

薄膜型 SnO_2 气敏元件初探

沈瑜生 张云昌

(中国科学技术大学) (中国科学院合肥智能研究所)

1983年4月23日收到

本文介绍用射频等离子体激活化学汽相沉积 SnO_2 薄膜的方法, 研究了 SnO_2 薄膜气敏元件对液化石油气和氢气的气敏效应, 并对元件的检测机理作了一些探讨。

一、引言

自 T. Seiyama 等人^[1] 1962 年开始研究金属氧化物的气敏效应以来, 利用金属氧化物气敏元件检测空气中易燃易爆气体, 以防止灾难性事故发生已引起人们越来越大的兴趣。现已投入实际使用的主要是一些烧结法制备的 SnO_2 系气敏元件。这种元件稳定性和选择性较差。元件的互换性也差, 即各元件性能差异较大, 这样就给气敏报警器上气敏元件的更换造成困难。同时许多烧结法制备的元件在 0.1%—0.5% 浓度范围内气敏效应和气体浓度间线性关系不好, 而甲烷、氢气、丙烷、异丁烷等许多易燃易爆气体的报警点常需设置在这个范围内, 因而容易产生漏报或误报。为了改善气敏元件的性能, 我们从改变制备工艺和元件结构入手, 进行了薄膜型元件的探索。

二、实验方法

1. SnO_2 薄膜制备

以 SnCl_4 蒸汽和氧气作为反应气体, 在 10 至 10.5 MHz 射频电场激发下, 反应气体等离子体化, 从而可以在稍高于室温的温度下沉积出 SnO_2 薄膜。沉积装置如图 1 所示。 SnCl_4 源置于 30°C 的恒温水浴中, 因反应器内为负压, SnCl_4 蒸汽直接扩散进入反应器。氧气用的是经过 5 Å 分子筛净化的钢瓶气体。 SnCl_4 蒸汽和氧气的流量分别用微调针阀 a、b 控制。沉积时先将玻璃衬底用 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (1:1) 溶液浸泡脱脂, 再用乙醇漂洗后放入反应器, 将反应器抽空至 0.05 托后, 将针阀 a、b 分别调到所需刻度, 接通高频电源。此时反应器内即产生辉光放电, 按热力学方程式

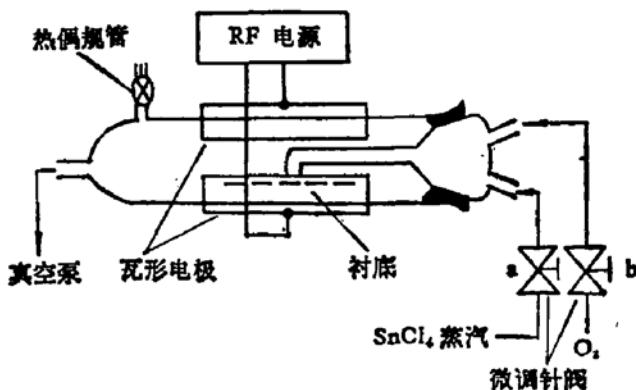


图 1 SnO_2 薄膜沉积装置示意图



开始沉淀。

2. 升温曲线及气敏效应测试

将沉积有 SnO_2 薄膜的基片切割成 $3 \times 5 \text{ mm}^2$ 小片，用银浆将一对铂丝电极焊接到膜上制成气敏元件，这种元件的电阻约为 $100 \text{ k}\Omega$ 。以流动体系外加热法^[2] 测试元件的升温曲线和气敏效应。样品气的浓度用它们和空气的体积比表示。

三、实验结果

1. 沉积参数对沉积的影响

影响沉积的主要因素有 SnCl_4 蒸汽分压、系统总压、衬底位置和衬底温度。沉积速度随 SnCl_4 分压增大而增大，随衬底距喷口距离增加而减小。当 SnCl_4 分压大于 0.1 托时，沉积出的不是致密的膜，而是松散的白色 SnO_2 粉末。正常沉积条件下 SnCl_4 蒸汽分压和氧气分压分别为 0.05 托和 3 托。在此条件下喷口附近的沉积速度约为 170 \AA/min 。沉积速度与时间无关。由于沉积过程中氧是大大过量的（氧分压约为 SnCl_4 分压的 30—100 倍），氧分压的变化对沉积速度无显著影响。

衬底温度对膜的电阻率有重要影响，衬底温度升高会使膜的电阻率大大降低，适当控制衬底温度即可使膜的电阻率在导体和绝缘体之间变化。

当系统总压恒定时， SnCl_4 蒸汽和氧气的分压比越大，膜的电阻率越低。因为 SnO_2 为 n 型半导体， SnCl_4 蒸汽和氧气的分压比增大会增大产物膜的不定比性，从而使 n 型载流子浓度增大。当这两种气体的分压比不变时，系统总压升高产物的电阻率有所降低。因为高频电源本身对反应器有加热作用，而高频加热是和介质密度有关的，介质密度增大会使温度升高，这可能是使产物电阻率降低的原因。

2. 膜的组成与结构

膜的 X 光衍射图如图 2 所示。由此图算出的 d 值与 ASTM 卡片中 SnO_2 的 d 值相近，由此可以确定此膜是由 SnO_2 多晶构成的。电子衍射结果也证实了这一结论。从电镜照片可以看出多晶颗粒的线度约为 1000 \AA 。

3. 元件电导与工作温度及升温速率的关系

元件电导与工作温度有关，当从

20°C 开始以一定速率升温时，开始元件电导随温度升高而升高，在 200°C 附近达到极大值，此后则随着温度的升高而降低，在 300°C 附近达到极小值， 300°C 以上电导又随工作

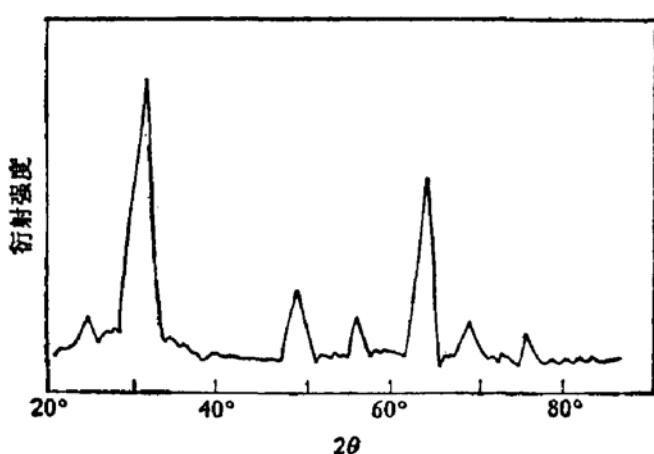


图 2 X 光衍射图

温度的升高而缓慢上升(图3)。升温曲线上电导峰(电导极大值)的位置与起始温度及升温速率 β 有关。起始温度升高、 β 增大都使电导峰向高温方向移动。从图3中可以看到,在同样起始温度下,电导峰出现的温度 T_m 随升温速率 β 的增大而升高。

4. 元件的气敏效应

元件对液化石油气和氢气的气敏效应如图4所示。图中 V_0 和 V_i 分别是样品气浓度为零及 C_i 时的检出电压,以 V_i/V_0 表示元件的气敏效应。从图中可以看出气敏效应随样品气浓度增大而增大,也随工作温度升高而增大。在样品气浓度为0.1%—0.5%范围内最灵敏,这时气敏效应和气体浓度间有线性关系,克服了烧结型元件在此范围内线性关系不好的缺点。元件对液化石油气和氢气的响应和恢复时间约为10秒,最低可检测浓度为400 ppm。

从图4中可以看到该元件在工作温度直到340℃时对3%以下的甲烷没有效应,表现出具有一定的选择性,可以在甲烷存在下检测氢气。

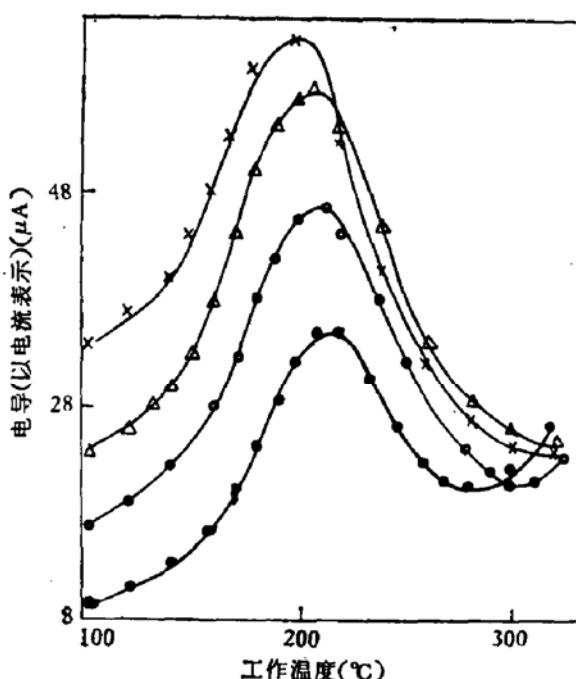


图3 元件电导与工作温度及升温速率的关系

$\times \beta = 0.303$ 度/秒 $\triangle \beta = 0.362$ 度/秒
 $\circ \beta = 0.490$ 度/秒 $\bullet \beta = 0.650$ 度/秒

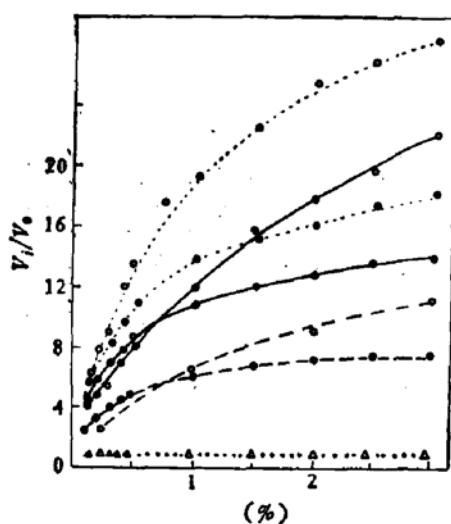


图4 气敏效应与气体浓度及工作温度的关系

● 氢气 --- 260°C ○ 液化石油气
 — 300°C △ 甲烷 340°C

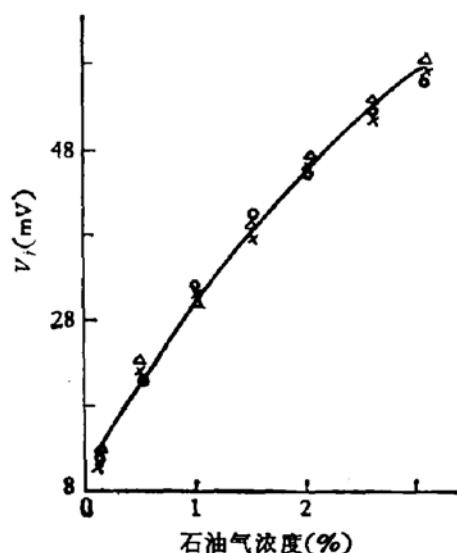


图5 元件在石油气中电导的稳定性

元件工作温度为300°C

5. 元件的稳定性

图 5 是对元件连续四天的测试结果。可以看出元件在石油气中电导的四轮测试值基本一致，其误差接近于测试系统本身误差。当工作温度和检测气氛不变时，元件的电导-时间曲线为一平行于时间轴的直线。

6. 制备过程的重现性和元件的互换性

射频等离子体激活化学汽相沉积法制备 SnO_2 薄膜过程有较好的重现性。当衬底温度、衬底位置、 SnCl_4 蒸汽流量和氧气流量不变时，各批产物膜间电阻率的差别不大于 $\pm 10\%$ 。用此膜制成的气敏元件在同样工作温度下对同样浓度样品气的气敏效应的差别不大于 $\pm 20\%$ ，各元件的气敏效应曲线都与图 4 中曲线形状相近，在 $0.1\%-0.5\%$ 间都有线性关系。

四、讨 论

1. 氧在 SnO_2 表面进行化学吸附的活化能

电导峰处吸附活化能和温度间有如下关系^[3]： $\ln(T_m^2/\beta) = E/kT_m - \ln C$
其中 E 为吸附活化能， k 为玻尔兹曼常数， C 是一与温度及升温速率无关的常数。

利用图 3 中的 T_m 和 β 值，以 $\ln(T_m^2/\beta)$ 对 $1/T_m$ 作图得一直线（图 6），该直线的斜率为 E/k ，由此可以算出氧在 SnO_2 薄膜表面的吸附活化能为 18.2 千卡/克分子。而氧在 SnO_2 烧结体表面的吸附活化能为 26.7 千卡/克分子^[3]。这可能就是薄膜型元件响应和恢复较快的原因所在。

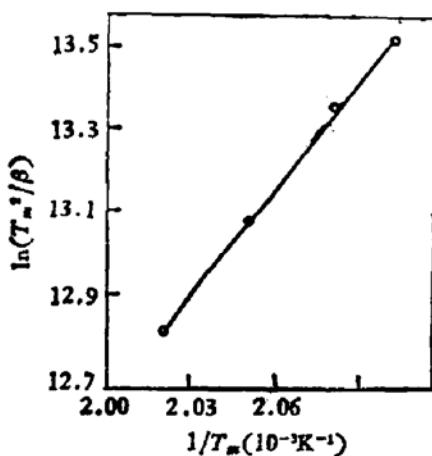


图 6 $\ln(T_m^2/\beta)-1/T_m$ 间的关系

2. 元件的检测机理

SnO_2 属四方晶系、金红石结构。每个晶胞中有 2 个锡原子、4 个氧原子。每个锡原子周围有 6 个氧原子以近似正八面体配位，每个氧原子周围有 3 个锡原子以近似正三角形配位。最外一层锡原子和氧原子不能满足这种条件，其配位数分别为 5 和 2。由鲍林规则可以算出最外层氧原子和锡原子生成的静电键总强度分别为 $1\frac{1}{3}$ 和 $3\frac{1}{3}$ 静电键，剩余价力都是 $2/3$ 静电键。当暴露到空气中时，这些氧原子有吸附还原性气体分子的趋势，而锡原子则有吸附空气中氧的趋势。M. Nitta^[3] 和 J. F. Boyle^[4] 等人的研究结果表明，氧在 SnO_2 表面的吸附为离解吸附，即一个锡原子只吸附一个氧原子，因此被吸附的氧原子的剩余价力为 $4/3$ 静电键，比晶格表面氧的剩余价力正好大一倍，所以可以认为， SnO_2 元件在还原性气氛中电导率增大主要起因于化学吸附氧对还原性气体分子的吸附。因为这种吸附会使还原性气体分子的电子云向

晶体表面偏转，增大表面电荷密度，从而使电阻降低。

3. 影响升温曲线的因素

图3中所示的升温曲线可以从氧在 SnO_2 表面吸附出发、结合半导体导电理论得到解释。低温时氧的吸附很微弱，这时温度对电导的影响是主要的，温度升高，晶体中电子运动速度加快，使载流子迁移率增大，这时电导率随着工作温度升高而增大。到 200°C 附近，空气中氧分子的平均能量高于进行化学吸附所需的活化能，吸附量迅速增大，而氧的吸附会使表面电荷密度降低，所以电导率随着工作温度升高而降低。当氧的吸附量达到最大时电导出现极小值。温度继续升高则对载流子的加速作用增大，同时由于化学吸附为放热过程，平衡吸附量随温度升高而降低，这两种作用都倾向于使电导增大。但高温时晶格振动加剧，加剧了对载流子的散射作用，使载流子迁移率降低，从而使电导降低，部分抵消了前两种效应，所以随着温度升高电导还有缓慢上升。

图7支持了上述推论。从图7中可以看到，当在空气中以一定速度升温时，升温曲线上有电导峰出现，而以同样起始温度和升温速率在氩气中升温时，直到 350°C 也没有电导峰出现，同时电导

值均高于同样温度下在空气中的电导值。氩气为惰性气体，很难和 SnO_2 表面作用而使电子向晶体表面偏移，因此，出现这种现象的原因只可能是当元件在氩气中时，原来吸附在元件表面上的氧解吸了。因为没有氧的吸附，所以升温曲线上也就不出现电导峰。

4. 决定元件最低工作温度的条件

图8表明了气敏效应与工作温度的关系。从图8中可以看到，气敏效应随着工作温度升高而增大。但 220°C 以前曲线很平缓，220°C 以后气敏效应才随工作温度升高而迅速增大。220°C 正好接近于电导峰处的温度，这就是说在电导峰以前的温度下气敏效应是微弱的。事实上尽管电导峰的位置随使用环境不同而稍有不同，但无论电导峰出现于何温度，在其以前温度下气敏效应都是微弱的，因此必须使元件在其电导峰以后的温

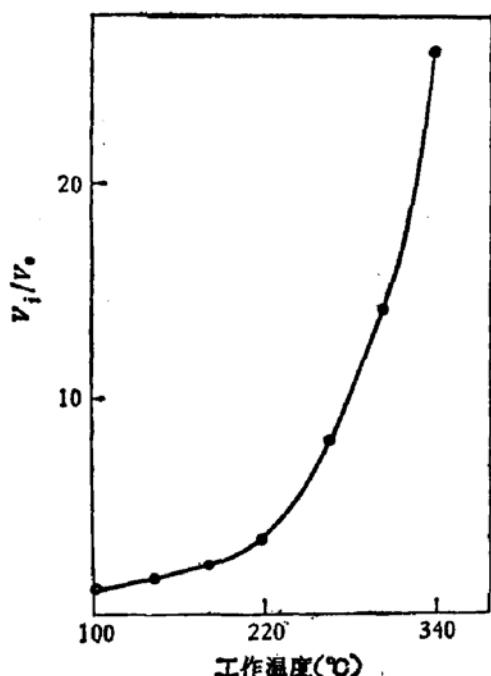


图8 气敏效应与工作温度的关系

图中各点都是指对 3% 石油气的气敏效应
度下工作。

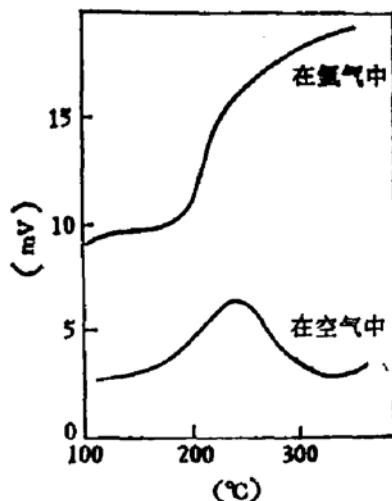


图7 环境气氛对升温曲线的影响

5. 存在问题和解决途径

长期稳定性和选择性是解决气敏元件可靠性问题的关键因素,通过掺入 Sb 等体原子价控制杂质,进一步探索薄膜制备条件和元件老化条件;牺牲一点灵敏度和选择性而降低元件工作温度,可能会对提高元件长期稳定性有帮助。通过掺入不同的杂质和选择适当的工作温度有可能提高元件的选择性。当待测气体和干扰气体分子的大小差异较大时,可以在膜上涂一层适当孔径的分子筛膜,以滤除分子较大的气体^[4]。当待测气体分子较小而浓度变化又慢时,用半透膜滤去大分子气体以排除干扰是一有效办法。例如检测因变压器故障而产生的氢气时,就可以用有机半透膜让氢气选择透过而进入测试室,从而排除变压器油中产生的烃类气体的干扰。

五、结 论

以 SnCl_4 蒸汽和氧气作为反应气体,用 10 至 10.5 MHz 射频电场激发,可在稍高于室温的温度下淀积出均匀的 SnO_2 多晶薄膜,淀积过程有较好的重现性。适当控制淀积条件即可使膜的电阻率在很大范围内变化。用此膜制成的气敏元件对液化石油气和氢气有较高的效应。在 0.1%—0.5% 范围内气敏效应和样品气浓度间有线性关系。该薄膜型元件有一定的互换性和稳定性,可望用于检测液化石油气和氢气的泄漏。

工作中曾得到中国科学技术大学应用化学系楼吉人同志不少帮助,彭定坤同志、钱逸泰同志、胡克鳌同志也提过不少有益建议,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani, *Anal. Chem.*, 34, 1502 (1962).
- [2] 陈小明、缪友贵、江龙生、陈祖耀,中国科学技术大学学报, 6(1), 178(1976)。
- [3] M. Nitta, S. Ohtani and M. Haradome, *J. Electron. Mater.*, 9, 727 (1980).
- [4] J. F. Boyle, *J. Electron. Mater.*, 6, 717 (1977).
- [5] G. N. Advani and A. G. Jordan, *J. Electron. Mater.*, 9, 29 (1980).

Study of SnO_2 Thin Film Gas Sensors

Shen Yusheng

(University of Science and Technology of China)

Zhang Yunchang

(Hefei Institute of Intelligent Machines, Academia Sinica)

Abstract

A method to deposit SnO_2 films by plasma CVD is introduced. The sensitivity of the thin film sensors to the LP gas and H_2 together with their mechanism of operation are studied.