

SnO₂ 薄膜的红外光谱和表面 光电压谱的研究

戴国瑞 姜月顺 王雅静 董玺娟 汤大新 李铁津

(吉林大学, 长春)

1988年9月23日收到

本文采用 PECVD 方法制备了 SnO₂ 薄膜, 对薄膜进行了红外光谱和表面光电压谱测量发现, 薄膜表面化学吸附 O₂⁻ 和 O⁻ 离子基团, 成为反应活性中心、电子转移的桥梁, 推测了 SnO₂ 表面与乙醇气体敏感反应历程. SnO₂ 薄膜淀积在 n-Si 上, 使其表面光电压信号增强二个数量级以上, 我们认为是 SnO₂/n-Si 异质结作用和消反射作用的结果.

主题词: SnO₂ 薄膜, 红外光谱, 敏感机理, 表面光电压谱

一、引 言

近年来, 随着高技术和信息科学的发展, 各种传感器的研究已引起了各国的普遍重视. 氧化物半导体 SnO₂ 广泛地应用在微电子学和光电子学器件的研究上, 如液晶手表、发光二极管、仪表显示和太阳能电池等^[1]. 当今, 引起人们极大兴趣的是 SnO₂ 材料对某些气体具有敏感功能特性, 已成为研制气体传感器的基础材料. 早在 1962 年田口应用 SnO₂ 材料检测可燃气体^[2], 以后出现了商品化的气体传感器. 但是, 直到目前为止, 这些实用化的传感器几乎都是烧结型, 元件的重复性和互换性仍有待改进, 生产工艺落后. 为此, 能够使用生产集成电路的平面工艺技术, 研制薄膜型、多功能、集成化气体传感器成为当务之急^[3].

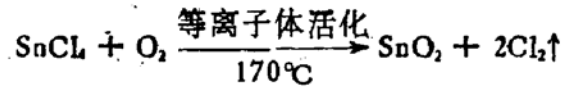
关于 SnO₂ 材料及气敏元件的研究, 人们做了大量的工作^[4], 敏感机理相当复杂, 众说纷云^[5], 主要有表面电导、晶界势垒和气体吸附电子转移等模型. 许多学者采用红外光谱研究不同气体与 SnO₂ 间的气-固相反应, 了解其催化反应机制^[6]. 本工作利用等离子体增强化学气相淀积 (PECVD) 方法制备 SnO₂ 薄膜材料, 借助于红外光谱和表面光电压谱研究 SnO₂ 薄膜的气体吸附和光电特性, 探索其薄膜对乙醇气体的敏感机理, 以利于发展薄膜型 SnO₂ 气体传感器和其它固体薄膜光电转换器件.

二、实 验

1. SnO₂ 薄膜的制备

采用 PECVD 技术^[7], 常规半导体工艺清洗硅或陶瓷片作衬底, 烘干, 放入反应室, 抽

真空,加热至 170—200℃,通入无水 SnCl_4 和 O_2 ,在高频电场的作用下, SnO_2 薄膜淀积在硅或其它材料的衬底上,其反应为



薄膜生长的典型工艺条件:衬底温度为 170℃,氧气压强为 3×10^{-1} 托, SnCl_4 源温度为 -17℃,等离子体高频电源的频率为 13.5MHz,功率为 250 瓦。

2. 红外吸收光谱测量

SnO_2 薄膜淀积在 KBr 片上,样品置入红外池中(红外池的窗口为 NaCl 晶片),通过磨口将红外池与真空系统相连,真空度可达 10^{-6} 托。本工作主要是在空气、真空和含乙醇气体中,温度变化范围为 15—350℃,使用 NICOLET-5DX 型傅里叶红外光谱仪进行测量。

3. 表面光电压谱测量

表面光电压谱测试采用光化学研究室自制的设备。 SnO_2 薄膜淀积在 n-Si 上,用导电玻璃(镀有 ITO 的石英玻璃)压紧作电极,氙灯光源为 500 瓦,配有锁定放大器、微机数据处理及绘图系统,对 n-Si 上淀积 SnO_2 薄膜及改变各种处理条件的样品进行表面光电压谱测量。

三、实验结果与讨论

1. SnO_2 薄膜的红外光谱

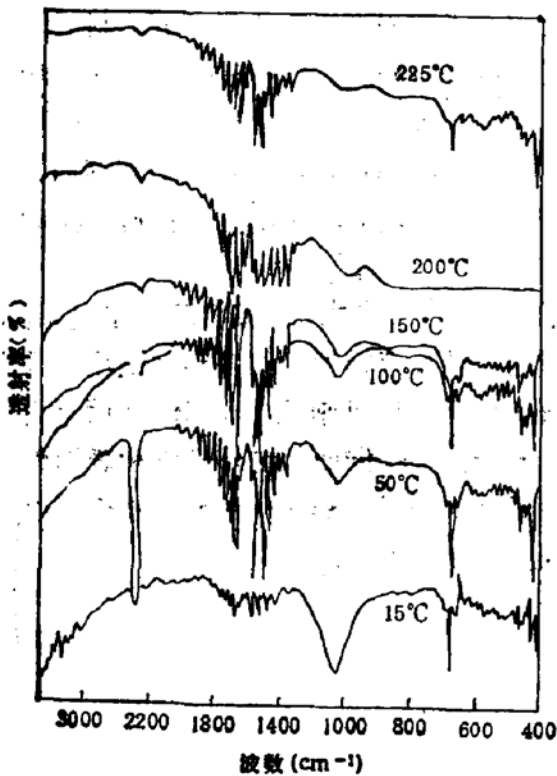


图 1 SnO_2 薄膜红外光谱(在空气中)

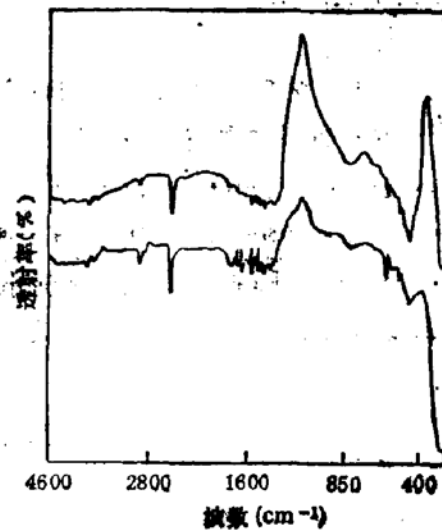


图 2 真空度为 10^{-6} 托 SnO_2 薄膜红外光谱

SnO₂ 薄膜淀积在 KBr 片子上,在空气中,不同温度下进行红外光谱测量,结果如图 1 所示. 1401 和 572cm⁻¹ 吸收峰强度随加热温度升高基本不变,归属于 SnO₂ 材料的本征吸收^[8],1022cm⁻¹ 是 SnO₂ 表面吸附 O₂⁻ 离子基团中 O-O 振动峰,随着加热温度升高,谱峰强度逐渐减弱,这表明 O₂⁻ 离子在 SnO₂ 表面上加热解吸或进一步反应.

淀积 SnO₂ 薄膜样品在真空(10⁻⁴托)中加热(300--350℃)下,测得红外吸收光谱如

图 2 所示.实验结果表明,除了 1401cm⁻¹ 和 572cm⁻¹ 吸收峰外,又看到 818 和 512cm⁻¹ 吸收峰,可能是 SnO₂ 表面吸附 O₂⁻ 和 O⁻ 离子振动吸收峰^[9]. 最后,在测量系统中充入 15 托的乙醇气体,样品加热到不同温度进行红外吸收光谱测量,结果如图 3 所示.

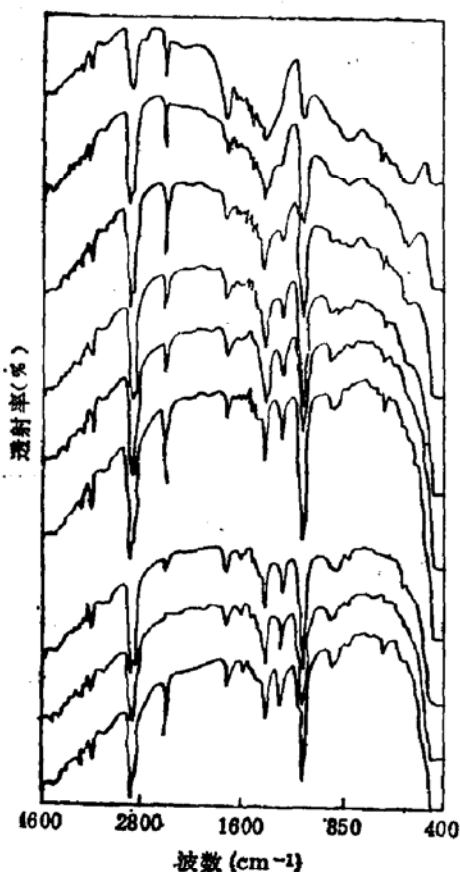


图 3 乙醇气体中 SnO₂ 薄膜红外光谱

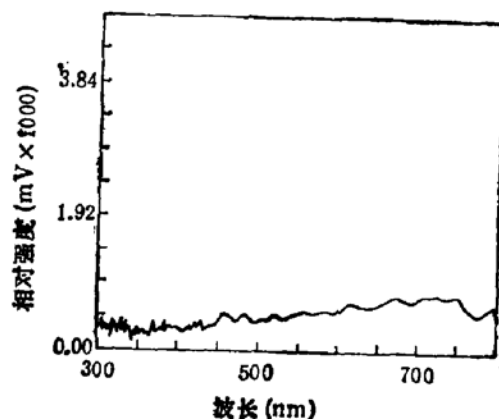


图 4 n-Si 表面光电压谱

由图可以看出, 3853 和 3681cm⁻¹ 归属于羟基 (-OH) 伸缩振动吸收峰, 2975 和 2902cm⁻¹ 是甲基 (-CH₃) 和亚甲基 (-CH₂-) 的 C-H 振动吸收峰, 1731cm⁻¹ 是

醛类 C=O 振动吸收峰, 1392cm⁻¹ 是类酸 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \text{OH} \end{array} \right)$ 的 C-O 伸缩振动吸收峰, O-

H 面内角振动及 CH₂-CH₂- 振动吸收峰, 1253cm⁻¹ 是类醇 OH 弯曲振动和 C=O 振动吸收峰, 827cm⁻¹ 是三元环 C-O-C 不对称伸展振动吸收峰或 O-H 骨架振动吸收峰, 1064cm⁻¹ 归属于伯醇的 C-O 振动吸收峰. 随着样品加热温度的升高, 2975、2902、1392、1253 和 1064cm⁻¹ 谱峰强度明显地减弱, 而 1737 和 827cm⁻¹ 谱峰强度增大, 这表明 SnO₂ 表面存在复杂的吸附络合物, 乙醇被氧化成醛类物质.

2. SnO₂ 薄膜的表面光电压谱

首先测量电阻率为 0.1Ω·cm⁻¹ n-Si 的表面光电压谱, 如图 4 所示. 实验发现, 狭

缝为 0.6 时,在 300—800nm 内,都有表面光电压响应,其峰值为 780nm 处。

采用 SnO₂ 薄膜制备的典型条件,在 n-Si 上淀积约 3000 Å 厚的薄膜材料,狭缝为 0.068,对样品 SnO₂/n-Si 进行表面光电压谱测量,其实验结果如图 5 所示。在 650—750 nm 处呈现出最大的光电压响应,其强度增加二个数量级以上,这种光电压的表面增强效应很值得重视。

如果样品 SnO₂/n-Si 在空气中加热(200℃)处理 4 小时,狭缝为 0.56,测得的表面光电压谱强度有所减弱,如图 6 所示。同样,在氢气中退火,也观察到了表面光电压信号发生类似变化趋势。可以认为退火处理使超微粒 SnO₂ 薄膜的组成、结构发生变化,晶体间界面势垒增高,对光生载流子的阻力变大。

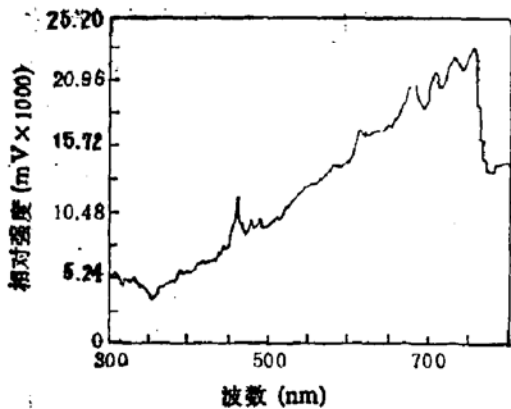


图 5 SnO₂/n-Si 表面光电压谱

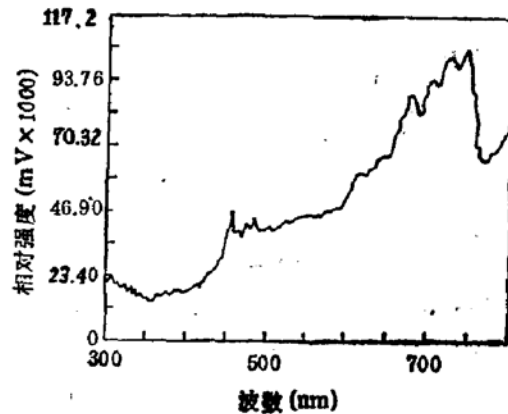


图 6 SnO₂/n-Si 在空气中退火的表面光电压谱

在各种条件下,通过对 SnO₂/n-Si 表面光电压谱测量表明,SnO₂ 薄膜对 n-Si 的表面光电压信号有很大的增强效应。我们认为主要是由于 SnO₂ 和 n-Si 间形成异质结^[10],能带结构和光照激发过程如图 7(a) 和 (b) 所示。

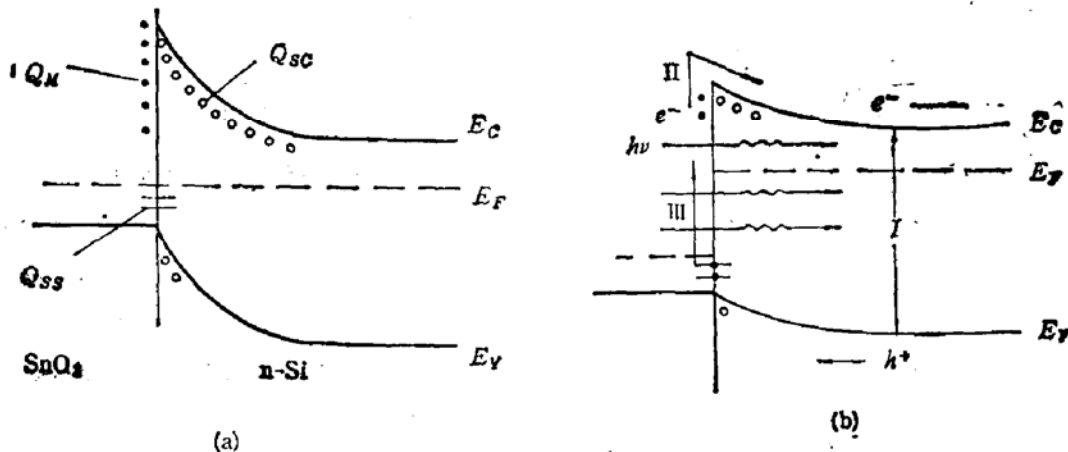


图 7 (a) SnO₂/n-Si 异质结能级图 Q_{sc}: 空间电荷 Q_M: SnO₂ 中电荷 Q_{ss}: 表面态 (b) 光照激发过程

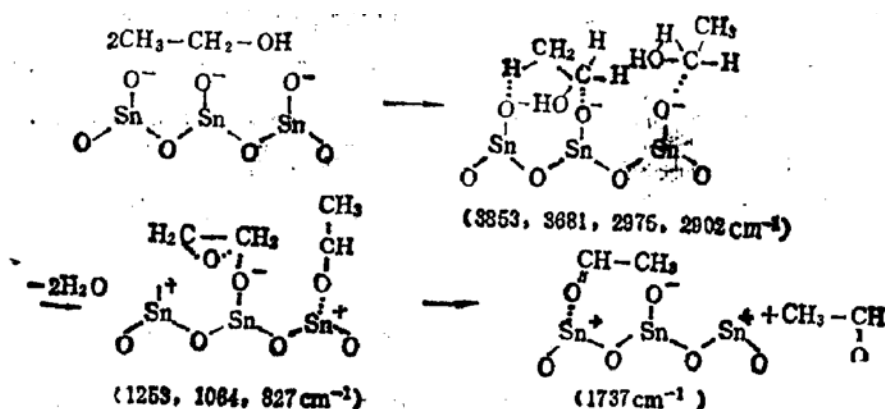
SnO₂ 薄膜 (< 6000 Å) 的透射率大于 90%, 在可见光区具有良好的透光性^[11],故 SnO₂ 薄膜存在对 n-Si 单晶光吸收影响不大。根据本征光电导的吸收限波长 (λ₀) 与半导体材料禁带宽度 (E_g) 的关系:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_g}$$

由计算表明,可见光照射在 SnO₂/n-Si 异质结上,电子-空穴对主要产生在 Si 单晶一侧。SnO₂ 禁带中存在大量的电子陷阱能级^[12], 薄膜中存在足够多的电荷。异质结在光照激发条件下,可能存在三种激发过程(忽略光在 SnO₂ 中的本征吸收),即产生 Si 中电子-空穴对本征激发(I)、SnO₂ 中电荷(II)和界面态电荷(III)激发,如图7(b)所示。其次,SnO₂ 薄膜具有较好的消反射作用,提高硅的光吸收,因此,SnO₂ 薄膜可以造成电子-空穴对的有效分离,大大地增强 n-Si 的表面光电电压响应。

3. 气敏机理的推测

由上述红外光谱测量结果出发,根据有机化学 α C 和 β H 具有较高活性的规律,我们初步推测乙醇气体对 SnO₂ 薄膜的化学反应:



为了研究 SnO₂ 薄膜表面吸附氧对敏感机理的作用,将 SnO₂ 薄膜淀积在 SiO₂-Si 的绝缘衬底上,并置入可以加热的电导池中,真空度为 10⁻⁶ 托,测量真空、充 O₂、充乙醇气体时 SnO₂ 薄膜电阻的变化,其实验结果如图 8 所示。

由图可以看出,在真空(10⁻⁶ 托)或只存在乙醇气体(10 托)的条件下,SnO₂ 薄膜电阻不随加热温度变化,充入 O₂(20 托)后,薄膜电阻随温度升高而增大,再充入乙醇(10 托)时,薄膜电阻随温度升高而下降。这一实验结果表明, O₂ 在 SnO₂ 薄膜表面上是离子吸附,存在电子转移,故引起电阻变化,对乙醇敏感起着重要的作用。

总之, SnO₂ 薄膜对乙醇敏感反应可分为以下几步:

(1) 薄膜表面吸附 O⁻ 离子成为反应的活化中心。室温下 SnO₂ 表面化学吸附 O₂ 分子,抽取 SnO₂ 中电子形成 O₂⁻ 离子:

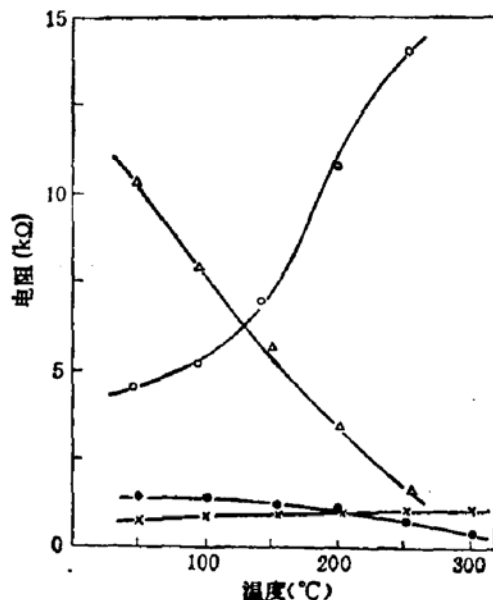
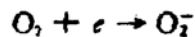
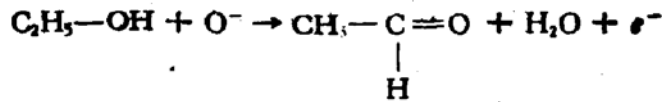


图 8 SnO₂ 薄膜电阻与加热温度关系: ○—○: 真空度为 10⁻⁶ 托 *—*: 真空度为 10⁻⁶ 托, 充入乙醇气体压强为 10 托 ●—●: O₂ 压强为 20 托 ▲—▲: O₂ 压强为 20 托, 乙醇气体压强为 10 托



(2) 乙醇分子同 O_2^- 离子之间发生化学吸附, 形成吸附络合物, 并被氧化生成醛类和水:



(3) 生成新的气体分子解吸, 离开 SnO_2 薄膜的表面。

四、结 论

本文采用 PECVD 方法制备了 SnO_2 薄膜材料, 通过红外光谱和表面光电压谱测量表明, SnO_2 薄膜表面吸附 O_2^- 、 O^- 和 O_2 离子, 加热到 $250^\circ C$, 以 O^- 离子吸附为主, 它是酒精传感器敏感反应的活性中心, 电子转移的桥梁, 并推测了 SnO_2 薄膜对乙醇气体敏感机理。 SnO_2 薄膜对 n-Si 表面光电压信号产生 10^2 倍以上的增强效应。我们期待 SnO_2 薄膜气体传感器早日达到实用化程度, 进一步地开发 SnO_2 薄膜材料的应用。

参 考 文 献

- [1] J. C. Manifacier *Thin Solid Films*, 90, 297(1982).
- [2] 田口, 日本特许公报, 昭 45-38200, 出愿昭 37.
- [3] J. C. Anderson, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(3), 610(1986).
- [4] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. W. Norris and D. Williams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 11, 4, 1323(1987).
- [5] W. Göpel, *Solid State Phys.*, 20, 177(1980).
- [6] E. W. Thornton and P. G. Harrison, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 81, 1329(1985).
- [7] 吕德安和戴国瑞, 吉林大学自然科学学报, 1, 43 (1988).
- [8] D. R. Secrist and J. D. Mackerizie, *Ceramic Bulletin*, 45, 9(1966).
- [9] B. V. Amsterdam, *J. of Molecular Structure*, 105, 11(1983).
- [10] H. P. Maruska, A. K. Ghosh, D. J. Eustace and T. Feng, *J. Appl. Phys.*, 54, 2489(1983).
- [11] J. Melsheimer and D. Ziegler, *Thin Solid Films*, 109, 71(1983).
- [12] J. E. Houston and E. E. Kohnke, *J. Appl. Phys.*, 36, 3931(1965).

Study on IR SPV Spectram of the SnO₂ Films

Dai Guorui, Jiang Yueshun, Wang Yajing, Dong Xijuan
Tang Daxin and Li Tiejia
(Jilin University, Changchun)

Abstract

This paper reports the preparation of the tin dioxide films deposited at 170°C by means of the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and measurements of infrared spectrum and surface photovoltaic spectrum. The experimental results show that two species of O²⁻ and O⁻ are chemisorbed on the surface of the SnO₂ films as sensing activators of the reaction and medium of the charge transfer. The sensing mechanism of the SnO₂ films to the alcohol (C₂H₅-OH) is given. For a SnO₂ film deposited on an n-Si wafer, the surface photovoltaic relative intensity increases over two orders of magnitude. We attribute the effect to the action of the heterojunction and antireflection.

KEY WORDS: SnO₂ films, Infrared spectroscopy, Sensing mechanism, Surface photovoltaic spectroscopy