НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

До захисту допущено: В.о. завідувача кафедри _____ Дмитро ТАТАРЧУК «___»_____20__ р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»

спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему: «Сенсори параметрів навколишнього середовища на основі кремнієвих нанониток»

Виконав: студент IV курсу, групи ДП-91 Сачевнік Вячеслав Леонідович

Керівник: доц., к.т.н., доц., Коваль Вікторія Михайлівна

Консультант з нормоконтролю: ст.викл.каф.МЕ, к.т.н., Королевич Любомир Миколайович

Консультант з інформаційних питань: доц. каф.МЕ, к.т.н., Діденко Юрій Вікторович

Рецензент:

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри _____ Дмитро ТАТАРЧУК «___»_____20__ р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Сачевніку Вячеславу Леонідовичу

1. Тема роботи «Сенсори параметрів навколишнього середовища на основі кремнієвих нанониток», керівник роботи Коваль Вікторія Михайлівна, к.т.н., доц., затверджені наказом по університету від «____»_____ 20__ р. №_____

2. Термін подання студентом роботи

3. Вихідні дані до роботи: кремнієві нанонитки з висотою до 2500 нм, шорсткістю 500 нм; резистивні сенсори на основі кремнієвих нанониток з опором до 150 Ом; діодні сенсори на основі кремнієвих нанониток з коефіцієнтом випрямлення 1100; сенсори освітленості з коефіцієнтом фоточутливості в фотодіодному режимі до 2,5 мА/лмВ, в фотогенераторному режимі до 180 мА/Вт; резистивні сенсори температури з коефіцієнтом термочутливості до 1800 ррт/К; діодні сенсори температури з коефіцієнтом термочутливості до 2 мВ/К; діодні сенсори вологості з коефіцієнтом вологості з сенсори з (% RH)⁻¹.

4. Зміст роботи: 1) <u>Ознайомлення з технологічними методами синтезу кремнієвих</u> нанониток та приладів на їх основі; 2) синтез кремнієвих нанониток методом метало-стимульованого хімічного травлення; 3) дослідження поверхневої морфології кремнієвих нанониток, а також електричні, фоточутливі, термочутливі та вологочутливі характеристики сенсорів на їх основі; 4) встановлення впливу технологічних параметрів. 5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо): <u>Презентація, технологічний маршрут синтезу, ACM-знімки, таблиця</u> технологічних параметрів синтезу зразків, темнова BAX (резистори та діоди), <u>ЛАХ, залежності Јкз (P) і Upk (P), залежності U_{пр} (T), залежності I_{кз} (RH%).</u>

6. Консультанти розділів роботи*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання	завдання
		видав	прийняв

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ 3/П	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання
1.	Літературний огляд, синтез дослідних зразків	квітень 2023	
2.	Вимірювання робочих характеристик, обробка експериментальних результатів,	травень 2023	
3	Оформлення дипломної роботи	червень 2023	

Студент

Вячеслав САЧЕВНІК

Керівник

Вікторія КОВАЛЬ

^{*} Якщо визначені консультанти. Консультантом не може бути зазначено керівника дипломної роботи.

ΡΕΦΕΡΑΤ

Роботу викладено на 80 сторінках, вона містить 3 розділи, 38 ілюстрацій, 10 таблиць і 23 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є кремнієві нанонитки (SiNWs) та прилади на їх основі.

Предмет роботи – дослідження морфологічних, електричних та чутливих характеристик синтезованих SiNWs-структур в сенсорах температури, освітленості та вологості на їх основі.

Мета роботи – розробка технології синтезу кремнієвих нанониток методом метало-стимульованого хімічного травлення для застосування їх в сенсорах навколишнього середовища (температури, освітленості та вологості).

В першому розділі представлено огляд літератури, в якому розглядаються технологічні засади та реалізація різних методів синтезу кремнієвих нанониток в рамках підходів «знизу-вгору» та «зверху-вниз», вплив технологічних параметрів методу на структурні особливості отримуваних SiNWs-структур.

В другому розділі розглядаються наукові досягнення в області сенсорів навколишнього середовища на основі SiNWs, їх характеристики та параметри.

В третьому розділі подано результати синтезу, дослідження поверхневих структур, електричних та чутливих характеристик сенсорів температури, освітленості та вологості, отриманих на основі SiNWs, в залежності від технологічних параметрів методу МАСЕ.

Ключові слова:

Кремній, метало-стимульоване хімічне травлення, нанонитки, сенсор температури, сенсор освітленості, сенсор вологості

ABSTRACT

The work is set out on 69 pages, contains 3 chapters, 37 illustrations, 11 tables and 23 references.

The object of research is silicon nanowires (SiNWs) and devices based on them.

The subject of the work is the study of morphological, electrical and sensitive characteristics of obtained SiNWs-structures in temperature, light and humidity sensors based on them.

The aim of the work is to develop a technology for the synthesis of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching for applications in environmental sensors (temperature, light and humidity).

The first section presents a literature review about technological principles and implementation of various methods for the synthesis of silicon nanowires within the framework of bottom-up and top-down approaches, the influence of technological parameters of the method on the structural features of the obtained SiNWs-structures.

The second section discusses scientific achievements in the field of environmental sensors based on SiNWs, their characteristics and parameters.

The third section presents the results of synthesis, study of surface structures, electrical and sensing characteristics of temperature, light and humidity sensors based on SiNWs, depending on the technological parameters of the MACE method.

Key words:

1

Silicon, metal-assisted chemical etching, nanowires, temperature sensor, light sensor, humidity sensor

3MICT

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І
TEPMIHIB
ВСТУП9
1. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ СИНТЕЗУ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК 11
1.1. Підхід «знизу-вгору»12
1.1.1. Хімічне осадження з газової фази (CVD)13
1.1.2. Метод вирощування за схемою пара-рідина-тверде тіло (VLS)14
1.1.3. Метод вирощування за схемою розчин-рідина-тверде тіло(SLS)16
 1.1.4. Лазерна абляція (ЛА)17
1.1.5. Термічне випаровування17
1.2. Підхід «зверху-вниз» 18
1.2.1. Хімічне травлення з використанням металів (МАСЕ)
1.2.2. Фізичне та хімічне сухе травлення
1.3. Об'єднання підходів «знизу-вгору» та «зверху-вниз» і їх порівняння 27
2. ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК В СЕНСОРАХ
ПАРАМЕТРІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА
2.1. Сенсори газу та летких органічних сполук (ЛОС)
2.1.1. Резистивні сенсори
2.1.2. Транзисторні сенсори
2.1.3. Електронний ніс (e-nose)
2.2. Сенсори температури
2.2.1. Резистивні сенсори
2.2.2. Діодні сенсори

2.3. Сенсори освітлення	
2.3.1. Резистивні сенсори освітлен	ня41
2.3.2. Діодні сенсори освітлення	
2.3.3. Фотоелектричні сенсори осв	ітленості
2.4. Сенсори вологості	
3. ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕ	ННЯ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ SiNWs48
3.1. Технологія синтезу SiNWs та се	нсорів на їх основі48
3.2. Дослідження поверхневої морфо	ології SiNWs
3.2.1. Метод оптичної мікроскопії	
3.2.2. Метод атомно-силової мікро	оскопії54
3.3. Сенсори освітлення на основі Si	NWs
3.3.1. Резистивні сенсори	
3.3.2. Діодні сенсори	
3.3.3. Фотоелектричні сенсори	
3.4. Сенсори температури на основі	SiNWs70
3.4.1. Резистивні сенсори	
3.4.2. Діодні сенсори	71
3.5. Сенсори вологості на основі SiN	Ws73
3.5.1. Діодні сенсори	
ВИСНОВКИ	77
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

КТ – кімнатна температура

ЛА – лазерна абляція

ЛОС – леткі органічні сполуки

ЛПП – локалізовані поверхневі плазмони

УФ – ультрафіолетове випромінювання

ШНМ – штучні нейронні мережі

AI – штучний інтелект

BU - «Bottom-Up» (технологічний підхід «знизу-вгору»)

CRIE – Cryogenic Reactive Ion Etching (кріогенне іонно-променеве травлення)

CVD – Chemical Vapor Deposition (хімічне осадження з газової фази)

FBAR – Film Bulk Acoustic Resonator (плівковий об'ємний акустичний резонатор)

LPCVD – Low Pressure Chemical Vapor Deposition (хімічне осадження з газової фази під низьким тиском)

MACE/MacEtch – Metal-Assisted Chemical Etching (хімічне травлення за

допомогою металів/ метало-стимульоване хімічне травлення)

OAG – Oxide Assisted Growth (вирощування за допомогою оксидів)

PVD – Physical Vapor Deposition (осадження з газової фази)

rGO – Reduced Graphene Oxide (відновлений оксид графену)

RIE – Reactive Ion Etching (іонно-променеве травлення)

RTRIE – Room Temperature Reactive Ion Etching (іонно-променеве травлення за кімнатної температури)

SEM – Scanning Electron Microscopy (скануюча електронна мікроскопія)

SiNWs – Silicon Nanowires (кремнієві нанонитки)

SLS – Solution-Liquid-Solid метод вирощування за схемою розчин-рідина-тверде тіло

TD – «Top-Down» (технологічний підхід «зверху-вниз»)

VLS – Vapor-Liquid-Solid (метод вирощування за схемою пара-рідина-тверде тіло)

ВСТУП

В останні десятиліття технології біологічних і хімічних сенсорів викликають великий інтерес у різних галузях, включаючи екологічну, харчову та медичну діагностику, завдяки їхній високій чутливості та селективності для моніторингу цільових аналітів. Основним критерієм для пристроїв, здатних забезпечити низьку межу виявлення, є вибір чутливого матеріалу, що є фундаментальною вимогою для розробки надчутливих сенсорів.

Головною задачею в розробці електронних сенсорних пристроїв є мініатюризація та підвищення чутливості сенсорів. Для цього успішно застосовується така 1D структура як кремнієві нанонитки. Кремній є одним з напівпровідників найперших відомих i основою напівпровідникової промисловості. Перевага SiNWs полягає в добре відпрацьованих технологіях обробки за допомогою травлення і сумісності з існуючими і великомасштабними технологіями виробництва. Це дозволяє виготовляти пластини в масштабі підкладки та інтегрувати їх з іншими технологіями на основі Si. Низька ширина забороненої зони 1,12 eB забезпечує досить хорошу провідність навіть за кімнатної температури.

Наявні на сьогоднішній день публікації досліджують різноманітні технології синтезу SiNWs та можливості їх використання в сенсорах та сонячних елементах. Практично відсутня інформація щодо впливу параметрів синтезу SiNWs на характеристики приладів. Тому метою роботи є розробка технології синтезу кремнієвих нанониток методом метало-стимульованого хімічного травлення для застосування їх в сенсорах навколишнього середовища (температури, освітленості та вологості). Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

 здійснити огляд технологічних методів синтезу кремнієвих нанониток та приладів на їх основі;

- синтезувати кремнієві нанонитки методом метало-стимульованого хімічного травлення;
- дослідити поверхневу морфологію кремнієвих нанониток, а також електричні, фоточутливі, термочутливі та вологочутливі характеристики сенсорів на їх основі;
- 4. встановити вплив технологічних параметрів синтезу кремнієвих нанониток на робочі параметри сенсорів освітленості, температури та вологості на їх основі.

1

1. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ СИНТЕЗУ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК

Розробка і синтез напівпровідникових кремнієвих нанониток (SiNWs) займає центральне місце в нанотехнологіях [1, 2]. Синтез структур SiNWs загалом можна розділити на два різних підходи: «зверху вниз» і «знизу вгору».

При підході "зверху вниз" (Top-down - TD) розрізняють виготовлення горизонтальних нанодротів, тобто нанодротів, що лежать у площині підкладки, і виготовлення вертикальних нанодротів, які орієнтовані перпендикулярно до поверхні. Останні нанодроти зазвичай виготовляються за допомогою реактивного іонного травлення для витравлення вертикальних SiNWs з кремнієвої пластини, тоді як діаметр NWs визначається попереднім етапом літографії. Горизонтальні SiNWs здебільшого виготовляються або з пластин кремнію на ізоляторі, або з об'ємних кремнієвих пластин з використанням послідовності етапів літографії та травлення [3].

У підходах "знизу-вгору" (Bottom-up - BU) У цьому підході НЧ виготовляються шляхом розміщення атомів на підкладці, як правило, за допомогою металевого каталізатора. Для отримання SiNWs застосовуються такі методи, як молекулярно-променева епітаксія, імпульсне лазерне осадження та хімічне осадження з газової фази (CVD). Перевагами такого підходу є більший контроль під час росту та гнучкість введення домішок [2].

Технологічні підходи та методи синтезу кремнієвих нанониток, які детально розглянуті в наступних розділах, представлені на рис. 1.1.



Рисунок 1.1 – Технологічні підходи та методи синтезу кремнієвих нанониток

1.1. Підхід «знизу-вгору»

Підхід "знизу-вгору" охоплює хімічно синтезовані наноструктури, зібрані атом за атомом, на відміну від підходів "зверху-вниз", коли матеріали набувають форми об'ємної наноструктури за допомогою технологій травлення. На рубежі тисячоліть швидко зростав інтерес до ВU в наноелектронних застосуванях, викликаний повідомленнями про відносно доступні методи високоефективного виробництва самозбірних наноматеріалів Si [3].

Значною перевагою BU є те, що вони можуть бути використані для створення структур з розмірами від ангстремів до сотень нанометрів. Інша перевага полягає в тому, що нанодроти можуть бути зібрані практично на будь-якому типі поверхні, включаючи ті, які зазвичай не сумісні зі стандартною СМОЅ обробкою, наприклад, гнучкі пластикові підкладки. Третя перевага полягає в тому, що послідовні етапи моделювання та складання дозволяють виготовляти окремі нанодротові пристрої на підкладці. До недоліків можна віднести складність побудови складних структур. При сучасному стані науки, успішний результат ще не може бути досягнутий, покладаючись лише на концепцію BU [3].

В наступних підрозділах буде розглянуто різні технології синтезу кремнієвих нанониток за підходом «знизу-вверх», а саме: хімічне осадження з газової фази (CVD), пара-рідина-тверде тіло (VLS), розчин-рідина-тверде тіло (SLS), лазерна абляція (ЛА) та термічне випаровування порошку.

1.1.1. Хімічне осадження з газової фази (CVD)

CVD синтез SiNWs з усіма ключовими параметрами, включаючи хімічний склад, діаметр, довжину та легування, можуть бути реалізовані за допомогою контрольованих умов росту. Наприклад, найтонші синтезовані SiNWs мають діаметр лише кілька нанометрів, а найдовші SiNWs можуть досягати довжини в кілька міліметрів[3]. Важливою особливістю цього підходу для вирощування нанодротів є те, що фазові діаграми можна використовувати для вибору матеріалу каталізатора, який утворює рідкий сплав з матеріалом нанодротів. Крім того, з фазової діаграми можна визначити діапазон потенційних температур росту, в якому рідкий сплав поєднується з фазою твердого нанодроту [4].

У методі CVD різноманітні атоми домішок можливо дифундувати у нелеговані SiNWs для зміни певних функціональних властивостей. Наприклад, ртипу (леговані бором) SiNWs можна отримати, використовуючи змішані газові прекурсори моносилан (SiH₄) і диборан (B₂H₆), в той час як п-типу (леговані фосфором) SiNWs можна синтезувати, використовуючи моносилан і фосфін (PH₃) в якості реагентів. Використання газових домішок і реагентів на основі кремнію

дозволяє контролювати концентрацію домішок за рахунок зміни співвідношення газових прекурсорів. З іншого боку, співвідношення атомів в отриманих легованих SiNWs не завжди дорівнює атомному співвідношенню в газовій фазі, оскільки температурні профілі розкладу відрізняються для різних газових реагентів. Крім того, різні газові реагенти по різному впливають на швидкість розкладу моносилану. Наприклад, додавання додавання B_2H_6 збільшує швидкість розкладу (порівняно зі швидкістю розкладу тільки SiH₄), тоді як додавання PH₃ до суміші газових прекурсорів зменшує швидкість [3].

1.1.2. Метод вирощування за схемою пара-рідина-тверде тіло (VLS)

Синтез SiNWs з малим розподілом по діаметру досягається за допомогою металевих нанокластерів як каталізаторів у процесі росту в системі пара-рідинатверде тіло (VLS). Каталізатори (зазвичай нанокластери золота) контролюють розмір початкового етапу зародження і, зрештою, діаметр SiNWs. На рис. 1.2 показано схему процесу росту VLS. Зокрема, нанокластери золота спочатку наносяться на плоску підкладку, зазвичай на кремнієву пластину з термічними оксидними шарами. Після цього підкладку розміщують у кварцовому трубчастому реакторі і нагрівають до температури вище температури евтектики Au-Si (~363°C). Моносилан використовується як попередник Si, вводиться в реактор і розкладається. Атоми Si розчиняються в нанокластерах Au, утворюючи нанокраплі. Коли ці нанокраплі стають перенасиченими, відбувається етап зародження, де атоми кремнію осаджуються з рідкої фази (подача газових продовжується), потім утворюються тверді, прекурсорів a кристалічні наночастинки SiNWs. Довжина нанодротів регулюється умовами реакції, включаючи температуру, тиск, швидкість потоку і час росту.



Рисунок 1.2 – Двофазна діаграма стану Au/Si, що показує етапи легування, зародження та росту SiNWs методом хімічного осадження з газової фази, каталізованого нанокластерами Au [3]



Рисунок 1.3 – Ілюстрації чисто осьового(а) та одночасного осьового та радіального росту (б), що відбувається під час каталізованого золотим нанокластером синтезу SiNWs [3]

Важливою вимогою до підходу VLS є контроль як вирощування, так і осьового видовження SiNWs. З іншого боку, гомогенне покриття аморфного кремнію на попередньо сформованій поверхні SiNWs призводить до збільшення діаметру NWs, що суттєво впливає на його кристалічну структуру та характеристики переносу заряду (рис. 1.3). Це явище може стати досить суттєвим при отриманні модульовано легованих SiNWs. Якщо це не передбачено спеціально, такого гомогенного осадження слід уникати, змінюючи умови реакції. У зв'язку з

цим газ водень (H₂) часто використовують як газ-носій для газових прекурсорів, який може ефективно інгібувати гомогенне осадження. Слід зазначити, що основними обмеженнями, пов'язаними з цим методом вирощування, є необхідність у високій температурі або високому вакуумі, шаблонах та складному обладнанні, та використанні небезпечних прекурсорів кремнію [3].

1.1.3. Метод вирощування за схемою розчин-рідина-тверде тіло(SLS)

Колоїдні методи є важливим типом підходу до синтезу напівпровідникових NWs. Проте, порівняно з іншими напівпровідниковими нанонитками груп II-VI, III-V і IV, синтез SiNWs є одним з найскладніших, частково через те, що прекурсори Si (моносилан, галогеновані силани і органосилани) дуже стабільні і дисоціюються при високих температурах (>400°C). Раніше отримання великих кількостей кристалічного SiNWs у фазі розчину було можливим за екстремальних температур i тиску, що перевищували критичну точку розчинника. Синтез SiNWs за механізмом розчин-рідина-тверде тіло (SLS) при атмосферному тиску з використанням трисилану (Si₃H₈) як реагенту в октакозані (C₂₈H₅₈) або сквалані (C₃₀H₆₂) та нанокристалів золота (Au) або вісмуту (Bi) в якості затравки, було вперше описано в 2008 році. Au або Bi можуть утворювати евтектику з Si при 363°C i 264°C, відповідно, значно нижче температур кипіння C₂₈H₅₈ (Tb = 430°C) і C₃₀H₆₂ (Tb = 423°C). Під час росту трисилан (Si₃H₈) розкладається з утворенням атомів Si, які поглинаються затравками Au (або Bi) з утворенням евтектики Au/Si (або Bi/Si), що сприяє зростанню SiNWs (рис. 1.4) [3].



Рисунок 1.4 – Схема, що ілюструє SLS ріст SiNWs з використанням нанокристалічного каталізатора Au та прекурсорів Si₃H₈ [3]

1.1.4. Лазерна абляція (ЛА)

У процесі ЛА змішана мішень Si/каталізатор нагрівається при високій температурі в печі та піддається абляції за допомогою потужного імпульсного лазерного променя. Це призводить до отримання матеріалу Si/каталізатор, який конденсується в нанокраплі за допомогою потоку інертного газу і переноситься самим газом на потрібну підкладку. За допомогою цього підходу можна швидко синтезувати велику кількість SiNWs, що також дозволяє певною мірою контролювати морфологію NWs, варіюючи склад вихідної мішені або змінюючи газ-носій. За допомогою модифікованого процесу ЛА були отримані NWs з кристалічним Si товщиною до 5 нм. Примітно, що легування SiNWs за допомогою ЛА нещодавно було досягнуто шляхом абляції легованих Si мішеней. Однак потреба в складному, дорогому обладнанні поки що обмежує використання цього методу [5].

1.1.5. Термічне випаровування

Зростання VLS SiNWs також можна досягти в печі шляхом випаровування при високій температурі (>1000 °C) чистого порошку Si. Потім пари Si дифундують в трубці реактора і конденсуються в області нижчих температур (700-800 °C). Для полегшення процесу транспортування парів можна також використовувати газносій. В область конденсації поміщають підкладку, покриту каталізатором. Зростання VLS відбувається за високою температурою підкладки. Як наслідок, вирощені Si мають тенденцію до розвитку хвилястої морфології, зображення яких було отримано за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) (рис. 1.5, а). Цей метод має таке ж обмеження, що і ЛА, оскільки контрольоване легування іn-situ на практиці навряд чи є досяжним.

Крім того, порошок SiO можна також термічно випаровувати при ще вищих температурах (>1300 °C). Це може призвести до зростання SiNWs за допомогою

зовсім іншого механізму, який отримав назву "зростання за допомогою оксидів" (OAG – Oxide Assisted Growth). OAG базується на диспропорції випаровуваного SiO на підкладці. Отримана структура складається з SiNWs, що характеризуються відносно товстою оболонкою SiO2 (рис. 1.5(б)). Перевага цього методу є двояка.



Рисунок 1.5 – SEM мікрознімки SiNWs, синтезованих термічним випаровуванням порошку Si при температурі підкладки 800 °C (а); ОАG при 900 °C (б) [5]

По-перше, використання металевого каталізатора не є обов'язковим, а умови росту можна налаштовувати так, щоб синтез SiNWs відбувався повністю без металевого забруднення, а отже, на виході отримуємо CMOS-сумісний матеріал. По-друге, безметалевий ріст не вимагає використання підкладок, що в поєднанні з високою швидкістю росту забезпечує виняткову пропускну здатність. SiNWs діаметром до 10 нм можуть бути синтезувати за допомогою OAG. Інші наноструктури морфології, такі як наноланцюги, також можуть бути отримані. Як і у випадку з ЛА, відсутність технології легування іn-situ, а також певні труднощі в досягненні морфологічної однорідності, дотепер перешкоджають широкому використанню цих матеріалів для електронних застосувань [5].

1.2. Підхід «зверху-вниз»

Метод "зверху-вниз" є важливим доповненням до самозбірних методів у підготовці нанодротів з високою якістю і добре контрольованою формою, які зазвичай включають літографічне нанесення малюнків і травлення за допомогою хімічних або фізичних процесів [6]. ТD є складнішим порівняно з BU, оскільки процес спирається на літографію з високою роздільною здатністю, а отже, вимагає дорогого обладнання та устаткування [3]. ТD включають в себе процеси сухого або рідинного травлення. Виготовлення нанодротів є особливо складним завданням, коли вимогами є високе співвідношення сторін, малий діаметр і візерунчасті масиви. У таких ситуаціях корисними є процеси сухого травлення, оскільки вони не мають проблем, пов'язаних з структурним руйнуванням через ван-дер-ваальсові сили або поверхневий натяг, як це відбувається в методах рідинного травлення [7].

Хімічне травлення за допомогою металів (MACE/MacEtch), вперше запропоноване Лі та Боном (2000), є процесом анізотропного рідинного травлення. Металевий каталізатор наносять на напівпровідник, а потім покритий металом напівпровідник занурюють у травильний розчин, що складається з кислоти та окислювача. Металевий каталізатор зменшує енергію активації, необхідну для хімічної реакції травлення, що призводить до збільшення швидкості травлення на контакті метал/напівпровідник. Завдяки анізотропній поведінці травлення, МАСЕ дозволяє виготовляти нано- та мікроструктури з високим співвідношенням сторін, особливо вертикально вирівняні нанодроти. Метод МАСЕ був використаний для виробництва різних видів нанодротів на основі Si і Ge , а також складних напівпровідників, таких як GaAs, GaN та InP [7].

Ключова перевага TD - полягає в тому, що деталі мають шаблон і збираються на місці, так що немає необхідності у складанні. Друга перевага полягає в тому, що так легше отримати добре впорядковані структури з високою однорідністю діаметрів і довжин нанодротів. Головними недоліками TD є складність реалізації нанорозмірних структур, складність синтезу тривимірних об'єктів та високі витрати на обладнання, особливо при виготовленні структур з високою роздільною здатністю [8].

В наступних підрозділах буде розглянуто різні технології синтезу кремнієвих нанониток за підходом "зверху-вниз", а саме: хімічне травлення з використанням металів (MACE), іонно-променеве травлення (RIE) та плазмохімічне травлення.

1.2.1. Хімічне травлення з використанням металів (МАСЕ)

У загальній моделі, що описує процес МАСЕ, окисник переважно відновлюється на поверхні металевого каталізатора, а дірки (h+) інжектуються з металевого каталізатора в Si, або електрони (e-) переносяться з Si на металевий каталізатор. Si під металевим каталізатором має максимальну концентрацію дірок, тому окислення і розчинення Si відбувається переважно під металевим каталізатором. Детальна морфологія травленої структури корелює з різними процесами під час МАСЕ, наприклад, масопереносом, переміщенням металукаталізатора, виділенням водню, виділенням тепла, розчиненням і повторним осадженням металу-каталізатора, дифузією реагенту або продуктів в травильнику, а також дифузією надлишкових дірок (h+) в кремнії [9].

Випадково розподілені та вертикально вирівняні SiNWs були одними з перших структур, виготовлених за допомогою МАСЕ. Це пов'язано з простотою процесу та його кінетикою реакції. Зазвичай їх називають "нанодротами" або "нановусниками" через їхню морфологію; ці наноструктури не потребують жодних етапів формування. SiNWs зазвичай мають середній діаметр <300 нм і довжину від декількох сотень нм до 50 мкм і більше.

Існує два класи процесів МАСЕ для отримання випадкових SiNWs: одностадійні процеси, в яких шар каталітичного металу осаджується одночасно з реакцією травлення, і двостадійні процеси, в яких метал осаджується на окремій стадії, за якою слідує травлення. У типовому одностадійному травленні сіль благородного металу, наприклад, AgNO₃ або HAuCl₄, розчиняють у суміші HF і розчинника (наприклад, води, етанолу). Для збільшення швидкості реакції можуть бути додані окислювачі, такі як H₂O₂ або HNO₃. Потім занурюють пласку кремнієву підкладку, яка діє як відновник у присутності HF. Він відновлює іони металів, які утворюють нанорозмірні острівці на поверхні кремнію. У випадку AgNO₃ агломерація формує самозбірні дендритні структури на поверхні зразка (рис. 1.6, а). Агломерати металів заглиблюються в об'єм кремнію, утворюючи SiNWs там, де раніше були безметалеві проміжки між агломератами (рис. 1.6, б).



Рисунок 1.6 – SEM мікрознімки, що показують поперечні перерізи випадкових SiNWs, витравлених на зразку p-типу розміром 5 Ω см. SEM -мікрофотографія самозбірних дендритних структур Ag, сформованих на поверхні масиву SiNWs після травлення в 4,6 M HF і 0,01 M AgNO₃ протягом 30 хв (а), збільшене зображення масиву SiNWs, де агломерати Ag, що каталізували травлення, виявляються вкладеними між окремими SiNWs (б) [10]

Якщо не додавати окислювача, відновлення іона металу діє як поглинач електронів для травлення в той час як присутність окислювача може підвищити швидкість травлення за рахунок збільшення швидкості окислення кремнію [10].

У типовому двоетапному підході метал спочатку наносять на кремній, часто використовуючи фізичне осадження з газової фази (PVD), яке забезпечує хороший контроль над товщиною плівки і адгезією металу, але додає складності. Потім метал діє як каталізатор у HF/H₂O₂/розчиннику. Двоетапний процес також може бути корисним завдяки точному налаштуванню параметрів для отримання додаткових морфологічних властивостей. Обираючи відповідну кристалографію підкладки (наприклад, (1 1 1) підкладка) і зменшуючи концентрацію окислювача, напрямок травлення можна спрямувати вздовж орієнтації (1 0 0) для травлення нахилених SiNWs. Періодична зміна концентрації окислювача може також дозволити отримати SiNWs з зигзагоподібною морфологією. Це неможливо при використанні одностадійного процесу, оскільки потенціал окислення обмежений початковою концентрацією іонів металу. Тим не менш, одностадійний процес не є

повністю випадковим і дозволяє певною мірою контролювати морфологічні характеристики, такі як середній діаметр SiNWs, ретельно налаштовуючи умови реакції.

Рівномірні масиви SiNWs виготовляють шляхом нанесення малюнка на каталітичні металеві плівки за допомогою стандартної літографії або самозбірних колоїдних масок. Анізотропія реакції МАСЕ переносить малюнок на кремнієву підкладку при відповідному складі травника, шару каталізатора і кристалографічній орієнтації підкладки. Для отримання рівномірних візерунків використовується "колоїдна сферна літографія", заснована на самозбірних колоїдах, які маскують вакуумне осадження металу. Після видалення сфер залишаються дірки в шарі металу для МАСЕ(рис.1.7) [10].



Рисунок 1.7 – Принципова схема виготовлення впорядкованих SiNWs з використанням колоїдної літографії та травлення з використанням металу [10]

1.2.2. Фізичне та хімічне сухе травлення

Сухе травлення - ще один важливий підхід до виготовлення SiNWs з високою якістю та однорідністю. Термін "сухе травлення" відноситься до процесів, в яких поверхня витравлюється під впливом молекул газоподібної фази у вигляді нейтральних, іонних, або реакційноздатних молекул газової фази. Сухе травлення можна розділити на фізичне і хімічне. Процес травлення називається "фізичним травленням", якщо він покладається виключно на молекули або іони з високою кінетичною енергією, які фізично бомбардують травильну поверхню. Різновидом процесу фізичного травлення, який зазвичай використовується в дослідженнях мікросхемотехніки та напівпровідникової промисловості, є іонно-променеве травлення (RIE). Процес RIE можна розділити на три методи: RIE при кімнатній температурі (RTRIE), кріогенний RIE (CRIE) і мультиплексований в часі RIE або процес Боша. RTRIE найбільш широко використовується для вертикального травлення нанодротів, оскільки не потребує охолодження рідким азотом, як CRIE, або дорогого RIE з швидким перемиканням контролерів масового потоку, як процес Bosch. Всі процеси RIE використовують газ на основі галогенів, зазвичай SF₆ для травлення Si. RTRIE дозволяє травити анізотропні нанодроти, захищаючи бокову стінку нанодроту пасивуючим покриттям –СF₂– під час травлення. Він забезпечує високе співвідношення сторін дроту, але має проблеми з щільним кроком, а оптимізація процесу іноді може бути складною. Процес CRIE використовує газ О₂ для пасивації замість С₄F₈ в RTRIE, який утворює шар пасивації SiO_xF_y. Ця пасивація SiO_xF_y легко десорбується і, таким чином, забезпечує перевагу CRIE, яка полягає в тому, що вона є дуже чистою.

Для травлення будь-якого матеріалу з малюнком необхідна маска, яка захищає область, що не піддається травленню, від іонів і радикалів у плазмі. Зазвичай це досягається за допомогою літографічного малюнка, який утворює маскувальний шар на поверхні Si. Ця маска може бути створена за допомогою різних процесів, таких як оптична літографія, електронно-променева літографія, наносферна літографія та нанодрук. Вибір методу літографії є важливим, оскільки він задає критичний розмір. Електронно-променева літографія та нанодрук забезпечують найвищу роздільну здатність і є найпоширенішими. Наносферна літографія - ще одна альтернатива для нанесення нанорозмірних візерунків. Вона використовує самостійно зібраний моношар полістирольних наносфер як маску. Цей метод унікальний тим, що критичний розмір може бути налаштований шляхом виконання етапу травлення в кисневій плазмі, який зменшує діаметр наносфери, тим самим забезпечуючи менший розмір елемента [7]. На рис. 1.8 показано різні варіанти виготовлення маски на Si.



Рисунок 1.8 – Схема різних процесів літографії для травлення SiNWs: оптична літографія (а), електронно-променева літографія (б), нанодрук (в), наносферна літографія (г) [7]

Процес сухого травлення добре відпрацьований і сумісний зі стандартними технологіями мікровиробництва кремнію. Порівняно з механізмом росту VLS і травленням MACE, сухе травлення кремнію є більш простим. Для виготовлення

масивів нанодротів сухе травлення, як правило, використовується в парі з попередньо визначеними шаблонами. Одноступеневе травлення Si без маски реакційноздатними газами, що включають аргон, водень, метан і силан, створює рівномірні масиви нанонаконечників з високою щільністю на великій площі. Цей метод може бути може бути використаний для виготовлення випадково розподілених масивів нанодротів у великих масштабах з відносно низькою вартістю [6].

Сухе хімічне травлення напівпровідників IV групи, таких як Si (або Ge), може бути виконане шляхом впливу на матеріал газоподібних реагентів, таких як XeF₂, які спонтанно реагують з Si, утворюючи газ SiF₄ і газ Xe. Такий процес не потребує плазми. Для швидшого травлення потрібен процес плазмового травлення. Типова плазмова камера показана на рис. 1.9. Принцип роботи плазмового травника досить простий. Зразок поміщається в закриту камеру і вводиться травильний газ. З верхнього електрода в камеру подається радіочастотне (P4) поле. P4 змушує молекули газу вібрувати на високій частоті. Коли енергія, що подається, достатньо висока, газ іонізується, утворюючи плазму. Дисоційовані молекули газу в плазмі генерують іонізовані види газу, які потім використовуються для травлення підкладки [7].



Рисунок 1.9 – Принцип роботи сухого травлення плазмою[7]

Дуже важливо вибрати газ, який створює радикали, що реагують зі зразком, утворюючи леткі сполуки, які легко десорбуються з поверхні. Потім леткі сполуки видаляються з камери, а газ-реагент безперервно подається в камеру для підтримання процесу травлення. Процес травлення можна розділити на шість основних етапів:

1) Генерація

Енергія радіочастотного поля дисоціює газ і генерує плазму, яка перетворюється на суміш з електронів, фотонів, нейтральних атомів, позитивних та негативних іонів. Нейтральні атоми і радикали (позитивні і негативні іони) є реакційноздатними елементами, які беруть участь у травленні.

2) Дифузія

Згодом радикали дифундують з області генерації до поверхні підкладки. Якщо пластину зміщено до тримача зразка, то виникає поле дрейфу, яке прискорює іонізовані частинки до зразка, забезпечуючи більш направлене травлення. У більшості систем RIE самозсув також генерується за рахунок поділу заряду між плазмою і підкладкою. Інтенсивність самозсуву залежить від радіочастотної потужності плазми і має такий самий вплив на травлення, як і постійний струм.

3) Поглинання

Далі реакційноздатні речовини адсорбуються на поверхні зразка. У більшості анізотропних RIE-процесів поверхня зразка пасивується нелеткими продуктами. Цей пасиваційний шар перешкоджає подальшій адсорбції реакційноздатних речовин на поверхні зразка. Тому для розпилення енергонезалежного шару і протікання реакції зазвичай потрібне зміщення по постійному струму.

4) Реакція

Після адсорбції відбувається реакція між адсорбованими молекулами і підкладкою. При травленні Si в плазмі SiF₆ хімічна реакція призводить до утворення високолетких побічних продуктів SiF_x (x<5).

5) Десорбція

Після реакції продукти травлення повинні десорбуватися з поверхні. Для того, щоб відбулася десорбція, побічні продукти травлення повинні бути летючими (тобто вони повинні мати відносно високий тиск пари, щоб випаровуватися при температурі травлення). Висока летючість є важливою характеристикою,

необхідною для швидкого масопереносу побічних продуктів, а також пришвидшує процес травлення.

6) Відкачка

Камеру потрібно безперервно прокачувати, щоб швидко видалити побічні продукти травлення. Якщо десорбовані речовини не видаляються швидко, вони можуть потрапити в плазму і викликати небажані ефекти, такі як повторне осадження [7].

1.3. Об'єднання підходів «знизу-вгору» та «зверху-вниз» і їх порівняння

Наразі дослідження синтезу наноструктур показує, що інтеграція методів "зверху-вниз" і "знизу-вгору" в кінцевому підсумку забезпечить найкращу комбінацію інструментів для нановиробництва. Наприклад, була створена перша в світі повністю інтегрована сенсорна схема на основі масивів нанодротів та були поєднані світлові сенсори з електронікою, виготовленою з різних кристалічних матеріалів (рис. 1.10), використовуючи комбінацію CVD, VLS, друку та фотолітографії. Даний метод може бути використаний для відтворення численних пристроїв з високою однорідністю. Іншим прикладом комбінації двох підходів є плівка з лінійним малюнком сотової струткури, що синтезується за допомогою фотозшивання невеликих молекул за допомогою нового процесу подвійного візерунку, який поєднує BU і TD підходи, як показано на рис. 1.11 [8].



Рисунок 1.10 – Майбутнє підходів "зверху-вниз" і "знизу-вгору": фото схеми мікроелектроніки (а), зображення наноелектроніки (б) і інтегральна схема датчика світла на основі масивів нанодротів (в) [8]



Рисунок 1.11 – Лінії сот з подвійним візерунком від комбінації літографії «знизувгору» та «зверху-вниз» [8]

Таблиця 1.1 – Порівняння технологічних методів підходів «Знизу-вгору» та «Зверху-вниз» [11, 12, 13]

Підходи	Методи	Переваги	Недоліки
Знизу- вгору	CVD	Можливість контролю діаметру і довжини дроту в широкому діапазоні та швидкості процесу	Складність процесу; Використовуються токсичні або вибухонебезпечні прекурсори

1

Продовження таблиці 1.1

Підходи	Методи	Переваги	Недоліки	
		Можливість контролю		
		багатьох параметрів росту;	Складність процесу;	
		Менша кількість	Наявність забруднень, що	
Знизу- вгору VLS		структурних дефектів;	вносяться каталізаторами;	
		Можливість бути	Неможливість одержати	
		адаптованим до будь-якої	високу поверхневу густину	
		технології подачі газової	нанониток	
		суміші		
Зверху-	RIE+NIL	Надвисоке співвідношення	Процеси травлення металів	
вниз		сторін і висока щільність	також можуть залишати	
		структури з високою	залишки в деяких частинах	
		періодичністю розташування	травильної камери;	
		SiNWs;	Дороговартісне обладнання	
	Висока швидкість травлення			
	MACE	Простий і економічно	Сильно залежить від	
		ефективний процес;	морфології металевого	
		Можливість синтезувати	каталізатора;	
		SiNWs високої щільності та з	Наявність забруднень, що	
		високим аспектним	вносяться каталізаторами;	
		відношенням		

2. ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК В СЕНСОРАХ ПАРАМЕТРІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

2.1. Сенсори газу та летких органічних сполук (ЛОС)

2.1.1. Резистивні сенсори

В сенсорах зазвичай використовується чутливий елемент резистивного типу, де зміна опору вимірюється як функція впливу газу, його концентрації та температури. SiNW реагують на зміну параметрів навколишнього середовища через зміну щільності поверхневого заряду. Відновлювальні гази віддають електрони, тоді як окислювальні гази забирають електрони з матеріалу. При взаємодії відновлювальних газів з NW n-типу провідність зростає через збільшення густини заряду (електронів), тоді як у випадку окислювального газу провідність зменшується. Протилежна тенденція спостерігається для NWs p-типу. Резистивні сенсорні пристрої прості у виготовленні і споживають дуже мало енергії [2].

Розглянемо більш детально приклад резистора на основі SiNW (рис. 2.1). Високощільні мережі Au-каталізаторів VLS-SiNWs синтезують методом хімічного осадження з газової фази під низьким тиском (LPCVD) за температури 460°C і тиску 40 Па з використанням силану як газу-прекурсору. Для отримання V-подібної канавки використовується технологічний процес, заснований на хімічному травленні тетра-метил-амоній гідроксидом (ТМАГ). Спочатку вирощують шар SiO₂ товщиною 1 мкм методом рідинного термічного окислення і наносять на нього малюнок за допомогою хімічного травлення для використання в якості жорсткої маски. В цьому випадку, через вищу швидкість травлення площини (100), ніж площини (111), V-подібна канавка досягається за допомогою 50% розведеного розчину ТМАГ за температури 80°С. Потім послідовно наносять буферний шар SiO₂ товщиною 70 нм і шар полікремнію, сильно легованого фосфором, за допомогою методу LPCVD за температури 550°C і тиску 90 Па. Подальша твердофазна кристалізація виконується шляхом термічного відпалу за температури 600°С у вакуумі для отримання високолегованої полікристалічної плівки кремнію (полікремнію). Потім на цю плівку наносять малюнок методом реактивного іонного травлення (RIE) для визначення геометрії електродів. Тонка плівка Au (< 5 нм) осаджується термічним випаровуванням і локально видаляється, щоб визначити точне місце для росту SiNWs. Останній етап полягає у вирощуванні VLS SiNWs методом LPCVD. Завдяки довжині SiNWs, яка може перевищувати 20 мкм, мости і перехресні контакти SiNWs забезпечують електричний зв'язок між цими двома сильно легованими полікремнієвими острівцями, що призводить до формування резисторів у 3D конфігурації. Цей синтез призводить до мережеподібного росту SiNWs діаметром близько 150 нм. Мережа SiNWs синтезується всередині заданої V-подібної канавки (рис. 2.1,6), тому дана структура є сумісною для планарної технології [14].



Рисунок 2.1 – Схематичне зображення (а) та SEM зображення (б) резистора на основі V-подібних канавок VLS-SiNWs [14]

Робота цих SiNWs як чутливих елементів для виявлення аміаку було перевірено шляхом вимірювання відгуку, Sg, який визначається як:

$$S_g = \left| \frac{R_g - R}{R_g} \right| = \left| \frac{I - I_g}{I} \right|, \tag{2.1}$$

де R(I) і $R_g(I_g)$ – це значення опору (струму) для пристроїв в азоті і реактивному середовищі відповідно. На рис. 2.2 показано графіки динамічних вимірювань даної структури, який полягає в дії на неї аміаку в різних концентраціях (від 175 ррт до

700 ppm) за кімнатної температури. При потраплянні аміаку на чутливий елемент, Sg (ΔR/Rg) суттєво зростає зі збільшенням концентрації.



Рисунок 2.2 – Зміна Sg (ΔR/Rg) залежно від часу та різних концентрацій NH₃/N₂ в діапазоні від 175 до 700 ppm для V-подібного SiNWs резистора [14]

На рис 2.3 продемонстровані графічно такі характеристики як чутливість та селективність на прикладі нанокомпозитного датчика SiNW/rGO (кремнієві нанодроти з покриттям з відновленого оксиду графену). На рис. 2.3, а показано відгук нанокомпозитного датчика SiNW/rGO для формальдегіду за різних концентрацій, а на рис. 2.3, б показано відгук SiNW/rGO для різних ЛОС (циклогексан, формальдегід, ацетон, метанол, етанол, ацетонітрил та ацетальдегід)



Рисунок 2.3 – Відгук нанокомпозитного датчика SiNW/rGO для формальдегіду за різних концентрацій (1, 10, 50, 100 ppm) (а), відгук нанокомпозитного датчика SiNW/rGO на різні ЛОС (10 ppm) (б) [1]

2.1.2. Транзисторні сенсори

Польові транзистори (FET) є ще однією поширеною групою пристроїв газових сенсорів, що використовують SiNWs. Оскільки SiNWs формуються на ізолюючому оксидному шарі (на підкладках SOI), для цих транзисторів зазвичай формується конфігурація із затвором. У випадку конфігурації на основі FET, SiNW функціонує як провідний канал, і це відрізняє його від звичайних FET. Архітектура горизонтального та вертикального FET на основі SiNWs показана на рис. 2,4, а, б відповідно. У цій конфігурації SiNWs підключаються до двох контактів, відомих як джерело і стік. Кількість носіїв заряду в каналі можна контролювати за допомогою електричного поля від затворного електрода. Наприклад, подаючи певну напругу на затвор, SiNWs можна перевести в режим виснаження, що дозволяє проводити вимірювання в підпороговому режимі, де датчик є найбільш чутливим. Легування є однією з важливих складових SiNWs, оскільки воно визначає кількість носіїв всередині каналу, а отже, і чутливість сенсора. У сенсорах на основі FET є можливість легко інжектувати носії в канал, подаючи постійну зворотну напругу на затвор, що неможливо в сенсорах на основі резисторів. Подача негативної або позитивної напруги на затвор має різний вплив на канал. Залежно від типу каналу (n-типу або p-типу), напруга на затворі збільшує або зменшує кількість носіїв всередині каналу. Зчитування здійснюється шляхом подачі постійної напруги між витоком і стоком і моніторингу струму джерела-стоку при визначеній напрузі на затворі. Навіть декількох молекул газів достатньо, щоб змінити електропровідність каналу, і цей сигнал буде посилений завдяки високому співвідношенню поверхні до об'єму нанодротів і затворному ефекту конфігурації підсилювача FET [15].



Рисунок 2.4 – Схематичне зображення SiNW-FET як газових сенсорів при формуванні SiNWs горизонтально (а) і вертикально (б) [15]

На рис. 2.5 продемонстровані графічно такі характеристики як чутливість та селективність на прикладі чистих SiNWs та SiNWs, модифікованих відновленим оксидом графену (rGO). На рис. 2.5, а показано порівняння динамічного відгуку двох вищеописаних структур на формальдегід (HCHO), а на рис. 2.5, б показано відгук даних структур для різних ЛОС (формальдегід, етанол, ацетон, метанол, ксилол і толуол).



Рисунок 2.5 – Чутливість та селективність, представлені графічно для n-SiNWs та RGO@n-SiNWs: динамічний відгук на HCHO з концентрацією від 0,1 до 10 ppm (а), відгук для семи типів поширених ЛОС (10 ppm) за температури 300 °C (б) [15]

У порівнянні з об'ємними кремнієвими польовими транзисторами, сенсори, виготовлені з кремнієвих нанодротів, мають багато покращених характеристик. Електронно-комутовані властивості кремнієвих нанодротів забезпечують пряме електричне зчитування без міток, що є надзвичайно привабливим для багатьох застосувань. Що ще важливіше, нанодротові газові сенсори на основі кремнію можна легко інтегрувати в складні КМОН-інтегральні схеми, які уможливлюють пряме електричне вимірювання без трудомістких хімічних процесів нанесення міток [8].

Таблиця 2.1 – Огляд структур газових сенсорів на основі SiNWs для виявлення різних газів [1, 15, 17]

Вид сенсору	Розмір SiNW	Структура	Температура під час вимірювань, °С	Цільовий газ	Мінімальна межа визначення
	Діаметр: 50 нм Довжина: 10 мкм	SiNWs	20	NO_2	10 ppm
Резистор	Діаметр: 200нм Довжина: 30мкм	SiNWs 3 покриттям Ag	20	NO_2	10 ppb
	Ширина: 100- 300 нм Довжина: 2.5-3 мкм	перехід SiNWs+ ZnO	20	NO	10 ppb
	Діаметр: 30 нм	SiNWs	100	H_2	10 ppm
	Діаметр: 150 нм Довжина: 20 мкм	SiNWs леговані фосфором	20	NH ₃	2 ppm

1

Продовження таблиці 2.1

Вид сенсору	Розмір SiNW Діаметр: 100- 300 нм	Структура SiNW/rGO	Температура під час вимірювань, °С 20	Цільовий газ Циклогек-	Мінімальна межа визначення 1 ppm
	Довжина: 4-6 мкм Ліаметр: 100-			Сан	
Резистор	300 нм Довжина: 4-6 мкм	SiNW/rGO	20	Фор- мальдегід	1 ppm
	Діаметр: 60 нм Довжина: 1-4 мкм	SiNWs з покриттям Ni	20	Хлор	5 ppm
FET	Ширина: 100 нм	SiNWs	20	NO_2	1 ppm
	Ширина: 70 нм Довжина: 10 мкм	SiNWs з покриттям Au	20	NH3	1 ppm
	Ширина: 100 нм	перехід SiNWs+ам інна група	20	Тринитро- толуол	1 ppb
	Ширина: 75 нм Довжина: 2мкм	Полі- SiNWs	20	Етанол	1-100 ppm
2.1.3. Електронний ніс (e-nose)

Останнім часом з розвитком комп'ютерних систем і алгоритмів, програми на основі штучного інтелекту ("AI") або машинного навчання ("ML") інтегруються з системами збору даних, які обробляють сенсорні сигнали і одночасно виявляють кілька газів. Такі пристрої називаються електронними носами (e-noses), які представляють собою електронний аналог людського носа (рис. 2.6).

Електронний ніс складається з низки газочутливих елементів, які по-різному реагують на певний цільовий газ. Робота ґрунтується на записі та аналізі колективної реакції всіх чутливих елементів на певний газ за допомогою інструментів розпізнавання образів (PARC). Спочатку записується характер реакції масиву датчиків на різні гази з відомими концентраціями.



Рисунок 2.6 – Електронний ніс: оптичне зображення трьох кластерів SiNWs (кожен кластер має п'ять SiNWs) (а), збільшене SEM зображення п'яти SiNWs в одному кластері (б); схематична ілюстрація модифікації поверхні кластерів SiNWs з альдегідними закінченнями (кластер) олігопептидами (в) [2]

Також записуються шаблони для різних концентрацій певного газу і створюється база даних. Цей крок відомий як контрольоване навчання. Коли масив датчиків піддається впливу невідомого газу або запаху, отриманий шаблон

базою даних за допомогою методу PARC. порівнюється з При цьому передбачається, що відгук масиву датчиків на збільшення концентрації буде оскільки нелінійні реакції роблять прогнозування лінійною, складним i заплутаним. Існує кілька різних методів, за допомогою яких відбувається прогнозування запаху методом PARC. У параметричному методі використовується розподіл ймовірностей змінних. У непараметричному методі застосовується більш узагальнений підхід. Він відомий як аналіз головних компонент (РСА). Однак, у випадку нелінійної реакції масиву датчиків, застосовується більш просунута методика, заснована на штучних нейронних мережах (ШНМ). Перевага ШНМ полягає в тому, що він може обробляти нелінійні зміни вихідних даних датчика з більшою точністю прогнозування. Крім того, підхід на основі ШНМ стійкий до відхилення або шуму датчика і, отже, дає результати з більшою точністю [2].



Рисунок 2.7 – Чутливість та селективність SiNW FET, представлені графічно: вимірювання в реальному часі різних концентрацій парів (гексану, етанолу та їх суміші 1:1) (а), порівняння відгуків FBAR та SiNW FET на полярні (етанол) та неполярні (гексан) ЛОС при концентрації Р/Р₀=0.8 (б) [16]

На рис. 2.7 продемонстровані графічно такі характеристики як чутливість та селективність на прикладі багатомодового електронного носу на основі поєднання плівкового об'ємного акустичного резонатора (FBAR) і SiNW FET. На рис. 2.7, а показано зображення масиву SiNW FET під оптичним мікроскопом та динамічний відгук SiNW FET в реальному часі для різних концентрацій парів гексану, етанолу та їх суміші 1:1, де червона область представляє потік різних концентрацій ЛОС,

від $P/P_0=0,1$ до 0,8. Синя область відображає потік N₂. На рис. 2.7, б показано порівняння відгуків FBAR та SiNW FET на етанол та гексан.

2.2. Сенсори температури

2.2.1. Резистивні сенсори

Кремнієві нанодроти використовують як датчики температури через те, що провідність цих напівпровідникових дротів сильно залежить від температури. Вольт-амперні характеристики нанодротів є лінійними при малих зміщеннях напруги, але при високій напрузі зміщення вольт-амперні характеристики нанодроту стають нелінійними через ефект джоулевого нагріву. Як приклад сенсору температури на основі SiNW можна привести термометр (рис. 2.8, а), виготовлений з одного напівпровідникового SiNW. Принцип дії термометра на основі SiNWs полягає в термічній активації домішок для вимірювання температури. Дослідження показало, що термометр з нанодроту набагато чутливіший, ніж широко використовувані комерційні платинові термометри.



Рисунок 2.8 – Резистор з одним SiNW: SEM-зображення пристрою SiNW з шириною 400 нм (а), чотиризондові вимірювання кривих ВАХ кремнієвого нанодроту, виміряні за різних температур у вузькому (б) та широкому діапазоні напруг (в) [17]

Вимірювання температурно-залежного струму проводили в темряві в кріостаті. Виміряні криві ВАХ для одного резистору з одним SiNW за різних температур при невеликому зміщенні напруги показані на рис. 2.8, б. Чотиризондові вимірювання показують, що між нанодротом і металевими електродами утворюються омічні контакти і що опір контакту є мізерно малим порівняно з опором нанодроту [17].

Зі збільшенням напруги крива ВАХ перестає бути лінійною, а вигинається вгору при більшому значенні напруги, як показано на рис. 2.8, б. Це вказує на збільшення провідності, що пояснюється вищою концентрацією дірок.

2.2.2. Діодні сенсори

Принцип дії термодіода полягає в зміні падіння прямої напруги на p-n переході при зміні температури за сталого струму [18]. Напівпровідникові діоди характеризуються лінійністю термочутливих характеристик, що можна побачити на рис. 2.9, а, б. Діодні сенсори температури на основі SiNWs мають багато переваг порівняно з іншими діодними сенсорами, а саме: прийнятна точність і чутливість, компактність і невелика вага, планарна технологія виготовлення, а отже, низька вартість і сумісність з інтегральними схемами [19].

Як видно з рис. 2.9 отримані термочутливі характеристики добре апроксимуються лінійною залежністю. Чутливість зростає зі зменшенням тривалості першої стадії МАСЕ. При зміні часу осадження з 60 до 10 с коефіцієнт термочутливості зростає з 1,16 до 1,73 мВ/К. При постійному часі осадження (20 с) збільшення тривалості травлення в процесі МАСЕ покращує термочутливість діодних структур (для обох значень питомого опору підкладки: 1 і 10 Ω ·см). Так, зі збільшенням часу травлення з 30 до 90 хв коефіцієнт термочутливості зростає з 1,16 до 1,6 мВ/К (для 10 Ω ·см). При використанні низькоомної підкладки Si зміна часу другої стадії з 90 до 150 хв призводить до збільшення коефіцієнту термочутливості з 1 до 1,33 мВ/К. Відомо, що більш тривалий процес травлення призводить до формування наноструктур більшої висоти. Таким чином, більш високі SiNWs спричиняють суттєвий зсув напруги на p-n переході з підвищенням температури, покращуючи термочутливість.

Також використовували різні концентрації розчинів МАСЕ: AgNO₃ (34 і 68 мг) і H_2O_2 (0,4 і 0,8 мл). Показано, що менший вміст AgNO₃ і більший вміст H_2O_2 призводить до збільшення термочутливості більш, ніж удвічі (з 1 до 2,17 мВ/К). Це можна пояснити різним співвідношенням сторін SiNW зі зміною вмісту розчину МАСЕ. Однак механізм цього впливу на термочутливі характеристики Si діодів потребує подальшого вивчення. Натомість питомий опір вихідних підкладок не здійснює суттєвого впливу на коефіцієнт термочутливості. Так, зміна питомого опору підкладки від 1 до 10 Ω ·см призвела до зміни чутливості приблизно на 12% [19].



Рисунок 2.9 – Термочутливі характеристики діодних сенсорів на основі SiNWs в залежності від параметрів МАСЕ для різних стадій: осадження Ag наночастинок (а) та травлення Si (б) [19]

2.3. Сенсори освітлення

2.3.1. Резистивні сенсори освітлення

Характерною особливістю резистивних структур на основі SiNWs є висока провідність носіїв заряду крізь масив нанониток, що робить можливим протікання

значних струмів. Такі резистивні елементи характеризуються лінійними та симетричними темновими вольт-амперними (рис. 2.10, а) та люкс-амперними характеристиками (ЛАХ) (рис. 2.10,6).



Рисунок 2.10 – ВАХ (а) і ЛАХ (б) сенсорів освітленості резистивного типу за різних параметрів МАСЕ [20]

Згідно з результатами дослідження [20] зміна різних параметрів операції МАСЕ впливає на опір та фоточутливість елементу. Так до зміни опору призвело: текстурування поверхні перед МАСЕ (з 20 до 13 Ом); зростання тривалості осадження наночастинок срібла з 20 до 60 (з 68 до20 Ом); зростання тривалості травлення кремнію з 30 до 90 хв (з 28до 20 Ом); використання лужного травника (з 13 до 18 Ом); використання кислотного травника (з 13 до 1333 Ом). Текстурування поверхні та обробка в кислотному травнику призвели до підвищення фоточутливості (з 0,08 до 0,63 мА/лмВ та з 0,63 до 1,33 мА/лмВ відповідно). А збільшення тривалості обох стадій МАСЕ навпаки зменшило фоточутливість (з 0,73 до 0,08 мА/лмВ).

2.3.2. Діодні сенсори освітлення

Принцип дії сенсора діодного типу полягає в генерації фотоносіїв під дією освітлення, які вносять свій вклад в зворотній струм p-n переходу залежно від рівня

освітленості. Діодні структури на основі SiNWs характеризуються випрямляючими властивостями (рис. 2.11, а,). Коефіцієнт випрямлення таких структур досягає 10³. Величина фотовідгуку визначалась як відношення світлового до темнового зворотного струму за напруги 1,2 В за освітленості 20200 лк [21].

Згідно з результатами дослідження [20] зміна різних параметрів операції МАСЕ впливає на електричні та фоточутливі характеристики діодних сенсорів освітлення на основі SiNWs. Так, до зміни коефіцієнту випрямлення призвело: текстурування поверхні (з 902 до 1893); збільшення часу осадження наночастинок срібла з 20 до 60 с (з 3 до 62); збільшення часу травлення на другому етапі МАСЕ з 30 до 90 хв (з 2,5 до 902); додаткова обробка текстурованої поверхні кислотним та лужним травниками (з 1893 до 67 та з 1893 до 4 відповідно). Зміну фоточутливості (рис. 2.11, б) викликало: текстурування поверхні (з 0,66 до 0,9 мА/лмВ); збільшення тривалості першого етапу МАСЕ з 20 до 60 с (з 1,5 до 1,9 мА/лмВ); обробка кремнієвої пластини без текстури в лужному травнику (з 0,6 до 4 мА/лмВ).



Рисунок 2.11 – ВАХ (а) та ЛАХ (б) сенсорів освітленості діодного типу [20]

2.3.3. Фотоелектричні сенсори освітленості

Інтеграція SiNWs в фотоелектричний елемент зменшує відбиття світла, тим самим усуваючи необхідність нанесення антивідблискового покриття. Однак,

SiNWs має більш високе співвідношення площі поверхні до об'єму Si, що, в свою чергу, посилює вплив поверхневих дефектів, які діють як місця рекомбінації. Тому поверхневі дефекти необхідно пасивувати під час інтеграції SiNWs в фотоелектричний елемент. Тим часом, рекомбінація носіїв сильно залежить від квазірівнів на поверхні SiNWs. Оптичні властивості поглинання шарів SiNWs вищі, ніж у тонких суцільних плівок Si еквівалентної товщини на довших довжинах хвиль. В УФ- та IЧ-діапазонах спектра коефіцієнт відбиття SiNWs становить менше 5% [22].

Структури фотоелектричних елементів на основі SiNWs поділяються на дві категорії, залежно від типу переходу (тобто, радіальні та аксіальні), як показано на рис. 2.12.



Рисунок 2.12 – Категорії сонячних елементів на основі SiNWs [22]

На рис. 2.13 представлена модель сенсора освітлення на основі SiNWs з додаванням 100 нм ZnO:Al в якості прошарку. Втрати оптичного поглинання в наночастинках Ag значно компенсується шаром ZnO:Al, оскільки синій зсув домінуючого резонансу локалізованих поверхневих плазмонів (ЛПП) на довгих хвилях призводить до зменшення індукованого ЛПП паразитного поглинання в Ag.

Таким чином, наноструктура ZnO:Al/півсфераAg є чудовою схемою уловлювання світла для SiNW сонячних елементів.



Рисунок 2.13 – Сонячний елемент на основі SiNWs: тривимірна схема (a), поперечний переріз і вигляд зверху одиниці масиву, що складається з напівсферичного тильного рефлектора Ag (б) або напівсферичного тильного рефлектора ZnO:Al, комбінованого з напівсферичним тильним рефлектором Ag

(B) [6]

Порівняння різних структурованих фотоелектричних елементів на основі SiNWs, як показано на рис. 2.14, показує, що ефективність сонячних елементів радіального типу вища, ніж осьового типу, завдяки вищим значенням напруги розімкненого кола та коефіцієнта заповнення. Відстань, яку проходять носії заряду після відділення від переходу, є меншою, а збір носіїв є більшим (тобто значення струму короткого замикання є більшим) у радіальному типі [22].



Рисунок 2.14 – Порівняння вольт-амперних характеристик, отриманих для різних структурованих фотоелектричних сенсорів на основі SiNWs [22]

2.4. Сенсори вологості

Зазвичай сенсори вологості реалізують як конденсатори, поверхня яких вкрита значною кількістю хімічних зв'язків Si-OH, що забезпечує їй значну гідрофільність. Структурно сенсори вологості на основі SiNWs складаються з вологочутливої області (масив кремнієвих нанониток) та електродної системи (два контактні майданчики (Ti/Ni) або зустрічно-штирьова гребінка (Ti/Ni)) 23].



Рисунок 2.15 – Ємнісний контур датчика: схема (а), структурна одиниця (б), спрощення моделі схеми структурної одиниці (в), поперечний переріз реального дроту (круглий) і змодельованого (квадратний) (г) [23]

На рис. 2.15 представлено ємнісну модель сенсора. У цій моделі кожен C_{ij} є ємністю між будь-якими двома нанодротами (рис. 2.15, а). Конденсатори C_{ij} включають послідовне з'єднання трьох окремих конденсаторів (рис. 2.15, б): конденсаторів C_1 і C_2 , які створюють два SiNWs, і конденсатора, обумовленого повітряним проміжком між цими двома нанодротами (рис. 2.15, в). Спрощуючи кожен з цих трьох конденсаторів як паралельний пластинчастий конденсатор, ємність можна виразити як:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{A}{d}\right),\tag{2.2}$$

де ε_0 , ε_r , *d* і *A* – діелектрична проникність вакууму, відносна діелектрична проникність, відстань між електродами і поверхня перекриття відповідно. Варто зазначити, що в цьому наближенні було використано просту квадратну форму поперечного перерізу для SiNWs, тоді як фактична форма є більш круглою, як показано на рис. 2.15, г.

Відносна чутливість зразка за різних значень відносної вологості наведена на рис. 2.16. Щоб дослідити стабільність відгуку датчиків впродовж тривалого періоду часу, вимірювання проводились 80 хв. Різні криві на цьому рисунку відповідають різним значенням відносної вологості. Як видно, після перехідного періоду, за винятком незначних коливань, всі відгуки сходяться до кінцевого постійного значення. Також видно, що збільшення відносної вологості монотонно збільшує ємність.



Рисунок 2.16 – Часова стабільність відносної чутливості за різних значень відносної вологості. Стрілка показує загальне збільшення значення відносної вологості (RH) [23]

3. ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ SiNWs

3.1. Технологія синтезу SiNWs та сенсорів на їх основі

Сенсори на основі кремнієвих нанониток були виготовлені за допомогою хімічного травлення з використанням металів (MACE) за технологічним маршрутом, представленим на рис. 3.1.

Першим етапом була підготовка дослідних зразків до операції МАСЕ. Спочатку великі кремнієві підкладки КДБ-1 розрізалися на пластини розміром 2 см · 2 см на алмазному скрайбері «АЛМАЗ». Наступним кроком було проведено хімічне очищення нарізаних пластин за наступною інструкцією:

1. Обробка в перекисно-аміачному розчині за температури $T - 80^{\circ}$ С, протягом часу t - 10 хв. Співвідношення реагентів було наступним:

H_2O_2 : NH_4OH : H_2O

1 : 1 : 3

2. Промивання в двокаскадній ванні H₂O (тепла вода (60°C) та холодна вода (20°C));

3. Обробка в розчині плавикової кислоти HF (10%) за температури $T - 20^{\circ}$ С, протягом часу t - 30 с;

4. Промивання в холодній воді;

5. Обробка в перекисно-хлорному розчині за температури $T - 80^{\circ}$ С, протягом часу t - 10 хв. Співвідношення реагентів було наступним:

H_2O_2 : HCl : H_2O

1 : 1 : 3

6. Промивання в двокаскадній ванні H₂O (тепла вода (60°C) та холодна вода (20°C));

7. Обробка в розчині плавикової кислоти HF (10%) за температури $T - 20^{\circ}$ С, протягом часу t - 30 с;

8. Промивання в холодній воді.

Далі частина пластин була оброблена в спеціальному розчині за температури *T* – 80°С, протягом часу *t* – 20 хв, для отримання текстурованої поверхні зразків. Співвідношення реагентів було наступним: 970 мл H₂O/ 30 гр KOH/ 70 мл IPA.

Після всіх підготувань була проведена операція МАСЕ, що складається з двох етапів.

1 етап МАСЕ:

Пластинки кремнію (з текстурою і без) занурювали в розчин, що був створений наступним чином: 34/68 мг AgNO₃ розчинили в 10 мл H₂O, додали 4,42 мл плавикової кислоти, а далі об'єм суміші збільшили до 20 мл шляхом додавання H₂O. Тривалість першого етапу МАСЕ становила від 20 до 60 с за температури *T* – 20°C.

2 етап МАСЕ:

1

Після першого етапу пластинки (з текстурою і без) занурювали в розчин, що був створений наступним чином: 11 мл 40%-НГ розчинили в 30 мл H₂O та додали 0,4/0,8/1,2 мл 60%-H₂O₂. Тривалість другого етапу МАСЕ становила від 30 до 135 хв.

Наступним кроком було видалення залишків наночастинок срібла, що залишились після операції МАСЕ на поверхні структурованої кремнієвої підкладки. Наночастинки срібла були видалені шляхом занурення пластин в концентрованій кислоті HNO₃ на 1 год.

Частину зразків було оброблено в травниках кислотного та лужного типів для видалення порушеного шару. В якості кислотного травника використовувався наступний розчин:

40% HF : HNO₃ : CH₃COOH

1 : 4 : 4

Травлення відбувалося за температури *T* – 20°С протягом 5 хв. В якості лужного травника використовувався наступний розчин:

$NaOH : IPA : H_2O$

2 мг :10 мл: 4мл

Травлення відбувалося за температури T – 90°C протягом 5 хв.

Для отримання резистивних структур було достатньо нанести фронтальні металеві контакти. Для отримання діодів на кремнієвій підкладці р-типу формували p-n-перехід. Для цього проводили дифузію фосфору з боку SiNWs. Цей процес здійснювався в дифузійній печі з використанням рідкого джерела в два етапи. Спочатку домішки фосфору вводили в кремнієву підкладку при температурі 750°C протягом 5 хв. Потім домішки фосфору розповсюджувались при температурі 830°C протягом 20 хв.

З іншого боку підкладки зворотний контакт осаджувався за допомогою магнетронного розпилення алюмінієвої мішені. Робочі параметри у вакуумній установці під час осадження були такими: напруга 400 кВ, сила струму 4 А, тиск аргону 3×10⁻⁷ мм рт. ст., час осадження 40 хв. Потім алюмінієву плівку відпалювали в дифузійній печі при 650°C в середовищі з азотом. В результаті був отриманий тильний контакт товщиною 1,5 мкм.



Рисунок 3.1 – Технологічний маршрут виготовлення сенсорів на основі кремнієвих нанониток

Для формування точкових фронтальних контактів було виконано осадження металевої плівки Ті (титану)/Ni (нікелю) поверх кремнієвих нанодротів. Для цього використовувався метод електронно-променевого осадження. Плівки титану та нікелю осаджували у вакуумній установці за таких параметрів: тиск у камері 10⁻⁵ мм рт. ст., сила струму 120 мА, напруга 13 кВ. Час осадження плівок Ті і Ni становив 3 і 20 хв відповідно. В результаті були сформовані фронтальні контакти товщиною близько 0,5 мкм.

Заключним етапом було розрізання пластин на окремі прилади (діоди та резистори).

У табл. 3.1 представлено перелік зразків, отриманих за різних параметрів МАСЕ, таких як: t_1 – тривалість першого етапу МАСЕ, t_2 – тривалість другого етапу МАСЕ, наявність текстурованої поверхні пластини, обробка кислотним або лужним травником, одностороннє чи двостороннє травлення, кількість реагентів (AgNO₃ та H₂O₂).

Зразок	t_l ,	<i>t</i> ₂ ,	AgNO ₃ ,	H_2O_2 ,	Наявність	Вид	Одностороннє
N⁰	с	XB	МΓ	МЛ	текстури	травника	травлення
1	20	90	34	0,4	-	-	-
2	20	90	34	0,8	-	-	-
3	20	90	34	1,2	-	-	-
4	20	45	34	0,8	-	-	-
5	20	135	34	0,8	-	-	-
6	60	45	34	0,8	-	-	-
7	60	90	34	0,8	-	-	-
8	60	135	34	0,8	-	-	-
100	20	90	68	0,8	-	-	+
101	60	90	68	0,8	-	-	+

1

Таблиця 3.1 – Параметри МАСЕ для отриманих зразків пластин з SiNWs

Продовження таблиці 3.1

Зразок	<i>t</i> ₁ ,	<i>t</i> ₂ ,	AgNO ₃ ,	H_2O_2 ,	Наявність	BUT TROPULICO	Одностороннє
N⁰	c	XB	МΓ	МЛ	текстури	вид травника	травлення
102	20	30	68	0,8	-	-	+
104	20	90	68	0,8	-	Кислотний	+
105	20	90	68	0,8	-	Лужний	+
106	20	90	68	0,8	+	-	+
109	60	30	68	0,8	+	-	+
110	20	90	68	0,8	+	Лужний	+
111	20	90	68	0,8	+	Кислотний	+
112	20	90	68	0,8	-	-	+
113	20	90	68	0,8	+	-	+

3.2. Дослідження поверхневої морфології SiNWs

Поверхневу морфологію дослідних зразків досліджували за допомогою оптичного мікроскопа МКИ-2М Планар зі збільшенням 1000 разів, та атомносилового мікроскопу SOLVER Pro в напівконтактному режимі. Обробка зображень після атомно-силового мікроскопа відбувалася в програмі NOVA з площею сканування 50 на 50 мкм, 20 на 20 мкм та 10 на 10 мкм.

3.2.1. Метод оптичної мікроскопії

1

На рис. 3.2. ображено знімки в оптичному мікроскопі поверхні дослідних зразків після операції МАСЕ. Поверхня зразку на рис 3.2, а має вигляд поверхні типового пористого кремнію: сірі риски на знімку відповідають порам. Як видно з рис.3.2, б, збільшення часу осадження з 20 до 60 с. призводить до утворення більш розвиненої поверхні сенсора. Зменшення кількості AgNO₃ під час першої стадії МАСЕ з 68 до 34 мг (рис.3.2, в) призвело до менш розвинутої поверхні кремнієвої структури після МАСЕ.





Після обробки зразку в ізотропному (кислотному) травнику (рис.3.2, г) видно, що на поверхні формується розвинена наноструктура. Це обумовлено тим, що ізотропне травлення не залежить від кристалографічної орієнтації і травить виступи та западини з однаковою швидкістю. Обробка зразку в анізотропному травнику (лужний) призводить до вирівнювання поверхні (рис. 3.2, г), це пов'язано з тим, що анізотропне травлення залежить від кристалографічної орієнтації і має різну швидкість травлення. З рис. 3.2, д видно, що зразок має поверхню типового текстурованого кремнію, на поверхні якого утворена мережа яскравих чотирикутних утворень, які відповідають зображенню пірамідок текстури. Незбереження правильної форми піраміди пов'язано з утворенням на поверхні

пірамід, витравлених кремнієвих 1D структур. Обробка в анізотропному травнику призвела до формування більш розвиненої мережі кремнієвих 1D структур (рис. 3.2, е). А обробка в ізотропному травнику призвела до вирівнювання поверхні, але в меншій степені, ніж при відсутності текстурування (рис 3.2, є).

3.2.2. Метод атомно-силової мікроскопії

На рис. 3.3 зображено 2D та 3D вигляд масиву синтезованих кремнієвих нанониток, структурні параметри розраховані в табл. 3.2, синтезовані нанонитки характеризуються високою щільністю та шорскістю в діапазоні від 122 до 590 нм, середній розмір висоти кремнієвих нанониток в залежності від параметрів МАСЕ становив від 406 до 1507 нм, а максимальний розмір кремнієвих нанониток – з 1092 до 2774 нм.

Технологічні параметри зразка	Максимальна	Середня	Koedinicut
(час осадження/ час травлення/ вміст	висота	висота	Порсткості
AgNO ₃ / вміст H ₂ O ₂ / текстурування	нанониток,	нанониток,	нм
(+/-)/ додаткове травлення (-/ +)	HM	HM	11111
20 с/ 90 хв/ 68 мг/ 0.8 мл/ - / -	2146	736	226
60 с/ 90 хв/ 68 мг/ 0,8 мл/ - / -	2728	728	414
20 с/ 30 хв/ 68 мг/ 0,8 мл/ - / -	1092	406	122
20 с/ 150 хв/ 68 мг/ 0,8 мл/ - / -	1908	1238	396
20 с/ 90 хв/ 68 мг/ 0,8 мл/ + / -	2774	1507	590

Таблиця 3.2 – Розраховані структурні параметри кремнієвих нанониток

З отриманих знімків атомно-силового мікроскопа можна проаналізувати вплив часу осадження AgNO₃ під час першої стадії MACE. Збільшення часу осадження AgNO₃ з 20 до 60 с призвело до утворення більш розвинутої поверхні (рис. 3.3 а, б, в, г), про що свідчить збільшення коефіцієнта шорсткості (з 226 до 414 нм).





Рисунок 3.3 – SEM-знімки масиву синтезованих SiNWs: 2D (a, в, г, e) та 3D (б, г, д, ϵ) зображення за різного t_1 20 с (a, б,) та 60 с (в, г), а також за різного t_2 30 хв (г, д) та 150 хв (е, ϵ)

Збільшення часу травлення з 30 до 150 хв призвело до утворення максимальної довжини кремнієвих нанониток (з 1092 до 1908 нм), коефіцієнт

1

шорсткості також зріс (з 122 до 396 нм) (рис. 3.3, г, д, е, є). Попереднє текстурування пластин перед операцією МАСЕ призвело до збільшення коефіцієнту шорсткості, котрий зріс майже в два рази, і також призвело до збільшення середньої та максимальної висоти кремнієвих нанониток (з 736 до 1507 нм та з 2146 до 2774 нм відповідно).

3.3. Сенсори освітлення на основі SiNWs

3.3.1. Резистивні сенсори

1

Принцип дії резистивних сенсорів освітлення полягає в зростанні питомої провідності за рахунок генерації фотоносіїв внаслідок потрапляння світлового потоку на чутливий елемент.

Електричні та фоточутливі характеристики резистивних сенсорів освітлення на основі SiNWs були досліджені на основі темнових вольт-амперних характеристик (BAX) (рис 3.4, а, б, в) та люкс-амперних характеристик (ЛАХ) (рис.3.5, а, б, в) та розрахованих відповідних коефіцієнтів (табл. 3.3).

В роботі було проаналізовано залежність опору від параметрів МАСЕ, таких як: тривалість осадження та травлення під час першої та другої стадії МАСЕ відповідно (рис. 3.4, а), кількість використаних реагентів (AgNO₃ та H_2O_2) під час двох стадій МАСЕ (рис.3.4, б), наявність текстурування поверхні, додаткової обробки в лужному або кислотному травнику (рис. 3.4, в). Отримані криві на графіках ВАХ мають виражено лінійний та симетричний характер, демонструють високу провідність.



Рисунок 3.4 – Сімейства ВАХ резистивних сенсорів освітлення, синтезованих методом МАСЕ з різними технологічними параметрами: *t*₁ (20/60 c), *t*₂ (45/90/135 хв) (а); AgNO₃ (34/68 мг), H₂O₂ (0,4/0,8 мл) (б); текстурування поверхні, обробка кислотним або лужним травниками (в)

Темновий опір *R*^{*t*} було виміряно в режимі постійної напруги при 2 В та було розраховано за наступною формулою:

$$R_t = \frac{U}{I},\tag{3.1}$$

де *U* – напруга та *I* – струм.

Було одержано масив кремнієвих нанониток з темновим опором, який варіювався залежно від параметрів їх синтезу (від 25,9 до 203,9 Ом). Зростання тривалості першої стадії МАСЕ, а саме збільшення часу осадження AgNO₃ з 20 до 60 с викликало збільшення темнового опору в 2 рази. Збільшення часу травлення з 45 до 135 хв призвело до збільшення темнового опору (від 31,4 до 78,5 Ом). Також в роботі досліджувалася зміна концентрацій розчинів першої (AgNO₃) та другої стадії (H₂O₂): зміна AgNO₃ з 34 до 68 мг призвела до збільшення темнового опору (від 32,2 до 203,9 Ом), а зміна кількості H₂O₂ (від 0,4 до 0,8 Ом) призвела до зменшення темнового опору (від 64,3 до 32,2 Ом). Ці закономірності можуть бути пов'язані з формуванням в цих режимах більш структурно розвинутої поверхні

Вплив попереднього текстурування вихідної пластини перед операцією МАСЕ призвів до значного зменшення темнового опору (майже в п'ять разів). В свою чергу використання додаткових травників: анізотропний (лужний) викликав збільшення темнового опору більше, ніж в два рази, а ізотропний (кислотний) призвів до незначної зміни темнового опору (з 41,3 до 53,9 Ом). Різниця результатів у впливі різних механізмів травлення травників. Порівнюючи отримані дані видно, що найбільше значення темнового опору (203,9 Ом) має зразок, що було синтезовано за таких технологічних параметрів МАСЕ: час осадження 20 с, час травлення 90 хв, вміст AgNO₃ становив 68 мг, вміст H₂O₂ становив 0,8 мл, текстурування поверхні та обробка додатковим травником відсутні.

№ зразку	1	2	4	5	6	7	8	100
Rt, Ом	64,3	32,2	25,9	46,8	31,4	66,3	78,5	203,9
Кф, мА/лмВ	0,52	0,05	0,44	0,25	0,46	0,16	0,46	0,90
№ зразку	101	102	105	109	110	111	112	113
№ зразку <i>Rt</i> , Ом	101 69,7	102 75,9	105 117,3	109 86,2	110 84,9	111 53,9	112 86,7	113 41,3

Таблиця 3.3 – Розраховані коефіцієнти для сенсорів освітлення резистивного типу

Коефіцієнт фоточутливості Кф було розраховано за наступною формулою:

$$K_{\phi} = \frac{(I_{\phi 1} - I_{\phi 2})}{(E_1 - E_2) \cdot U \cdot S'},$$
(3.2)

де $I_{\phi 1}$ та $I_{\phi 2}$ – максимальне та мінімальне значення фотоструму, E_1 та E_2 – максимальне та мінімальне значення освітленості, U – робоча напруга, S – площа зразка.

Фоточутливі характеристики резистивних сенсорів освітленості були проаналізовані в залежності від ідентичних параметрів МАСЕ (рис. 3.3). Отримані графіки ЛАХ мають відносно лінійну залежність, але з різним кутом нахилу. Це означає, що технологічні режими синтезу SiNWs мають великий вплив на їх фоточутливі характеристики. З табл. З.З видно, що зміна параметрів першої та другої стадії МАСЕ: зміна t₁ (з 20 до 60 с) призвела до збільшення коефіцієнта фоточутливості більш, ніж в три рази, зміна t2 (з 45 до 135 хв) призвела до зменшення коефіцієнта чутливості (з 0,44 до 0,25 мА/лмВ). Було досліджено зміну кількості концентрації AgNO₃ з 34 до 68 мг, яка призвела до значного збільшення коефіцієнта фоточутливості в 18 разів (з 0,05 до 0,9 мА/лмВ). В свою чергу зміна вмісту розчину другої стадії МАСЕ H₂O₂ (з 0,4 до 0,8 мл) викликала зменшення фоточутливості (з 0,52 до 0,05 мА/лмВ). Попереднє текстурування вихідної пластини перед операцію МАСЕ призвело до покращення фоточутливих характеристик (з 0,29 до 0,59 мА/лмВ). Це обумовлено формуванням на поверхні зразків геометричної пастки для падаючого світла, що викликає збільшення коефіцієнту поглинання на поверхні сенсора. Додаткова обробка після операції МАСЕ в лужному травнику призвела до збільшення коефіцієнта фоточутливості (з 0,34 до 0,84 мА/лмВ), обробка в кислотному травнику також викликала зростання фоточутливих характеристик (з 0,34 до 0,59 мА/лмВ). Максимальний коефіцієнт фоточутливості становив 0,91 мА/лмВ за таких технологічних параметрів операції МАСЕ: час осадження 60 с, час травлення 90 хв, вміст AgNO₃ становив 68 мг, вміст H₂O₂ становив 0,8 мл, текстурування та додаткова обробка травником відсутні.



Рисунок 3.5 – Сімейства ЛАХ резистивних сенсорів освітлення, синтезованих методом МАСЕ з різними технологічними параметрами: *t*₁ (20/60 c), *t*₂ (45/90/135 хв) (а); AgNO₃ (34/68 мг), H₂O₂ (0,4/0,8 мл) (б); текстурування поверхні, обробка кислотним або лужним травниками (в)

3.3.2. Діодні сенсори

Принцип дії діодних сенсорів освітлення полягає в генерації фотоносіїв під дією освітлення, які змінюють зворотній струм p-n переходу залежно від рівня освітленості. Електричні та фоточутливі характеристики діодних сенсорів освітленості на основі SiNWs були дослідженні на основі темнових вольт-амперних характеристик (BAX) (рис 3.6) та люкс-амперних характеристик (ЛАХ) (рис.3.7) та розрахованих відповідних коефіцієнтів (табл. 3.4). Отримані графіки ВАХ демонструють випрямляючі властивості діодних структур. Коефіцієнт випрямлення розраховувався як відношення прямого струму до зворотного за напруги 1,2 В. Коефіцієнт фоточутливості визначався за формулою (3). Величина фотовідгуку вираховувалась як співвідношення світлового до темнового струму за напруги 1,2 В і рівні освітленості 20200 лк (рис. 3.6).



Рисунок 3.6 – Сімейства ВАХ діодних сенсорів освітлення, синтезованих методом МАСЕ з різними технологічними параметрами: *t*₁ (20/60 c), *t*₂ (45/90/135 хв) (а); AgNO₃ (34/68 мг), H₂O₂ (0,4/0,8 мл) (б); текстурування поверхні, обробка кислотним або лужним травниками (в)

№ зразку	1	2	3	4	5	6	7	8	100
Квип	157	221	265	125	142,7	124	149	84	67
<i>Кф</i> , мА/лмВ	2,6	1,2	0,8	2,1	0,8	2,3	1,5	1,2	2,8
Ісв/Ітм	18,3	15	14	6,1	11,5	17,7	12,2	3,7	6,6
№ зразку	101	102	104	105	109	110	111	112	113
Квип	13	82	1320	2	1170	33	1268	13	96
<i>К</i> ф, мА/лмВ	2,3	3,1	2,1	1,2	2,5	2,4	2,3	2,2	1,5
Ісв/Ітм	2,4	14,1	49,5	1,2	63	6,8	41,2	2,2	4,6

Таблиця 3.4 – Розраховані коефіцієнти для сенсорів освітлення діодного типу

В роботі було показано, що технологічні параметри МАСЕ сильно впливають на електричні параметри сенсорів діодного типу, а саме: тривалість обох стадій операції МАСЕ. Час осадження t_1 першої стадії МАСЕ при збільшенні з 20 до 60 с зменшує коефіцієнт випрямлення (з 67 до 13). Зміна часу травлення t_2 з 45 до 90 хв призводить до збільшення коефіцієнту випрямлення (з 125 до 221).

Було встановлено, що збільшення вмісту AgNO₃ з 34 до 68 мг зменшує коефіцієнт випрямлення (з 221 до 67). З іншого боку, при збільшенні кількості травника другої стадії МАСЕ H_2O_2 (з 0,4 до 1,2 мл), виникає збільшення коефіцієнту випрямлення (з 157 до 265). Як видно з табл. 3.3, наявність поверхневої текстури призводить до покращення електричних характеристик сенсора освітленості діодного типу на основі SiNWs (з 67 до 96). Також значний вплив на коефіцієнт випрямлення має обробка в додатковому травнику, а саме: у випадку кислотного травника коефіцієнт випрямлення збільшується майже в 20 разів (з 67 до 1320), і навпаки, у випадку лужного травника коефіцієнт випрямлення сильно погіршується (з 67 до 2). Зазначені тенденції пов'язані з тим, що ізотропне травлення травить з різною швидкістю і розвиває поверхню, а анізотропне травлення вирівнює поверхню.

Максимальний коефіцієнт випрямлення становив 1320, його було досягнуто за наступних технологічних параметрів операції МАСЕ: час осадження 20 с, час травлення 90 хв, вміст AgNO₃ становив 68 мг, H₂O₂ становив 0,8 мл, текстурування поверхні відсутнє, додаткова обробка в кислотному травнику.

3 рис. 3.7 видно, що синтезовані діодні структури характеризуються майже лінійними кривими на графіках ЛАХ. Але те, що при однакових рівнях освітленості сенсори освітленості мають різну величину струму, вказує на те, що технологічні параметри операції МАСЕ сильно впливають на фоточутливі характеристики сенсорів освітленості діодного типу на основі SiNWs. Збільшення часу осадження з 20 до 60 с призвело до покращення фоточутливих параметрів сенсора: коефіцієнт фоточутливості незначною мірою збільшився(з 2,1 до 2,3 мА/лмВ), а величина фотовідгуку збільшилася майже в три рази. Зміна вмісту травника першої стадії МАСЕ з 34 до 64 мг викликала збільшення коефіцієнту фоточутливості більше, ніж в два рази (з 1,2 до 2,8 мА/лмВ), але це негативно вплинуло на фотовідгук (зменшився з 15 до 6,6). Також було встановлено вплив зміни параметрів другої стадії МАСЕ (часу травлення та вмісту H₂O₂) на фоточутливі характеристики сенсорів освітленості діодного типу. Було встановлено, що збільшення часу травлення з 45 до 135 хв викликає зменшення коефіцієнту фоточутливості (з 2,1 до 0,8 мА/лмВ), але збільшує величину відгуку (з 6,1 до 11,5). Збільшення кількості H₂O₂ з 0,4 до 1,2 мг призвело до зменшення як коефіцієнту фоточутливості (з 2,6 до 0,8 мА/лмВ), так і фотовідгуку на 31%. Також було виявлено позитивний вплив текстурування поверхні на значення фоточутливих характеристик: коефіцієнт фоточутливості збільшується (з 1,2 до 2,3 мА/лмВ) і значення фотовідгуку зростає багатократно (з 1,2 до 41,2), що обумовлено тим, що падаюче світло потрапляє в геометричну пастку за рахунок пірамідальної структури. Окрім того було встановлено, що при додатковій обробці в кислотному та лужному травниках фоточутливі характеристики сенсора освітленості погіршуються: для кислотного травника коефіцієнт фоточутливості зменшується на 33,3 % (з 2,8 до 2,1 мА/лмВ), а для лужного – на 133,3 % (з 2,8 до 1,2 мА/лмВ). З іншого боку за додаткового травлення при обробці кислотним розчином фотовідгук покращується (з 6,6 до 49,5), у випадку ж з лужним травником значення фотовідгуку зменшується в три рази. Згідно з отриманими даними видно, що найкращого найбільшого значення

фоточутливості (3,1 мА/лмВ) було досягнуто за таких технологічних параметрів операції МАСЕ: час осадження 20 с, час травлення 30 хв, вміст AgNO₃ становив 68 мг, вміст H₂O₂ становив 0,8 мл, текстурування поверхні та додаткове травлення відсутні.



Рисунок 3.7 – Сімейства ЛАХ діодних сенсорів освітлення, синтезованих методом МАСЕ з різними технологічними параметрами: *t*₁ (20/60 c), *t*₂ (45/90/135 хв) (а); AgNO₃ (34/68 мг), H₂O₂ (0,4/0,8 мл) (б); текстурування поверхні, обробка кислотним або лужним травниками (в)

3.3.3. Фотоелектричні сенсори

Принцип роботи сенсорів фотоелектричного типу полягає в генерації фотоносіїв під дією світлового потоку і розділенні внутрішнім полем p-n переходу, що призводить до утворення різниці потенціалів, що називається фото-ЕРС.

Характеристики фотоелектричних сенсорів (табл. 3.5) на основі SiNWs досліджувалися на основі побудованих графіків залежності напруги розімкнутого кола *Upк* (рис. 3.8) та густини струму короткого замикання *Jкз* (рис. 3.9) від потужності сонячного випромінювання, та було розраховано коефіцієнт фоточутливості сенсорів в фотогенераторному режимі за формулою (3.3). Також було розраховано відносну зміну напруги розімкнутого кола (3.4).

№ зразку	1	2	3	4	5	6	7	8	100
<i>Uрк</i> , мВ	448	383	356	395	331	445	497	282	418
<i>Jкз</i> , мА/см ²	10,3	6,2	3,1	6,4	11,8	5,7	6,4	3,7	4,6
<i>Кф</i> , мА/Вт	116	80,0	40	83	147	65	72	39	39
<i>δU</i> _{рк} ,%	22,8	25,0	29,2	28,1	37,6	22,9	19,4	32,5	21,5
№ зразку	101	102	104	105	109	110	111	112	113
<i>Uрк</i> , мВ	439	476	503	301	406	398	501	323	393
<i>Jк</i> 3, мА/см ²	7,8	20,9	1,7	4,3	14,2	10,9	6,0	1,3	5,4
<i>Кф</i> , мА/Вт	86	203	19	43	134	110	67	13	62
$\delta U_{ m pk}$,%	35,6	19,4	10,0	86,1	14,5	38,2	8,1	34,5	38,5

Таблиця 3.5 – Фоточутливі характеристики сенсорів освітленості

фотоелектричного типу

$$K_{\Phi} = \frac{j_{\kappa_{32}} - j_{\kappa_{31}}}{p_2 - p_1},\tag{3.3}$$

де $j_{\kappa_{32}}$ та $j_{\kappa_{31}}$ – мінімальна та максимальна густина струму короткого замикання, p_1 та p_2 – мінімальна та максимальна потужність сонячного випромінювання.

$$\delta U \mathrm{p\kappa} = \frac{U_{\mathrm{p\kappa}2} - U_{\mathrm{p\kappa}1}}{U_{\mathrm{p\kappa}1}} \cdot 100\%, \qquad (3.4)$$

де $U_{p\kappa 2}$ та $U_{p\kappa 2}$ – мінімальна та максимальна напруга розімкнутого кола.

В ході роботи було досліджено фотоелектричні властивості сенсорів на основі SiNWs і було встановлено, що напруга розімкненого кола U_{DK} та густина струму замкненого кола J_{κ_3} (за потужності сонячного випромінювання 1000 Вт/м²) набували значень в діапазонах від 282 до 503 мВ та від 1,3 до 20,9 мА/см² відповідно, в залежності від різних технологічних параметрів операції МАСЕ. Згідно табл.3.4 збільшення часу осадження срібних наночастинок на першому етапі синтезу кремнієвих нанониток з 20 до 60 с призвело до покращення обох фотоелектричних параметрів, а саме: напруга розімкненого кола збільшилася з 418 до 439 мВ, так і густини струму короткого замикання (з 4,6 до 7,8 мА/см²). При зміні часу травлення другого етапу МАСЕ з 45 до 135 хв значення U_{рк} зменшилося на 20% (з 395 до 331 мВ), а величина $J_{\kappa 3}$ навпаки збільшилася майже в 2 рази (з 6,4 до 11,8 мА/см²). Протилежна ситуація спостерігається при збільшенні вмісту AgNO₃ в розчині на першому етапі МАСЕ з 34 до 68 мг: напруга розімкненого кола збільшується незначною мірою (з 383 до 418 мВ), а густина струму короткого замикання зменшується (з 6,2 до 4,6 мА/см²). Було досліджено, що збільшення кількості H₂O₂ на другому етапі МАСЕ з 0,4 до 1,2 мл негативно впливає на обидва показника фотоелектричних характеристик сенсорів освітлення фотоелектричного типу. Таким чином, величина $U_{p\kappa}$ зменшується на 21% (з 448 до 356 мВ) і значення J_{κ_3} зменшується більше, ніж в 3 рази. З іншого боку, наявність текстури призводить до покращення фотоелектричних характеристик, а саме збільшує і напругу розімкненого кола (з 323 до 393 мВ), і густину струму короткого замикання на 76% (з 1,3 до 5,4 мА/см²). Було виявлено, що за додаткової обробки в кислотному травнику досягається найбільше значення напруги розімкненого кола (503 мВ), але зменшується густина струму короткого замикання (з 4,6 до 1,7 мА/см²). При обробці в лужному розчині зменшується і $U_{p\kappa}$ (з 418 до 301 мВ) і незначною мірою J_{κ_3} (з 4,6 до 4,3 мА/см²). З табл. 3.4 видно, що найкращого співвідношення значень фотоелектричних характеристик було досягнуто за таких технологічних параметрів

операції МАСЕ: час осадження 20 с, час травлення 30 хв, вміст AgNO₃ становив 68 мг, вміст H₂O₂ становив 0,8 мл, текстурування поверхні відсутнє, додаткове травлення відсутнє.



Рисунок 3.8 – Сімейства фоточутливих параметрів (*U*_{*pк*}) фотоелектричних сенсорів освітлення, синтезованих методом МАСЕ з різними технологічними параметрами: *t*₁ (20/60 c), *t*₂ (45/90/135 хв) (а); AgNO₃ (34/68 мг), H₂O₂ (0,4/0,8 мл) (б); текстурування поверхні, обробка кислотним або лужним травниками (в)

Синтезовані структури фотоелектричного типу характеризуються майже лінійними кривими (рис. 3.9), що свідчить про придатність даних приладів у якості

ефективних сенсорів освітленості. З табл. 3.5 видно, що зміна технологічних параметрів операції МАСЕ також впливає на коефіцієнт чутливості та відносну зміну напруги розімкнутого кола сенсорів освітлення на основі SiNWs. Було виявлено, що збільшення часу тривалості обох стадій операції МАСЕ позитивно впливає на фоточутливі характеристики фотоелектричних сенсорів освітленості. Таким чином, збільшення часу осадження срібних наночастинок на першому етапі МАСЕ викликає більше, ніж двократний приріст коефіцієнту фоточутливості (з 39 до 86 мА/Вт) та збільшує відносну зміну напруги розімкненого кола (з 21,5 до 35,6 %).Збільшення часу травлення на другому етапі МАСЕ з 45 до 135 хв також призводить до значного росту K_{ϕ} на 57% (з 83до 147 мА/Вт) та збільшення $\delta U_{\rm pk}$ (з 28,1 до 37,6 %). Було досліджено, що збільшення кількості AgNO₃ з 34 до 68 мг фоточутливі негативно впливає на показники сенсорів освітленості фотоелектричного типу на основі SiNWs, зменшуючи коефіцієнт фоточутливості більше, ніж в половину (з 80 до 39 мА/Вт) та відносну зміну напруги розімкненого кола з 25,0 до 21,5 %. Збільшення вмісту H₂O₂ з 0,4 до 1,2 мл позитивно впливає тільки на $\delta U_{\rm pk}$ (з 22,8 до 29,2 %), тоді як K_{ϕ} зменшується в три рази. Слід зазначити, що текстурування поверхні пластини до операції МАСЕ покращує одразу обидва параметра фоточутливих характеристик сенсорів освітленості, що виражається у збільшенні коефіцієнта фоточутливості майже вдвічі (з 39 до 62 мА/Вт) та відносної зміни напруги розімкненого кола з 21,5 до 38,5 %. З табл. 3.4 видно, що обробка додатковими травниками поверхні пластини має різний вплив на фоточутливі характеристики. Тобто, додавання кислотного травника зменшує K_{ϕ} (з 39 до 19 мА/Вт) та $\delta U_{\rm nk}$ більше ніж в 2 рази (21,5 до 10 %), тоді як лужний травник навпаки утворює більш розвинену структуру, що покращує поглинання світла, і тим самим збільшує K_{ϕ} (з 39 до 43 мА/Вт) та $\delta U_{\rm pk}$ (з 21,5 до 86,1 %). Найбільшого коефіцієнту фоточутливості (203 мА/Вт) було досягнуто за таких технологічних параметрів операції МАСЕ: час осадження 20 с, час травлення 30 хв, вміст AgNO₃ становив 68 мг, вміст H₂O₂ становив 0,8 мл, текстурування поверхні відсутнє, додаткове травлення відсутнє. Максимальне значення відносної зміни напруги

1

розімкненого кола становило 86,1%, що відповідає наступним технологічним параметрам операції МАСЕ: час осадження 20 с, час травлення 90 хв, вміст AgNO₃ становив 68 мг, вміст H_2O_2 становив 0,8 мл, текстурована поверхня, додаткове травлення відсутнє.



Рисунок 3.9 – Сімейства фоточутливих характеристик (*J*_{к3}) фотоелектричних сенсорів освітлення, синтезованих методом МАСЕ з різними технологічними параметрами: *t*₁ (20/60 c), *t*₂ (45/90/135 хв) (а); AgNO₃ (34/68 мг), H₂O₂ (0,4/0,8 мл) (б); текстурування поверхні, обробка кислотним або лужним травниками (в)

3.4. Сенсори температури на основі SiNWs

3.4.1. Резистивні сенсори

Принцип дії резистивних сенсорів температури базується на зміні опору сенсора в залежності від температури. Електричні властивості сенсорів температури резистивного типу були розглянуті у підрозділі 3.3.1. Термочутливі параметри даних сенсорів були виміряні на основі темнових вольт-амперних характеристик (BAX) (рис.3.4) та розрахованих відповідних коефіцієнтів (табл.3.6).

Таблиця 3.6 – Електричні та термочутливі параметри резистивних сенсорів температури

№ зразку	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>R</i> , Ом	62	28	38	47	32	66	92	54
<i>Sp</i> , ppm/K	321	221	48	1628	812	275	986	989
№ зразку	100	102	105	109	110	111	113	
<i>R</i> , Ом	200	67	106	85	79	54	43	
<i>Sp</i> , ppm/K	2336	1215	575	869	428	786	193	

Термочутливість резистивних сенсорів температури на основі SiNWs визначалася як відносна зміна опору при зміні температури від 20 до 80°С. З табл.3.5 видно, що зміна технологічних параметрів МАСЕ значно впливає на величину термочутливості, оскільки діапазон виміряних значень термочутливості становить 48 – 2336 ррт/К. Зміна параметрів першої стадії МАСЕ позитивно впливає на термочутливі характеристики резистивних сенсорів температури на основі SiNWs. Таким чином, зростання часу осадження з 20 до 60 с покращує термочутливість сенсорів температури з 221 до 986 ррт/К, а зміна вмісту AgNO₃ в розчині з 34 до 68 мг на порядок збільшує термочутливість (з 221 до 2336 ррт/К). Зміна параметрів другого етапу МАСЕ навпаки негативно впливає на термочутливі параметри сенсорів: при збільшенні тривалості другої стадії МАСЕ з 45 до 135 хв

відбувається зменшення термочутливості на 50%, як і зміна вмісту перекису водню з 0,4 до 1,2 мл, яка викликала зменшення термочутливості сенсорів температури з 321 до 48 ppm/К. На відміну від електричних характеристик, наявність текстурованої поверхні покращує термочутливість сенсорів резистивного типу, збільшуючи її на 37% (з 575 до 786 ррт/К). Обробка текстурованих зразків в додаткових травниках призводить до зростання термочутливості: у випадку з (лужним) травником обробка забезпечила збільшення анізотропним термочутливості з 193 до 428 ррт/К, а додаткова обробка ізотропним (кислотним) - з 193 до 786 ppm/К. Найбільшого значення термочутливості (2336 ppm/К) було досягнуто за таких параметрів МАСЕ: час осадження 20 с, час травлення 90 хв, вміст AgNO₃ становив 68 мг, H₂O₂ становив 0,8 мл, текстурування поверхні та додаткове травлення відсутні.

3.4.2. Діодні сенсори

Принцип роботи термодіода полягає в зміні падіння напруги на p-n переході при зміні температури за сталого струму. Електричні властивості сенсорів температури діодного типу були розглянуті у підрозділі 3.3.2. Термочутливі властивості діодних сенсорів температури на основі SiNWs досліджувалися за допомогою темнових вольт-амперних характеристик та розрахованих коефіцієнтів випрямлення та термочутливості (табл. 3.7).

Величина термочутливості розраховувалася за формулою:

$$U(T) = U(T_0) - S \cdot (T - T_0), \qquad (3,5)$$

де U(T) і U(T0) – прикладені зміщення при максимальній T і мінімальній температурах T0 відповідно, S – коефіцієнт термочутливості, який було виміряно при 100 мкА, оскільки пристрій самонагрівається при більшій силі струму, викликаючи помилки у виміряних значеннях температури.

№ зразку	1	2	3	4	5	6	7	8	100
Кв	123	165	91	49	6	77	152	44	55
<i>S</i> , мВ/К	2,3	0,9	1,3	2	1,3	1,3	1,8	1,3	1,7
№ зразку	101	102	104	105	109	110	111	112	113
Кв	14	57	1924	2	2503	32	1745	54	90
<i>S</i> , мВ/К	0,8	1,5	2,3	0,2	2	1,0	2,5	1,7	1,5

Таблиця 3.7 – Електричні та термочутливі параметри діодних сенсорів температури

В табл. 3.7 та на рис.3. 10 продемонстровано як по різному впливають часи обох етапів МАСЕ на термочутливість діодного сенсора. При збільшенні тривалості осадження срібних наночастинок з 20 до 60 с коефіцієнт термочутливості виріс в 2 рази (з 0,9 до 1,8 мВ/К), а при збільшені часу травлення з 90 до 135 хв термочутливість сенсора зменшилася з 2 до 1,3 мВ/К. Збільшення вмісту AgNO₃ в розчині на першій стадії МАСЕ з 34 до 68 мг призводить до росту чутливості з 0,9 до 1,7 мВ/К. При збільшенні кількості H_2O_2 з 0,4 на другому етапі МАСЕ чутливість сенсора зменшилася з 2.3 до 0,9 мВ/К. Попереднє текстурування поверхні зразку зменшує термочутливість більше ніж вдвічі. Використання обробки в кислотного травнику покращило термочутливі характеристики зразків (з 1,7 до 2,3 мВ/К), а у випадку лужного травника погіршило до 0,2 мВ/К. Найкращими термочутливими властивостями (2,5 мв/К) характеризується зразок, який було синтезовано за наступних параметрів МАСЕ: час осадження 20 с, час травлення 90 хв, вміст AgNO₃ становив 68 мг, вміст H₂O₂ становив 0,8 мл, поверхня текстурована, додаткова обробка кислотним травником.

1


Рисунок 3.10 – Сімейства термочутливих характеристик діодних сенсорів, синтезованих методом МАСЕ з різними технологічними параметрами: *t*₁ (20/60 с), *t*₂ (45/90/135 хв) (а); AgNO₃ (34/68 мг), H₂O₂ (0,4/0,8 мл) (б); текстурування поверхні, обробка кислотним або лужним травниками (в)

3.5. Сенсори вологості на основі SiNWs

3.5.1. Діодні сенсори

Принцип роботи діодного сенсора вологи базується на зміні значення зворотного струму залежно від рівня відносної вологості. Електричні властивості

сенсорів вологи діодного типу були розглянуті у підрозділі 3.3.2. Вологочутливі властивості діодних сенсорів температури на основі SiNWs досліджувалися за допомогою сольового гігростату з різними рівнями вологості на основі коефіцієнта вологочутливості (табл. 3.8), що визначався з графіків залежності зворотного струму від значення відносної вологості як показник експоненти апроксимуючої кривої (рис. 3. 11). Величина відносної вологості була фіксованою та варіювалися залежно від основи насиченого розчину солі з дистильованою водою: 12% (LiCl), 33% (MgCl₂), 60% (NaBr), 75% (NaCl), 85% (KCl), 98% (H₂O). Вимірювання проводилися при зворотній напрузі в 4 В, адже при такому значенні досягалася максимальна чутливість сенсора вологості.

Таблиця 3.8 – Коефіцієнт вологочутливості діодних сенсорів вологості

№ зразку	1	2	3	4	5	6	7	8	100
S, (%RH) ⁻¹	1,1	2	1	1	0,5	1,4	0,8	1	1,5
№ зразку	101	102	104	105	109	110	111	112	113
S, (%RH) ⁻¹	2,1	0,8	3	0,2	4,9	1,8	3,2	0,8	1,6

З табл.3.8 видно, що зміна технологічних параметрів МАСЕ значно впливає на величину вологочутливості, що підтверджує діапазон виміряних даних: 0,2 - 4,9 (%RH)⁻¹. В ході вимірювань було визначено, що збільшення часу осадження срібла на першому етапі МАСЕ (з 20 до 60 с) покращує вологочутливість на 29% (з 1,5 до 2,1 (%RH)⁻¹). З іншого боку, збільшення вмісту нітрату срібла на другому етапі МАСЕ негативно вплинуло на вологочутливий параметр, і призвело до його зменшення (з 2 до 1,5 (%RH)⁻¹). Такий ефект можна пояснити наступним чином: більша кількість AgNO₃ підвищує вірогідність утворення срібних дендритів на поверхні приладу.

Зміна ж параметрів другого етапу МАСЕ призвела до неоднозначних результатів. У випадку зміни часу травлення з 45 до 135 хв, найбільший показник вологочутливості спостерігався за часу 90 хв (2 (%RH)⁻¹)). Такий же результат було отримано при зміні вмісту перекису водню з 0,4 до 1,2 мл: ідентичне значення

вологочутливості (2 (%RH)⁻¹)) було досягнуто при 0,8 мл H₂O₂. Попереднє текстурування поверхні кремнієвої пластини вплинуло на вологочутливість в незначній мірі (з 1,5 до 1,6 (%RH)⁻¹)).



Рисунок 3.11 – Сімейства вологочутливих характеристик діодних сенсорів, синтезованих методом МАСЕ з різними технологічними параметрами: *t*₁ (20/60 с), *t*₂ (45/90/135 хв) (а); AgNO₃ (34/68 мг), H₂O₂ (0,4/0,8 мл) (б); текстурування поверхні, обробка кислотним або лужним травниками (в)

Також було досліджено вплив додаткової обробки в травниках з різним механізмом травлення. Таким чином, травлення кислотним травником призвело до збільшення вологочутливості в 2 рази. А у випадку обробки лужним травником

чутливість набагато зменшилася (з 1,5 до 0,2 (%RH)⁻¹)). Однак, комбінація текстурування з додатковою обробкою травником покращує вологочутливість як для анізотропного травника (з 1,6 до 1,8 (%RH)⁻¹)), так і для ізотропного (з 1,6 до 3,2 (%RH)⁻¹)). Максимальне значення вологочутливості (4,9 (%RH)⁻¹)) було отримано за таких технологічних параметрів операції МАСЕ: час осадження 60 с, час травлення 30 хв, вміст AgNO₃ становив 68 мг, вміст H₂O₂ становив 0,8 мл, попереднє текстурування поверхні, додаткове травлення відсутнє.

ВИСНОВКИ

Під час виконання дипломної роботи було здійснено літературний огляд технологічних методів синтезу кремнієвих нанониток та приладів на їх основі. Було встановлено переваги та недоліки різних методів синтезу кремнієвих нанониток, а також набір ключових технологічних параметрів в межах кожного методу. Також проведено огляд розроблених на сьогодні сенсорів на основі кремнієвих нанониток.

В експериментальній частині було розроблено технологію синтезу діодних та резистивних сенсорів освітленості, температури та вологості на основі SiNWs, а також визначено оптимальні технологічні режими їх синтезу для отримання покращених фоточутливих, термочутливих та вологочутливих характеристик отриманих сенсорів.

Максимальні коефіцієнти чутливості, отримані в даній роботі для сенсорів на основі SiNWs були наступними: для фоторезистора (0,91 мА/лВ), для фотодіода (3,1 мА/лВ), для фотоелектричного сенсора освітленості (203 мА/Вт), для терморезистора (2336 ррт/К), для термодіода (2,5 мВ/К), для діодного сенсора вологості (4,9 (%RH)⁻¹).

Оптимальними технологічними умовами МАСЕ для синтезу кремнієвих нанониток для застосування їх в сенсорах навколишнього середовища є такі умови: час осадження наночастинок срібла 20 - 60 с, час травлення кремнію 30 - 90 хв, вміст AgNO₃ 68 мг, H₂O₂ 0,8 мг, текстурування та обробка в кислотному травнику (опційно).

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

 Gautam, V. Silicon nanowires/reduced graphene oxide nanocomposite based novel sensor platform for detection of cyclohexane and formaldehyde / V. Gautam, A. Kumar, R. Kumar, V. J. Kumar, Nagpal // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2021. – Vol. 123. – P. 105571.

2. Rani, S. Hybrid and Combined Processes for Air Pollution Control: Methodologies, Mechanisms and Effect of Key Parameters / S. Rani, S. C. Roy. – Amsterdam: Elsevier Inc., 2022. –376 p.

Coffer, J. Semiconducting Silicon Nanowires for Biomedical Applications /
 J. Coffer. – Soston: Woodhead Publishing, 2022. – 296 p.

4. Kumar, V. Nanosilicon / V. Kumar. – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2007. – 368p.

Fasoli, A. Overview and status of bottom-up silicon nanowire electronics /
 A. Fasoli, W.I. Milne // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2012. – Vol.
 15. – P. 601 – 614.

Yu, P. Design and fabrication of silicon nanowires towards efficient solar cells / P. Yu, J. Wu, S. Liu, J. Xiong, C. Jagadish, Z. M. Wang // Nano Today. – 2016. – Vol. 11. – P. 704 – 737.

7. Solanki, A. Top-Down Etching of Si Nanowires / A. Solanki, H. Um // Semiconductors and Semimetals. – 2018. – Vol. 98. – P. 71 – 149.

Chena, X. Nanowire-based gas sensors / X. Chena, C. K. Y. Wong, C. A.
 Yuan, G. Zhang // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 177. – P. 178 – 175.

9. Han, H. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications / H. Han, Z. Huang, W. Lee // Nano Today. – 2014. – Vol. 9. – P. 271 – 304.

 Alhmoud, H. MACEing silicon: Towards single-step etching of defined porous nanostructures for biomedicine / H. Alhmoud, D. Brodoceanu, R. Elnathan, T. Kraus, N. H. Voelcker // Progress in Materials Science. – 2021. – Vol. 120. – P.100817. 11. Kuech, T. F. Handbook of crystal growth / T. F. Kuech. – Elsevier B.V., 2014. – 1346 p.

12. Micro-fabrication in IMSE Cleanroom. – Режим доступу до електронного pecypcy: <u>https://epsc.wustl.edu/imse/website/ti_rie.html</u>.

13. Plasma etching and cleaning strategy for better product quality. – Режим доступу до електронного ресурсу: https://www.thierry-corp.com/plasma-etching-and-cleaning-strategy-for-better-product-quality.

14. Ni, L. VLS silicon nanowires based resistors for chemical sensor applications / L. Ni, E. Jacques, R. Rogela, A. C. Salaün, L. Pichon, G. Wenga // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 47. – P. 240 – 243.

Akbari-Saatlu, M. Silicon Nanowires for Gas Sensing: A Review / M.
 Akbari-Saatlu, M. Procek, C. Mattsson, G. Thungström, H. Nilsson, W. Xiong, B. Xu, Y.
 Li, H. H. Radamson // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10.– P. 2215.

16. Chang, Y. VOC detection using multimode e-nose composed of bulk acoustic wave resonator and silicon nanowire field effect transistor array / Y. Chang, H. Qu, X. Duan, L. Mu, M. A. Reed // IEEE Sensors. -2016. -P. 1 - 3.

17. Zhao, X. A silicon nanowire heater and thermometer / X. Zhao, Y. Dan // Applied physics letters. – 2017. – Vol. 111. – P. 043504.

 Ліневич Я.О. Сенсори температури на основі кремнієвих нанониток, одержених методом метало-стимульованого хімічного травлення / Я.О. Ліневич,
 В.М. Коваль, М.Г. Душейко, М.О. Лакида // Перспективні технології та прилади. – №21. – 2022 – С.137-145.

 Linevych, Y. Silicon Diode Structures Based on Nanowires for Temperature Sensing Application / Y. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, Y. Yakymenko, M. Lakyda
 V. Barbash // 42th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). Conference Proceedings. – Kyiv (Ukraine), 2022. – P.190-195.

 Ліневич Я.О. Синтез та дослідження кремнієвих 1D нанорозмірних структур для застосування в сенсорах освітленості / Я.О. Ліневич, В.М. Коваль, М.Г. Душейко, М.О. Лакида // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки. – 2022. – 4 том. – С. 327 – 337. 21. Ліневич, Я. О. Сенсори на основі нанорозмірних кремнієвих 1D структур для промислового, екологічного та медичного моніторингу / Я. О. Ліневич, В. М. Коваль // Мікросист., Електрон. та Акуст. – 2022. – Т. 27, вип. 2. – С. 264376–1

22. Sahoo, M. K. Integration of silicon nanowires in solar cell structure for efficiency enhancement: A review / M. K. Sahoo, P. Kale // Journal of Materiomics. – 2019. – Vol. 5. – P. 34-48.

23. Taghinejad, H.. Fabrication and modeling of high sensitivity humidity sensors based on doped silicon nanowires / H. Taghinejad, M. Taghinejad, M. Abdolahad,
A. Saeidi, S. Mohajerzadeh // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 176. –
P. 413 – 419.

1