

氧化锌-铅酞菁复合膜对氧化性气体的新的传感特性

吴 瑞 华

(中国科学院半导体研究所、北京)

1989年8月31日收到

本文报告了覆盖在铅酞菁(Lead-phthalocyanine 缩写为 PbPc)薄膜上的氧化锌膜电导对二氧化氮和纯氧的新的高灵敏响应，并对可能的气敏机理作了推测。

主题词 金属氧化物半导体，酞菁，有机半导体，气体传感器

近年来发现^[1]，传统染料酞菁一类有机物是对氮氧化物特殊敏感的半导体。氮氧化物是高温燃烧，特别是柴油燃烧时易于在空气中形成的产生酸雨的有害气体。对酞菁类材料气敏特性的研究正受到重视^[2-4]。最近的结果表明^[5]，把酞菁与催化金属钯(Pd)相结合产生了新的气敏特性。现在报告的是复合ZnO与PbPc膜的电导对氧化性气体表现出高灵敏响应的事实。氧化锌是典型的金属氧化物半导体。是还原气体CO, H₂, CH₄等的传感材料。二十多年来受到广泛的重视^[6-10]。

复合膜构成的器件的各薄层图形及其配置如图1所示。绝缘衬底采用绝缘优良的蓝宝石片。底片一边形成加热电阻。另一面先真空蒸发出第一铝电极，然后蒸着铅酞菁膜，厚约5000埃。再射频溅射氧化锌覆盖其上，厚约5000埃。最后形成二共平面交叉指状铝电极。器件有效面积2.5×2.5 mm²。样品封装在TO-10型管座上，再插入样品室作电学及气体响应测量。用于气敏响应测量的各路气体经电磁阀控制或流入样品

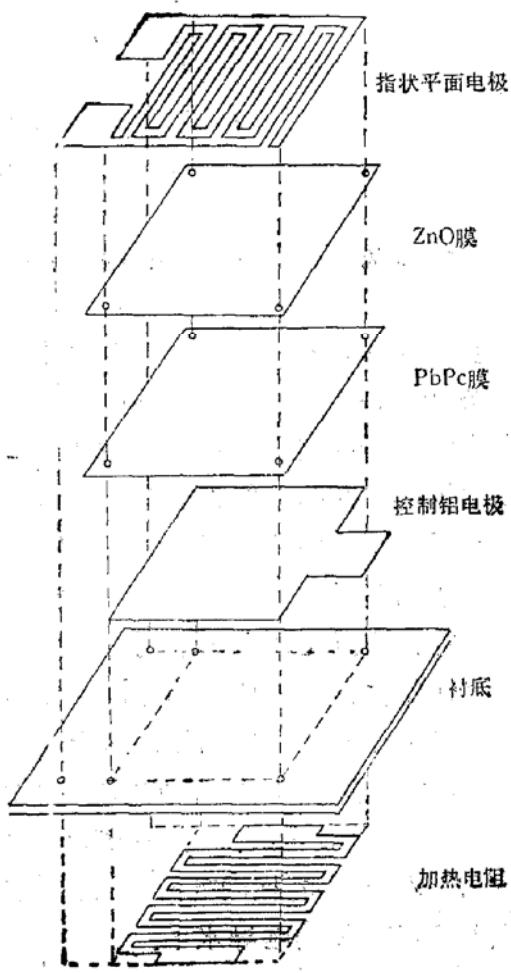


图1 器件构成

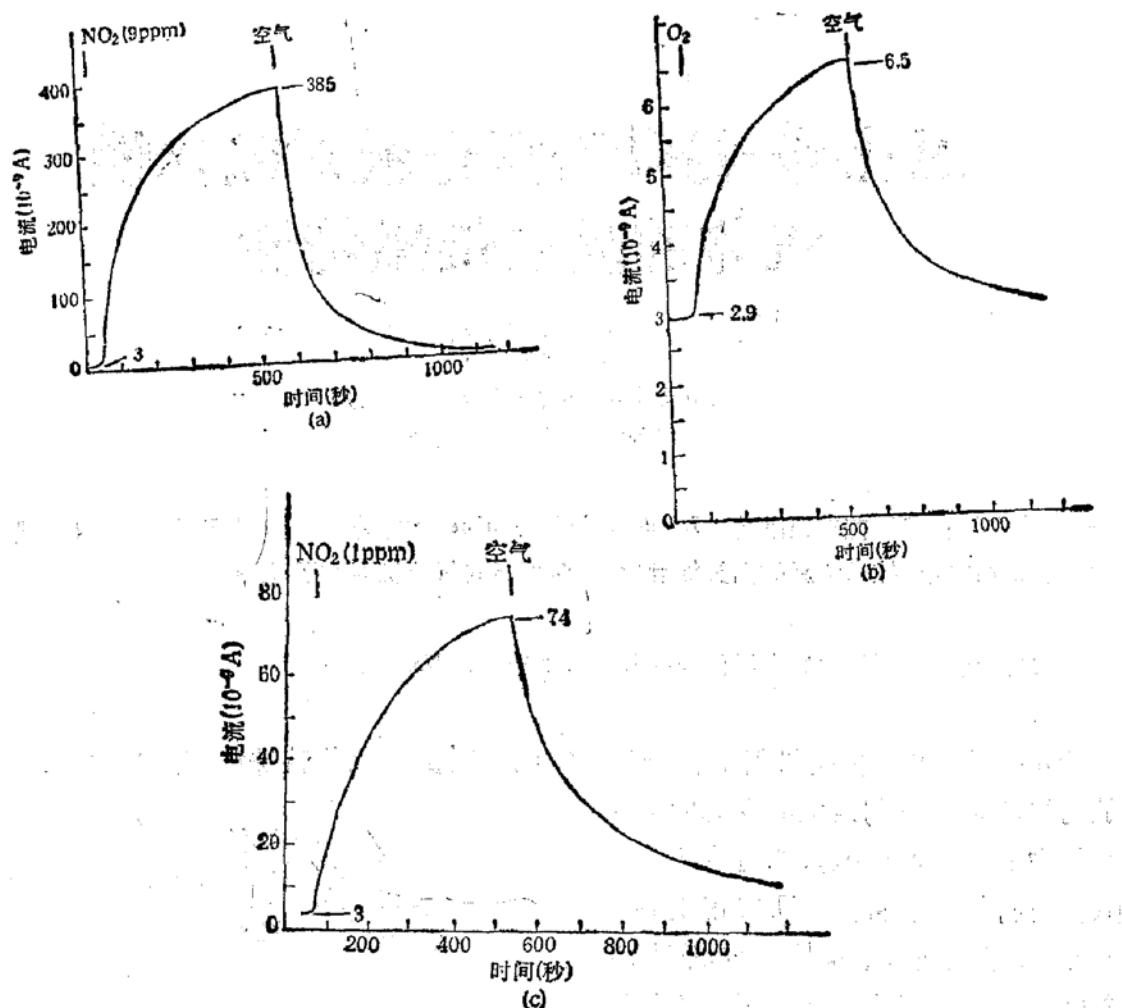


图 2 横向电流对 (a) 9 ppm NO_2 , (b) O_2 及 (c) 1 ppm NO_2 的响应。条件: 170°C, 电压 0.1 伏

室或排放到废气管道。开关时气流量恒定。各路气体流量事先调至均一值。由于阀切换速度很快, 样品室内气流气压均不为气体切换所扰动。

在空气、氧气和含 NO_2 的气氛下, 二平面电极间电流电压特性是线性的。说明电极接触是欧姆的。在第一层铝电极上加小于 1 伏的偏压对水平电导无明显的调制作用。因为 PbPc 膜太厚使场效应阈值太高。保持二指状电极的电位一致, 在指状电极与控制电极间加电压的测量称为纵向测量。纵向偏压高于 1 伏, 电流值有些不稳定。说明膜不是均匀致密的。所以工作电压限制在 ± 1 伏的低场条件下。这样也就不能给出完整的二极管电流电压特性。电流值对电压极性有固定的依赖。第一铝电极加正偏压的纵向电流显著大于加负偏压时的纵向电流。这表明 PbPc 与 ZnO 形成了 PN 结。 PbPc 膜为通常所见^[4]呈 P 型。在空气中, 正向纵电流比水平电流小两个量级。例如, 0.1 伏正向偏压下纵向电流为 10^{-11} 安培量级。与 Al-PbPc-Al 结构的纵向电流相近。横向电流为 10^{-9} 安培量级, 与单独 ZnO 膜的横向电流一致。可见, 水平测量反应着 ZnO 膜的电导, 纵向电流则标志着 PbPc 膜的电导水平。

170°C 温度下加 0.1 伏电压时, 以空气为参考气氛, 对含 9 ppm NO_2 的混合空气, 纯氧及含 1 ppm NO_2 的混合空气的水平电流响应示于图 2(a), (b) 和 (c)。对 9 ppm NO_2 ,

混合气的响应电流是空气时的 100 多倍。纯氧时的电流是空气时的两倍多。对 1 ppm NO₂ 混合气的响应电流是空气时的 20 多倍。可探测的 NO₂ 在亚 ppm 量级以下。很有意义的是，对 NO₂ 的响应与单纯 PbPc 膜有类似特性。但工作电流却比 PbPc 器件高两个量级。这里的电流事实上并不经过复合结构的 PbPc 部分。在实用上这将大大降低工作电压以及对弱电流处理的要求。另一方面，虽然工作电流主要通过结构中的 ZnO 膜，但对氧化气体的响应特性与标准 ZnO 传感器截然不同。氧化性气体吸附通常值 n 型半导体材料 ZnO 的电导降低，且响应幅度小。事实上这种半导体主要用于如 CO, H₂, CH₄, ……等还原气体的传感。还原气体吸附使其电导大幅度增加。

图 3 所示的是，170°C 温度下 0.1 伏正偏压时纵向电流对 9 ppm NO₂ 和 O₂ 的响应。器件接触到 NO₂ 20 秒左右，电流由小正值变化到小负值，然后缓慢地负向增加。出现负阻电池效应。当气氛回到空气条件时，电流逐渐恢复原正值。当空气与氧气相互变换时只出现峰值较小峰信号。以前的研究表明^[4]，PbPc 膜与表面的氮氧化物分子发生强烈的电荷转移而使膜内产生正值空间电荷。这里看到的电池效应正是这种电荷转移的表现。

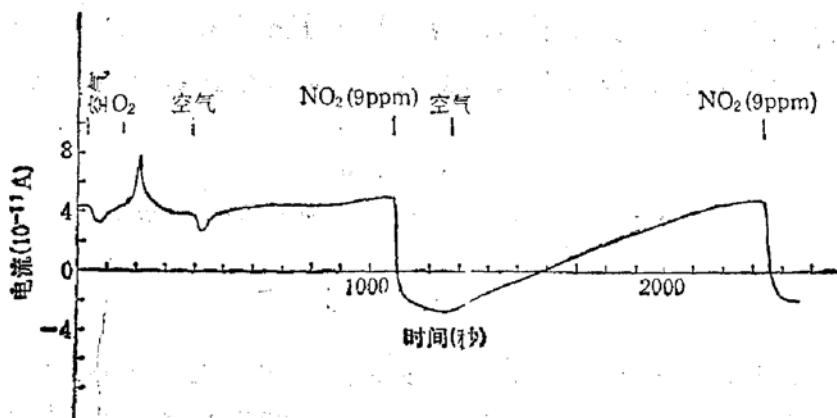


图 3 纵向电流的气体响应 (170°C, +0.1 伏)

已经建立起来的 n 型金属氧化物半导体电导的气体吸附调制论认为，由于气体微粒（分子，原子或离子）的电子能级与半导体表面能级不同，半导体吸附气体会伴随发生电子转移。氧化气体易于接受电子而成负离子吸附。来自半导体施主能级的电子转移到气体粒子后，表面产生耗尽空间电荷区使电导下降。与此相反，易于给出电子的还原气体吸附时，半导体增加了可动电子，电导增加。对于由大量颗粒集合而成的半导体材料，氧化气体在粒界吸附会在两侧形成耗尽势垒。这是电导减小的另一种调制机理。然而这两种机理都不能解释氧化气体吸附使复合结构中的 ZnO 膜电导增加的事实。实际情况很可能是，氧化气体对 PbPc/ZnO 结区的影响大大超过对表面和粒界的影响。氧化气体分子经过粒界间隙到达 PbPc 时发生强烈的化学吸附作用，大量电子从 PbPc 向气体粒子转移，或者说大量空穴注入到 PbPc。纵向测量看到的（图 3）电流变化正是这一过程的表现。在此非平衡情况下，PbPc 侧的准费米能级下拉，使 ZnO 结耗尽区削弱甚至消失而转为积累。不管程度如何，ZnO 层电导都必然增加。目前人们对 PbPc 能带结构的了解还不够。具体过程尚须进一步深入研究。

这里报告的是作者在英皇家学会支持下在谢菲尔德的 HSE 实验室所做工作的一部

分。特此向英皇家学会, HSE 实验室以及对作者提供过协助的 T. A. Jones 博士等同事们表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] B. Bott and T. A. Jones, *Sensors and Actuators*, **5**, 43 (1984).
- [2] G. Heiland and D. Kohl, *Transducer'85 Digest of Technical Papers*, Pennsylvania, U. S. A., p260.
- [3] A. Wilson and R. A. Collins, *Phys. Stat. Sol. (A)*, **98**, 633 (1986).
- [4] H. Laus and G. Heiland, *Thin Solid Films*, **149**, 129 (1987).
- [5] R. Wu and T. A. Jones, to be published on *Sensors and Actuators*.
- [6] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujishi and M. Nagataki, *Anal. Chem.*, **38**, 1069 (1966).
- [7] H. Windischmann and P. Mark, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 627 (1979).
- [8] S. R. Morrison, *Sensors and Actuators*, **2**, 329 (1982).
- [9] G. Heiland and D. Kohl, *Phys. Stat. Sol. (A)*, **49**, 27 (1978).
- [10] P. K. Clifford, *Chemical Sensors Proc. of the International Meeting on Chemical Sensors*, Japan, 1983, p. 135.

Novel Property of Sensitivity to Oxidic Gases of Complex Film of Zinc Oxide and Lead-Phthalocyanine

吴瑞华

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

The highly sensitive response of the conductance of the ZnO thin film overlaid on lead-phthalocyanine thin film to oxidic gases is reported. It cannot be explained by the well established mechanism of the response to gases of metal oxide semiconductors. A suggestion for explaining the new facts is proposed.

Key words Metal oxide semiconductor, Phthalocyanine, Organic semiconductor, Gas sensor