

α -Fe₂O₃ 薄膜的制备、结构和气敏特性

严北平 彭军 柴常春

(西安电子科技大学微电子所 西安 710071)

摘要 采用等离子增强化学气相淀积工艺(PECVD)制备出了 Fe₂O₃ 薄膜。用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析了薄膜的结构、表面形貌和粒度。研究了薄膜对乙醇、液化石油气、煤气和氢气的敏感特性。结果表明所研制的薄膜对乙醇有较高灵敏度,其检测下限可达 1ppm,而对液化石油气、煤气和氢气不太敏感,具有优良的选择性。

关键词 α -Fe₂O₃ 薄膜,气敏特性,气敏元件

1 引言

γ -Fe₂O₃ 具有显著的气敏特性已为人们所认识^[1]。 γ -Fe₂O₃ 是氧化铁粉的典型晶相之一,它与磁铁矿石(Fe₃O₄)一样,其晶体结构亦为尖晶石结构。 γ -Fe₂O₃ 的气敏特性可解释为:由于 γ -Fe₂O₃ 与 Fe₃O₄ 之间存在连续的固溶体从而导致二者之间有一个可逆的氧化还原过程。

另一方面,具有刚玉型晶体结构的 α -Fe₂O₃ 一直被认为不具有气敏特性,这是因为在 α -Fe₂O₃ 与 Fe₃O₄ 之间不存在可逆的氧化-还原过程。然而 Y. Nakatani 等人^[2]在水解淀积法制备的 α -Fe₂O₃ 中通过掺入 SO₄²⁻ 离子,可使其像 γ -Fe₂O₃ 一样也具有显著的气敏特性。

迄今,实用化的气敏元件多为烧结型,这种类型的元件互换性差,且不利于集成。考虑到未来社会对集成传感器的要求,薄膜型气敏元件更具生命力。ZnO 和 SnO₂ 薄膜气敏元件的研究工作已有不少报道^[3-6],而有关 Fe₂O₃ 薄膜气敏特性的研究国内外尚不多见。最近徐甲强等人^[7]报道了以金属有机物二茂铁和氧气为源物质,采用 CVD 方法制备非掺杂 α -Fe₂O₃ 的研究工作。本文以五羰基铁(Fe(CO)₅)和氧气为源物质,采用等离子增强化学气相淀积方法(PECVD)制备出了 α -Fe₂O₃ 薄膜,这种薄膜无需掺杂便对乙醇呈现出较高的灵敏度和较低的检测下限。而对液化石油气(LPG)、煤气和氢气不太敏感,具有优良的选择性。

1993-12-06 收到,1994-05-24 定稿

严北平 男,1960年生,讲师,现从事传感器、半导体异质结器件等方面的研究工作。

彭军 男,1942年生,副教授,现从事气敏传感器的研究。

柴常春 男,1960年生,工程师,现从事气敏传感器的研究。

2 实 验

2.1 α - Fe_2O_3 薄膜的制备

所采用的淀积设备是平板电容耦合式淀积台,如图 1 所示。反应室为全不锈钢结构,上下极板分别与射频功率源的输出端相接,下极板作为承片台。为了提高淀积膜的均匀性,下极板是转动的,并可用电炉加热。射频发生器功率为 0—200 W,频率为 13.6 MHz。本实验采用的典型功率为 100W。

由于 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 常温下为液体,故采用氩气鼓泡携带法将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸汽引入反应室。所使用的衬底材料为单晶硅片和陶瓷片。衬底经清洗烘干后置入反应室,启动真空泵,同时衬底加热,待真空度达到预定值,通入反应气体,并开启射频源开始淀积,控制淀积时间和气体流量,可以控制膜层厚度。

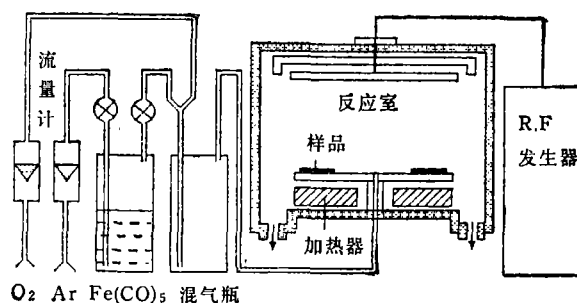


图 1 PECVD 系统示意图

2.2 元件结构设计和气敏特性测量

为了检测 Fe_2O_3 薄膜的气敏特性,将测试样品设计成图 2 所示结构。在陶瓷基片上用钯银导电浆料按标准厚膜印刷工艺制成叉指状电极, Fe_2O_3 薄膜淀积在已制做好电极的陶瓷片上。气敏特性测试是在专用配气箱中进行的,样品气的浓度用它们与空气的体积比表示,样品温度是通过调节样品底下电炉的电压来调整,并用热电偶来测量。样品电阻用 ZC-36 型高阻仪测量。

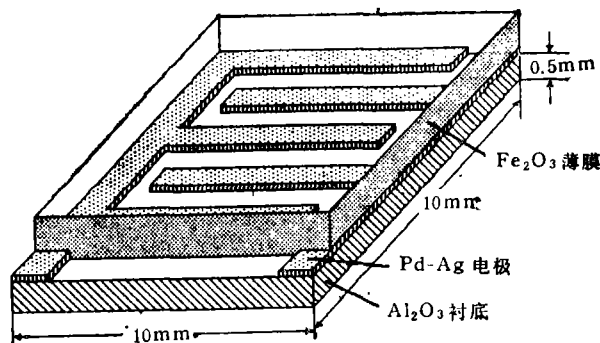


图 2 气敏元件结构示意图

元件的响应恢复特性是在 1000ppm 的乙醇气体中测量的。样品固定在一个带有小电炉的支架上,待样品温度达到并保持在一定数值时,将支架突然放入装有 1000ppm 乙醇气体的容器中,电阻测量仍用 ZC-36 高阻仪,并用 X-Y 记录仪记录响应恢复曲线。

3 实 验 结 果

3.1 膜的组成和结构

在不同衬底上淀积的膜呈现不同的颜色,单晶硅上得到深红色的膜,陶瓷衬底上得到桔红色的膜。图 3 表明了不同衬底上 Fe_2O_3 膜的 XRD 图谱。可以看出,陶瓷衬底上得到的是多晶薄膜,其晶型为典型的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。单晶硅衬底上得到多晶或微晶薄膜,依赖于淀积条件。采用扫描电子显微镜观察了 Fe_2O_3 薄膜的表面形貌和粒度,证实薄膜的粒度在几百到几千埃之间,为超细微粒,见图 4。

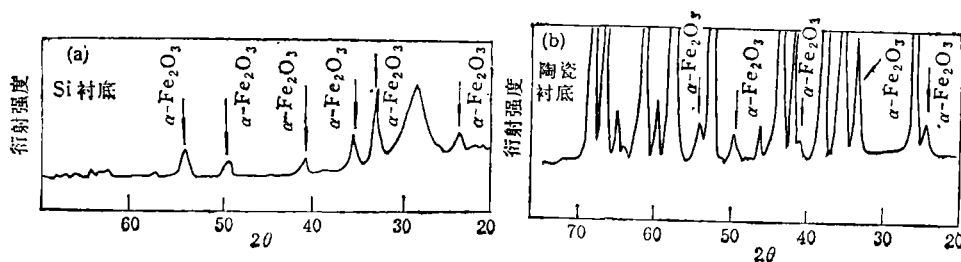


图 3 不同衬底上 Fe_2O_3 膜的 XRD 图谱

3.2 元件的气敏特性

气敏元件的灵敏度一般由下式给出:

$$S = R_a/R_g, \quad (1)$$

其中 R_a 为元件在空气中的电阻值, R_g 为元件在被检气体中的电阻值。图 5 给出了元件在不同气体中的灵敏度随工作温度的变化关系。可以看到在 240°C — 400°C 温度范围内,元件对乙醇的灵敏度远大于在其它可燃性气体中的灵敏度,因此该元件可以有选择地检测乙醇。



图 4 Fe_2O_3 薄膜的 SEM 照片

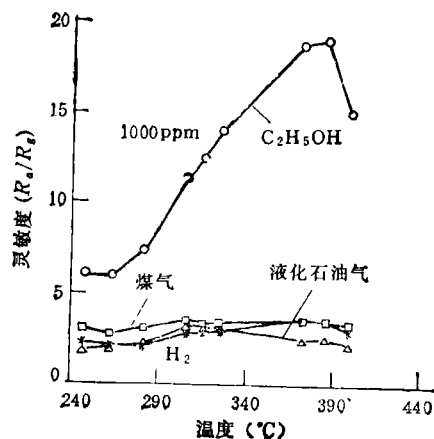


图 5 元件灵敏度与工作温度的关系

一般用被检气体与干扰气体中气敏元件电流变化之比来代表元件的分离倍数,即

$$K = (I_1 - I_0)/(I_2 - I_0), \quad (2)$$

式中 I_1 代表气敏元件在被检气体中的电流, I_2 代表元件在干扰气体中的电流,二者浓度相同。 I_0 代表元件在洁净空气中的电流。实验中加在样品上的电压是不变的,均为

10 V。这样由高阻仪测得的样品电阻值与加于样品上的电压相比即可得到流过样品的电流。若以乙醇作为被检气体,由上式求得 380°C 下元件对干扰气体 LPG、煤气和氢气的分离倍数分别为 10.8, 7.4 和 13.8。若从提高元件的稳定性考虑,工作温度可选择低一点,在 280°C 下,元件对以上三种干扰气体: LPG、煤气和氢气的分离倍数仍然达到 5.9, 3 和 5.9。

图 6 为元件灵敏度与气体浓度之间的关系。可以看到随被检气体浓度增高,灵敏度相应增大。元件对乙醇的灵敏度在 10ppm 时可达 6,而对其它气体的灵敏度却很低。为了考察元件的检测下限,我们在机电部西北环保所对三个不同样品进行动态测试,在 1ppm 的乙醇浓度下,元件的灵敏度仍分别达到 2.9, 3.6 和 8.6。因此 PECVD 法制备的 Fe_2O_3 薄膜具有较低的检测下限,更适合检测低浓度的乙醇。

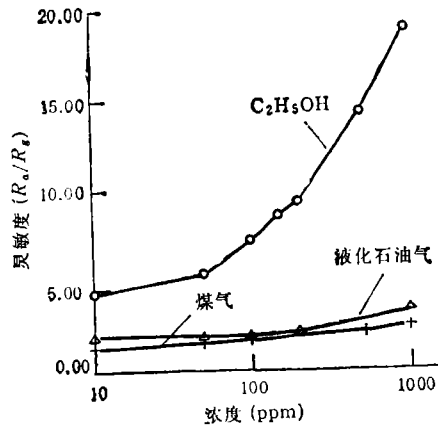


图 6 元件灵敏度与气体浓度的关系

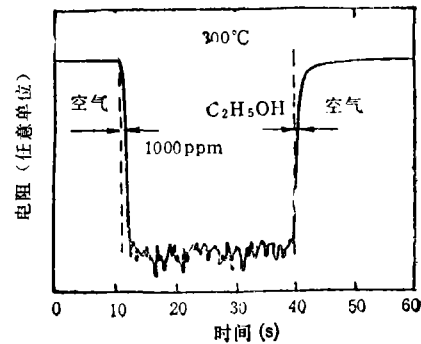


图 7 薄膜 Fe_2O_3 气敏元件的响应恢复特性

3.3 元件的响应恢复特性

图 7 表明了 300°C 下在 1000 ppm 的乙醇气体中测得的 α - Fe_2O_3 薄膜的响应恢复特性。元件的响应时间约为 2s, 恢复时间约 10s, 具有较好的响应和恢复特性。

4 讨 论

4.1 PECVD 法 Fe_2O_3 薄膜的成膜机理

由于影响薄膜淀积的工艺因素较多,故合理地选择工艺条件对制备均匀致密的 Fe_2O_3 薄膜是十分重要的。这就需要对淀积过程进行分析。 Fe_2O_3 膜的淀积过程可分为以下几步:

(1) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 O_2 在等离子体中被激活、分解、电离产生自由基。反应气体 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 O_2 在射频电场作用下产生了新的激发态分子、原子、离子和电子(统称为活性粒子),从而形成等离子体。在全过程中,系统总压和射频功率必须保持在一定范围内,以维持稳定的等离子体。在本实验条件下,系统总压和射频功率的典型值分别为 100Pa 和 100W。

(2) 活性粒子的输运过程。活性粒子由于无规则运动和电场作用,将有一定的几率运动并吸附在衬底表面。在向衬底表面输运的同时,各粒子之间也有一定的几率相互碰撞并在气相反应中反应成核。活性粒子是吸附到衬底表面反应成核还是气相反应成核,主要决定于活性粒子浓度及系统总压。降低系统总压,可以增加活性粒子的平均自由程,提高输运效率,同时也降低了活性粒子浓度,从而抑制了气相反应成核,有利于提高膜的质量。

(3) 活性粒子在基片表面的迁移和反应过程。输运到衬底表面的活性粒子一部分被反射,一部分被吸附。由于吸附粒子还留有平行于基底表面的动能以及温度和电场的激发作用,它们将沿衬底表面移动,在运动过程中,吸附粒子可能与其它吸附粒子相作用形成稳定的原子团,这就是表面成核。活性粒子在基片表面的迁移保证了薄膜的均匀性和致密性。

4.2 Fe_2O_3 薄膜气敏元件的检测机理

气敏元件的检测机理通常是十分复杂的,一般认为氧化物气敏薄膜的工作原理是表面吸附控制性,即当被测气体吸附在气敏元件表面时会形成表面电荷层,因而会在其表面附近产生体电荷,使表面附近的能带发生变化。但为什么 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜对乙醇具有良好的选择性呢?我们认为其原因可能是由于乙醇分子中的羟基。根据有机化学,乙醇分子中的羟基极性很强,它有夺取电子的倾向。当乙醇吸附在 Fe_2O_3 表面时,乙醇分子中的羟基将有可能从表面态上获取电子,从而 Fe_2O_3 表面的负电荷数减少,表面层内电场减弱,能带弯曲变小。而相对乙醇分子来说,氢气、液化石油气(主要成分是丙烷和丁烷)以及煤气(主要成分是一氧化碳)都不太活泼,所以当它们吸附在 Fe_2O_3 表面时,不容易得失电子,从而也就不能引起能带变化。

5 结 束 语

以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 O_2 气为源物质,采用 PECVD 方法制备出了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏薄膜。该薄膜对乙醇呈现较高的灵敏度和较低的检测下限,而对其它可燃性气体不太敏感,表现出优良的选择性。

参 考 文 献

- [1] Matsuoka M, Nakatani Y, Ochido H. Nat. Tech. Rep., 1978, 24(4): 461—464.
- [2] Nakatani Y, Matsuoka M. Jpn. J. Appl. Phys., 1982, 21(12): 758—760.
- [3] Yamazaki T, Wada S, Noma T, Suzuki T. Gas Sensing Properties of Ultrathin Zinc Oxide Films. Technical Digest of the Fourth International Meeting on Chemical Sensors. Tokyo, Japan: September 13—17, 1992, 672—673.
- [4] Matsushima S, *et al.* NO_2 Gas Sensing Properties of Ga-Doped ZnO Thin Film. Technical Digest of the Fourth International Meeting on Chemical Sensors. Tokyo, Japan: September 13—17, 1992, 704—705.
- [5] Maekawa T, *et al.* Sensors and Actuators, 1992, B9(1): 63—69.
- [6] Demarne V, Grisel A. Sensors and Actuators, 1990, B1(1—6): 87—92.
- [7] Xu J Q, Shen Y S. Gas Sensitive Character of UFP $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ made by PCVD. Technical Digest of the Fourth International Meeting on Chemical Sensors. Tokyo, Japan: September 13—17, 1992, 766—767.

PREPARATION, STRUCTURE AND GAS SENSING PROPERTIES OF Fe₂O₃ THIN FILMS

Yan Beiping Peng Jun Chai Changchun

(Microelectronics Research Institute, Xidian University, Xi'an 710071)

Abstract A method to deposit hematite (Fe₂O₃) thin films by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is introduced. The structure and particle-size of Fe₂O₃ thin film are analysed by X-ray diffraction and SEM, respectively. The gas sensitive properties of thin film to LPG, coal gas, hydrogen and ethanol are studied. The results show that films prepared in this way are highly sensitive to ethanol. However, it is not so sensitive to LPG, coal gas or hydrogen. Therefore the film is proved to have high selectivity.

Key words α -Fe₂O₃ thin film, Gas sensing properties, Gas sensing element