

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы Икрамовой Салтанат Бауыржанқызы на тему «Влияние пористости на электрические и оптические свойства наноструктурированных полупроводниковых сенсоров», представленной на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по специальности «6D071900 – Радиотехника, электроника и телекоммуникации»

Общая характеристика работы. В диссертационной работе представлены результаты экспериментального исследования параметров и характеристик чувствительных элементов молекулярной сенсорики, которые можно интегрировать с устройствами и приборами твердотельной электроники, состоящих из слоев кремниевых нитевидных наноструктур с осажденными на их поверхность наночастицами золота.

Актуальность темы

Химические сенсоры с низкой рабочей температурой, быстрыми динамическими характеристиками и высокой селективностью востребованы для мониторинга окружающей среды и охраны здоровья. Чувствительность и селективность сенсоров определяются свойствами чувствительного материала. Таким образом, исследование электрических и оптических сенсорных откликов полупроводникового чувствительного элемента является одной из актуальных задач современной электроники.

Активно разрабатываются и используются различные типы газовых сенсоров в основном на основе пористых широкозонных полупроводниковых оксидов металлов, таких как: SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , ZnO , CuO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , NiO , PdO , In_2O_3 . Тем не менее, к существенным недостаткам таких сенсоров можно отнести недостаточную стабильность их отклика, а также необходимость нагревания чувствительного элемента до температур (250-500°C), что может приводить к дополнительным энергозатратам, деградации материала чувствительного слоя с течением времени и к определенным рискам, связанным с работой в пожароопасной и взрывоопасной атмосфере. Поэтому разработка новых полупроводниковых чувствительных элементов для обнаружения молекул в окружающей среде при температурах близких к комнатной весьма актуальна.

Среди различных чувствительных материалов кремниевые нанонити привлекли к себе пристальное внимание из-за их многообещающих сенсорных свойств, биосовместимости, большой удельной поверхности, возможностью ее модификации с помощью различных функциональных групп, быстрым временным откликом и хорошей воспроизводимостью оптических и электрических характеристик при комнатной температуре, а также совместимостью с современной полупроводниковой технологией на основе кремния.

Рост пористых кремниевых слоев с помощью металл- стимулированного химического травления (МАСЕ) приводит к образованию массивов кремниевых нанонитей, которые могут служить активным сенсорным материалом для

адсорбции молекул газа и жидкости. Несмотря на большое число исследовательских работ по изучению закономерностей формирования и физических свойств кремниевых нанонитей, отсутствуют завершённые исследования по молекулярной сенсорике в таких структурах.

Известно, что присутствие высокопроводящих металлических наночастиц в массивах пористых кремниевых нанонитей приводит к появлению у таких систем ряда новых уникальных свойств, важных для сенсорных применений. Среди них такие, как локализованный поверхностный плазмонный резонанс, который заключается во взаимодействии электромагнитного излучения в видимой области спектра со свободными поверхностными электронами металлических наночастиц, вследствие чего происходит поверхностное усиление комбинационного рассеяния света (гигантское комбинационное рассеяние или SERS-эффект). В настоящее время эффект SERS широко используется для обнаружения молекул-мишеней в низких концентрациях, важных для многочисленных приложений, от экологии и химии до биосенсорики, включая биомедицинскую диагностику. Эффективность SERS-активных поверхностей обычно характеризуется коэффициентом усиления, который зависит от морфологии подложки и физических свойств плазмонных наночастиц. Максимальная эффективность SERS часто связана с образованием так называемых «горячих точек» электрического поля, образуемых близким расположением металлических наночастиц. Воспроизводимость и стабильность сигнала SERS является важным показателем для оценки эффективности SERS-активных поверхностей, а это означает, что поверхность должна быть хорошо контролируемой и стабильной в течение длительного времени. Таким образом, поиск универсальной и высокоэффективной подложки для SERS биомолекул для создания эффективных электронных приборов (сенсоров) все еще продолжается, разрабатываются новые технологии и предлагаются новые наноструктурированные материалы и методы их использования.

Несмотря на то, что основные физико-химические свойства кремниевых нанонитей для оптоэлектронных приборов были детально исследованы, ряд важных для сенсорики вопросов, таких как влияние пористости полупроводникового чувствительного элемента на электрические и оптические сенсорные отклики изучены в недостаточной степени. Одной из возможных причин, препятствующих использованию электрических сенсорных откликов пористых кремниевых наноструктур в молекулярной сенсорике, является фактор постепенного окисления их поверхности, который также зависит от пористости. На сегодняшний день одной из актуальных задач радиоэлектроники и оптоэлектроники является создание эффективных электронных сенсорных приборов на основе использования одновременного электрического и оптического отклика в структурах пористых кремниевых нанонитей.

Целью работы является экспериментальное исследование влияния пористости на электрические и оптические сенсорные отклики полупроводниковых сенсорных элементов на основе слоев кремниевых нитевидных наноструктур с осажденными на их поверхность наночастицами золота.

Задачи исследования

1. Установить и оптимизировать технологические режимы изготовления полупроводникового элемента молекулярного сенсора на основе кремниевых нанонитей с осажденными на их поверхность наночастицами золота.

2. Исследовать влияние пористости чувствительного элемента молекулярного сенсора на электрические сенсорные отклики в парах газообразного аммиака и выявить оптимальное значение пористости для достижения максимальной чувствительности.

3. Исследовать влияние пористости на сигнал относительной интенсивности комбинационного рассеяния света от молекул органических красителей в сенсорных структурах и выявить основные закономерности формирования сенсорного сигнала в таких структурах.

Объекты исследования: молекулярные сенсорные элементы на основе пористых кремниевых нанонитей, наночастицы золота, поверхностные плазмоны, пористость.

Предмет исследования: морфология, электрические и оптические свойства сенсорных материалов на основе кремниевых нанонитей с осажденными на их поверхность наночастицами золота, поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние света, плазмоника, молекулярная сенсорика.

Методы исследования: металл-стимулированное химическое травление, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рамановская спектроскопия, box-counting, ImageJ, ртутная порометрия, химическое осаждение металлов из водных растворов, методика измерения вольт-амперных характеристик исследуемых образцов с помощью цифровой универсальной станции NI ELVIS II+, регистрация оптических характеристик сенсоров с использованием спектрофотометра Ntegra Spectra, NT-MDT.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Оптоэлектронный сенсор для детектирования молекул с оптическим и электрическим получением сигналов при комнатной температуре, основанный на слоях кремниевых нанонитей с последующим осаждением на их поверхность наночастиц золота показывает наибольшую эффективность при следующих параметрах: длина кремниевых нанонитей от 5 до 35 μm с поперечным сечением порядка 100 нм, размеры наночастиц золота около 10 нм и значения пористости пленок в интервале от 50 до 85 %.

2. Электрический сенсорный отклик к парам аммиака при концентрации порядка 100 ppm в сенсорных структурах на основе массива кремниевых нанонитей длиной порядка 10 μm и пористостью около 70 % увеличивается в 5-7 раз в случае добавления на поверхность нанонитей наночастиц золота и наблюдается при приложенном к структурам напряжении 1-10 В и протекающем токе 1-25 мА.

3. Оптический сенсорный отклик, основанный на эффекте гигантского комбинационного рассеяния света от молекул органических красителей, адсорбированных в структурах кремниевых нанонитей с золотыми наночастицами достигает наибольших значений при пористости активного

элемента около 50 %, коэффициент усиления сенсорного сигнала относительной интенсивности составляет порядка 10^5 , а молекулы аналита детектируются с порогом обнаружения 10^{-15} моль.

Научная новизна работы заключается в следующем

1. Экспериментально исследованы влияние пористости на электрические сенсорные отклики полупроводниковых чувствительных материалов на основе кремниевых нанонитей с осажденными наночастицами золота в парах газообразного аммиака и выявлено оптимальное значение пористости около 70 % для достижения максимальной чувствительности.

2. Исследованы оптические сенсорные отклики от молекул органических красителей в наноструктурированных сенсорных материалах на основе кремниевых нанонитей с осажденными наночастицами золота и установлено, что оптимальная пористость таких структур для детектирования молекул составляет около 50%.

3. Установлено, что сенсорные материалы на основе кремниевых нанонитей с осажденными наночастицами золота, можно использовать для детектирования молекул органических красителей при концентрации порядка 10^{-15} моль.

Научно-практическая значимость исследования

1. Результаты исследования позволяют найти технологические режимы получения сенсорных элементов, дающие плотные массивы кремниевых нанонитей с золотыми наночастицами для обнаружения малых молекул-мишеней, что может быть полезен при подготовке чувствительного элемента оптоэлектронного сенсора для биомедицинских и экологических применений.

2. Полученные результаты по исследованию влияния пористости кремниевых нанонитей на электрические и оптические отклики сенсорных материалов могут быть применены при изготовлении новых типов молекулярных сенсоров и повышения эффективности их работы.

Источниками исследования являются основные экспериментальные положения современной наноэлектроники, а также смежных областей науки и техники, таких, как, сенсорная технология, плазмоника, а также результаты оригинальных научных работ, приведенных в списке использованных источников.

Личный вклад автора. Основные этапы работ, получение образцов кремниевых нанонитей и осаждения на их поверхность металлических наночастиц, нанесение контактов на поверхность образцов, исследование электрических и оптических свойств, определение пористости и анализ полученных результатов были выполнены лично автором. Микрофотографии, полученные с помощью сканирующего и просвечивающего электронного микроскопа, автор получил лично в рамках стажировки в г. Астана. Основные исследовательские работы проводились в Национальной нанотехнологической лабораторий открытого типа и в лаборатории полупроводникового приборостроения физико-технического факультета КазНУ им. Аль-Фараби. Микрофотографии чистых пористых кремниевых нанонитей и пористых кремниевых нанонитей с золотыми и серебряными наночастицами, измерение оптических свойств проводились в г. Астана в лаборатории перспективных

исследований материалов и лазерных технологий (AMRELAT) Назарбаев университет. Автором в составе исследовательской группы отработана технология получения и методика структурной и плазмонной модификации электронных и оптических свойств тонких пленок кремниевых нанонитей. Защищаемые положения, основные результаты и выводы выполнены совместно с научными консультантами.

Достоверность результатов работы обеспечена применением комплекса взаимодополняющих структурных, электрических, оптических методов исследования: просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, оптической спектроскопии отражения, измерения вольт-амперной характеристики сенсоров, определение пористости наноструктур.

Апробация работы

По результатам исследований опубликовано 11 работ, в том числе 4 – в изданиях, рекомендуемых Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования РК, 2 - в международных научных журналах, индексируемых Web of Science и/или Scopus (International Journal of Molecular Sciences – Q1, IF 6.628; Applied Sciences – Q2, IF 2.921), 1 – в научных изданиях, входящая в базу российский индекс научного цитирования, 3 публикации в сборниках тезисов докладов международных конференций, в т.ч. 1 зарубежных (The 6-th International Symposium and Schools for Young Scientists on Physics, Engineering and Technologies for Biomedicine. November 20-24, 2021. Moscow) и имеется 1 авторское свидетельство (№28638, 7.09.2022 г.).

Связь темы диссертации с планами научных работ

Диссертационная работа выполнялась в рамках НИР по программе грантового финансирования научных исследований КН МНВО РК по теме: «Взаимосвязь нелинейных электрических, оптических и фрактально-геометрических характеристик наноструктурированных полупроводников», № ГР 0118РК00200 (в 2018 - 2020 г) и программы совместных исследований Назарбаев Университета (CRP) «Разработка и валидация гибридной спектроскопии Бриллюэна-Рамана для неинвазивной оценки механохимических свойств белков мочи как биомаркеров заболеваний почек» № 091019CRP2105 (2020-2022 г.).

Структура и объём диссертации. Работа состоит из введения, основной части (обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения), заключения, списка использованной литературы. Объём диссертации составляет 109 страниц машинописного текста, включая 82 рисунков, 6 таблиц, 31 формул и 123 источников использованной литературы.