

Dy³⁺ 和 La³⁺ 掺杂 ZnO 薄膜的特点及其气敏传感特性

陈 雪, 王纯子, 黄 凯*, 康俊勇

(厦门大学 物理与机电工程学院, 福建省半导体材料与应用重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用真空蒸发的方法制备了掺杂原子比为 3%、5% 和 9% 的 La 掺杂和 Dy 掺杂的 ZnO 薄膜. 用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征了所制得的 ZnO 薄膜的特性. 发现所有薄膜都沿 C 轴取向优先生长. 在对 ZnO 薄膜气敏特性的测量中, 在低温条件下掺杂 ZnO 薄膜的电阻比非掺杂 ZnO 薄膜的小, 且对乙醇和丙酮的灵敏度显著增强, 且其中 Dy 掺杂的 ZnO 薄膜的气敏特性较 La 掺杂的 ZnO 薄膜为高. 而空气中暴露 9 个月后的薄膜的气敏特性表明掺杂 ZnO 薄膜具有很好的稳定性. 同时讨论了气敏传感机制和掺杂行为对薄膜灵敏度的影响.

关键词: 薄膜; 传感器; La 掺杂; Dy 掺杂; 乙醇

中图分类号: TP 212.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2013)02-0160-05

近年来, 气敏传感器在理论及应用上均得到迅速发展, 在环境检测、安全防护、样品采集等方面应用广泛. 根据敏感原理, 气敏传感器可分为氧化物半导体型、有机半导体型^[1]、场效应型^[2]、表面声波型^[3]等. 其中, 利用 ZnO、SnO₂、TiO₂ 等金属氧化物半导体材料制成的化学传感器由于其多方面的性能而受到很大关注. 作为一种宽禁带化合物半导体材料, ZnO 薄膜具有良好的光电特性、压敏特性和气敏特性等. 其禁带宽度约为 3.3 eV, 对紫外光有较强烈的吸收, 是非常重要的电极材料, 可用于制备太阳能电池的电极^[4]. ZnO 薄膜的直接宽禁带和高光电导特性决定了它在紫外光探测器^[5-6]等领域的应用前景. ZnO 薄膜的压敏特性可应用于压敏器件^[7]和表面声波器件^[8]. 此外, ZnO 薄膜毒性小, 原料易得价廉, 制备方法简单, 并具有大的表面积比, 可作为对氧化性气体和还原性气体 (乙醇^[9]、NO_x^[10]、H₂S^[11]) 适用的理想的气敏传感器^[10,12]. 文献指出, 掺杂是提高 ZnO 薄膜灵敏度的重要途径^[13-16]. ZnO 薄膜的电阻在表面吸附气体后会发生变化, 这种变化随气体种类的不同而不同. 实验表明, ZnO 薄膜掺杂稀土元素后能带结构和载流子浓

度都会发生显著改变. 依据洪德定则, Dy 和 La 是镧系中相对活泼的元素, 具有较低的结合能, 因此我们选择 Dy 和 La 为掺杂元素.

常用的制备掺杂 ZnO 薄膜的方法有很多, 如脉冲激光沉积^[17]、磁控溅射^[18]、分子束外延^[19]. 本文通过在玻璃衬底上进行热蒸发来制备掺杂 Dy³⁺ 和 La³⁺ 的 ZnO 薄膜.

1 实验过程

本文通过两步法来制备 ZnO 薄膜. 首先, 将玻璃衬底依次用 CCl₄、丙酮和乙醇进行脱脂处理, 在衬底上蒸发一层由高纯度 Zn 粉 (99.99%), 原子比为 3%、5% 和 9% 的 Dy 和 La 粉 (本文掺杂量均为原子比, 记作 x% Dy 或 x% La) 均匀混合而成的 Zn 膜, 部分样品未进行掺杂作为对比样品. 此过程中热电流为 130 A, 真空度保持在 2.0 × 10⁻³ Pa. 接下来, 在石英扩散炉中将制得的 Zn 膜热氧化, 温度在 500 °C 时氧化 40 ~ 60 min, 温度在 550 °C 时氧化 15 ~ 30 min. 为了减小实验误差, 所有氧化过程同时进行. 结果表明, 在温度低于 500 °C 时 Zn 膜氧化不足, 而当温度高于 550 °C 时样品结构会被破坏. 选择最佳实验条件为: 温度 500 °C, 氧化时间 45 min, O₂ 通量 500 mL/min. 本文中所有薄膜样品都是在该条件下制备的.

薄膜的晶体结构和表面形貌表征分别使用了 X 射线衍射 (XRD) 仪 (PW1830 diffractometer, CuK_α λ = 0.154 187 nm, Philip) 和扫描电子显微镜 (SEM)

收稿日期: 2012-10-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (2011CB301905, 2012CB619301); 国家自然科学基金项目 (61108064, 61227009); 中央高校基本科研业务费专项 (2010121056)

* 通信作者: K_buang@xmu.edu.cn

(Quanta400, Philip). 薄膜的气敏特性在一个带有加热器的腔中测量, 加热器使理想的气敏测试温度得到满足. 当系统达到热平衡时, 通入测试气体(乙醇或丙酮). 记录下不同气体环境下有气体时薄膜的电阻 (R_{gas}) 和无气体时薄膜的电阻 (R_{air}).

2 结果与讨论

图 1(a), (b) 分别为掺 Dy 和掺 La 的 ZnO 薄膜的 XRD 谱. 所有衍射峰都与 XRD 标准 PDF 卡片 23-677 相符. 显示出经过 500 °C, 热氧化 45 min 的 ZnO 薄膜可充分结晶且表现为纤锌矿结构. 进一步的分析表明, 非掺杂薄膜中较强的特征峰(002)表明 ZnO 薄膜沿 C 轴定向生长, 而掺杂薄膜中(002)峰相对较弱, 说明掺杂行为会影响晶体的择优生长方向. 晶粒大小 D 可用 Debye-Scherer 公式计算,

$$D = (K\lambda) / (\beta \cos \theta), \tag{1}$$

其中: λ 是 X 射线波长; θ 是布拉格衍射角; $K=0.89$; β 是以弧度为单位的半高宽. 以此计算出 3% Dy 掺杂薄膜的晶粒直径 (AGD) 为 22.759 nm, 与非掺杂薄膜的直径 22.979 nm 相比显著减小. 但是薄膜的 AGD 并未随着掺杂量的增加而明显减小. 在掺杂量为 3%

时, AGD 最小. 同样, La 掺杂薄膜的现象与 Dy 掺杂相似. 图 1(c), (d), (e) 分别为非掺杂, 3% Dy 掺杂, 3% La 掺杂 ZnO 薄膜的 SEM 形貌图. SEM 形貌图表明尽管薄膜的表面形貌特征没有实质上的改变, 但掺杂薄膜表现出了较好的均匀性和连续性. 图 1(c) 中的黑色区域为玻璃衬底, 而图 1(d), (e) 中相同区域变为灰色, 说明掺杂薄膜的表面晶粒具有较好的均匀性和致密性. 同时, 在 SEM 测试的同时, 能量色散谱 (EDS) 表明, Dy 和 La 与 Zn 的原子比与氧化前的设定基本相同, 误差在 2% 以内.

应用射线源为 MgK α 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析薄膜表面的化学成分. 图 2(a) 中可看到 Zn 元素的双线特征峰 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$. 其中结合能为 1 026.55 eV 的 $2p_{3/2}$ 峰明显偏离了结合能为 1 021.80 eV 的纯 Zn 元素峰. 利用对比标准样品的基准谱线来消除化学位移后, 可知 Zn 以二价离子状态存在于薄膜中. 而图 2(b) 的曲线对称性较差且有明显的小峰, 因此采用高斯多峰拟合将曲线拟合为结合能为 535.9 和 536.8 eV 的 2 个峰. 其中 535.9 eV 峰对应着晶格 O, 而 536.8 eV 峰则来源于表面氢氧基 (O—H 键) 产生的吸附氧.

接着, 我们测试了气敏测试的最佳温度. 图 3(a)

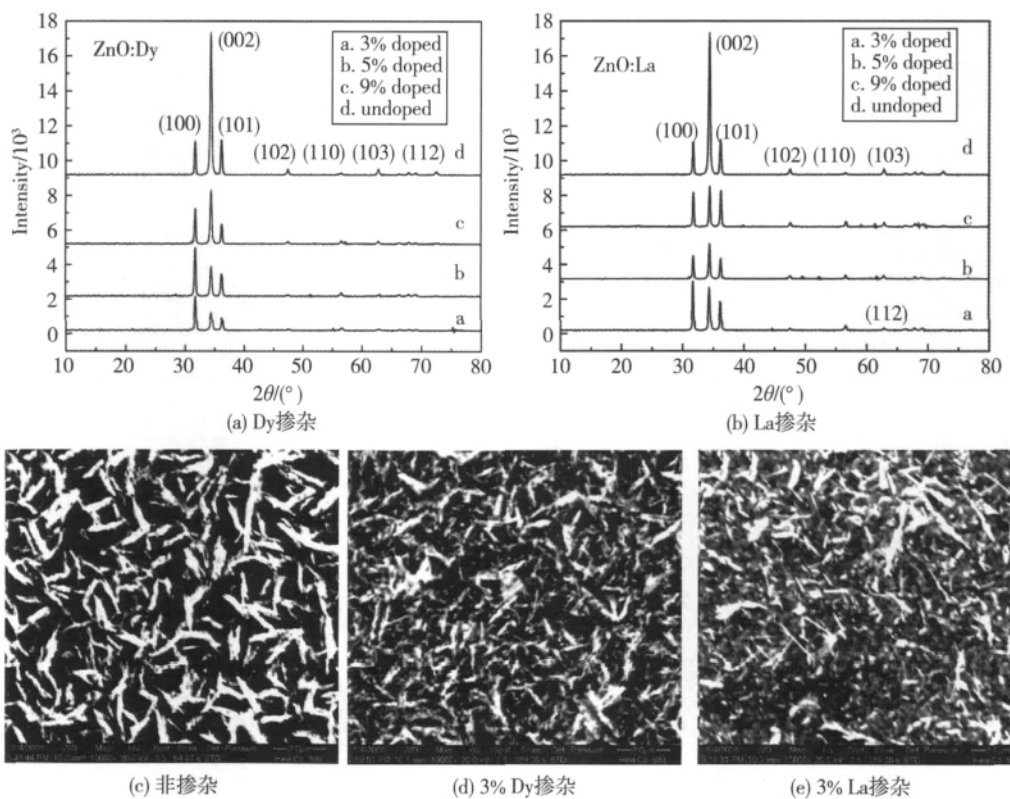


图 1 不同掺杂条件下 ZnO 薄膜的 XRD 谱及 SEM 图

Fig. 1 XRD patterns and SEM results of ZnO thin films with different doping behaviors

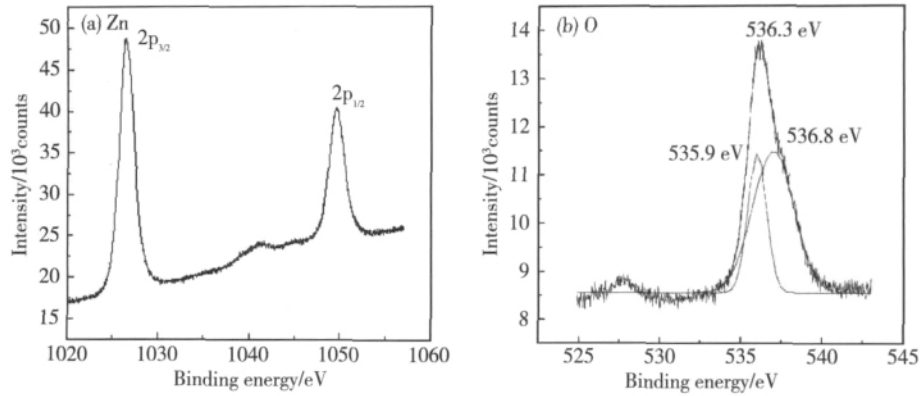


图 2 ZnO 薄膜的 XPS 分析
Fig 2 XPS analysis of ZnO thin films

为非掺杂和掺杂 ZnO 薄膜在空气中的电阻-温度特性曲线. 从图中可以发现, 在 100~250 °C 区间内, 非掺杂 ZnO 薄膜的电阻从 153 MΩ 迅速下降到 50 MΩ, 随后在 250~500 °C 的温度区间基本保持不变. 掺杂 ZnO 薄膜有类似的变化趋势, 但所有区间内电阻均保持在同一数量级. 可看出 ZnO 薄膜的电阻会随着掺杂原子的引入而明显减小. 由于在温度高于 250 °C 后掺杂和非掺杂薄膜的电阻均不发生明显变化, 我们选择 250 °C 为测试温度.

ZnO 薄膜对气体的灵敏度可以定义为

$$S = R_{air}/R_{gas}, \quad (2)$$

其中: S 为半导体样品对气体的灵敏度; R_{air} 和 R_{gas} 分别为空气中和还原性气体中薄膜的电阻. 图 3(b) 表明掺杂和非掺杂 ZnO 薄膜灵敏度都会随着通入的乙醇气体浓度的增加而增加. 当 Dy 掺杂量为 3%, 乙醇体积分数为 0.06% 时, 灵敏度可达 46; 当 La 掺杂量为 3%, 乙醇体积分数为 0.06% 时, 灵敏度可达 21. 而 5% 和 9% 的 Dy、La 掺杂 ZnO 薄膜的灵敏度均较 3% 的 Dy、La 掺杂 ZnO 薄膜为低, 但是却明显高于非掺杂的 ZnO 薄膜. 根据 XRD 分析显示, 3% 的 Dy、La 掺

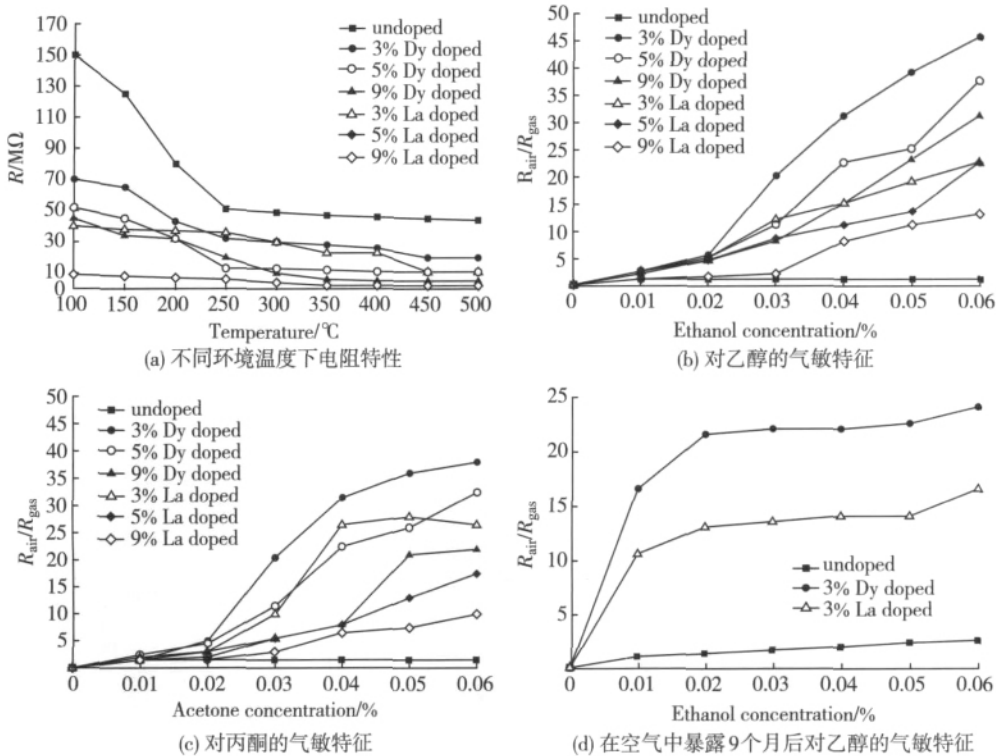


图 3 不同掺杂条件下 ZnO 薄膜的电阻及气敏特性

Fig 3 Resistance and gas sensitivity of the undoped and doped ZnO thin films

杂 ZnO 薄膜中 AGD 较小, 导致较大的比表面积, 增大了气体的吸附区域. 同时表面氧空位增多, 负氧离子更容易被吸附在表面. 在还原性气体中氧与 ZnO 反应, 导致电子从导带中被释放, 从而增强薄膜灵敏度. 非掺杂 ZnO 薄膜较差的气敏特性则是由于高温氧化增强了表面晶粒的聚集, 导致表面晶粒不均匀的直径分布和较小的比表面积. 同时掺杂后 La 或 Dy 离子远多于 Zn²⁺, 因此 La 和 Dy 离子代替 Zn²⁺ 使得 ZnO 薄膜表面负电荷增加, 出现更多表面氧空位缺陷, 有利于氧气的吸附和反应. 掺杂 Dy 和 La 的 ZnO 薄膜在还原性环境下可以作为很好的气敏传感器来与吸附在表面的氧反应. 由图 3(b) 看出, 对比 Dy 掺杂的 ZnO 薄膜和 La 掺杂的 ZnO 薄膜的气敏特性, 当乙醇体积分数为 0.04% 时, 3% Dy 掺杂 ZnO 薄膜的灵敏度为 31, 较同等条件下 3% La 掺杂的灵敏度 15 高了 106.7%; 5% Dy 掺杂 ZnO 薄膜的灵敏度为 22.5, 较同等条件下 5% La 掺杂的灵敏度 11 高了 104.5%; 9% Dy 掺杂 ZnO 薄膜的灵敏度为 15, 较同等条件下 9% La 掺杂的灵敏度 8 高了 87.5%. 因此可知 Dy 掺杂的 ZnO 薄膜的气敏特性较 La 掺杂的 ZnO 薄膜为高. 薄膜对丙酮蒸汽的灵敏度如图 3(c) 所示, 其灵敏特性与乙醇相类似. 考虑到乙醇和丙酮都属于还原性气体, 本文就不做重复讨论. 我们同时还对氨气和丁烷做了灵敏度测试, 实验表明 ZnO 薄膜的气敏特性对氨气和丁烷并不适用, 说明了它是一个具有很高选择性的气敏传感器.

图 3(d) 为掺杂 3% La 和掺杂 3% Dy 的 ZnO 薄膜未受任何保护在空气中暴露 9 个月后的气敏特性. 非掺杂薄膜的敏感性依然较弱, 而掺杂 La 和 Dy 的薄膜依然具有很高敏感性, 掺杂 3% Dy 的 ZnO 薄膜在乙醇体积分数为 0.06% 时, 灵敏度为 24. 因此, 掺杂 La 和 Dy 的 ZnO 薄膜具有很好的稳定性.

3 结 论

本文分析了通过真空蒸发制备的 La 和 Dy 掺杂 ZnO 薄膜的微观结构, 表面形貌和表面化学成分. 发现在 500 °C, 热氧化 45 min 的 ZnO 薄膜可充分结晶且表现为纤锌矿结构. SEM 图显示热氧化降低了薄膜表面晶粒的连续聚集, La 和 Dy 的掺杂限制了晶粒的移动, 从而使 AGD 减小, 薄膜表面密度和比表面积增大. 薄膜中 Zn 元素和 O 元素分别以 +2 和 -2 价存在. Dy³⁺ 和 La³⁺ 掺杂明显改进了 ZnO 薄膜气敏传感的稳定性, 并使其具有对丙酮和乙醇的选择性. 在空气中暴露 9 个月后, 样品仍有很好的灵敏度, 说明掺杂

ZnO 薄膜的稳定性好.

参考文献:

- [1] Chen F C, Subramanian V. Organic TFTs as gas sensors for electronic nose applications[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 107(9): 849-855.
- [2] Ning P, Qing Z, Yi C L, et al. Gate modulation in carbon nanotube field effect transistors-based NH₃ gas sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 132(1): 191-195.
- [3] Penza M, Aversa P, Cassano G, et al. Layered SAW gas sensor with single-walled carbon nanotube-based nanocomposite coating[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 127(1): 168-178.
- [4] Nunes P, Fortunato E, Tonello P, et al. Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films[J]. Vacuum, 2002, 64(3): 281-285.
- [5] Basak D, Amin G, Mallik B, et al. Photoconductive UV detectors on sola gel-synthesized ZnO films[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 256(1a): 73-77.
- [6] Liang S, Sheng H, Liu Y, et al. ZnO schottky ultraviolet photodetectors[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 225(2a): 110-113.
- [7] Long W C, Jun H, Jun L, et al. Effects of Cobalt doping on the electrical characteristics of Al-doped ZnO varistors [J]. Materials Letters, 2010, 64(9): 1081-1084.
- [8] Metzmacher H C, Milsom R F. RF bulk acoustic wave resonators and filters[J]. Journal of Electroceramics, 2004, 12(1/2): 109-118.
- [9] Yun Z H, Chen G N. Ethanol gas sensor based on Al-doped ZnO nanomaterial with many gas diffusing channels [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 140(2): 549-556.
- [10] Koshizaki N, Oyama T. Sensing characteristics of ZnO-based NO_x sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 66(1/2/3): 119-121.
- [11] Satish S B, Mulla I S. H₂S gas sensitive indium-doped ZnO thin films: preparation and characterization[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 143(1): 164-170.
- [12] Sahay P P, Tewari S. Sprayed ZnO thin films for ethanol sensors[J]. Materials Science, 2005, 40(18): 4791.
- [13] Lee H J, Jeong S Y. the structural and optical behaviors of k-doped ZnO/Al₂O₃ (0001) films[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(3): 419-421.
- [14] Li L, Tong Z, Li S C, et al. Preparation, characterization, and gas-sensing properties of Pd-doped In₂O₃ nanofibers [J]. Materials Letters, 2009, 63(23): 1975-1977.
- [15] Goyal D J, Agashe C, Takwale M G, et al. Dopant in-

- duced modifications in the physical properties of sprayed ZnO:in films[J]. Journal of Materials Research,1993,8(5):1052.
- [16] Fathollahi V, Amini M M. Sol-gel preparation of highly oriented gallium-doped Zinc oxide thin films[J]. Materials Letters,2001,50(4):235-239.
- [17] Sucheck S M, Koudoumas E. thickness influence on surface morphology and ozone sensing properties of nano-structured ZnO transparent thin films grown by PLD [J]. Applied Surface Science,2006,252(15):5351-5354.
- [18] Wei L, Liu Y P, Ming Z, et al. Structural and optical properties of La-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering [J]. Materials Letters, 2007, 61 (11): 2262-2265.
- [19] Bagnall Y M, Koh H J. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: growth and characterization[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(7): 3912-3918.

Characteristics and Gas Sensing Properties of ZnO Thin Films Doped by Dy³⁺ and La³⁺

CHEN Xue, WANG Chun-zi, HUANG Kai* , KANG Jun-yong

(Key Laboratory of Semiconductor Materials and Application of Fujian Province, School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: La and Dy-doped ZnO thin films were prepared via vacuum evaporation method at mass fraction of 3%, 5% and 9% doping. The obtained films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicated that all films showed a preferred C-axis growth orientation. Compared with undoped ZnO thin films, the doped films exhibited a downshift of resistance at a low temperature and remarkable increase of sensitivity to ethanol and acetone vapour, and the sensitivity of Dy-doped ZnO thin films were higher than the sensitivity of La-doped ZnO thin films. The films were then exposed bare in air for 9 months and the sensitivity was remeasured. All the films remained the sensitivity at a high level which indicated an excellent stability. The sensing mechanism and the effect of doping behaviour were also discussed.

Key words: thin film; sensors; La doped; Dy doped; ethanol