

硒化铟场效应晶体管的制备及其气敏性能研究

曹佳鑫, 孙鉴波*

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2023年12月21日; 录用日期: 2024年1月24日; 发布日期: 2024年1月30日

摘要

通过化学气象沉积(CVD)的方法合成了块状硒化铟(InSe)晶体, 后对制得的块状InSe进行了系列表征, 并通过机械剥离的方法得到了二维(2D) InSe纳米片。同时构建了场效应晶体管(FET), 考察了InSe纳米片的电学性能, 并测试了器件对二氧化氮(NO₂)的气敏性能。实验表明, 所搭建的InSe场效应晶体管具有良好的电学性能, 并在室温下对NO₂具有良好的响应。

关键词

化学气象沉积, 硒化铟, 场效应晶体管, 二氧化氮

Preparation and Gas Sensitivity of Indium Selenide Field Effect Transistor

Jiaxin Cao, Jianbo Sun*

The Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Dec. 21st, 2023; accepted: Jan. 24th, 2024; published: Jan. 30th, 2024

Abstract

Bulk indium selenide (InSe) crystals were synthesized by chemical meteorological deposition (CVD). The bulk InSe crystals were characterized and two-dimensional (2D) InSe nanosheets were obtained by mechanical peeling-off method. Field effect transistors (FETs) were also constructed to investigate the electrical properties of InSe nanosheets, and the gas sensitivity of the devices to nitrogen dioxide (NO₂) was tested. The experiments show that the constructed InSe FET has good electrical performance and good response to NO₂ at room temperature.

*通讯作者。

Keywords

Chemical Meteorological Deposition, Indium Selenide, FET, NO₂

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

气体传感器在环境检测、食品安全、疾病诊断以及工业节能等领域都有广泛应用。二氧化氮(NO₂)是一种常见的有害气体,大气中的NO₂含量过多,不仅会严重影响空气质量,还会对人体的呼吸系统、心脑血管等造成严重损害,加之随着双碳计划的推进,对检测NO₂的气体传感器带来了新一轮的增长需求[1]。在过去的大多数研究中,传统的基于金属氧化物半导体的气体传感器被更多报道,但这种气体传感器仍具有灵敏度低、选择性较差、不能完全恢复、必须工作于高温下、功耗较高等缺点[2]。因此,开发在室温下具有高灵敏度、高选择性和快速响应恢复的NO₂气体传感器具有重要意义。

基于场效应晶体管(FET)的气体传感器满足了新的检测要求,近年来引起了广泛关注。FET型气体传感器通过沟道材料的电学特性变化反映气体分子的吸附,并且可以使用栅极偏压调控沟道的基准电流以调节其工作点,从而在沟道电导最小时工作以获得更大的信噪比和更低的静态功耗[3]。这种气体吸附诱导的传感方式能够实现传感器的高灵敏度和快速响应恢复,其中,二维材料,被更多地用作FET的沟道材料[4]。不同于传统的半导体材料,2D材料具有超薄的平面结构,有利于与气体分子完全接触,还可以作为理想的负载平台用于构建复合式FET气敏传感器。重要的是,绝大部分基于2D材料的FET气体传感器可以在没有任何氧离子的情况下工作,从而使得传感器能够在室温下运行[5]。

其中,硒化铟(InSe)是典型的III-V族金属硫化物,三维块体InSe类似于石墨烯层状结构,每层为In-Se-In-Se四层结构。InSe具有高电子有效质量、较大的载流子迁移率和可调谐带隙,同时,InSe具有很高的结构稳定性,这确保了其作为FET沟道材料的可行性[6]。目前,基于InSe FET的气体传感器已被验证可以用来检测NO₂气体。Zheng等人通过湿法转移制备了InSe/IDE气体传感器,用来检测NO₂[7]。Zhang等人通过原位氯氨酸还原法制备了金纳米颗粒修饰的InSe米片,并将其构建成半导体气体传感器用来检测NO₂与NH₃[8]。尽管许多研究报告了基于InSe的气敏传感应用,但基于InSe构建混合维FET的气敏性能尚未得到研究。

受上述研究的启发,本工作通过化学气相沉积合成了块状InSe,并通过机械剥离得到了InSe纳米片,并将其应用于FET传感器的传感通道,最终发现所搭建的InSe场效应晶体管有较好的电学特性并能够在室温下对NO₂有较好的气敏特性。

2. 实验部分

2.1. 块状 InSe 的制备

使用高纯度的铟和硒(铟/In: 99.99%; 硒/Se: 99.99%)作为原材料,按照In:Se = 1:1.1的比例将其混合放入洁净的瓷舟中,然后将瓷舟放入小石英管中,密封石英管,通入100 sccm的高纯Ar,开启真空泵将炉内石英管抽真空至200 mTorr; 20 min后,将CVD炉的温度快速升温至300°C (15°C/min),并在300°C保持60 min,然后将炉温升至660°C (15°C/min),并保持120 min; 然后自然降温至室温,取出瓷舟,得

到黑亮色的块状 InSe。

2.2. 表征

用 X 射线衍射对产物的晶体结构进行了结构表征(XRD), 采用 RigakuD/max2600 衍射仪, 2θ 范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$ 。采用扫描电子显微镜(FE-SEM, SU70, Hitachi, Japan)对样品的微观结构和元素分布进行了分析。

2.3. 少层 InSe 纳米片场效应晶体管的制备

取一小块块状 InSe 放置在高斯胶带上, 反复黏撕胶带, 重复 4~5 次后, 将干净平整的 PDMS 粘在高斯胶带上, 保持 20 分钟后, 将 PDMS 取下黏在清洗干净的 SiO_2/Si 衬底上, 保持 30 分钟后, 揭去 PDMS, 在相应的衬底上得到形状不一的少层 InSe 纳米片; 利用光学显微镜定位目标少层 InSe 纳米片, 用银胶将 100 目的铜网粘在目标少层 InSe 纳米片上, 然后将基片放在 80°C 热盘上干燥银胶 30 分钟; 然后将基片放入金属热蒸镀仪中蒸镀电极, 蒸镀 5/40 nm 的铬(Cr)/金(Au)电极, 得到 InSe 场效应晶体管器件, 器件结构如图 1 所示。

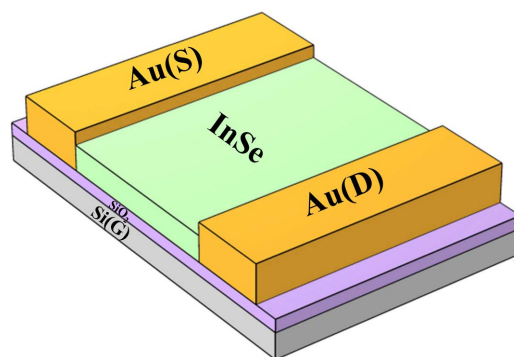


Figure 1. Structure diagram of InSe field effect transistor
图 1. InSe 场效应晶体管的结构示意图

2.4. 测试条件

场效应测试利用探针台(SCG-0-4)进行测试, 并连接光纤耦合特性扫描测试系统(Keithley6482 源表)对场效应晶体管施加电压并输出数据, 测试条件为常温常压。

气敏测试在 10 L 的静态试验箱中进行, 用注射器将目标气体注入静态试验室内。以大气为基准气体, 目标气体的理想浓度是通过将一定体积的标准气体与空气混合得到的。用数字精密万用表(Fluke, 8846A, USA)连接测试器件, 并将万用表与个人电脑相连输出数据, 电阻范围($10\ \Omega\sim 1\ \text{G}\Omega, \pm 0.0024\%$)。测试在 $20^\circ\text{C} (\pm 1^\circ\text{C})$ 和 $10\% (\pm 2\%)$ 的相对湿度的稳定气氛中进行。

3. 结果讨论

3.1. InSe 表征

图 2(a)为块体 InSe 的 XRD 图谱。从图谱中可以看出, 该样品衍射峰与 InSe (34-1413)一致, 表明合成的 InSe 是 β 相。图 2(b)为块体 InSe 的 SEM 图像。从图可以看出, InSe 具有典型的层状结构, 层与层之间通过弱范德华力连接。为进一步验证 InSe 的元素成分组成, 对机械剥离后用于器件沟道材料的 InSe 纳米片进行 Mapping 测试, 如图 2(c) (d)所示。可以看出, In (红色)和 Se (蓝色)均匀分布在 InSe 纳米片中, 进一步表明成功制得了 InSe, 并将其应用到了场效应晶体管的沟道中。

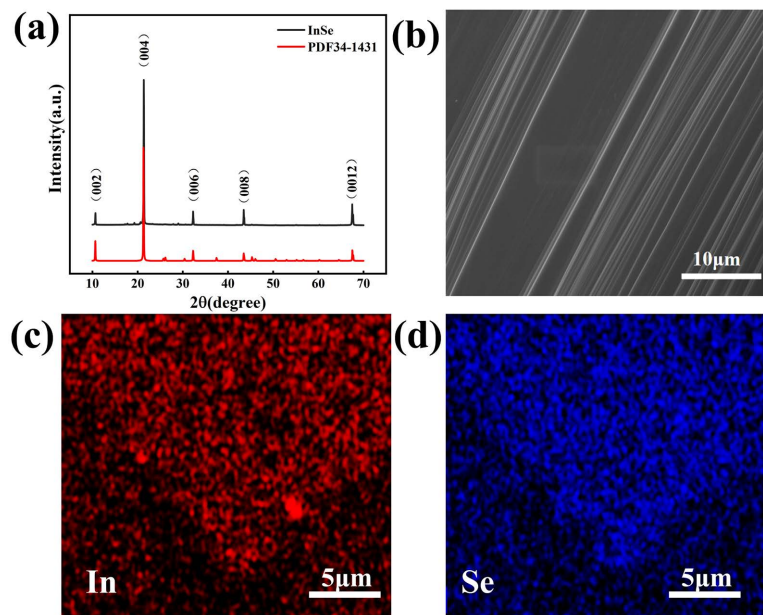


Figure 2. (a) XRD characterization of InSe blocks; (b) SEM images of bulk InSe; (c) (d) Element distribution images of 2D InSe nanosheets

图 2. (a) 块体 InSe 的 XRD 表征; (b) 块体 InSe 的扫描电镜图像; (c) (d) 2D InSe 纳米片的元素分布图像

3.2. 场效应晶体管测试及其气敏测试

将构建的场效应晶体管在光学显微镜下用银胶引出银线, 放置在探针台上进行电学性能测试, 图 3(a) 为器件在黑暗条件下和太阳光模拟器照射下的 $I-V$ 曲线, 当光照射到器件时, 作为沟道材料的 InSe 纳米片内会产生光生电子-空穴对, 在内建电场的驱动下电子和空穴发生定向移动, 在回路中有光电流的产生, 比暗态下的电流大。场效应晶体管的稳定性是评估器件性能好坏的重要因素。因此, 在 1 V 偏压下测量了 InSe 场效应晶体管的 $I-t$ 曲线以表征其循环稳定性, 如图 3(b) 所示。当用太阳光模拟器照射在器件的顶部时, 在施加和移除光照时, InSe 场效应晶体管可以产生周期性变化的电流, 表明器件具有很好的开关稳定性。图 3(c) 为器件的输出特性曲线, 即 $I_{ds}-V_{ds}$ 曲线, 根据图中曲线趋势可以看出, 漏源两端的电流与电压呈线性关系。除此之外, 随着漏源两端电压的增加, 电流曲线逐渐趋向饱和, 这表明作为漏、源两端的金电极与沟道材料 InSe 纳米片形成了较良好的类欧姆接触。对器件施加正向电压, 当栅压不断减小时, 器件的开启状态逐渐明显, 这表明所搭建的场效应晶体管实现了栅压调控的目的, 并且表现出 P 型沟道的性质。器件表现出 P 型沟道性质的可能原因是强 P 型衬底硅将 InSe 纳米片中的电子困在了 SiO_2 界面上。图 3(d) 为 InSe 场效应晶体管对 20 ppm NO_2 的气敏测试, 将场效应晶体管置于 NO_2 气体中时, NO_2 作为电子受体, 使沟道中的 InSe 具有更多的空穴载流子, 电阻值会明显下降, 撤离 NO_2 气体后, 经过一段时间的气体脱附, 电阻值恢复到初始阻值, 说明所搭建的场效应晶体管对 NO_2 有较好的检测能力。在这里, 我们将灵敏度的大小定义为 R_a/R_g , 其中 R_g 为器件在空气中的电阻值, R_a 为器件在目标气体中的电阻值。从测试结果可以得知, InSe 场效应晶体管对 20 ppm NO_2 的灵敏度大小为 4.75, 响应时间大约为 51 s, 恢复时间大约为 9 分钟。图 3(e) 为 InSe 场效应晶体管对各种干扰气体和 NO_2 的选择性测试, 干扰气体为: 氢气、硫化氢、氨气、丙酮、甲苯、甲醇、乙醇、正丁醇, 比较在室温下对各种气体的气敏性质, 从数据可以得出, 器件对 NO_2 具有很强的识别能力和优异的选择性。长期稳定性是器件是否能应用于实际环境检测的重要指标。图 3(f) 为器件在 0~50 天内对 50 ppm NO_2 的响应监测, 结果表明在 50 天

内, 器件的响应值仅有 15% 衰减, 这表明 InSe 场效应晶体管具有较好的长期稳定性。轻微的衰减可能是由于器件暴露于空气中时, InSe 纳米片对空气中水和氧气的吸附占据了 NO₂ 的吸附位点。

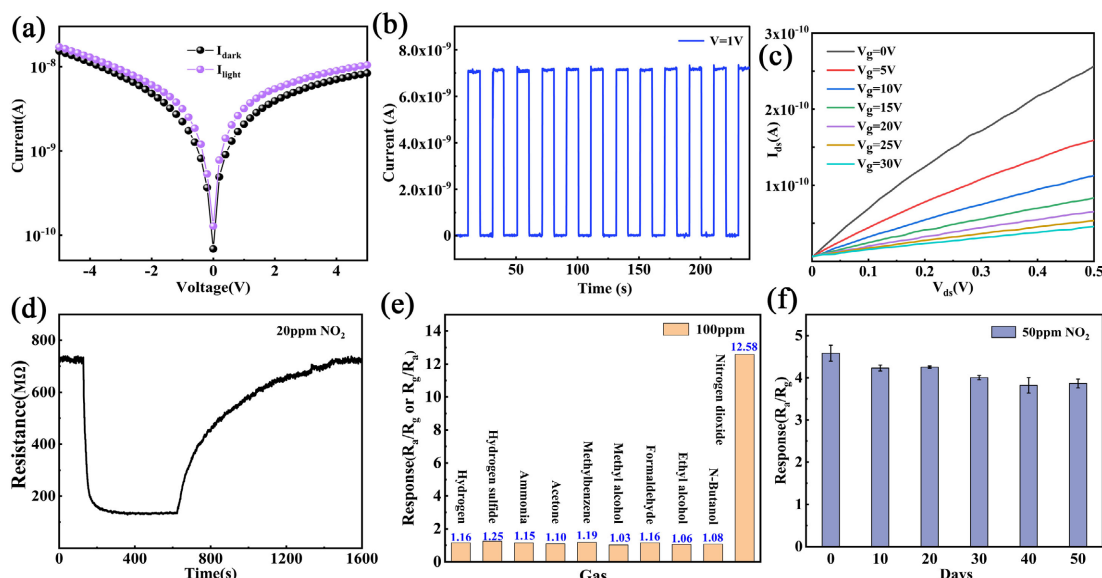


Figure 3. InSe FET (a) IV Characteristic curve; (b) It curve; (c) Output curves at different grid pressures; (d) Response recovery curve to 20ppm NO₂; (e) Selective testing of 100ppm of different gases; (f) Long-term stability tests

图 3. InSe 场效应晶体管 (a) IV 特性曲线; (b) It 曲线; (c) 在不同栅压下的输出曲线; (d) 对 20 ppm NO₂ 的响应恢复曲线; (e) 对 100 ppm 不同气体的选择性测试; (f) 长期稳定性测试

4. 总结

综上所述, 我们利用化学气相沉积合成了块状 InSe, 并通过机械剥离得到少层 InSe 纳米片, 并成功搭建了 InSe 场效应晶体管气体传感器。经过测试, 我们发现 InSe 场效应晶体管具有较好的电学性能, 并能在室温下实现对 NO₂ 的检测, 弥补了传统金属氧化物气体传感器工作温度较高的缺点。经过测试发现, InSe 场效应晶体管对 20 ppm NO₂ 的响应值为 4.75, 响应和恢复时间分别为 51 s、9 min。这项研究为功能化材料 InSe 开发灵敏、突出选择性和可靠的气体传感器提供了新的见解。

参考文献

- [1] Wang, Y., Wang, Y., Kuai, Y., *et al.* (2023) "Visualization" Gas—Gas Sensors Based on High Performance Novel MXenes Materials. *Small*, **20**, e2305250. <https://doi.org/10.1002/sml.202305250>
- [2] Kumar, R., Liu, X., Zhang, J., *et al.* (2020) Room-Temperature Gas Sensors under Photoactivation: From Metal Oxides to 2D Materials. *Nano-Micro Letters*, **12**, 1-37. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00503-4>
- [3] Sun, Y. and Zhang, Y. (2023) Wafer-Scale Floating-Gate Field Effect Transistor Sensor Built on Carbon Nanotubes Film for Ppb-Level NO₂ Detection. *Chemical Engineering Journal*, **473**, Article ID: 145480. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145480>
- [4] Aftab, S., Abbas, A., Iqbal, M.Z., *et al.* (2023) Recent Advances in Nanomaterials Based Biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **167**, Article ID: 117223. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117223>
- [5] Chen, J., Pu, H., Hersam, M.C., *et al.* (2022) Molecular Engineering of 2D Nanomaterial Field-Effect Transistor Sensors: Fundamentals and Translation across the Innovation Spectrum. *Advanced Materials*, **34**, e2106975. <https://doi.org/10.1002/adma.202106975>
- [6] Jiang, J., Xu, L., Qiu, C., *et al.* (2023) Ballistic Two-Dimensional in Stransistors. *Nature*, **616**, 470-475. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-05819-w>
- [7] Zheng, W., Liu, X., Xie, J., *et al.* (2021) Emerging van der Waals Junctions Based on TMDs Materials for Advanced

Gas Sensors. *Coordination Chemistry Reviews*, **447**, Article ID: 214151. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214151>

- [8] Zhang, L., Li, Z., Yang, J., *et al.* (2022) A Fully Integrated Flexible Tunable Chemical Sensor Based on Gold-Modified Indium Selenide Nanosheets. *ACS Sensors*, **7**, 1183-1193. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c00281>