

# **SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜界面过渡层的性质及其形成机制研究**

马晓翠 闫大卫 吴军 王宗昌 邹慧珠

吉林大学电子科学系,长春 130023

(1991年11月22日收到;1992年2月29日收到修改稿)

用等离子体化学气相沉积法制备 SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层膜的界面处存在着一个厚度约为数百埃的 O-Sn-Fe 过渡层,而通常化学气相沉积法所制备的 SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜不存在与其相似的过渡层。不同 SnO<sub>2</sub>含量的烧结型 SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的电导及气敏测量分析结果支持过渡层具有低电导、低灵敏特性的假设。AES,XPS 及气敏特性的研究表明,退火过程不是形成过渡层的主要原因。过渡层的形成源与沉积过程中的等离子体的作用。

PACC: 6865,8115H,8280

## 一、引言

薄膜 SnO<sub>2</sub>材料对可燃性气体具有较高的灵敏度,重复性好,易于集成,可望用于开发新一代传感器。我们已经报道了用等离子体化学气相沉积(PCVD)法制备的 SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜传感器在保持单层 SnO<sub>2</sub>薄膜的高灵敏度的同时,气敏稳定性得到了明显改善<sup>[1]</sup>;讨论了稳定性改善的原因<sup>[2]</sup>;比较了单层 SnO<sub>2</sub>薄膜与 SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜的气敏及电学特性的差异,引入了一个包括过渡层在内的假设,定性地解释了所观测的实验现象<sup>[3]</sup>。本文将着重讨论界面过渡层的性质及其形成机制。

## 二、样品的制备

SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层薄膜材料的结构及 PCVD 法制备多层膜样品的实验装置、实验方法与文献[2]、[3]相同。实验中所用样品的气敏特性及电导测量均在230℃条件下进行。

### 1. 烧结型样品的制备

Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-nH<sub>2</sub>O 用去离子水溶解,50℃下滴加氨水至 pH 值为 7.2 时,产生大量沉淀物,用离心机分离,去离子水冲洗 20 次,在 110℃下干燥 16 小时,则可制得 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末。用 SnCl<sub>4</sub>-5H<sub>2</sub>O 代替 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-nH<sub>2</sub>O,按相似方法可制得 SnO<sub>2</sub>粉末。将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SnO<sub>2</sub>粉末按 SnO<sub>2</sub>(mol%)含量混合,在玛瑙钵中研磨 4 小时。研磨后的混合粉末在 320kg/cm<sup>2</sup>压力下压

\* 国家自然科学基金资助项目。

制成直径为5.0mm 厚度为1.5mm 的薄片,作为材料电导测量样品。研磨后的混合粉末调成糊状,均匀涂敷在带有 Pt 引线的陶瓷管上,则得到材料气敏特性测量样品。所制得的电导及气敏测量样品均在空气气氛中400℃下,经8小时退火处理。

## 2. CVD 样品的制备

$\text{SnCl}_4$  和  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分别作为沉积  $\text{SnO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜的 Sn 和 Fe 的源。 $\text{SnCl}_4$  和  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  源瓶均保持恒温25℃。源蒸气由氧气携带进入反应室。沉积  $\text{SnO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜时,带有 Pt 引线的陶瓷衬底分别被加热至600℃和350℃。所制得的薄膜均在400℃下,空气气氛中退火8小时。 $\text{SnO}_2$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜厚度由椭偏仪测量。

## 三、实验结果

### 1. 多层膜的 K 值随 $\text{SnO}_2$ 层沉积时间的变化

在文献[3]中,我们引入  $K$  值描述由敏感气氛所引起的电导变化。

$$K = I_p(S - 1)/V.$$

这里  $S = I_p/I_0$  是薄膜材料的灵敏度,  $I_p$  和  $I_0$  分别为敏感气氛和空气气氛中的电流值,  $V$  是所加电压。具有较厚的  $\text{SnO}_2$  层的  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  多层膜的  $K$  值随  $\text{SnO}_2$  沉积时间的变化是复杂的,在文献[3]中由引入的界面过渡层模型给予了详细的讨论。当  $\text{SnCl}_4$  引入反应室后的初始阶段,  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  多层薄膜的  $K$  值随沉积时间的变化如图1所示。在Ⅰ区  $K$  值随着沉积时间的增长而增加。虽然  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  也是很重要的敏感材料,但我们发现如果很仔细地生长,避免掺杂,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜对乙醇的灵敏度要比  $\text{SnO}_2$  薄膜低得多<sup>[4]</sup>。由于在Ⅰ区  $K$  值随沉积时间增长而下降,因此Ⅰ区  $K$  值的增加不能简单归于  $\text{SnO}_2$  层的作用,这里可能暗含着某种复杂的效应。我们认为很可能是在等离子体化学气相沉积过程中,等离子体的作

用使 Sn 原子具有较高的能量,而有可能穿过表面进入  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  内部, Sn 掺杂效应导致了  $K$  值随沉积时间的增长而增加。当  $\text{SnO}_2$  层的沉

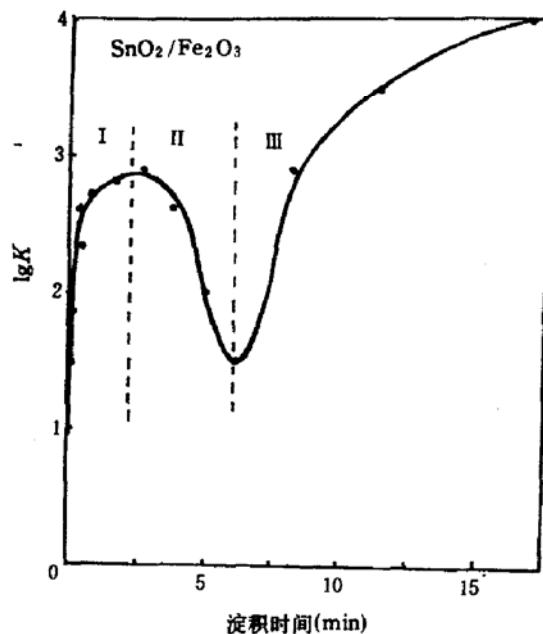


图1 PCVD 法制备的  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  多层膜的  $K$  值随  $\text{SnO}_2$  层沉积时间的变化 300ppm 乙醇气氛

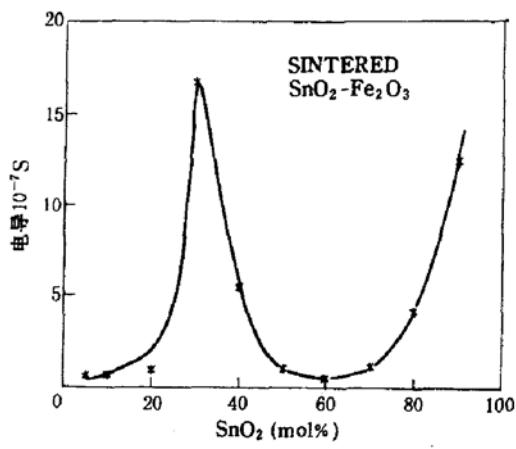


图2 烧结型  $\text{SnO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料的电导随  $\text{SnO}_2$  (mol%) 含量的变化

积时间很短时所生长的多层膜样品的XRD测量显示材料仍为刚玉结构,和作为基底的 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的衍射峰无明显差别<sup>[4]</sup>.这进一步支持了我们的假设.图1的Ⅰ、Ⅱ区分别对应文献[3]中图3的(1)和(2)区.

## 2. SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的气敏及电导特性

图2和图3分别为烧结型SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的电导及在300ppm乙醇气氛中的灵敏度随SnO<sub>2</sub>(mol%)含量的变化.由图可见灵敏度及电导的变化规律分别与图1及文献[3]中图4所示PCVD多层膜的K值及电导随SnO<sub>2</sub>层沉积时间的变化相似.当SnO<sub>2</sub>(mol%)含量较低时,灵敏度及电导均随着SnO<sub>2</sub>含量的增加而增加.这与文献[5]所报道的结果相似.当SnO<sub>2</sub>与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量相接近时,电导及灵敏度皆较低.这些结果有力支持了我们对过渡层存在以及过渡层具有低灵敏度和低电导的假设.

## 3. 多层膜退火前后的特性比较

PCVD薄膜制备过程中,沉积时间很短,一般在10—20分钟左右,衬底温度为250℃,为了得到特性稳定的薄膜材料,样品在400℃空气气氛中经8小时退火.相比之下沉积过程的热扩散作用是微弱的,为此我们首先对退火前后的SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层膜样品进行了对比测量分析.

### (1)俄歇电子能谱测量

使用LAS 3000联合谱仪对退火前后的SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层膜样品进行了俄歇分析.在相同的氩离子刻蚀条件下所得到的AES深度剖面图如图4所示.(a)为退火前的样品,(b)为退火后的样品,样品的SnO<sub>2</sub>层厚度约为30nm.退火前后剖面图十分相似,在SnO<sub>2</sub>与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面附近均存在一较宽的O、Sn、Fe共存区.由此知退火过程并不明显影响界面过渡层的形成.

### (2)X射线光电子能谱测量

对退火前后的SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层膜样品用VG ESCALAB MK II光电子能谱仪进行了测量和分析,结果如图5所示.其中(a)为退火前的样品,(b)为退火后的样品,样品的SnO<sub>2</sub>层厚度约为30nm.XPS测量中所记录的区域是700—750eV能谱区.图中出现的强峰是Sn的3p<sub>3/2</sub>和3p<sub>1/2</sub>峰.位于711eV和724eV处的弱峰,其间隔为13eV,判定为Fe-O键2p<sub>3/2</sub>和2p<sub>1/2</sub>峰.和Sn3p<sub>1/2</sub>峰比较,这两个峰的强度在退火后增加.由此可知多层膜的界面附近(约为数十纳米)SnO<sub>2</sub>层内存在着Fe,而退火仅使其浓度略有增加.

### (3)气敏特性的测量

在300ppm乙醇气氛中,我们对退火前后的SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层膜样品的气敏特性进行了测量.尽管热退火过程可以改善敏感材料的稳定性,并且在很多情况下使材料的灵敏度略有降低,但退火前后的K值随SnO<sub>2</sub>层沉积时间的变化规律十分相似,这表明退火过程对过渡层的性质没有产生明显的影响.

## 4. CVD法制备多层膜的气敏特性

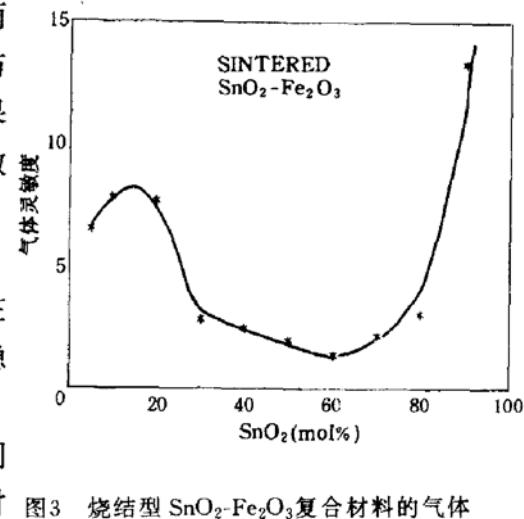


图3 烧结型SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的气体灵敏度随SnO<sub>2</sub>(mol%)含量的变化

300ppm乙醇气氛

我们用通常化学气相沉积法制备了  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  多层薄膜材料, 其排列结构与 PCVD 样品相同。在 300ppm 乙醇气氛中, CVD 多层膜样品的  $K$  值随  $\text{SnO}_2$  层厚度的变化如图 6 所示。在相同的测量气氛及测量条件下, CVD 法所制备的多层膜的  $K$  值随  $\text{SnO}_2$  层厚度的变化规律与 PCVD 法生长的多层膜的  $K$  值的变化规律完全不同, 并不存在与 PCVD 样品相似的过渡层, 而且退火前后的  $K$  值变化规律相同。这进一步说明退火不是产生过渡层的主要原因, 过渡层的形成与薄膜制备的具体过程关系甚大。

#### 四、讨 论

一般说来, 在两种不同物质的薄膜界面处总存在着界面过渡层。过渡层的存在不仅与两种物质有关, 而且还与薄膜制备的工艺条件有关。两种晶格失配甚小的材料, 在严格控制工艺条件下, 如用 MBE 和 MOCVD 法可生长出几乎没有过渡层的界面。但在较高温度下工艺过程如 Si 衬底热生长  $\text{SiO}_2$ , 一般认为界面附近皆存在过渡层。但在许多情况下其界面过渡层是很薄的, 厚度不超过 2—5nm<sup>[6]</sup>。而在本实验中, 观测到 PCVD 法制备的  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  多层膜样品的界面处存在着一较厚的过渡层(30nm 数量级), 而且表现了反常的电学及气敏特性<sup>[3]</sup>。多层膜退火前后的测量分析结果表明, 退火过程并没有明显影响过渡层的形成, 也没有明显改变过渡层的性质。尽管 CVD 法制备多层膜的温度明显高于 PCVD 法的制备温度, 然而并不存在与 PCVD 样品相似的过渡层。因此我们不能将过渡层形成的主要原因归为温度的影响。然而退火过程对材料的微观结构是有影响的。图 7 为不同温度下退火的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜样品的 X 光衍射谱。未退火的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜为无定形状态, 而经 600°C 8 小时空气气氛中退火后的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  样品的衍射峰明显增加, 并由峰位判定此时  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜为  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

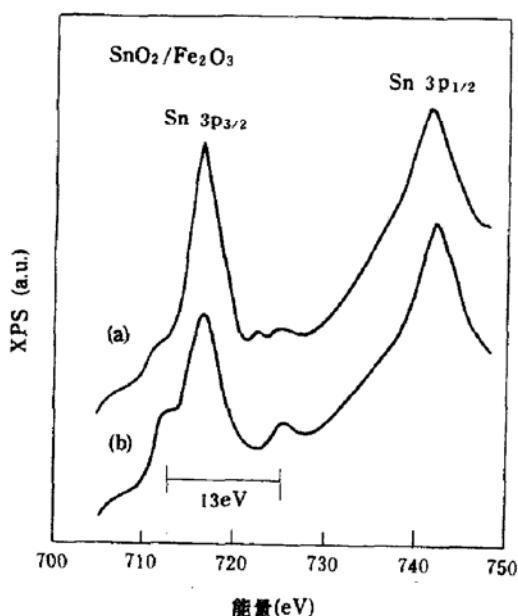


图 5 PCVD 法制备的  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  多层膜的 XPS 谱  $\text{SnO}_2$  层厚度约为 30nm (a) 为退火前的样品, (b) 为空气气流 400°C 8 小时退火后的样品

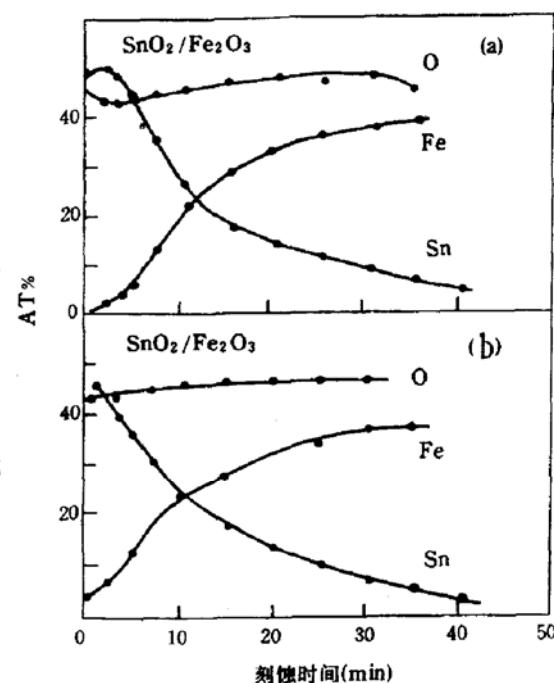


图 4 PCVD 法制备的  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  多层膜的 AES 剖面图  $\text{SnO}_2$  层厚度约为 30nm (a) 为退火前的样品, (b) 为空气气流 400°C 8 小时退火后的样品

薄膜的制备过程与界面过渡层的形成有直接的关系。在多层膜的 CVD 制备过程中, 汽化

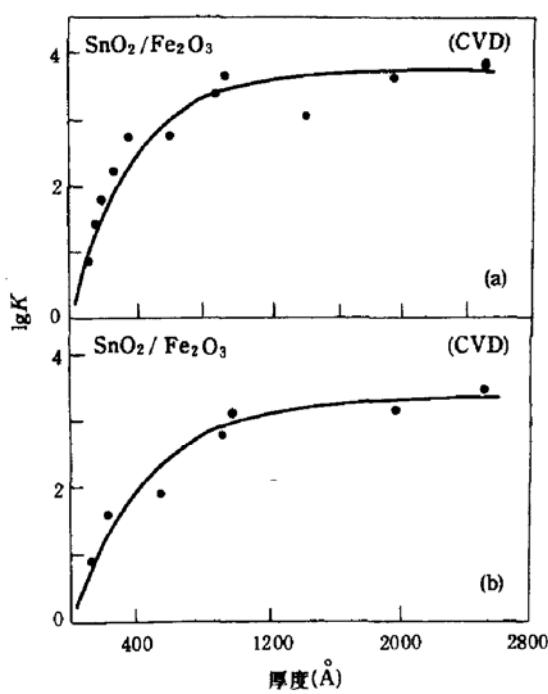


图6 CVD法制备的SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多层膜的K值随  
SnO<sub>2</sub>层厚度的变化 300ppm乙醇气氛 (a)  
为退火前的样品, (b)为空气气氛400℃8小时  
退火后的样品

的SnCl<sub>4</sub>向已经沉积了一层Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的基片表面扩散, 被表面吸附, 并在被加热的基片表面与氧发生反应, 所生成的固相反应物SnO<sub>2</sub>沉积在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层上。反应的自由能由加热的基片提供。图6所示的K值随SnO<sub>2</sub>层厚度的变化, 明显的不同于图1, 是正常的。这意味着, 在SnO<sub>2</sub>层的沉积过程中, 作为基片的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层并不参与反应。由此可以看出, 在用CVD法沉积SnO<sub>2</sub>时, 在所使用的600℃的温度下, Fe在SnO<sub>2</sub>中和Sn在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的扩散系数都是不高的。由于Sn、Fe原子向邻近层的扩散几率很小, 因此在SnO<sub>2</sub>层与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的界面处不易形成较厚的过渡层。在等离子体气相化学沉积中, 通常是利用低压等离子体, 其过程是非平衡的, 非常复杂<sup>[7,8]</sup>。由于等离子体的介入, 使得用PCVD法制得的薄膜与一般CVD法制备的薄膜在性质上可能有很大差别。如前所述, 热扩散的作用对过渡层的形成的贡献是很微弱的。等离子体可以使气态中的离子具有高达1eV数量级的能量, 这样的粒子

在到达衬底表面时, 不仅可能和固体表面相互作用而形成薄膜, 而且由于能量可能传递给表面上的其他原子, 而使之脱附, 重新返回到气态中去, 然后, 这样的粒子又可能重新被固体表面吸附而参与生长薄膜的过程。当在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层上生长SnO<sub>2</sub>时, 不能排除衬底表面上的Fe原子被激发而脱附到气态, 并再被吸附, 参与SnO<sub>2</sub>层的形成过程。

另一重要的因素是被等离子体激发的固态中的表面附近的粒子的相互作用。我们不仅要考虑气体中的反应, 而且还要考虑衬底表面及表面附近的反应<sup>[9]</sup>。事实上, 在用等离子体CVD制备SnO<sub>2</sub>薄膜的过程中, 表面上的反应起着关键作用<sup>[10]</sup>。在我们的研究中样品置于等离子体辉光区中, 等离子不仅激发气态中的分子和原子, 而且也可以使衬底表面附近的分子和原子具有活性, 这些被激发的O、Sn、Fe原子或分子, 具有较高能量, 它们的相互作用使Sn可以进入Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层, Fe也可以进入SnO<sub>2</sub>层中。在考虑等离子体CVD

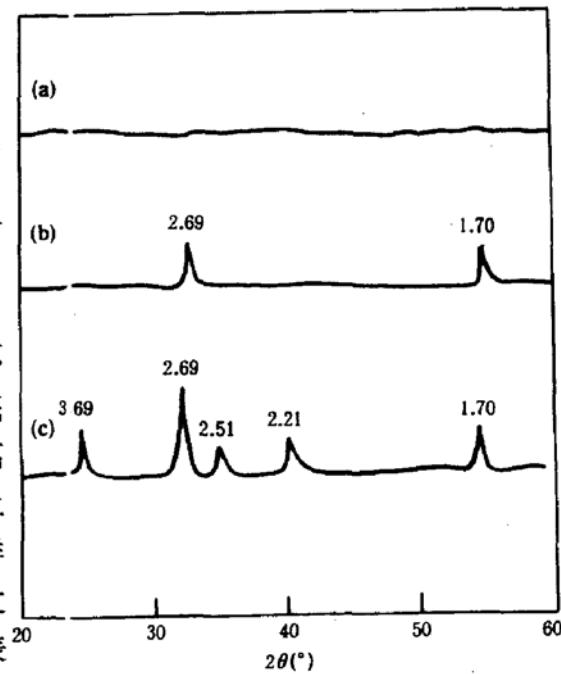


图7 PCVD法制备的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的XRD谱 (a)为退火前的样品, (b)为400℃, (c)为600℃空气气氛8小时退火后的样品

和 CVD 制备的薄膜的异同时,还应考虑用等离子体 CVD 淀积的薄膜质地较疏松及具有多孔性. 用 CVD 制备的同种薄膜的气敏灵敏度明显低于用等离子体 CVD 制备的薄膜, 重要原因之一可能就是由于等离子体 CVD 薄膜的多孔性, 因而比表面积较大. 这种疏松的质地给粒子的扩散造成了有利条件, 促进了较厚的过渡层的形成.

等离子体过程在能量上和状态上都是不平衡的, 对其过程及其影响的分析相当复杂. 对等离子体 CVD 薄膜的形成过程中等离子体的影响的细致实验研究正在进行之中<sup>[11]</sup>.

综上所述, 可将等离子体 CVD 制备的多层膜的界面附近区域的形成简述如下: 在  $\text{SnO}_2$  层沉积的初始阶段, 进入  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  层中 Sn 的浓度很低的情况下, 此时并未形成过渡层, Sn 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  层中仅起掺杂作用,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  层的灵敏度随着进入薄层中 Sn 浓度的增加而增大, 这正是图 1 中 I 区所示的情况. 当 Sn 与 Fe 的比率增加至相接近时, 则形成性质既不同于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  也不同于  $\text{SnO}_2$  层的低灵敏低电导的过渡层. 烧结型  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的  $K$  值及电导随  $\text{SnO}_2$  含量的变化以及 XPS 和 AES 的测量结果均支持上述讨论.

## 五、结 论

PCVD 法制备的  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  多层膜, 在  $\text{SnO}_2$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  界面附近存在着一较厚的界面过渡层. 在  $\text{SnO}_2$  层淀积的初始阶段, Sn 原子在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  层仅起掺杂作用, 当 Sn 与 Fe 具有相同数量级时形成低灵敏低电导的过渡层.

退火过程对材料的微观结构有明显影响, 但对过渡层的形成影响甚小. 过渡层的形成与薄膜制备的具体工艺过程关系密切. CVD 法制备的  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  多层膜, 在  $\text{SnO}_2$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  界面附近不存在与 PCVD 法生长的  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  多层膜相似的较厚的过渡层. PCVD 过程中的等离子体的作用是产生界面过渡层的主要原因.

尚绪冰、凌征涛、孙文政等同志参加了部分工作, 在此表示感谢.

## 参 考 文 献

- [1] 马晓翠, 闫大卫, 戴国瑞, 邹慧珠, 仪表材料, **21**, 159(1990).
- [2] Ma Xiaocui, Yan Dawei and Liu Xiaoxun, 10th Inter. Conf. Vacuum Metal., p. 157, Beijing (1990).
- [3] 马晓翠, 闫大卫, 邹慧珠, 半导体学报, **12**, 423(1991).
- [4] 马晓翠等, 待发表.
- [5] Y. Nakatani, M. Sakai and M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 912(1983).
- [6] M. Takakura, T. Sunada, S. Miyazaki and M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2324(1989).
- [7] M. J. Rand, *J. Vac. Sci. Techno.*, **16**, 420(1979).
- [8] H. W. Drawin, *Pure and Appl. Chem.*, **48**, 133(1976).
- [9] 金曾孙, 薄膜制备技术及其应用, 第五章, 吉林大学出版社, (1989).
- [10] Yan Dawei and Lang Baojun, *Vacuum*, **42**, 919(1991).
- [11] 闫大卫, 马晓翠, 王宗昌, 待发表.

## Properties and Formation of Interface Transition Layer for SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Perpared by Plasma CVD

Ma Xiaocui, Yan Dawei, Wu Jun, Wang Zongchang and Zou Huizhu

*Department of Electronic Science, Jilin University, Changchun, 130023*

(Received 22 November 1991; revised manuscript received 29 February 1992)

### Abstract

A Thick interface transition layer exists near the interface between the SnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer for SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films perpared by plasma CVD. The sensitivity and conductance change of the sintered SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensors with the amount of SnO<sub>2</sub>(mol%) is similar to the variation of K value and conductance with the deposition time of the SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. The results support that the transition layer is assumed with lower conductance and sensitivity to flammable gas. The XPS and AES measurement results obtained from the SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films show that the thermal annealing process does not influence obviously the formation and existence of the transition layer. We cannot find a transition layer similar to that in plasma CVD samples to exist in CVD SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples, although the CVD deposition temperature was higher than that for plasma CVD. The main reason for formation of the transition layer can be attributed to the effects of the plasma in the plasma CVD deposition process at low pressure.

PACC: 6865, 8115H, 8280