

n 型有序多孔硅基氧化钨室温气敏性能研究*

胡明[†] 刘青林 贾丁立 李明达

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

(2012 年 8 月 18 日收到; 2012 年 10 月 25 日收到修改稿)

利用电化学腐蚀方法制备了 n 型有序多孔硅, 并以此为基底用直流磁控溅射法在其表面溅射不同厚度的氧化钨薄膜. 利用 X 射线和扫描电子显微镜表征了材料的成分和结构, 结果表明, 多孔硅的孔呈柱形有序分布, 溅射 10 min 的 WO_3 薄膜是多晶结构, 比较松散地覆盖在整个多孔硅的表面. 分别测试了多孔硅和多孔硅基氧化钨在室温条件下对二氧化氮的气敏性能, 结果表明, 相对于多孔硅, 多孔硅基氧化钨薄膜对二氧化氮的气敏性能显著提高. 对多孔硅基氧化钨复合结构的气敏机理分析认为, 多孔硅和氧化钨薄膜复合形成的异质结对良好的气敏性能起到主要作用, 氧化钨薄膜表面出现了反型层引起了气敏响应时电阻的异常变化.

关键词: 有序多孔硅, 氧化钨薄膜, 二氧化氮, 室温气敏性能

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

DOI: 10.7498/aps.62.057102

1 引言

从工业革命开始, 人类社会在取得巨大进展的同时也付出了环境污染和生态恶化的巨大代价, 从光化学烟雾到酸雨, 空气污染越来越严重, NO_2 在其中起着十分重要的影响. NO_2 除火山喷发等自然来源外, 主要来自于燃料的燃烧、城市汽车尾气. 此外, 工业生产过程也可产生一些 NO_2 . 据估计, 全世界人为污染每年排出的氮氧化物大约为 53 Mt. 主要危害大气、水源土壤等, 可对人类的呼吸系统和眼睛造成直接伤害. 我国的室内空气质量标准中关于 NO_2 浓度的规定上限大约为 0.12 ppm. 随着人们对生活质量的要求逐渐提高, 对 NO_2 气体的检测近年来成为一个重要课题, 进而气敏传感器的研究取得了快速发展, 其中金属氧化物半导体材料^[1] 异军突起, SnO_2 ^[2,3], ZnO ^[4-6], WO_3 ^[7-10] 等都被进行过广泛研究. 但已有的研究表明这些材料的突出问题在于工作温度较高、选择性和灵敏度不甚理想等, 不利于集成化和低功耗的发展趋势, 因此人们采用包括材料掺杂复合^[11-15]、

低维化^[16-19]、采用不同制备方法^[20,21]、研究低温甚至常温气敏材料等方式来降低传感器的工作温度.

多孔硅由于其独特的光学特性^[22,23]、常温气敏特性^[24-28] 以及在生物医学领域的应用^[29,30], 20 世纪 90 年代以来受到越来越多的重视. 多孔硅因其极大的比表面积而具有很高的表面活性, 能吸附外界环境中大量的气体分子, 改变其电学特性或光学特性^[31] 而表现出气敏性能. 在以多孔硅作为气敏材料的应用中, 一般采用光激励^[32]、掺杂或与其他材料复合^[33-35] 的方法达到提高灵敏度或选择性的目的. 氧化钨作为一种常见的 n 型金属氧化物半导体材料, 也具有较好的电致变色特性^[36] 和优异的气敏特性^[37,38]. 本实验中我们在 n 型有序多孔硅表面磁控溅射一层氧化钨薄膜, 利用多孔硅的室温气敏性能和氧化钨对 NO_2 较好的灵敏度优势进行复合结构气敏性能的研究. 有序多孔硅的孔径介于介孔硅和大孔硅之间, 足够大的孔径和较高的孔隙率既有利于与氧化钨薄膜形成良好的复合界面, 又能保证对气体的高灵敏度^[39,40].

* 国家自然科学基金 (批准号: 60771019) 和天津市应用基础及前沿技术研究计划 (批准号: 11JCZDJC15300) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: huming@tju.edu.cn

2 实验

2.1 有序多孔硅和氧化钨薄膜复合结构的制备

利用双槽电化学腐蚀法在硅片表面腐蚀形成具有一定厚度的有序多孔硅 (PS) 层. 所用硅片为 2 英寸 n 型 (100), 电阻率 $0.01\text{--}0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$, 腐蚀液由体积比为 1:1:5 的氢氟酸 (40%)、无水乙醇和去

离子水组成. 采用 ATTEN PCR70 电流源施加电流 $120\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 腐蚀时间 15 min. 硅片腐蚀前先要清洗, 首先将硅片切割成尺寸为 $2.0\ \text{cm}\times 0.8\ \text{cm}$ 的小样片, 在体积比 3:1 的浓硫酸 (98%) 和双氧水 (30%) 混合液中浸泡 40 min, 去除有机物杂质, 然后在 20% 的氢氟酸溶液中浸泡 20 min, 去除氧化层, 之后在丙酮里超声清洗 5 min 去除杂质离子, 最后在水乙醇中超声清洗 5 min. 腐蚀完的多孔硅放在无水乙醇中备用.

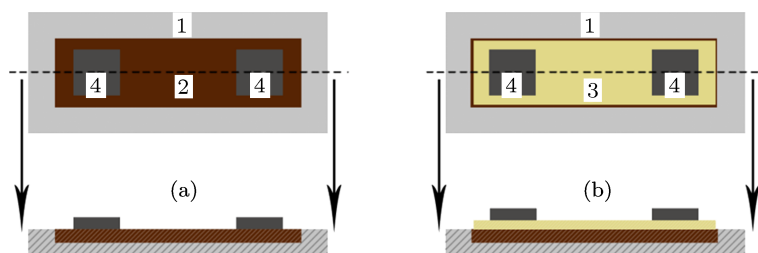


图1 多孔硅 (a) 和多孔硅 / 氧化钨薄膜复合结构 (b) 俯视图和剖面图 (1. 硅基底; 2. 多孔硅; 3. 氧化钨薄膜; 4. 铂电极)

利用 DPS-III 型超高真空对靶直流磁控溅射镀膜机在多孔硅表面反应溅射沉积一定厚度的氧化钨薄膜. 靶材是 99.95% 的高纯钨靶, 氩气比 45:5 sccm, 工作压强 1.0 Pa, 溅射功率 100 W, 溅射时间分别为 5 min, 10 min, 15 min. 镀膜完后将样品放在退火炉里进行退火, 升温速度 $2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, $450\ ^\circ\text{C}$ 保温 4 h, 自然降温.

本实验分为两组样品, 如图 1 所示, 一组是 n 型有序多孔硅, 另一组是 n 型有序多孔硅 / 氧化钨薄膜复合结构. 采用射频磁控溅射同时为两组样品沉积铂金属膜点电极, 靶材是纯度 99.99% 的高纯铂靶, 氩气流量 24 sccm, 工作压强 2.0 Pa, 溅射功率 90 W, 溅射时间 12 min.

2.2 结构微观分析及气敏性能测试

采用 HITACHI S4800 场发射扫描电子显微镜观察有序多孔硅和氧化钨薄膜的微观形貌, 加速电压为 5 kV. 采用 Bruker D8 Advanced X 射线衍射仪分析样品的晶向组成, X 射线管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $20^\circ\text{--}60^\circ$.

所形成的 n 型有序多孔硅和 n 型有序多孔硅 / 氧化钨薄膜复合结构气敏传感器样品采用静态

配气法在自制的气敏测试系统中分别进行气敏性能测试. 器件的电阻值变化用 UT-70D 多功能数字万用表测量并自动记录存入计算机内. 本实验定义, 若在测试气体中稳定的电阻值 R_g 大于在空气中的电阻值 R_a , 则灵敏度 $S = R_g/R_a$, 反之则 $S = R_a/R_g$.

3 结果与讨论

3.1 结构微观分析

图 2 给出了多孔硅上溅射 10 min 的氧化钨薄膜 $450\ ^\circ\text{C}$ 退火后的 XRD 谱图. 该图与 PDF(20-1323) 卡片的谱图对应, 说明退火后的氧化钨薄膜是三斜结构的 WO_3 , 属于 $P-1(2)$ 空间群. 图中 $2\theta = 23.14^\circ, 23.64^\circ, 24.37^\circ$ 时有三个衍射强度较高的特征峰, 分别对应三斜结构的 WO_3 (002), (020) 和 (200) 晶面, 其中 (002) 晶面的特征峰最高, 表明薄膜沿着 z 轴方向生长的优势明显.

根据 2.1 的制备条件得到的 n 型有序多孔硅表面和断面形貌如图 3(a) 所示, 孔径多为 100—150 nm, 孔多成不规则的多边形, 孔壁很薄, 只有 10—20 nm. 从截面图看, 孔的分布比较规则, 成竖直的柱状, 整个孔上下贯通, 相互之间不连通, 孔内壁并

不是十分光滑,有微弱的树枝状的分支.整个多孔硅层的厚度约为 25 μm .

图 3(b) 是多孔硅表面溅射 10 min 氧化钨薄膜并在空气中按 2.1 所述条件退火后得到的复合结构表面形貌图. 氧化钨薄膜退火之后变成多晶结构,且颗粒很细小,许多细小的颗粒堆积在一起形成了较大的颗粒,这样的形貌使整个氧化钨薄膜表面具有很大的表面积,有利于对气体的吸附. 从镀膜时间来看,沉积 10 min 的薄膜比较松散地覆盖在整个多孔硅的表面,然而又保留了部分缝隙使得多孔硅也可以参与气敏反应.

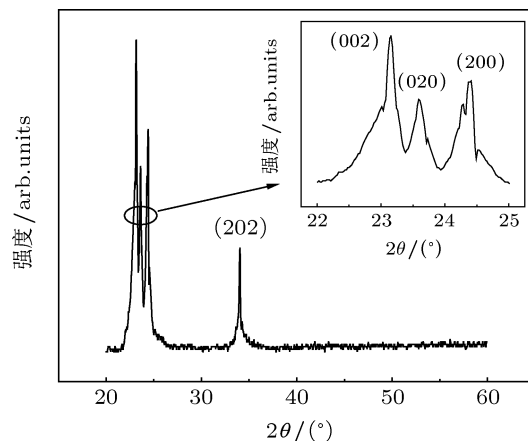


图 2 镀膜时间 10 min 的氧化钨薄膜 450 °C 退火后 XRD 谱图 (插图为 22°—25° 区域放大)

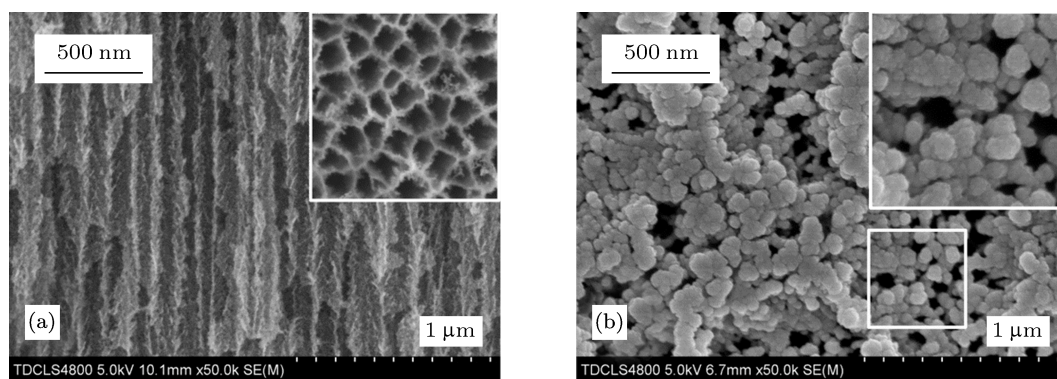


图 3 n 型有序多孔硅及氧化钨薄膜 SEM 照片 (a) n 型多孔硅断面形貌 50 × 1000 倍, 嵌图为表面形貌 50 × 1000 倍; (b) 溅射 10 min 的氧化钨薄膜退火后表面形貌 50 × 1000 倍, 嵌图为框选区域放大 2 倍的形貌图

3.2 气敏性能分析

本实验所有的气敏测试均是在室温 25 °C 相对湿度 40%—50% 的条件下进行的. 在制备的 n 型有序多孔硅沉积两个点电极 (如图 1(a) 所示) 之后, 测定了多孔硅对二氧化氮的气敏响应, 如图 4 所示. 图 4 显示的是多孔硅对 1 ppm, 0.5 ppm 和 0.25 ppm 的二氧化氮的动态气敏响应曲线, 对应的灵敏度 S 分别为 2.03, 1.49 和 1.28. 因为多孔硅是 n 型的, 而 NO_2 是氧化性气体, 故在测定 NO_2 时电阻会上升. 嵌图表示的是灵敏度随测定浓度的变化, 三个测试点与线性拟合所得到的直线十分接近, 这表明在 0.25—1 ppm 之间, 多孔硅对 NO_2 的灵敏度随气体浓度基本呈线性变化. 电阻值完全可以恢复到初始值, 说明所制备的多孔硅对 NO_2 气敏响应的可逆性

很好.

响应 / 恢复时间表示了材料对气体的吸脱附快慢程度, 其中响应时间定义为从初始值开始变化到稳定值与初始值差值的 90% 所经历的时间, 而恢复时间定义为从稳定值开始变化到初始值与稳定值差值的 90% 所经历的时间. 表 1 所示即为所制备 n 型有序多孔硅对 NO_2 的响应/恢复时间, 对 1 ppm, 0.5 ppm 和 0.25 ppm 的 NO_2 , 响应时间分别为 1 min, 0.95 min, 1.6 min, 而恢复时间分别为 1.1 min, 2.52 min, 2.1 min, 可见多孔硅对 NO_2 的恢复时间比响应时间长, 而且在低浓度下这一现象更明显, 这可能是因为低浓度时气体浓度差较小, NO_2 气体的脱附会比较慢. 与本实验室原来的研究^[41]相比, 有序多孔硅比孔径更小的海绵状多孔硅有更快的响应/恢复时间.

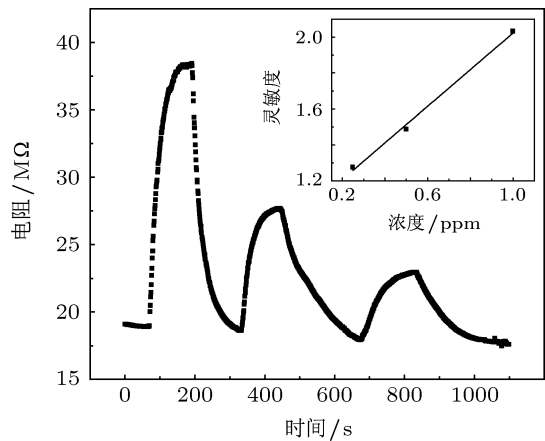


图4 多孔硅对 NO₂ 的气敏响应曲线 (插图为灵敏度与浓度关系曲线)

图5显示的是多孔硅/氧化钨复合结构对二氧化氮的气敏响应曲线,其中图5(a),(b)和(c)氧化钨薄膜的镀膜时间分别为5 min,10 min和15 min而其他镀膜的条件完全相同,测试浓度分别为1 ppm,0.5 ppm和0.25 ppm,图5(d)是上述三个样品灵敏度的对比.通过图5(a),(b)和(c)发现,三个样

品在吸附 NO₂ 之后电阻均下降,这与前述的多孔硅对 NO₂ 的响应完全相反,也就是说 n 型的氧化钨薄膜与 n 型多孔硅复合后显示了 p 型半导体的性质,并且灵敏度大大提高,说明溅射的氧化钨薄膜对于提高多孔硅对 NO₂ 的气敏性能有显著作用.根据图 5(d) 比较三个条件的样品发现,镀膜时间为 10 min 的样品对 NO₂ 的灵敏度最高,其对 1 ppm 的 NO₂ 灵敏度达到了 19.14,而 5 min 和 15 min 样品的分别为 7.13 和 4.56,这说明氧化钨薄膜的厚度和形貌对于材料的灵敏度有明显影响.其中 15 min 的样品灵敏度明显偏低,可能是因为镀膜时间较长,氧化钨薄膜将多孔硅表面完全覆盖,且薄膜比较致密,降低了整体的比表面积;而 5 min 样品可能是由

表1 多孔硅对 NO₂ 气体的响应/恢复时间

气体浓度/ppm	1	0.5	0.25
响应时间/min	1	0.95	1.6
恢复时间/min	1.1	2.52	2.1

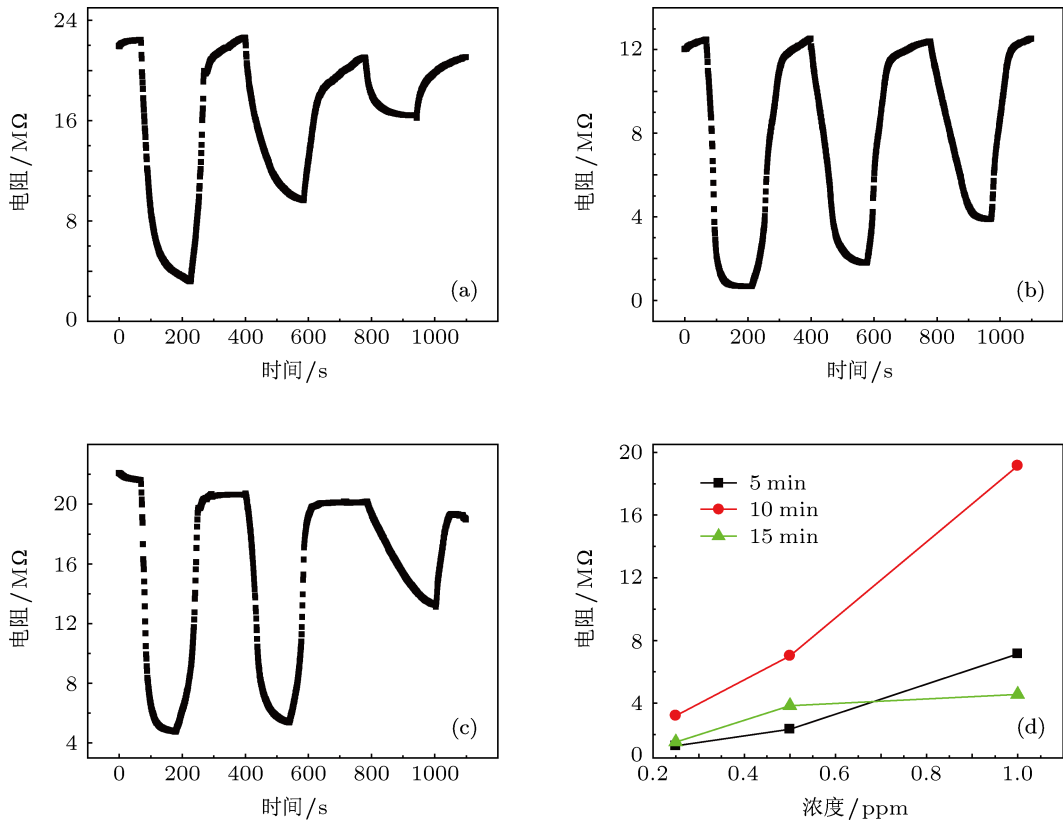


图5 多孔硅/氧化钨复合结构对 NO₂ 的气敏响应曲线 (a) 氧化钨镀膜时间为 5min 的气敏响应曲线; (b) 氧化钨镀膜时间为 10min 的气敏响应曲线; (c) 氧化钨镀膜时间为 15min 的气敏响应曲线; (d) 不同厚度氧化钨薄膜复合结构对 NO₂ 灵敏度的对比

于沉积的氧化钨薄膜质量较少,没有与多孔硅形成连续有效的复合结构,导致其灵敏度的提高受限.另外,对于 10 min 样品,在 0.25 ppm 下的灵敏度为 3.19,也显示出了低浓度下较好的气敏响应.与本实验室原来的工作^[41]比较,有序多孔硅/氧化钨薄膜复合结构不仅同样有较快的响应/恢复时间,也表现出了更高的灵敏度.

与采用氧化铝陶瓷片上溅射的氧化钨薄膜相比,后者进行气体检测时一般需要较高的工作温度,在常温下基本上无明显的响应^[9].尽管高温下气敏

材料的灵敏度比较高,但是较高的工作温度并不符合传感器低功耗的发展趋势,这也是人们一直在研究降低传感器工作温度的方法的重要原因.

表 2 给出了三个样品的对 NO₂ 的响应/恢复时间随气体浓度和 WO₃ 镀膜时间的变化.从总体上看,气体浓度与响应/恢复时间的关系是,浓度越高,响应越快而恢复越慢;WO₃ 镀膜时间与响应/恢复时间的关系是,镀膜时间越长,响应和恢复时间越短.与 n 型有序多孔硅相比,复合结构的响应/恢复时间有微弱的改善.

表 2 多孔硅基氧化钨对 NO₂ 的响应/恢复时间对比

气体浓度/ppm	响应时间/min			恢复时间/min		
	WO ₃ 5 min	WO ₃ 10 min	WO ₃ 15 min	WO ₃ 5 min	WO ₃ 10 min	WO ₃ 15 min
1	1.12	0.6	0.55	1	1.55	1.35
0.5	1.92	1.43	1.1	2.05	1.23	1
0.25	1.05	1.93	2.5	1.78	0.92	0.53

除了 NO₂ 气体,还对复合结构测试了 NH₃ 气体、甲醇、乙醇和丙酮以考察其对不同气体的选择性,如图 6 所示.对于 WO₃ 镀膜时间为 10 min 的复合结构,对 1 ppm NO₂ 气体的灵敏度是 19.14,对 50 ppm NH₃ 气体灵敏度是 1.46,而对 100 ppm 的甲醇、乙醇和丙酮的灵敏度分别为 1.16, 1.14 和 1.23.这表明复合结构对 NO₂ 气体有较好的选择性.

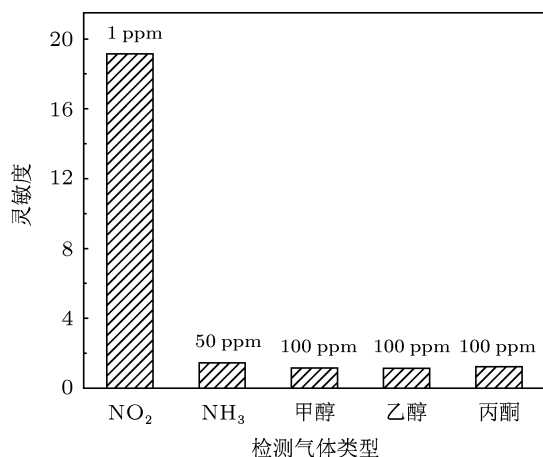
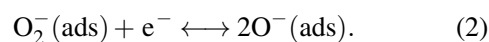
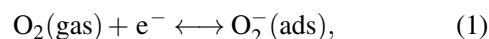


图 6 复合结构对不同气体选择性的比较

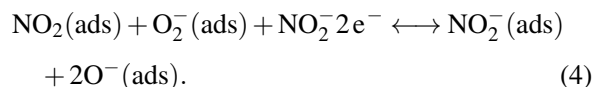
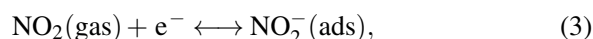
3.3 气敏机理分析

多孔硅作为一种电阻型气敏传感材料,当暴露在空气中时, O₂ 会吸附在多孔硅表面,并发生如下

反应:



对于 n 型多孔硅,反应式 (1) 和 (2) 会使内部的多数载流子电子被大量转移到表面,从而使多孔硅的电阻升高,当反应平衡时,多孔硅的电阻趋于稳定.当多孔硅暴露在 NO₂ 中时,由于 NO₂ 也是一种氧化性气体,发生如下反应:

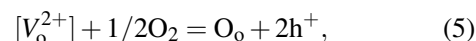


同样是从多孔硅中夺取电子,使电阻升高并逐渐趋稳.当脱附时,反应式 (3) 和 (4) 逆向进行反应,NO₂ 逐渐向外扩散,电子重新回到多孔硅中,使电阻下降.这就是 n 型多孔硅对 NO₂ 吸附时电阻升高脱附时电阻下降(如图 4 所示)的原因.

而对于 n 型多孔硅/WO₃ 薄膜复合结构在气敏测试中出现的反常现象,并不能从 (1)–(4) 的化学反应式得到合理解释,因为一般认为 WO₃ 也是一种 n 型的金属氧化物半导体材料.但是从测试的结果来看,复合结构显示出一种 p 型半导体的性质,这说明材料发生了从 n 型到 p 型的转变,这种转变在包括 In₂O₃, SnO₂, Fe₂O₃, TiO₂ 和 ZnO 在内的多

种金属氧化物中都出现过. 金属氧化物气敏传感器根据接触还原性气体时电导上升或下降而分为 n 型或 p 型. 这种分类方法跟氧化物表面电导有关, 而这是由表面的多数载流子 (电子或空穴) 决定的. 电子和空穴对氧化物表面电导均起到一定作用, 载流子密度的变化可以导致表面载流子类型的转变, 即形成反型层^[42-45], 如图 7 所示. 形成反型层的原因很多, 气敏测试时温度^[46]的变化, 气敏材料的组分变化 (比如掺杂^[43]) 或者使用不同浓度的测试气体^[46] 都可能形成反转, 另一个形成导电类型反转的原因是吸附氧导致的. 金属氧化物普遍存在的缺陷便是氧空位, 因此在空气中, 氧气会吸附在金属

氧化物表面, 进入氧空位发生如下反应:^[47]



其中 $[V_o^{2+}]$ 代表氧空位, O_o 代表进入氧空位的氧原子, 反应式 (5) 一般在退火的时候发生. 电子浓度由于氧的吸附而降低, 当空穴浓度大于电子浓度时就会发生 n—p 的转型, 在表面形成了反型层, 如图 7(b) 所示. 这种行为对于多孔性纳米结构会表现得更加明显, 这是因为高的比表面积会产生大量不稳定的表面态. 在反型层内, 空穴取代电子成为多数载流子. 在 NO_2 环境中, 会使电子越来越少而空穴越来越多, 所以电阻会下降, 表现出 p 型半导体的性质, 如图 7(c) 所示.

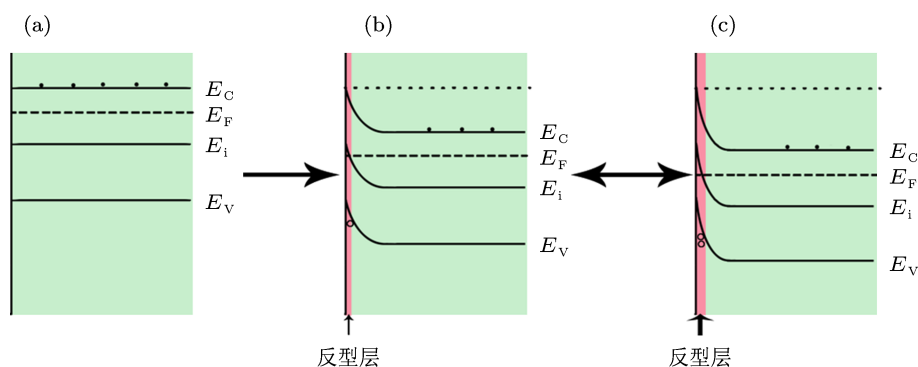


图 7 氧化钨薄膜表面能带的变化 (a) n 型的 WO_3 薄膜表面能带; (b) 薄膜吸附氧气后在表面形成较薄的反型层; (c) 薄膜吸附 NO_2 后反型层变厚, 空穴浓度增加

n 型多孔硅与 WO_3 薄膜复合之后形成异质结, 降低了表面势垒, 复合结构降低了 WO_3 薄膜的气敏响应温度, 提高了多孔硅对 NO_2 的灵敏度, 因为异质结处会产生大量的缺陷和表面态, 导致灵敏度的提高.

4 结 论

利用对靶直流磁控溅射在有序多孔硅表面沉积了 WO_3 薄膜形成了有序多孔硅/ WO_3 薄膜复合结构并分别测试了有序多孔硅和复合结构对 NO_2

的气敏性能. 测试结果显示, WO_3 薄膜与多孔硅的复合提高了多孔硅对 NO_2 的灵敏度, 降低了 WO_3 薄膜对 NO_2 的响应温度, 复合结构形成的异质结起到了关键作用. 由于制备在有序多孔硅表面的氧化钨薄膜强烈吸附氧气, 使其表面形成反型层, 载流子类型由 n 型转为 p 型, 这也是灵敏度提高的一个重要原因. 其中, WO_3 镀膜时间为 10 min 的样品对 1 ppm NO_2 灵敏度为 19.14, 响应/恢复时间基本在 1—2 min 左右. 研究结果表明, 有序多孔硅和 WO_3 薄膜的复合结构在 NO_2 气体检测方面有很大的研究价值.

- [1] Fine G F, Cavanagh L M, Afonja A, Binions R 2010 *Sensors* **10** 5469
 [2] Kaur J, Roy S C, Bhatnagar M C 2007 *Sens. Actuators B* **123** 1090
 [3] Choi Y J, Hwang I S, Park J G, Choi K J, Park J H, Lee J H 2008 *Nanotechnology* **19** 095508

- [4] Baratto C, Sberveglieri G, Onischuk A, Caruso B, Stasio S D 2004 *Sens. Actuators B* **100** 261
 [5] Cho P S, Kim K W, Lee J H 2006 *J. Electroceram* **17** 975
 [6] Ahn M W, Park K S, Heo J H, Kim D W, Choi K J, Park J G 2009 *Sens.*

- Actuators B* **138** 168
- [7] Shen Y, Yamazaki T, Liu Z, Meng D, Kikuta T, Nakatani N 2009 *Thin Solid Films* **517** 2069
- [8] Tamaki J, Hashishin T, Uno Y, Dao D V, Sugiyama S 2008 *Sens. Actuators B* **132** 234
- [9] Zeng J, Hu M, Wang W, Chen H, Qin Y 2012 *Sens. Actuators B* **161** 447
- [10] Hu M, Wang W D, Zeng J, Qin Y X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 102101
- [11] Qin Y X, Wang F, Shen W J, Hu M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 057301 (in Chinese) [秦玉香, 王飞, 沈万江, 胡明 2012 物理学报 **61** 057301]
- [12] Chen L, Bai S, Zhou G, Li D, Chen A, Liu C C 2008 *Sens. Actuators B* **134** 360
- [13] Zhang C, Boudiba A, Olivier M G, Snyders R, Debliquy M 2011 *Procedia Engineering* **25** 823
- [14] Srivastava S, Jain K, Singh V N, Singh S, Vijayan N, Dilawar N, Gupta G, Senguttuvan T D 2012 *Nanotechnology* **23** 205501
- [15] Shimanoe K, Nishiyama A, Yuasa M, Kida T, Yamazoe N 2009 *Procedia Chemistry* **1** 212
- [16] An S, Park S, Ko H, Lee C 2012 *Appl. Phys. A* **108** 53
- [17] Cao B, Chen J, Tang X, Zhou W 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 2323
- [18] Meng D, Shaalan N M, Yamazaki T, Kikuta T 2012 *Sens. Actuators B* **169** 113
- [19] Sun S B, Chang X T, Li Z J 2010 *Mater. Res. Bull.* **45** 1075
- [20] Senguttuvan T D, Srivastava V, Tawal J, Mishra M, Srivastava S, Jain K 2010 *Sens. Actuators B* **150** 384
- [21] Fang F, Kennedy J, Futter J, Hopf T, Markwitz A, Manikandan E, Henshaw G 2011 *Nanotechnology* **22** 335702
- [22] Liu G Y, Tan X W, Yao J C, Wang Z, Xiong Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 514 (in Chinese) [刘光友, 谭兴文, 姚金才, 王振, 熊祖洪 2008 物理学报 **57** 514]
- [23] Ren P, Liu X B, Shi X H, Liu Y, Liu Y, Ding X M, Hou X Y, Liao T C, Xiong Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 416 (in Chinese) [任鹏, 刘小兵, 史向华, 柳玥, 柳毅, 丁训民, 侯晓远, 廖太长, 熊祖洪 2005 物理学报 **54** 416]
- [24] Chen H Q, Hu M, Zeng J, Wang W D 2012 *Chin. Phys. B* **21** 058201
- [25] Zhang W, Vasconcelos E A, Uchida H, Katsube T, Nakatsubo T, Nishioka Y 2000 *Sens. Actuators B* **65** 154
- [26] Baratto C, Sberveglieri G, Comini E, Faglia G, Benussi G, Ferrara V L, Quercia L, Francia G D, Guidi V, Vincenzi D, Boscarino D, Rigato V 2000 *Sens. Actuators B* **68** 74
- [27] Boarino L, Baratto C, Geobaldo F, Amato G, Comini E, Rossi A M, Faglia G, Léronel G, Sberveglieri G 2000 *Mater. Sci. Eng. B* **69** 210
- [28] Boarino L, Rocchia M, Baratto C, Rossi A M, Garrone E, Borini S, Geobaldo F, Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, Amato G 2000 *Phys. Stat. Sol. A* **182** 465
- [29] Jane A, Dronov R, Hodges A, Voelcker N H 2009 *Trends Biotechnol.* **27** 230
- [30] Anglin E J, Cheng L, Freeman W R, Sailor M J 2008 *Adv. Drug Deliver. Rev.* **60** 1266
- [31] Jalkanen T, Tuura J, Mäkilä E, Salonen J 2010 *Sens. Actuators B* **147** 100
- [32] Chen H Q, Hu M, Zeng J, Wang W D 2012 *Chin. Phys. B* **21** 058201
- [33] Ozdemir S, Gole J L 2007 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **11** 92
- [34] Blackman C S, Correig X, Katko V, Mozalev A, Parkin I P, Alcubilla R, Trifonov T 2008 *Mater. Lett.* **62** 4582
- [35] Kanungo J, Saha H, Basu S 2010 *Sens. Actuators B* **147** 128
- [36] Dai F P, Lv S Y, Feng B X, Jiang S R, Chen C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1003 (in Chinese) [代富平, 吕淑媛, 冯博学, 蒋生蕊, 陈冲 2003 物理学报 **52** 1003]
- [37] Vallejos S, Khatko V, Calderer J, Gracia I, Cané C, Llobet E, Correig X 2008 *Sens. Actuators B* **132** 209
- [38] Ghimbeu C M, Lumbreras M, Siadat M, Schoonman J 2010 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **13** 1
- [39] Granitzer P, Rumpf K, Pölt P, Reichmann A, Krenn H 2007 *Physica E* **38** 205
- [40] Ouyang H, Christophersen M, Viard R, Miller B L, Fauchet P M 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1851
- [41] Sun F Y, Hu M, Sun P, Liu B, Zhang J 2010 *Nanotechnology and Precision Engineering* **8** 156
- [42] Gurlo A, Bârsan N, Oprea A, Sahm M, Sahm T, Weimar U 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2280
- [43] Qin Y, Sun X, Li X, Hu M 2012 *Sens. Actuators B* **162** 244
- [44] Hao Q, Li L, Yin X, Liu S, Li Q, Wang T 2011 *Mater. Sci. Eng. B* **176** 600
- [45] Oprea A, Bârsan N, Weimar U 2009 *Sens. Actuators B* **142** 470
- [46] Zhang C, Debliquy M, Boudiba A, Liao H, Coddet C 2010 *Sens. Actuators B* **144** 280
- [47] Wang J X, Sun X W, Yang Y, Wu C M L 2009 *Nanotechnology* **20** 465501

Gas-sensing properties at room temperature for the sensors based on tungsten oxide thin films sputtered on n-type ordered porous silicon*

Hu Ming[†] Liu Qing-Lin Jia Ding-Li Li Ming-Da

(School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Received 18 August 2012; revised manuscript received 25 October 2012)

Abstract

n-type porous silicons are prepared by the electrochemical corrosion method, on which tungsten oxide thin films with different thickness values are sputtered using DC reactive magnetron sputtering. The structures of ordered porous silicons and tungsten oxide thin films are characterized using field emission scanning electron microscope, which show that the pores are pillared and ordered and the thin films cover the porous layer loosely with many pores open to ambient air. The X-ray diffraction characterization indicates that the lattice structure of tungsten oxide thin film is mainly triclinic polycrystalline. The gas-sensing properties at room temperature for both ordered porous silicon and composite structure are studied, which indicate that the latter is much more sensitive to nitrogen dioxide than the former. And there is a critical spurring time of WO_3 thin film, which in our case is 10 min. The sensing mechanism of composite structure is discussed and the probable explanation for the improvement of sensitivity to NO_2 is the formation of heterojunctions between the ordered porous silicon layer and the WO_3 thin film. In addition, there exists an inversion layer on the surface of the WO_3 thin film, which causes the anomalous resistance to change during the gas sensing measurements.

Keywords: ordered porous silicon, tungsten oxide thin films, nitrogen dioxide, gas-sensing properties at room temperature

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

DOI: 10.7498/aps.62.057102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60771019), and the Tianjin Key Research Program of Application Foundation and Advanced Technology, China (Grant No. 11JCZDJC15300).

[†] Corresponding author. E-mail: huming@tju.edu.cn