

TiO₂ 薄膜制备及其氧敏特性

戴振清^{1,2} 孙以材¹ 潘国峰¹ 孟凡斌¹ 李国玉¹

(1 河北工业大学微电子研究所, 天津 300130)

(2 河北科技师范学院数理系, 秦皇岛 066600)

摘要: 采用直流磁控溅射法制备 TiO₂ 薄膜,在不同温度下对薄膜进行退火,研究了薄膜晶体结构随退火温度的转化情况.对 TiO₂ 薄膜氧敏器件特性进行了测试,结果表明,在 400 °C 下灵敏度随氧分压增加最快,并且在 400 °C 具有最高的灵敏度.得到的激活能为 0.41eV,并对 TiO₂ 薄膜氧敏器件的氧敏可逆性进行了讨论.

关键词: 磁控溅射; TiO₂ 薄膜; 氧敏特性; 激活能

PACC: 0670; 7360; 8140

中图分类号: TN03

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)02-0324-05

1 引言

TiO₂ 由于其高化学稳定性、良好的电性能、优异的光学性能和很好的光催化性能在陶瓷材料、电介质材料、光学薄膜材料、光催化剂以及氧敏器件方面有着越来越广泛的应用. TiO₂ 具有板钛矿、锐钛矿、金红石三种晶体结构,且在一定的温度和压力下可发生结构的转化.一般薄膜中只存在锐钛矿和金红石两种结构^[1,2].

最早的氧敏传感器是 ZrO₂ 电解质氧敏传感器,但由于其存在烧结温度高、结构复杂、贵金属催化剂易失效、需要参比气体电极以及价格昂贵等缺点,受到发展限制. TiO₂ 氧敏传感器,以工作温度低、性能好、结构简单、价廉、易集成等优点^[3,4],逐渐占据了氧敏传感器的市场,成为人们研究和应用中最为广泛的氧敏材料之一.

金红石结构是较为理想的氧敏相,不但具有最为稳定的物理化学性质,且在其晶格结构中氧空位的迁移率较高.目前 TiO₂ 薄膜氧敏传感器工作温度范围为 300 ~ 1000 °C^[5].

2 TiO₂ 薄膜的制备

利用直流磁控溅射在 Si(111) 和 Al₂O₃ 基片上

制备 TiO₂ 薄膜. Ar 作为溅射气体, O₂ 为反应气体,分别通过质量流量控制器进入制备室中.在溅射电压 470V, 电流 0.3A, 氧分压 0.23Pa, 总气压 1.6Pa, 基片温度为 150 °C 的条件下, 溅射 130min. 实验时本底真空为 2.0×10^{-3} Pa, 基片与靶间距为 9cm.

样品溅射后立即在马弗炉中分别进行 300, 500, 700, 900 和 1100 °C 加热, 为了保证退火彻底, 加热时间均为 3h. 恒温结束后, 在炉中放置 9h 以上, 自然冷却后取出.

3 实验结果及分析

3.1 薄膜结构分析

3.1.1 退火温度对薄膜结构影响的 XRD 分析

我们对 Si(111) 基片 TiO₂ 薄膜样品进行了 XRD 分析, 如图 1 所示. 未退火 TiO₂ 薄膜呈现无定型结构(无明显衍射峰出现), 相近的实验结果在文献[1,6]中也有报道, 但与文献[7]不一致. 文献[7]的样品未退火时为金红石与锐钛矿的混晶, 这主要是由于他们的基片温度(600 °C) 很高的缘故. 经过 300 °C 退火后 TiO₂ 薄膜转变为锐钛矿结构(图 1 中 A), 出现 A(101)、A(004)、A(105) 晶向的衍射峰. 经过 500 °C 退火处理, 仍呈现锐钛矿结构, 晶体结构未

戴振清 男, 1972 年出生, 硕士研究生, 从事薄膜制备及气敏传感器研究. Email: dzq2001@eyou.com 或 dai-zhenqing@163.com

孙以材 男, 1939 年出生, 教授, 从事电子测量及传感器研究.

2004-02-11 收到, 2004-06-09 定稿

© 2005 中国电子学会

发生根本性变化,但晶体取向更倾向于 A (004) 晶向,即其衍射峰更强. 经过 700 °C 退火处理,薄膜中出现了金红石结构(图 1 中 R) R (110) 峰,金红石结构和锐钛矿结构并存. 经过 900 °C 退火处理,薄膜结构未发生明显变化,但出现了 R (310) 峰,表明金红石结构 TiO₂ 成分有所增加. 经过 1100 °C 退火处理,薄膜完全转化为金红石结构,最强衍射峰为 R (110),同时晶体中也出现了 R (200)、R (210) 和 R (220) 峰,这与文献[6]的报道不一致,他们在实验中发现经过 900 °C 退火处理后薄膜就完全转化为金红石结构,这可能是由于他们的制膜方法采用的是中频交流磁控溅射,另外氧分压、溅射电压和电流等也与本文的实验不相同. XRD 图中也出现了基片 Si (111) 峰.

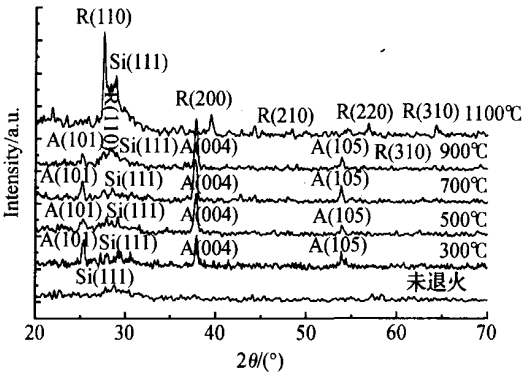


图 1 TiO₂ 薄膜 XRD 图
Fig. 1 XRD spectra of TiO₂ thin films

3. 1. 2 薄膜的红外光谱分析

用压片机得薄 KBr 基片,同样的制膜条件下,在 KBr 薄片上进行溅射得到 TiO₂ 薄膜,分别测得纯 KBr 片及两者共存时的红外光谱,如图 2 所示. 文献[8]报道,金红石 TiO₂ 的红外光谱在 640, 530, 400 和 340cm⁻¹ 处出现谱带,但也有报道 640cm⁻¹ 不明显^[9]. 图 2 中 1401 和 419cm⁻¹ 峰

是 KBr 的吸收峰,在 447cm⁻¹ 出现了 TiO₂ 的吸收峰,此吸收峰应与文献[9]中的 [TiO₆]⁸⁻ 特征峰 530cm⁻¹ 相对应,由于实验所用的红外光谱仪的测量波数范围为 4000 ~ 400cm⁻¹,故 TiO₂ 的 400 和 340cm⁻¹ 两个峰不出现. 由于我们所测样品为无定型结构,与金红石晶体结构相比基本不受晶场力影响,所以相对于金红石晶体结构的 530cm⁻¹ 峰向低频方向移动^[10]. 这证明了溅射沉积的物质是 TiO₂.

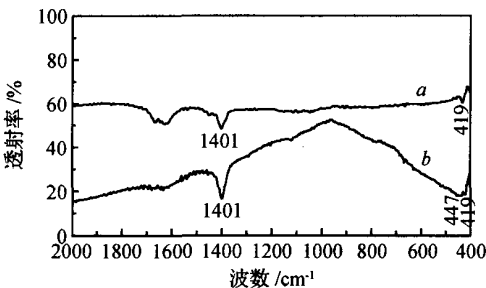


图 2 纯 KBr(曲线 a) 及 KBr 与 TiO₂ 共存时(曲线 b) 红外吸收光谱的比较
Fig. 2 Absorbing spectrum of pure KBr (curve a) compared with the absorbing spectrum of the admixture of KBr and TiO₂ (curve b)

3. 2 薄膜氧敏特性分析

金红石结构是较为理想的氧敏相,因此选取经过 1100 °C 退火的 Al₂O₃ 基片薄膜样品进行氧敏特性测试.

利用表面粗糙度测量仪测得薄膜厚度约为 150nm,尺寸为 2cm ×1.2cm,在样品短的两对应边作电极,通过导线将样品电极与万用表相连. TiO₂ 薄膜样品置于氧气氛围中,测试过程中氮气流量保持在 327cm³/min,通过改变氧气流量来改变氧分压. 利用万用表测出在不同温度下,样品电阻随氧分压的变化,如表 1 所示.

表 1 TiO₂ 薄膜氧敏器件电阻随氧分压的变化

Table 1 Variation of the resistance of TiO ₂ thin films with the oxygen partial pressure									MΩ
$p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$	0	0.114	0.204	0.280	0.340	0.384	0.423	0.451	0.474
400 °C R	44	54.5	63	71	77	82	85	86	87
500 °C R	16	21	23	24	25	25.5	26.5	27	27
600 °C R	13	14	14	15	15	15.5	15.5	16	16

3. 2. 1 灵敏度

为了表征气敏器件对测试氧敏特性的强弱,引进了灵敏度 S 这个量,按文献[11 ~ 13]所采用的普

遍接受的定义

$$S = \frac{R - R_0}{R_0}$$

(1)

其中 R_0 为只通入参比气体 N_2 时的电阻; R 为同时通入一定浓度 O_2 时的电阻.

3.2.2 不同工作温度下氧敏器件灵敏度与氧分压的关系

图 3 示出了工作温度分别为 400, 500, 600 时灵敏度与氧分压的关系. 可见工作温度增高, 随 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 增加, 灵敏度增加变缓. 在 400 下灵敏度随氧分压增加最快; 在一定工作温度下, 灵敏度随 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 的增加而提高, 当 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 到达 0.45 后便达到饱和; 当 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 值比较高时, 在一定的 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 情形下, 灵敏度随温度的升高而降低; 在 400 具有最高的灵敏度, 600 灵敏度最低. 300 时由于 R_0, R 太高, 无法正确测出, 得不到正确的 S 值. 在所测工作温度点中, 400 的灵敏度是最高的, 这个工作温度是比较低的^[2].

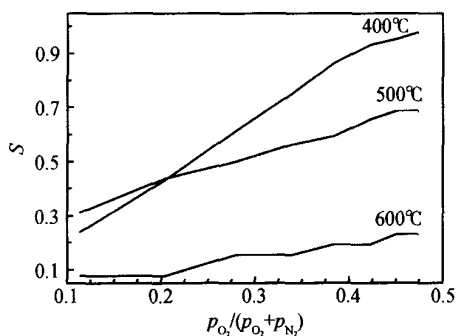


图 3 TiO_2 薄膜氧敏器件灵敏度 S 与 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 的关系

Fig. 3 Relation between sensitivity of TiO_2 thin films and $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$

3.2.3 讨论

(1) 激活能

激活能是对氧迁移进行动力学分析和探讨氧敏机制的重要依据, 也为研制性能良好的气敏材料提供一定的基础. 为此, 本文计算了激活能. 利用公式^[2]

$$R = Ce^{E/kT}$$

可求得激活能 E .

式中 氧分压一定时 C 是常数; E 是激活能, 与氧的迁移有关; k 为玻尔兹曼常数; R 是样品的电阻.

我们选取 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 为 0.514 时, 以 400, 500, 600 下测得的电阻值 R , 来作出 $\ln R-1/T$ 曲线, 如图 4 所示.

由图 4 计算得激活能 $E = 0.41\text{eV}$.

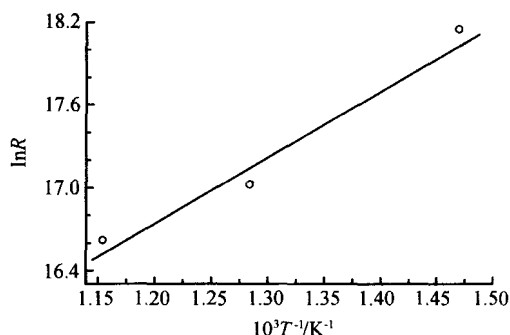


图 4 $\ln R-1/T$ 曲线

Fig. 4 Graph of $\ln R-1/T$

(2) 氧敏特性的可逆性问题

测量完 600 下 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 为 0.474 时的电阻 (16M Ω) 后, 把 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 调至 0.340, 经过 5min 后, 电阻值基本不变化, 保持为 16. 保持 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 不变, 再把温度调至 500, 经过 5min 后电阻增至恒定值 30M Ω , 但仍比表 1 中 500 相对应的 25M Ω 高; 在其他条件不变的情况下, 温度降至 400, 经过 5min 后电阻升至恒定值 270M Ω , 也比表 1 中相对应的 77M Ω 高. 保持温度不变, 把 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 调至 0, 经过 30min 后, 电阻值升至恒定值 265M Ω , 仍比表 1 中相对应的 44M Ω 高, 如图 5 (d) 所示. 图 5 中 (a), (b), (c) 分别是氧敏器件在 400, 500, 600 下电阻随 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 变化的曲线.

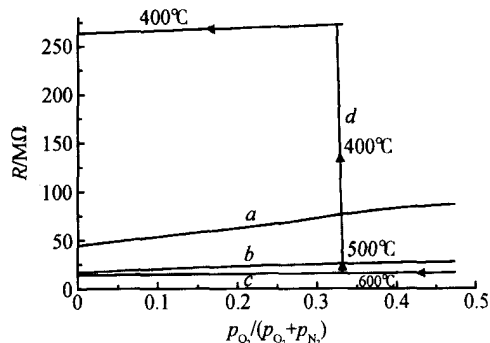
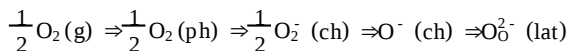


图 5 不同工作温度下 TiO_2 薄膜氧敏器件电阻与 $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ 的关系

Fig. 5 Relation between the resistance of TiO_2 thin films and $p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{N_2})$ at various temperatures

由此可见,此氧敏器件 $R \sim p_{\text{O}_2} / (p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2})$ 关系可逆性较差,可能高温吸附的氧从薄膜表面脱附比较困难. 因为 TiO_2 为 n 型半导体,有可供使用的电子,使环境中的氧易于夺取材料中的电子而吸附在其表面^[14]:



式中 g, ph, ch, lat 分别代表环境中的氧,物理吸附氧,化学吸附氧和晶格氧. 在低温下,氧以 O_2^- 形式吸附. 随着温度升高转变为以 O^- 形式吸附或形成晶格氧 O_2^{2-} , 而 O^- 和 O_2^{2-} 吸附能比较大,它们脱离薄膜进入环境中需要的能量较大^[15].

4 结论

(1) 在溅射电压 470V, 电流 0.3A, 氧分压 0.23Pa, 总气压 1.6Pa, 基片温度为 150 条件下制得的 TiO_2 薄膜, 未退火时为无定型结构; 经过 300 退火转化为锐钛矿结构; 700 退火, 开始出现金红石结构, 锐钛矿结构和金红石结构共存; 1100 退火, 完全转变为金红石结构.

(2) 工作温度 400 以上时, 在一定工作温度下, 随氧分压的增加, 灵敏度逐渐升高; 工作温度越高, 随 $p_{\text{O}_2} / (p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2})$ 的增加, 灵敏度增加越缓慢, 在 400 下灵敏度随氧分压增加最快; 在所测试的工作温度点中, 400 时具有最高的灵敏度, 此工作温度是比较低的. 得到的激活能为 0.41eV.

参考文献

- [1] Zhao Kun, Zhu Feng, Wang Lifang, et al. Investigation of TiO_2 films prepared by reactive magnetron sputtering. *Acta Physica Sinica*, 2001, 50(7): 1390 (in Chinese) [赵坤, 朱凤, 王莉芳, 等. 反应溅射法制备 TiO_2 薄膜. *物理学报*, 2001, 50(7): 1390]
- [2] Zhou Wei, Sun Chengwen, Yang Zhizhou. Research and development of titania oxygen sensors. *Journal of Inorganic Materials*, 1998, 13(3): 275 (in Chinese) [周伟, 孙成文, 杨芝洲. TiO_2 氧敏元件的研究和发展概况. *无机材料学报*, 1998, 13(3): 275]
- [3] Yao Hongjun, Wang Rongchang, Rong Ruifen, et al. Characteristics of oxygen sensitivity of TiO_2 thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18(10): 761 (in Chinese) [姚红军, 汪荣昌, 戎瑞芬, 等. TiO_2 薄膜氧敏特性研究. *半导体学报*, 1997, 18(10): 761]
- [4] Zheng Liaoying, Xu Mingxia, Xu Tingxian. Preparation and property of Pt-doped TiO_{2-x} film as oxygen sensor. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(11): 1022 (in Chinese) [郑燎赢, 徐明霞, 徐廷献. 掺铂 TiO_{2-x} 氧敏薄膜的制备和性能. *半导体学报*, 1999, 20(11): 1022]
- [5] Pan Haibo, Chen Naisheng, Lin Dejuan, et al. Development and application of TiO_2 oxygen gas sensor. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2001, 7(1): 101 (in Chinese) [潘海波, 陈耐生, 林德娟, 等. TiO_2 基氧化物半导体氧敏传感器的研究开发进展. *功能材料与器件学报*, 2001, 7(1): 101]
- [6] Hou Yaqi, Zhuang Daming, Zhang Gong, et al. Influence of annealing temperature on the structure and surface morphology titanium oxide. *Vacuum Science and Technology*, 2002, 22(4): 247 (in Chinese) [侯亚奇, 庄大明, 张弓, 等. 退火温度对 TiO_2 薄膜结构和表面形貌的影响. *真空科学与技术*, 2002, 22(4): 247]
- [7] Meng Xianquan, Wang Jun, He Lei, et al. Investigation on preparation and structures of TiO_2 thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(5): 395 (in Chinese) [孟宪权, 王君, 何磊, 等. TiO_2 薄膜的制备及结构研究. *半导体学报*, 1999, 20(5): 395]
- [8] Wen Lu. Infrared spectrum for mineral. Chongqing: Chongqing University Press, 1989: 114 (in Chinese) [闻轲. 矿物红外光谱学. 成都: 重庆大学出版社, 1989: 114]
- [9] Chi Yushan, Shen Juyun, Chen Xuexian. IR, DTA and XRD study of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, 17(1): 45 (in Chinese) [迟玉山, 沈菊云, 陈学贤. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃的 IR、DTA 和 XRD 研究. *无机材料学报*, 2002, 17(1): 45]
- [10] Sun Yicai, Meng Fanbin, Pan Guofeng, et al. Relationship between properties of $\text{PbO, ZnO, B}_2\text{O}_3$ ternary system low temperature glass used for bonding silicon chips and bonding technology. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(5): 555 (in Chinese) [孙以材, 孟凡斌, 潘国峰, 等. 硅芯片封接用 $\text{PbO, ZnO, B}_2\text{O}_3$ 三元系易熔玻璃特性与封接工艺的关系. *半导体学报*, 2002, 23(5): 555]
- [11] Radecka M, Zakrzewska K, Rekas M. $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ solid solution for gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 1998, 47: 194
- [12] Mabrook M, Hawkins P. A rapidly-responding sensor for benzene, methanol and ethanol vapours based on films of titanium dioxide dispersed in a polymer operating at room temperature. *Sensors and Actuators B*, 2001, 75(3): 197
- [13] Comini E, Guidi V, Frigeri C, et al. CO sensing properties of titanium and iron oxide nanosized thin films. *Sensors and Actuators B*, 2001, 77(1/2): 16
- [14] Yuan Zhanheng, Li Hui, Cheng Xiangming, et al. Structure and oxygen sensing peculiarity of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_2$ complex oxide prepared by sol-gel. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2003, 31(4): 356 (in Chinese) [袁战恒, 李晖, 程向明, 等. 溶胶-凝胶法制备 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_2$ 氧化物的物相及厚膜氧敏响应特性. *硅酸盐学报*, 2003, 31(4): 356]
- [15] Xu Yulong, Heiland G. Metal oxides gas sensors (). *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 1996, 3: 72 (in Chinese) [徐毓龙, Heiland G. 金属氧化物气敏传感器(). *传感技术学报*, 1996, 3: 72]

Preparation of TiO_2 Thin Films and Their Oxygen-Sensing Properties

Dai Zhenqing^{1,2}, Sun Yicai¹, Pan Guofeng¹, Meng Fanbin¹, and Li Guoyu¹

(1 *Institute of Microelectronics, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*)

(2 *Department of Mathematics and Physics, Hebei Normal University of Science & Technology, Qinhuangdao 066600, China*)

Abstract : TiO_2 thin films were deposited by DC magnetron sputtering. Annealing was carried out from 300 to 1100 ,and the law of crystal phase transition with the annealing temperature was studied. Oxygen-sensing properties of TiO_2 thin films were measured ,and the experiment results show that sensitivity increasing with the partial pressure of O_2 is fastest and the sensitivity is highest at 400 . Activation energy was determined to be equal to 0.41eV ,and the oxygen-sensing reversibility of TiO_2 thin films was also discussed.

Key words : DC magnetron sputtering; thin films of titanium oxide; oxygen-sensing properties; activation energy

PACC : 0670; 7360; 8140

Article ID : 0253-4177(2005)02-0324-05

Dai Zhenqing male ,was born in 1972 ,graduate student. He is engaging in the research on preparation of thin films and gas sensors. Email : dzq2001 @eyou.com ;dai-zhenqing @163.com

Sun Yicai male ,was born in 1939 ,professor. He is engaging in the research on electron measurement and sensors.

Received 11 February 2004 ,revised manuscript received 9 June 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics