第21卷第8期 半 导 体 学 报 Vol. 21, No. 8
2000年8月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS Aug., 2000

纳米晶 SnO_2 气敏薄膜的制备与表征*

索 辉[1,2] 向思清[1] 朱玉梅[1] 阮圣平[1] 张 彤[1] 刘冰冰[2] 徐宝琨[1] 王立军[3]

(1 吉林大学电子工程系 集成光电子国家重点联合实验室吉林大学分区, 长春 130023)
(2 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130023)
(3 中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

摘要: 以 $Sn(OH)_4$ 水合胶体为原料, 采用溶胶-凝胶方法在Si片上制备了 SnO_2 纳米晶薄膜, 利用差热、热重、X光衍射以及原子力显微镜对薄膜的合成以及特性进行了分析, 结果表明: 在600℃条件下烧结结晶的纳米晶薄膜表面平整, 具有金红石结构, 平均粒度在10nm左右. 以该薄膜为敏感体采用平面工艺制成的FET式气敏元件在常温下对乙醇蒸汽具有非常好的选择性.

关键词: SnO_2; 纳米晶; 气敏特性; 场效应管

EEACC: 7360F; 8120

中图分类号: O484.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0253-4177(2000)08-0774-04

Preparation and Characterization of Nanocrystalline SnO_2 Thin Film*

SUO Hui[1,2], XIANG Si-qing[1], ZHU Yu-mei[1], RUAN Sheng-ping[1], ZHANG Tong[1], LIU Bing-bing[2], XU Bao-kun[1] and WANG Li-Jun[3]

([1]*State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Jiling University Region, Department of Electronic Engineering, Jiling University, Changchun* 130023, *China*)
([2]*State Key Laboratory on Superhard Material, Changchun* 130023, *China*)
([3]*Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics, Changchun* 130021, *China*)

Received 15 April 1999, revised manuscript received 3 August 1999

Abstract: Selecting $Sn(OH)_4$ colloid as raw material, the thin nanocrystalline SnO_2 film is successfully fabricated on the silicon substrate by Sol-gel method. Synthesizing procedure and the characteristic of the films are analyzed by DTA, TG, XRD and AFM techniques. The results show that at the temperature of 600℃, the film has a perfect surface and rutile structure with the grain size being around 10nm. The FET

* 国家自然基金资助项目(编号为69774027)[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69774027].

索 辉 女, 1970年出生, 讲师, 主要从事纳米材料的制备与应用研究[SUO Hui, female, was born in 1970. She is a lecturer and engaging in research on preparation and application of nanomaterials].

1999-04-15收到, 1999-08-03定稿

gas sensor fabricated with this kind of nanocrystalline film gate is found to be of good selectivity to the ethanol gas at room temperature.

Key words: SnO_2; nanocrystalline; gas sensitivity; field effect transistor
PACC: 7360F; 8120
Article ID: 0253-4177(2000)08-0774-04

1　前言

SnO_2 是目前应用最广泛的广谱气敏材料，目前市场上出售的商品化气敏元件大部分是烧结型 SnO_2 元件. 近年来的研究表明，SnO_2 薄膜也具有较高的气敏性能，而且具有功耗小、响应快、一致性好等优点，特别是其在微型传感器器件方面的表现出来的潜在的应用价值更引起人们的广泛关注[1,2]. 薄膜型气敏传感器已经成为一种趋势. 近年来有关 SnO_2 薄膜的制备与气敏性质的报道比较多，制备方法主要有蒸发、溅射、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法等[3—7]，而且不同方法制备的薄膜的气敏性质会有一定的区别. 与其它方法比较，溶胶-凝胶法制备薄膜不仅工艺设备简单，用料少，成本低，而且用该方法制备的薄膜具有多孔状结构，表面积大，有利于在气敏方面的应用；其缺点是无法利用掩模技术，必须采用光刻方法才能形成器件图形，而 SnO_2 性质比较稳定，光刻腐蚀时比较困难，不利于与平面工艺兼容. 在研究与应用中人们发现，SnO_2 粉体的粒径越小，其比表面积越大、活性越高，由此制成的元件灵敏度越高，功耗越低，响应时间越短[8]. 因此我们认为，研究开发晶粒尺寸小的纳米晶薄膜及其气敏元件具有良好前景. 本文以无机物为原料采用溶胶-凝胶法制备 SnO_2 薄膜，不仅无毒无害，工艺简单，而且制备出的薄膜粒度在纳米量级，虽然电阻比较高，但利用纳米晶材料粒度小、反应活性强的特点，仍可以通过平面工艺制成 FET 式气敏元件. 由于大粒径高阻 SnO_2 薄膜无法光刻腐蚀，因此没有对大粒径薄膜材料与纳米晶薄膜的气敏性能进行比较.

2　实验

2.1　$Sn(OH)_4$ 水合胶体的制备

$SnCl_4$ 水溶液中加一定比例的柠檬酸，用氨水滴定，获得 $Sn(OH)_4$ 沉淀；离心洗涤除去 Cl^- 离子，用柠檬酸作胶溶剂回溶，即得 $Sn(OH)_4$ 胶体. 在 $Sn(OH)_4$ 胶体加入可溶性的金属离子，即可以根据需要进行必要的掺杂. 如加入 $La(NO)_3$，就可以在纳米晶 SnO_2 薄膜中掺杂进镧，用以提高薄膜对乙醇的敏感性能.

2.2　薄膜生长

把上述制得的 $Sn(OH)_4$ 水合胶体过滤并浓缩到所需浓度，按一定比例加入粘合剂 PEG(聚乙二醇，分子量为 20000)，并加入一定量的乙醇. 在清洗干净的 Si 衬底上用旋转涂覆法涂覆 $Sn(OH)_4$ 水合胶，为得到一定厚度的薄膜，需进行几次或几十次的涂覆. 由于烘干后的凝胶在下一次涂胶时又会溶解，故需要预烧处理. 反复利用涂胶机旋转涂覆、预烧，最后经高温烧结即获得所需要的纳米晶 SnO_2 薄膜.

2.3　测试

用美国 PE 公司 1700 型差热-热重分析仪考察原粉的晶化过程. 用日本理学 D/MAX-rA 转靶 X 射线衍射仪对在 Si 衬底上制备的薄膜样品进行了结构分析. 以 Cu $K\alpha$ 为辐射源、石墨单色器.

为了获得纳米晶 SnO_2 薄膜的表面形貌信息，我们用 Nanoscope Ⅲa 原子力显微镜(Digital Instruments CA USA)对经过四次涂覆的 SnO_2 纳米晶薄膜进行了原子力显微镜观察，Si_3N_4 探针，contact 模式.

2.4　FET 式气敏元件的制作[9]

为了考察薄膜的气敏性能，我们采用平面工艺，以纳米晶 SnO_2 薄膜为栅极敏感膜，制作出微米尺寸的 FET 式气敏元件.

3 结果与讨论

3.1 热分析

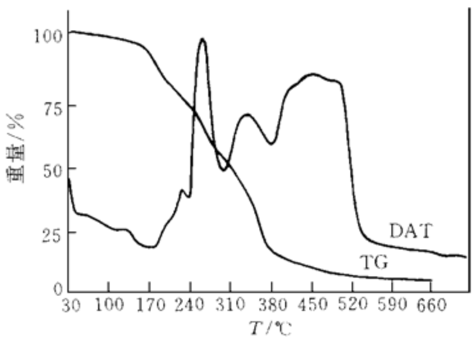

图1 Sn(OH)$_4$原粉的差热分析和热重分析结果

FIG.1 Differential-Thermal Analysis and Thermal Gravity Analysis for Sn(OH)$_4$ Powder

把Sn(OH)$_4$沉淀于80℃烘干,得到Sn(OH)$_4$原粉.原粉的差热分析和热重分析结果如图1所示.DTA曲线中,230℃处的放热峰是原粉中的柠檬酸组分燃烧生成CO_2和H_2O所引起的;264℃处的放热峰是草酸络合物氧化分解的结果;336℃处的放热峰是PEG组分燃烧而形成的;420—520℃之间有一放热峰,对照TG曲线可见无明显失重变化,它是形成纳米晶时的反应峰.温度高于500℃后基本无热失重现象,说明SnO_2晶体形成后有机物已几乎完全燃烧.由于二维成核所需要的结合能比三维成核要大得多,相应生成SnO_2纳米晶薄膜的烧结温度要比生成SnO_2粉体所需的温度要高,因此纳米晶SnO_2薄膜的晶化温度选择在600℃.

3.2 XRD表征

经600℃烧结的SnO_2薄膜的XRD结果如图2所示.由图看出薄膜的衍射主峰出现在26.4°、33.6°、51.7°处.对照SnO_2标准卡,可知所制薄膜材料已形成SnO_2金红石型晶体结构.根据斯特莱公式计算可知,SnO_2薄膜的晶体粒径约为15nm.谱图中未发现Si和SiO_2的衍射峰,说明SnO_2纳米晶薄膜已经完全覆盖了硅表面,且无氧化硅生成.

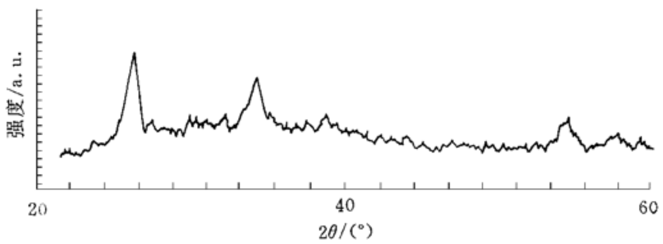

图2 样品的X射线衍射图谱(XRD)

FIG.2 XRD Spectrum of Sample

3.3 AFM照片

用肉眼观察经过四次涂覆的SnO_2纳米晶薄膜,其表面形貌良好,没有龟裂和明显的小岛.用原子力显微镜观测的结果如图3所示.我们发现,SnO_2纳米晶薄膜比较平整,具有比较好的连续性;薄膜表面晶粒比较明显,边缘清晰,可以确定已经形成晶体结构,而且晶粒比较均匀,晶粒直径大约在10nm左右.

3.4 FET式气敏元件性能测试

常温下SnO_2纳米薄膜栅FET式器件在乙醇气氛中漏电流的变化结果见图4.由图中我们可以看出,在还原性气体乙醇气氛中,器件的漏电流减小,掺杂镧的SnO_2纳米薄膜栅器件的测试结果与纯SnO_2纳米薄膜栅器件趋势相同,但变化幅度略大,说明掺杂镧可以提高对乙醇的灵敏度.由于FET芯片没有设计加热部分,因此没有考察其它温度下的情况.我们还测试了SnO_2纳米薄膜栅器件对浓度为1000ppm CH_4、i-C_4H_{10}、NH_3、C_2H_2等还原性气体,结果发现元件漏电流不发生变化,即元件对它们均不敏感.因此可以说,常温下SnO_2纳米薄膜栅FET式器件对乙醇具有比较好的选择性.

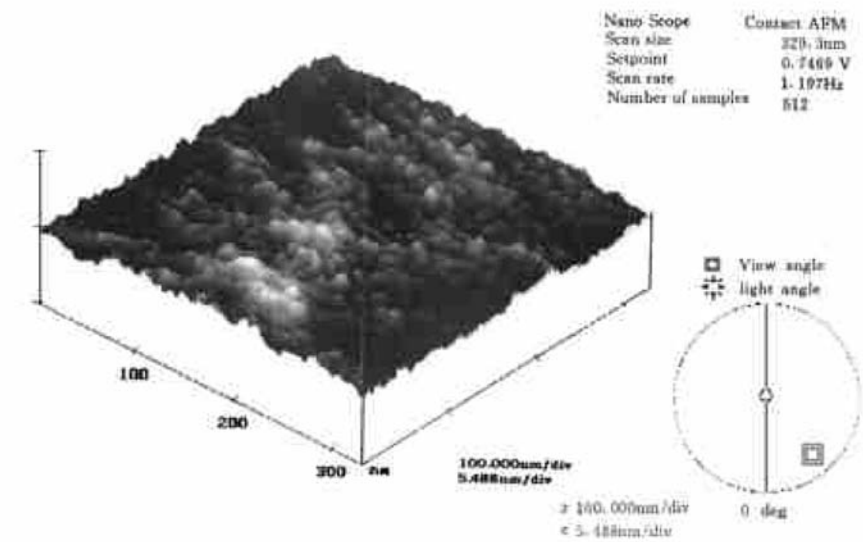

图 3　SnO_2 纳米晶薄膜的原子力(AFM)照片

FIG. 3　Photograph of Atomic Force Microscopy (AFM) of SnO_2 Nanocrystal Thin Film

4　结论

以无机盐为起始原料, 采用简单的 Sol-gel 方法可以制备出表面平整光亮, 具有金红石结构, 平均粒度在 10nm 左右的 SnO_2 纳米晶薄膜. 以该薄膜为敏感体的 FET 式气敏元件对乙醇敏感, 掺杂镧可以提高对乙醇的灵敏度.

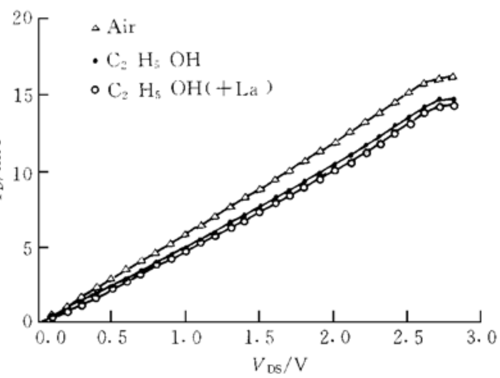

图 4　在空气及乙醇气体中器件漏电流的特性曲线

FIG. 4　Drain Current of Device in Air and in Gas of C_2H_5OH

参　考　文　献

[1] G. Sbervglieri, Sensors and Actuators, 1995, **B23**: 103—109.

[2] V. Demarne and A. Grise, Sensors and Actuators, 1993, **B15—16**: 63—67.

[3] 王巍, 华厚玉, 潘孝仁, 传感器技术, 1997, **16**(1): 12—14[WANG Wei, HUA Houyu and PAN Xiaoren, Journal of Transducer Technology, 1997, **16**(1): 12—14(in Chinese)].

[4] 蒙冕武, 邓希敏, 刘明登, 传感器世界, 1998, **11**: 10—15[MENG Mianwu, DENG Ximin and LIU Mingdeng, Sensor World, 1998, **11**: 10—15(in Chinese)].

[5] 戴国瑞, 姜喜兰, 南金, 张玉书, 半导体学报, 1998, **19**(6): 427—452[DAI Guorui, JIANG Xilan, NAN Jin and ZHANG Yushu, Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **19**(6): 427—452(in Chinese)].

[6] 戴国瑞, 何秀丽, 王宗昌, 南金, 半导体学报, 1998, **19**(10): 745—750[DAI Guorui, HE Xiuli, WANG Zongchang and NAN Jin, Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **19**(10): 745—750(in Chinese)].

[7] 陈晓阳, 孙雅茹, 董海清, 崔志武, 传感器世界, 1998, **11**(10): 10[CHEN Xiaoyang, SUN Yaru, DONG Haiqing and CUI Zhiwu, Sensor World, 1998, **11**(10): 10(in Chinese)].

[8] 周亚光, 传感器技术, 1997, **16**(4): 4—6[ZHOU Yaguang, Journal of Transducer Technology, 1997, **16**(4): 4—6 (in Chinese)].

[9] 索辉, 向思清, 阮圣平, 等, 微细加工技术, 已接收, 待发表[SUO Hui, XIANG Siqing and RUAN Shengping *et al.*, Microfabrication Technology, to be published (in Chinese)].