

О. Ю. КУТОВА, М. Г. ДУШЕЙКО, Б. О. ЛОБОДА, Т. Ю. ОБУХОВА

Україна, Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

E-mail: t.y.obukhova@gmail.com

ЗМІНА ПРОВІДНОСТІ СТРУКТУР «ПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ З НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА — КРЕМНІЙ» ПРИ ДЕТЕКТУВАННІ ПЕРЕКИСУ ВОДНЮ

Досліджено механізми зміни провідності структур «пористий кремній з наночастинками срібла — кремній» найпростіших резистивних сенсорів під впливом перекису водню. Показано, що зміна провідності сенсора під час розкладу перекису водню в присутності наночастинок срібла відбувається за рахунок двох конкуруючих процесів — екстракції електронів з об'єму кремнію у пористий кремній та розігріву структури в результаті реакції розкладу перекису водню.

Ключевые слова: сенсор, перекис водню, пористий кремній, наночастинки срібла.

Широке застосування пористих шарів кремнію для аналізу різноманітних рідин та газів робить актуальним розуміння електрофізичних процесів, які відбуваються при цьому в напівпровідниковій структурі, а також їхній вплив на результати вимірювання. Попри те, що пористий кремній досліджується вже понад 25 років, процеси, які відбуваються в ньому при застосуванні Si як сенсору, досі є не до кінця визначеними.

Детектування перекису водню широко застосовується як у медицині, так і у біотехнологіях, оскільки ця речовина є продуктом протікання багатьох реакцій [1]. Датчики на основі пористого кремнію є дуже перспективними в цій області завдяки низькій вартості та сумісності з кремнієвою технологією [2–4]. Чутливість пористої структури можна додатково покращити, використовуючи наночастинки благородних металів, які є каталізаторами реакції розкладу перекису [4–8].

Найчастіше для створення сенсорів з пористим кремнієм обирають структуру польового транзистора, де пористий шар виконує роль затвору [9] або розташований з тильної сторони підкладки в області затвору [10]. Пористий кремній також використовується як чутливий шар в амперометричних датчиках [3, 4]. У таких структурах виділення електрофізичних процесів, які протікають саме в пористому шарі та на його межі з кремнієм і відповідають за процес детекції аналіту, є ускладненим.

У даній роботі з метою вивчення процесу зміни провідності структури під дією перекису водню були проведені дослідження найпростіших

резистивних датчиків, чутливою областю яких є пористий шар кремнію з наночастинками срібла.

Виготовлення зразків та методика досліджень

Для виготовлення зразків були використані пластини КЕФ 4,5 *n*-типу орієнтації (100) товщиною 450 мкм, аналогічні використовуваним при створенні сенсорів з пористим кремнієм на основі польових транзисторів [10].

Пориста структура кремнію, що одночасно є робочою, чутливою областю сенсора, та осадження на ній наночастинок каталізатора (Ag) були виконані методом метал-стимульованого хімічного травлення (metal-assisted chemical etching — MACE).

Структури формувалися за тією ж технологією, що і сенсори у [10], у три етапи:

- видалення поверхневого шару у травнику CP4 протягом хвилини;
- осадження наночастинок срібла на поверхню Si з розчину нітрату срібла та плавикової кислоти протягом часу τ_{oc} (5 та 10 с);
- метал-стимульоване хімічне травлення Si в розчині 5М HF + 0,3М H₂O₂ за кімнатної температури протягом часу τ_{tr} (30 та 50 хв).

Під час третього етапу відбувається травлення кремнію під наночастинками у напрямку (100) [11, 12]. Морфологію поверхні пористого шару p⁺-Si, отриману на растровому електронному мікроскопі AURA 100, представлено на **рис. 1**. Серед її особливостей необхідно відзначити розвинений рельєф поверхні та нанокристаліти срібла субмікронного розміру.

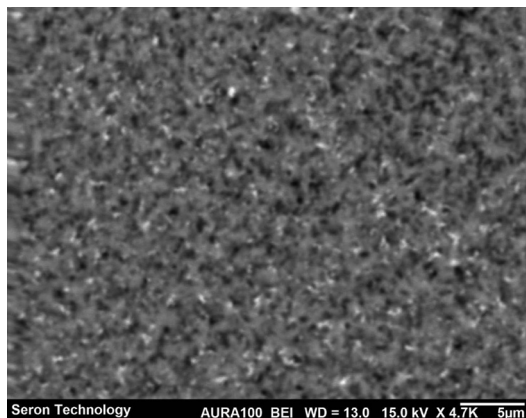


Рис. 1. РЕМ-зображення пористої поверхні з наночастинками срібла

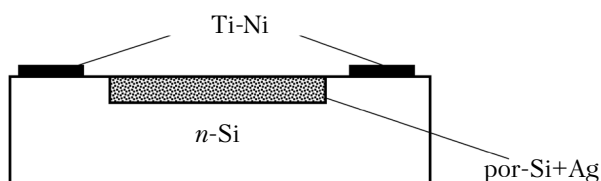


Рис. 2. Схематичне зображення сенсора

Точкові контакти Ti–Ni були нанесені магнетронним напыленням через маску, а після пайки додатково захищені термоклеєм.

Отриману чутливу резистивну структуру схематично представлено на **рис. 2**.

Експеримент проводився за кімнатної температури (14–16°C) в діапазоні концентрацій $C_{H_2O_2} = 1–30\%$. Робоча напруга, залежно від товщини пористого шару, складала 1–10 В, максимальний струм 5 мА. Розчини перекису водню були отримані шляхом розбавлення 3% H_2O_2 виробництва ПАТ «Фітофарм». Краплю розчину перекису водню об'ємом 30 мкл наносили так, щоб він повністю покривав активну область між контактами.

Результати досліджень та їх обговорення

Опір структур складав $R = 0,2–5,0$ кОм, залежно від глибини пористого шару. Для аналізу результатів отримані дані нормувалися на $R_{30\%}$ – величину опору за концентрації 30% H_2O_2 .

Під час реакції каталітичного розкладу H_2O_2 відбувається обмін зарядами між каталізатором та перекисом водню в розчині, що призводить до екстракції електронів із підкладки. Оскільки її роль виконує кремній n -типу провідності, зростання концентрації перекису водню у діапазоні низьких значень ($C_{H_2O_2} = 2–10\%$, залежно від режиму отримання пористого шару) призводить до посилення екстракції електронів у шар por-Si, і в результаті відбувається збільшення опору резистивної структури з коефіцієнтом чутливості $\alpha = 0,001–0,02\%/ \%$, який розраховується як

$$\alpha = \frac{\Delta R}{R_2 (C_{2H_2O_2} - C_{1H_2O_2})} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де $\Delta R = R_1 - R_2$;

R_1, R_2 – опір сенсора за значень концентрації перекису водню $C_{1H_2O_2}$ та $C_{2H_2O_2}$ відповідно.

За малих значень $C_{H_2O_2}$ коефіцієнт чутливості структур з більш глибокими порами (час травлення пористого шару $\tau_{тр} = 50$ хв) нижчий, ніж структур з мілкими порами, проте нахил графіка залежності ΔR від концентрації перекису зберігається до $C_{H_2O_2} = 10\%$ (**рис. 3**), а для деяких зразків до $C_{H_2O_2} = 15\%$. Подальше падіння опору пов'язане, на нашу думку, з домінуванням

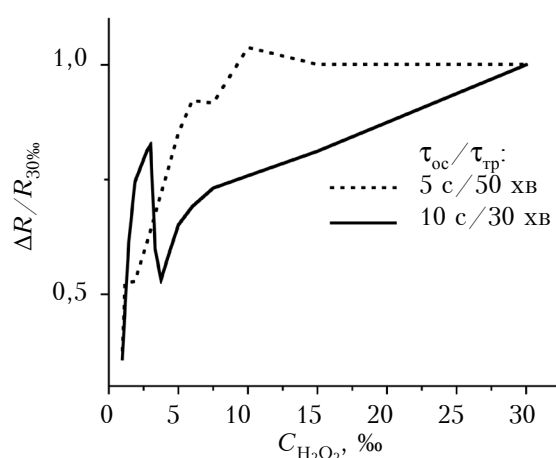


Рис. 3. Залежність від концентрації розчину H_2O_2 відносної зміни опору структур, отриманих методом МАСЕ за різних умов ($\tau_{oc}/\tau_{тр}$)

Залежність збільшення температури зразків в результаті реакції розкладу H_2O_2 від концентрації розчину (теплоємність кремнію 712 Дж/(кг·К), маса 0,05 г)

$C_{H_2O_2}, \%$	$Q, Дж$	$\Delta T, ^\circ C$
1,0	0,013	0,34
1,2	0,015	0,41
1,4	0,018	0,47
1,9	0,024	0,64
2,7	0,034	0,91
3,0	0,038	1,01
3,3	0,042	1,12
3,8	0,048	1,29
4,3	0,054	1,45
5,0	0,063	1,69
6,0	0,076	2,03
7,5	0,095	2,54
10,0	0,127	3,38
15,0	0,190	5,07
30,0	0,380	10,15

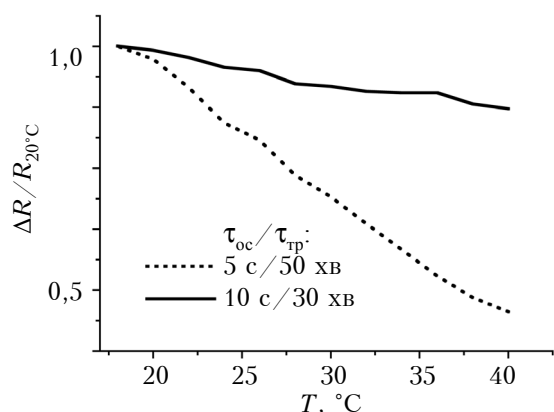


Рис. 4. Температурна залежність опору структур, отриманих методом МАСЕ за різних умов ($\tau_{\text{ос}}/\tau_{\text{тр}}$)

процесу зменшення опору в результаті підвищення температури поверхневого шару структури, яке відбувається внаслідок виділення тепла (99 кДж/моль [12]) під час реакції розкладу перекису водню. Оскільки зразки мають невеликі розміри ($8,7 \times 5,7 \times 0,45 \text{ мм} = 22 \text{ мм}^3$) відносно об'єму краплі розчину (30 мм^3), збільшення температури ΔT може бути істотним: як видно з таблиці, величина ΔT сягає 10°C за концентрації $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30\%$. Вказаним ефектом розігріву зазвичай нехтують, оскільки вимірювання проводиться для наднизьких (менше 1%) концентрацій перекису [2, 3, 7].

Досліджувані структури мають від'ємний температурний коефіцієнт опору ($0,5 - 0,8\%/^\circ\text{C}$) (рис. 4), тому з ростом концентрації перекису збільшення температури призводить до помітного зменшення опору та появи максимуму на графіку залежності опору від концентрації (див. рис. 3). Положення цього максимуму залежить від товщини пористого шару та концентрації наночастинок срібла. З подальшим ростом концентрації перекису водню екстракція електронів з кристалічного кремнію посилюється, але, вочевидь, не настільки, щоб переважити зменшення опору від розігріву, тому коефіцієнт чутливості спадає до значень $0,0001 - 0,0003\%/ \%$.

Для підтвердження припущення впливу тепла, виділеного при розкладі перекису водню, на провідність сенсора було проведено корегування залежностей зміни опору від концентрації розчину з урахуванням ефекту зменшення опору під впливом підвищеної температури (рис. 5). Отримані у такому випадку значення коефіцієнта чутливості ($0,001 - 0,01\%/ \%$) виявилися приблизно такими ж самими, як і за низьких концентрацій $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ без корегування, що підтверджує зроблене припущення. Більш

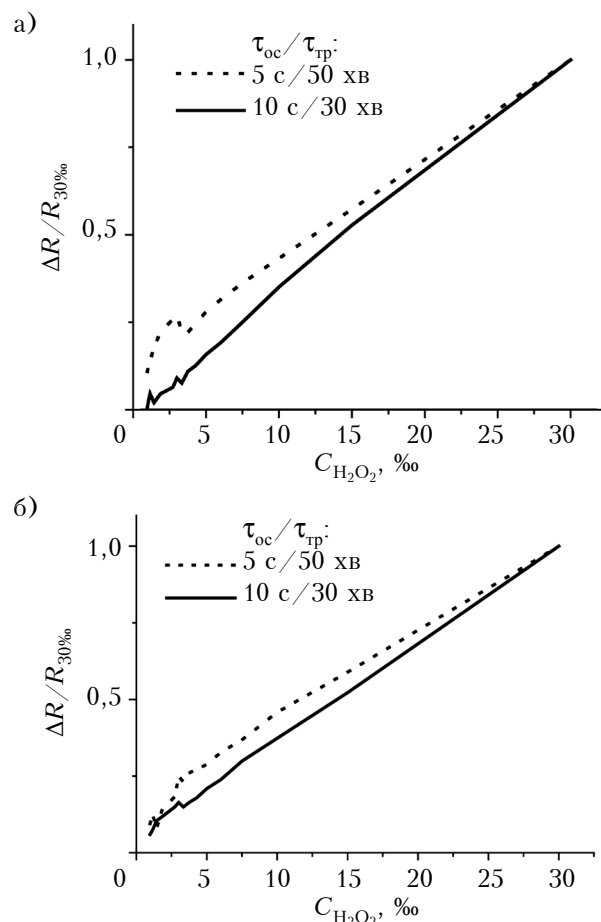


Рис. 5. Залежності від концентрації розчину H_2O_2 відносної зміни опору структур, отриманих методом МАСЕ за різних умов ($\tau_{\text{ос}}/\tau_{\text{тр}}$), розраховані з урахуванням ефекту температурного зменшення опору для різної глибини прогрівання пластини:

а — 450 мкм ; б — 150 мкм

точні результати були отримані у випадку, коли вважалося, що кремнієва пластина прогривається не на всю глибину (450 мкм), а лише на третину (рис. 5, б).

Висновки

В результаті дослідження провідності резистивних структур «пористий кремній з наночастинами срібла — кремній» було показано, що під час взаємодії з перекисом водню в них паралельно відбуваються два процеси: зростання опору за рахунок екстракції електронів в пористий шар та температурне зменшення опору в результаті виділення тепла при розкладі перекису водню, що призводить до зменшення чутливості структур з $0,001 - 0,02$ до $0,0001 - 0,0003\%/ \%$ та появи максимумів на графіку залежності опору від концентрації перекису водню.

Отримані результати змушують переглянути зроблені раніше припущення щодо природи на-

сичення струму витоку у польових транзисторах з пористим кремнієм при зростанні концентрації перекису водню: у [9] вважалося, що таке насичення зумовлене перенасиченням чутливої області продуктами реакції, проте результати даного дослідження вказують на те, що цей процес може бути зумовлений локальним розігрівом підкладки в результаті реакції розкладу перекису водню і потребує більш ґрунтовного дослідження.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Chen S., Yuan R., Chai Y. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: A review // Microchim Acta. — 2013. — Vol. 180. — P. 15–32. — <http://doi.org/10.1007/s00604-012-0904-4>
2. Ensafi A. A., Abarghoui M. M., Rezaei B. Electrochemical determination of hydrogen peroxide using copper/porous silicon based non-enzymatic sensor // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2014. — Vol. 196. — P. 398–405. — <http://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.028>
3. Al-Hardan N.H., Abdul Hamid M.A., Shamsudin R. et al. Electrochemical hydrogen peroxide sensor based on macroporous silicon // Sensors. — 2018. — Vol. 18. — P. 716. — <http://doi.org/10.3390/s18030716>
4. Ren C., Song Y., Li Z. Hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized on a silver nanoparticles/cysteamine/gold electrode // Anal Bioanal Chem. — 2005. — Vol. 381. — P. 1179–1185. — <http://doi.org/10.1007/s00216-004-3032-0>
5. Wang Q., Zheng J. Electrodeposition of silver nanoparticles on a zinc oxide film: improvement of amperometric sensing sensitivity and stability for hydrogen peroxide determination // Microchim Acta. — 2010. —

Vol. 169. — P. 361–365. — <http://doi.org/10.1007/s00604-010-0356-7>

6. Wang L., Zhu H., Hou H. A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles electrodeposited on chitosan-graphene oxide/cysteamine-modified gold electrode // Journal of Solid State Electrochem. — 2012. — Vol. 16. — P. 1693–1700. — <http://doi.org/10.1007/s10008-011-1576-4>

7. Ensafi A. A., Rezaei B., Rezaei B. Electrochemical sensor based on porous silicon/silver nanocomposite for the determination of hydrogen peroxide // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2016. — Vol. 231. — P. 239–244. — <http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.018>

8. Barillaro G., Diligenti A., Nannini A. et al. Low-concentration NO₂ detection with an adsorption porous silicon FET // IEEE Sensors Journal. — 2006. — Vol. 6. — P. 19–23. — <http://doi.org/10.1109/JSEN.2005.859360>

9. Кутова О., Душейко М., Обухова Т. та ін. Сенсор перекису водню на основі МДН-транзистора з активним шаром в області підкладки // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. — 2017. — Т. 14, № 4. — С. 5–12. — <http://doi.org/10.18524/1815-7459.2017.4.116007>

10. Huang Zh., Zhang X., Reiche M. et al. Extended arrays of vertically aligned sub-10 nm diameter [100] Si nanowires by metal-assisted chemical etching // Nano Letters. — 2008. — Vol. 8, № 9. — P. 3045–3051. — <http://doi.org/10.1021/nl802324y>

11. Huang Zh., Geyer N., Werner P. et al. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review // Advanced Materials. — 2011. — Vol. 23. — P. 285–308. — <http://doi.org/10.1002/adma.201001784>

12. Walter C. Schumb hydrogen peroxide. — Reinhold Publishing Corporation, 1955.

Дата надходження рукопису
в редакцію 16.05 2018 р.

О. Ю. КУТОВА, М. Г. ДУШЕЙКО, Б. А. ЛОБОДА, Т. Ю. ОБУХОВА

Украина, Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»
E-mail: t.y.obukhova@gmail.com

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ СТРУКТУР «ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА — КРЕМНИЙ» ПРИ ДЕТЕКТИРОВАНИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Исследовано влияние концентрации перекиси водорода на проводимость системы «пористый кремний с наночастицами серебра — кремний». Пористый слой был образован двухстадийным химическим травлением в присутствии металлов с наночастицами Ag. С целью изучения процессов, происходящих в пористом слое при детектировании перекиси водорода, был использован простой резистивный сенсор, в котором наночастицы серебра выполняли роль катализатора.

Было показано, что при взаимодействии структур с перекисью водорода одновременно происходят два противодействующих процесса: экстракция носителей в пористый кремний и нагрев, вызванный распадом пероксида водорода в присутствии наночастиц Ag, который в некоторых случаях может достигать 10°C. Эти процессы приводят к появлению максимума или насыщения на графике зависимости сопротивления сенсора от концентрации пероксида водорода в диапазоне 10–11 %, при этом чувствительность уменьшается с 0,00–0,02 до 0,0001–0,0003 %/‰.

Ключевые слова: сенсор, перекись водорода, пористый кремний, наночастицы серебра.

CHANGING THE CONDUCTIVITY OF POROUS SILICON
WITH SILVER NANOPARTICLES / SILICON STRUCTURES
WHEN DETECTING HYDROGEN PEROXIDE

The authors investigate the influence of hydrogen peroxide concentration on the conductivity of the porous silicon with silver nanoparticles / crystalline silicon system. A simple resistive sensor with Ag nanoparticles was used as a catalyst in order to study processes occurring in porous silicon during hydrogen peroxide detection. Porous silicon was formed using a two-stage metal-assisted chemical etching with Ag nanoparticles. It was shown that two simultaneous processes are involved here: carrier extraction to porous silicon caused by interaction with hydrogen peroxide molecules and heating caused by hydrogen peroxide decomposition in presence of Ag nanoparticles. Dimensions of the investigated sensor structure were comparable with a drop of the solution, thus at 30‰ concentration heating could reach 10°C. As porous silicon/crystalline silicon system has a negative temperature coefficient, two above mentioned processes counteract which leads to a maximum, or saturation, on the graph of the dependence of resistivity on hydrogen peroxide concentration at 10–11‰. Sensitivity declines from 0.001–0.02 to 0.0001–0.0003%/%. To prove these thesis resistivity-concentration dependences were adjusted taking into account calculated heating caused by hydrogen peroxide decomposition. It was shown that in this case the slope of the dependence curve remains stable up to 30 ‰ and sensitivity remains about 0.001–0.02%/%.

Keywords: sensor, hydrogen peroxide, porous silicon, silver nanoparticles.

REFERENCES

1. Chen S., Yuan R., Chai Y. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review. *Microchim Acta*, 2013, vol. 180, pp. 15-32. <http://doi.org/10.1007/s00604-012-0904-4>
2. Ensafi A. A., Abarghoui M. M., Rezaei B. Electrochemical determination of hydrogen peroxide using copper/porous silicon based non-enzymatic sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, vol. 196, pp. 398-405. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.028>
3. Al-Hardan N.H., Abdul Hamid M.A., Shamsudin R., AL-Khalqi E.M., Kar Keng L., Ahmed N.M. Electrochemical hydrogen peroxide sensor based on macroporous silicon. *Sensors*, 2018, vol. 18, pp. 716. <http://doi.org/10.3390/s18030716>
4. Ren C., Song Y., Li Z. Hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized on a silver nanoparticles/cysteamine/gold electrode. *Anal Bioanal Chem*, 2005, vol. 381, pp. 1179-1185. <http://doi.org/10.1007/s00216-004-3032-0>
5. Wang Q., Zheng J. Electrodeposition of silver nanoparticles on a zinc oxide film: improvement of amperometric sensing sensitivity and stability for hydrogen peroxide determination. *Microchim Acta*, 2010, vol. 169, pp. 361-365. <http://doi.org/10.1007/s00604-010-0356-7>
6. Wang L., Zhu H., Hou H. A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles electrodeposited on chitosan-graphene oxide/cysteamine-modified gold electrode. *Journal of Solid State Electrochem*, 2012, vol. 16, pp. 1693-1700. <http://doi.org/10.1007/s10008-011-1576-4>
7. Ensafi A. A., Rezaei B., Rezaei B. Electrochemical sensor based on porous silicon/silver nanocomposite for the determination of hydrogen peroxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 231, pp. 239-244. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.018>
8. Barillaro G., Diligenti A., Nannini A., Strambini L. M., Comini E., Sberveglieri G. Low-concentration NO₂ detection with an adsorption porous silicon FET. *IEEE Sensors Journal*, 2006, vol. 6, pp. 19-23. <http://doi.org/10.1109/JSEN.2005.859360>
9. Kutova O., Dusheiko M., Obukhova T., Maksimchuk N., Borodinova T., Tymofeev V. H₂O₂ sensor based on MOSFET with active back-gate part of substrate. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 2017, vol. 14 iss. 4, pp. 5-12. <http://doi.org/10.18524/1815-7459.2017.4.116007>
10. Huang Zh., Zhang X., Reiche M., Liu L., Lee W., Shimizu T., Senz S., Gusele U. Extended arrays of vertically aligned sub-10 nm diameter [100] Si nanowires by metal-assisted chemical etching. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, no. 9, pp. 3045-3051. <http://doi.org/10.1021/nl802324y>
11. Huang Zh., Geyer N., Werner P., de Boer J., Gusele U. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, pp. 285-308. <http://doi.org/10.1002/adma.201001784>
12. Walter C. *Schumb Hydrogen Peroxide*. Reinhold Publishing Corporation, 1955, 759 p.

Описание статьи для цитирования: Кутова О. Ю., Душейко М. Г., Лобода Б. О., Обухова Т. Ю. Зміна провідності структур «пористий кремній з наночастинками срібла – кремній» при детектуванні перекису водню. *Технологія і конструювання в електронній апаратурі*, 2018, № 4, с. 28-32. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2018.4.28>

Cite the article as: Kutova O. Yu., Dusheyko M. G., Loboda B. O., Obukhova T. Yu. Changing the conductivity of porous silicon with silver nanoparticles / silicon structures when detecting hydrogen peroxide. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, 2018, no. 4, pp. 28-32. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2018.4.28>