

银纳米颗粒/多孔硅复合材料的制备与气敏性能研究

严达利 李申予 刘士余 竺云

Preparation and gas-sensing properties of the silver nanoparticles/porous silicon composite

Yan Da-Li Li Shen-Yu Liu Shi-Yu Zhu Yun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 137102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.137102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I13>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

第一原理研究 Mn 掺杂  $\text{LiNbO}_3$  晶体的磁性和光吸收性质

Study on magnetic and optical properties of Mn-doped  $\text{LiNbO}_3$  by using the first principles

物理学报.2015, 64(9): 097102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097102>

光催化半导体  $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$  的第一性原理研究

First-principles study of  $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$  as a photocatalyst

物理学报.2014, 63(24): 247101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247101>

微流控技术制备 ZnO 纳米线阵列及其气敏特性

Fabrication and characteristics of ZnO nanowires array gas sensor based on microfluidics

物理学报.2014, 63(20): 207102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207102>

4H-SiC 同质外延生长 Grove 模型研究

Study on Grove model of the 4H-SiC homoepitaxial growth

物理学报.2014, 63(3): 037102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037102>

Ag 掺杂对 p 型  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$  化合物热电性能的影响规律

The effects of Ag-doping on thermoelectric properties of p-type  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$  compound

物理学报.2012, 61(21): 217104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.217104>

# 银纳米颗粒/多孔硅复合材料的制备与气敏性能研究\*

严达利<sup>1)†</sup> 李申予<sup>2)</sup> 刘士余<sup>1)</sup> 竺云<sup>1)</sup>

1)(天津师范大学物理与材料科学学院, 天津 300387)

2)(河北工业大学海洋科学与工程学院, 天津 300401)

(2014年12月26日收到; 2015年2月26日收到修改稿)

采用双槽电化学腐蚀法以电阻率为10—15  $\Omega\cdot\text{cm}$ 的p型<100>晶向的单晶硅片制备了孔径约为1.5  $\mu\text{m}$ , 孔深约为15—20  $\mu\text{m}$ 的p型多孔硅, 并以此多孔硅作为基底采用无电沉积法通过调控沉积时间在其表面沉积了不同厚度的银纳米颗粒薄膜. 采用扫描电子显微镜和X射线衍射仪表征了银纳米颗粒/多孔硅复合材料的形貌和微观结构, 结果表明银纳米颗粒较均匀的分布于多孔硅的表面上且沉积时间对产物的形貌有重要影响. 采用静态配气法在室温下研究了银纳米颗粒/多孔硅复合材料对 $\text{NH}_3$ 的气敏性能. 气敏测试结果表明沉积时间对产物的气敏性能影响较大. 当沉积时间较短时, 适量银纳米颗粒掺杂的多孔硅复合材料由于其较高的比表面积以及特殊的形貌和结构, 对 $\text{NH}_3$ 气体表现出较高的灵敏度、优良的响应/恢复性能. 室温下, 其对50 ppm的 $\text{NH}_3$ 气体的气敏灵敏度可以达到5.8左右.

**关键词:** 多孔硅, 银纳米颗粒, 无电沉积, 气敏性能

**PACS:** 71.20.Nr, 73.40.Lq, 81.07.Bc

**DOI:** 10.7498/aps.64.137102

## 1 引言

多孔硅(PS)是一种在硅片表面腐蚀形成的孔径尺寸可控且具有一定孔隙率的多孔性结构材料. 由微纳米尺寸孔洞组成的多孔硅因其具有巨大的比表面积(200—800  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )和很高的表面化学活性而具有气敏性能<sup>[1]</sup>. 利用多孔硅的气敏电导率的变化制作的半导体电阻型气敏传感器可用于检测 $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_x$ , 乙醇和丙酮等很多气体<sup>[2-5]</sup>. 多孔硅的制备工艺简单, 制作成本低廉, 可以作为基底承载其他低维纳米气敏材料(如纳米颗粒、纳米线(管)、纳米薄膜)构建复合气敏材料, 也可以在多孔硅表面改性直接形成敏感器件单元, 这些优点都使其在气敏传感器应用方面颇具吸引力<sup>[6,7]</sup>. 相对于其他半导体气敏材料, 多孔硅具有

室温气敏性能, 可在室温下检测气体, 这对于减小气敏传感器的功耗, 简化传感器结构, 提高传感器的稳定性和可靠性具有重要意义<sup>[8]</sup>. 此外, 硅基多孔硅还可以和微电子IC技术相兼容而成为制备微传感器的重要选择<sup>[9,10]</sup>. 多孔硅的种种优良气敏性能使其成为最有发展潜力的气敏材料之一<sup>[11-13]</sup>. 然而, 多孔硅作为气敏元件也存在诸如灵敏度较低, 响应速度较慢, 选择性较差等缺点<sup>[14]</sup>. 这些问题严重制约了多孔硅气敏传感器的发展. 为此, 科研工作者通过对多孔硅进行掺杂改性或者以多孔硅为基底复合其他气敏材料构建复合气敏材料等方法来改善其气敏性能, 以期开发出一种灵敏度高、工作温度低、响应速度快, 选择性好的多孔硅基气敏传感器. Yan等<sup>[15]</sup>采用溶胶凝胶法在多孔硅基底上沉积了 $\text{WO}_3$ 纳米颗粒, 构建了 $\text{WO}_3$ 纳米颗粒/PS复合材料气敏传感器, 并对 $\text{NO}_2$ 进行气敏

\* 国家自然科学基金(批准号: 11104203)和天津师范大学博士基金(批准号: 52XB1416)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: freeyandali@163.com

测试. 结果表明  $\text{WO}_3$  纳米颗粒/PS 复合材料气敏传感器比以陶瓷为基底的  $\text{WO}_3$  纳米颗粒气敏传感器和单纯的多孔硅气敏传感器具有更好的气敏性能, 其在室温下对  $\text{NO}_2$  的检测极限达到 ppm 量级. Ozdemir 等 [16] 采用无电沉积法把 Sn, Ni, Cu 和 Au 等元素沉积在多孔硅的表面, 在多孔硅表面上形成了  $\text{SnO}_x$ , NiO,  $\text{Cu}_x\text{O}$  和  $\text{Au}_x\text{O}$  等金属氧化物纳米中心. 利用改性后形成的多孔硅基复合材料制备了气敏传感器对  $\text{PH}_3$  气体检测, 结果传感器对 1 ppm 的  $\text{PH}_3$  的灵敏度比普通的多孔硅提高了 5 倍, 同时选择性也明显改善.

对多孔硅表面进行金属掺杂改性的方法中, 以无电沉积技术为主. 硅表面金属无电沉积法具有操作温度低、费用低、选择性好、沉积金属纯度高等优点 [16]. 本实验采用无电沉积法在多孔硅表面沉积具有催化活性的银纳米颗粒, 研究银纳米颗粒对多孔硅气敏性能的影响.

## 2 实验

本实验制备银纳米颗粒/多孔硅复合材料气敏传感器的流程如图 1 所示.

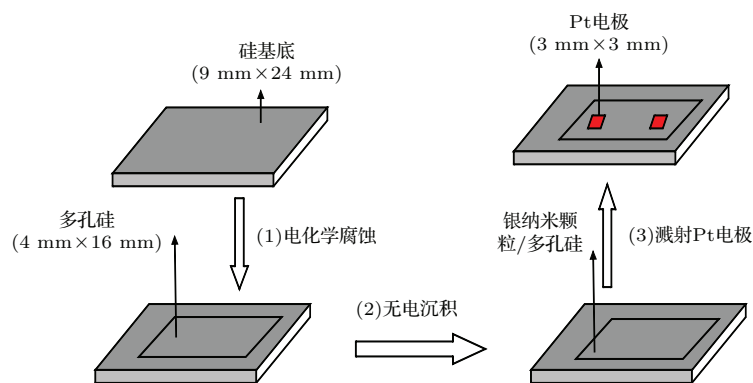


图 1 银纳米颗粒/多孔硅复合材料气敏传感器的制备流程图

Fig. 1. The process flow for the preparation of silver nanoparticles/PS gas sensors.

### 2.1 双槽电化学腐蚀制备多孔硅基底

本实验采用双槽电化学腐蚀法来制备多孔硅 [17]. 将单面抛光 (100) 晶向且电阻率为 10—15  $\Omega\cdot\text{cm}$  的 p 型硅片切割成长方形样品. 腐蚀液由体积比为 2 : 1 的 *N,N*-二甲基甲酰胺 (99.5%) 和氢氟酸 (40%) 组成. 将清洗好的硅片用夹具夹好后放入腐蚀槽中间的挡板上, 腐蚀槽被分隔成互不连通的两个半槽. 采用两根 Pt 丝电极分别充当阴阳极置于两个半槽之中, 采用直流恒流源以恒定的电流密度 (100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 进行电化学腐蚀对硅片进行电化学腐蚀, 腐蚀时间为 10 min. 硅片中冲阴极的抛光面就会进行电化学腐蚀反应, 最终形成多孔硅层. 腐蚀结束后, 把制得的多孔硅片放在无水乙醇中备用.

### 2.2 无电沉积法沉积银纳米颗粒

将多孔硅样品用氢氟酸溶液 (20%) 浸泡 5 min, 以便除去多孔硅样品表面的氧化物, 在多孔硅表面形成硅氢键, 然后把氢钝化后的多孔硅分别置于

0.001 mol/L 的硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ ) 溶液中在磁力搅拌器搅拌的条件下无电沉积 10 s, 30 s 和 60 s, 并把样品分别标号为 S1, S2 和 S3. 将反应后的样品用无水乙醇清洗后, 置于干燥箱中烘干.

### 2.3 微观形貌和结构表征

采用 HITACHI SU8010 场发射扫描电子显微镜观察多孔硅样品的微观形貌. 采用 Bruker D8 Focus X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, 扫描范围  $10^\circ$ — $60^\circ$ .

### 2.4 银纳米颗粒/多孔硅复合结构气敏传感器的制备与气敏性能测试

采用 DPS-III 型超高真空对靶直流磁控溅射镀膜机在多孔硅表面上沉积 2 个 Pt 方块电极, 构建多孔硅基电阻式半导体气敏传感器. 采用实验室自制的气敏测试系统以静态配气法通过检测多孔硅上两个方块电极之间的电阻变化来表征其气敏性能 [17].

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 微观结构和形貌分析

图2为将多孔硅置于0.001 mol/L硝酸银溶液中无电沉积银颗粒10 s, 30 s和60 s所得样品S1, S2和S3的XRD图谱. 由图中可见, 除了多孔硅基底的Si(200)峰以外, 三种样品的XRD图谱都和立方结构银的标准衍射图谱(JCPDS卡号: 04-0783)对应得很好, 这表明银确实沉积在多孔硅的表面上. 图中 $2\theta$ 为 $38.11^\circ$ 和 $44.27^\circ$ 时有两个衍射强度较高的特征峰, 分别对应立方结构银的(111)和(200)晶面, 其中(111)晶面的特征峰最高, 表明沉积的银膜沿着此方向生长的优势较明显. 此外样品S1的衍射峰强较弱, 可能是因为表面沉积的银相对较少导致的.

采用电化学腐蚀法所制备的多孔硅样品PS及将多孔硅置于0.001 mol/L的硝酸银溶液中无电沉积银颗粒10 s, 30 s和60 s所得样品S1, S2和S3的扫描电镜SEM图片如图3所示. 从图3(a)中可见, 多孔硅样品中孔的形状较为规则, 多为近似圆形; 呈现一种类似“网状”的结构. 在大孔硅表面孔洞的附近有小坑出现, 这是由于腐蚀不彻底而引起的. 多孔硅的孔径尺寸约 $1.5\ \mu\text{m}$ , 孔壁较薄, 孔深约为 $15\text{--}20\ \mu\text{m}$ . 根据IUPAC对多孔材料的分类标准, 所制备的多孔硅属于大孔硅.

从图3(b), (c), (d)可以看出, 无电沉积时间对银纳米颗粒/多孔硅复合材料的微观形貌影响很大.

当沉积时间为10 s时, 所得样品S1, 在多孔硅的表面上出现了许多细小的银颗粒, 粒径约为几十纳米, 这些银纳米颗粒较均匀地分布于多孔硅的表面、孔壁和孔底上. 由于银纳米颗粒粒径很小, 多孔硅基底的孔道比较明显. 当沉积时间增加到30 s时, 对应样品S2上的银颗粒有所增大, 多孔硅的孔道上出现了一些银纳米颗粒团聚而成的块状物, 这些团聚而成的块状物平均尺寸约为几百纳米, 这些块状物导致部分多孔硅基底的孔道堵塞. 当沉积时间进一步增加到60 s时, 对应样品S3上的表面银纳米颗粒团聚而成的块状物尺寸变化不明显, 但数量明显增多, 较多的银纳米颗粒团聚而成的块状物分布于多孔硅的孔道上, 造成较多的多孔硅基底的孔道堵塞.

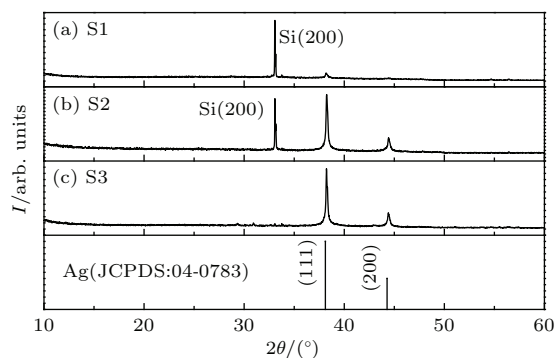


图2 银纳米颗粒/多孔硅复合材料的XRD图谱 (a) S1; (b) S2; (c) S3; (垂直线: JCPDS卡号04-0783)

Fig. 2. XRD patterns of silver nanoparticles/PS composites: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (vertical lines: JCPDS no. 04-0783).

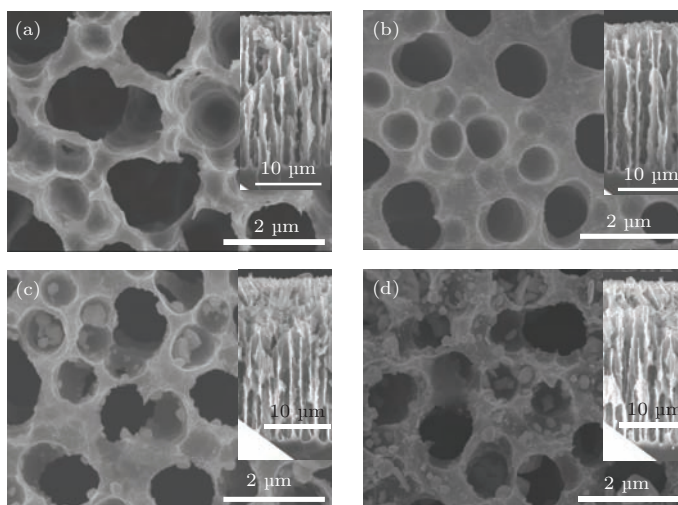


图3 多孔硅样品PS及银纳米颗粒/多孔硅复合材料S1, S2和S3的SEM图(插图为相应样品的剖面SEM图) (a) PS; (b) S1; (c) S2; (d) S3

Fig. 3. SEM images of PS and silver nanoparticles/PS composites: (a) PS; (b) S1; (c) S2; (d) S3; The inset in (a)(b)(c)(d) are the cross sectional view of the corresponding products.

### 3.2 气敏性能分析

由于环境温度和湿度可能对多孔硅的气敏性能产生影响, 所以本文中的气敏测试是在室温 25 °C 相对湿度 40% 的条件下进行 [8,18]. 本实验采用电阻比表示法定义灵敏度  $S$ , 若传感器在待测气体中的电阻值  $R_g$  大于其在空气中的电阻值  $R_a$ , 则灵敏度  $S = R_g/R_a$ , 反之则  $S = R_a/R_g$  [19,20].

首先测试了多孔硅传感器 PS 在室温下对  $NH_3$  的气敏响应, 图 4 (a) 为多孔硅对 20 ppm, 50 ppm, 80 ppm 和 100 ppm 的  $NH_3$  的动态气敏响应曲线. 可以看出, 当 p 型多孔硅置于还原性气体  $NH_3$  中, 样品的电阻值迅速上升. 一段时间以后, 电阻趋于稳定. 当打开散气门排出气体以后, 电阻值迅速下降且基本都能恢复到初始值, 样品 PS 在不同浓度的  $NH_3$  环境中均表现出了较好的响应和恢复性能. 根据图 4 (a) 可以得到样品 PS 在室温下对于 20 ppm, 50 ppm, 80 ppm 和 100 ppm 的  $NH_3$  浓度其灵敏度分别为 2.5, 4.7, 5.8 和 6.0.

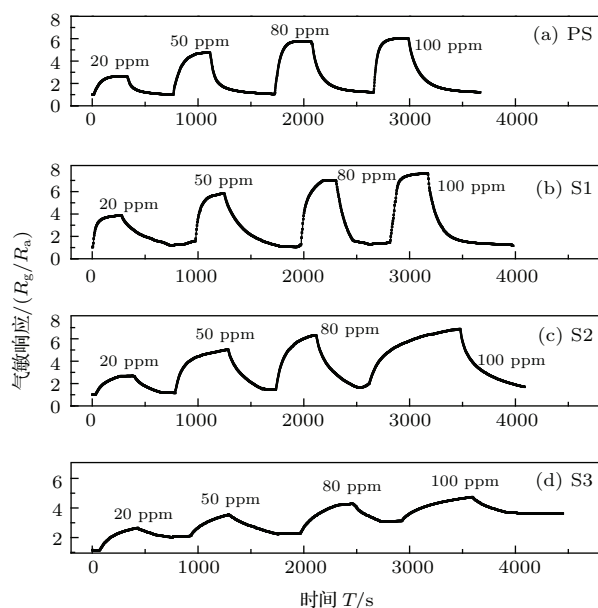


图 4 气敏传感器 (样品 PS, S1, S2 和 S3) 在室温下对各浓度的  $NH_3$  的动态气敏响应图

Fig. 4. The dynamic response of the gas sensors (sample PS, S1, S2 and S3) to various concentration of  $NH_3$  at RT.

响应时间和恢复时间是用来表示材料对气体的吸脱附快慢程度的一个量, 其中响应时间表示为元件接触被测气体后响应时灵敏度  $S$  的变化值从 0 到 90% 的时间, 恢复时间表示为元件脱离被测气体后恢复时灵敏度  $S$  的变化值从 0 到 90% 的

时间. 根据图 4 (a) 可以得到 p 型多孔硅 PS 对  $NH_3$  的响应/恢复时间, 对于 20 ppm, 50 ppm, 80 ppm 和 100 ppm 的  $NH_3$  其响应时间分别为 130 s, 110 s, 105 s, 95 s, 而恢复时间分别为 155 s, 180 s, 205 s 和 225 s. 可见多孔硅 PS 对  $NH_3$  的恢复时间比响应时间长, 而且在高浓度下这一现象更明显. 这与 n 型多孔硅对  $NO_2$  的气敏响应趋势刚好相反 [19].

将多孔硅置于 0.001 mol/L 的硝酸银溶液中无电沉积银颗粒 10 s, 30 s 和 60 s 所得样品 S1, S2 和 S3 在室温下对 20 ppm, 50 ppm, 80 ppm 和 100 ppm 的  $NH_3$  的动态气敏响应曲线如图 4 (b), (c), (d) 所示. 如同典型的 p 型多孔硅对还原性气体的反应一样, 3 种样品在  $NH_3$  气体环境中电阻值都呈增加的趋势. 在室温下多孔硅 PS 及样品 S1, S2 和 S3 这 4 种传感器对  $NH_3$  气体的灵敏度随  $NH_3$  气体浓度之间的关系如图 5 所示. 由图中可以看出, 在 20—100 ppm 浓度区间, 4 种传感器对  $NH_3$  气体的灵敏度均随气体浓度的增大而增大, 但是增速随着  $NH_3$  的浓度的增加而减缓. 在整个测试浓度区间, 样品 S1 的气敏灵敏度最大, 其次是样品 S2 和多孔硅 PS, 样品 S3 的灵敏度最小. 结合银纳米颗粒/多孔硅复合材料的 SEM 图, 可以看出, 多孔硅基底无电沉积一定量的银纳米颗粒可以提高多孔硅对  $NH_3$  气体的灵敏度, 但如果沉积时间过长导致沉积的银纳米颗粒团聚成块状则可能不利于气敏性能的提升. 这可能是因为银纳米颗粒团聚成块状减小了样品的孔径和比表面积, 气体分子的吸附位也相应减小, 导致灵敏度减小.

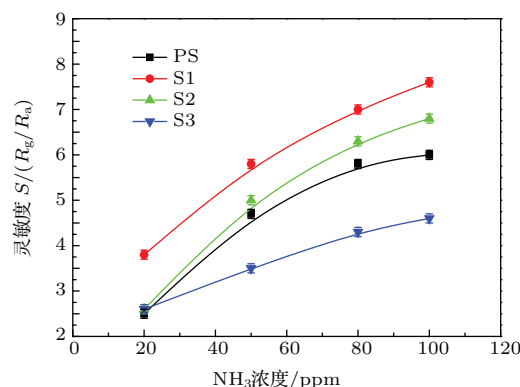


图 5 室温下各气敏传感器 (样品 PS, S1, S2 和 S3) 对不同浓度的  $NH_3$  的气敏灵敏度关系图

Fig. 5. Relationship between the sensitivity of gas sensors (sample PS, S1, S2 and S3) and  $NH_3$  concentration at RT.

从图4各样品对NH<sub>3</sub>的动态气敏响应图还可以得到各样品对各浓度的NH<sub>3</sub>气体的响应和恢复时间. 表1给出了多孔硅PS及银纳米颗粒/多孔硅复合材料S1, S2和S3对50 ppm的NH<sub>3</sub>的气敏灵敏度和响应和恢复时间. 由表中可以看出, 多孔硅基底无电沉积银纳米颗粒以后, 在沉积时间较短(10 s)时, 银纳米颗粒较小, 对应样品S1的灵敏度比多孔硅PS有所提升而且其响应恢复时间和多孔硅PS相差不大, 但是沉积时间增长(30 s和60 s)以至于银纳米颗粒团聚成块状以后, 对应样品S2和S3的气敏响应恢复时间迅速增加, 复合材料的恢复性能变得越来越差. S3样品在接触NH<sub>3</sub>以后其电阻值已经很难恢复到初始值. 这可能是因为银纳米颗粒团聚成块状堵塞在多孔硅孔道中, 不利于气体分子的传输与扩散, 导致样品的响应恢复性能变差. 总体上说, 银纳米颗粒/多孔硅样品S1表现出较高的灵敏度和较好的响应/恢复特性.

表1 室温下各气敏传感器(样品PS, S1, S2和S3)对50 ppm的NH<sub>3</sub>的气敏灵敏度和响应/恢复时间

Table 1. The gas sensitivity and response/recovery time of gas sensors (sample PS, S1, S2 and S3) to 50 ppm NH<sub>3</sub> at RT.

样品编号	灵敏度 ( $R_g/R_a$ )	响应时间/s	恢复时间/s
PS	4.7	110	180
S1	5.8	120	190
S2	5	420	530
S3	3.5	480	590

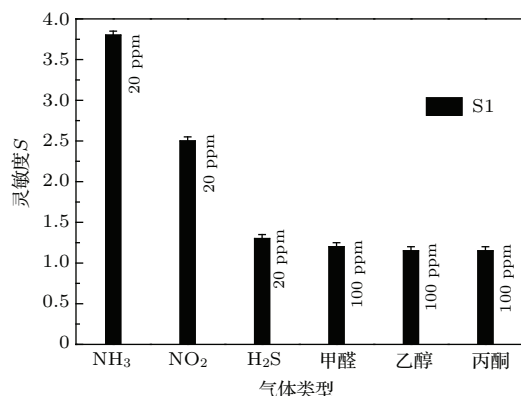


图6 室温下气敏传感器(样品S1)对各种气体的灵敏度

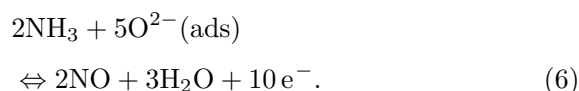
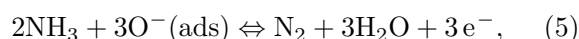
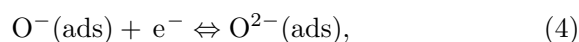
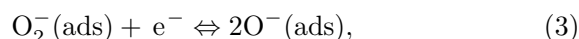
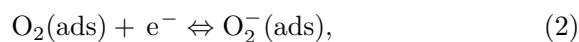
Fig. 6. Sensitivity of gas sensor (sample S1) to various gases at RT.

气体选择性也是一个评估气体传感器性能的重要参数. 图6为室温下刚制备的银纳米颗粒/多孔硅复合材料样品S1对各种气体, 包括20 ppm的

NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S气体以及100 ppm甲醇、乙醇和丙酮气体的灵敏度对比图. 从图中可以看出, 样品对于NH<sub>3</sub>气体的灵敏度只是稍高于其他的气体, 这表明复合结构对NH<sub>3</sub>气体的气敏选择性还不太理想, 有待进一步改善.

### 3.3 气敏机理分析

p型多孔硅及其复合银纳米颗粒所得复合材料对于还原性气体NH<sub>3</sub>的气敏反应机理可以用表面电荷转移模型<sup>[2,19]</sup>得到解释. p型多孔硅在空气中时, 其表面会吸附空气中的氧分子, 亲电性较高的氧原子则从硅的导带得到电子变成O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>和O<sup>2-</sup>等氧离子而吸附在多孔硅表面(如方程式(1)(2)(3)(4)所示). 此时若把p型多孔硅置于NH<sub>3</sub>等还原性气体中, NH<sub>3</sub>将会与吸附在表面的O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>等氧离子发生反应(如方程式(5)(6)所示), 向多孔硅的表面释放电子, 使p型多孔硅中的多子空穴数目减少, 从而提高其表面电阻. 当脱附时, 反应(5), (6)反向进行, 电子重新回到多孔硅中, 使其电阻下降.



对于p型多孔硅上掺杂适量银纳米颗粒所得复合材料的气敏灵敏度高于多孔硅的现象, 可能有几种原因. 首先, 因为银纳米颗粒是一种催化剂, 多孔硅表面上掺杂具有催化活性的银纳米颗粒可能会加速上述气敏反应, 从而提高其气敏灵敏度<sup>[16,21]</sup>. 其次, 多孔硅上还原出来的银纳米颗粒在界面处和硅或二氧化硅形成偶极层, 这可能会改变多孔硅表面势垒高度<sup>[12,16]</sup>, 从而提高其灵敏度. 第三, 多孔硅表面还原出银颗粒的同时, 其表面被氧化了. Salonen等<sup>[22]</sup>通过研究多孔硅的表面电荷的分布, 发现多孔硅表面的氧化层有大量的缺陷, 缺陷的数量严重影响着多孔硅的表面电阻大小. 当还原性气体NH<sub>3</sub>吸附在多孔硅的表面时, 导致多孔硅的表面局部或部分被还原, 从而使得多孔硅表面缺

陷数量的减少,进而会导致空穴数量的减少.因此,p型多孔硅吸附还原性气体之后电阻呈上升趋势,在多孔硅上生长银颗粒时,银的还原伴随着硅的氧化,样品表面缺陷数的增加导致了样品气敏灵敏度得到提升.这些因素共同作用导致适量的银掺杂在多孔硅表面提升了多孔硅的气敏性能,但是如果还原出来的银颗粒凝结成团,堵塞了多孔硅表面气体传输和扩散的通道,则对多孔硅的气敏性能产生不利影响.

## 4 结 论

利用双槽电化学腐蚀法制备了多孔硅,利用无电沉积法在多孔硅表面沉积了银纳米颗粒,形成了银纳米颗粒/多孔硅复合材料,并测试了多孔硅和银纳米颗粒/多孔硅复合材料对 $\text{NH}_3$ 的气敏性能.测试结果显示,采用适当的沉积时间制备的银纳米颗粒/多孔硅复合材料提高了多孔硅对 $\text{NH}_3$ 的气敏灵敏度,而沉积时间过长而导致银纳米颗粒团聚成块状则对多孔硅的气敏性能产生不利影响.其中,沉积时间为10 s的银纳米颗粒/多孔硅复合材料由于其特殊的形貌和结构,对 $\text{NH}_3$ 气体表现出较高的气敏灵敏度、优良的响应/恢复性能.室温下,其对50 ppm的 $\text{NH}_3$ 气体的气敏灵敏度达到5.8左右,响应时间为120 s,恢复时间为190 s.

## 参考文献

- [1] Chen H Q, Hu M, Zeng J, Wang W D 2012 *Chinese Physics B* **21** 58201
- [2] Li M D, Hu M, Zeng P, Ma S Y, Yan W J, Qin Y X 2013 *Electrochim Acta* **108** 167
- [3] Li M D, Hu M, Liu Q L, Ma S Y, Sun P 2013 *Appl Surf Sci.* **268** 188
- [4] Ozdemir S, Gole J L 2010 *Sensor Actuat B-Chem.* **151** 274
- [5] Razi F, Rahimi F 2008 *Sensor Actuat B-Chem.* **132** 40
- [6] Ma S Y, Hu M, Zeng P, Li M D, Yan W J, Li C Q 2013 *Mater Lett.* **112** 12
- [7] Zeng P, Zhang P, Hu M, Ma S Y, Yan W J 2014 *Chinese Physics B* **23** 58103
- [8] Ali N K, Hashim M R, Aziz A A 2008 *Solid State Electron.* **52** 1071
- [9] Yang H B, Hu M, Zhang W, Zhang X R, Li D J, Wang M X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4032 (in Chinese) [杨海波, 胡明, 张伟, 张绪瑞, 李德军, 王明霞 2007 物理学报 **56** 4032]
- [10] Sun P, Hu M, Liu B, Sun F Y, Xu L J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 050704 (in Chinese) [孙鹏, 胡明, 刘博, 孙风云, 许路加 2011 物理学报 **60** 050704]
- [11] Balucani M, Nenzi P, Chubenko E, Klyshko A, Bondarenko V 2011 *Journal of Nanoparticle Research.* **13** 5985
- [12] Ma S Y, Hu M, Zeng P, Li M D, Yan W J, Qin Y X 2014 *Sensor Actuat B-Chem.* **192** 341
- [13] Ma S Y, Hu M, Zeng P, Yan W J, Li M D 2013 *Mater Lett.* **99** 57
- [14] Kanungo J, Saha H, Basu S 2010 *Sensor Actuat B-Chem.* **147** 128
- [15] Yan W J, Hu M, Zeng P, Ma S Y, Li M D 2014 *Appl. Surf. Sci.* **292** 551
- [16] S. Ozdemir, J. L. Gole 2010 *Sensor Actuat B-Chem.* **151** 274
- [17] Yan D L, Hu M, Li S Y, Liang J R, Wu Y Q, Ma S Y 2014 *Electrochim Acta.* **115** 297
- [18] Mareš J, Křištofik J, Hulicius E 1995 *Thin Solid Films.* **255** 272
- [19] Hu M, Liu Q L, Jia D L, Li M D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 057102 (in Chinese) [胡明, 刘青林, 贾丁立, 李明达 2013 物理学报 **62** 057102]
- [20] Sun P, Hu M, Li M D, Ma S Y 2012 *Acta Physico-Chimica Sinica.* **02** 489
- [21] Baratto C, Sberveglieri G, Comini E, Faglia G, Benussi G, Ferrara V La, Quercia L, Francia G Di, Guidi V, Vincenzi D, Boscarino D, Rigato V 2000 *Sensor Actuat B-Chem.* **68** 74
- [22] Salonen J, Lehto V P, Laine E 1997 *Appl. Surf. Sci.* **120** 191.

# Preparation and gas-sensing properties of the silver nanoparticles/porous silicon composite\*

Yan Da-Li<sup>1)†</sup> Li Shen-Yu<sup>2)</sup> Liu Shi-Yu<sup>1)</sup> Zhu Yun<sup>1)</sup>

1) (College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

2) (School of Marine Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

( Received 26 December 2014; revised manuscript received 26 February 2015 )

## Abstract

The p-type porous silicon layer with the aperture about 1.5 microns and hole depth about 15–20 microns is prepared by electrochemical etching of a p-type monocrystalline silicon wafer with a resistivity 10–15  $\Omega$ -cm and along [100] orientation in a double-tank cell which consists of the electrolyte (volume ratio HF: DMF=1 : 2). Silver nanoparticles film with different thickness has been deposited on porous silicon by the electroless deposition for different deposition times. Morphology and microstructure of the silver nanoparticles/porous silicon composite are studied by scanning electron microscope and X ray diffractometer. Result indicates that the silver nanoparticles are uniformly distributed on the surface of porous silicon and the deposition time has an important influence on the morphology of the composite. The gas-sensing properties of the silver nanoparticles/porous silicon composite to  $\text{NH}_3$  are tested at room temperature by the static volumetric method. Results show that the deposition time has a significant impact on the gas-sensing properties of the silver nanoparticles/porous silicon. In a short deposition time, the composite with an appropriate amount of silver nanoparticles doped on the porous silicon shows good gas-sensing properties to  $\text{NH}_3$  with high sensitivity, fast response-recovery characteristic due to the high specific surface area and special microstructure. At room temperature, the gas sensor has a sensitivity of about 5.8 to 50 ppm  $\text{NH}_3$ .

**Keywords:** porous silicon, silver nanoparticles, electroless deposition, gas-sensing property

**PACS:** 71.20.Nr, 73.40.Lq, 81.07.Bc

**DOI:** [10.7498/aps.64.137102](https://doi.org/10.7498/aps.64.137102)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104203) and the Tianjin Normal University Doctoral Foundation, China (Grant No. 52XB1416).

† Corresponding author. E-mail: [freeyandali@163.com](mailto:freeyandali@163.com)