

激光与光电子学进展

多孔硅基 VO₂ 纳米颗粒复合体的制备及增强 NO₂ 室温气敏特性研究梁继然^{1,2*}, 张颖¹, 吴文豪¹, 娄群¹¹天津大学微电子学院, 天津 300072;²天津市成像与感知微电子技术重点实验室, 天津 300072

摘要 为了提高室温下多孔硅对 NO₂ 气体的灵敏度, 提出采用化学气相输运沉积法在多孔硅表面生长 VO₂ 纳米颗粒, 形成多孔硅基 VO₂ 纳米颗粒复合结构, 通过调节 VO₂ 的沉积压强来改变 VO₂ 纳米颗粒的尺寸, 研究其对多孔硅基 VO₂ 纳米颗粒复合结构室温气敏性能的影响。利用场发射扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、能谱仪和透射电子显微镜对复合结构的微观形貌、物相和晶体结构进行表征分析。实验结果表明, 在沉积压强为 330 Pa 下获得的复合结构, 对摩尔分数为 5×10^{-6} 的 NO₂ 的室温灵敏度达到最大 (13.15), 是多孔硅灵敏度的 5.95 倍, 并具有良好的选择性。对 NO₂ 展现出优异的气敏性能是由于粒径较小的 VO₂ 纳米颗粒表面活性增强, 与多孔硅之间形成较宽的耗尽层, 从而提高了气敏性能。该研究将有助于提升多孔硅在 NO₂ 气敏传感器中的应用。

关键词 材料; 多孔硅; VO₂ 纳米颗粒; 异质结; NO₂ 气敏传感器

中图分类号 O484

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.2116003

Preparation of Porous Silicon-Based VO₂ Nanoparticle Composites and Study on Enhancing Room Temperature Gas Sensitivity of NO₂Liang Jiran^{1,2*}, Zhang Ying¹, Wu Wenhao¹, Lou Qun¹¹School of Microelectronics, Tianjin University, Tianjin 300072, China;²Tianjin Key Laboratory of Imaging and Sensing Microelectronic Technology, Tianjin 300072, China

Abstract It is proposed to grow VO₂ nanoparticles on the surface of porous silicon using a chemical vapor transport deposition method to form a porous silicon-based VO₂ nanoparticles composite structure for improving the sensitivity of porous silicon to NO₂ gas at room temperature. The size of VO₂ nanoparticles is altered by varying the VO₂ deposition pressure and research is conducted on its effect on the gas sensitivity of the porous silicon-based VO₂ nanoparticle composite structure at room temperature. The microscopic morphology, phase, and crystal structure of the composite structure are characterized and analyzed using a field emission scanning electron microscope, X-ray diffractometer, energy spectrometer, and transmission electron microscope. The experimental results demonstrate that the composite structure obtained at the deposition pressure of 330 Pa has the highest room temperature sensitivity (13.15) to the mole fraction of 5×10^{-6} NO₂, which is 5.95 times the sensitivity of porous silicon, and has good selectivity. The excellent NO₂ gas sensitivity is due to the surface activity enhancement of VO₂ nanoparticles with small particle size and the formation of a wider depletion layer between the smaller VO₂ nanoparticles and porous silicon, thus improving gas sensitivity. This research will help to improve the application of porous silicon in NO₂ gas sensor.

Key words materials; porous silicon; VO₂ nanoparticles; heterojunction; NO₂ gas sensor

1 引言

二氧化氮(NO₂)是一种红棕色、有刺激性气味的

有毒气体,是光化学烟雾的主要成因,严重危害空气质量和生态系统安全,同时损害人的呼吸系统,导致一些呼吸道疾病以及心血管疾病^[1]。因此,人们对 NO₂ 的

收稿日期: 2021-09-06; 修回日期: 2021-10-18; 录用日期: 2021-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(61471264)、天津市科技重大专项与工程(19ZXZNGX00060)

通信作者: liang_jiran@tju.edu.cn

检测与监管愈发重视^[2],研制对 NO₂ 气体具有高灵敏度、快速响应的低功耗气敏传感器具有实用意义。

多孔硅(PS)^[3-4]是在单晶硅片表面腐蚀形成的孔径尺寸可控的多孔性结构材料。多孔硅由于具有大的比表面积、高表面化学活性、能够在室温下工作等优势,同时,多孔硅的制备工艺易于与集成电路制作工艺兼容,能够使气敏传感器更好地与电路系统结合,因此成为了备受关注的 NO₂ 气体敏感材料^[5]。但是多孔硅存在灵敏度较低、响应时间长等问题。为了提高多孔硅的室温灵敏度、减少响应时间,国内外学者进行了大量尝试^[6],主要方法包括控制多孔硅的表面形貌^[7-8]、贵金属颗粒修饰^[9]、复合金属氧化物^[10-12]等。

金属氧化物半导体气敏材料具有灵敏度高、响应快、成本低廉等优点^[13-14],复合金属氧化物改善多孔硅气敏性能成为了研究的热点。在国内外的研究中,已将金属氧化物以一定物理或化学方法与多孔硅进行复合^[15-16],利用异质结及协同催化等效应提升多孔硅对 NO₂ 的气体敏感性。常用的金属氧化物气敏材料如氧化钨^[17]、二硫化钨^[18]等,与多孔硅复合后,普遍存在工作温度高、灵敏度较低的问题。二氧化钒(VO₂)是一种新型^[19]的气敏材料,能够在室温下探测 NO₂ 气体^[20]。因此,将 VO₂ 与多孔硅结合形成复合结构,实现了室温探测,提高其气敏性能。

本文提出以多孔硅为基底,利用化学气相输运沉积方法在多孔硅表面制备 VO₂ 纳米颗粒,通过改变沉积压强,制备了具有不同颗粒尺寸的 VO₂ 纳米颗粒,形成多孔硅基 VO₂ 纳米颗粒复合结构的气敏传感器,提高了多孔硅复合金属氧化物对 NO₂ 的灵敏度。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、能谱仪

(EDS)和透射电子显微镜(TEM)对复合结构的表面形貌、成分和晶格结构进行表征,并在室温下测试其对 NO₂ 气体的敏感性,研究沉积压强对多孔硅基 VO₂ 纳米颗粒复合结构室温气敏性能的影响。结果表明,沉积压强为 330 Pa 时制备的复合结构对摩尔分数为 5×10^{-6} 的 NO₂ 灵敏度达到最大(13.15),是多孔硅的 5.95 倍,且缩短了响应时间。最后分析了沉积压强对复合结构气敏性能的影响机理。

2 实验

2.1 样品制备

采用双槽电化学腐蚀法在 P 型单面抛光的单晶硅片表面腐蚀形成多孔硅,硅片为(100)取向,电阻率为 $10 \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$,厚度为 $400 \pm 10 \mu\text{m}$ 。腐蚀槽由夹具分成两个半槽,并通过硅片实现电导通,腐蚀液由氢氟酸(HF,质量分数为 40%)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF,质量分数为 99.5%)混合而成,HF 与 DMF 的体积比为 1:2。腐蚀电流密度为 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$,腐蚀时间为 10 min。腐蚀过程中,硅片面向阴极的表面发生电化学腐蚀反应,形成面积为 $16 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的长方形多孔硅层。

采用化学气相输运沉积方法,在多孔硅基底表面沉积 VO₂ 纳米颗粒。首先将 0.1 g V₂O₅ 粉末放在石英舟上,然后将石英舟和多孔硅衬底一起放入长度为 400 mm,直径为 40 mm 的石英管中,多孔硅基片处于石英舟的下游位置,如图 1 所示,石英管放置在管式炉(GSL-1400X)的中心位置。沉积参数如下:沉积温度为 900 °C,Ar 流速为 60 sccm,沉积时间为 3 h,沉积压强分别为 65、330、530 Pa。

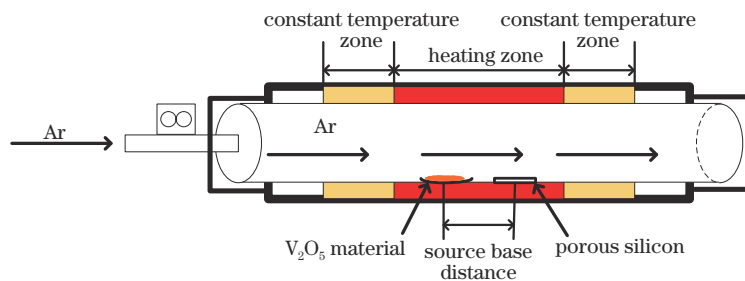


图 1 化学气相输运沉积法装置示意图

Fig. 1 Experimental setup of chemical vapour transition deposition

为了测试多孔硅基 VO₂ 纳米颗粒复合结构的气敏性能,需要在多孔硅表面制备金属电极形成欧姆接触,构建气敏传感器。采用 JCP-200 真空磁控溅射镀膜机在样品表面制备 Ag 方块电极,电极的尺寸为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。

2.2 结构表征与气敏测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi S4800)对所制备的样品的微观结构进行表征;利用 FESEM 配备的 EDS 对样品表面的元素进行分析;通

过 XRD(RIGAKU D/MAX-2500V/PC, CuK α 辐射)和 TEM(JEM-2100F, 200 kV)分析样品的结晶取向和晶格结构。

采用自制的气敏测试系统对制备的样品进行气敏性能测试,测试环境为 25 °C,湿度为 30% RH。传感器的电阻值由 UT-70D 多功能数字万用表测量并自动记录存入计算机。本文采用的是 P 型硅片,在测试氧化性气体时稳定的电阻值 R_g 通常小于在空气中的电阻值 R_a ,灵敏度 S 定义为 $S = R_a/R_g$;在测试还原性气体

时稳定的电阻值 R_g 大于在空气中的电阻值 R_a , 则灵敏度 S 定义为 $S=R_g/R_a$ 。

3 结果与讨论

3.1 微观结构分析

利用双槽电化学腐蚀法制备的多孔硅的表面形貌如图 2(a) 所示。从图 2(a) 可以看出, 所制备的多孔硅呈现网状结构, 孔直径约为 $1.5 \mu\text{m}$, 孔径尺寸分布均匀, 孔壁厚度约为 450 nm 。从图 2(a) 中的嵌入图中可以看出, 多孔硅的孔道呈竖直结构, 长度约为 $8 \mu\text{m}$ 。图 2(b)~2(d) 分别为 65 、 330 、 530 Pa 压强下获得的样品的表面形貌图, 沉积压强为 65 Pa 时, 在多孔硅表面形成了颗粒状氧化钒, 同时存在极少量的棒状结构, 如图 2(b) 所示。利用 Nano Measure 软件分析氧化钒纳米颗粒以及纳米棒的尺寸大小, 发现在多孔硅表面附着的氧化钒纳米颗粒的平均直径为 $0.87 \mu\text{m}$, 氧化钒纳米棒的平均长度为 $3.48 \mu\text{m}$, 最长纳米棒达到 $9.25 \mu\text{m}$, 直径为 80 nm 。

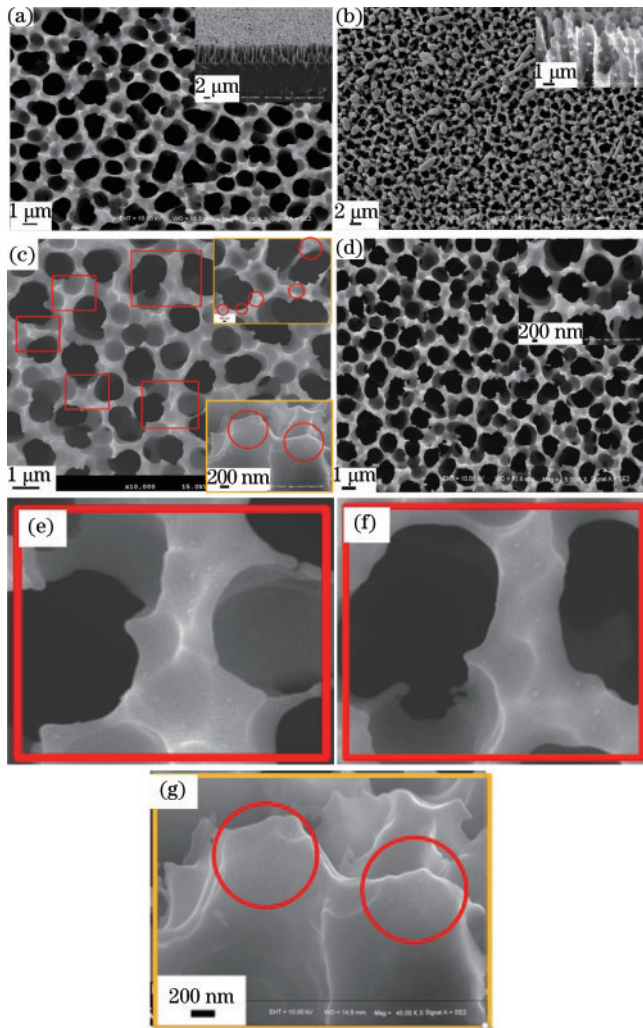


图 2 多孔硅及其复合结构的 SEM 图。(a) 多孔硅; 沉积压强为 (b) 65 Pa ; (c) 330 Pa ; (d) 530 Pa ; (e)、(f)、(g) 为 (c) 的放大图
Fig. 2 SEM images of (a) porous silicon and porous silicon/ VO_2 composite structure deposited at (b) 65 Pa ; (c) 330 Pa ; (d) 530 Pa ; (e), (f), (g) are enlarged views of (c)

从图 2(b) 右上角的嵌入图可以看出, 纳米颗粒附着在孔壁表面, 随着孔的加深, 纳米颗粒的数量逐渐减少, 颗粒尺寸相应变小。沉积压强为 330 、 530 Pa 时, 获得的复合结构表面形貌分别如图 2(c)、2(d) 所示, 从图中可以看出, 随着压强的增大, 多孔硅表面的氧化钒纳米颗粒尺寸逐渐减少, 当沉积压强增大为 330 Pa 时, 形成的纳米颗粒尺寸减小到 29 nm 左右, 如图 2(e) 和 2(f) 方框位置所示。从图 2(c) 的放大断面图 2(g) 中圆圈位置可以看出, 在多孔硅表面沉积大量粒径较小的氧化钒纳米颗粒。沉积压强增大到 530 Pa 时, 在多孔硅表面无明显的颗粒存在。氧化钒纳米棒的生长可由液相湿润层助生长机理解释^[21], 通过不断为生长前端输送物料, 氧化钒液滴逐渐转变为氧化钒纳米棒。随着沉积压强的增大, 熔融状态的 V_2O_5 液滴与载流气体 Ar 原子的碰撞概率增大, 导致沉积到多孔硅表面的液滴数量减少, 液滴间隙增大, 致密度下降, 且无法持续为氧化钒纳米棒的生长提供物料, 使得棒状结构减少, 纳米颗粒尺寸降低。

利用 XRD 对复合结构的结晶结构及其物相进行了分析。多孔硅及其复合结构的 XRD 图谱如图 3 所示。图 3(a) 为多孔硅的 XRD 图谱, 从图上可以看出, 在 $2\theta=33.00^\circ$ 处存在明显的衍射峰, 这一衍射峰对应卡片 JCPDS 72-1426 中的 $\text{Si}(211)$ 晶向。当沉积压强为 65 Pa 时, 在 2θ 分别为 27.82° 、 36.96° 、 39.78° 、 42.22° 、 55.52° 和 57.48° 位置出现明显的衍射峰, 分别与单斜结构 VO_2 的 (011) 、 (-202) 、 (002) 、 (210) 、 (-222) 和 (022) 晶向相对应。随着沉积压强的不断增加, VO_2 衍射峰数量逐渐减少, 强度逐渐降低, 330 Pa 的沉积压强下, 仅在 $2\theta=27.82^\circ$ 出现一个强度较小的 VO_2 衍射峰, 而沉积压强达到 530 Pa 时, VO_2 的衍射峰消失。分析认为, 这主要与 VO_2 的含量有关, 随着沉积压强的增大, 蒸发出的 V_2O_5 蒸气降落到基片表面的量逐渐减少, 进而导致获得的 VO_2 量逐渐减少, 这与 SEM 观察

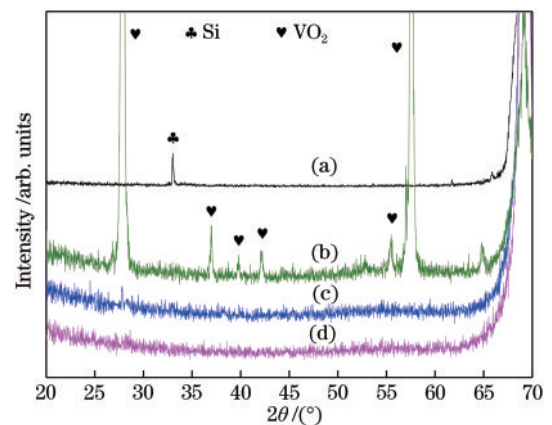


图 3 多孔硅基 VO_2 纳米颗粒复合结构的 XRD 图谱。(a) 多孔硅; 沉积压强为 (b) 65 Pa ; (c) 330 Pa ; (d) 530 Pa
Fig. 3 XRD patterns of (a) porous silicon and porous silicon/ VO_2 composite structure deposited at (b) 65 Pa ; (c) 330 Pa ; (d) 530 Pa

到的结果是一致的。

利用 EDS 对所制备的复合结构进行表面元素分析。沉积压强为 330 Pa 的多孔硅基 VO₂ 纳米颗粒复合结构的 EDS 图谱如图 4 所示。从图中可以看出,复合结构由 V、O 和 Si 三种元素构成, Si 元素来自 Si 基底, V 和 O 元素来自多孔硅表面沉积的 VO₂ 纳米颗粒, 其中 V 元素的质量分数约为 2.13%, O 元素的质量分数约为 4.84%, 由此可以表明, 在 330 Pa 的沉积压强下, 多孔硅表面存在 V 的氧化物。

利用 TEM 对多孔硅表面进行了晶格结构分析, 沉积压强为 330 Pa 时制备的复合结构的 TEM 图如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, 在多孔硅表面存在晶格间距分别为 0.331 nm 和 0.192 nm 的两种晶格结构, 对应的物相分别为 VO₂ 和 Si, 这两种晶格条纹明显, 表明其具有良好的结晶度。对图 5(a) 中方形区域进行了相应的快速傅里叶变换(FFT), 得到的点阵图谱如图 5(b) 所示。结合图 5(a) 的晶格间距, 从 5(b) 中可以得到其晶面分别为(100)、(-111)和(011)。根据

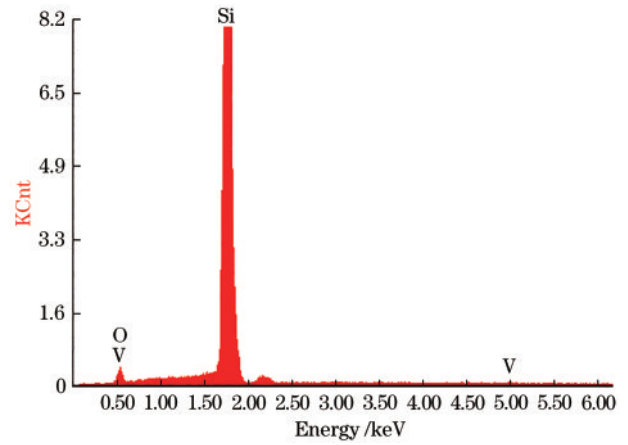


图 4 沉积压强为 330 Pa 的多孔硅基 VO₂ 纳米颗粒复合结构的 EDS 图谱

Fig. 4 EDS pattern of porous silicon/VO₂ composite structure deposited at 330 Pa

图 4 和图 5 得到的信息可以判定, 沉积压强为 330 Pa 的样品含有 VO₂。

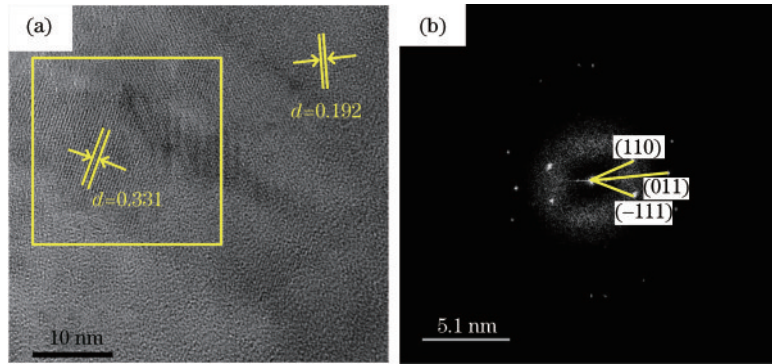


图 5 沉积压强为 330 Pa 的多孔硅基 VO₂ 纳米颗粒复合结构的 TEM 图谱。(a) 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图;(b)图(a)方形区域对应的 FFT

Fig. 5 TEM images of porous silicon/VO₂ composite structure deposited at 330 Pa. (a) High resolution transmission electron microscope (HRTEM) image; (b) FFT corresponding to square area in (a)

3.2 气敏性能分析

利用自制的气敏测试系统对所制备的样品进行气敏性能的测试, 测试结果如图 6 所示。从图中可以看出, 多孔硅对摩尔分数分别为 1×10^{-6} 、 2×10^{-6} 、 3×10^{-6} 、 4×10^{-6} 、 5×10^{-6} 的 NO₂ 气体的灵敏度分别为 1.20、1.31、1.43、1.99、2.21。沉积压强为 65 Pa 时形成的复合结构与多孔硅的灵敏度基本持平, 这表明, VO₂ 纳米颗粒以及纳米棒的存在并没有改善多孔硅对 NO₂ 气体的敏感性; 当沉积压强增加到 330 Pa 时, 所获得的复合结构对 NO₂ 气体的响应明显增强, 对摩尔分数为 5×10^{-6} 的 NO₂ 响应值最大, 灵敏度可达 13.15。而沉积压强增大为 530 Pa 时, 复合结构的灵敏度出现了急剧下降, 并低于多孔硅灵敏度的情况, 产生这一变化的原因主要与制备过程中在多孔硅表面形成的 VO₂ 纳米颗粒的尺寸有关。在沉积压强为 65 Pa 条件下, 制备的复合结构表面沉积了尺寸较大的 VO₂ 纳米棒及

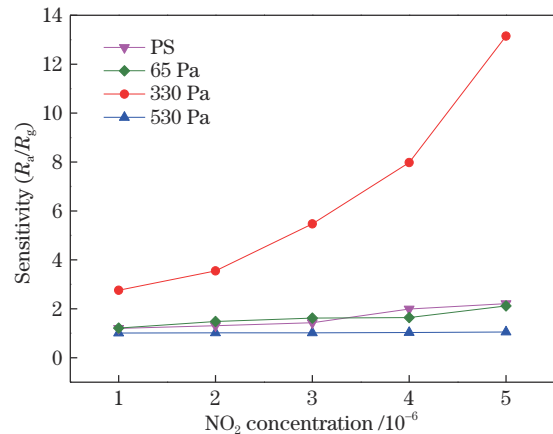


图 6 不同 NO₂ 摩尔分数下沉积压强分别为 65 Pa、330 Pa 和 530 Pa 的多孔硅基 VO₂ 纳米颗粒复合结构灵敏度曲线

Fig. 6 Response curves of different NO₂ concentrations of porous silicon/VO₂ composite structure deposited at 65 Pa, 330 Pa, and 530 Pa, respectively

纳米颗粒,与多孔硅相接触,形成了异质结。但由于沉积过多的 VO_2 ,也导致整体复合结构的比表面积相对减小,使得性能没有改善。因此沉积过多较大尺寸的 VO_2 纳米结构,覆盖了多孔硅的孔道,使得多孔硅吸附气体变得困难,会抵消 VO_2 纳米结构/多孔硅复合结构形成的异质结对 NO_2 的灵敏度,导致原本提高的敏感性失效。对于沉积压强为 530 Pa 制备的复合结构,由于沉积压强过大,复合结构表面的 VO_2 含量太少,没有形成有效的异质结,因此,没有改善 NO_2 的灵敏度。详细的敏感机理分析部分将在下一节阐述。

响应/恢复时间以及选择性也是衡量气敏传感器性能的重要参数。研究了灵敏度最大的样品的动态响应性能和选择性能。沉积压强为 330 Pa 的样品的动态响应曲线如图 7 所示,其中,图 7(a) 右上角放大图分别为在 1×10^{-6} 的 NO_2 摩尔分数下,复合结构的恢复曲

线和响应曲线。多孔硅基 VO_2 纳米颗粒复合结构作为 P 型半导体,遇到强氧化性气体 NO_2 时,电阻呈减小趋势。根据响应时间的定义计算出复合结构对不同摩尔分数的 NO_2 响应时间均低于 5 s。由于复合结构表面与 NO_2 分子相互作用,发生不可逆的变化^[22],因此停止向气敏测试系统通入 NO_2 气体后,无法恢复初始阻值,计算响应时间时,与定义略有不同,此处将最终恢复的电阻值定义为“最终值”,并作为下一次的初始阻值“ R_a ”,以此计算之后的响应/恢复时间。当样品脱离 NO_2 气体氛围时,摩尔分数为 1×10^{-6} 的 NO_2 恢复时间最短,不超过 300 s。图 7(b) 展示了沉积压强为 330 Pa 的样品对不同摩尔分数的 NO_2 气体的灵敏度,从图中可以看出,在 125×10^{-9} 的 NO_2 摩尔分数下,灵敏度仍达到 1.38,这表明,所制备的样品的探测摩尔分数极限为 125×10^{-9} 。

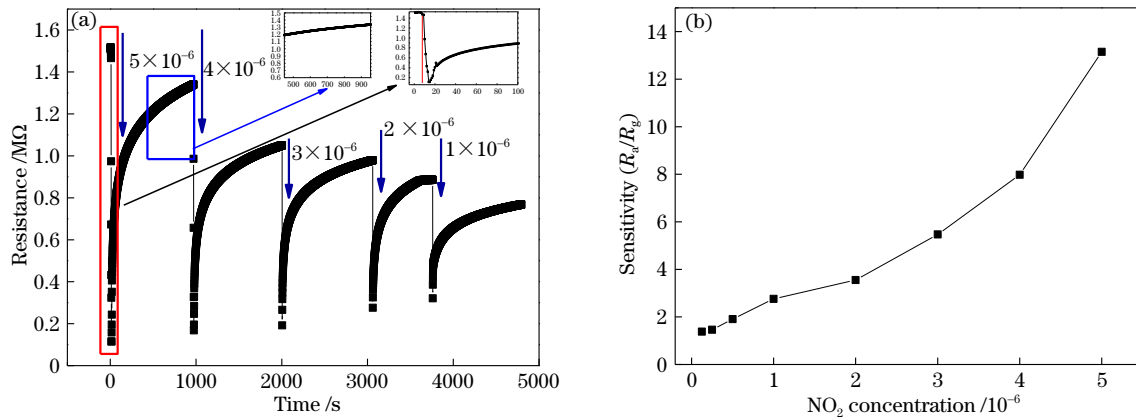


图 7 沉积压强为 330 Pa 时样品的动态响应曲线。(a) 多孔硅基 VO_2 纳米颗粒复合结构的动态响应曲线;(b) 多孔硅基 VO_2 纳米颗粒复合结构在不同摩尔分数下的 NO_2 气体灵敏度

Fig. 7 Dynamic response curves of samples with deposition pressure of 330 Pa. (a) Dynamic response curves of porous silicon/ VO_2 composite structure; (b) response curve of different NO_2 concentrations of porous silicon/ VO_2 composite structure

为了获得多孔硅基 VO_2 纳米颗粒复合结构的气体选择性,对其进行了 NO_2 、丙酮、异丙醇、乙醇、甲醇和 NH_3 等实验室常用气体的灵敏度测试,结果如图 8 所示。从图中可以看出,对于 100×10^{-6} 的高摩尔分数的丙酮、异丙醇、乙醇、甲醇和 5×10^{-6} 的 NH_3 这 5 种气体来说,其灵敏度分别为 1.03、1.09、1.02、1.16 和 1.28,传感器对摩尔分数为 5×10^{-6} 的 NO_2 ,灵敏度达到 13.15,远大于其他气体的灵敏度。这表明,所制备的复合结构传感器对这 5 种气体几乎不敏感,而对 NO_2 有着良好的选择性。

3.3 敏感机理分析

多孔硅基 VO_2 纳米颗粒复合结构能够在室温下对 NO_2 表现出良好的气敏性能,分析认为这与二者形成的异质结结构有关。 VO_2 为 N 型半导体,其功函数为 5.4 eV,禁带宽度为 0.7 eV,多数载流子为电子;多孔硅为 P 型半导体,其功函数为 4.95 eV,禁带宽度为 1.12 eV,多数载流子为空穴。由于二者的功函数不同,如图 9 所示,由能级理论可知,当二者发生接触时,

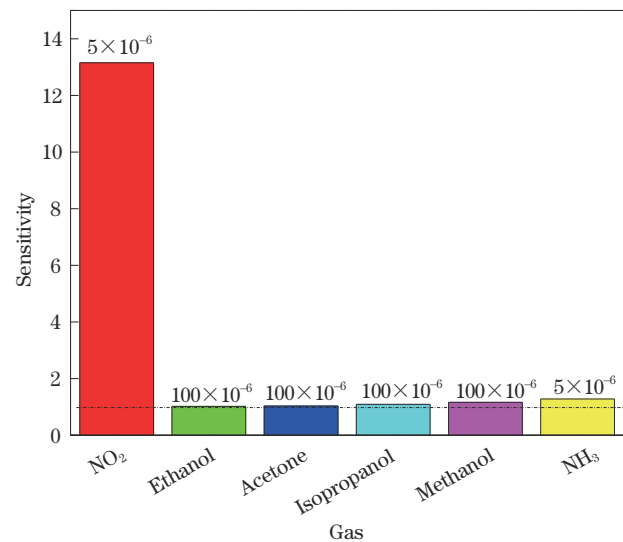


图 8 沉积压强为 330 Pa 的多孔硅基 VO_2 纳米颗粒复合结构对不同气体的灵敏度

Fig. 8 Sensitivity of porous silicon/ VO_2 composite structure for different gases deposited at 330 Pa

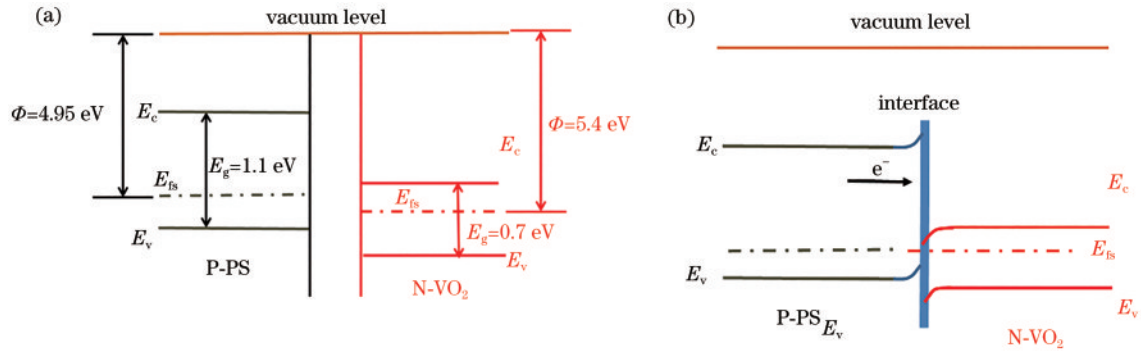


图9 P型多孔硅和N型VO₂的能带图。(a)接触前;(b)接触后

Fig. 9 Energy bands of P-type porous silicon and N-type VO₂. (a) Before contact; (b) after contact

电子从多孔硅流向VO₂,这就导致P型多孔硅的界面处形成电子耗尽层,而N型VO₂纳米颗粒表面处形成电子积累层,从而导致多孔硅的价带在界面处向上弯曲,而VO₂的导带在界面处向下弯曲,直至费米能级达到平衡,在两者接触的地方能带发生弯曲并形成异质结势垒。

当多孔硅置于空气中时,氧气分子会吸附在多孔硅表面,并俘获内部电子形成离子吸附氧物种(O₂⁻),如图10所示。当在多孔硅表面沉积不同尺寸的VO₂纳米颗粒后,由于载流子的扩散效应,在多孔硅与VO₂

纳米颗粒的界面处形成了耗尽层。当复合结构处于空气中时,如图10(b)、10(d),氧气分子通过扩散作用以O₂⁻等形式吸附在多孔硅基VO₂纳米颗粒复合结构表面,如式(1)~(2)所示。当复合结构置于NO₂气体氛围中,如图10(c)、10(e)所示,NO₂分子通过参与俘获电子或与表面吸附离子(O₂⁻等)反应,如式(3)~(4)所示,形成NO₂⁻吸附到复合结构表面。随着VO₂纳米颗粒的尺寸不断减小,二者之间的耗尽层不断变宽,导致NO₂吸附之后引起较大的电阻变化,达到提高气敏性能的目的。

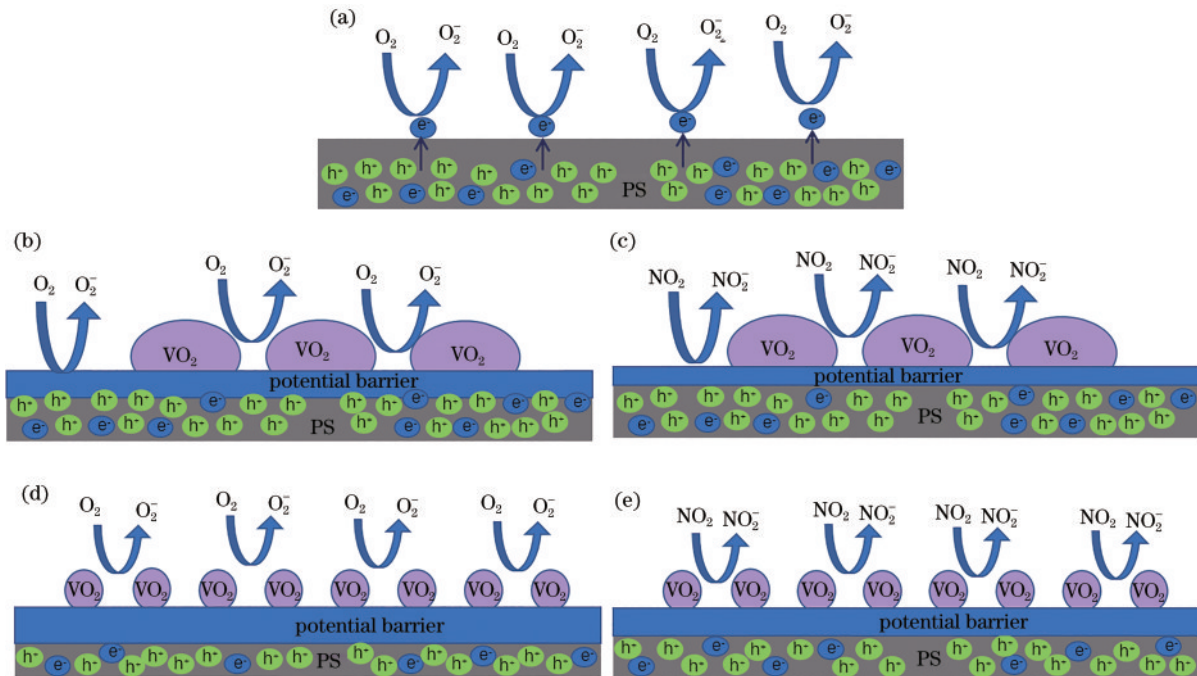
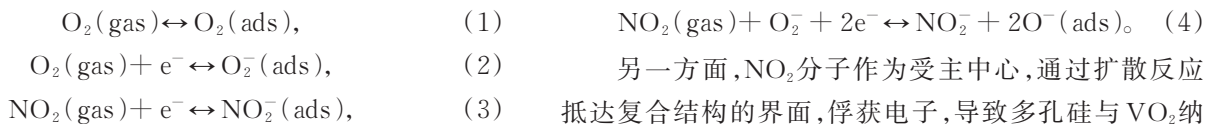


图10 多孔硅及多孔硅基VO₂纳米颗粒复合结构的响应机理图。(a)多孔硅的响应机理图;(b)~(c)较大颗粒的VO₂与多孔硅复合之后的响应机理图;(d)~(e)较小颗粒的VO₂与多孔硅复合之后的响应机理图

Fig. 10 Response mechanism of porous silicon and porous silicon/VO₂ composite structure. (a) Response mechanism diagram of porous silicon; (b)~(c) response mechanism diagram of larger particles of VO₂ after composited with porous Si; (d)~(e) response mechanism diagram of smaller particles of VO₂ after composited with porous Si



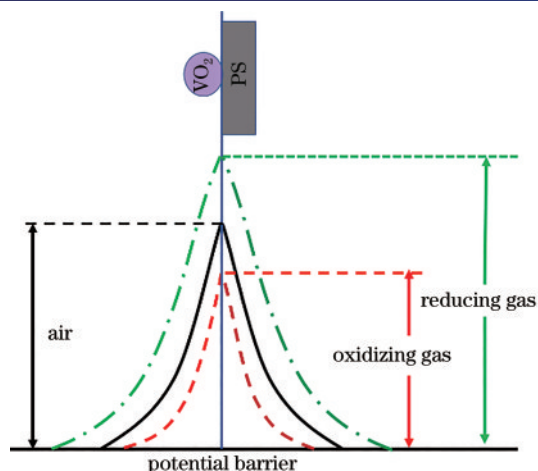


图 11 多孔硅基 VO_2 纳米颗粒复合结构对不同气体势垒高度的变化

Fig. 11 Change of barrier height of porous silicon/ VO_2 composite structure to different gases

米颗粒之间的异质结势垒高度降低,如图 11 所示,电导上升,电阻减小,由于 VO_2 纳米颗粒与多孔硅形成异质结的同时,没有减小多孔硅结构的比表面积,明显提高了对 NO_2 的敏感性。因此,调控 VO_2 纳米颗粒的粒径尺寸,使得二者之间形成适宜的界面接触面积及比表面积,从而大大提高多孔硅基 VO_2 纳米颗粒复合结构相比于单一结构的灵敏度。

4 结 论

通过化学气相输运沉积方法在多孔硅基底表面沉积 VO_2 纳米颗粒,形成了多孔硅基 VO_2 纳米颗粒复合结构,获得了不同沉积压强对复合结构 NO_2 气敏性能的影响规律。研究表明,沉积压强是影响复合结构气敏性能的重要因素。 VO_2 纳米颗粒沉积压强为 330 Pa 所形成的复合结构对 NO_2 表现出最佳的灵敏度,最高达到 13.15,呈现 P 型气敏响应特性,是多孔硅同等条件下灵敏度的 5.95 倍。在沉积压强为 330 Pa 下所制备的多孔硅基 VO_2 纳米颗粒复合结构在其他 5 种干扰气体下,对 NO_2 气体表现出良好的选择性,同时响应速度也有所提升。本研究对于提高多孔硅气敏传感器室温灵敏度,拓展其应用领域具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Wu Y C, Joshi N, Zhao S L, et al. NO_2 gas sensors based on CVD tungsten diselenide monolayer[J]. Applied Surface Science, 2020, 529: 147110.
- [2] 赵晓蓉, 李艳红. 天山北坡绿洲城市车流量与对流层 NO_2 垂直柱浓度关系研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(2): 345-353.
Zhao X R, Li Y H. Study on the relationship between urban traffic flow and tropospheric NO_2 vertical column density in oasis on the north slope of Tianshan Mountain [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(2): 345-353.
- [3] Baratto C, Faglia G, Comini E, et al. A novel porous silicon sensor for detection of sub-ppm NO_2 concentrations[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 77(1/2): 62-66.
- [4] Föll H, Christophersen M, Carstensen J, et al. Formation and application of porous silicon[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002, 39(4): 93-141.
- [5] Pancheri L, Oton C J, Gaburro Z, et al. Very sensitive porous silicon NO_2 sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 89(3): 237-239.
- [6] Korotcenkov G, Rusu E. How to improve the performance of porous silicon-based gas and vapor sensors? approaches and achievements[J]. Physica Status Solidi (a), 2019, 216(22): 1900348.
- [7] Choi M S, Na H G, Mirzaei A, et al. Room-temperature NO_2 sensor based on electrochemically etched porous silicon[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 811: 151975.
- [8] Li M D, Hu M, Liu Q L, et al. Microstructure characterization and NO_2 -sensing properties of porous silicon with intermediate pore size[J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 188-194.
- [9] Sainato M, Strambini L M, Rella S, et al. Sub-parts per million NO_2 chemi-transistor sensors based on composite porous silicon/gold nanostructures prepared by metal-assisted etching[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(13): 7136-7145.
- [10] Ma S Y, Hu M, Zeng P, et al. Synthesis and low-temperature gas sensing properties of tungsten oxide nanowires/porous silicon composite[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 192: 341-349.
- [11] Yan W J, Hu M, Zeng P, et al. Room temperature NO_2 sensing properties of WO_3 nanoparticles/porous silicon[J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 551-555.
- [12] Wang D F, Liang J R, Li C Q, et al. Room temperature NO_2 gas sensing of Au-loaded tungsten oxide nanowires/porous silicon hybrid structure[J]. Chinese Physics B, 2016(2): 504-509.
- [13] Degler D, Weimar U, Barsan N. Current understanding of the fundamental mechanisms of doped and loaded semiconducting metal-oxide-based gas sensing materials [J]. ACS Sensors, 2019, 4(9): 2228-2249.
- [14] 曹冠龙, 李铁, 潘国峰, 等. 掺杂金属氧化物半导体气敏传感器性能的研究进展[J]. 光电技术应用, 2020, 35(6): 15-22, 27.
Cao G L, Li T, Pan G F, et al. Research progress of doping metal oxide semiconductor gas sensor[J]. Electro-Optic Technology Application, 2020, 35(6): 15-22, 27.
- [15] Yan D L, Hu M, Li S Y, et al. Electrochemical deposition of ZnO nanostructures onto porous silicon and their enhanced gas sensing to NO_2 at room temperature [J]. Electrochimica Acta, 2014, 115(1): 297-305.
- [16] Qiang X Y, Hu M, Zhou L W, et al. Pd nanoparticles incorporated porous silicon/ V_2O_5 nanopillars and their enhanced p-type NO_2 -sensing properties at room temperature[J]. Materials Letters, 2018, 231: 194-197.

- [17] Staerz A, Somacescu S, Epifani M, et al. WO₃ based gas sensors: identifying inherent qualities and understanding the sensing mechanism[J]. ACS Sensors, 2020, 5(6): 1624-1633.
- [18] Zhao S F, Li Z C, Wang G J, et al. Highly enhanced response of MoS₂/porous silicon nanowire heterojunctions to NO₂ at room temperature[J]. RSC Advances, 2018, 8(20): 11070-11077.
- [19] 龚江, 宗容, 李辉, 等. 基于二氧化钒的太赫兹超材料动态可调宽带吸收器[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(3): 0316001.
Gong J, Zong R, Li H, et al. Dynamically tunable broadband terahertz metamaterial absorber based on vanadium dioxide[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(3): 0316001.
- [20] Liang J R, Zhao Y R, Zhu K L, et al. Synthesis and room temperature NO₂ gas sensitivity of vanadium dioxide nanowire structures by chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2019, 669: 537-543.
- [21] 朱奎龙. 贵金属修饰的二氧化钒纳米线的制备及其气敏性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2018: 19-21.
Zhu K L. The research on fabrication and gas sensitivity performance of noble metal-decorated vanadium dioxide nanowires[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018: 19-21.
- [22] Massera E, Nasti I, Quercia L, et al. Improvement of stability and recovery time in porous-silicon-based NO₂ sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, 102(2): 195-197.