

气相合成 SnO_2 超微粒薄膜研究

陆 慧* , 王亮兴 , 贺黎明 , 滕月莉 , 潘孝仁

(华东理工大学物理系, 上海 200237)

摘 要: 用直流气体放电活化反应蒸发法在玻璃基片上沉积的 SnO_2 超微粒薄膜, 研究其过程中各工艺参数对薄膜结构的影响及作用机理。结果表明, SnO_2 超微粒薄膜粒径随氧分压增加而增大, 蒸镀时间的延长有助于 SnO_2 的生成, 也使薄膜发生晶化, 而增加放电电压, 则薄膜出现外延单晶生长趋势。

关键词: SnO_2 ; 超微粒薄膜; 结构

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

1 前 言

SnO_2 超微粒薄膜的性能非常敏感地依赖于薄膜的成份分布和细微结构。制造工艺的微小不同, 都会带来薄膜性能的较大差别^[1]。在 SnO_2 超微粒薄膜气敏材料的实用化进程中, 制备方法、工艺条件对薄膜结构和性质的影响规律一直是十分活跃的研究课题之一^[2-4]。我们设计改制的直流气体放电活化反应蒸发装置, 设备工艺及实验操作比较简单, 兼具蒸发、溅射和化学反应三者特点, 沉积出的 SnO_2 超微粒薄膜对乙醇具有良好的气敏特性^[5]。采用这种方法镀膜时, 影响膜层结构、性质的工艺参数较多, 但易于控制。为有效设计和控制 SnO_2 超微粒薄膜的细微结构, 提高薄膜性能的一致性, 本文将着重研究用直流气体放电活化反应蒸发法气相合成 SnO_2 超微粒薄膜时, 氧气分压、放电电压、基底温度、蒸镀时间等工艺参数的变化对薄膜显微结构的影响, 并对其机理作初步探讨。

2 实验方法

采用直流气体放电活化反应蒸发沉积超微粒薄膜时, 我们以洁净载玻片作为制膜基底, 蒸发源为纯度大于 99% 的金属锡粉。在高真空背景下, 加热基底, 注入适量氧气, 并在所需气压值上维持动态平衡。对放电环加以负高压, 使氧气等离子化, 在放电环附近产生紫红色辉光放电。再对蒸发源通以大电流, 使金属锡在氧气等离子体中蒸发并与之发生活化反应, 在基片上沉积出氧化锡超微粒薄膜。本文将蒸发源温度控制在 1200℃ 左右, 舟与基片距离 9.5 cm, 基底加热温度 200℃ 左右, 分别改变氧气分压、放电电压和蒸镀时间等工艺参数。采用 X 射线衍射 (XRD, 日本理光, Rigaku DMAX/VB) 及扫描电镜 (SEM, 英国 Cambridge S-250MK3), 分析研究所得氧化锡超微粒薄膜的晶体结构和表面形貌。

在各种工艺条件制备的薄膜中, 我们筛选出 4 种典型样品 (见表 1 所示) 进行分析讨论。

* 通讯联系人, Email: huilu@sh163.net

表1 工艺参数与样品
Table 1 Preparation conditions of the samples

Sample	P_{O_2}/Pa	Discharge voltage/V	Deposition time/min	Sample apparent
1	12	900	30	Transparent
2	8	900	30	Light brown - transparent
3	8	900	50	Light yellow - transparent
4	8	1100	40	Slight yellow - transparent

3 结果与讨论

3.1 氧气分压的影响

在其它条件基本相同的情况下,样品1蒸镀时的氧气分压大于样品2,它们的X射线衍射谱(XRD)如图1所示。样品1的XRD图出现明显的衍射峰,与标准谱对照得出,最强的峰为 $\text{SnO}_2(110)$ 特征峰,此外还有 SnO_2 沿其它一些晶面较弱的取向及少量 SnO 的微弱特征峰。所以样品1是以 SnO_2 为主要成分的混合相结构,有部分 $\text{SnO}_2(110)$ 的大晶粒生成,薄膜呈现多晶态。而样品2的XRD图谱中则没有明显的衍射峰出现,薄膜呈非晶态结构,微弱的晶粒取向依此为 $\text{SnO}(102)$ 、 $\text{SnO}(110)$ 、 $\text{SnO}(112)$ 和 $\text{SnO}_2(102)$,样品2中除 SnO_2 成分外,还有部分 SnO 出现。

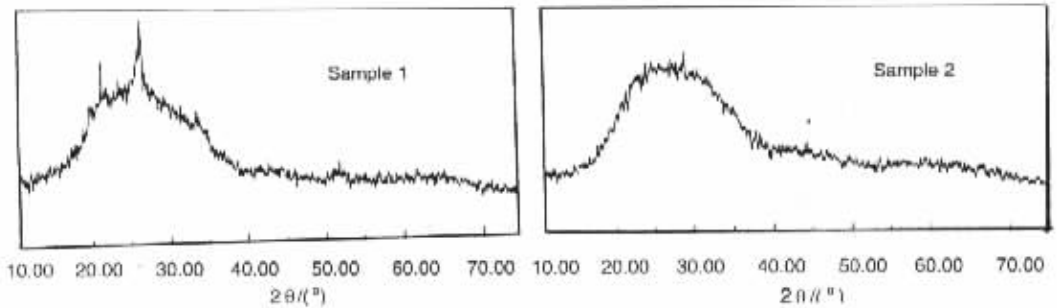


图1 样品 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction spectra of samples

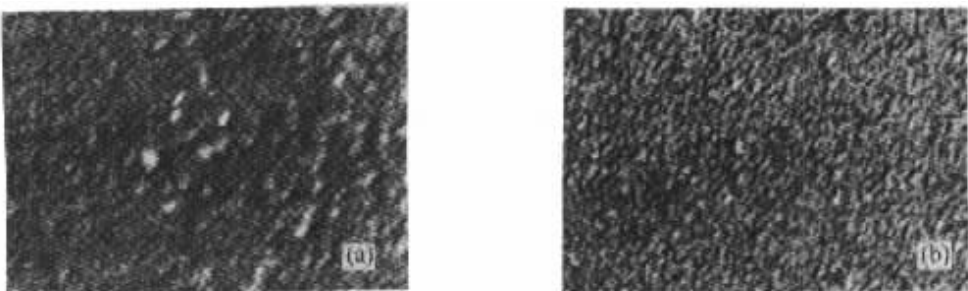


图2 (a)样品1、(b)样品2的SEM照片($\times 20000$)

Fig.2 SEM photographs of (a) sample 1 and (b) sample 2 ($\times 20000$)

图2分别给出了由扫描电镜拍摄的样品1和样品2的表面形貌,放大倍数均为2万倍。样品1的SEM照片显示薄膜为超微粒结构,但表面出现部分定向生长的大颗粒或由一些超微晶粒聚积而成的大晶粒。从图2(b)可观察到样品2为粒度均匀且较为致密的超微粒子薄膜,平均粒径小于样品1,没有明显的大颗粒出现,这与图1分析结果是一致的。

我们认为,氧气分压较高时,在高压带电环处氧气放电形成的等离子体浓度较高,蒸发的锡原子与氧的活化反应进行较为彻底,所得超微粒薄膜以 SnO_2 为主要成份,基本呈无色透明状。随着氧分压降低, Sn 的氧化程度降低,XRD图显示 SnO 的相对比例增加。氧分压的降低也使蒸发的 Sn 原子平均自由程增加,碰撞导致的能量损失减少,增加了氧化锡粒子在基底表面的聚集和减少了定向生长,易于形成均匀致密的非晶态超微粒薄膜。

采用我们的方法制备的 SnO_2 超微粒薄膜,微粒尺寸随成膜时氧气分压的降低而减小。由SEM照片近似统计出,氧分压分别为12 Pa(样品1)和8 Pa(样品2)时,薄膜粒径分别为6070 nm和4050 nm。粒径随氧分压的降低而减小。

从气敏性质测试中,我们发现粒径在4050 nm、以 SnO_2 为主要成分、具有多孔柱状结构的超微粒薄膜,对乙醇有非常好的气敏特性。当温度为 210°C 左右时,对0.1 mmol/L的乙醇,其灵敏度可达 $S = 77$ ($S = R_0/R$,其中 R_0 为薄膜在空气中的阻值, R 为薄膜在一定浓度的乙醇气体中的阻值)^[5]。

3.2 蒸镀时间的影响

为了增加锡的氧化程度,在与样品2相同的氧气分压下,将蒸镀时间延长 $2/3$,得到样品3(如表1所示)。由图3可见,样品3的XRD图谱与样品1比较相似。首先,在氧分压较低的情况下,延长蒸镀时间可使锡的氧化程度提高, SnO_2 相对比率提高。第二,蒸镀时间的延长,也会使超微粒子发生团聚和取向生长,在XRD图谱上,出现了明显的 $\text{SnO}_2(110)$ 特征峰。同时,薄膜中也有少量 SnO 晶粒的取向强化。

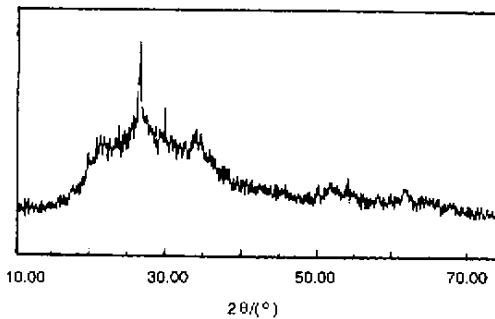


图3 样品3的XRD图

Fig.3 X-ray diffraction spectra of sample 3

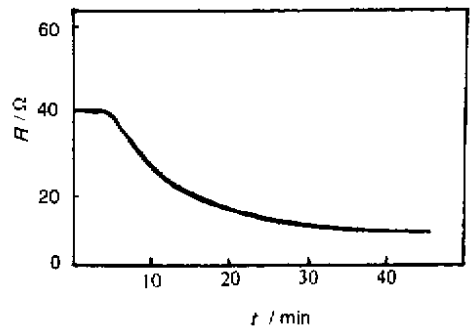


图4 样品3的 R_t 曲线

Fig.4 Sample 3 resistance variation with deposition time

在薄膜沉积过程中,我们用 $X-Y$ 记录仪对薄膜电阻(R)随沉积时间(t)的变化作动态跟踪,得到 R_t 曲线如图4所示。分析图4,在沉积初始,样品极间电阻很大,并且几乎不变。这是由于超微粒薄膜在基片上生长初期的不连续性所致。随着基片上氧化锡团簇之间的连接及沟道被填充,阻值开始下降。在我们采用的沉积方法中,对应阻值变化的沉积时间有一个阈值,约45 min。此后,随着膜厚增加,极间电阻持续下降。沉积持续3040 min后,曲线趋于平坦,阻值开始恒定。

我们认为,沉积过程中气体放电可能会使薄膜带电,阻止带电氧化锡微粒在基片上的继续沉积,使薄膜生长受到限制,膜厚趋于饱和。而非晶态纳米氧化锡薄膜活性很大,随着沉积时间的继续延长,薄膜有序化程度明显增强。与样品2的XRD图比较,样品3薄膜已呈现多晶结构。

3.3 放电电压的影响

在其他成膜条件基本相同的情况下,我们尝试增加放电环负高压至1100 V,并略微延长蒸镀时间和增加放电电压,得到样品4,其XRD谱图见图5。与样品2比较,样品4出现了较强的 $\text{SnO}_x(110)$ 取向生长,同时在馒头峰的两侧有很强的 $\text{SnO}(001)$ 和 $\text{SnO}_2(200)$ 特征峰,尤其是 $\text{SnO}_2(200)$ 衍射峰强而尖锐。

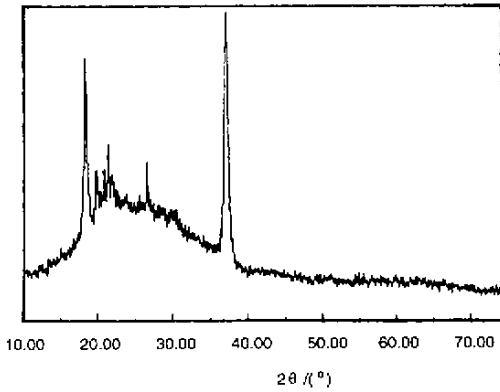


图5 样品4的XRD图

Fig.5 X-ray diffraction spectra of sample4

我们认为,放电环负高压使氧气放电,在蒸发源和基片间形成等离子体区域,蒸发的锡与氧发生活化反应,形成 $\text{SnO}_x(x \leq 2)$ 团簇并部分带电,在空间电场的驱动下沉积到基片上,形成氧化锡超微粒薄膜。增加放电环电压,意味着放电强度加大,有利于活化反应,从而促进 SnO_2 的生成及取向生长。而加速电场的增加也使带电粒子向基片运动的速度加快,在氧分压较低的情况下,氧化不彻底,就会伴有 SnO 的生成及取向强化。

在制备样品4时,放电加强使沉积速率加快,我们适当增加了基底温度(230°C),有利于沉积到基片上的氧化锡分子或团簇的徙动、排列和连接。此时的沉积速率与基底温度的配

合,有可能使薄膜产生外延生长,出现单晶化趋势。

4 结论

用直流气体放电活化反应蒸发法在玻璃基片上沉积的 SnO_2 超微粒薄膜,其晶体结构和表面形貌与制膜工艺条件密切相关。根据不同气敏性质的要求,通过调节成膜时的工艺参数,可以有效设计和控制所得氧化锡超微粒薄膜的结构。我们的研究分析表明:

(1)超微粒子的平均尺度随镀膜时氧气分压的升高而明显增加,氧气分压在78 Pa时,得到均匀致密的无定形氧化锡超微粒薄膜,平均粒径4050 nm。

(2)增加氧分压或延长蒸镀时间均使薄膜氧化程度提高,并显示 $\text{SnO}_2(110)$ 优势取向,薄膜产生晶化。

(3)放电电压的提高,导致薄膜晶粒在两个取向上迅速生长,薄膜呈现单晶化趋势。

参 考 文 献

- [1] Qu Xixin(曲喜新). *Electron Compon Mater* (电子元件与材料), 1996, **15**(4):1
- [2] Sberveglien G. *Sensors and Actuators*, 1995, **B23**:103
- [3] Brown J R, Cheney M T, et al. . *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**:295
- [4] Cao Lixin(曹立新), Wan HaiBao(万海保), Yuan Xundao(袁讯道), et al. . *Chin. J. Chem. Phys.* (化

学物理学报), 1999, 12: 191

- [5] Lu Hui (陆慧), Zhu Yihua (朱以华), Lu Yuancheng (陆元成), *et al.* . *J. Transduction Technology* (传感技术学报), 1994, 7: 25

Research for Preparation of SnO₂ Ultrafine Particle Films

Lu Hui* , Wang Liangxing , He Liming , Ten Yueli , Pan Xiaoren
(Department of Physics , East China University of Science & Technology , Shanghai 200237)

Abstract The ultrafine particle films of tin oxide were deposited on glass substrates by gas discharge activating reaction evaporation. The crystal structure and surface morphology of typical samples prepared in various conditions was studied by X - ray diffraction spectroscopy and scanning electron microscopy. The results show that the average size of particles increased with oxygen pressure increasing. The uniform and amorphous SnO₂ ultrafine particle films with an average particle size of 4050 nm were deposited , when the oxygen pressure was 8 Pa. With increase of oxygen pressure and extension of deposition time the films were oxidized enough and crystallized and the crystal grains grew in SnO₂(110). When the discharge voltage was raised , the crystal grains obviously grew in SnO(001) and SnO₂(200) , respectively. The peak from SnO₂(200) was specially strong and sharp and the films had a growing tendency toward single crystallinity.

Key words SnO₂ , Ultrafine particle films , Structure

* To whom correspondence should be addressed , Email : huilu@sh163.net