

硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料的制备与气敏性能研究

张玮祎 胡明 刘星 李娜 闫文君

Synthesis and gas-sensing properties of the silicon nanowires/vanadium oxide nanorods composite

Zhang Wei-Yi Hu Ming Liu Xing Li Na Yan Wen-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 090701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.090701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.090701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

顶栅石墨烯离子敏场效应管的表征及其初步应用

Improvement and application of top-gated graphene ion-sensitive field effect transistors

物理学报.2016, 65(8): 080701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.080701>

基于中红外量子级联激光器和石英增强光声光谱的CO超高灵敏度检测研究

Research on high sensitivity detection of carbon monoxide based on quantum cascade laser and quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy

物理学报.2016, 65(6): 060701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.060701>

基于电学调制相消法和高功率蓝光LD的离轴石英增强光声光谱NO₂传感器设计和优化

Design and optimization of off-beam NO₂ QEPAS sensor by use of E-MOCAM with a high power blue laser diode

物理学报.2015, 64(13): 130701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.130701>

分时偏振成像系统中光束偏离的补偿方法研究

Study on compensation method of beam deviation in division of time imaging polarimetry

物理学报.2015, 64(6): 060701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.060701>

基于椭球封闭空气腔的光纤复合法布里-珀罗结构折射率传感特性研究

Refractive index sensing characteristic of a hybrid-Fabry-Pérot interferometer based on an in-fiber ellipsoidal cavity

物理学报.2014, 63(24): 240701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.240701>

硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料的制备 与气敏性能研究*

张玮祎[†] 胡明 刘星 李娜 闫文君

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

(2015年11月7日收到; 2016年2月2日收到修改稿)

采用纳米球光刻和金属辅助刻蚀法以p型单晶硅片制备了硅纳米线阵列, 并以此作为基底, 通过溅射不同时间的金属钒薄膜并进行热退火氧化处理, 制备出硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料. 采用扫描电子显微镜和X射线衍射仪表征了该复合材料的微观特性, 结果表明该结构增大了材料的比表面积, 有利于气体传感, 并且镀膜时间对后续生长的氧化钒纳米棒形貌有明显影响. 采用静态配气法在室温下测试了该复合材料对NO₂的气敏性能, 气敏测试结果表明沉积钒膜的时间对复合材料的气敏性能影响较大. 当选择合适的镀膜时间时, 适量氧化钒纳米棒增加了材料表面积并形成大量pn结结构, 相比纯硅纳米线对NO₂气体的灵敏度有明显提升, 且在室温下表现出优良的选择性. 同时, 对气敏机理做了定性解释, 认为硅纳米线与氧化钒纳米棒之间形成的pn结及能带结构在接触NO₂时的动态变化是其气敏响应提升的主要机制.

关键词: 硅纳米线, 氧化钒纳米棒, NO₂, 气敏性能

PACS: 07.07.Df, 71.20.Nr, 73.40.Lq, 81.07.Bc

DOI: 10.7498/aps.65.090701

1 引言

硅纳米线(silicon nanowires, SiNWs)是一种具有较大的比表面积且具有独立物理特性的半导体纳米材料, 目前, 硅纳米线被广泛应用于光电子^[1]、太阳能电池^[2]、生物与化学传感等^[3]方面. 利用硅纳米线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NO_x, NH₃, H₂, 湿度以及挥发性有机化合物等多种气体^[4]. 同时, 以硅纳米线作为基底的器件与超大规模集成电路工艺(VLSI)及互补金属氧化物半导体(CMOS)技术具有很好的兼容性^[5,6]. 迄今为止, 有多种方法可以实现硅纳米线的制备, 诸如气液固机制生长(vapor-liquid-solid, VLS)^[7]、分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)^[8]以及金属催化化学腐蚀(metal-assisted chemical etching, MACE)^[9]等. 与

其他工艺相比, MACE法具备制备工艺简单、成本低廉、可在常温常压下进行等优点, 非常适合硅纳米线阵列的大量制备. 因此, 科研工作者为优化与改进硅纳米线的制备技术进行了大量研究. Huang等^[10]采用纳米球光刻和MACE组合的方法制备了高度和直径可控的大面积硅纳米线阵列. 刘琳和王永田等^[11]系统研究了光照对不同氧化剂浓度条件下化学腐蚀法制备硅纳米线的作用. 相对于需要在高温下工作的金属氧化物半导体气敏材料, 硅纳米线可在室温下对目标气体产生响应^[12], 其室温气敏性能在降低传感器功耗、简化传感器结构、提高传感器的稳定性和可靠性等方面具有重要意义. 然而, 以单纯硅纳米线作为气敏传感元件仍然存在灵敏度不够高, 选择性较差等缺点, 影响了硅纳米线传感器的实用性, 制约了其发展. 为此, 科研工作者将研究重点投入到对硅纳米线等室温气敏材料进行表面掺杂改性或者与其他气敏材料进

* 国家自然科学基金(批准号: 61274074, 61271070)和天津市自然科学基金(批准号: 11JCZDJC15300)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhangweiyi@tju.edu.cn

行复合等方面以改善缺点,提升气敏元件的整体性能. Zeng等^[13]将多孔硅与 WO_3 纳米线复合制备出室温下能够探测 NO_2 的气敏传感器. 硅纳米线阵列可以作为基底承载其他低维纳米气敏材料(如纳米棒、纳米线、纳米颗粒等)形成复合材料以提高性能满足实际需求,并将样品制备成气敏元件,这些特点都使其在气敏传感器应用方面颇具竞争力. 如Noh等^[14]采用超高真空下溅射沉积的方法,在硅纳米线上沉积了一层Pd膜,形成了Pd覆盖的硅纳米线复合材料,在低浓度的 H_2 气敏测试中,得到了良好的气敏响应. 近年来,氧化钒这一n型半

导体材料逐渐被用于气敏传感研究^[15]. Modafferi等^[16]制备的氧化钒纤维在200—250 °C下对ppm级别的氨气具有较高的灵敏度. 本文采用超高真空磁控溅射在硅纳米线阵列上沉积V薄膜,并在空气氛围下热退火氧化的方法,制备硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料,研究了其 NO_2 气敏性能和镀膜时间对气敏性能的影响.

2 实验

本实验制备硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料气敏传感器的流程如图1所示.

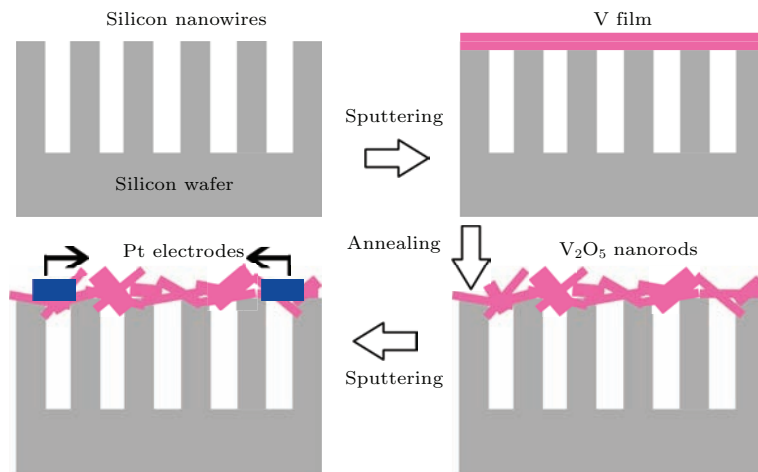


图1 (网刊彩色) 硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料气敏传感器制备流程示意图

Fig. 1. (color online) Schematic depiction of the fabrication process of SiNWs/ V_2O_5 nanorods nanocomposite gas sensor.

2.1 硅纳米线制备

本实验采用(100)晶向且电阻率为10—15 $\Omega\cdot\text{cm}$ 的p型硅片切割成面积约为2 cm^2 的长方形样品,使用标准硅片清洗流程清洗. 使用提拉镀膜机,将切好的硅片样品从分散有600 nm直径二氧化硅纳米球薄膜的水面中竖直提拉至水面以上,在硅片上获得1 cm^2 左右紧密排列的单层二氧化硅纳米球薄膜. 使用直流磁控溅射在样品表面沉积Pt,透过纳米球间的缝隙在硅片表面形成多孔薄膜,之后在无水乙醇中超声清洗除去纳米球,得到MACE模板. 腐蚀液由4.6 M的HF溶液和0.44 M的 H_2O_2 溶液组成,将具有模板的硅片样品置入腐蚀液之中在室温下进行化学腐蚀,腐蚀时间为12 min,最终形成硅纳米线阵列. 腐蚀结束后,把制得的样品浸入煮沸的王水溶液中20 min以去

除残余的Pt多孔薄膜,之后用去离子水反复冲洗并在室温下晾干.

2.2 硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料制备

采用DPS-III型超高真空对靶直流磁控溅射镀膜机在已制备的硅纳米线样品上沉积V薄膜. 首先将镀膜室内抽至高真空 4×10^{-4} Pa,之后通入工作气体氩气并将镀膜室内调至工作压强2 Pa,调节溅射功率至100 W,在室温下分别溅射20 min和30 min,并把样品分别标号为S1, S2. 镀膜完成后,将样品放入马弗炉中,在600 °C下保温30 min.

2.3 微观形貌和结构表征

采用HITACHI S-4800场发射扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料样品的微观形貌. 采用以Cu

靶为辐射源的D/MAX-2500 X射线衍射仪(XRD), 掠入射, $8^\circ/\text{min}$ 的扫描速度分析样品的晶体结构.

2.4 硅纳米线/氧化钒纳米棒复合结构气敏传感器的制备与气敏性能测试

采用直流磁控溅射在硅纳米线/氧化钒纳米棒复合结构表面上沉积2个Pt薄膜方形电极, 构建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在常压下通过检测气敏元件上两个电极之间的电阻变化来表征其气敏性能^[17]. 气敏测试系统由体积为30 L的密闭有机玻璃腔体、使气体均匀扩散的小型风扇、连接至两个铜探针的UT70D万用表和配套数据采集软件以及与之连接的电脑组成. 待测气体从进气口通过微量注射器注入, 或在测试台上通过蒸发一定量的液体试剂得到. 测试过程中, 样品阻值通过万用表和电脑获取并记录, 采样间隔设置为1 s, 环境温度为室温, 湿度控制在30%—35%.

3 实验结果与讨论

3.1 微观形貌和结构分析

采用纳米球光刻和金属辅助刻蚀法所制备的硅纳米线阵列, 以及在其上分别进行镀V膜操作20 min, 30 min, 并采用相同热处理条件生长氧化钒纳米棒所得到的样品S1, S2的SEM图片如图2所示. 硅纳米线的直径取决于腐蚀模板的尺寸, 由于模板孔洞的尺寸在400—500 nm之间, 腐蚀之后硅纳米线直径约为400 nm左右, 如图2(a)所示. 当硅片置于腐蚀液后, 由于腐蚀液在覆盖有金属多孔薄膜的区域比无覆盖的区域对硅的腐蚀速率要快, 随着腐蚀时间的延长, 多孔的金属膜将下陷到硅中而逐步形成硅纳米线^[18]. 在本实验中, 腐蚀在室温下进行10 min, 得到的硅纳米线阵列深度为1.8 μm 左右, 如图2(a)中内嵌图所示.

从SEM图可看出, V的镀膜时间对硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料的微观形貌影响很大. 当镀膜时间为20 min, 再进一步热氧化处理到600 $^\circ\text{C}$ 后, 所得样品S1, 如图2(b), 可以观察到在硅纳米线列表表面上生成了很多分布均匀、长度600 nm至2 μm , 直径为500 nm左右的氧化钒纳米棒, 在这些纳米棒之间还均匀地留有较多孔隙, 保

证了气体通路, 使待测气体与敏感材料的底部也能够充分接触. 氧化钒纳米棒的充分和均匀生长同时也令其与作为基底的硅纳米线之间形成了稳定的接触. 当镀膜时间延长到30 min时, 对应于S2样品, 如图2(c)所示, 氧化钒纳米棒数量有所增加, 但大部分的纳米棒长度有所减小且分布不均, 大多以纳米块形状出现并团聚在硅纳米线表面, 这样相比S1减少了整体比表面积, 且导致了部分硅纳米线阵列基底的孔道堵塞.

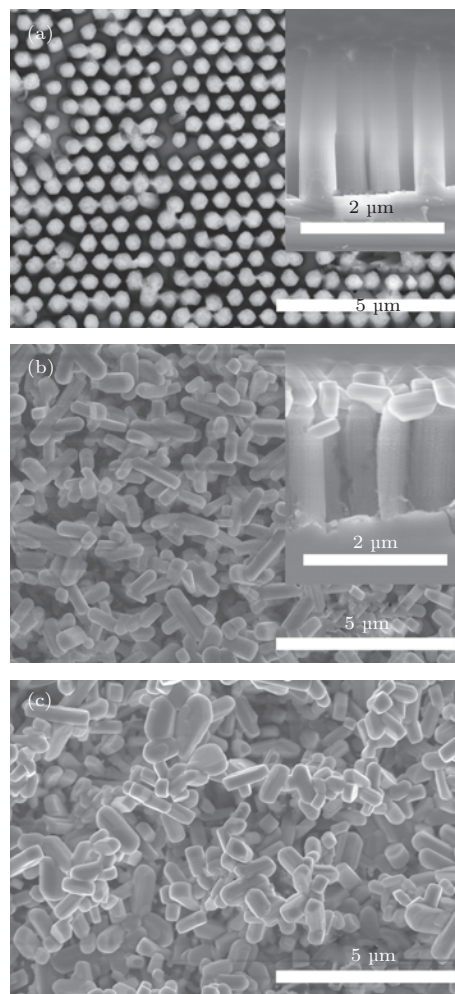


图2 硅纳米线及硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料S1, S2的SEM图(插图为样品断面图) (a) 硅纳米线; (b) S1; (c) S2

Fig. 2. SEM images of SiNWs and SiNWs/ V_2O_5 nanorods nanocomposites: (a) SiNWs; (b) S1; (c) S2 (inset: crosssection view).

图3为样品S1与S2的XRD图谱. 由图中可见, 除了硅纳米线基底的Si峰以外, 其余两种样品的XRD图谱都和正交晶向氧化钒的标准衍射图谱(JCPDS卡号: 41-1426)对应得很好, 这表明在硅纳米线的表面上主要生成了氧化钒, 且并无明显的

其他价态的钒氧化物存在. 两个XRD图中最强的吸收峰都出现在图中 2θ 为 20.26° 的位置, 对应氧化钒的(001)晶面, 说明在制备过程中氧化钒纳米棒主要沿此方向生长.

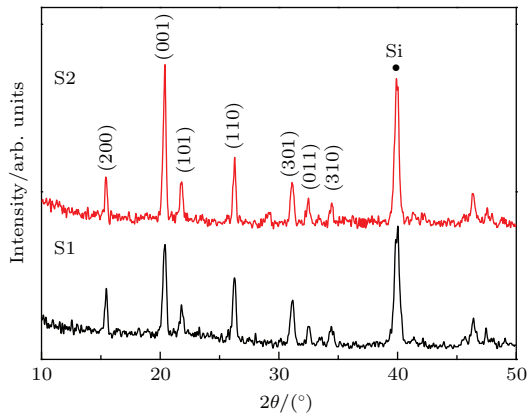


图3 (网刊彩色) 硅纳米线及硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料的XRD图谱

Fig. 3. (color online) XRD patterns of SiNWs/ V_2O_5 nanorods nanocomposites.

3.2 气敏性能分析

本实验中灵敏度 S 采用电阻比表示法定义, 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].

首先测试了纯硅纳米线气敏元件在室温下对 NO_2 的气敏响应, 当硅纳米线接触到氧化性气体 NO_2 后, 样品的电阻值迅速下降, 一段时间以后, 电阻下降到一定值并趋于稳定, 当打开散气门排出待测气体, 引入新鲜空气后, 电阻值又逐步上升且基本都能恢复到初始值, 表现出标准的p型气敏材料的性质 [20]. 图4(a)为硅纳米线对不同浓度下 NO_2 的动态气敏响应曲线. 从图中可以得到本实验所制得的硅纳米线样品在室温下对于0.5, 1, 2和4 ppm的 NO_2 浓度其灵敏度分别为1.15, 1.29, 1.31和1.44. 随着环境中 NO_2 浓度的增大, 硅纳米线的响应也随之升高但提升并不明显, 在气体浓度增大的同时响应也趋于饱和.

将硅纳米线/氧化钒纳米棒样品S1和S2在室温下对0.5, 1, 2和4 ppm的 NO_2 进行气敏测试, 复合材料样品均在 NO_2 气体环境中呈现出电阻值下降的趋势, 整体表现出与典型的p型气敏材料相同的气敏行为. 在不同浓度下得到的动态响应曲线如图4(b)和图4(c)所示. 在室温下, S1与S2样品都

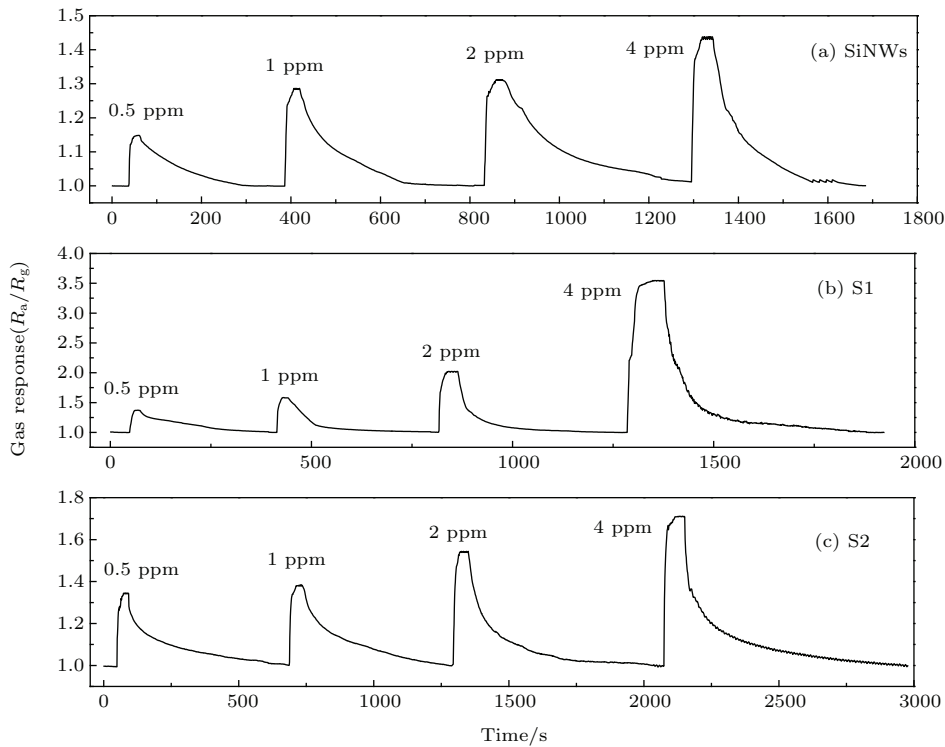


图4 气敏传感器(样品SiNWs, S1和S2)在室温下对各浓度的 NO_2 的动态气敏响应

Fig. 4. The dynamic response of the gas sensors (sample SiNWs, S1 and S2) to various concentrations of NO_2 at room temperature.

能对低浓度 NO₂ 快速响应, 并最终恢复至初始电阻值. 为了将纯硅纳米线及 S1, S2 传感器元件的响应进行对比, 3 种样品对 NO₂ 气体的灵敏度与 NO₂ 气体浓度之间的关系如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 在 0.5—4 ppm 浓度区间, 3 种传感器元件对 NO₂ 气体的灵敏度均随气体浓度的增加而逐渐增大, 样品 S1 的气敏灵敏度最高, 随着 NO₂ 浓度的增大, 响应呈线性趋势增加; 而纯硅纳米线与 S2 样品的气敏响应随浓度增加虽有一定提升, 但趋势并不明显, 且灵敏度随着气体浓度的不断升高而趋于饱和状态. 相比于纯硅纳米线, S1 样品在灵敏度方面的提升明显高于 S2, 结合硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料的 SEM 图, 可以看出, 硅纳米线基底复合一定量的氧化钒纳米棒提高了材料整体的比表面积, 形成了大量 pn 结结构, 可以提高纯硅纳米线对 NO₂ 气体的灵敏度, 但如果沉积钒时间过长导致生成的氧化钒纳米棒大多成块状且过多团聚在一起则可能不利于气敏性能的提升. 这可能是因为块状形貌及团聚现象减小了复合材料的比表面积, 堵塞了部分气体通道, 气体分子的吸附位也相应减少, 导致灵敏度降低.

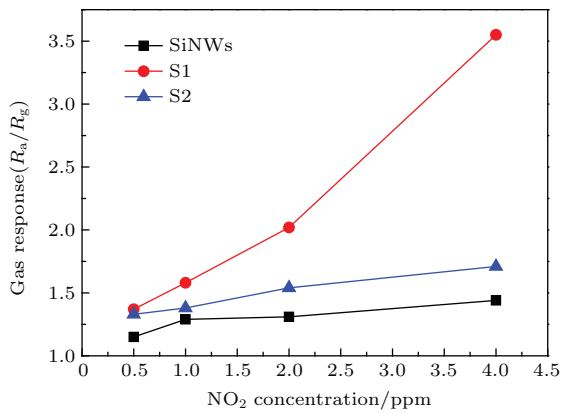


图 5 室温下各气敏传感器 (样品 SiNWs, S1 和 S2) 对不同浓度的 NO₂ 的气敏灵敏度关系
 Fig. 5. Relationship between the sensitivity of gas sensors (sample SiNWs, S1 and S2) and NO₂ concentration at room temperature.

图 6 为硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料样品 S1 对其他高浓度还原性参考气体, 包括 50 ppm 的 NH₃ 气体以及 100 ppm 甲醇、乙醇、丙酮和异丙醇气体的灵敏度与 4 ppm 的 NO₂ 气体灵敏度的对比图. 当复合材料接触到上述还原性气体时, 整体电阻值呈不同程度上升并最终趋于稳定, 但变化量较小. 灵敏度由 $S = R_g/R_a$ 计算得到. 从图中可以看

出, 样品对于低浓度 NO₂ 气体的灵敏度明显高于其他高浓度参考气体, 这表明复合结构在以上多种气体混合的环境下对 NO₂ 气体响应有着较好的气敏选择性.

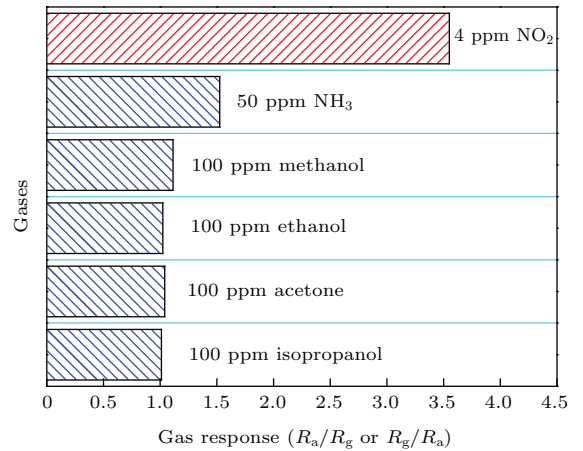


图 6 (网刊彩色) 室温下气敏传感器 (样品 S1) 对各种气体的灵敏度
 Fig. 6. (color online) Sensitivity of gas sensor (sample S1) to various gases at room temperature.

3.3 气敏机理分析

半导体气敏材料通常根据接触还原性或氧化性气体时电导的变化而分为 n 型或 p 型. p 型硅纳米线及其复合氧化钒纳米棒后所得复合材料对于氧化性气体 NO₂ 的气敏反应整体表现为 p 型行为. 在制备过程中, p 型材料硅纳米线与 n 型材料氧化钒纳米棒之间会形成大量 pn 结结构 [21], 其气敏机理可以用 pn 结处在接触待测气体时载流子和能带的变化来得到解释 [22,23]. 首先, 在复合材料界面处形成的 pn 结中, 由于载流子的扩散运动和内电场导致的漂移运动产生了空间电荷区. 而复合材料中大量的 pn 结结构提供了更多可有效吸附气体分子的位置. 因为 NO₂ 是电子夺取型的氧化性气体, 在与材料接触时吸附于表面并发生反应, 从导带中夺取电子. 由于硅纳米线作为主体基底材料且工作在室温条件下, 所以与 NO₂ 接触时反应首先发生在硅纳米线表面一侧. NO₂ 分子与硅纳米线的表面悬挂键反应, 夺取悬挂键中的未配对电子并形成 NO₂⁻ [24], 因此导致了硅纳米线表面多子空穴数目增加. 而空穴浓度的增大加强了因浓度梯度而产生的扩散力, 打破了硅纳米线一侧原有的扩散力与内建电场力的平衡. 增强的扩散力驱使空穴从 p 端流向 n 端, 与部分固定受主离子复合, 削弱了内建电

场力. 与此同时, 在氧化钒纳米棒一侧, 由于电场力的减弱, 使得多子电子开始向p端流动而形成了电子流. Pn结两侧共同的作用, 导致空间电荷区宽度的减小, 从宏观上表现为整体电阻的下降. 这一现象类似于pn结处于正向偏压下的能带变化. 当撤去NO₂气体引入空气后, pn结结构重新恢复到热平衡状态, 从而使得整体电阻能够恢复至初值. 但是当制备出的氧化钒多以纳米块形貌出现并发生团聚, 会减少与硅纳米线之间形成的pn结数量, 堵塞硅纳米线表面气体传输和扩散的通道, 则对硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料的气敏性能产生不利影响.

4 结 论

通过对硅纳米线阵列上的钒膜进行热退火处理这一简单的工艺成功制备出硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料, 并测试了复合材料在室温下对低浓度NO₂的气敏性能. 测试结果显示, 采用适当镀膜时间制备的硅纳米线/氧化钒纳米棒复合材料提高了纯硅纳米线对NO₂的气敏灵敏度, 而镀膜时间过长而导致氧化钒成块状并团聚则对复合材料的气敏性能产生不利影响. 复合材料中大量的pn结结构、更大的比表面积都是其达到理想气敏性能的重要因素. 因此, 硅纳米线基底与纳米金属氧化物复合结构的制备是一种提升室温下气敏传感器性能的有效方法.

参考文献

- [1] Agarwal R, Lieber C M 2006 *Appl. Phys. A* **85** 209
- [2] Sivakov V, Andrä G, Gawlik A, Berger A, Plentz J, Falk F, Christiansen S H 2009 *Nano Lett.* **9** 1549
- [3] Krivitsky V, Hsiung L C, Lichtenstein A, Brudnik B, Kantaev R, Elnathan R, Pevzner A, Khatchourints A, Patolsky F 2012 *Nano Lett.* **12** 4748
- [4] Cao A, Sudhölter E J R, de Smet L C P M 2014 *Sensors* **14** 245
- [5] Mescher M, de Smet L C P M, Sudhölter E J R, Klootwijk J H 2013 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13** 5649
- [6] Stern E, Klemic J F, Routenberg D A, Wyrembak P N, Turner-Evans D B, Hamilton A D, LaVan D A, Fahmy T M, Reed M A 2007 *Nature* **445** 519
- [7] Wu Y, Yang P 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 3165
- [8] Shao M, Ma D D D, Lee S T 2010 *Eur. J. Inorg. Chem.* **27** 4264
- [9] She J C, Deng S Z, Xu N S, Yao R H, Chen J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 013112
- [10] Huang Z, Fang H, Zhu J 2007 *Adv. Mater.* **19** 744
- [11] Liu L, Wang Y T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 148201 (in Chinese) [刘琳, 王永田 2015 物理学报 **64** 148201]
- [12] Peng K Q, Wang X, Lee S T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 243112
- [13] Zeng P, Zhang P, Hu M, Ma S Y, Yan W J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 058103
- [14] Noh J, Kim H, Kim B, Lee E, Cho H, Lee W 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 15935
- [15] Jin W, Chen W, Lu Y, Zhao C, Dai Y 2011 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11** 10834
- [16] Modafferi V, Panzera G, Donato A, Antonucci P L, Cannilla C, Donato N, Spadaro D, Neri G 2012 *Sens. Actuators B: Chem.* **163** 61
- [17] Yan D L, Hu M, Li S Y, Liang J R, Wu Y Q, Ma S Y 2014 *Electrochim. Acta* **115** 297
- [18] Li Y, Lenigk R, Wu X, Gruendig B, Dong S, Renneberg R 1998 *Electroanalysis* **10** 671
- [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] Li M, Hu M, Jia D, Ma S, Yan W 2013 *Sens. Actuators B: Chem.* **186** 140
- [21] Tiong T Y, Dee C F, Hamzah A A, Majlis B Y, Rahman S A 2014 *Sens. Actuators B: Chem.* **202** 1322
- [22] Mane A T, Navale S T, Shashwati S, Aswal D K, Gupta S K, Patil V B 2015 *Org. Electron.* **16** 195
- [23] Mane A T, Navale S T, Patil V B 2015 *Org. Electron.* **19** 15
- [24] Gao C, Xu Z C, Deng S R, Wan J, Chen Y, Liu R, Huq E, Qu X P 2011 *Microelectron. Eng.* **88** 2100

Synthesis and gas-sensing properties of the silicon nanowires/vanadium oxide nanorods composite*

Zhang Wei-Yi[†] Hu Ming Liu Xing Li Na Yan Wen-Jun

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

(Received 7 November 2015; revised manuscript received 2 February 2016)

Abstract

As air pollution is becoming more and more serious in recent years, gas-sensing devices have attracted intensive attention. In particular, NO_2 is one of the most toxic gases in the atmosphere, which tends to produce acid rain and photochemical smog. Thus, there is a strong demand of cheap, reliable and sensitive gas sensors targeting NO_2 . Gas sensors fabricated on silicon substrates with room-temperature operation are very promising in power saving, integrated circuit processing and portable detectors. More important, the silicon nanowires (SiNWs)-based devices are compatible with very large scale integration processes and complementary metal oxide semiconductor technologies. In the present work, the novel nanocomposite structure of (SiNWs)/vanadium oxide (V_2O_5) nanorods for NO_2 detection is successfully synthesized. The SiNWs are fabricated by a combination of nanosphere lithography and metal-assisted chemical etching. Vanadium films are deposited on SiNWs by DC magnetron sputtering, and then V_2O_5 nanorods are synthesized with subsequent thermal annealing process for full oxidation in air. The morphology and crystal structure of product obtained are characterized by field-emission scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The characterization results indicate that V_2O_5 nanorods are uniformly distributed on the surfaces of SiNWs. The increased specific surface area of SiNWs/ V_2O_5 nanocomposite provides more adsorption sites and diffusion conduits for gas molecules. Therefore, the novel structure of the nanocomposite is conducive to gas-sensing. In addition, the sputtering time has an obvious influence on the morphology of vanadium oxide. With the increase of the sputtering time, the specific surface area and the number of p-n heterojunctions formed in the nanocomposite are both less than those of nanocomposite with appropriate sputtering time. The gas-sensing properties are examined by measuring the resistance change towards 0.5–4 ppm NO_2 gas at room temperature by the static volumetric method. Results show that the nanocomposite with shorter deposition time has better gas-sensing properties to low-concentration NO_2 gas than those of bare SiNWs and nanocomposite with longer deposition time. On the contrary, the responses of the nanocomposite to other high-concentration reducing gases are very low, indicating good selectivity. The enhancement in gas sensing properties may be attributed to the change in width of the space charge region, which is similar to the behavior of p-n junction under forward bias, in the high-density p-n heterojunction structure formed between SiNWs and V_2O_5 nanorods. In conclusion, these results demonstrate that the SiNWs/ V_2O_5 nanocomposite has great potential for future NO_2 gas detection applications with low consumption and good performance.

Keywords: SiNWs, V_2O_5 nanorods, NO_2 , gas-sensing properties

PACS: 07.07.Df, 71.20.Nr, 73.40.Lq, 81.07.Bc

DOI: 10.7498/aps.65.090701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274074, 61271070), and Tianjin Key Research Program of Application Foundation and Advanced Technology, China (Grant No. 11JCZDJC15300).

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