

溶胶—凝胶法制备 SnO_2 气敏薄膜的研究^{*}

刘 威¹, 曹立礼²

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 清华大学化学系, 北京 100084)

摘 要: 以 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及乙醇为原料, 利用溶胶—凝胶法制备 SnO_2 纳米薄膜. 探讨了制膜的工艺条件, 用 XRD、SEM、TEM、AES 以及 XPS 等研究了所得薄膜的结构性质, 同时考察了薄膜的晶相结构、晶粒尺寸、表面形貌以及薄膜中元素的化学状态与热处理条件之间的相互关系.

关键词: 溶胶—凝胶法; SnO_2 薄膜材料; 传感器

中图分类号: O635.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 03-0056-04

SnO_2 气敏传感器是半导体气敏传感器中最具代表性的一种, 它几乎对所有气体都有灵敏度不同的响应. 尤其是薄膜型 SnO_2 气敏器件以其灵敏度高、一致性好、响应速度快、工作温度低和易于小型化、集成化等优点, 正日益受到重视, 但由于其可靠性和稳定性尚未解决而仍处于研制阶段^[1].

SnO_2 薄膜的制备方法很多, 不同的制备技术对 SnO_2 薄膜的气体响应性有很大的影响. 近年来, 溶胶—凝胶 (Sol—Gel) 法作为一种优于热蒸发和溅射等传统方法^[1,2] 的全新薄膜制备工艺, 具有设备简单、操作方便, 制得的薄膜中各组分布均匀一致等优点. 为此, 采用 Sol—Gel 方法制备 SnO_2 气敏薄膜, 探索制膜条件与所得薄膜结构性质之间的相互关系.

1 实验部分

1.1 SnO_2 薄膜的制备

采用金属无机盐 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体, 以乙醇为溶剂制备溶胶. 溶胶经回流、陈化等处理后逐渐转变为适当粘度的溶胶, 用匀胶法铺展在单晶硅基底上, 然后经过热处理后即可制得 SnO_2 薄膜^[3].

1.2 分析方法

用日本生产的 D/max—RB 衍射仪研究薄膜的晶相结构; 用 KYKY—2000 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测薄膜的表面形貌; 用 H—800 型透射电子显微镜 (TEM) 分析薄膜的结晶度和晶粒尺

寸. 采用 PHI 610/SAM 型俄歇电子能谱 (AES) 分析薄膜的厚度与薄膜中组成元素的深度分布, 真空度优于 1×10^{-7} Pa, 在深度剖析过程中, 氩离子的能量设定为 3.0 keV, 灯丝电流为 6.0 μA , 溅射速率为 30 nm/min; 利用 PHI 5300 ESCA 型光电子能谱仪 (XPS) 分析薄膜的组成、薄膜中元素的化学状态以及薄膜的电子结构, 采用 Al K α 作为激发源, 功率为 250 W, 分析室的真空度优于 1×10^{-7} Pa.

2 结果与讨论

2.1 制膜条件与参数的选择

为了获得结构、性能优良的薄膜, 制膜过程中严格控制制备条件, 选择适当的制备参数显得十分重要, 否则易引起薄膜表面的严重缺陷, 造成薄膜性能不良.

2.1.1 基底 制膜过程中, 为了得到与基底有良好结合的 SnO_2 薄膜, 应当严格清洗基底, 确保基底与溶胶膜层的相互浸润.

2.1.2 溶胶

(1) 溶胶粘度的影响. 溶胶粘度的重要性体现于匀胶过程. 由图 1 中可以看出, 溶胶的粘度随放置时间的延长而增大, 尤其是在放置的初期, 溶胶的粘度增大很快; 4~5 d 之后, 溶胶粘度增加缓慢, 并基本保持稳定.

图 2a, b 为溶胶粘度过小及过大时制得的 SnO_2 薄膜表面 SEM 形貌图. 对比粘度适当的溶胶制得的 SnO_2 薄膜 (如图 2c 所示), 显然, 粘度过大或过小造成制得的膜表面观差、不平整、缺

^{*} 收稿日期: 2000-08-11; 作者简介: 刘 威 (1973—), 女, 助教.

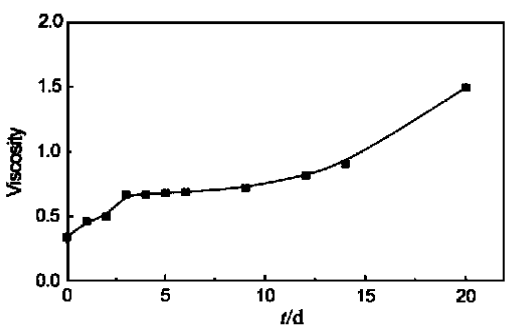


图 1 溶胶粘度随时间的变化

Fig. 1 The change of viscosity with time

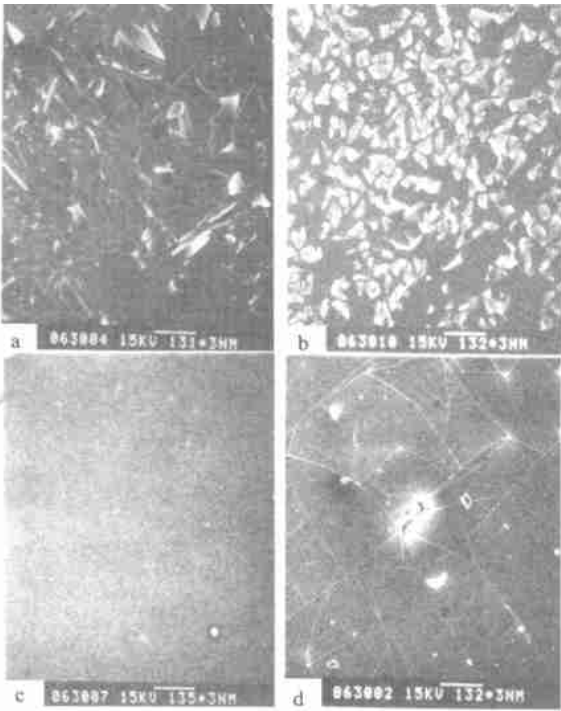


图 2 不同溶胶制得的 SnO₂ 薄膜表面 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM images of SnO₂ thin film by different sol

热处理温度 600 ℃; a 溶胶粘度较小;
b 溶胶粘度较大; c 溶胶粘度适中 (添加了 GCR);
d 溶胶粘度适中 (未添加 GCR)

陷多。

(2) 溶胶稳定性. 图 2c 和 d 为添加丙三醇 (GCR) 与未添加 GCR 的溶胶制得的 SnO₂ 薄膜 SEM 形貌图. 由图中可以看到, 添加了 GCR 制得的薄膜光滑、连续、平整, 而未添加 GCR 制得的薄膜有裂痕和孔洞.

GCR 之所以对制膜产生影响, 主要是因为 GCR 是一种较强的极性分子, 容易被极性的胶体颗粒吸附, 而且它的 3 个羟基都可以形成氢键, 因此在溶胶颗粒外部形成了一个由 GCR 分子以及水分子组成的“溶剂化层” (图 3), 阻碍

了颗粒的团聚, 提高了溶胶的稳定性. 另外, GCR 能够降低涂层的干燥速度, 使溶胶颗粒有充分的时间进行重排, 释放涂层中的张力, 能够解决薄膜容易在干燥和热处理过程中开裂的问题.

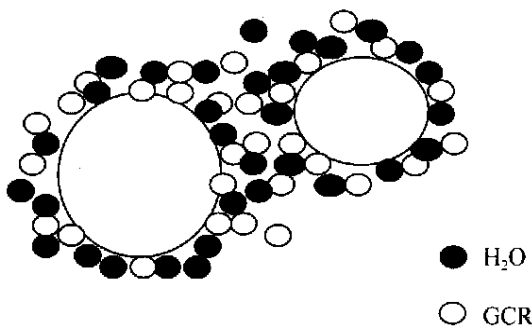


图 3 GCR 作用示意图

Fig. 3 The function sketch of GCR

2. 1. 3 制膜参数 制膜参数的设置直接影响到薄膜的质量, 包括薄膜的厚度和均匀性等. 设置参数时应考虑溶胶的粘度和所需薄膜的厚度等综合因素. 本文制膜时匀胶转动速率为 3 000 r/min, 转动时间 30 s. 经 AES 能谱深度分析, 这样的制膜参数所制得的薄膜厚度约为 200 nm (溅射速率为 30 nm/min). 由图 4 可见, 膜层中元素分布均匀.

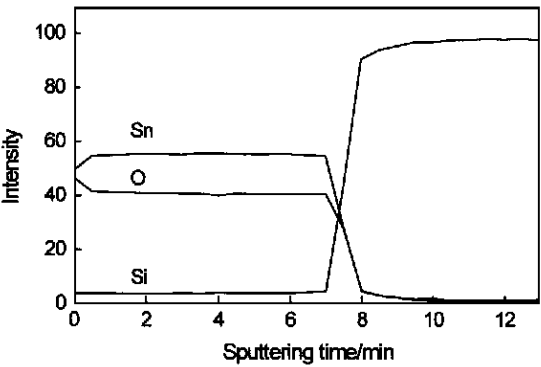


图 4 SnO₂ 薄膜中元素深度分析

Fig. 4 Auger depth profile of SnO₂ thin film

2. 1. 4 热处理 薄膜在热处理过程中的反应 (包括相变) 将引起薄膜的体积变化, 从而增加膜层的应力, 使薄膜容易开裂. 实验表明, 控制好热处理的升温速率是热处理的关键, 升温过快不利于薄膜应力的释放, 从而导致薄膜的开裂. 本文的升温速率为 10 ℃/min.

2.2 Sol-Gel 法制得的 SnO₂ 薄膜的性质

2.2.1 SnO₂ 的晶相结构 图 5 为不同温度处理后 SnO₂ 的 X-射线衍射图. SnO₂ 的晶相结构随热处理温度的升高逐渐变化. 当热处理温度低于 250 ℃时, 谱峰较弱且较宽, 不具有特征性质, 这表明此时的 SnO₂ 尚处于非晶状态. 当热处理温度提高到 450 ℃时, 各衍射峰开始出现突起, 但形状较钝, 表明薄膜开始晶化. 当温度上升到 600 ℃, 这些特征峰变得尖锐, 表明 SnO₂ 已基本晶化. 随着温度的进一步升高, X-射线衍射峰尖锐程度增加, 说明 SnO₂ 晶化更加完全并且晶粒开始长大.

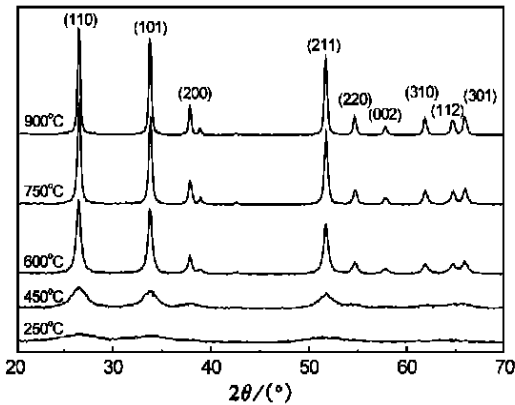


图 5 不同温度热处理后 SnO₂ 的 XRD 谱图

Fig. 5 The XRD patterns of SnO₂ treated at different temperatures

2.2.2 SnO₂ 晶粒尺寸 图 6 是不同温度热处理后的 SnO₂ 晶粒形貌 TEM 图 (放大倍数 10 万倍). 对于 250 ℃处理后的样品, SnO₂ 尚处于非晶状态, 呈固态絮状结构, 看不出晶粒形状. 随着温度升高, 在 SnO₂ 结晶度逐渐提高的同时, 晶粒轮廓变得清晰可见, 晶粒尺寸也随之增大.

图 7 表明了 SnO₂ 晶粒生长随温度升高之间的关系, 其中晶粒尺寸是依据 TEM 图像计算得到的统计平均值. 由图可见, 在较低温度下 (低于 500 ℃), SnO₂ 的晶粒生长速度较慢, 而在高于 600 ℃以后, 晶粒生长速度迅速. 600 ℃时 SnO₂ 的平均晶粒尺寸为 21 nm, 而在 900 ℃其平均晶粒尺寸可以达到 68 nm.

SnO₂ 对气体的响应与晶粒尺寸密切相关, 晶粒尺寸越小, 灵敏度越大^[4]. 所以为了得到灵敏度较高的 SnO₂, 应尽可能制得具有较小晶粒尺寸的薄膜. 因此, 降低热处理温度, 有利于减小薄膜的晶粒尺寸, 从而增大薄膜的灵敏度. 但

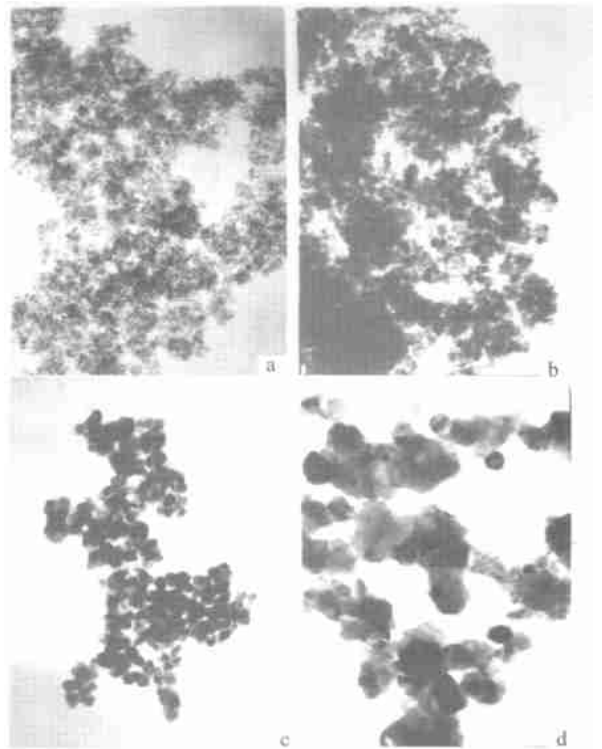


图 6 不同温度热处理后的 SnO₂ 晶粒形貌图 (× 100 000)

Fig. 6 The morphology of the samples treated at different temperatures
a 250 ℃; b 450 ℃; c 600 ℃; d 900 ℃

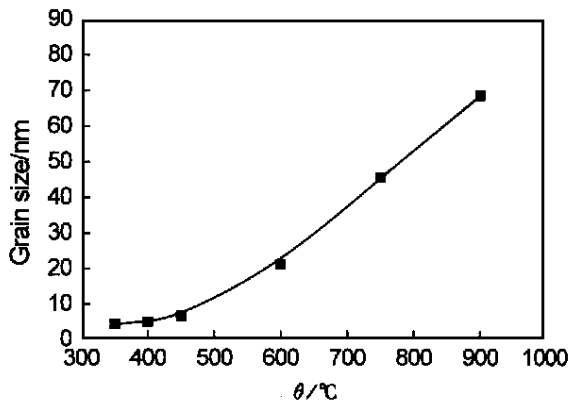


图 7 SnO₂ 晶粒尺寸与热处理温度之间的关系

Fig. 7 The relationship of the size of particles and temperature

是, 当热处理温度低于薄膜的晶化温度 (450 ℃左右) 时, 薄膜处于非晶或不完全晶化状态, 薄膜器件的性能会极不稳定甚至无响应. 所以在制作 SnO₂ 薄膜时, 应综合考虑灵敏度与稳定性的因素, 选择合适的热处理温度. 从实验结果来

看, 450~600 °C的热处理温度比较合适。

2.2.3 不同温度热处理温度下 Sn 的化学状态

图8为不同温度热处理后 SnO₂ 薄膜中 Sn 3d 的 XPS 谱图。从图中可以看到 Sn 的化学状态随热处理温度的变化情况。在室温下干燥后的薄膜为凝胶薄膜, 薄膜中元素 Sn 的化学状态比较复杂。Sn 3d_{5/2} 谱中显现出 2 个特征峰 P₁ 和 P₂, 对应的结合能位置分别为 495.60 eV 和 487.30 eV。

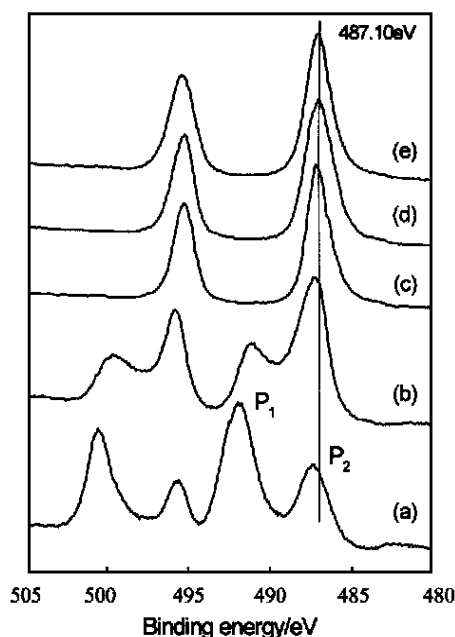


图8 不同热处理温度下 SnO₂ 薄膜中 Sn 3d 的 XPS 谱图

Fig. 8 The Sn 3d XPS spectra of SnO₂ thin film

treated at different temperatures

a 室温; b 150 °C; c 300 °C; d 450 °C; e 600 °C

从结合能来看, 结合能较高位置的 P₁ 峰对应于 Sn 的聚合物状态, 低位置峰对应于 Sn 的少量氧化物或氯化物^[3]。随着热处理温度的升高, P₂ 峰的强度逐渐增大, P₁ 峰的强度逐渐降低。

这反映了样品中 Sn 元素的化学状态逐渐由聚合物转换为氧化物的过程。当热处理温度达 450 °C 以上时, Sn 3d 谱峰基本无太大变化, 表明具有稳定化学结构的 SnO₂ 薄膜已经形成, 此时 Sn 3d 对应的峰的结合能为一恒定值 487.10 eV。

热处理过程中, Sn 3d_{5/2} 的结合能的变化与薄膜的氧化程度有关。当稳定较低时, 氧化不完全, Sn 的化学状态不稳定。当温度高于 450 °C 以后, SnO₂ 薄膜才形成稳定的化学结构。

3 结 论

(1) 溶胶-凝胶法制备 SnO₂ 气敏薄膜是一种简单而行之有效的方法, 通过控制制备参数能够得到分布均匀、性能良好的薄膜。薄膜的厚度可由制膜参数来控制, 可以是几十到几百纳米。

(2) 热处理温度不仅影响 SnO₂ 薄膜的晶相结构, 同时还影响薄膜的晶粒尺寸, 随着热处理温度的升高, 晶粒尺寸增大, 并且薄膜中元素的化学状态也会发生变化。

参考文献:

- [1] SCHIERBAUM K D, WEIMAR U, GOPEL W. Comparison of ceramic, thick film and thin film chemical sensors based upon SnO₂ [J]. Sensors and Actuators B, 1992(7): 709-716.
- [2] 包定华, 邝安祥. 新型的陶瓷薄膜制备工艺 [J]. 薄膜科学与技术, 1991, 4(4): 70-77.
- [3] LIU W, CAO L L. Electronic structure of the doped SnO₂ [J]. Science in China(B), 2001(1): 63-67.
- [4] XU C, TAMAKI J, MIURA N, et al. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements [J]. Sensors and Actuators B, 1991(5): 147-155.
- [5] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy [M]. Eden Prairie: Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992.

Preparation and Characterization of SnO₂ Film by Sol-Gel Method

LIU Wei¹, CAO Li ti²

(1. School of Chemistry of Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The SnO₂ thin film was prepared by sol-gel method using tannous chloride and anhydrous ethanol. The preparing procedure was discussed. And the structure of SnO₂ thin film was characterized by XRD, SEM, TEM, AES and XPS. The crystal structure, the size of the particles and the electronic structure of the thin film were described.

Keywords: Sol-Gel; SnO₂ thin film; sensor