

$\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层薄膜与 SnO_2 单层 薄膜特性差异的研究*

马晓翠 阎大卫 邹慧珠

(吉林大学电子科学系,长春,130023)

1990年5月29日收到,同年12月17日修改定稿

用等离子体化学气相沉积法制备的 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜的一些电学特性和气敏特性不同于 SnO_2 单层膜。当 SnO_2 层的沉积时间很短时,多层膜在空气中及在敏感气氛中的电导随沉积时间的增加而下降。多层膜的响应及恢复时间也呈现一些反常的变化。本文提出一个包括过渡层在内的模型用以解释这些现象。过渡层可在沉积过程中产生,存在于 SnO_2 与 Fe_2O_3 界面附近,其厚度达 30 nm 数量级。

一、引言

薄膜材料由于其物理维数,非平衡的微结构等原因而在许多性质方面不同于体材料。而多层薄膜也常显示一些明显异于单层膜的特性。例如,超晶格的量子效应,近年来引起广泛的重视,在理论和实验上进行了大量的研究工作。多层结构氧化物半导体薄膜材料的某些特性。例如在气敏特性等方面,也明显异于单层材料。但目前这方面的研究工作报道得还不多。Hara 等人曾报道过用溅射方法制备多层薄膜材料,用来改善其气敏材料的稳定性^[1]。我们曾经报道过用等离子体化学气相沉积方法,在硅(表面上有一层 SiO_2 绝缘膜)或陶瓷衬底上制备 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层结构薄膜材料,对其电学及气敏特性等进行测试分析,表明这种多层结构薄膜材料除具备超微粒 SnO_2 薄膜的良好气敏灵敏度外,其稳定性得到明显改善^[2]。实验结果表明多层结构薄膜是具有广泛应用前景的功能材料,可望用于开发集成化的气敏元件。

本文的目的是报道和描述 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层薄膜和 SnO_2 单层薄膜之间在电学及气敏特性方面的差异,提出在多层膜的界面附近存在一个过渡层的假设来讨论和解释这些差异。

二、薄膜制备

薄膜沉积是在立式柱形石英容器中进行。射频源(13.6 MHz)经电感式电极耦合到反应室中。衬底平台放置在等离子体辉光区内,平台被加热至 250°C。生长 SnO_2 和 Fe_2O_3 时的源气体分别是 $\text{SnCl}_4 + \text{O}_2$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{O}_2$ 。 SnCl_4 容器和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 容器

* 国家自然科学基金资助项目。

分别保持在低温下，以控制其蒸汽压和进入反应室的蒸汽量。用 PECVD 方法制备 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜的装置可参见我们以前发表的文章^④，所制备的薄膜生长在陶瓷衬底上或预先热氧化生长一层 SiO_2 层的硅片衬底上，其结构如图 1 所示。

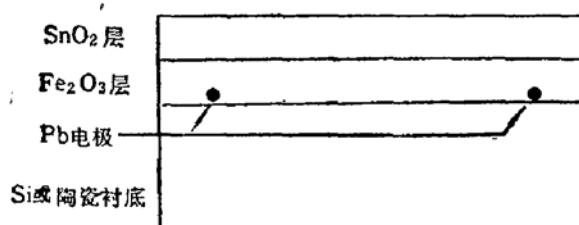


图 1 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜的结构示意图

生长多层膜时，首先在衬底上沉积一层 Fe_2O_3 层，然后将此片和未生长 Fe_2O_3 的衬底片放在反应室内同一平台上，在相同的条件下，同时生长 SnO_2 层。这样就得到了 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜和 SnO_2 单层膜，并可将二类样品进行比较。单层膜的厚度用椭圆仪或干涉显微镜测量。引入 SnCl_4 气氛后所沉积的

多层膜的厚度由单层膜的沉积时间及厚度数据近似估算。

三、实验结果

保持 Fe_2O_3 层厚度不变，改变 SnO_2 层的沉积时间，如果使 SnO_2 层生长条件恒定，则可得到不同厚度的 SnO_2 单层膜和多层膜样品。当 SnO_2 层较薄时，多层膜和单层膜之间在电学及气敏特性等方面存有明显差异。

1. 在敏感气氛中的电导随 SnO_2 层厚的变化

敏感材料的灵敏度通常定义为 I_p/I_0 ， I_0 和 I_p 分别为空气中和敏感气氛中的电流值。在 300ppm 乙醇气氛中，单层 SnO_2 膜的灵敏度随沉积时间的变化如图 2 所示。当沉积时间较短时，灵敏度随沉积时间的增加而增大，当膜超过一定厚度后，灵敏度下降。通常薄膜在空气中的电流 I_0 随厚度的增加而增大，从而使灵敏度受到影响。为了描述薄膜材

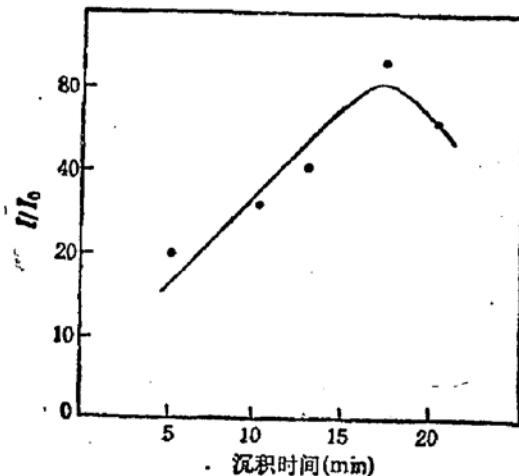


图 2 SnO_2 单层膜的灵敏度随沉积时间的变化

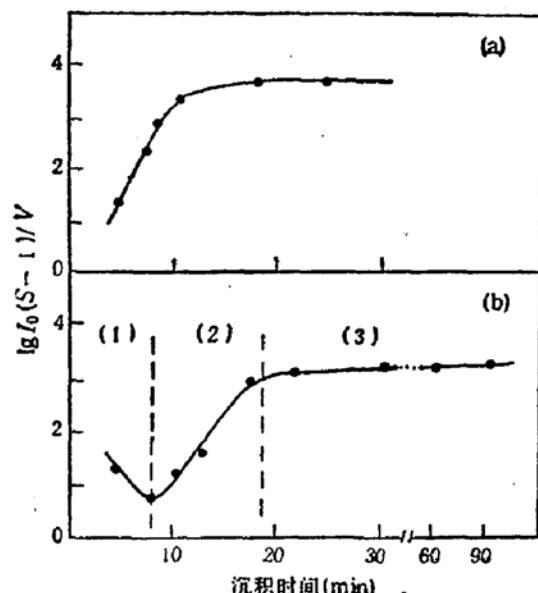


图 3 K 值随 SnO_2 层沉积时间的变化，300ppm 乙醇气氛中 (a) 单层 SnO_2 膜，(b) $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜

料在敏感气氛中的电导变化,我们假设在敏感气氛中的电导由二部分组成, J 表示薄膜的固有电导, K 为薄膜与敏感气体相互作用而引起的电导增量。当薄膜置于敏感气氛中时, 薄膜的总电导由 J 和 K 的并联所构成, 即

$$I = V(J + K)$$

$$K = I_0(S - 1)/V$$

这里 $S = I_p/I_0$ 是薄膜材料的灵敏度。在 300ppm 乙醇气氛中, K 值随 SnO_2 层沉积时间的变化如图 3 所示。(a) 和 (b) 分别对应着单层 SnO_2 膜和 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜。当膜较薄时, 单层 SnO_2 膜的 K 值随层厚的增加而增大, 当层厚超过 40nm 时, K 值趋于饱和。这意味着参与反应的敏感物质不再随厚度的增加而增多, 即在敏感气氛中电导的变化仅取决于一定厚度的表面薄层。这与烧结型的 SnO_2 材料相类似¹³。我们称此表面薄层为有效作用层。当 SnO_2 层厚度超过有效作用层时其 K 值近似为一常数。由此可确定有效作用层的厚度。

对于多层膜, 沉积时间较长时 K 值也近似为一常数, 沉积时间较短时 K 值变化较复杂。在(1)区 K 值随着沉积时间的增长而减小。在我们的研究中不同条件下生长的多层膜, 尽管 K 值变化的具体数值有所不同, 但其变化规律均与图 3(b) 中所示情况相同。多层膜的有效作用层厚度与单层 SnO_2 膜的有效作用层厚度之差为 30nm 数量级。

2. 在空气中电导随 SnO_2 层厚的变化

在空气气氛中单层 SnO_2 膜的电导随膜厚的增加而增大。然而对于多层膜电导随膜厚的变化呈现特殊的变化规律。图 4 为多层膜的电导随 SnO_2 层沉积时间的变化。电导的变化可分为三个区域, 在(2)区电导随沉积时间的增长而下降。对不同条件下生长的多层膜均可观测到这种特殊的变化规律。

多层膜的测量电极置于 Fe_2O_3 层下面如图 1 所示。 SnO_2 层的电导远高于 Fe_2O_3 层, 沉积 SnO_2 层后对薄膜电导的影响等效并联一电导层, 电导似乎应单调上升, 而在(2)区电导却下降, 这可能暗含在 SnCl_4 蒸汽进入反应室后经等离子体作用的 Fe_2O_3 层也参与了反应。这样(1)区中电导的增加就不能简单归结为沉积 SnO_2 层的结果, 仅有在沉积时间足够长的(3)区, 电导的增加可归因于 SnO_2 层的增厚。

3. 响应和恢复时间

当薄膜被置于敏感气氛中其电导变化的响应时间及脱离敏感气氛的恢复时间随 SnO_2 层厚度的变化规律, 多层膜和单层 SnO_2 膜间也存有明显差异。

图 5(a) 显示了一组沉积时间不同的单层 SnO_2 膜样品在 300ppm 乙醇气氛中的响应恢复特性曲线。随着厚度的增加, 单层 SnO_2 膜的响应恢复时间增长。图 5(b) 为一组 SnO_2 层沉积时间不同的多层膜样品在 300ppm 乙醇气氛中的响应及恢复特性曲线。当

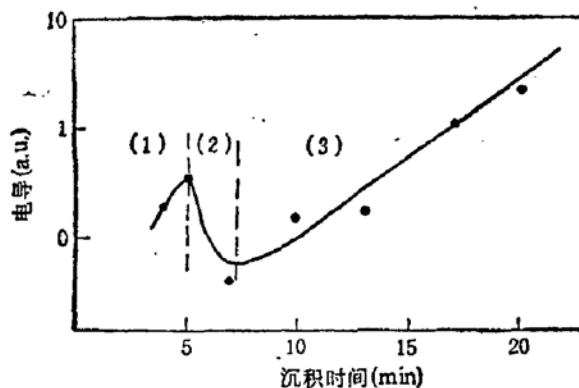


图 4 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜电导随 SnO_2 层沉积时间的变化

SnO_2 层较薄时, 响应恢复时间较长, 随着 SnO_2 层厚度的增加响应及恢复时间缩短, 而后又增长。这种变化规律也为其它条件下生长的多层膜样品所具有。

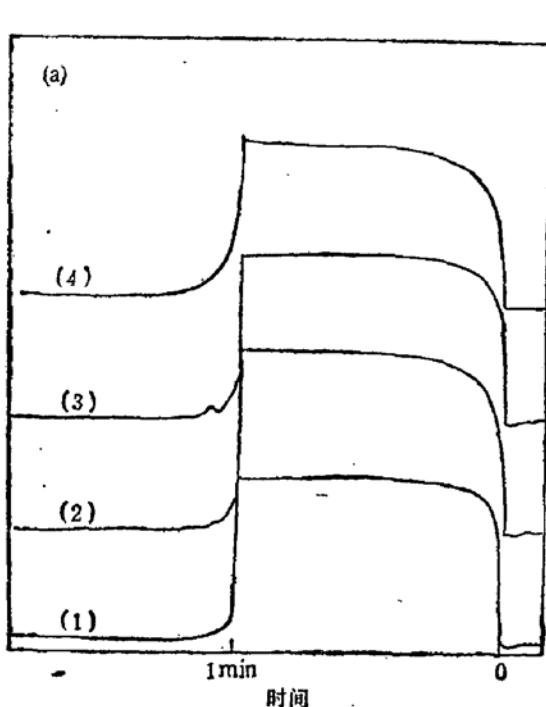


图 5 (a) 单层 SnO_2 膜在 300 ppm 乙醇气氛中的响应恢复特性曲线,(1)、(2)、(3)、(4) 分别对应沉积时间为 5、10、13、20 分

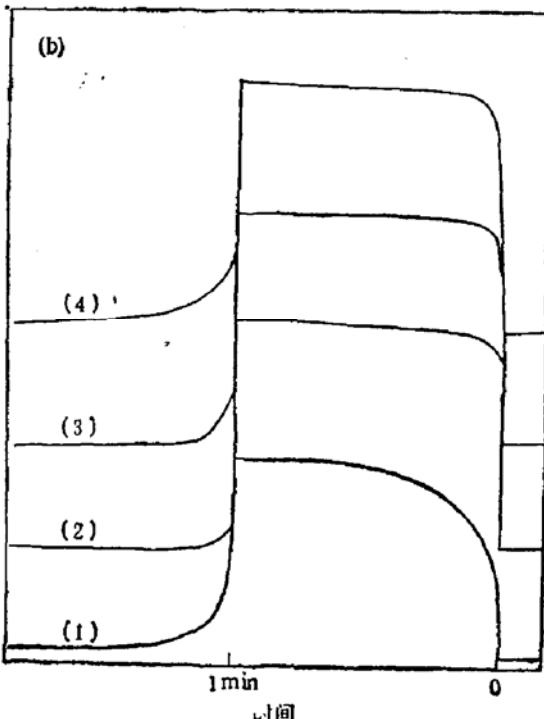


图 5 (b) 多层膜在 300 ppm 乙醇气氛中的响应恢复特性曲线(1)、(2)、(3)、(4) 分别对应 SnO_2 层的沉积时间为 5、17、20、60 分钟

四、结果的解释

如果我们假设在 SnO_2 和 Fe_2O_3 层界面附近存在一过渡层, 则上述单层 SnO_2 与 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜之间在敏感气氛中的电导以及在空气气氛中的电导、响应恢复时间随厚度变化的差异均可得到解释。

$\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜的有效作用层明显大于单层 SnO_2 膜, 其差异为 30 nm 数量级。作为表面型气体敏感材料的 SnO_2 有效作用层厚度对于这二种结构应该近似相同。单层膜和多层膜的 SnO_2 是在同一反应室, 相同条件下同时生长的, 其差异仅在于多层膜的 SnO_2 层沉积前先生长了一层 Fe_2O_3 。当 SnO_2 层厚度超过有效作用层后, 位于 SnO_2 下面的 Fe_2O_3 不能与敏感气体发生作用, 因此 Fe_2O_3 层的存在不能解释这种差异。

将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸汽及 SnCl_4 蒸汽混合, 在氧等离子体中淀积所得到的 $\text{Sn}-\text{Fe}$ 氧化物薄膜, 当 Sn , Fe 的原子密度具有相同量级时, 对乙醇显示了较低的灵敏度。例如 XPS 测量 Sn 和 Fe 的原子比大约为 38:62 的 $\text{Sn}-\text{Fe}$ 氧化物薄膜没有显示任何对乙醇的敏感特性。 Fe_2O_3 和 SnO_2 单层薄膜以及 SnO_2 和 Fe_2O_3 粉末混合所制得的烧结体材料都具有对乙醇的敏感特性^[4]。

在 PECVD 制备薄膜的过程中, 样品位于等离体辉光区中, 等离体的作用使 Fe_2O_3

层表面的 Fe 具有活性, 当 O、Sn 及其它含有 Sn 的活性成份到达表面时, 可能形成含有 O、Sn、Fe 成份的不规则排列, 它的性质既不同于规则排列的单层 SnO_2 和 Fe_2O_3 膜, 也不同于粉末混合的烧结体。我们假设在多层膜沉积的初始阶段不是形成完整的规律的 SnO_2 层, 而是含有 O、Sn、Fe 成份的低灵敏层, 我们称为 O-Sn-Fe 过渡层。这个层对乙醇等可燃性气体不敏感, 其电导也远低于 SnO_2 层, 在这个层的两侧分别为 Fe_2O_3 和 SnO_2 层, 而在 Fe_2O_3 和 SnO_2 层中靠近过渡层处分别存在着 $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 和 $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ 层。如图 6 所示。

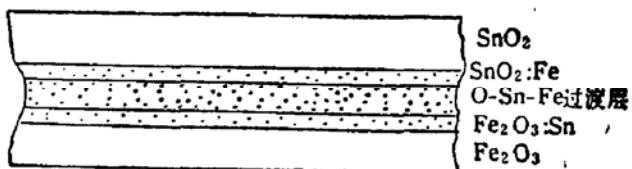


图 6 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜界面过渡层示意图

多层膜界面附近的 XPS 研究结果表明在界面附近厚度达数百埃的薄层内同时存有 O、Sn 和 Fe^[3]。这一结果直接支持了过渡层存在的假设。

在敏感气氛中, 多层膜的电导随厚度的反常变化可以用过渡层的存在加以解释。图 3(b) 中 K 值随沉积时间增长而下降可归因沉积多层膜的初始阶段, 过渡层的形成阻碍了敏感气体与 Fe_2O_3 层的相互作用, 而其本身又具有较低的灵敏度, K 值必然下降。当沉积时间足够长时, 完整的 SnO_2 层已形成, 多层膜的特性与图 3(a) 所示单层 SnO_2 膜相似。多层膜的有效作用层由于包含了数百埃的低敏感的过渡层, 因而其值明显大于单层 SnO_2 膜的有效作用层。

在空气气氛中, 多层膜的电导随厚度的变化可分三个区域。图 4(1) 区对应多层膜生长的最初阶段, Sn 原子可能会进入 Fe_2O_3 层, 由于掺杂作用使其电导增加。当沉积层中 Sn、Fe 含量接近时形成过渡层, 过渡层中由于缺欠密度的增加会具有较高阻抗, 电导下降, 如图 4(2) 区所示。沉积时间进一步增长, 完整的 SnO_2 层已形成, 多层膜的电导与单层 SnO_2 膜相似, 随厚度的增加而加大, 即图 4(3) 区。

过渡层的存在也可以解释响应恢复特性的反常现象。单层 SnO_2 膜的响应恢复时间随厚度增加而增长, 对表面型气敏材料是正常的。多层膜在 SnO_2 层较厚时, 过渡层对其影响较小, 呈现和单层 SnO_2 膜类似的变化规律。当沉积时间较短时, 低敏感的过渡层的存在使待测气体与起敏感作用的 Fe_2O_3 层接触受阻, 响应及恢复时间明显长于 Fe_2O_3 ^[6]。当沉积时间增长至完整的 SnO_2 膜形成时, 薄膜的敏感作用取决于 SnO_2 层和被过渡层覆盖着的 Fe_2O_3 层的叠加, 随着沉积时间的进一步增长, SnO_2 膜的敏感作用增大, 响应时间下降, 并趋于单层 SnO_2 膜的变化规律。

我们假设多层膜的 Fe_2O_3 与 SnO_2 层界面附近存在一个厚度为数百埃的 O-Sn-Fe 过渡层, 并以此解释了我们所观测到的实验事实。目前对过渡层形成的机制还不十分清楚。薄膜沉积过程中以及而后的热退火过程中 Fe 都可能扩散至 SnO_2 层, Sn 也有可能进入 Fe_2O_3 层。然而沉积时衬底温度只有 250°C, 而且沉积时间很短, 对于过渡层形成

的贡献应较小。热退火(400°C 8 小时)过程对过渡层的形成肯定有贡献。但具有较薄的 SnO_2 层的未退火的多层膜样品的 XPS 测试结果表明在 SnO_2 层中存在 $\text{Fe}^{[2]}$ 。由此可推断 O-Sn-Fe 过渡层在淀积过程中就已经开始形成。PECVD 法中的低压等离子体过程是非平衡过程，过程中的现象是很复杂的。对于形成过渡层可能有贡献的机制作如下讨论：

在等离子体化学气相淀积过程中，在气态中会形成大量的处于激发态的活性成分，当这些活性成份到达衬底表面时，不仅会和表面上的成份相互作用，由于这些活性分子具有较高的能量而有可能穿过表面进入内部。另一方面，整个淀积过程是处于等离子体辉光区内的，等离子体的作用，包括在射频电场加速下离子对被沉积表面的轰击等，使 Fe_2O_3 层表面上的 Fe 或其它化合物具有活性，亦即获得了较高的能量，从而使它们并不是牢固处于晶格位置上，而是具有较自由迁移能力的活性成分。这样当 O 和含 Sn 的活性成分到达表面后，O 和含 Sn 及 Fe 的成分之间相互作用，可能会形成前面提到的那种过渡层。在等离子体的作用下，薄膜表面上的 Fe 有可能获得足够的能量离开表面而进入气态，这时有可能被抽出反应室，也有可能重新回到薄膜表面，再次被淀积在表面上。这样被淀积的 Sn 和 Fe 就都可能和氧作用而在表面上形成 O-Sn-Fe 过渡层。在现阶段，我们还不能明确地提出上述几种形成过渡层的原因中哪一种是最重要的。

我们曾用 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜制备了酒敏传感器^[2]。其稳定性及寿命皆远优于单层 SnO_2 薄膜传感器。过渡层的存在可能减少界面附近某些不利于元件的作用，例如热应力等，这可能是元件性能改善的重要原因之一^[3]。

五、结 论

我们发现了用等离子体气相化学淀积法所制备的 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层膜和 SnO_2 单层膜的一些特性随 SnO_2 层厚度增加时的变化规律有明显的差异。例如薄膜在空气中的电导，薄膜在乙醇等敏感气体中的电导及响应和恢复时间等。这些差异可以通过假设在 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 界面附近存在一个厚度为 50nm 数量级的过渡层给以定性解释，这个过渡层对乙醇等可燃气体不显敏感性，且其电导也远低于 SnO_2 层。

感谢戴国瑞在技术上的协助。王肃、曹松滨、赵一兵等参加部分工作，在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] K. Hera and N. Hayashi, in Proc. 2nd Sensor Symposium (IEEE, Japan) p209 (1982).
- [2] 马晓翠, 阎大卫, 戴国瑞, 邹慧珠, 仪表材料, 21, 159(1990).
- [3] 王连弛等, 半导体敏感器件, 1, 43(1986).
- [4] 曾桓兴, 文向阳, 传感技术学报, 3, 47(1990).
- [5] Ma Xiaocui, Yan Dawei and Liu Xiaoxun, 10th Inter. Conf. Vacuum Metal., p157, Beijing (1990).
- [6] 康留鹤, 气温敏感器及其应用, 第三章, 科学技术出版社, (1988).

Investigation of Property Differences Between SnO_2 Films and $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Multilayer Films

Ma Xiaocui, Yan Dawei and Zou Huizhu

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

Abstract

Some electrical and gas sensing properties of $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ multilayer films prepared by plasma CVD are different from that of monolayer SnO_2 films. When the time for depositing SnO_2 layer is short, the conductance of the multilayer films in air and in sensing gas ambient may decrease with increase of the deposition time for the multilayer films. The response time also shows abnormal variation when the deposition time is changed for the multilayer films. A model including a transition layer, which may be produced during the plasma process, with the order of 30 nm existing near the interface between SnO_2 and Fe_2O_3 layers has been suggested to elucidate the phenomena.