

# Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 双层薄膜对氨气 敏感特性及其机理研究\*

戴国瑞 何秀丽 王宗昌 南 金

(吉林大学电子工程系 长春 130023)

**摘要** 本文报道了以 Fe(CO)<sub>5</sub> 和 SnCl<sub>4</sub> 为源, 采用 PECVD 技术淀积 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 双层薄膜, 将该薄膜淀积在陶瓷管上, 对氨气的敏感特性进行了测量, 并讨论了敏感机理

PACC: 8115H, 7360, 8280

## 1 引言

随着工农业生产的迅速发展, 半导体气体传感器发展日新月异. 对有毒、有害气体的检测主要通过烧结工艺研制的以 SnO<sub>2</sub> 为基体的可燃气体传感器, 由于工艺技术落后, 元件的一致性不好, 相比之下, 薄膜气体传感器有其独特的优点, 元件的功耗低、响应快、一致性好, 与微电子平面工艺相容, 有利于集成化、智能化传感器的发展, 因此, 薄膜气体传感器将成为一种发展趋势. NH<sub>3</sub> 是一种有害气体, 对人体的刺激性很大, 空气中含量超出  $25 \times 10^{-6}$  就会对人体产生危害, 例如, 在食品工业、合成氨工业、医疗诊断、环境保护等领域中, 对氨气的检出已迫在眉睫. 目前, 有关 NH<sub>3</sub> 敏传感器的报道不多, 主要采用烧结型<sup>[1]</sup>、场效应器件(MOSFETs)<sup>[2,3]</sup>和导电高分子<sup>[4]</sup>等敏感元件. 本文首次报道了采用等离子体增强化学气相淀积(PECVD)方法制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 双层敏感薄膜, 测量 NH<sub>3</sub> 气的敏感特性, 并对敏感机理进行了讨论.

## 2 实验

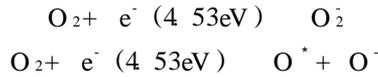
### 2.1 薄膜的制备

本工作采用 PECVD 方法淀积 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 敏感薄膜. 用常规的半导体工艺清洗 Si 片、陶瓷管, 烘干后放在真空室的样品托上, 真空度达 1~0.1Pa, 温度为 200℃ 时通入反应气体, O<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub>、Fe(CO)<sub>5</sub> 分子在高能电场激励下, 氧分子与电子反应<sup>[5]</sup>, 生成活泼氧原子, 其

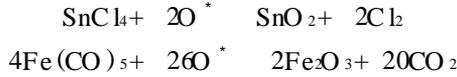
\* 国家自然科学基金资助课题(69776038)

戴国瑞 男, 1940 年出生, 教授, 主要从事电子功能薄膜材料及相关器件的研究  
1997-12-27 收到, 1998-04-18 定稿

反应式为:



同样, 高能电场也能破坏反应气体分子中的 Sn- Cl 键和 Fe- CO 键, 在活性氧作用下, 形成 SnO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体, 其反应式为:



实验的典型工艺参数:

衬底温度为 200 °C, Fe(CO)<sub>5</sub> 源温为- 18 °C, SnCl<sub>4</sub> 源温为- 15 °C, 通 O<sub>2</sub> 的真空度为~ 30Pa, 高频电压为 1.6kV, SnO<sub>2</sub> 薄膜的生长速率为 8nm /m in, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的生长速率为 20nm /m in.

### 2.2 敏感薄膜的样品制备与测试

将淀积一定厚度 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 薄膜在 400 °C 下处理 12 小时, 采用静态配气法, 在取样电阻上测量信号电压. 测量样品对氨气敏感特性的灵敏度表示为:

$$S = V_g / V_a$$

选择特性 *r* 表示为:

$$r = (V_g - V_a) / (V_D - V_a)$$

式中 *V<sub>g</sub>* 为样品置于待测气体的信号电压; *V<sub>a</sub>* 为置于空气中的信号电压; *V<sub>D</sub>* 为置于其它干扰气体中的信号电压

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 加热电压 (*V<sub>H</sub>*) 的选择

在测试过程中, 将样品置入纯净空气中, 加热电压从 3.0V 开始, 以每次 0.5V 的增量增大到 6.5V, 作出如图 1 所示的 *V<sub>a</sub>*-*V<sub>H</sub>* 关系曲线

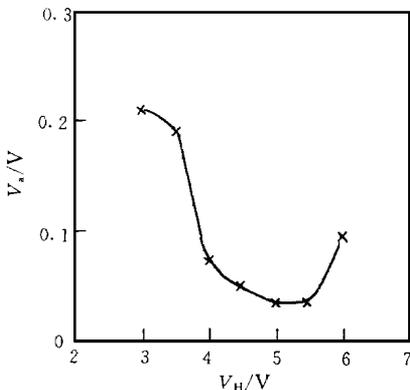


图 1 信号电压与加热电压关系

由图可见, 信号电压 *V<sub>a</sub>* 随加热电压的增加而变小, 在 4.0~ 5.5V 区域电压值比较稳定

### 3.2 灵敏度随加热电压的变化

配制浓度为  $1 \times 10^{-6}$  和  $1000 \times 10^{-6}$  的 NH<sub>3</sub>, 灵敏度 *S* 随加热电压的变化关系如图 2(a)、(b) 所示:

对于  $1000 \times 10^{-6}$  的高浓度氨气, 随着加热电压的增加, 样品对气体的灵敏度逐渐增大, 其峰值出现在 *V<sub>H</sub>* = 5.5V 时, 此时灵敏度为 9.1. 可见, 从灵敏度考虑, 最佳电压值应取 5.5V. 对于  $1 \times 10^{-6}$  的低浓度氨气, 其灵敏度的最大值出现在加热电压为 5.0V, 但由于低温下气体的脱附较慢, 所以, 从灵敏度和恢复时间上综合考虑, 选取最佳加热电压仍为 5.5V.

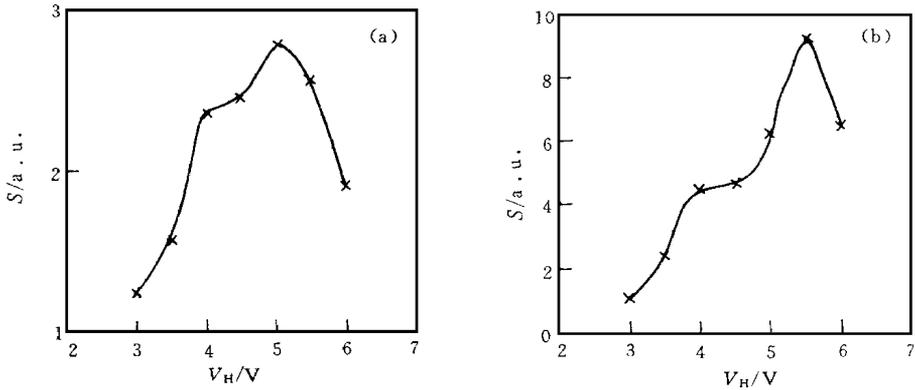


图 2 灵敏度与加热电压关系

(a) 1 × 10<sup>-6</sup> NH<sub>3</sub>, (b) 1000 × 10<sup>-6</sup> NH<sub>3</sub>

### 3.3 灵敏度随气体浓度的变化

当加热电压为 5.5V, NH<sub>3</sub> 浓度从 20 × 10<sup>-6</sup> 变化到 4000 × 10<sup>-6</sup> 进行测试, 结果如图 3 所示

灵敏度随着气体浓度的升高而缓慢升高, 接近一种线性关系

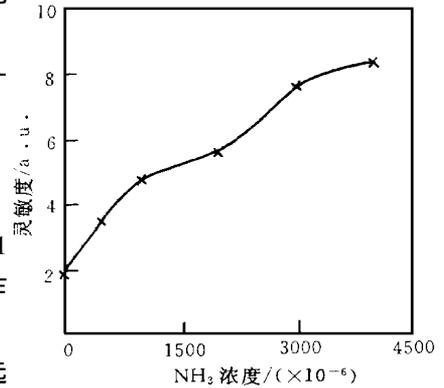


图 3 灵敏度与浓度关系

### 3.4 选择特性

取 NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, 煤气的浓度分别为 1000 × 10<sup>-6</sup> 和 1 × 10<sup>-6</sup>, 对其灵敏度随加热电压的变化进行测试, 作出曲线关系如图 4(a)、(b) 所示

可见, 当气体浓度为 1000 × 10<sup>-6</sup> 时, 对甲烷的选择性较好, 选取加热电压为 5.5V 时, 消除煤气的干扰. 当气体浓度为 1 × 10<sup>-6</sup> 时, 样品对甲烷、煤气都有

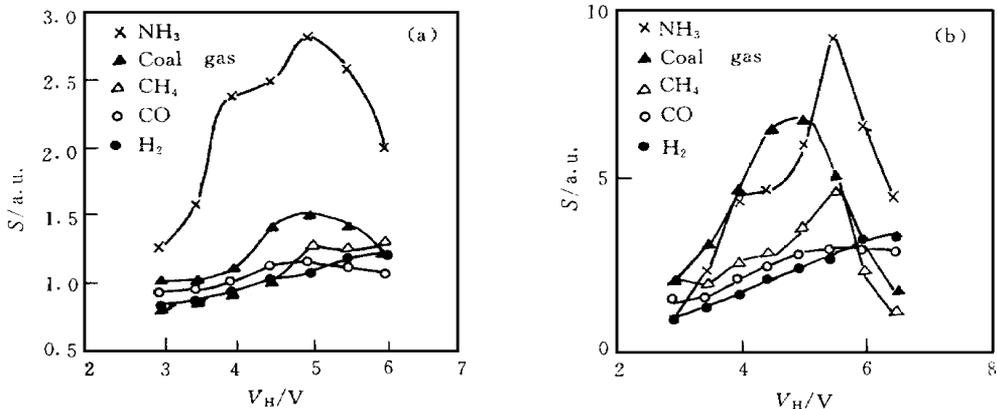


图 4 选择特性曲线

(a) 气体浓度为 1 × 10<sup>-6</sup>, (b) 气体浓度为 1000 × 10<sup>-6</sup>.

一定程度的抗干扰性,这就为检测低浓度的氨气提供了可能性.实验也发现,乙醇对NH<sub>3</sub>气的测量影响很大,以后将通过敏感薄膜的表面修饰或采用计算机识别,可能找到一条抗乙醇干扰的较好途径

### 3.5 响应、恢复时间的测定

当加热电压为 5.5V,氨气浓度分别为  $1000 \times 10^{-6}$  和  $1 \times 10^{-6}$ ,用自动函数记录仪进行测试,响应、恢复时间曲线如图 5 所示

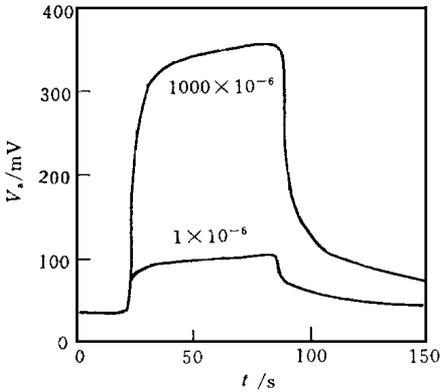


图 5 响应、恢复时间曲线

$1000 \times 10^{-6}$  的氨气其响应时间为 14s, 恢复时间为 65s;  $1 \times 10^{-6}$  的氨气, 响应和恢复时间分别为 21s 和 60s. 可见, 响应、恢复时间较短, 有利于对气体的检测

### 3.6 薄膜结构分析

SnO<sub>2</sub> 薄膜的组成与结构已做过报道<sup>[6]</sup>. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有两种不同的形态, 即  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是尖晶石结构, 具有较多缺位结构的  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是不够稳定的, 在一定外界能量激发下, 会转变成稳定的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其反应如下:



本实验室制备的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜进行穆斯堡尔谱分析, 认为薄膜结构为  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[7]</sup>, 属于刚玉结构. 在这里, 我们主要是对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 双层膜进行了 AES 分析, 结果如图 6(a)、(b) 所示. 图中给出了热处理前后, 各组成元素沿表面到体内深度方向的分布, 热处理后, 其表面氧的含量有所增加, 可能是表面化学吸附增强, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中氧空位减少的结果. 在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>

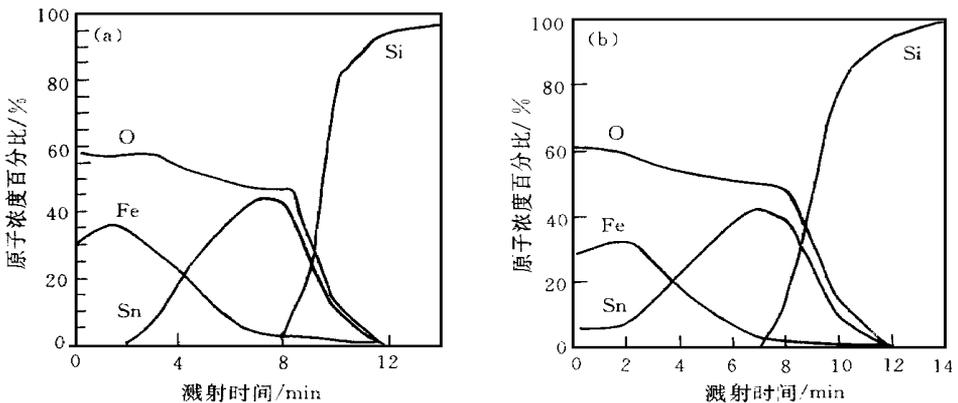


图 6 薄膜的 AES 分析图

(a) 退火前样品, (b) 400 空气中退火 12 小时样品

两层的界面处, 由于元素的相互扩散形成了一个厚约几个纳米的扩散层, 加热处理后过渡层宽度有所增加. 而且 Sn 在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层中扩散较快, 表面层有 Sn 元素的信息, 则形成了 Sn

对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的掺杂 这一结果对气敏特性的讨论是很有益处的

### 3.7 敏感机理探讨

目前,传感器的机理尚没有完整、系统的理论,这主要是气体与固体的表面作用相当复杂,它涉及表面态、表面物理化学、气体在表面的选择性吸附、选择性反应、催化机理等。尽管如此,人们仍然提出了许多模型来解释敏感机理,而对于氨气的敏感机理未见报道

从传感器的实际应用出发,在检测气体之前,样品都要先与空气接触,此时空气中大量的氧气会以氧负离子状态被吸附,致使半导体表面形成一定厚度的电荷区,表面能带呈耗尽型,能带向上弯曲,表面电导下降,电阻增大,其薄层的总电导可表示为:

$$G = \int_0^l \sigma(x) \frac{w}{L} dx + \sigma_0 \frac{w(d-l)}{L}$$

简化为:

$$G = \sigma_0 \frac{w}{L} + \Delta\sigma \frac{w}{L}$$

公式中  $l$  为表面层厚度;  $\sigma(x)$  为表面电导率;  $\sigma_0$  为体内电导率;  $L$ 、 $w$ 、 $d$  为样品的长、宽和厚度,由公式可知,薄层总电导应该是体电导和表面电导的总和

当检测气体时,薄膜的表面电导率的变化表达式为:

$$\Delta\sigma = \int_0^l [\sigma(x) - \sigma_0] dx$$

表面电导率的变化主要决定于载流子的电荷、表面浓度的变化量 ( $\Delta n$  或  $\Delta p$ ) 及迁移率 ( $\mu_n$  或  $\mu_p$ ), 其表达式为:

$$\Delta\sigma = e(\mu_p \Delta p + \mu_n \Delta n)$$

基于上述基本原理的讨论,针对于  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  薄膜的实际问题来说,其敏感机制可以从三个过程加以讨论:

#### (1) 界面处形成附加势垒

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  多晶体是由许多小晶粒组成,在晶粒联结处形成很多晶粒间界,该处存在大量的悬挂键及失配位错,可看作氧原子的吸附中心。在高温下这些氧原子将从  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中俘获电子而带电,形成电子势垒,在晶粒中出现电子耗尽现象。这样,在晶粒间界面处形成了一个附加的电子势垒,阻止了载流子的运动,减小了电子的迁移率<sup>[8]</sup>。

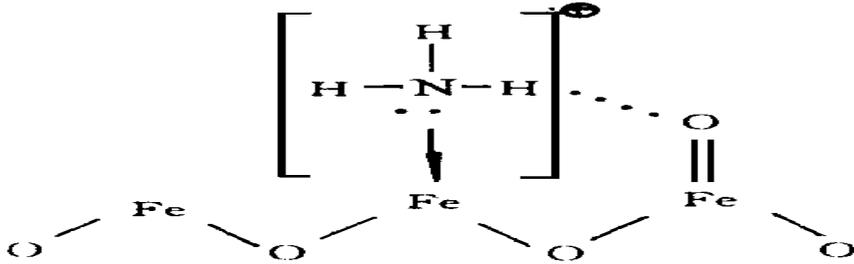
#### (2) 体电导的控制

调节、控制合适敏感薄膜的体电阻值是传感器形成的关键,我们通过实验在陶瓷衬底上生长一层适当厚度的  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  双层薄膜,体电导形成区主要是  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的过渡区及其薄的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜,其中双层薄膜的过渡区显得尤为重要,除此之外,可能有类似异质结注入载流子的效应。总的说来,敏感薄膜的体电导层对载流子的输运起着重要的作用

#### (3) 表面电导的作用为主导

当氨气和样品表面接触后,由于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的活性,使氨气能够吸附在其表面,  $\text{NH}_3$  中的 N 原子能够提供给  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  一对孤对电子<sup>[9]</sup>, 形成了带正电荷的离子,减少了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中的正电荷含量,同时,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶粒间界的吸附氧离子,对其正离子起一定的束缚作用,从而减少了吸附氧的含量,即减少了晶粒间界面处负电荷的含量。这两方面共同作用的结果,使晶粒

间势垒减小,能带弯曲减弱,这就增大了表面电子的迁移率,从而增大了元件的电导,实现了样品对氨敏特性的检测,反应过程如下:



此外,由于扩散作用可以实现锡在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中的掺杂,对气敏特性有很大的影响,除了能提高  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的导电性以外,还能够提高对还原性气体的吸附量,使其灵敏度有较大增加

## 4 结论

1. 本实验采用 PECVD 法淀积了  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  双层薄膜,并对其进行 AES 分析,实验发现,样品经高温处理后,两种氧化物的界面出现几个纳米的过渡层,而且表面的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  层中有一定数量的 Sn,这样将提供了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中掺 Sn 的一条很好的途径;
2. 通过对氨气敏感特性的测量,可能研制出一种双层薄膜的氨敏传感器;
3. 利用电导控制模型,初步地讨论了  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  薄膜对氨气的敏感机理

## 参 考 文 献

- [1] P. T. Moseley and D. E. Williams, *Sensors and Actuators*, 1990, **B1**: 113~115
- [2] Zhang Weixin and Zhao Lingjuan, *Sensors and Actuators*, 1989, **19**: 177~181
- [3] I. Lundstrom, A. Spetz, F. W. Inquist *et al*, *Sensors and Actuators*, 1990, **B1**: 15~20
- [4] Jiang Yadong, Wang Shaohong, Wu Zhiming *et al*, *Proceedings of the Second East Asia Conference on Chemical Sensors*, Xian, China, 163~165 (1995).
- [5] S. P. Mukherjee and P. E. Evans, *Thin Solid Films*, 1972, **14**: 105~118
- [6] 吕德安,戴国瑞,邵丽梅,等, *吉林大学自然科学学报*, 1988, **1**: 43~46
- [7] D. Guorui, C. Lihua, Y. Bailiang *et al*, *Journal de Physique*, 1991, **IV**: C2~233
- [8] S. R. Morrison, *Sensors and Actuators*, 1987, **12**: 425~440
- [9] D. Kohl, *Sensors and Actuators*, 1989, **18**: 71~113

## Study of Sensing Properties and Sensing Mechanism of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ Double Layer Thin Films to Ammonia

Dai Guorui, He Xiuli, Wang Zongchang, Nan Jin

(Department of Electronic Engineering, Jilin University, Changchun 130023)

Received 27 December 1997, revised manuscript received 18 April 1998

**Abstract**  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  double layer films have been prepared on a porcelain tube by using PECVD technique with  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  and  $\text{SnCl}_4$  as precursors. The sensing characteristics of the thin films to ammonia are measured and its sensing mechanism is discussed.

**PACC:** 8115H, 7360, 8280