

文章编号:1000-582X(2009)09-1002-04

磁控溅射制备 In 掺杂 ZnO 薄膜及 NO₂ 气敏特性分析

方 亮^{1a,1b}, 彭丽萍^{1a}, 杨小飞^{1a}, 黄秋柳^{1a}, 周 科^{1a}, 吴 芳^{1a}, 刘高斌^{1a}, 马 勇²

(1. 重庆大学 a. 应用物理系; b. 光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400030;

2. 重庆师范大学 应用物理系, 重庆 400047)

摘 要:利用射频磁控溅射技术在玻璃衬底上成功制备了 In 掺杂的 ZnO(ZnO:In)薄膜。X 射线衍射(XRD)和原子力显微镜(AFM)的研究结果显示所制备的 ZnO:In 为纤锌矿的多晶薄膜, 具有高度 C 轴择优取向。气敏研究结果表明 ZnO:In 薄膜对 NO₂ 气体有较强的敏感性, 最佳工作温度为 273 °C, 其敏感度与薄膜的厚度和 NO₂ 气体的体积分数有关。ZnO:In 薄膜对较高体积分数的 NO₂ 气体的灵敏度较高, 而薄膜比厚膜的灵敏度高, 厚度为 90 nm 的薄膜在 273 °C 时对体积分数为 2×10^{-5} 的 NO₂ 气体的敏感度高达 16, 表明 ZnO:In 薄膜具有检测较低体积分数 NO₂ 的能力。

关键词:氧化锌薄膜; 铟掺杂; 磁控溅射; 二氧化氮

中图分类号: TN304. 24; TB43

文献标志码: A

Study on NO₂ gas sensing characteristics of In-doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering

FANG Liang^{1a,1b}, PENG Liping^{1a}, YANG Xiaofei^{1a}, HUANG Qiuli^{1a},
ZHOU Ke^{1a}, WU Fang^{1a}, LIU Gaobin^{1a}, MA Yong²

(1. Chongqing University a. Department of Applied Physics; b. Key laboratory of Optoelectronic Technology and Systems of the Education Ministry of China, Chongqing 400030, P. R. China;

2. Department of Applied physics, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, P. R. China)

Abstract: In-doped ZnO thin films were prepared on glass substrate by RF magnetron sputtering. The result of XRD and AFM shows that the films are polycrystalline with high c-axis orientation. The study of gas sensing reveals that the films are sensitive to NO₂ and the best sensibility occurs at 273 °C; the sensibility is concerned with the concentration of NO₂ and the film thickness. The ZnO:In films are more sensitive to the NO₂ gas with higher concentration of NO₂ and thinner films have a better sensitivity. Exposed to 2×10^{-5} NO₂ at 273 °C, the 90nm thick film has a sensibility of 16, indicating that ZnO:In films can be used to measure NO₂ with a low concentration.

Key words: ZnO thin films; In-doped; magnetron sputtering; NO₂

二氧化氮(NO₂)是一种毒性气体,是造成大气污染的主要原因之一,大气中的 NO₂ 气体主要来源

于工厂和汽车排放的尾气,即便是低体积分数的 NO₂,对动植物和人类也非常有害,因此对 NO₂ 的

收稿日期:2009-04-15

基金项目:重庆市自然科学基金资助项目(CSTC2007BB4137);重庆大学研究生创新基金资助项目(200904A1B0010314; 200801A1B0060265);重庆大学“211 工程”三期创新人才培养计划建设项目(S-09109)

作者简介:方亮(1968-),男,重庆大学教授,博士生导师,主要从事半导体材料与器件和表面处理工艺的研究,

(Tel)023-65105870;(E-mail)fangliangcqu@yahoo.com.cn。

检测和控制非常重要,有必要研制对空气中低体积分数的NO₂敏感的传感器。

近年来以半导体氧化物为原料的气敏传感器引起了人们的关注。通常采用SnO₂、WO₃、In₂O₃、TiO₂、ZnO等半导体氧化物作为检测NO₂气体的传感器,但是这些均为n型导电特性的高阻材料,氧化性气体会使其电阻进一步增加^[1],易造成电阻超出设备的测量范围,对精确测量带来困难,制约了这些半导体材料作为NO₂气敏传感器。ZnO是一种性能稳定、价格低廉、无污染的材料^[2],掺杂可以提高其电学性能。研究发现用In掺杂的ZnO(ZnO:In)薄膜作为检测NO₂传感器,能大大提高传感器的灵敏度,缩短响应、恢复时间,降低传感器的工作温度。

ZnO薄膜可以用多种方法制备,如:磁控溅射^[3-4]、化学气象沉积^[5-6]、喷涂热分解^[7-8]、脉冲激光沉积^[9]及溶胶-凝胶技术^[9-10]等。其中磁控溅射是最具潜力的一种制备薄膜的方法:沉积温度低,工艺流程短,设备价格低,适合批量生产等。因此笔者利用射频磁控溅射技术制备In掺杂ZnO(ZnO:In)薄膜,并研究其结构特点和NO₂气敏特性。

1 ZnO:In薄膜的制备及NO₂气敏测试

1.1 ZnO:In薄膜的制备

镀膜设备为沈阳科学仪器厂生产JGP450型高真空磁控溅射仪,自制的粉末靶为溅射源,粉末靶中n(In):n(Zn)=2:98,纯度为99.99%,直径为60mm。基片为透明玻璃,大小20mm×25mm,溅射前用丙酮、酒精、去离子水分别对基片进行超声波清洗,并在高真空烘箱中烘干。采用射频磁控溅射技术沉积ZnO:In薄膜,典型参数为:基础真空 6.6×10^{-4} Pa,靶基距70mm,溅射气体为Ar,流量为20 cm³/s,压强为2Pa,沉积温度为室温。

制备好的薄膜在350℃空气中退火2h,作为测试气敏的样品。用MRD-SingleScan型X射线衍射仪(Cu靶,1.2kw,X射线源波长为1.54Å,扫描范围为20°~80°,步长为0.2°)分析薄膜的晶态结构。采用SPI3800N型原子力显微镜(扫描范围为2μm×2μm)分析薄膜的表面形貌。采用Dektak II型台阶仪测试薄膜的厚度。

1.2 NO₂气敏效应的测试

首先把制备好的ZnO:In薄膜制成0.5mm×0.3mm小块,然后通过电子束蒸发在薄膜表面蒸镀金电极与薄膜形成欧姆接触,通过铜线引出,制成如图1(a)所示的气敏传感器,然后把气敏传感器放置

在石英玻璃管内(图1(b)),将干燥的空气和一定体积分数的NO₂气体通过质量流量计输入到石英玻璃管内,流量为0.7 cm³/s。利用钨灯丝对基片进行加热,用铂-铑热电偶测试温度,用Kethly2400源表来测试薄膜的电阻并记录薄膜的动态电阻变化。薄膜对NO₂的灵敏度(S)定义为

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

其中R_a和R_g分别是薄膜在干燥的空气中中和配比一定体积分数的NO₂气体中的电阻值。

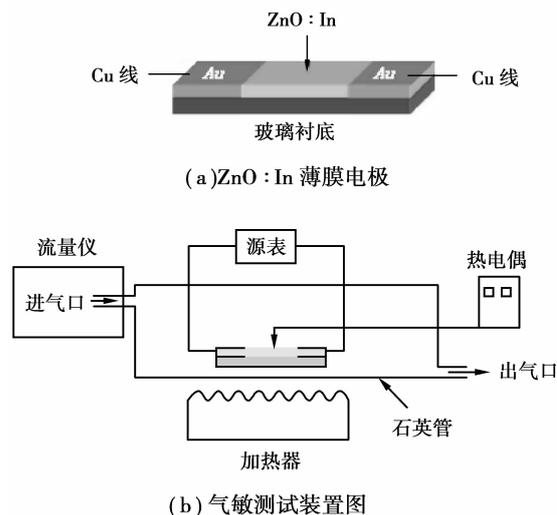


图1 气敏测试示意图

2 结果与讨论

2.1 ZnO:In薄膜的结构与形貌

图2、3分别是笔者制备的不同膜厚ZnO:In薄膜的XRD和AFM图。从XRD分析可见,薄膜为纤锌矿结构的ZnO相,只出现(002)峰和(004)峰,说明所制备的薄膜为c轴择优生长,即ZnO的晶核在c轴取向具有最快的生长速度,(002)方向的表面具有最小的表面能。250nm厚的薄膜的(002)峰的强度明显大于90nm的薄膜的(002)峰,说明较厚的膜有更好的结晶度。晶粒尺寸可以根据Scherrer公式 $D = (0.9\lambda) / (\beta \cos \theta)$ 计算,其中D为晶粒尺寸, λ 为X射线波长, β 为衍射峰的半高宽, θ 为衍射峰所对应的衍射角。计算得出90、250nm厚的薄膜的晶粒尺寸分别为11.4、15.2nm,较薄的膜的晶粒尺寸较小。从图3可以看出,样品表面不太光滑,晶粒大小也不均匀。90、250nm厚的薄膜的平均晶粒直径分别为79、116nm。对比由AFM与XRD计算出的晶粒大小,发现两者差距较大,Khranovskyy在研究

Ga 掺杂的 ZnO 的薄膜时也观察到了类似的现象^[11]。原因是 XRD 所测试的是薄膜的体特征并且它的影响因素较多,而 AFM 测试的晶粒直径是从薄膜的表面形貌所得的数据,反映的是薄膜的表面特征,因此,由 AFM 计算得到的晶粒大小一般大于 XRD,但两者得到的晶粒尺寸随薄膜厚度增大的变化趋势是一致的。

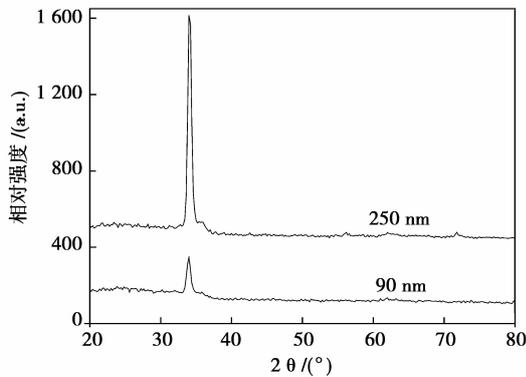


图 2 不同厚度 ZnO:In 的 XRD 图

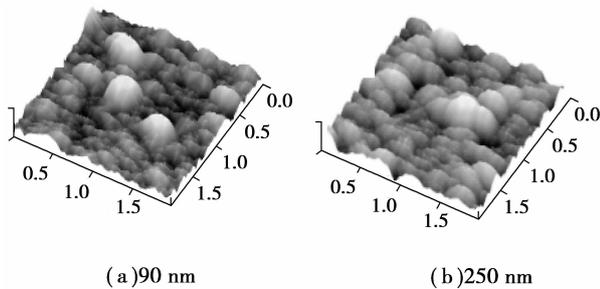


图 3 不同厚度 ZnO:In 的 AFM 图

2.2 ZnO:In 薄膜对 NO₂ 的气敏特性

2.2.1 ZnO:In 薄膜对 NO₂ 的气敏温度的确定

为了得到 ZnO:In 薄膜作为 NO₂ 气敏传感器的工作温度,选用 330 nm 厚薄膜对体积分数为 5×10^{-4} 的 NO₂ 进行不同温度的气敏度测试,结果如图 4 所示。由图 4 可见,在较低温度范围内,传感器的灵敏度较低,随着温度的增加,灵敏度迅速上升,当温度升至 273 °C 时,灵敏度为 165。而当温度继续升高,超过 273 °C 时,灵敏度开始下降,由此可知半导体氧化物薄膜 ZnO:In 作为 NO₂ 的传感器,其工作温度为 273 °C。这与 Ferro 报道的 In 掺杂 ZnO 对 NO₂ 的最佳灵敏温度 275 °C 基本一致^[1],低于 Navale 报道的 Al 掺杂 ZnO 对 NO₂ 的最佳灵敏温度(300 °C)^[12],说明 In 掺杂 ZnO 薄膜传感器降低了工作温度,这有利于减少能耗和促进传感器的广泛应用。

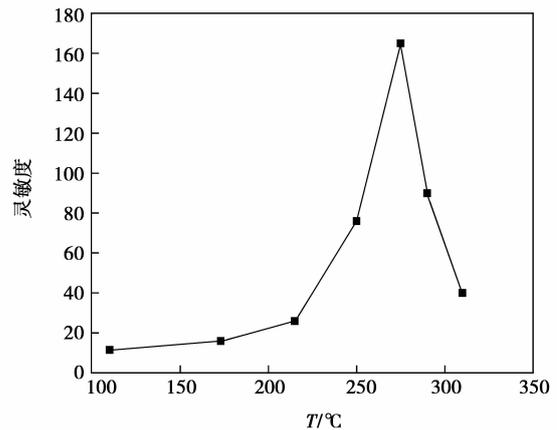


图 4 厚度为 330 nm 的 ZnO:In 薄膜在体积分数为 5×10^{-4} 的 NO₂ 中不同温度下的灵敏度

2.2.2 响应-恢复实验

以 273 °C 为工作温度,测试了 90、250 nm 厚的 2 种薄膜分别对体积分数为 2×10^{-4} 的 NO₂ 响应曲线,如图 5 所示。由图 5 可见,90 nm 厚的薄膜的响应灵敏度远大于 250 nm 厚膜,说明薄膜的厚度越小,对 NO₂ 气体的灵敏度越高。究其原因:越薄的膜晶粒越小,比表面积越大,使得它与 NO₂ 气体的接触面积比例大,故对薄膜的电阻影响较大。在 273 °C 下,90 nm 厚薄膜在空气中的电阻为 30 kΩ,通入 NO₂ 后增加为 5.2 MΩ,其灵敏度为 170。250 nm 的薄膜在空气中的电阻为 21 kΩ,通入 NO₂ 后增加为 1.5 MΩ,灵敏度为 70。从响应时间来看,90 nm 的薄膜比 250 nm 的薄膜的响应时间短,分别为 12、16 s。从回复时间来看,2 种薄膜的恢复时间均为 7 s,都较快,这个时间远低于文献^[1]报道的 10~30 min。

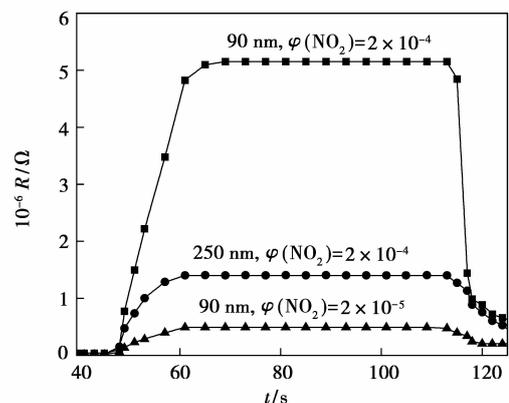


图 5 厚度不同的 ZnO:In 薄膜在 273 °C 对不同体积分数的 NO₂ 气体的响应-恢复曲线

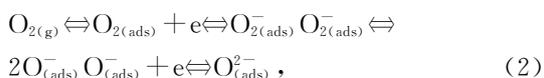
为了测试传感器对不同体积分数 NO₂ 气体的

响应-恢复情况,对厚度为90 nm的薄膜,测试了它对体积分数为 2×10^{-5} 和 2×10^{-4} 的NO₂的响应曲线。从图5可见,当通入体积分数为 2×10^{-5} 和 2×10^{-4} 的NO₂后,薄膜的电阻从30 kΩ分别增加到500 kΩ和5.2 MΩ,灵敏度分别为16和170,说明NO₂的体积分数越大,薄膜越灵敏。

以上结果表明:ZnO:In薄膜对NO₂气体,有较高的灵敏度,较快的响应和恢复时间,对 2×10^{-5} 的低体积分数的NO₂灵敏度也可高至16。说明ZnO:In可以作为气敏传感器,可以用来检测低体积分数的NO₂气体。

3 ZnO:In薄膜对NO₂气敏机理分析

在ZnO薄膜中掺入三价的元素In后,In替代了晶格位置的Zn后,可以提供一个自由电子。在ZnO:In薄膜中载流子主要来源于In³⁺对Zn²⁺的置换所提供的导电电子和氧空位。根据半导体的电阻率公式: $\rho=1/ne\mu$ (其中 n 为薄膜中的载流子浓度, e 为电子的电量, μ 为载流子的迁移率)可知,薄膜电阻的变化主要来源于载流子浓度和迁移率的变化。气敏机制依赖于表面吸附的氧和与氧化性气体的反应。表面上吸附氧有2种存在方式:物理吸附和化学吸附,在较高的温度,以化学吸附为主:升温过程提供了物理吸附转化为化学吸附需要的激活能。化学吸附的氧以O₂⁻、O⁻、O²⁻的形式存在于ZnO:In的表面,保持着以下的平衡:

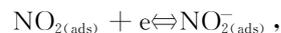


式中下标g和ads分别表示以气体或以吸附的形式存在。吸附氧从薄膜内部吸收电子,形成表面态的空间电荷区。在ZnO:In的表面晶界处化学吸附的氧引起晶界处势垒升高,有阻碍导电的电子运动的作用,降低了薄膜的导电性。

化学吸附的电子来自于n型半导体ZnO:In的内部近表面层部分,在近表面层部分留下了带正电的施主离子,这就在带正电的施主离子和带负电的氧吸附表面形成一个势垒电场。薄膜内部的导带中的电子必须越过这个势垒才能移动。薄膜内部可以越过这个势垒移动的电子密度用 n_s 表示,它符合方程

$$n_s = N_d \exp\left(-\frac{qV_s}{KT}\right), \quad (3)$$

式中: N_d 为施主密度; qV_s 为表面势垒。 V_s 随吸附氧的增加而增加。当氧化性气体如NO₂吸附到薄膜的表面时,将发生下列反应:



NO₂的吸附进一步消耗薄膜内部的电子,这一方面使表面势垒升高,另一方面大大降低了薄膜的导电性。

在氧化性气氛中对n型半导体薄膜加热,影响电阻率的因素主要有2个:一是薄膜内部载流子(电子)浓度,随温度升高而增大,导致薄膜的电阻率随温度升高而降低;二是吸附氧化性气体,导致薄膜电阻率随温度的升高而升高,这2种因素的共同作用导致了薄膜电阻率随温度的变化。本文实验中,温度低于273℃时,薄膜对NO₂的吸附占主导地位,吸附量随温度升高而增大,所以,薄膜的电阻随着温度的增加而增加;在温度升至273℃后,薄膜表面对NO₂的吸附已经达到饱和,薄膜内部电子导电占了优势,所以,随着温度的升高,电阻降低。而不同体积分数的气体,使得表面的饱和吸附量不同,在高体积分数的气氛下吸附气体的量较多,对导电性能的影响更大,即敏感度更高,这就很好地解释了ZnO:In薄膜对体积分数为 2×10^{-4} 的NO₂敏感度远高于体积分数为 2×10^{-5} 的NO₂。

4 结 论

1)采用磁控溅射技术,制备出高度c轴取向的ZnO:In薄膜。AFM显示ZnO:In薄膜的表面较粗糙,晶粒大小不均匀,XRD显示250 nm厚的薄膜比90 nm的薄膜的结晶度好,晶粒尺寸大。

2)ZnO:In薄膜在273℃时对NO₂有非常强的敏感性,薄膜越薄或气体体积分数越大,气敏性越强。90 nm厚的薄膜对体积分数为 2×10^{-5} 的NO₂的灵敏度可达16,表明ZnO:In薄膜可以用来检测较低体积分数的NO₂气体。

3)与传统的NO₂气敏传感器相比,ZnO:In薄膜具有更快的响应、恢复时间(小于20 s)和更低的工作温度。

(下转第1015页)

- [8] HAMALAINEN J P, AHO M J, TUMMAVUORI J L. Formation of nitrogen oxides from Fuel-N through HCN and NH₃: a model-compound study[J]. Fuel, 1994, 73(12):1894-1898.
- [9] WOJTOWICZ M A, PELS J R, MOULIJIN J A. The fate of nitrogen functionalities in coal during pyrolysis and combustion[J]. Fuel, 1995, 74(4):507-516.
- [10] HAYHURST A N, LAWRENCE A D. The amounts of NO_x and N₂O formed in a fluidized bed combustion during the burning of coal volatiles and also of char[J]. Combustion and Flame, 1996,105(3):341-357.
- [11] GULYURTLU I, ESPARTEIRO H, CABRITA I. N₂O formation during fluidized bed combustion of chars[J]. Fuel,1994,73(7):1098-1102.
- [12] LE BRIS T, CADAVID F, CAILLAT S, et al. Coal combustion modelling of large power plant, for NO_x abatement [J]. Fuel, 2007,86(4): 2213-2220.
- [13] MOLINA A, DEEINGS E G, PERSHING D W, et al. Nitric oxide destruction during coal and char oxidation under pulverized-coal combustion conditions [J]. Combustion and Flame, 2004, 136(3): 303-312.
- [14] CHEN J C, CASTAGNOLI C, NIKSA S. Coal devolatilization during rapid transient heating, part 2: secondary pyrolysis[J]. Energy Fuels, 1992, 6(3): 264-271.
- [15] CHYANG C S, WU K T, LIN C S. Emission of nitrogen oxides in a vortexing fluidized bed combustor[J]. Fuel, 2007,86(1/2): 234-243.

(编辑 张 苹)

~~~~~

(上接第 1005 页)

## 参考文献:

- [1] FERRO R, RODRIGUEZ J A, BERTRAND P. Peculiarities of nitrogen dioxide detection with sprayed undoped and indium-doped zinc oxide thin films [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(8): 2225-2230.
- [2] MA Q B, YE Z Z, HE H P, et al. Preparation and characterization of transparent conductive ZnO:Ga films by DC reactive magnetron sputtering [J]. Materials Characterization, 2008, 59(2): 124-128.
- [3] LI L, FANG L, LIAO K J, et al. Seebeck and magnetoresistive effects of Al-doped ZnO thin films[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 287(1):101-104.
- [4] ZHOU Y, KELLY P J, POSTILL A, et al. The characteristics of Al-doped ZnO films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets[C]// International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films N030, April 28-May 2, 2003, San Diego, California. [S.l.]: IEEE, 2003: 33-39.
- [5] YE J D, GU S L, ZHU S M, et al. Fermi-level band filling and band-gap renormalization in Ga-doped ZnO[J]. Applied Physics Letter, 2005, 86(19): 111-113.
- [6] GUPTA R K, GHOSH K, PATEL R, et al. Band gap engineering of ZnO thin films by In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporation[J]. Journal of Crystal Growth, 2008,310(12): 3019-3023.
- [7] REDDY K T R, REDDY T B S, FORBES I, et al. Highly oriented and conducting ZnO:Ga layers grown by chemical spray pyrolysis[C]// European Materials Research Society Spring Meeting, June 5-8, 2001, Strasbourg, France. [S.l.]: IEEE, 2001: 110-113.
- [8] JOSEPH B, MANOJ P K, VAIDYAN V K. Studies on the structural, electrical and pitical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by chemical spray deposition[J]. Ceramics International, 2006, 32(5): 487-493.
- [9] NATSUME Y, SAKATA H. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating[J]. Thin Solid Films, 2000, 372(1): 30-36.
- [10] LUNA-ARREDONDO E J, MALDONADO A, ASONOZA R, et al. Indium-doped ZnO thin films deposited by the sol-gel technique [J]. Thin Solid Films, 2005, 490(2):132-136.
- [11] KHRANOVAKYY V, GROSSNER U, NILSEN O, et al. Structural and morphological properties of ZnO:Ga thin films [J]. Thin Solid Film, 2006, 515(2): 472-476.
- [12] VAVALE S C, RAVI V, SRINIVAS D, et al. EPR and DRS evidence for NO<sub>2</sub> sensing in Al-doped ZnO [J]. Sensor and Actuators B: Chemical, 2008, 130(2): 668-673.

(编辑 张 苹)