

# Нитевидные нанокристаллы соединений III–V как элементы сенсорики малых концентраций аммиака

В. М. Кондратьев<sup>1</sup>, А. Д. Большаков<sup>2</sup>

Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет имени Ж.И. Алфёрова РАН  
<sup>1</sup>kvm\_96@mail.ru, <sup>2</sup>ACR1235@mail.ru

С. С. Налимова<sup>3</sup>, В. А. Мошников<sup>4</sup>

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)  
<sup>3</sup>sskarpova@list.ru, <sup>4</sup>vamoshnikov@mail.ru

**Аннотация.** Аммиак – это неорганический агент, встречающийся как в природе, так и в организме человека, что представляет большой интерес для современной сенсорики. Во-первых, аммиак в концентрациях порядка 1 ppm вырабатывается человеком и является биологическим маркером патологических изменений в организме человека. Во-вторых, при концентрациях порядка 100 ppm аммиак токсичен и опасен. Данная работа направлена на изготовление и исследование точных, технологичных и относительно дешевых датчиков аммиака, совместимых с жидкой средой. В ходе работы изучены прототипы сенсоров на основе нитевидных нанокристаллов соединений III–V. Работа мотивирована возможностью использования данного типа адсорбционных сенсоров в медицинской и экологической технике, а также в биологических целях, например, для изучения внутриклеточного транспорта аммиака.

**Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы; соединения III–V; аммиак; сенсор; спектроскопия импеданса

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время среди зарекомендовавших себя методов детектирования малых концентраций неорганических агентов в жидких пробах чаще всего используются методы индикаторного анализа и потенциометрии [1]. Широко представлены адсорбционные сенсоры на основе классических оксидов металлов [2–5], находящихся, однако, гораздо большее применение в газовой сенсорики. Несмотря на колоссальное отношение площади поверхности нитевидных нанокристаллов (ННК), получаемых методами эпитаксии, по отношению к объёму и выраженные особенности проводимости 1D структур по сравнению с объёмными материалами, адсорбционные свойства ННК соединений III–V и их корреляция с электрическими характеристиками до сих пор исследованы очень слабо. Классические работы [6–7] рассматривают в основном изменение электрических характеристик одиночных ННК при смене окружающей среды с вакуума на атмосферный воздух и не позволяют в полной мере исследовать динамику адсорбционных процессов на поверхности низкоразмерных структур соединений III–V. В данной работе представлен относительно простой и технологичный протокол создания резистивных сенсоров адсорбционного типа, совместимых с жидкими пробами и позволяющими детектировать концентрации аммиака на уровне миллионных долей.

## II. СИНТЕЗ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Вертикально ориентированные структуры GaAs, GaN и GaP были синтезированы на кремниевых подложках с ориентацией (111) методом молекулярно-пучковой эпитаксии, параметры и условия роста представлены в работах [8–10]. Синтезированные структуры были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, а также перенесены на вспомогательную подложку и изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Результаты измерений представлены на рис. 1.

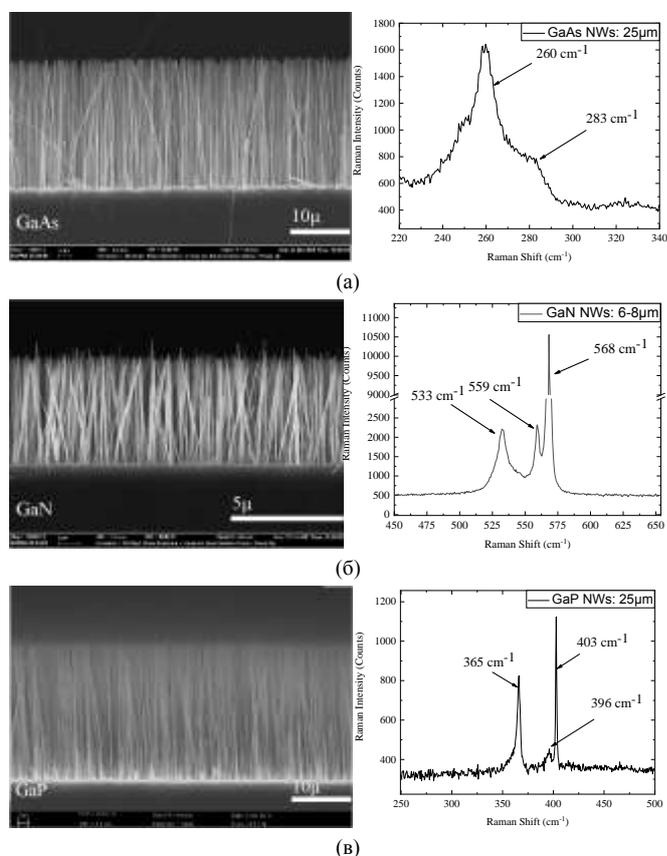


Рис. 1. Изображения наноструктур, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, и спектры комбинационного рассеяния ННК, полученные с использованием лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 5,9 мВт: (а) – GaAs, (б) – GaN и (в) – GaP

Исследование СЭМ изображений показало, что ННК GaAs имеют длину порядка 25 мкм и поперечное сечение 100–200 нм. Такая геометрия хорошо подходит для создания прототипов сенсоров на основе подложек со встречно-штыревыми контактами, расположенными на расстоянии 5 или 10 мкм. Спектр комбинационного рассеяния синтезированных ННК, представленный на рис. 1а, демонстрирует две характерные моды: пик ( $260 \text{ см}^{-1}$ ), что соответствует поперечной оптической (ТО) фононной моде, и пик ( $283 \text{ см}^{-1}$ ) – продольной оптической (ЛО) фононной моде [11]. Важно отметить, что пик ТО имеет большую интенсивность, чем ЛО, что, согласно [12], соответствует кристаллической структуре GaAs типа – сфалерит (рис. 1а), характерной для этих самокаталитических структур.

ННК GaN длиной порядка 6–8 мкм (рис. 1б) и поперечным сечением 20–80 нм имеют резкие особенности в спектрах комбинационного рассеяния света, соответствующие пикам:  $533, 559, 568 \text{ см}^{-1}$ . Согласно [13] данные пики соответствуют вюрцитной структуре GaN и фононным модам A1 (ТО), E1 (ТО), E2 (High) соответственно (рис. 1(б)).

Спектр комбинационного рассеяния света ННК GaP (длиной порядка 25 мкм и поперечным сечением 150–250 нм), представленный на рис. 1в, демонстрирует три характерных пика на  $365, 396, 403 \text{ см}^{-1}$ . Данные фононные моды соответствуют ТО, SO (поверхностной оптический) и ЛО, и их положения хорошо согласуются с результатами работы, в которой исследовался GaP со структурой сфалерита [14]. Высокая интенсивность и резкость пиков на спектре комбинационного рассеяния говорит о высокой кристалличности ННК GaP.

### III. СОЗДАНИЕ СЕНСОРА

Изображения типичных участков сформированных сенсорных структур, полученные при помощи оптической микроскопии, представлены на рис. 2.

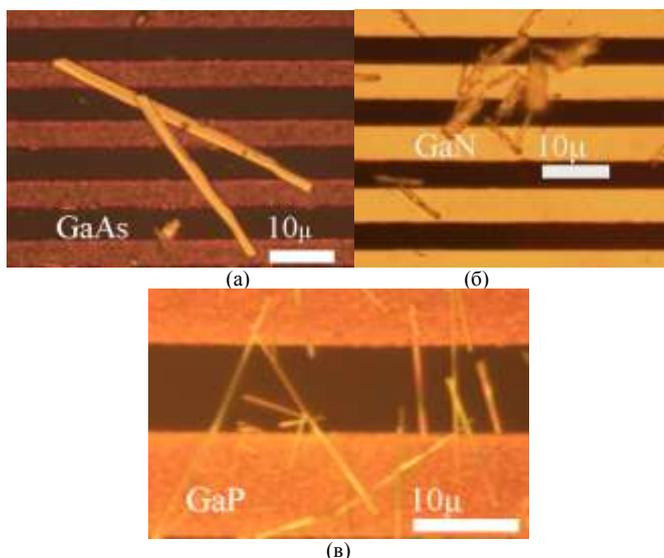


Рис. 2. Изображения сформированных сенсорных структур, полученные при помощи оптической микроскопии: (а) – GaAs, (б) – GaN и (в) – GaP

Для создания сенсоров, ННК III–V были отделены от ростовой подложки путем переноса в изопропиловый спирт с помощью ультразвуковой обработки и нанесены на поверхность стеклянной сенсорной платформы с золотыми встречно-штыревыми контактами (шаг контактов 5 мкм для GaAs и GaN, 10 мкм для GaP) с последующим отжигом.

Исследование вольтамперных характеристик полученных сенсоров показало наличие контакта Шоттки между ННК и встречно-штыревыми контактами сенсоров на основе GaAs, GaN и GaP.

### IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К АММИАКУ

Сенсорные свойства ННК III–V были исследованы с точки зрения изменения импеданса полученных сенсоров в присутствии целевого адсорбата (аммиака) в жидкой форме (в концентрации 10 и 100ppm), относительно импеданса в присутствии сравнительной среды (дистиллированная вода). Изменение импеданса представлено в координатах Найквиста, что позволяет однозначно охарактеризовать изменение вещественной и мнимой части импеданса сенсора на основе ННК в широком диапазоне частот в присутствии аммиака на каждой  $i$ -ой частоте измерительного сигнала. Условия измерения импеданса: амплитуда постоянного сигнала – 100 мВ, амплитуда переменного сигнала – 20 мВ, диапазон частот: от 100 Гц до 500 кГц. Принципиальная электрическая схема сенсора на основе ННК соединений III–V, составленная в соответствии с параллельной эквивалентной схемой включения в измерительную цепь импеданса ННК и межэлектродного промежутка, заполненного анализируемой пробой, представлена на рис. 3.

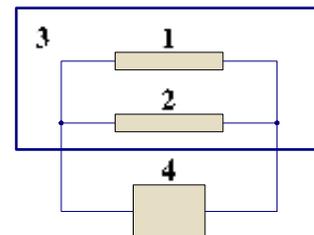


Рис. 3. Принципиальная электрическая схема сенсора, включённого в измерительную цепь: 1 – импеданс ННК соединений III–V; 2 – импеданс электрохимической ячейки; заполненной жидкой пробой; 3 – экспериментальная область с сенсором на основе ННК, заполненная жидкой пробой; 4 – измеритель импеданса

В таком случае суммарный импеданс сенсорного устройства ( $Z_{\Sigma}$ ) $_i$  для каждой  $i$ -ой частоты измерительного сигнала напряжения можно рассчитать при помощи выражения 1:

$$\frac{1}{(Z_{\Sigma})_i} = \frac{1}{(Z_{H_2O})_i} + \frac{1}{(Z_{NWS})_i}; \quad (1)$$

где ( $Z_{H_2O}$ ) $_i$  – импеданс электрохимической ячейки, ( $Z_{NWS}$ ) $_i$  – импеданс ННК. Для описания чувствительности сенсоров необходимо ввести понятия действительной и мнимой части импеданса, представленные в виде выражения 2:

$$Z_i = \text{Re}(Z_i) + j \cdot \text{Im}(Z_i); \quad (2)$$

где  $Z_i$  – импеданс,  $\text{Re}(Z_i)$  – действительная составляющая импеданса,  $\text{Im}(Z_i)$  – мнимая,  $j = (-1)^{1/2}$ . Тогда выражение для нормировки сигнала, заключающейся в вычитании из спектра импеданса сенсора вклада от электрохимической ячейки, образующейся между встречно-штыревыми контактами, можно представить в виде выражения 3.

$$\text{Re}(Z_{NWs})_i = \frac{R}{R^2 + I^2}, \text{Im}(Z_{NWs})_i = \frac{I}{R^2 + I^2}; \quad (3)$$

Соотношение для коэффициентов  $R$  и  $I$  представлены в виде выражения 4–5.

$$R = \left( \frac{\text{Re}(Z_{\Sigma})_i}{|Z_{\Sigma}|_i^2} - \frac{\text{Re}(Z_{H_2O})_i}{|Z_{H_2O}|_i^2} \right); \quad (4)$$

$$I = \left( \frac{\text{Im}(Z_{\Sigma})_i}{|Z_{\Sigma}|_i^2} - \frac{\text{Im}(Z_{H_2O})_i}{|Z_{H_2O}|_i^2} \right); \quad (5)$$

Результаты исследования спектра импеданса ННК GaAs представлены на рис. 4.

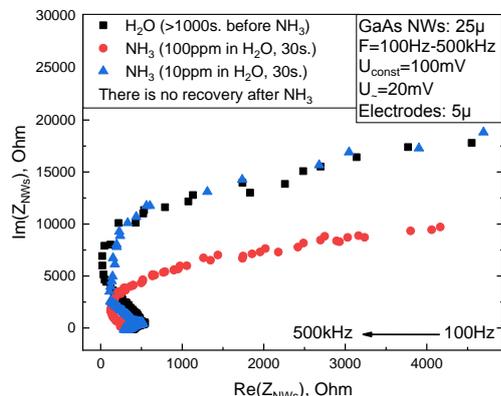


Рис. 4. Спектры импеданса сенсора на основе ННК GaAs в присутствии сравнительной среды – дистиллированной воды и аммиака

Исследование спектра импеданса ННК соединений III–V показало низкую совместимость одномерных эпитаксиальных наноструктур арсенида галлия с жидкими пробами, в особенности – щелочными. Не смотря на отсутствие восстановления, сенсоры на основе ННК GaAs позволили качественно определить присутствие 100 ppm аммиака в дистиллированной воде. При этом в присутствии аммиака наблюдалось уменьшение мнимой части импеданса при практически неизменной реальной части во всём диапазоне измерительных частот напряжения относительно спектра импеданса сенсора в присутствии дистиллированной воды. Наблюдаемый эффект может быть связан с дефектной природой адсорбционных центров на поверхности ННК и деградацией кристаллической поверхности GaAs, что в совокупности определяет ёмкостную природу сенсора на основе ННК GaAs и вносит существенный вклад в реактивную составляющую импеданса. Наиболее

подходящим для анализа состава жидких проб с использованием сенсоров на основе ННК GaAs является диапазон измерительных частот напряжения порядка: 200 Гц – 8 кГц, где наблюдается наибольшее разделение спектров импеданса, соответствующих воде и аммиаку.

Результаты исследования спектра импеданса ННК GaN представлены на рис. 5.

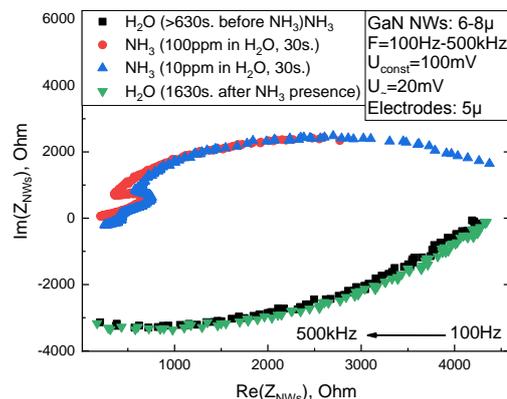


Рис. 5. Спектры импеданса сенсора на основе ННК GaN в присутствии сравнительной среды – дистиллированной воды и аммиака

ННК GaN продемонстрировали высокую химическую стойкость к жидким пробам, возможность качественного детектирования аммиака с восстановлением электрических характеристик сенсора. В присутствии аммиака наблюдалось увеличение мнимой части импеданса сенсора при практически неизменной реальной части во всём рассматриваемом диапазоне частот. Однако, с увеличением частоты измерительного напряжения, также наблюдается участок спектра, включающий увеличение реальной части импеданса. Это может быть связано с неравномерностью сечения ННК GaN и плавным подключением к проводимости сенсора ННК с различным сечением, а также – наличием нетривиальных и комбинированных путей протекания тока как через ННК, так и в объёме жидкой пробы. Оптимальным для анализа присутствия аммиака в жидких пробах является диапазоном измерительных частот порядка: 200 Гц – 7,5 кГц.

Результаты исследования спектра импеданса ННК GaP представлены на рис. 6.

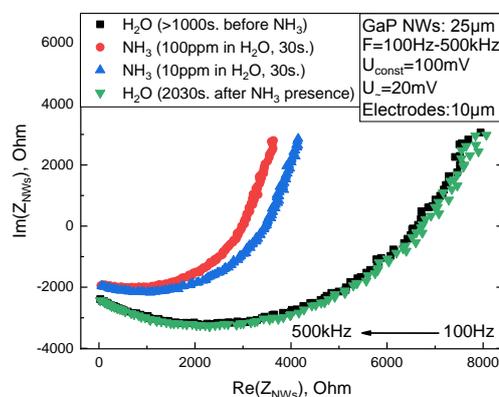


Рис. 6. Спектры импеданса сенсора на основе ННК GaP в присутствии сравнительной среды – дистиллированной воды и аммиака

Исследование спектра импеданса ННК GaP показало высокую химическую стойкость фосфида галлия к жидким пробам и возможность создания сенсоров, пригодных как к качественному, так и к количественному детектированию аммиака, с восстановлением исходных электрических характеристик. Весь рассматриваемый диапазон измерительных частот подходит для качественного анализа присутствия аммиака, однако, для количественного разделения спектров импеданса, соответствующих 10 и 10 ppm NH<sub>3</sub>, наиболее подходящими являются 100 Гц – 10 кГц. Характер и близкое положение спектров импеданса, соответствующих различным концентрациям аммиака, могут быть связаны с высоким кристаллическим совершенством поверхности ННК GaP и, соответственно, низким числом адсорбционных центров дефектной природы, практически полностью занятых адсорбатами уже при 10 ppm. При этом в присутствии аммиака наблюдалось уменьшение как реальной, так и мнимой составляющей импеданса сенсора, во всём рассматриваемом диапазоне частот измерительного напряжения, что свидетельствует об участии в процессах адсорбции центров как резистивного так и ёмкостного характера.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на литературных данных [1–14] и представленных экспериментальных зависимостях, мы предполагаем, что процессы адсорбции на поверхности ННК соединений III–V напрямую влияют на проводимость низкоразмерных структур, что выражается в изменении ширины канала проводимости, образующегося в ННК при приложении к нему переменного измерительного напряжения. Также, мы предполагаем, что данные эффекты справедливы для массивов ННК, подключённых параллельно друг другу посредством встречно-штыревой конфигурации электродов. При этом процессы адсорбции протекают по донорно-акцепторным механизмам с участием адсорбционных центров на поверхности ННК, предположительно имеющих преимущественно дефектную природу. Динамика процессов характеризуется быстрым адсорбционным насыщением и инерционностью процессов десорбции.

Представление чувствительности сенсоров на основе ННК соединений III–V в виде смещения спектров импеданса в координатах Найквиста в присутствии сравнительной среды и аммиака позволяет однозначно охарактеризовать изменение вещественной и мнимой части импеданса сенсоров на каждой *i*-ой частоте измерительного сигнала. При этом вещественная часть импеданса характеризует активное сопротивление низкоразмерных структур, а мнимая часть – реактивный вклад. Характер кривых спектров импеданса подобных сенсоров на основе массивов ННК в присутствии жидких адсорбатов и сравнительных сред позволяет судить о типе и природе проводимости синтезированных низкоразмерных структур и корреляции адсорбционных свойств ННК с их активным и реактивным

сопротивлением в цепи переменного тока. Данные эффекты могут быть интересны как с материаловедческой точки зрения – для характеристики уровней легирования и природы проводимости эпитаксиальных наноструктур, так и для производства прототипов резистивных сенсоров адсорбционного типа, пригодных для качественного и количественного анализа жидких проб на предмет присутствия миллионных объёмных долей аммиака.

Представленный протокол создания сенсоров является относительно простым с технологической точки зрения и позволяет создавать прототипы, демонстрирующие возможность относительно быстрого восстановления исходных электрических характеристик, что открывает новые возможности для создания функциональных устройств на основе низкоразмерных III–V наноструктур в области сенсорики.

Представленные аналитические данные и закономерности позволяют выбрать оптимальный диапазон частот измерительного напряжения и производить относительно простую нормировку сигнала подобных сенсорных устройств на основе массивов ННК.

## ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ

Авторы выражают признательность Федорову Владимиру Викторовичу, Гридчину Владиславу Олеговичу и Цырлину Георгию Эрнстовичу – за предоставление образцов эпитаксиальных наноструктур соединений III–V, а также Кузнецову Алексею Сергеевичу – за проведение исследования спектров комбинационного рассеяния ННК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг : учебное пособие / И.В. Якунина, Н.С. Попов. Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. 188 с. Статья про методы индикаторного анализа.
- [2] Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.
- [3] Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю. и др. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
- [4] Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография. Томск: Изд-во НТЛ, 2012. 112 с.
- [5] Шомахов З.В., Налимова С.С., Калажоков З.Х., Мошников В.А. Анализ изменения состава поверхности при образовании наноструктур стannата цинка // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Вып. 12. С. 222–231.
- [6] Journal of Applied Physics 96, 7574.
- [7] Applied Nanoscience 2013, 3, 363–372.
- [8] Cryst. Growth Des. 2020, 20, 1, 300–306.
- [9] Technical Physics Letters, 2020, 46, 11., 1080–1083.
- [10] ACS Nano 2020, 14, 8, 10624–10632.
- [11] JETP Letters 2014, 99, 396–399.
- [12] PhysRevB. 2009, 80. 245325.
- [13] Journal of Electronic Materials 2014, 43, 1379–1383.
- [14] Appl. Phys. Lett 2014, 105, 193102.