

二氧化锡/多孔硅/硅光伏特性研究^{*}

沈频华 吴孙桃 朱文章^{**} 王延华

(厦门大学物理系, 361005)

(^{**}集美航海学院基础部, 厦门, 361021)

19960920 收稿, 19970121 收改稿

摘要 测量了二氧化锡(SnO₂)/多孔硅(PS)/硅(Si)的光电压谱, 分析表明: 在 SnO₂/PS/Si 材料中存在着两个异质结; 当样品吸附还原性气体时, 其光电压明显下降。当样品在 1% 液化石油气的氛围时(相对于空气), 光电压减少了 16.4%—27.5%; 在 1% CO 氛围时, 减少了 8.1%—19.4%; 在 1% H₂ 氛围时, 减少了 12.1%—14.9%, 因此 SnO₂/PS/Si 可作为一种新的敏感元件。文中还对测量结果进行了讨论分析。

关键词: 光伏效应 气敏特性 多孔硅

中图分类号: O471.4

Study of the Photovoltaic Properties of Tin Oxide/Porous Silicon/Silicon

Shen Qihua Wu Suntao Zhu Wenzhang^{**} Wang Yanhua

(Dept. of Phys., Xiamen Univ., 361005, CHN)

(^{**} Phys. Section, Jimei Navigation Inst., Xiamen, 361021, CHN)

Abstract: The photovoltage spectra of Tin Oxide/Porous Silicon/Silicon (SnO₂/PS/Si) have been studied. It is shown that there exist two heterojunctions in SnO₂/PS/Si structure. The photovoltage decreases evidently when the sample absorbs reducing gas. The photovoltage decreases by 16.4—27.5 percent when the absorbed gas contains 1 percent liquified petroleum, by 8.1—19.4 percent when the sample absorbs gas with 1 percent CO, and by 12.1—14.9 percent when the sample absorbs gas with 1 percent H₂. The experimental results indicate that SnO₂/PS/Si is a good material for gas sensor. The mechanism for the gas absorption of SnO₂/PS/Si is discussed.

Key Words: Photovoltaic Effect Gas Absorption Characteristics Porous Silicon

^{*} 国家和福建省自然科学基金资助研究课题

1 引言

多孔硅在室温下,具有光致可见光发射等特性^[1],这一特性为探索和研制以硅为基片的发光器件带来新的希望,引起了科技界广泛兴趣。目前报导的研究大多集中于多孔硅的光致可见光发射和电致发光的性质及机理研究^[1-3],关于多孔硅的光电压效应和气敏特性研究甚少^[4-6],对 SnO₂/PS/Si 的研制和气敏特性的研究尚未看到有关报导。作者制备了多孔硅,由化学气相淀积(CVD)方法在 PS/Si 的 PS 表面上淀积一薄 SnO₂ 层,形成 SnO₂/PS/Si 结构。测量了它们的光电压和分别吸附 H₂、CO、液化石油气后光电压的变化,对其机理进行了分析。

2 原理

SnO₂ 晶体结构是金红石结构,其禁带宽度为 3.59 eV,当它的化学计量失配及存在晶体缺陷时,在可见光和红外光范围,具有高度透明和导电性;SnO₂ 与半导体材料有很好的粘附性,当 SnO₂ 淀积在多孔硅上时,由于两种材料的禁带宽度不同,因此形成异质结构,如图 1(a);硅在形成多孔硅后,由于量子限域效应,能隙变宽,使多孔硅与单晶硅衬底之间形成异质结构如图 1(b)。当光垂直照射 SnO₂/PS/Si 的 SnO₂ 表面,若光子能量大于多孔硅的能隙时,则在多孔硅一侧,价带中的电子吸收光子能量后,被激发到导带,产生光生电子和空穴;在 SnO₂/PS 异质结势垒区产生的光生电子和空穴,在异质结电场作用下被分离到

SnO₂ 一侧和 PS 体内;距离异质结边界有效扩散长度范围内的光生电子,当它们扩散到异质结边界时,在异质结电场作用下,也被拉向 SnO₂ 一侧,结果是在 SnO₂/PS 异质结两边形成光生载流子的积累;从而产生光电压 V_1 。同理,当光子能量小于多孔硅能隙($E_{g,PS}$)而大于硅能隙($E_{g,Si}$),则硅价带中的电子吸收光子能量后被激发到导带,这些光生载流子的扩散和在 PS/Si 异质结电场作用下,在 PS/Si 异质结两侧也形成光生载流子的积累,产生光电压 V_2 。由图 1 可以看出, V_1 和 V_2 的极性相同,因此总的光生电压 V 为

$$|V| = |V_1| + |V_2| \quad (1)$$

3 实验与结果

由电化学腐蚀方法制备了多孔硅,衬底为(111)P型硅单晶,电阻率为(1.4—3.5) $\Omega \cdot$

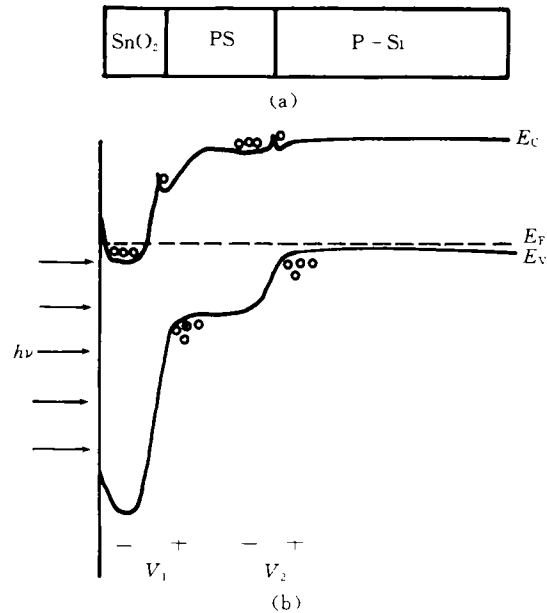


图 1 SnO₂/PS/Si 的结构(a)和能带简图(b)

Fig. 1 Schematic diagrams for (a) the structure and (b) the energy band diagram of SnO₂/PS/Si

cm, 制得多孔硅在紫外光照下的光致发光为红色。制得 PS/Si 样品经清洗后, 在 350 °C 时进行化学气相淀积 SnO₂ 薄膜, 源液为 SnCl₄ 饱和溶液与去离子水的混合液, 其体积比为 2 : 1, 由氮气携带 SnCl₄ 蒸气和水气进入反应室。制备的 SnO₂/PS/Si 样品, 在波长为 (0.60 × 10⁻⁴—1.2 × 10⁻⁴) cm 的光照下, 进行等光强(等光子数/s · cm²) 光强的光电压测量, 其测量装置框图如图 2。图 2 中的数字为: 1 恒流源, 2 数字电压表, 3 溴钨灯, 4 标准电阻, 5 斩波器, 6 单色

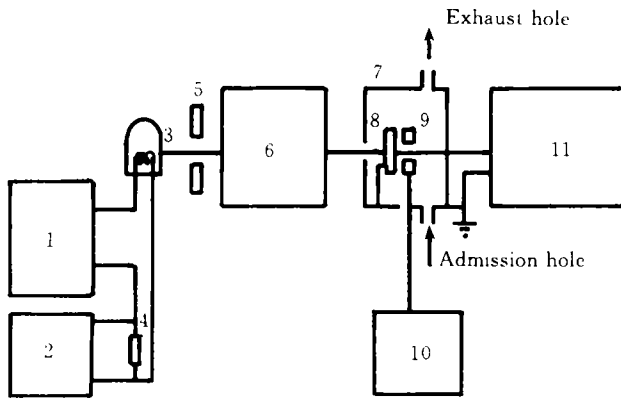


图 2 实验装置框图

Fig. 2 Block diagram of the experiment

仪, 7 屏蔽盒, 8 样品, 9 加热环, 10 恒流源, 11 锁定放大器。

为比较, 测量了三个不同光强光照的 SnO₂/PS/Si 光电压谱和硅的 PN 结光电压谱, 如图 3。

在不同温度时, 分别测量了 1% 浓度(与空气体积比)的 H₂、CO 或液化石油气的氛围中的 SnO₂/PS/Si 的光电压变化(相同光强下, 相同温度时, 相对于空气中测得光电压的百分比), 其测量结果如表 1、2、3 中所示。

4 讨 论

① 表 1、2、3 表明: SnO₂/PS/Si 分别在含有 1%(与空气体积比)的 H₂、CO 或液化石油气的氛围中, 在不同温度时、相同光强的光照下, 其光电压都比在空气中相应的光电压有明显下降, 其中变化较大的为:

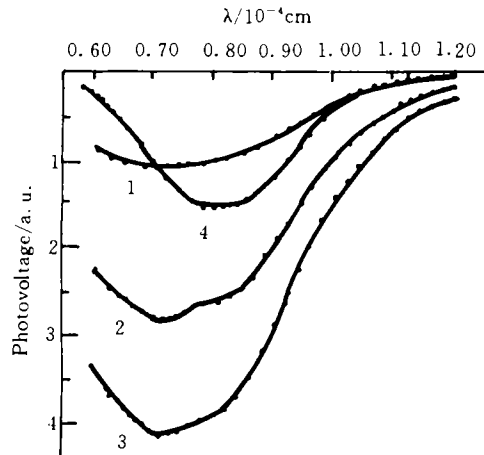


图 3 SnO₂/PS/Si 的光电压谱, 曲线 1、2、3 为不同光强光照时测量的 SnO₂/PS/Si 的光电压, 曲线 4 为 n-Si/P-Si 的光电压

Fig. 3 Photovoltage spectra of SnO₂/PS/Si, curves 1—3 for SnO₂/PS/Si heterostructure illuminated with different light intensity, curve 4 for n-Si/P-Si

(1)当空气中混入1%的液化石油气(体积比),在40℃时,波长为 0.75×10^{-4} cm的光照下,其光电压比在空气中相应的光电压下降了27%。(2)当空气中混入1%CO后(体积比),在温度为30℃、波长为 0.70×10^{-4} cm的光照下,其光电压比在空气中相应的光电压下降了19.4%。(3)当空气中混入1%的 H_2 时(体积比),温度为22℃,波长为 0.70×10^{-4} cm的光照下, $SnO_2/PS/Si$ 的光电压比在空气中相应的光电压下降了14.9%。这是因为在没有含还原性气体的空气中,多孔硅的表面吸附空气中的氧原子,氧原子俘获导带中的电子



使PS变为较强的P型; SnO_2 表面也吸附氧原子,被吸附的氧原子俘获 SnO_2 导带中的电子,使其导带的电子减少,但由于多孔硅接触氧原子的表面积比 SnO_2 大得多,导带中被氧原子俘获的电子比 SnO_2 多得多,多孔硅由弱P型变为较强P型的程度比 SnO_2 变为弱n型的程度更高,因此总的结果使 SnO_2/PS 异质结势垒高度升高,在光照下,其光电压较大^[7]。

表1 $SnO_2/PS/Si$ 在含有1%液化石油气的氛围中,光电压的变化(相对于空气中的光电压,%)

Tab. 1 The rate of change of the photovoltage of $SnO_2/PS/Si$ heterostructure before and after adsorbing gas with 1 percent liquified petroleum at different temperature (%)

Temperature of the sample / °C	Wavelength of illumination/ 10^{-4} cm					
	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
22	-8.4	-4.8	-5.0	-6.4	-10.2	-10.3
30	-15.7	-13.4	-13.8	-11.6	-10.7	-14.1
40	-16.4	-17.7	-27.3	-18.5	-20.8	-21.3
50	-5.4	-3.5	-2.8	-3.5	-4.3	-14.3

表2 $SnO_2/PS/Si$ 在含有1%CO的氛围中,光电压的变化(相对于空气中的光电压,%)

Tab. 2 The rate of change of the photovoltage of $SnO_2/PS/Si$ heterostructure before and after adsorbing gas with 1 percent CO at different temperature (%)

Temperature of the sample / °C	Wavelength of illumination/ 10^{-4} cm					
	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
22	-3.0	-3.2	-4.0	-2.7	-4.1	-1.3
30	-18.8	-19.4	-15.2	-12.9	-8.1	-10.7
40	-13.6	-10.3	-15.4	-4.8	-9.4	-11.3
50	-10.5	-11.5	-13.3	-12.3	-13.5	-14.3

当在含有还原性气体氛围中,样品吸附还原性气体后,由于带电的氧原子与还原性气体起化学反应,氧原子原来俘获的电子释放回导带



表 3 $\text{SnO}_2/\text{PS}/\text{Si}$ 在含有 1% H_2 的氛围中, 光电压的变化(相对于空气中光电压, %)

Tab. 3 The rate of change of the photovoltage of $\text{SnO}_2/\text{PS}/\text{Si}$ heterostructure before and after adsorbing gas with 1 percent H_2 at different temperature (%)

Temperature of the sample/ C	Wavelength of illumination/ 10^{-4} cm					
	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
22	-14.6	-14.9	-13.4	-13.6	-14.2	-12.1

使 SnO_2 和 PS 的导带电子增加, 但由于 PS 表面积比 SnO_2 大得多, 其吸附的还原性气体多, 因此导带中增加的电子比 SnO_2 多, 使它由较强 P 型变为弱 P 型的程度比 SnO_2 由弱 n 型变为较强 n 型的程度更高, 总的结果使 SnO_2/Si 的异质结势垒高度下降, 此时在光照下, 光电压明显下降。

由以上讨论可以得出: $\text{SnO}_2/\text{PS}/\text{Si}$ 在室温或比室温稍高温度时, 在 0.70×10^{-4} cm— 0.75×10^{-4} cm 波长的光照时, 若氛围中含有还原性气体, 如 H_2 或 CO、液化石油气, 它吸附其中某种气体, 其光电压比在空气中的光电压都有明显的变化, 因此可为研制能在较低温度或室温下工作的新型气敏材料和气敏器件提供新的机理。

② 由图 3 可看出, 在三个不同光强的光照下, 测量的三条 $\text{SnO}_2/\text{PS}/\text{Si}$ 的光电压谱, 在波长 0.72×10^{-4} cm (1.72 eV) 处有一峰值, 在 0.72×10^{-4} cm— 0.80×10^{-4} cm (1.72 eV—1.55 eV) 波长范围内, 有一缓慢下降的平台区; 而 n-Si/P-Si (n 型层厚度约 9×10^{-4} cm— 11×10^{-4} cm) 的 PN 结的光电压谱, 只在 0.80×10^{-4} cm (1.55 eV) 处有一峰值, 说明它们的光电压谱有较大差异。这是因为波长为 0.65×10^{-4} cm— 0.72×10^{-4} cm 范围内, 硅的吸收长度约为 2.32×10^{-4} cm— 6.24×10^{-4} cm, 多孔硅的禁带宽度比硅大, 则多孔硅在这一波段的吸收长度比硅更小, 而本研究制备的多孔硅层厚度约为 7×10^{-4} cm— 10×10^{-4} cm, 因此光激发主要发生在多孔硅一侧, 光生载流子主要在 SnO_2/PS 异质结两侧积累而产生光电压; 当波长大于 0.80×10^{-4} cm 的光照时 (光子能量约为 1.55 eV), 此时光子能量小于多孔硅的禁带宽度, 激发主要发生在 P 型硅一侧, 光生载流子主要在 PS/Si 异质结两侧积累而产生光电压, 这类类似于硅 PN 结的光激发; 这两个光电压的叠加, 使光电压谱出现一峰值后, 有一缓变区。以上表明由测量 $\text{SnO}_2/\text{PS}/\text{Si}$ 的光电压谱得出它的确存在两个异质结, 证实了作者的理论分析是正确的; 也说明由测量它的光电压谱, 可以研究其能带结构和验证 PS 的量子限域效应。

参 考 文 献

- 1 Canham L T. *Appl Phys Lett*, 1990; **57** (10): 1 046-1 054 (3): 347-349
- 2 Koshida N, Koyama H. *Appl Phys Lett*, 1992; **60** (21): 1 944-1 948
- 3 陈立登, 季振国, 马向阳等. 科学通报, 1992; **37**

- 4 王宝辉,王德军,李铁津. 高等学校化学学报, 1994;15(9):1349-1352
- 5 Tatierto T, Dilhan M, Massone E, et al. *Thin Solid Films*, 1995;255:310-312
- 6 Tatierto T, Dilhan M, Massone E, et al. *Sensor and Actuators A*. 1995;46-47:43-46
- 7 沈颀华,朱文章,王余姜等. 固体电子学研究与发展, 1995;15(3):287-292



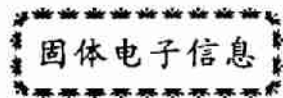
吴孙桃(Wu Suntao) 男,1947年生,副教授,1981年厦门大学物理系研究生毕业,获硕士学位,1985年至1986年在美国Case大学当访问学者,从事传感器研制。长期从事半导体物理与器件物理、半导体传感器教学与科研,参加完成多项国家和福建省自然科学基金资助研究课题;在国内外刊物和学术会议上发表论文30多篇。



沈颀华(Shen Qihua) 男,1939年生,教授,现在厦大物理系工作,长期从事半导体物理与器件物理的教学和科研,现主要从事半导体光电性质和敏感特性的教学与科研;曾参加和负责完成多项国家和福建省自然科学基金资助研究课题;在国内外刊物和学术会议上发表论文60余篇;主编出版专著《半导体光电性质》。



朱文章(Zhu Wenzhang) 男,1962年生,1986年厦门大学物理系毕业,并获硕士学位,1993年1月在厦门大学获理学博士学位。现在集美航海学院工作,教授。主要从事半导体单晶、异质结、超晶格和量子阱光电性质的研究,在国内外学术刊物上发表论文30多篇,参加编写《半导体光电性质》一书。



波长可变的半导体激光器

据《テレビジョン学会志》报道,NEC公司采用MOCVD法选择生长技术,研制成简单连续改变振荡波长的半导体激光器。

用选择MOCVD法把波导的组成和厚度变成缓缓的阶梯状,制成1个改变波长的控制电极初级连续波可变激光器,在 $1.55\mu\text{m}$, 3.8nm 的范围内连续改变波长。若应用于波长多路光通信的光源,不但可变波长数的容量扩大几倍,而且可简单实现可控波长的半导体激光器,可开发新的高性能光波网络系统等。

该激光器是具有连续波长可变型控制波导(TSG)结构的分布反馈反射型(DBR)半导体激光器,与三个电极DBR激光器相同,具有激活,相位控制DBR的三个区域,而与以前不同的是可用1个电极控制并用MOCVD法制作新结构。

利用选择MOCVD法的特性,即使在DBR区域和相位控制区域中,在1个电极也能流过相同的电流,实现了波导厚度变化的新结构。

(陈兆铮)