

Study on the Electrical and NO₂ Gas-Sensing Properties of Porous Silicon*

SUN Feng-yun, HU Ming*, SUN Peng, CHEN Peng, LIU Bo
(School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Porous silicon (PS) layers have been grown by electrochemical dissolution in a double-tank cell on the surface of the single-crystalline p + -type silicon. Pt electrodes were deposited on the porous silicon's top surface to produce electrical contacts for device testing. The surface morphologies of PS layers were characterized by SEM. The inference of etching conditions to the porosity, transverse *I-V* characteristics and NO₂ gas-sensing properties of PS were thoroughly investigated. It was shown that the transverse *I-V* characteristics of the PS gas sensors had nonrectifying properties of ohmic contacts; the porosity and NO₂ gas-sensing properties increased with the increased etching current density. The PS gas sensor which was obtained with an etching current density of 90 mA/cm² for 30 min shows a high sensitivity of 5.25 to 200 × 10⁻⁹ of NO₂, and the sensor response and recovery time are separately about 14 min and 10 min.

Key words: porous silicon; porosity; *I-V* characteristics; NO₂ gas-sensing properties

EEACC:7230L

多孔硅的 *I-V* 特性及 NO₂ 气敏特性研究*

孙凤云, 胡明*, 孙鹏, 陈鹏, 刘博

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

摘要: 采用双槽电化学腐蚀法在 p + 单晶硅表面制备多孔硅层, 然后在多孔硅表面沉积形成 Pt 薄膜电极, 制备出多孔硅气敏元件样品。利用 SEM 技术分析多孔硅的表面形貌, 研究了腐蚀条件对多孔硅的孔隙率、横向 *I-V* 特性及低浓度 NO₂ 气敏特性的影响。结果表明, 多孔硅的横向 *I-V* 特性表现出非整流的欧姆接触; 多孔硅的孔隙率及其对低浓度 NO₂ 的灵敏度均随腐蚀电流密度的增大而增加。当腐蚀电流密度为 90 mA/cm², 腐蚀时间为 30 min 时, 所得多孔硅气敏元件对体积分数为 200 × 10⁻⁹ 的 NO₂ 的灵敏度可达到 5.25, 响应时间与恢复时间约分别为 14 min 与 10 min。

关键词: 多孔硅; 孔隙率; *I-V* 特性; NO₂ 气敏特性

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2009)03-0316-04

NO_x (尤其是 NO₂) 是一种强毒性气体, 不仅会引起酸雨、光化学烟雾以及腐蚀等环境问题, 而且对人体呼吸道有强烈的刺激作用, 对人类健康造成巨大威胁^[1-3]。因此, 对 NO₂ 的监测越来越受到人们的关注, 如某些国家规定引起注意的 NO₂ 气体的体积分数为 106 × 10⁻⁹, 达到警戒水平的体积分数为 212 × 10⁻⁹^[4]。目前, NO₂ 气体传感器的研究一直是国内外的一个热点, 尤其是开发可检测低体积分数 NO₂ 的气体传感器具有重要意义。

多孔硅 (Porous Silicon, PS) 是在硅基底上通

过腐蚀形成的具有大比表面积的多孔性疏松结构的一种材料, 由于其电学性能、光学性能等对不同气体有不同的敏感特性, 而且工作温度较低 (室温), 制作工艺简单, 成为一种很有潜力的气敏材料^[5-6]。将多孔硅制作成气敏传感器, 利用其电学特性可用来检测 NO_x、乙醇、甲醇、氯仿、甲苯等, 其工作机理是多孔硅表面吸附气体分子改变自由载流子的浓度, 或由于孔内浓缩气体而引起介电常数的变化, 从而引起电导或电容发生变化^[7]。

本文拟采用双槽电化学腐蚀法在单晶硅表面制

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60771019, 60801018)

收稿日期: 2008-09-27 修改日期: 2008-10-30

备多孔硅层,形成多孔硅气敏元件,研究腐蚀条件对多孔硅的孔隙率、 $I-V$ 特性及低浓度 NO_2 气敏特性的影响。

1 实验

采用双槽电化学腐蚀法^[8]在单晶硅片表面制备多孔硅层。所用硅片为单面抛光的 p^+ (100) 单晶硅片,厚度为 $380 \pm 10 \mu\text{m}$,电阻率为 $(1 \sim 2) \times 10^{-2} \text{ cm}$,腐蚀液为体积比 1:1 的的氢氟酸 (40%) 与无水乙醇的混合液,所施加的腐蚀电流密度分别为 20、40、80 和 90 mA/cm^2 ,腐蚀时间均为 30 min。然后采用磁控溅射法在所制备多孔硅表面沉积形成厚度约为 50 nm 的 Pt 薄膜电极,制得多孔硅气敏元件的样品,其结构如图 1 所示。样品尺寸为 $0.9 \text{ cm} \times 2.4 \text{ cm}$,其中多孔硅层区域尺寸为 $0.4 \text{ cm} \times 1.6 \text{ cm}$,Pt 电极尺寸为 $0.3 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm}$ 。

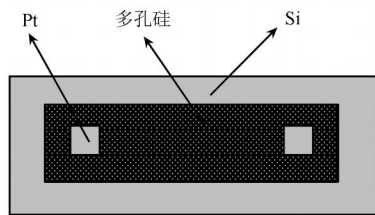


图 1 多孔硅气敏元件的结构示意图

用 JEOL JSM - 6700F 型场致发射扫描电子显微镜 (SEM) 观测多孔硅的表面形貌。多孔硅的孔隙率 利用称重法根据公式 $\rho = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_3)$ 得出。其中, m_1 为腐蚀前硅片的质量, m_2 为腐蚀后硅片的质量, m_3 为用 1% 浓度的 KOH 溶液去除多孔硅层后硅片的质量,所用天平为 Adventure OHAUS 公司生产的 AR1400 型电子天平,精确度为 0.000 1 g。

使用 ZF-9 恒电位 - 恒电流仪测试多孔硅气敏元件的横向 $I-V$ 特性,实验装置如图 2 所示。采用静态配气法在室温下测试多孔硅气敏元件对体积分数为 200×10^{-9} 的 NO_2 的气敏特性,所加偏压为 1 V。定义气敏元件的灵敏度 $S = I / I_0$,其中 I 、 I_0 分别为元件在检测气体和空气中的电流值。

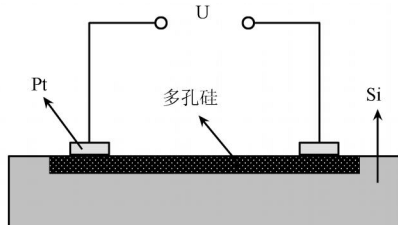


图 2 多孔硅气敏元件的横向 $I-V$ 特性测试实验装置示意图

2 结果与讨论

2.1 多孔硅的微观形貌及孔隙率分析

多孔硅的表面形貌如图 3 所示,呈均匀的孔隙结构。当腐蚀电流密度较小时,如图 3 (a) 所示,所形成的多孔硅表面孔洞较少,很多孔径尺寸不足十纳米;随腐蚀电流密度的增加,从图 3 (b) (c) (d) 中可以看出多孔硅样品表面孔洞明显增多,且腐蚀均匀,孔径尺寸约为 10 ~ 20 nm,孔壁较薄呈网状。

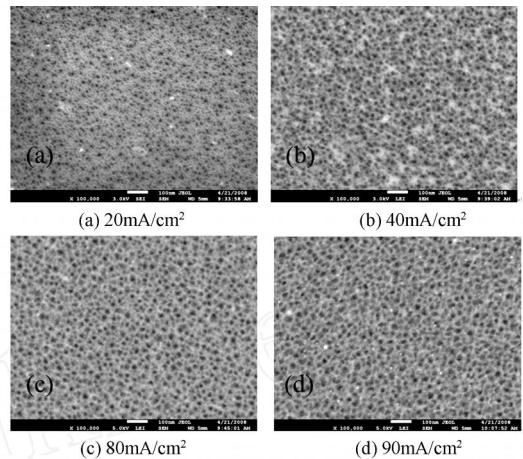


图 3 不同腐蚀电流密度下所得多孔硅层的 SEM 图像

图 4 为多孔硅孔隙率与腐蚀电流密度的对应关系曲线,由图可看出,所形成多孔硅的孔隙率与腐蚀电流密度基本成正比例关系,当腐蚀电流密度分别为 20、40、80 和 90 mA/cm^2 时,孔隙率依次为 60.10%、65.26%、76.80% 和 80.74%,与图 3 显示趋势一致。由法拉第电解定律^[9]可知,在电极上发生化学变化的物质的量与通入电量成正比,即被腐蚀的硅与电流成正比,因而在腐蚀电流密度小于发生电抛光的临界电流密度时,多孔硅的孔隙率随电流密度的增大而增大^[10]。

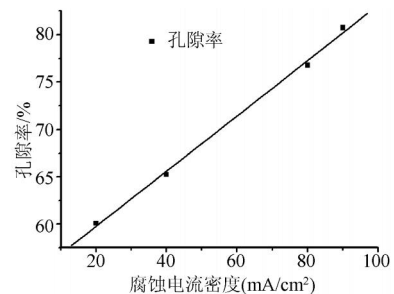


图 4 多孔硅孔隙率与腐蚀电流密度的对应关系曲线

2.2 多孔硅的 $I-V$ 特性

图 5 为在多孔硅气敏元件电极两端施加 - 4 ~ 4 V 电压所得的 $I-V$ 特性,由图可看出在此电压范围内其 $I-V$ 曲线呈现线性的非整流欧姆接触特性,与 Vakulenko 等^[11]的结论一致,说明该元件的 $I-V$ 特

性主要由硅基底表面多孔硅层的电学特性所决定^[12]。

实验结果表明,多孔硅气敏元件的电阻值随制备时腐蚀电流密度的增大而增大。当腐蚀电流密度分别为 20、40、80 和 90 mA/cm² 时,其电阻值依次为 4 M、8 M、15 M 和 25 M。这是由于在制备过程中硅的表面是空穴耗尽的,使得多孔硅中的载流子浓度远低于单晶硅的载流子浓度^[13-16];此外,多孔硅的表面层内存在大量的微孔和悬挂键,这些缺陷会在多孔硅的禁带中央形成缺陷态,缺陷态可俘获载流子,导致电阻增大,且随着腐蚀电流密度的增大,孔隙率增大,多孔硅中的缺陷增多,载流子浓度降低,导电性下降,电阻变大。

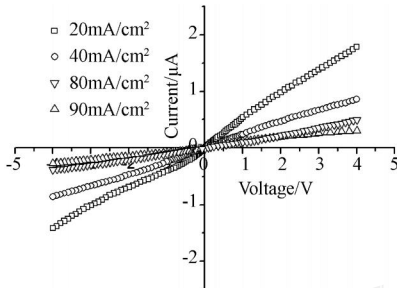


图5 多孔硅微结构的横向 $I-V$ 特性曲线

2.3 多孔硅的 NO₂ 的气敏特性

采用静态配气法测试多孔硅气敏元件对体积分数为 200×10^{-9} 的 NO₂ 的气敏特性,测试条件为:室温,RH20%;所加偏压为 1 V,在此测试电压下多孔硅气敏元件的电阻值稳定,其电流变化可认为完全是由 NO₂ 的作用引起的;同时能够保证气敏元件在低功耗下工作。

多孔硅气敏元件的 NO₂ 气敏特性如图 6 所示。多孔硅表面吸附 NO₂ 后所测电流值由初始值逐渐上升至一稳定值,脱离气体环境后,所测电流值又逐渐下降至初始值,响应和恢复时间均在 15 min 左右。其检测机理为:NO₂ 是极性气体,与多孔硅层通过 Si-H 键产生吸附作用;NO₂ 分子作为受主中心,一旦被 PS 表面吸收,就会吸引载流子(电子),导致 PS 中自由载流子(空穴)浓度增大,从而引起所测电流值增大^[17-19]。

表 1 列出了不同腐蚀电流密度下所得多孔硅样品的孔隙率及其对体积分数为 200×10^{-9} 的 NO₂ 的灵敏度和响应/恢复时间。当腐蚀电流密度为 20 mA/cm²,孔隙率为 60.10%时,气敏元件的灵敏度很低,仅为 1.26;随腐蚀电流密度的增大,多孔硅孔隙率增大,对 NO₂ 的灵敏度提高。当腐蚀电流密度为 90 mA/cm²,多孔硅孔隙率为 80.74%时,灵敏度

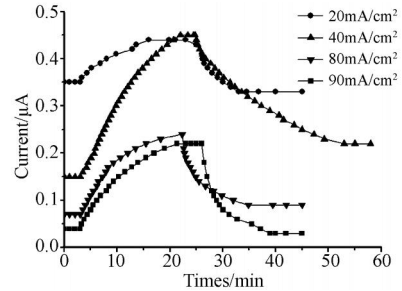


图6 不同腐蚀电流密度条件下所得多孔硅样品的 NO₂ 敏感特性曲线

可达到 5.25,响应与恢复时间为 14 min 与 10 min。其原因是多孔硅的孔隙率随腐蚀电流密度的增大而增大,其比表面积增加导致吸附气体增多,因此多孔硅层中的载流子浓度增加程度变大,电流值变化也愈大。

表1 不同腐蚀电流密度下所得多孔硅样品的孔隙率及其对体积分数为 200×10^{-9} 的 NO₂ 的灵敏度

电流密度 / mA · cm ⁻²	孔隙率 / %	灵敏度	响应时间 / min	恢复时间 / min
20	60.10	1.26	10	8
40	65.26	2.87	16	20
80	76.80	3.29	15	11
90	80.74	5.25	14	10

3 结论

本论文采用双槽电化学腐蚀法在单晶硅片表面制备多孔硅层,形成多孔硅气敏元件,主要研究了腐蚀电流密度对多孔硅孔隙率、 $I-V$ 特性及低浓度 NO₂ 气敏特性的影响。得出如下结论:

(1) 多孔硅表面呈均匀的孔隙结构,孔径尺寸约为 10~20 nm;其孔隙率与腐蚀电流密度成正比例关系。

(2) 在多孔硅气敏元件电极两端施加 -4~4 V 电压,在此范围内该元件呈现线性的非整流欧姆接触 $I-V$ 特性,且多孔硅的电阻值随孔隙率的增加而增大。

(3) 多孔硅气敏元件对 NO₂ 有良好的敏感特性。随腐蚀电流密度和孔隙率的增大,多孔硅气敏元件的灵敏度提高。当腐蚀电流密度为 90 mA/cm²,孔隙率为 80.74%时,多孔硅气敏元件对体积分数为 200×10^{-9} 的 NO₂ 的灵敏度可达到 5.25;但其响应时间与恢复时间较长约分别为 14 min 与 10 min。

参考文献:

[1] Barillaro G, Diligenti A, Strambini L M, et al. NO₂ Adsorp-

- tion Effects on p+-n Silicon Junctions Surrounded by a Porous Layer[J], Sensors and Actuators B, 2008, xxx: xxx-xxx.
- [2] Rava M, Verlatto G, Bono R, et al. A Predictive Model for the Home Outdoor Exposure to Nitrogen Dioxide[J], Science of the Total Environment, 2007, 384: 163-170.
- [3] Luca Boarino, Baratto C, Geobaldo F, et. al, NO_2 Monitoring at Room Temperature by a Porous Silicon Gas Sensor, Materials Science and Engineering B, 2000, 69-70: 210-214.
- [4] Pancheri L, Oton C J, Gaburro Z, et al. Very Sensitive Porous Silicon NO_2 Sensor[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 89:237-239.
- [5] Mizsei J, Gas Sensor Applications of Porous Si Layers[J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 8310-8315.
- [6] 崔昊杨,李宏建,谢自芳等,多孔硅传感器的研究进展[J].材料导报,2004,18(3):35-37.
- [7] Barillaro G, Nannini A, Pieri F. APSFET: a New Porous Silicon-Based Gas Sensing Device[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 93:263-270.
- [8] 田斌,胡明,张之圣,用电化学方法制备多孔硅[J].天津大学学报,2004,37(9):823-826.
- [9] 傅献彩.物理化学(下)[M].北京:高等教育出版社,1995:509-542.
- [10] 房振乾,胡明,窦雁巍,双槽电化学腐蚀法制备多孔硅的孔隙率研究[J].压电与声光,2007,29(2):230-233.
- [11] Vakulenko O V, Kondratenko S V, Shutov B M. Varistor-Like Current-Voltage Characteristic of Porous Silicon[J]. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 1999, 2(2):88-89.
- [12] 房振乾,胡明,刘博等,多孔硅电学特性研究[J].材料工程,2008,2:9-14.
- [13] Beale M I J, Benjamin J D, Uren M J, et al. An Experimental and Theoretical Study of the Formation and Microstructure of Porous Silicon[J]. Journal of Crystal Growth, 1985, 73(3):622-636.
- [14] Anderson R C, Muller R S, Tobias C W, Investigation of The Electrical Properties of Porous Silicon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(11):3406-3411.
- [15] Chorin M B, Moller F, Koch F. Band Alignment and Carrier Injection at the Porous Silicon-Crystalline Silicon Interface[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(9):4482-4488.
- [16] 郭芳侠,李永放,马丽珍等.低温下多孔硅电学性质研究[J].陕西师范大学学报(自然科学版),2000,28(4):42-44.
- [17] Pancheri L, Oton C J, Gaburro Z, et al. Very Sensitive Porous Silicon NO_2 Sensor[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 89:237-239.
- [18] Luca B, Baratto C, Geobaldo F, et al. NO_2 Monitoring at Room Temperature by a Porous Silicon Gas Sensor[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 69-70:210-214.
- [19] 杨光,何金田,李新建等.多孔硅气体传感器[J].传感器技术,2004,23(9):7-10.



孙风云(1981-),女,博士研究生,天津大学电子信息工程学院微电子学与固体电子学专业,主要从事纳米功能薄膜材料和金属氧化物气敏传感器的研究, sunfengyun813@163.com



胡明(1951-),女,天津大学教授,博士生导师,天津大学微电子与固体电子学博士点学科领导小组成员,IEEE会员,中国电子学会高级会员,中国真空学会高级会员,中国微米纳米学会会员,天津电子学会真空学会理事.主要研究方向为功能薄膜器件与集成、微/纳系统设计与技术、微传感器与集成系统.近年来作为项目负责人和主要参加者完成和正在进行国家各部委、天津自然科学基金项目近20项, huming@tju.edu.cn