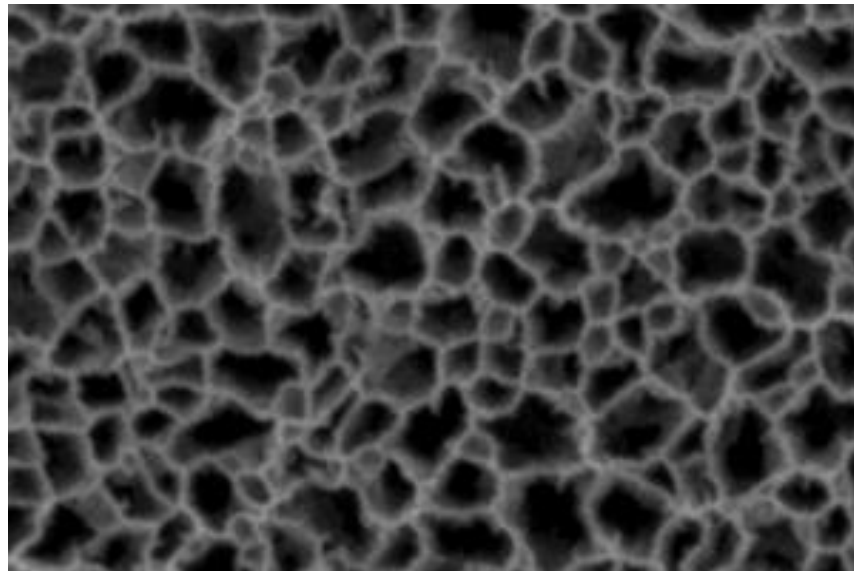


Рис. 4 - Зображення пористої структури кремнію [11].

1.3 Фізичні властивості поруватого кремнію

Поруватий кремній - матеріал, який формується на поверхні пластин монокристалічного Si в результаті її хімічної або електрохімічної обробки в розчинах на основі флуоридної кислоти [6]. За своїми електричними та оптичними властивостями ПК є досить цікавим матеріалом для досліджень. Вперше Si-rog був винайдений у 1956 році А. Віларом, але, згідно аналізу наукових публікацій, який було проведено Вірою Паркгутік, він не набув жодного значення до 1990-х років, коли було відкрито дві його важливі оптичні властивості: флуоресценції та електролюмінісценції [7, 19].

Si-rog має велику площу поверхні, але це не єдина його перевага. Він має дуже низьку теплопровідність (див. Таблиця 1), завдяки якій він може використовуватися в якості буферного шару в технології мікрообробки. За рахунок губчастих наноструктур (питома поверхня до $500 \text{ м}^2/\text{см}^2$), цей матеріал ефективно взаємодіє з декількома хімічними речовинами і/або біологічними молекулами і діє як перетворювач. Коли він піддається впливу хімічних або біологічних речовин, оптичні

властивості, такі як показник заломлення, фотолюмінесценція та електрична провідність змінюються, що допомагає пристрою виявити молекули сполук, які необхідно контролювати/моніторити. В Таблиці 1 наведено порівняльні характеристики фізичних властивостей Si-por та монокристалічного кремнію.[16, 18]

Таблиця 1. Порівняльна характеристика фізичних властивостей Si-por та монокристалічного кремнію.

Фізична характеристика	Si-c	Si-por
Модуль Юнга E_y , ГПа	160	83(20%) – 0,87(90%)
Питомий опір ρ , Ом·см	0,01>1000	1010 – 1012 – НПК
Ширина забороненої зони E_g , еВ	1,12	1,4(70%) – 2(90%)
Питома поверхня, $m^2 \cdot cm^3$	0,2	1000 – НПК
Коефіцієнт заломлення n	3,94	1,2 – 2,87 – НПК
Протонна провідність σ , См/см	-	10 ⁻³ – 10 ⁻⁴ – НПК
Теплопровідність α , Вт/(мК)	157	1,2
Розчинність у середовищах з рН=7,5	нерозчинний	розчиняється

Контроль фізичних властивостей цього матеріалу можна здійснювати за рахунок модифікації шляхом додавання різних типів домішок і концентрацій до його складу.

Як поруватий, так і звичайний кремній, мають високу чутливість до газів, тож їх комбінація у будові датчика підвищує ефективність до чутливості газів. Гази мають одну досить цікаву властивість: вони можуть віддавати електрони – реакція відновлення (H_2 , CO , CO_2), або їх приймати – реакція окислення (O_2 , Cl_2). При взаємодії газів із поверхнею кремнію електрони або захвачуються кремнієм, або переходять до адсорбованих молекул газів[17, 22].

Для низько-пористого матеріалу (з поруватістю $P < 40\%$) квантово-розмірний ефект не спостерігається, натомість оптичне поглинання та люмінесценція свідчать, що оптична ширина забороненої зони E_g близька до значення в об'ємі кристалічного кремнію (Si-c). Електричні характеристики такого напівпровідника відповідають

власному об'ємному Si. Проте опір матеріалу зростає зі збільшенням поруватості. Для кремнію з середньою пористістю ($P = 40 - 50\%$) опір теж залишається як у власного об'ємного Si, провідність зростає як експонента $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, де термічна активаційна енергія $E_a \sim 0.5$ еВ. Рівень Фермі знаходиться біля середини забороненої зони і струм може протікати через локалізовані рівні .[11, 12, 21]

Висновок до Розділу 1

Поруватий кремній є перспективним матеріалом в області виготовлення газових сенсорів, до складу яких входять структури на його основі.

На основі аналізу опублікованих робіт можна передбачити, що інтерес до питання поруватого кремнію триватиме й надалі.

РОЗДІЛ 2

ПІДГОТОВКА ТА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Підготовка до експерименту складається із багатьох різних етапів робіт, починаючи від вологого прибирання місця роботи та обладнання від пилу, який заважає проведенню якісного експерименту, до налаштування обладнання та виготовлення експериментальних зразків.

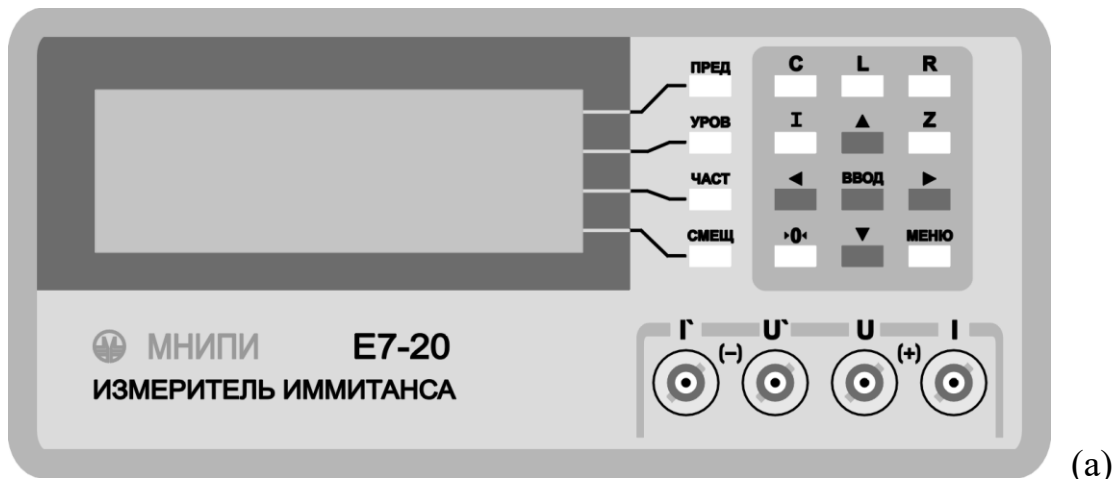
2.1. Будова та принцип роботи автоматизованої установки для дослідження фізико-технічних параметрів та характеристик сенсорних структур

Більшість електровимірювальних приладів дозволяють експериментатору керувати процесом вимірювань і за допомогою ПЕОМ, яка під'єднується до приладу через USB або інтерфейс RS-232, проводити реєстрацію отриманих даних. Завдяки використанню стандартного графічного постпроцесора проводиться математична обробка експериментальних даних, що дозволяє споживачеві аналізувати характеристики досліджуваних структур.

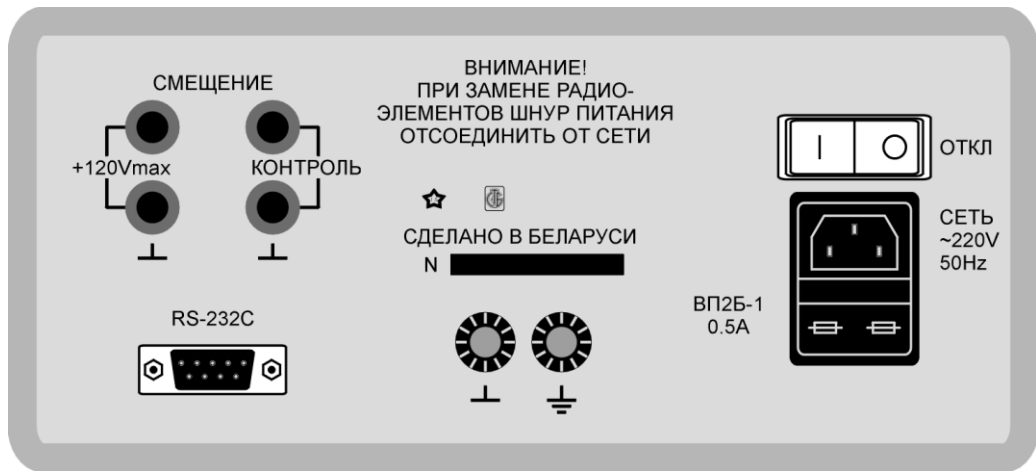
E7-20 - прецизійний прилад класу точності 0.1 з широким діапазоном робочих частот від 25 Гц до 1 МГц і швидкістю вимірювань до 25 вимірів/с, що забезпечує спільну роботу з ПЕОМ, має наступний діапазон вимірювань:

- а) струм (I) від 0,01 мкА до 10 мА;
- б) ємність (C) від 0,001 пФ до 1 Ф.

Передню (а) та задню (б) панелі приладу E7-20, де розташовано органи керування приладом, зображено на Рис. 5.



(а)



(б)

Рис. 5 - Розташування елементів керування на передній (а) та задній (б) панелях приладу E7-20. [14, 15]

Вимірювач іммітансу (RLC) E7-20 забезпечує:

1) вимірювання індуктивності (LS, LP), опору (RS, RP), ємності (CS, CP), провідності (GP), добротності, фактор втрат, реактивного опору (XS), модулю комплексного опору (Z), струму витоку (I), кута фазового зсуву;

2) попередню математичну обробку результатів (усереднення параметри за 10 або 100 вимірами, визначення процентного відхилення вимірюваних параметрів від заданої величини, виконання допускового контролю);

3) зміну рівня середньоквадратичного значення (СКЗ) вимірювального сигналу від 0,04 до 1 В;

4) за допомогою внутрішнього джерела напруги встановлення напруги зміщення на вимірюваному об'єкті в діапазоні від 0 до 40 В з дискретністю 20 мВ (в діапазоні від 0 до 4 В, включно) і 200 мВ (у діапазоні понад 4 до 40 В, включно).[13, 14]

Блок-схему автоматизованої установки для для вимірювання характеристик за допомогою вимірювача іммітансу Е7-20 зображено на Рис. 6.

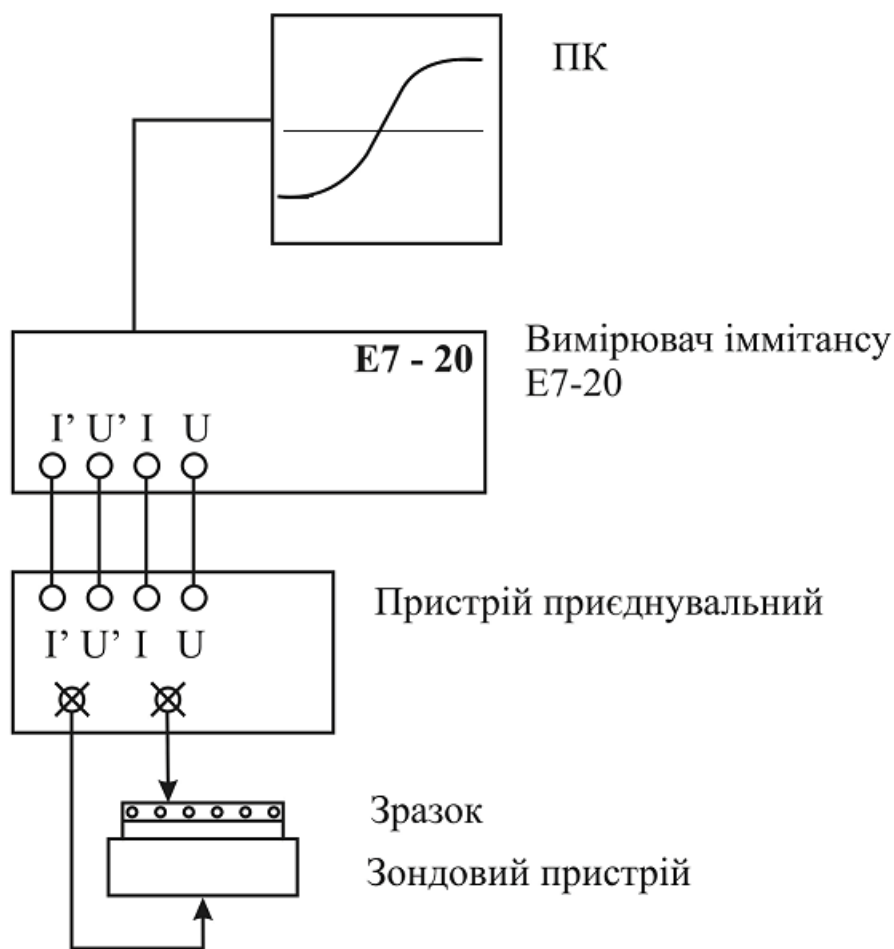


Рис. 6 - Блок-схема автоматизованої установки для вимірювання електричних характеристик за допомогою приладу Е7-20.

2.2 Технологічний процес виготовлення зразків

На першому етапі формується шар Si-rog методом електрохімічного травлення поверхні монокристалічного кремнію р-типу з кристалічною орієнтацією (100) для створення адсорбційно чутливих шарів у сенсорних структурах. Процес травлення протікає при густині струму в електрохімічній комірці 30 mA/cm^2 протягом 60 секунд в розчинах $\text{HF-C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4 : 1$. Наступним етапом є процес нанесення тонкої плівки перехідного металу (Ni) на поверхню поруватого кремнію методом магнетронного розпилення в атмосфері чистого аргону (99,999 %) з наступним термічним відпалом (діапазон температур $150\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$) протягом 40-60 хвилин в атмосфері штучного повітря $20\%\text{O}_2\text{-}80\%\text{N}_2$ з метою рівномірного розподілення наночасток металу в об'ємі пористої кремнієвої матриці. Завдяки цим етапам формується ефективний каталітично активний шар, що використовується для чутливого електроду газового сенсора. Для вимірів вольт-амперних (ВАХ) характеристик, на поверхню сформованої матриці осаджували крізь титанову обезжирену маску алюмінієві контакти (діаметр 1 мм) методом вакуумного термічного випаровування. Схематичне зображення даного типу зразків представлено на Рис. 7.

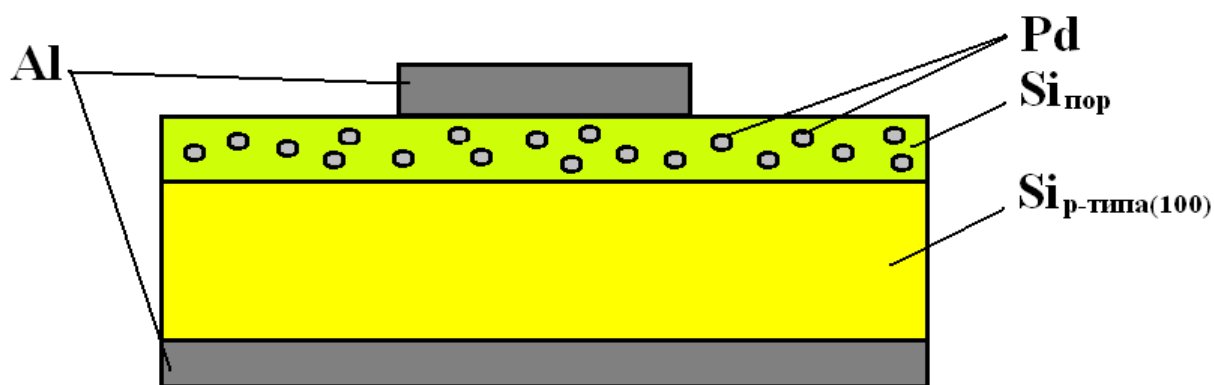


Рис. 7. Структура $\text{Si}_{\text{пор}}/\text{Me}$

2.3 Проведення експерименту

На Рис. 6 представлено зображення кремнієвого чипа з сенсорною структурою типу метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) з шаром поруватого кремнію. Основним елементом сенсорної структури є моноеристалічний кремнієвий чип з *p*-типом провідності, на поверхні якого сформовано пористий шар. Роль діелектрика виконує поруватий кремній. В якості чутливого електроду використовується композит на основі пористої матриці кремнію з інкорпорованими нанокластерами Ni.

Приклад розташування зразка для досліджень на зондовому пристрої зображено на Рис. 8, де 1 –структура, яка досліджується; 2 – зонд, який встановлюється на верхній металевий електрод в МДН-структурі; 3 – зонд, який встановлюється на столик зондового пристрою, і забезпечує омичний контакт до зворотного боку МДН-структури, що дозволяє вимірювати поперечні ВАХ.

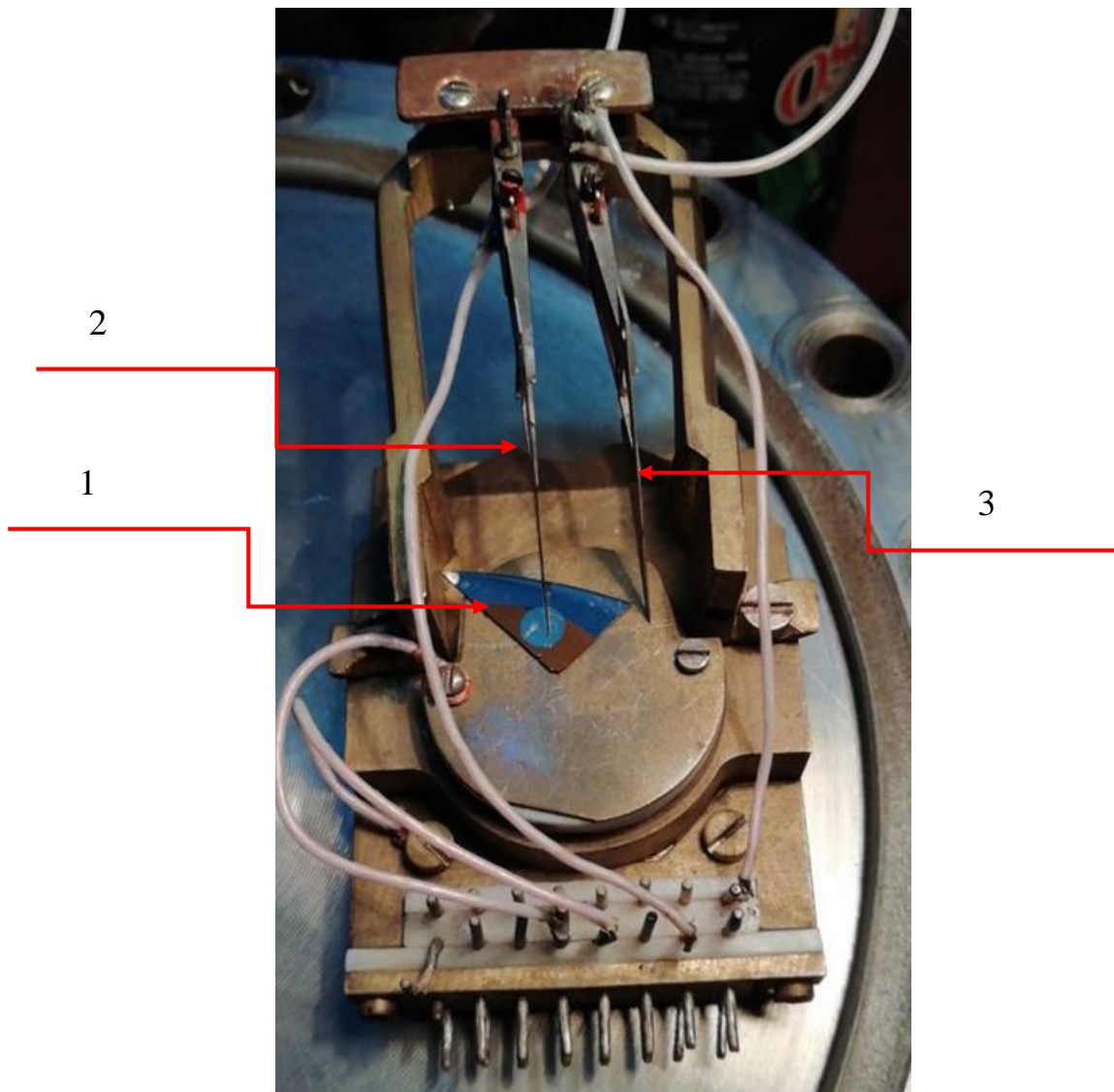


Рис. 8.- Встановлення зразка з сенсорною структурою на зондовому пристрої: 1 – зразок, який досліджується; 2 – зонд, який встановлюється на верхній металевий електрод в МДН-структурі; 3 – зонд, який встановлюється на столик зондового пристрою, і забезпечує омичний контакт до зворотного боку МДН-структури, що дозволяє вимірювати поперечні ВАХ .

Висновки до Розділу 2

З огляду на методику підготовки до проведення експерименту, можна зробити висновок, що кожен підготовчий етап є необхідним і важливим. Було описано методику виготовлення сенсорних зразків та описано експериментальне обладнання. Показано встановлення сенсорної структури, яка досліджується, на зондовому пристрої установки.

Отже, з викладеного стає зрозумілим, що некоректне виконання будь-якого з підготовчих етапів може призвести до хибних результатів.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

3.1 Чутливість поруватого кремнію до CO₂.

У роботі «CO₂ detection with CN_x thin films deposited on porous silicon» групою вчених було розроблено газовий сенсор (Al/CN_x/PSi/Si), що є чутливим до CO₂. Як показано на (Рис 9), чутливість датчика змінюється відповідно до збільшення тиску CO₂ на систему в порівнянні із нормальними умовами.

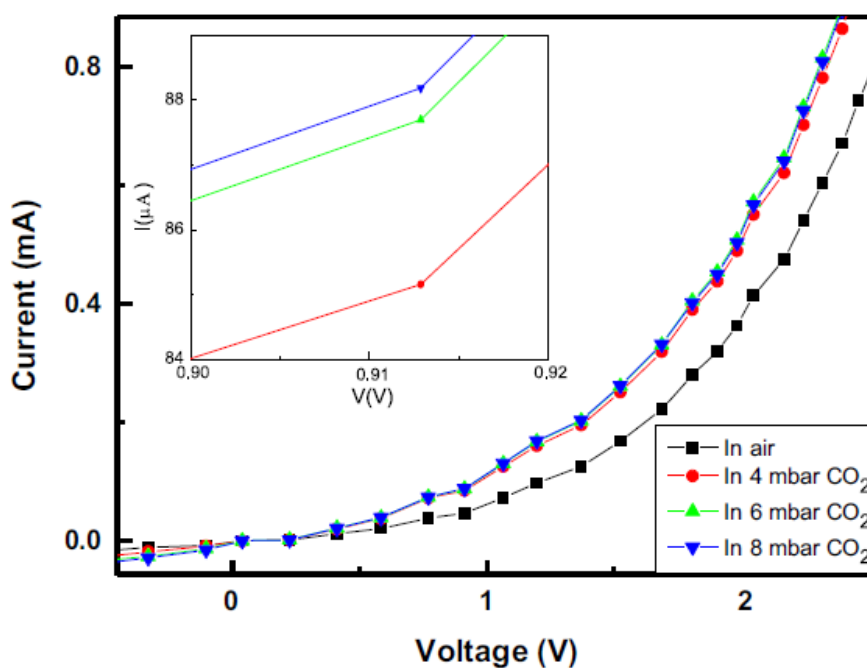


Рис. 9 - ВАХ структур (Al/CN_x/PSi/Si) при різних тисках CO₂ газу. [20]

Також, кінетична відповідь датчика на подачу газу до вимірювальної камери зображено на Рис. 10. Час відгуку вимірювався від моменту подання газу на систему

з клапана до блокування клапана. Далі система повертається до свого початкового стану, де знову подається газ із більшим тиском.

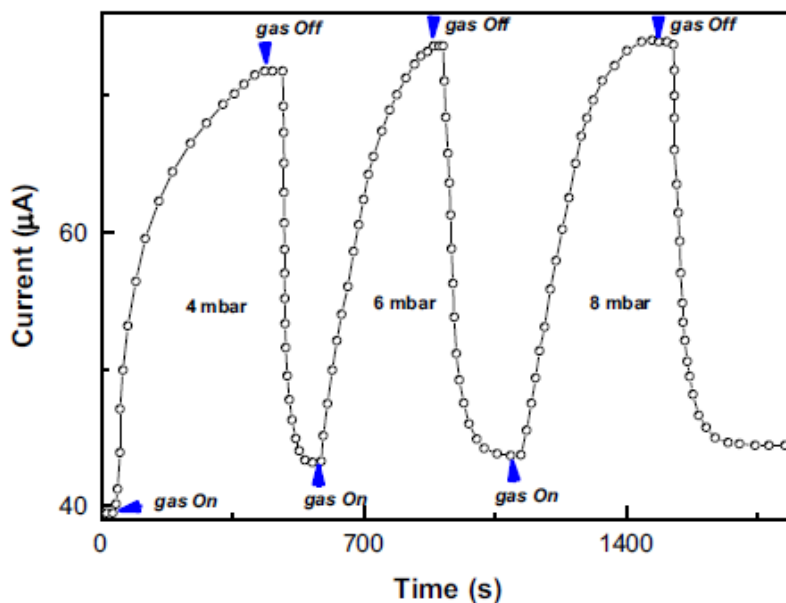


Рис. 10 - Динамічний відгук датчика на зміну тиску молекул CO₂ при зміні напруги на 0.8 В [20]

3.2 Результати експерименту та їх аналіз

Показано, що використання подвійних полімерних плівок призводить до підвищення чутливості до CO₂ у повітрі при підвищеній відносній вологості (80%). Це може бути пов'язано з тим, що до складу PEI входять кілька амінних груп, які добре взаємодіють з молекулами оксидів вуглецю, а гідрофільна плівка нафіон/TiO₂ добре поглинає молекули води і є механічно стійкою. Таким чином це призводить до підвищення чутливості датчика до CO₂ в умовах підвищеної вологості повітря (Рис. 11).

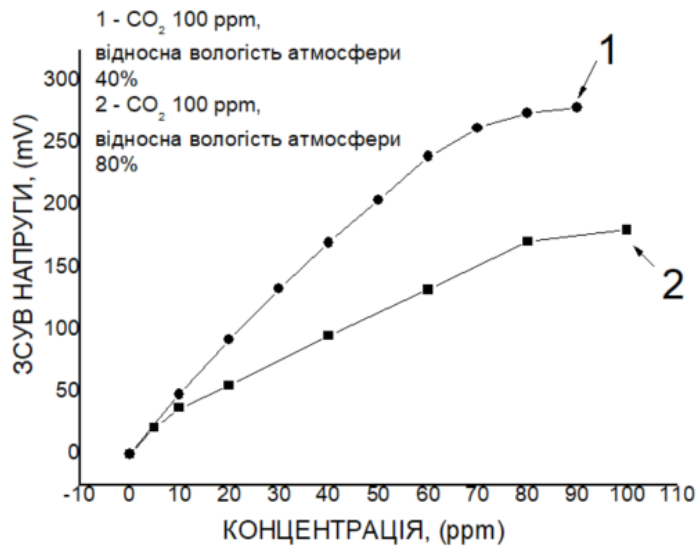


Рис.11. - Вплив рівня вологості на чутливість до CO₂ (концентрація 100 ppm) сенсорних структур на основі кремнієвих матриць з вбудованими нанокластерами перехідних металів (Ni) і полімерними плівками PEI: (1) вологість атмосфери 40 %; (2) вологість атмосфери 80 %.

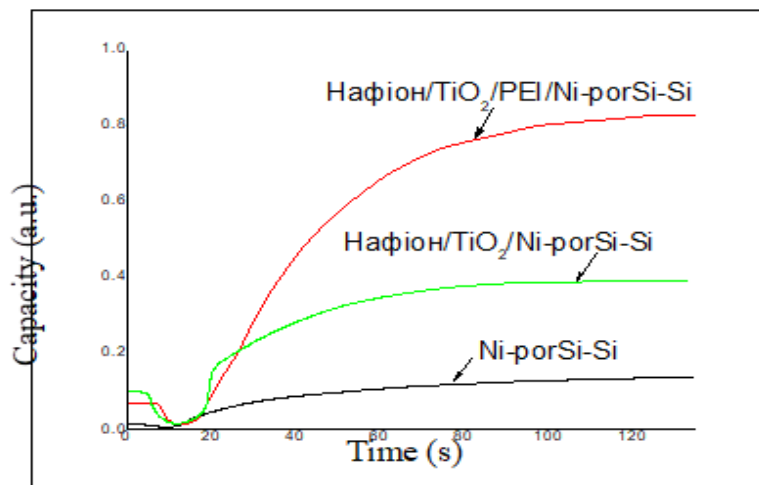


Рис.12 - Вплив подвійних полімерних плівок PEI/Нафiон/TiO₂ на чутливість до CO₂ (концентрація 400 ppm) сенсорів на основі кремнієвих матриць з вбудованими нанокластерами перехідних металів (Ni) (МДН – типу) на основі пористих матриць кремнію з інкорпорованими нанокластерами перехідного металу (Ni) при відносній вологості атмосфери 60% і при кімнатній темпері.

Висновки до розділу 3

У даному розділі було описано та проаналізовано експериментальні результати.

Встановлено, що конструювання датчиків на основі поруватого кремнію є перспективним напрямком розвитку газових сенсорів. Показано, що використання подвійних полімерних плівок призводить до підвищення чутливості до CO_2 у повітрі при зростанні відносної вологості з 40% до 80% .

ВИСНОВКИ

Дана робота присвячена дослідженню впливу вологості на чутливість до CO₂ сенсорних структур на основі пористої матриці кремнію з нанокластерами перехідних металів і полімерними плівками.

У роботі було проведено аналіз попередніх напрацювань в даній області. Досліджено вплив вологості на чутливість до CO₂ сенсорних структур на основі пористої матриці кремнію з нанокластерами перехідних металів і полімерними плівками.

Проведено виміри вихідних вольт-амперних характеристик сенсорних структур під дією оксидів вуглецю (CO/CO₂). На основі результатів вимірювання встановлено, що сенсорні структури з чутливими електродами на основі пористої матриці кремнію з нанокластерами перехідних металів (Ni) і полімерними плівками (нафіон/TiO₂/PEI) є придатними для створення на їх основі чутливих і швидкодіючих сенсорів на вуглекислий газ за кімнатної температури.

Показано, що чутливість сенсорних структур з полімерними плівками PEI до CO₂ знижується приблизно на 40% при підвищенні відносної вологості навколишнього середовища з 40% до 80%.

Встановлено, що застосування подвійних плівок полімеру нафіон/TiO₂/PEI у сенсорних структурах з кремнієвими пористими матрицями з вбудованими нанокластерми Ni призводить до підвищення і стабілізації чутливості до оксидів вуглецю (CO/CO₂) при кімнатній температурі і підвищеній вологості навколишнього середовища.

Сенсори на основі таких структур можна використовувати як чутливі елементи в газоаналізаторах для експресного контролю вмісту молекул вуглекислого газу у повітрі на рівні ГДК санітарної (жилої) зони.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. World Meteorological Organization Website - <https://public.wmo.int/en/media/press-release/greenhouse-gas-bulletin-another-year-another-record>
2. United Nations Website - <https://www.un.org/en/global-issues/climate-change>
3. World Health Organization - <https://www.who.int/news/item/22-09-2021-new-who-global-air-quality-guidelines-aim-to-save-millions-of-lives-from-air-pollution>
4. Сенсори газів на наноструктурах: сучасний стан та перспективи дослідження / О.А. Бурий, С.Б. Убізький, Національний Університет «Львівська політехніка».
5. Газові сенсори та застосування наноматеріалів у сенсориці : навч.посіб. / Л. П. Олексенко, Н. П. Максимович, І. П. Матушко, Г. В. Федоренко. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2019. – 143 с.
6. В. В. Старков. Получение, свойства и применение пористого кремния / В. В. Старков // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2009. - №.4. – С.13-21.
7. Биленко Д.И. Физика и техника полупроводников /Д. И. Биленко, Н.П. Абаньшин// Электрофизические и оптические свойства пористого кремния – 1983. - Т. 17, вып. 11- С.2090-2092
8. *P. Buseck, J. Cowley, Le Roy Eyring*, High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques, Oxford Science Publications, Oxford, 1992.
9. Anderson, R.C. Chemical surface modification of porous silicon / R.C. Anderson, R.S. Muller, C.W. Tobias // Journal of the Electrochemical Society. – 1991. – №. 5. – С.138,3406.
10. *A. Parisini, R. Angelucci, L. Dori, A. Poggi et al.*// TEM characterisation of porous silicon.— Micron 31 (2000) p.223–230
11. Wallonia infrastructure nano fabrication https://sites.uclouvain.be/winfab/NEW_website

12. Пористый кремний: технология, свойства, применение: моногр. / В.В. Трегулов; Ряз. гос. ун-т им. С.А. Есенина. – Рязань, 2011. – 124 с
13. Измеритель иммитансв Е7-20: Руководство по эксплуатации / УШЯИ.411218.012 РЭ
14. Электронприбор - <https://www.electronpribor.ru/catalog/53/e7-20.htm>
15. Parkhutik, V. (2000). Journal of Porous Materials, 7(1/3), 363–366. doi:10.1023/a:1009643206266
16. Kayahan, E. (2018). Porous silicon based CO₂ sensors with high sensitivity. Optik, 164, 271–276. doi:10.1016/j.ijleo.2018.03.024
17. Puligundla, P., Jung, J., & Ko, S. (2012). Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications. Food Control, 25(1), 328–333. doi:10.1016/j.foodcont.2011.10.04
18. Baratto, C., Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G., Di Francia, G., De Filippo, F., Lancellotti, L. (2000). Gas detection with a porous silicon based sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 65(1-3), 257–259. doi:10.1016/s0925-4005(99)00297-x
19. O. Bisi, S. Ossicini and L. Pavesi, “Porous Silicon: A Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics,” Surface Science Reports, Vol. 38, No. 1-3, 2000, pp. 1-126. doi:10.1016/S0167-5729(99)00012-6
20. Zouadi, N., Messaci, S., Sam, S., Bradai, D., & Gabouze, N. (2015). CO₂ detection with CN_x thin films deposited on porous silicon. Materials Science in Semiconductor Processing, 29, 367–371. doi:10.1016/j.mssp.2014.07.023
21. А. П. Оксанич, М. Г. Когдась, В. М. Чебенко. Структурні властивості поруватого кремнію, отримані методом електрохімічного травлення. УДК 621.315.592. – 2017
22. Jung, G. B., Cho, Y. J., Myung, Y., Kim, H. S., Seo, Y. S., Park, J., & Kang, C. (2010). Geometry-dependent terahertz emission of silicon nanowires. Optics Express, 18(16), 16353. doi:10.1364/oe.18.016353