

## Etude et réalisation de capteurs de gaz à base de silicium poreux

Nassera Ghellai<sup>1</sup>, Anisse Chiali<sup>1</sup>, Nasr Eddine Chabane-Sari<sup>1</sup>,  
Noureddine Gabouze<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (U.R.M.E.R).

Université Abou-Baker Belkaid B.p : 119 Tlemcen 13000 Algérie.

<sup>2</sup>Unité de Développement de la Technologie Du Silicium. UDTS, BP 399, Alger, Algérie.

Accepté le : 08/06/2011

### ملخص

لقد أصبح الاهتمام المتزايد في الوقاية من التلوث البيئي في السنوات الأخيرة عاملاً رئيسياً في تطوير أي صناعة، وخاصة التي من المواد المستخدمة على نطاق واسع في مجال الإلكترونيات الدقيقة. وفي هذا السياق، قد جذبت اهتماماً كبيراً مسامية السيليكون كمادة تطبيقها على الكشف بسبب حساسية عالية من سطحها الداخلي إلى وجود الغاز والرطوبة. في عملنا، ونحن نقترح على رصد التغيرات في الخصائص الكهربائية من أجهزة الاستشعار على أساس السيليكون التي يسهل اختراقها، والناجمة عن المواد الكيميائية الغازية. وقد تم دراسة الخصائص الكهربائية العديد من بنيتنا للتحقق من القاعدة المعروفة "اس" ستة: الحساسية (الحساسية)، والانتقائية (الانتقائية)، والاستجابة السريعة (سرعة الاستجابة)، والاستقرار (الاستقرار)، والحجم / الشكل (حجم / الشكل) والتكلفة (\$) / التكلفة. وتظهر النتائج أن التيار الجهد والسعة الجهد معدلة من الاستجابة من الغاز على السطح من أجهزة الاستشعار لدينا وهذا لغازات مختلفة وتركيزات مختلفة. وبالإضافة إلى ذلك، فقد بينت النتائج أن التغيرات التوصيل مرتبطة بطبيعة الغاز.

*الكلمات المفتاحية* : السيليكون المسامية، لكاشف، الغاز، الخصائص الكهربائية

### Résumé :

L'intérêt croissant pour la prévention de la pollution de l'environnement est devenu ces dernières années un facteur clé dans le développement de toute industrie, en particulier celle des matériaux largement utilisés en microélectronique. Dans ce cadre, le silicium poreux a suscité une grande attention comme matériau appliqué à la

détection en raison de la haute sensibilité de sa surface interne à la présence de gaz et d'humidité.

Dans notre travail, on se propose de contrôler les variations des propriétés électriques des capteurs à base de silicium poreux, causées par des substances chimiques gazeuses. Plusieurs caractéristiques électriques de notre structure ont été étudiées afin de vérifier la règle connue des six « S » : Sensibilité (sensitivity); sélectivité (selectivity), réponse rapide (speed of réponse), stabilité (stability), la taille/la forme (size/shape) et le coût (\$/cost.). Les résultats montrent que les caractéristiques courant-tension et capacité-tension sont modifiées par la réactivité du gaz sur la surface de notre capteur et ceci pour différents gaz et différentes concentrations. En outre, les résultats montrent que la conduction change selon la nature du gaz

*Mot clés* : Silicium Poreux - Détecteur - Gaz - Caractéristiques Electriques

### Abstract:

The growing interest in the environmental pollution prevention in recent years has become a key factor in the development of any industry, in particular that dealing with the materials widely used in microelectronics. In this context, porous silicon has attracted considerable attention as a material applied to the detection because of the high sensitivity of its inner surface to the presence of gas and moisture. In our work, we propose to control the variations of the electrical properties of sensors based on porous silicon, caused by gas. Several electrical characteristics of our structure have been studied to verify the known rule of six "S": Sensitivity, selectivity, stability, the size / shape and cost. The results show that the characteristics current-voltage and capacitance-voltage are modified by the reactivity of gas on the surface of our sensor and this for various gases and various concentrations. Moreover, the results show that conduction changes according to the nature of gas.

*Key words*: Porous silicon - Detector - Gas - Electrical characteristics.

*Auteur correspondant* : na\_ghellai@yahoo.fr

## 1. INTRODUCTION

L'intérêt grandissant pour le silicium poreux (SiP) est porté par l'essor de l'électronique moderne sur silicium. Depuis sa découverte par Uhlir [1], son champ d'application s'est fortement élargi. Ce matériau, à la morphologie spongieuse et nanostructurée, issu de la gravure du silicium monocristallin, suscite beaucoup d'intérêts. Il est constitué d'un mélange de silicium et de vide. Le diamètre des pores et l'épaisseur du silicium entre les pores peuvent varier de quelques dizaines d'angströms à quelques microns. De sa nature, le (SiP) présente une grande surface spécifique, ce qui le rend plus réactif que le silicium massif. La difficulté et en même temps la clé de l'application est la modification et le contrôle chimique de la surface de ce matériau. Bien que ce dernier soit utilisé dans la détection de gaz depuis peu de temps. Ses propriétés utiles en détection sont sa grande surface spécifique et son coût concurrentiel.

Plusieurs articles dans la littérature sont apparus concernant les propriétés de détection de gaz, par des dispositifs à base de (SiP) [2, 3, 4, 5, 6]. Plusieurs d'entre eux proposent de s'intéresser aux variations des propriétés électriques du (SiP) causées par la présence de substances gazeuses [7]. D'autres par contre impliquent les propriétés optiques de ce matériau pour la détection de gaz, en incluant les variations de la réflectivité [8], la photoluminescence [9,10] et les guides d'ondes optiques [11].

Notre travail porte sur l'étude et la réalisation de capteurs de gaz à base de silicium poreux. Nous étudions les caractéristiques électriques, à savoir courant - tension et capacité- tension, ainsi que le temps de réponse de ces capteurs, mesurés dans différents environnements gazeux.

## 2. PROCEDURES EXPERIMENTALES.

### 2.1 Préparation des capteurs de structure « Al/SiP/p-Si »

Les couches de SiP ont été réalisées à partir de plaquettes de Si monocristallin de type p, d'orientation (100). Ces plaquettes ont une épaisseur voisine de 400  $\mu\text{m}$ . La résistivité est de 1  $\Omega\text{cm}$ . La couche de SiP est formée par anodisation dans une cellule électrochimique, dans une solution HF/éthanol 50/50, sous différentes densités de courant et à des durées variables. L'électrolyte est constitué en proportions égales d'acide fluorhydrique et d'éthanol. La densité de courant et le temps d'anodisation ont été variés de façon à obtenir une porosité de 40 à 80% et une épaisseur de 1 à 15  $\mu\text{m}$ . Les capteurs réalisés sont de 4 x 4  $\text{mm}^2$  (Fig. 1). Un contact métallique a été réalisé par un dépôt d'aluminium pur (99.99%) par pulvérisation métallique sur les bordures de l'échantillon de dimension 250  $\mu\text{m}$ .

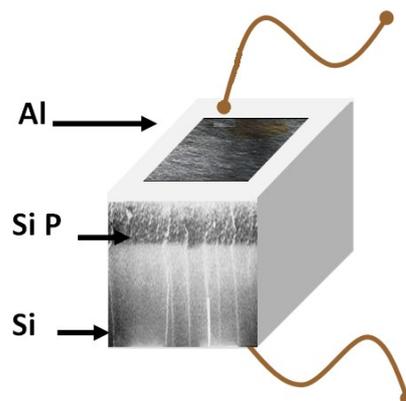


Figure 1. Schéma de la structure du capteur « Al/SiP/p-Si ».

Nous avons utilisé le dispositif de manipulation et de détection de gaz représenté sur la figure 2. Dans ce dispositif, le contrôle de la pression et de la température des détecteurs permet d'étudier l'influence de l'environnement sur le comportement des capteurs.

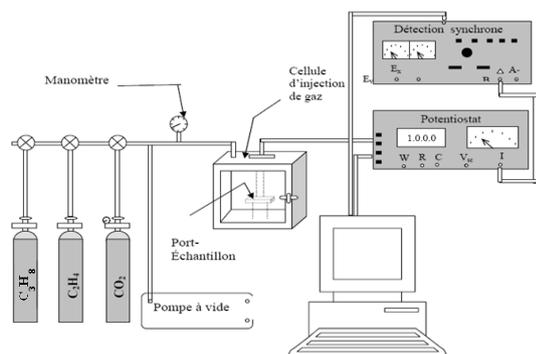


Figure 2. Dispositif de la manipulation de capteur de gaz.

Les caractérisations électriques courant-tension  $I(V)$  et capacité-tension  $C(V)$ , ont été mesurées dans l’environnement propane, à l’aide d’un potentiostat et d’une détection synchrone et également d’un EG&G model 410 C-V (Plotter impedance meter) pour la mesure des petites capacités. Dans notre travail, nous nous intéressons au changement des propriétés électriques du SiP lors de l’introduction d’un gaz.

## 2.2. Réponses des capteurs de structure « Al/SiP/p-Si »

Plusieurs caractérisations courant tension  $I(V)$  ont été mesurées, dans l’environnement gazeux pour évaluer la réponse et la sensibilité de notre structure « Al/SiP/p-Si ». La mesure du courant a été prise de  $-2V$  à  $+5V$ . Le changement de l’allure de la courbe  $I(V)$  de nos diodes sous vide par rapport à celles obtenues dans une atmosphère d’un gaz connu nous permet de déduire qu’il y a réellement détection de ce gaz. Le mécanisme de la réponse  $I(V)$  (Fig. 3) peut être expliqué par la propriété de transport électrique dans la structure de diode Al/SiP/p-Si et par la réaction de transfert de charge qui se produit durant l’adsorption.

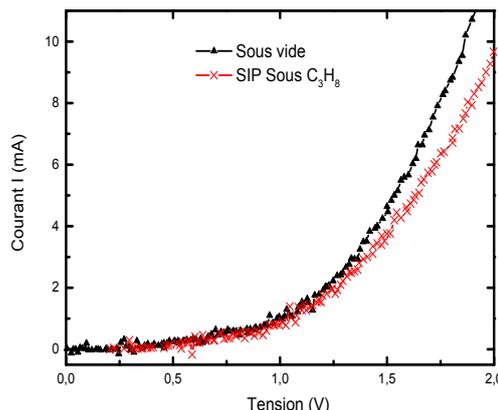


Figure 3 : Caractéristique courant- tension d’une structure Al/SiP/p-Si pour le gaz propane à 500 ppm (SiP : Polarisé sous :  $J = 20 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 5 \text{ min}$ )

Nous avons calculé  $\Delta I (I \text{ vide} - I \text{ gaz})$  en fonction de la polarisation pour le propane. Pour une tension de  $1,75 \text{ V}$ , nous avons une variation de courant:  $\Delta I = 1,82 \text{ mA}$ . La variation obtenue est importante de l’ordre du mA si on la compare aux variations obtenues dans la littérature [12, 13] qui étaient de l’ordre du micro et du nano ampère. L’exposition de la structure aux gaz n’a pas d’incidence sur l’allure de la caractéristique  $I(V)$  mais seulement sur la magnitude du courant à une tension fixe. Ce qui est important, c’est qu’une fois que le gaz est dégagé de la cellule, le courant récupère rapidement sa valeur initiale. La figure suivante, montre la sensibilité du capteur en fonction de la tension  $V$ , pour le gaz propane à une pression de 500 ppm. On observe que pour de faibles tensions de polarisation, on a une grande sensibilité.

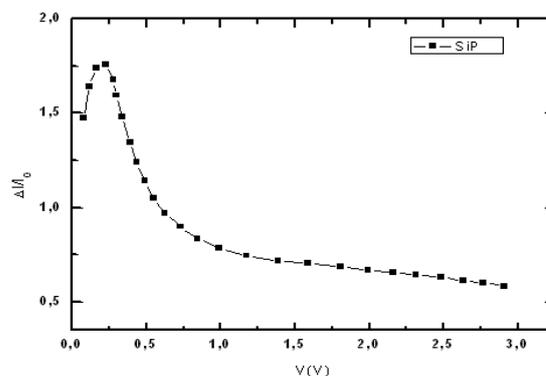


Figure 4 : Sensibilité du capteur de structure Al/SiP/p-Si pour le gaz propane à 500ppm.

La sensibilité maximale est notée à la tension de 0,23 V (Fig. 4). Ces résultats indiquent que le capteur peut fonctionner à de faibles tensions de polarisation.

La surface du SiP est très réactive du fait de la présence d'une liaison non saturée sur chaque atome silicium. Ce sont les liaisons pendantes (dangling bonds, Si-H). Elles réagissent avec les molécules du gaz introduit [14, 15]. Ces molécules s'adsorbent.

La stabilité du silicium poreux étant le paramètre le plus difficile à contrôler, on a opté pour une nouvelle approche de détecteur de gaz qui consiste à déposer un hydrocarbure  $CH_X$  à la surface de ce dernier. Le SiP est recouvert d'une couche  $CH_X$  déposée par plasma de méthane créé dans un réacteur triode à RF 13.5 MHz, synchronisé sous atmosphère d'argon sur la surface du SiP [16]. Nous avons réalisé un capteur de gaz de structure «AL/ $CH_X$ /SiP/p-Si» qui a répondu à plusieurs gaz. La figure 5 représente la vue de plan révélée par le microscope électronique de notre structure  $CH_X$ /SiP.

Les taches en blanc représentent la couche hydrocarbonée ( $CH_3$  et  $CH_2$ ) à l'échelle microscopique. La partie sombre représente la surface de notre couche nanoporeuse. Cette vue confirme l'aspect granulaire de notre couche  $CH_X$ .

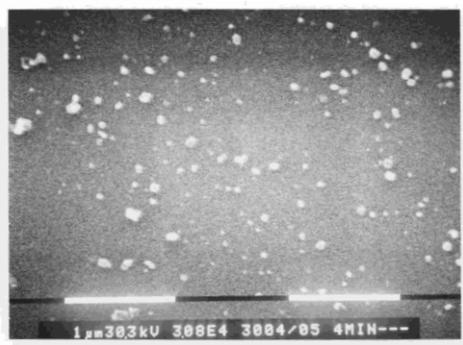


Figure 5. Vue de plan de la structure  $CH_X$ /SiP par MEB.

### 2.3 Réponses des capteurs de structure «AL/ $CH_X$ /SiP/p-Si.

Le dispositif de détection basé sur la structure « $CH_X$ /SiP/Si» montre un bon comportement redresseur. Cette propriété, corrélée avec la sensibilité du silicium poreux aux différents environnements gazeux, a été employée pour fabriquer des diodes hétérojonction dont les caractérisations courant-tension et capacité-tension ont été modifiées par la réactivité du gaz sur la surface poreuse. Les travaux menés par Gabouze et son équipe [17, 18] ont révélé la sélectivité de ce capteur face à trois gaz de la même famille : l'éthane, le propane et l'éthylène (Fig. 6).

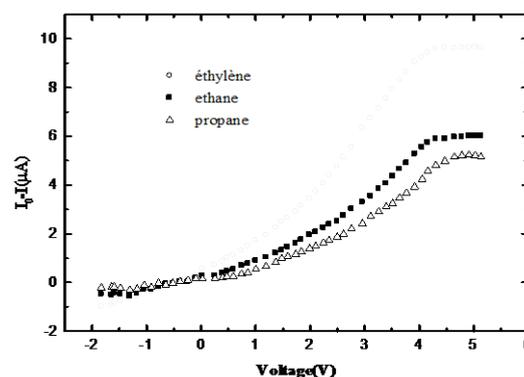


Figure 6. Variation du courant en fonction de la tension de polarisation pour trois gaz différents [19].

Nous constatons que pour chaque gaz, nous obtenons une variation propre à ce dernier. Par exemple, pour l'éthane nous avons une variation du courant de l'ordre de 1.03213  $\mu A$  à la tension de 1.25 V. Pour les trois gaz, la variation du courant augmente avec la polarisation. Pour des potentiels supérieurs à 4V, nous notons la saturation.

Dans les travaux réalisés par Gabouze [19], le capteur a été exposé à différentes pressions d'oxygène. Aucune variation de courant n'a été signalée pour une tension fixe. Ce qui signifie que ce capteur n'est pas sensible à l'oxygène.

L'interaction de l'oxygène avec le silicium poreux relève d'une grande importance dans l'étude des capteurs de gaz, étant donné que les capteurs sont exposés à l'air

libre. La figure 7 représente la caractérisation  $I(V)$  du capteur sous une pression de 1495 ppm.

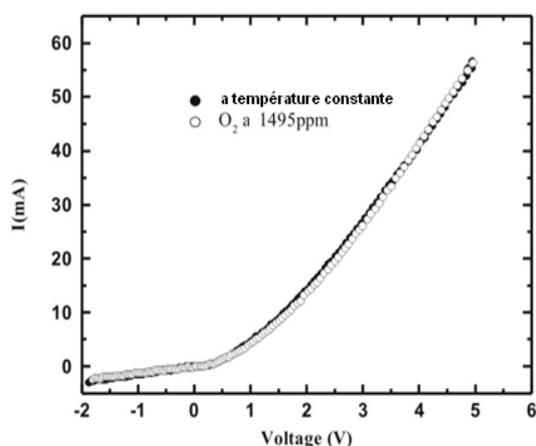


Figure 7. Caractérisation  $I(V)$  de la structure CHx/PS/p-Si, sous gaz  $O_2$  [19].

L'oxygène de l'environnement ne modifie pas les paramètres de mesure et explique la haute stabilité de la surface CHx/PS. L'amélioration des performances des capteurs par l'ajout de métaux nobles s'est surtout développée dans les années 80. En tête des métaux utilisés, viennent le palladium et le platine. Dans notre travail, nous avons opté pour le dépôt d'une couche mince de palladium de 10 à 15 nm sur la surface de la structure CHx/SiP/p-Si par la méthode de pulvérisation à vide à la pression de  $1.10^{-6}$  Torr. La figure 8 montre la vue de plan de notre capteur de structure « Al/Pd/CHx/SiP/p-Si » révélée par le microscope électronique.

La photo du MEB de la surface de notre structure confirme l'aspect granulaire de notre fine couche de palladium au niveau microscopique (Fig. 8). Les taches claires représentent les particules de palladium, la partie sombre représente la surface poreuse. Au niveau microscopique notre couche de palladium peut être représentée par une couche poreuse.

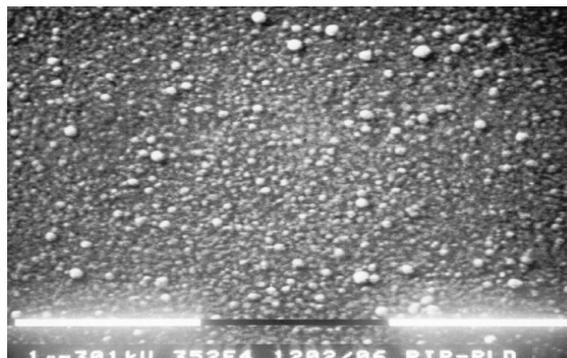


Figure 8. Photo de la surface de la structure « Al/Pd/CHx/SiP/p-Si » MEB.

#### 2.4. Réponses des capteurs de structures « Al/Pd/CHx/SiP/p-Si »

Nous constatons que la sensibilité dépend de la nature du gaz détecté, ainsi que du potentiel appliqué (Fig. 9). En effet, elle croît puis décroît. Le maximum de la sensibilité pour le propane est obtenu à 0,13 V, pour l'oxygène à 0,08 V et 0,066V pour l'hydrogène (Fig. 10). Il est important de signaler que le capteur atteint le maximum de sensibilité à de faibles tensions dans un domaine qui varie de 1 à 30mV, ce qui démontre sa faible consommation électrique.

Une des explications pour la détection d' $O_2$  et  $H_2$  est que la molécule est rapidement cassée donnant des atomes de H et O grâce aux propriétés catalysantes de la couche Pd. Les atomes d'hydrogène pénètrent dans la couche avec un grand coefficient de diffusion et forment un dipôle causant un accroissement de la hauteur de la barrière de la bande d'énergie à l'interface métal-CH<sub>x</sub> PS (Fig. 11).

Par contre, l'adsorption du gaz  $O_2$  réduit la hauteur de la barrière d'énergie, ceci est dû à la formation des ions  $O^{2-}$  et  $O^-$ .

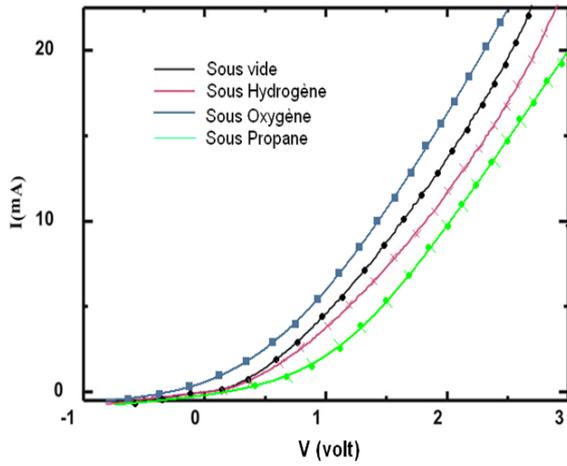


Figure 9. Caractéristique courant tension de la diode sous oxygène, Hydrogène, propane. Diode D : Polarisée sous :  $J = 20 \text{ mA/cm}^2$  pendant  $t = 2 \text{ min}$  et la couche CHx déposée dans les conditions : Temps de dépôt :  $6 \text{ min}$  ; pression :  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$  ;  $P_i = 200 \text{ W}$ . Epaisseur de la couche de Pd est de  $10 \text{ nm}$ .

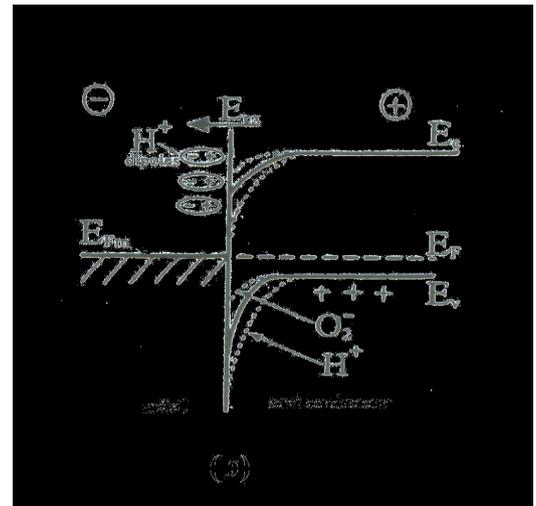
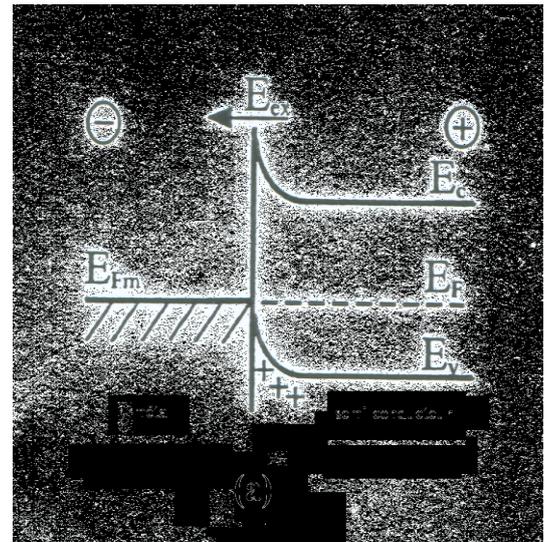


Figure 11. Diagramme d'énergie : (a) Avant introduction du gaz (b) Après introduction du gaz

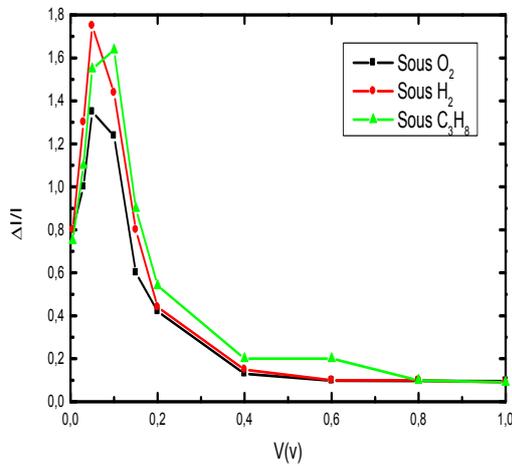


Figure 10. Sensibilité de la diode D sous hydrogène, oxygène et propane en fonction de la polarisation.

### 3. CONCLUSION

Les premiers capteurs réalisés de structure « Al /SiP/p-Si » nous ont révélé que réellement le silicium poreux est un candidat potentiel pour la détection de gaz. La difficulté et en même temps la clé de l'application du silicium poreux dans le domaine des capteurs, est la modification et le contrôle chimique de la surface de ce matériau. Nos caractéristiques électriques se dégradent lors de l'exposition à l'air de nos structures « Al/SiP/p-Si ». Pour protéger la couche poreuse d'un vieillissement rapide, nous avons déposé une couche CH<sub>x</sub> à la surface des couches SiP.

Nous avons exposé nos capteurs de gaz réalisés de structure « Al/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » à divers gaz (exemple le propane). Leurs caractéristiques électriques courant – tension et capacité – tension, ont montré une grande sensibilité aux gaz, une stabilité et une sélectivité.

Ces résultats indiquent que dans nos mesures expérimentales l'oxygène de l'environnement ne modifie pas les paramètres de mesure et explique la haute stabilité de la surface CH<sub>x</sub>/SiP. Il a été démontré que cette structure peut être utilisée pour la détection de grande concentration de gaz pour une large variété de gaz comme le propane, l'éthylène et d'éthane. En exposant notre capteur à l'oxygène, on n'observe aucune réponse électrique pour ce gaz. Dans notre travail un intérêt particulier est porté à la détection de l'oxygène. Pour cela nous avons opté pour une nouvelle structure, en déposant une fine couche de palladium de l'ordre de 10 à 15 nm sur la couche CH<sub>x</sub>. Ainsi, nous avons réalisé un capteur d'oxygène de structure « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si ». Les résultats de notre étude sur le comportement du capteur de structure « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » exposé à un environnement d'oxygène révèlent un accroissement réversible de la conductance de notre dispositif. Un maximum de la sensibilité est obtenu à basse tension.

En conclusion, nous avons remarqué que la couche de palladium améliore nettement la réponse de ce capteur face à l'hydrogène et au propane. Cependant, plusieurs travaux sont nécessaires à différentes concentrations afin de déterminer le mécanisme de la réponse du capteur de structure « Al/Pd/CH<sub>x</sub>/SiP/p-Si » face aux gaz.

### REFERENCES

- [1] Uhlir A., 1956. Electronics shopping of germanium and silicon, *Bell Syst. Tech. J.*, Vol. 35, 333.
- [2] Quercia L. et al, 2000. Fabrication and characterization of a sensing device based on porous silicon. *Phys. stat. sol. (a)* Vol. 182, 473.
- [3] Ting Gao, Jun Gao, 2002. Tuning the response and stability of thin meso-porous silicon vapour sensor by modification, University California San Diego, *Langmuir*, Vol. 18 (25), 9953–9957
- [4] Mulloni V., Gaburro Z., Pavesi L., 2000. Porous silicon microcavities as optical and chemical sensors, *Phys. stat. sol. (a)* Vol. 182, 497- 484.
- [5] Parbukov A.N., Beklemyshev V.I., Gontar V.M., Makhonin I.I., S.A., Gavrilov S.C. Bayliss, 2001. The production of novel stain-etched porous silicon, metallization of the porous surface and application in hydrocarbon sensors, *Materials Science and Engineering C15*, 121–123.
- [6] Seals L., Gole J.L., 2001. Rapid, reversible, sensitive porous silicon gas sensor, *Journal of Applied physic* Vol. 91, 2519-2523.
- [7] Rothschild A., Edelman F., Komem Y., 2000. Cosandey F., Sensing behaviour of TiO<sub>2</sub> thin films exposed to air at low

temperatures, *Sensors and Actuators B* Vol. 67, p. 282-289.

[8] Lee D.D, Choi D.H., 1990. Thick-film Hydrocarbon Gas Sensors, *Sensors and Actuators B1*, 231-235.

[9] Moseley P., Williams D.E., 1990, A Selective Amonia Sensor, *Sensors and Actuators B*, p.113-115.

[10] Jayaraman V., Gnanasekar K.I., Prabhu E., Gnanasekaran T., Perias wami G., 1999. Preparation and characterisation of  $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  and its sensor properties, *Sensors and Actuators B*, Vol.55, 175-179.

[11] Manno D., Serra A., Di Giulio M., Micocci G., Tepore A., 1998. Physical and structural characterization of tungsten oxide thin films for NO gas detection, *Thin Solid Film*, Vol. 324, 44-51.

[12] Mares J. J., Kristofik J., Hulcius E., 1995. Influence of humidity on transport in porous silicon, *Thin Solid Films* Vol. 255, 272-275.

[13] O'Halloran G.M., Kuhl M., Trimp P.J., French P.J., 1997. The effect of additives on the absorption properties of porous silicon, *Sensors and Actuators A* Vol. 61, 415-420.

[14] Stievenard D., Deresmes D., 1995. Are electrical properties of an aluminiumporous silicon junction governed by dangling bonds, *Appl. Phys. Lett.* ,Vol. 67(11). 1570-1572.

[15] Foucaran A., Pascal-Delannoy F., Giani A., Sackada A., Combette P., Boyer A., 1997. Porous silicon layers used for gas sensor applications, *Thin Solid Films* Vol. 297, 317 -320.

[16] Cerda J., Cirera A., Vila A., Cornet A., Morante J.R. , 2001. Deposition on micromachined silicon substrates of gas sensitive layers obtained by a wetchemical route: a CO/CH<sub>4</sub> high performance sensor, *Thin Solid Films* Vol. 391, 265-269.

[17] Gabouze N., Belhousse S., Cheraga H., 2003. CH<sub>x</sub>-Porous silicon-p-Si structure for gas sensor application, *Phys. Stat. Sol. (c)* 2, Vol. 9, 3449-3452.

[18] Belhousse S., Gabouze N., Cheraga H., Henda K., 2005. CH<sub>x</sub>/ PS/Si as a structure for propane sensing, *Thin Solid Films*.Vol. 482. 253-257.

[19] Gabouze N., Belhousse S., Cheraga H., Ghellai N., Ouadah Y., Belkacen Y., Keffous A., 2006. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> detection with CH<sub>x</sub>/ porous silicon-based sensor, *Vacuum* Vol. 80, 986 989.