

SnO₂/PS/Si 吸附气体前后的光伏谱变化

吴孙桃, 谢廷贵, 王延华, 陈议明, 沈^① 华

(厦门大学 物理系, 厦门 361005)

摘要: 制备了二氧化锡/多孔硅/硅(SnO₂/PS/Si)异质结构样品, 在不同温度下, 分别测量样品吸附氢气、液化石油气前后的光生电压谱。结合 X 光电子能谱(XPS)测量结果, 分析了光生电压谱变化的机理。

关键词: 半导体材料; 双异质结; 多孔硅; 吸附气体; 光生电压谱; X 光电子能谱

中图分类号: TN304; O471.4 **文献标识码:** A

Variation of photovoltage spectra for SnO₂/PS/Si during prior- and post-adsorption

WU Sun-tao, XIE Tin-gui, WANG Yan-hua,

CHEN Yi-ming, SHEN Qi-hua

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: SnO₂/PS/Si heterojunction structure samples are fabricated. The photovoltage spectra of the samples during prior- and post-adsorption of H₂ or liquified petroleum at different temperature are measured. In combination with the results of XPS measurement, analysis on the variation mechanism of the photovoltage spectra is made.

Keywords: semiconductor material; double heterojunctions; porous silicon; adsorption; photovoltage spectra; XPS

1 引言

多孔硅(PS)是近年来发展起来的一种新型半导体材料, 它的光致发光、电致发光引起人们极大的研究兴趣^[1,2], 它的气敏特性及与硅形成的异质结的光伏特性也颇受重视^[3~5]。SnO₂ 是最常用的气敏材料, 它与 PS/Si 结合形成 SnO₂/PS/Si 双异质结结构材料, 为光生电压测量提供方便^[5,6]。本文采用电化学腐蚀法和化学汽相淀积(CVD)法, 先在 Si 片上腐蚀形成多孔硅层后淀积 SnO₂ 薄膜, 制备出 SnO₂/PS/Si 样品, 然后分别测量样品在不同温度下

吸附氢气、液化石油气前后的光生电压谱变化, 结合 X 光电子能谱测量结果, 分析光生电压谱变化的机理。研究表明, 利用气敏光伏效应, SnO₂/PS/Si 可以作为工作温度低的新型气敏器件材料。

2 光伏原理

多孔硅由柱形量子线阵组成, 由于量子约束效应, 禁带宽度展宽 1.5 ~ 2.3 eV^[7,8]。在 PS/Si 的 PS 表面上, 由 CVD 法淀积一层 SnO₂ 多晶薄膜。SnO₂ 的禁带宽度为 3.59 eV, 是很好的窗口材料, 由于存在化学计量失配和晶格缺陷, 它是简并 n 型半导体, 有高的载流子浓度和低的电阻率。p 型 Si 在电化学腐蚀后形成的多孔硅, 由于空穴耗尽, 可视

为极弱 p 型或近本征半导体。SnO₂/PS/p-Si 的能带简图如图 1 所示, 图中 E_{g1} 、 E_{g2} 和 E_{g3} 分别为 SnO₂、PS 和 Si 的禁带宽度。

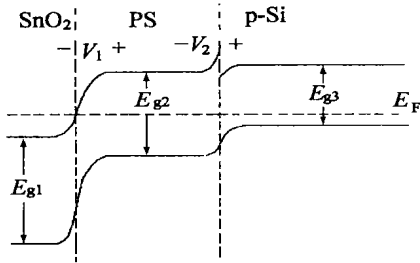


图 1 SnO₂/PS/p-Si 的能带简图

Fig. 1 Energy band schematic diagram of SnO₂/PS/p-Si

在 500~1 000 nm 波长范围的单色光(相应的光子能量范围为 2.48~1.24 eV)从 SnO₂ 表面垂直照射时, 由于 SnO₂ 禁带宽度 E_{g1} 为 3.59 eV, 光透过 SnO₂ 层, 当光子的能量 $h\nu$ 大于 E_{g2} 时, 光生载流子在 PS 和 Si 中产生, 主要在 PS 中产生; 随着光子能量的降低, 吸收长度随之增大, 当 $E_{g2} > h\nu > E_{g3}$ 时, 光生载流子全部在 Si 中产生。在两个势垒区中产生的光生载流子分别被势垒电场分离至势垒区两边; 当距势垒边界一个扩散长度范围内的光生少数子扩散至势垒边界时, 被势垒电场扫向结的另一边, 这样, 光生载流子在势垒区的两边积累, 形成光生电压 V_1 和 V_2 , 如图 1 所示。 V_1 和 V_2 的极性相同, 总的光生电压为 $V = V_1 + V_2$ 。

3 实验与结果

由电化学腐蚀方法制备出多孔硅样品, 1[#] 样品为 p-Si<111>, 电阻率为 5~7 $\Omega \cdot \text{cm}$, 厚度 $(435 \pm 15) \times 10^3$ nm 的单晶片; 2[#] 样品为 p-Si<100>, 电阻率为 6~9 $\Omega \cdot \text{cm}$, 厚度 $(490 \pm 15) \times 10^3$ nm 的单晶片。腐蚀液为氢氟酸(40%)与乙醇按体积比 3:7 配比; 腐蚀电流密度为 45 mA/cm²; 腐蚀时间取 20 min。PS 厚度经测量约为 1.2×10^4 nm。PS/Si 经表面处理烘干后, 用 CVD 法淀积 SnO₂ 薄膜, 淀积条件为: 用 SnCl₄ 饱和溶液与去离子水的体积比为 3:2 的混合液作为源液, 置于 100 $^\circ\text{C}$ 沸水中加热, 由氮气通过源液, 携带 SnCl₄ 蒸汽进入淀积炉, 淀积炉的炉温为 350 $^\circ\text{C}$, 淀积时间为 30 min。

采用电容耦合方法, 等光子数光强测量样品的光生电压谱, 测量框图如图 2 所示。光照波长范围为 500~1 000 nm。在 30 $^\circ\text{C}$ 、40 $^\circ\text{C}$ 和 50 $^\circ\text{C}$ 下, 分别

测量样品在空气中和在含有与空气体积比为 1% 的 H₂ 或 1% 的液化石油气的氛围中的光生电压谱, 测量结果由表 1 和表 2 给出, 表中相对变化为吸附前后光伏值之差与吸附前光伏值的百分比。

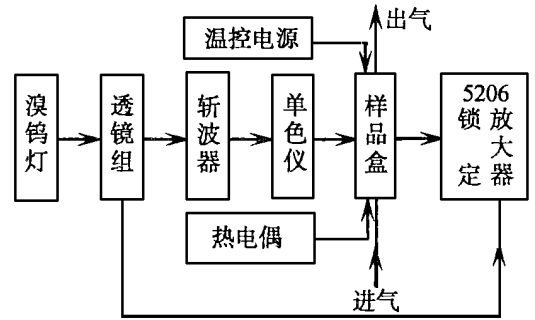


图 2 光生电压测量框图

Fig. 2 Block diagram for measuring photovoltage

1[#] 样品的 XPS 测量结果如图 3 所示。XPS 测量是在 VGESCALABMK-II 电子能谱仪上进行的。从图中看出, 刻蚀深度到 500 nm, Sn 的相对含量趋于零, 表明 SnO₂ 的厚度不会超过 500 nm; 从表面到 200 nm 处出现 Si, 可能是由于 XPS 激发源光斑较大, 而 SnO₂ 为多孔隙, 引起 Si 峰出现; 200~500 nm 内可能出现 SnO₂ 淀积进 PS 表层, 所以 Si、Sn 的相对含量迅速增减。

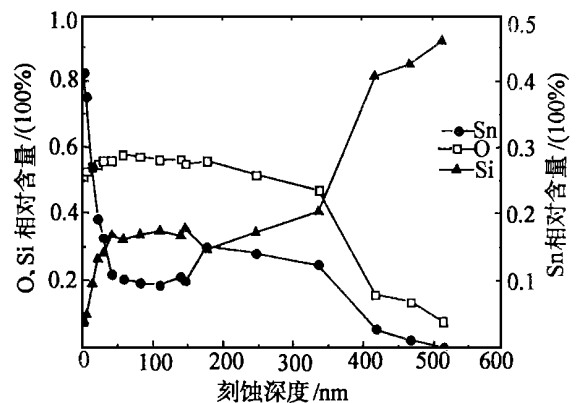


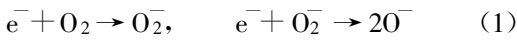
图 3 1[#] SnO₂/PS/Si 样品的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra for the SnO₂/PS/Si sample 1[#]

4 分析与讨论

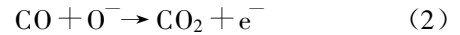
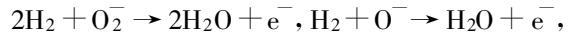
由表 1 和表 2 可以看出, 样品吸附 1% 的 H₂ 或液化石油气前后, 光生电压发生明显变化, 相对变化率最大的为 25.2%, 最小的也有 5.8%, 吸附后光生电压下降。分析表明, 当 SnO₂/PS/Si 样品在空气中, SnO₂ 薄膜吸附不少的氧, 氧是强氧化性的气体,

从 SnO₂ 导带俘获电子, 发生反应:



这样, 导带中的电子减少, 使之成为较弱 n 型。同样的情况, PS 柱形表面吸附空气中的氧, 氧从 PS 的导带中俘获电子, 使 PS 变为较强 p 型。根据 XPS 测量, SnO₂ 的厚度不超过 500 nm, 比 PS 的厚度(约为 1.2 × 10⁴ nm)小得多。又因为 PS 由柱形量子线阵组成, 而 SnO₂ 由多晶粒组成, 所以 PS 接触氧的表面积比 SnO₂ 的大得多, 导带中被氧俘获的电子比 SnO₂ 的多得多, PS 由弱 p 型变为较强 p 型的程度比 SnO₂ 变为较弱 n 型的程度更高, 结果使 SnO₂/

PS 异质结势垒高度增高, 光生电压增大。当空气中含有还原性气体时, SnO₂ 和 PS 吸附还原性气体, 还原性气体与 O₂⁻、O⁻ 发生反应:



释放出的电子回到 SnO₂ 和 PS 的导带, 使 SnO₂ 和 PS 的导带电子增加。由于 PS 表面积比 SnO₂ 的大得多, 吸附的还原性气体多, 因此导带中增加的电子比 SnO₂ 的多, 使它由较强 p 型变为较弱 p 型的程度比 SnO₂ 由较弱 n 型变为较强 n 型的程度更高, 结果使 SnO₂/PS 异质结势垒高度下降, 光生电压下降。

表 1 1[#]样品吸附 1% H₂ 前后的光生电压及其相对变化率

Tab. 1 The photovoltage and relative variation of sample 1[#] during prior- and post- adsorbing 1% H₂

波长 λ/nm	光生电压/ mV								
	在 30 °C 测量			在 40 °C 测量			在 50 °C 测量		
	吸附前	吸附后	相对变化/(%)	吸附前	吸附后	相对变化/(%)	吸附前	吸附后	相对变化/(%)
500	368.8	320.5	13.1	263.0	222.2	15.5	144.1	123.3	14.4
520	374.5	325.1	13.2	274.3	229.3	16.4	157.3	135.0	14.2
540	394.2	348.1	11.7	283.4	233.0	17.8	170.4	146.7	13.9
560	389.7	334.0	14.3	284.1	237.5	16.4	166.7	140.7	15.6
580	412.7	350.0	15.2	300.3	243.8	18.8	178.4	149.1	16.4
600	423.2	355.1	16.1	313.4	251.3	19.8	180.0	149.0	17.2
620	441.7	366.6	17.0	326.0	266.7	18.2	190.9	159.2	16.6
640	434.7	356.9	17.9	316.3	250.2	20.9	192.2	158.4	17.6
660	463.0	375.5	18.9	343.1	277.6	19.1	212.1	171.0	19.4
680	478.2	394.5	17.5	341.0	273.1	19.9	219.6	175.9	19.9
700	486.7	378.2	22.3	343.0	243.9	19.9	222.2	182.6	17.8
720	497.0	380.2	23.5	343.0	281.9	17.8	223.4	174.9	21.7
740	508.0	395.2	22.2	383.5	308.7	19.5	239.1	188.2	21.3
760	502.0	408.1	18.7	382.6	286.2	25.2	241.4	181.3	24.9
780	514.0	420.5	18.2	411.3	320.4	22.1	255.2	195.0	23.6
800	507.0	414.2	18.3	384.2	311.6	18.9	239.2	188.7	21.1
820	499.0	407.7	18.3	372.6	307.0	17.6	236.0	187.4	20.6
840	477.5	393.9	17.5	353.7	290.4	17.9	227.2	182.2	19.8
860	458.0	388.4	15.2	320.7	268.4	16.3	218.0	184.6	15.3
880	424.0	368.5	13.1	301.5	248.1	17.7	193.5	164.7	14.9
900	391.5	351.6	10.2	279.8	240.1	14.2	182.7	158.6	13.2
920	357.0	317.4	11.1	262.2	232.8	11.2	165.7	144.3	12.9
940	308.7	277.5	10.1	223.9	197.5	11.8	144.2	124.7	13.5
960	265.7	235.4	11.4	194.5	174.3	10.4	124.0	109.1	12.0
980	231.7	205.7	11.2	175.2	158.2	9.7	110.6	99.3	10.2
1 000	194.5	175.1	10.0	143.4	130.2	9.2	95.6	87.0	9.0

表 2 1[#]样品吸附 1% 液化石油气前后的光生电压及其相对变化率

Tab. 2 The photovoltage and relative variation of sample 1[#] during prior- and post- adsorbing 1% liquified petroleum gas

波长 λ/nm	光生电压/ mV								
	在 30 °C 测量			在 40 °C 测量			在 50 °C 测量		
	吸附前	吸附后	相对变化/(%)	吸附前	吸附后	相对变化/(%)	吸附前	吸附后	相对变化/(%)
500	368.8	322.7	12.5	263.0	228.0	13.3	144.1	130.7	12.6
520	374.5	327.7	12.5	274.3	237.0	13.6	157.3	137.5	14.8
540	394.2	344.5	12.6	283.4	248.0	12.5	170.4	145.2	13.6
560	389.7	339.8	12.8	284.1	244.0	14.1	166.7	144.0	13.7
580	412.7	359.0	13.0	300.3	259.2	13.7	178.4	154.0	12.8
600	423.2	361.4	14.6	313.4	264.2	15.7	180.0	157.0	14.0
620	441.7	362.2	18.0	326.0	274.5	15.8	190.9	164.2	15.7

续表

波长 λ /nm	光生电压/mV								
	在 30 °C 测量			在 40 °C 测量			在 50 °C 测量		
	吸附前	吸附后	相对变化/(%)	吸附前	吸附后	相对变化/(%)	吸附前	吸附后	相对变化/(%)
640	434.7	356.9	17.9	316.3	269.2	14.9	192.2	162.0	18.2
660	463.0	373.6	19.3	343.1	287.5	16.2	212.1	173.5	18.5
680	478.2	394.5	17.5	341.0	296.7	13.0	219.6	179.0	18.3
700	486.7	387.9	20.3	343.0	301.5	12.1	222.2	181.5	16.3
720	497.0	380.7	23.4	343.0	307.7	10.3	223.4	187.0	19.5
740	508.0	386.1	24.0	383.5	315.2	17.8	239.1	192.5	21.3
760	502.0	415.7	17.2	382.6	308.0	19.5	241.4	190.0	23.5
780	514.0	427.1	16.9	411.3	314.2	23.6	255.2	195.2	19.3
800	507.0	416.8	17.8	384.2	307.0	20.1	239.2	193.0	19.2
820	499.0	407.7	18.3	372.6	302.2	18.9	236.0	190.7	19.8
840	477.5	399.7	16.3	353.7	287.2	18.8	227.2	182.2	18.7
860	458.0	383.8	16.2	320.7	275.5	14.1	218.0	177.2	14.2
880	424.0	363.8	14.2	301.5	264.7	12.2	193.5	166.0	14.9
900	391.5	339.8	13.2	279.8	248.7	11.1	182.7	155.5	13.1
920	357.0	310.2	13.1	262.2	230.7	12.0	165.7	144.0	12.6
940	308.7	277.5	10.1	223.9	202.0	9.8	144.2	126.0	11.3
960	265.7	228.5	14.0	194.5	176.2	9.4	124.0	110.0	13.0
980	231.7	203.7	12.1	175.2	154.2	12.0	110.6	96.2	14.2
1 000	194.5	172.9	11.1	143.4	131.2	8.5	95.6	82.0	11.0

测试结果还表明, 1[#]样品吸附 1% 液化石油气前后的光生电压变化率要比 2[#]样品的大, 这两种样品制造的条件相同, 但是所用 Si 材料不同。用 $\langle 111 \rangle$ p-Si 制备的 1[#]样品, 在 720~780 nm 的窄波段, 出现相对变化率的最大值, 吸附 1% 的 H₂, 在 30 °C, 最大值为 23.5%, 在 40 °C 为 25.2%, 在 50 °C 为 24.9%; 吸附 1% 的液化石油气, 相对变化率最大值在 30 °C 为 24.0%, 在 40 °C 为 23.6%, 在 50 °C 为 23.5%。用 $\langle 100 \rangle$ p-Si 制备的 2[#]样品, 吸附 1% 的液化石油气, 在 30 °C 下, 相对变化率随入射光波长增加而减少, 在 40 °C 和 50 °C 下, 在整个测量波长范围, 相对变化率有起伏。

分析与讨论表明, 利用气敏光伏效应, SnO₂/PS/Si 可以作为工作温度低的新型气敏器件材料。

参考文献:

- [1] Chang W K, Gleason K K. Relationship of processing parameters to photoluminescence intensity and mechanical failure in thick porous silicon layers [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1 441~1 446.
- [2] Kuznetsov V A, Andrienko I, Haneman D. High efficiency blue-green electroluminescence and scanning tunneling microscopy studies of porous silicon [J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 72(25): 3 323~3 325.
- [3] Taliercio T, Dilhan M, Massone E, et al. Realization of

porous silicon membranes for gas-sensor applications [J]. Thin Solid Films, 1995, 255: 310~312.

- [4] Taliercio T, Dilhan M, Massone E, et al. Porous silicon membranes for gas-sensor applications [J]. Sensors and Actuators A, 1995, 46~47: 43~46.
- [5] 阎峰, 鲍希茂. 硅/多孔硅异质结光生电压谱研究 [J]. 半导体学报, 1994, 15(7): 496~499.
- [6] 沈颀华, 张万中, 朱文章, 等. SnO₂/Si 的光伏特性 [J]. 半导体光电, 1995, 16(2): 177~180.
- [7] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. Appl. Phys. Lett., 1990, 57(9~10): 1 046~1 048.
- [8] Nobuyoshi Koshida, Hideki Koyama. Visible electroluminescence from porous silicon [J]. Appl. Phys. Lett., 1992, 60(3): 347~349.

作者简介:



吴孙桃(1947—), 男, 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 大学作访问学者, 从事半导体传感器研究。长期从事半导体物理与器件物理、半导体传感器的教学与科研工作, 参加完成多项国家和省自然科学基金资助研究课题。已在国内外刊物和学术会议上发表论文 30 多篇。