

文章编号: 1000-324X(2005)06-1467-08

硅基板上 Fe 掺杂 TiO₂ 氧敏薄膜的制备、结构与性能研究

张爱芳^{1,2}, 杜丕一¹, 胡岳华², 翁文剑¹, 韩高荣¹

(1. 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027; 2. 中南大学无机材料系, 长沙 410083)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为前驱体, 用提拉法在硅基板上制备了掺 Fe 的 TiO_2 氧敏薄膜, 对薄膜物相结构进行了 X 射线衍射 (XRD) 测定, 利用扫描电镜 (SEM) 对薄膜微结构进行了观察. 结果表明: 在硅基板上生长的 TiO_2 薄膜中锐钛矿相为均匀小晶粒分布结构, 金红石相以大尺度团聚结构形貌出现. Fe 离子的掺杂对硅基板上制备的 TiO_2 薄膜中金红石相的形成有很大的影响. Fe 的掺入降低了金红石相的形成温度约 100°C , Fe 掺量在 6mol% 时, 形成金红石相的量达到最大, 即析晶能力最强. 薄膜中形成晶相的晶格常数在 <6mol% 的低 Fe 范围内, 随较小的 Fe 离子取代较大的 Ti 离子, 锐钛矿相和金红石相的晶格常数都随之减小; 在 >6mol% 的高 Fe 掺量范围内, 随 Fe 掺量的增加, 体系缺陷过量增加, 晶格结构畸变严重, 伴随着畸变能的释放, 金红石相的晶格常数 c 轴逐渐增长, a 轴略有下降 (或基本不变). TiO_2 氧敏薄膜的氧敏性能受金红石相含量和氧空位浓度控制. 当 Fe 离子掺杂浓度为 6mol% 时, 金红石相及相应氧空位达到最大值, TiO_2 氧敏薄膜的氧敏性能也达到最大值, 比刚形成金红石相的薄膜的氧敏性能增加近 19 倍.

关键词: 溶胶-凝胶; Fe 离子掺杂; TiO_2 氧敏薄膜; 硅基板

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

1 引言

目前环境污染和能源短缺已越来越成为阻碍社会发展和进步的重要因素. 因而, 监测气体浓度、控制和减少废气污染以及提高各种燃气的利用率, 以保护环境和节约能源已经越来越得到重视. 近年来, 用于监测和控制氧气浓度的氧敏传感器的研究已经引起了人们极大的兴趣. 各种氧化物半导体如 $\text{Ga}_2\text{O}_3^{[1]}$ 、 $\text{SrF}_3^{[2]}$ 、 $\text{CeO}_2^{[3]}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5^{[4]}$ 、 $\text{ZrO}_2^{[5]}$ 、 $\text{SrTiO}_3^{[6]}$ 、 $\text{TiO}_2^{[7\sim 9]}$ 等分别在不同的温度下显示了良好的氧敏性能. 在这些氧敏材料中, TiO_2 由于其成本低、灵敏度高、高温下稳定、制备简单、可以精确地控制空燃比、以及易于集成化等特点而备受关注, 在食品保鲜、汽车尾气的检测、工业炉燃烧气氛的控制以及空气净化等方面得到了广泛的应用^[10,11].

随着科学技术的发展和社会进步, 器件的小型化和集成化已经成为当前的发展趋势, 因而伴随着近年来薄膜技术的发展, 对 TiO_2 氧敏薄膜的研究也越来越多^[12,13]. 很显然, 能与现有已经发展成熟的硅微电子技术相匹配的集成技术对推动相应集成化器件的发展将越

收稿日期: 2004-11-08, 收到修改稿日期: 2005-01-11

基金项目: 国家自然科学基金 (50372057, 50332030); 国家重大基础研究计划 (973) 项目 (2002CB613302)

作者简介: 张爱芳 (1980-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 杜丕一. E-mail: dupy@zju.edu.cn

来越显得重要. 因而, 了解和掌握相关制备技术和对薄膜形成及性能的影响因素将成为推动相关技术进步的重要研究内容之一.

结合目前光电集成技术的发展趋势, 本文采用溶胶-凝胶法进行了硅基板上气敏响应效应较好的 TiO_2 氧敏薄膜的研究. 通过对 TiO_2 薄膜的形成条件的分析, 研究 Fe 离子掺杂 TiO_2 薄膜的形成及其 Fe 离子对薄膜形成结构的影响. 探索气敏响应效应较好的金红石相 TiO_2 在硅基板上的形成规律, 对制得的 TiO_2 薄膜进行了氧敏性能的测试.

2 实验过程

TiO_2 氧敏薄膜以溶胶-凝胶法制备. 首先将化学纯的钛酸丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 与一定比例的分析纯的乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 混合, 室温下在恒温磁力搅拌器上搅拌 1h, 然后加入一定比例的水、 HNO_3 溶液, 继续搅拌 1h, 得到均匀、透明的浅黄色溶胶. 最后将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按不同量分别加入所得溶胶, 均匀搅拌一定时间后静置, 获得掺 Fe 的溶胶前驱体.

利用制成的溶胶前驱体, 采用浸渍提拉法在经过清洗, 洁净的硅基板上涂覆薄膜. 首先将硅基板匀速浸入配好的溶胶中, 静置 10s 后, 以 4cm/min 的提拉速度垂直向上提拉硅基板, 然后将涂膜基板放入温度为 800°C 的马弗炉中进行快速热处理 5min, 在空气中冷却后重复上述的操作制备多层薄膜, 薄膜均为 8 层. 最后将得到的薄膜根据要求在一定温度下进行一定时间的二次热处理, 最终得到所需的 TiO_2 氧敏薄膜.

薄膜的物相结构利用 X 射线衍射 (XRD) 进行测定. 薄膜的微结构形貌利用扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察. 薄膜的氧敏性能通过表面电阻的变化 R/R_0 (R 为 TiO_2 氧敏薄膜在氧气气氛中的表面电阻, R_0 为 TiO_2 薄膜在真空中的表面电阻) 来表征, 氧敏性能的测试温度为 300°C , 氧气流量为 200sccm.

3 实验结果

图 1 为不同的热处理温度下得到的纯 TiO_2 薄膜的 XRD 图谱. 其中 a 为 800°C 进行了每层 5min 热处理, 逐层热处理后的样品; b、c、d 则表示 a 样品分别再在 800°C 、 900°C 、 1000°C 进行 1h 的二次热处理后样品的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 没有进行二次热处理的样品为纯的锐钛矿相, 而且晶相含量较低. 在 800°C 进行了二次热处理后, 如 b 所示样品虽仍为锐钛矿相, 但是锐钛矿相的晶相含量有所增加; 当二次热处理温度升至 900°C 以上时, 有金红石相出现, 与锐钛矿两相共存; 当二次热处理温度继续升高到 1000°C 时, 锐钛矿消失, 如 d 所示全部为金红石相.

图 2 为 Fe 离子掺杂 TiO_2 氧敏薄膜的 XRD 图谱. 图中给出了在 800°C 下经过逐层热处理, 而未经二次热处理样品的 XRD 谱图. 从图 2 可见, 当 Fe 离子掺杂量达 3mol% 时开始出现金红石相, 当 Fe 掺杂量为 4mol% 时, 样品几乎全部为金红石相, 仅含有极少量的锐钛矿相, 当 Fe 离子浓度为 6mol% 时, 样品全部为金红石相, 金红石相的含量也达到最高; 随着 Fe 离子浓度继续增大至 $>6\text{mol}\%$ 时, 样品仍然为金红石相, 但是金红石相的含量逐渐减小.

图 3 为不同 Fe 离子掺杂的 TiO_2 氧敏薄膜的扫描电镜 (SEM) 照片. 从图中可以看出, 不掺 Fe 的样品中, 薄膜以均匀的细小晶粒状态存在. Fe 离子掺杂浓度为较低的 2mol% 时,

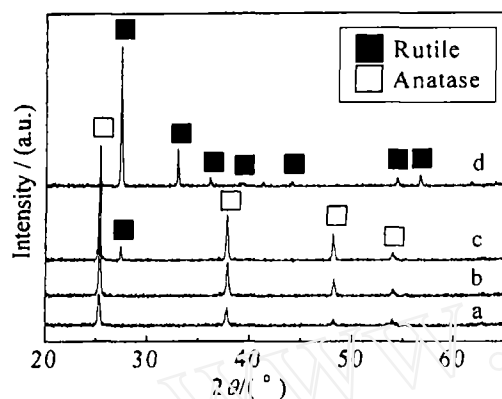


图 1 TiO₂ 薄膜在 800°C 快速热处理后分别在不同的二次热处理后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ thin films calcined at 800°C with RTP and different post calcination

(a) Room temperature; (b) 800°C, 1h; (c) 900°C, 1h; (d) 1000°C, 1h

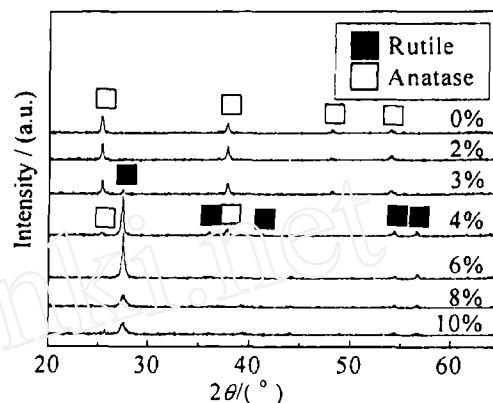


图 2 不同 Fe 离子浓度掺杂的 TiO₂ 薄膜在 800°C 下热处理的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of different Fe doped TiO₂ thin films treated at 800°C

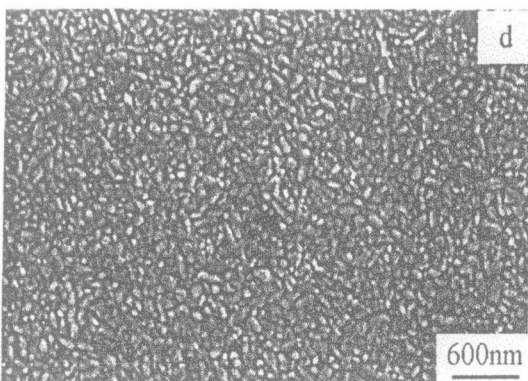
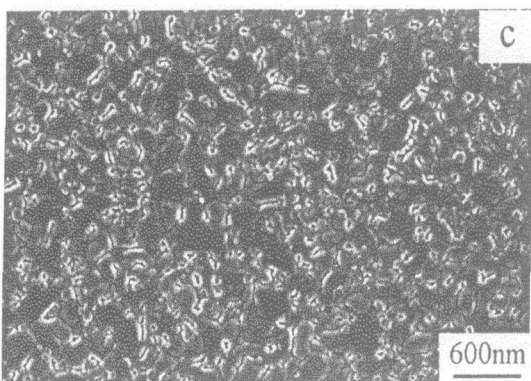
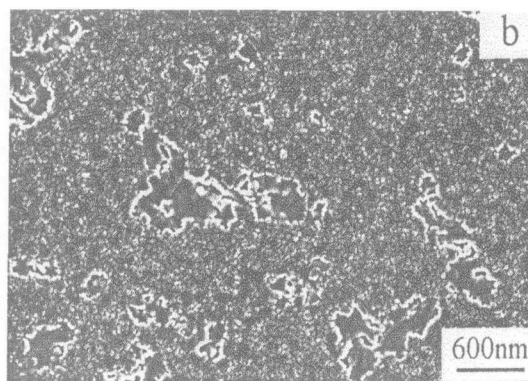
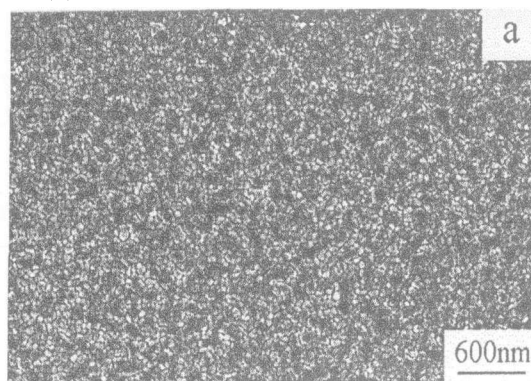


图 3 不同 Fe 离子掺杂浓度时的 TiO₂ 薄膜在 800°C 下热处理的微观形貌 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of TiO₂ thin films doped with different Fe ion concentrations and treated at 800°C

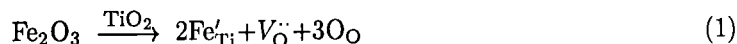
(a) 0%; (b) 3%; (c) 6%; (d) 8%

薄膜仍为细小的晶粒,但随着 Fe 离子浓度增加至 3mol% 后,晶粒逐渐变大,同时在薄膜中开始出现镶嵌于均匀分布晶粒中的片状结构. Fe 离子浓度继续增加到 6mol% 时,薄膜中片状结构已完全发展成分布均匀的致密大颗粒,这些大颗粒以团聚状分布,原小晶粒消失.当继续提高 Fe 离子浓度至 8mol% 时,薄膜大晶粒消失,呈现出细小颗粒均匀分布的结构状态.

4 结果和讨论

图 1、2 为利用溶胶-凝胶法,在硅基板上制备的 TiO_2 氧敏薄膜及掺 Fe 后的 TiO_2 氧敏薄膜的 XRD 谱图.很明显,在较高的热处理温度下和较高的 Fe 掺杂量时,可形成典型的具有较好氧敏性能的金红石结构相 TiO_2 薄膜.图 2 可见随 Fe 离子掺杂浓度的不同,薄膜中形成的 TiO_2 的晶型有所不同.低 Fe 含量时薄膜以锐钛矿相出现,随 Fe 含量的增加,薄膜以锐钛矿和金红石两相共存,并继而出现金红石单一相结构的 TiO_2 薄膜,再继续增加 Fe 的掺杂量,金红石相的 TiO_2 随着 Fe 离子浓度的增加则逐渐减少.相应薄膜的微观形貌如图 3 所示,对应锐钛矿相的 TiO_2 为分布均匀的细小晶粒,随着 Fe 离子掺杂浓度的增大,对应两相共存的薄膜形貌中出现了在细小的晶粒中嵌入的较大尺度的团聚状结构,而当全部为金红石相结构时,则薄膜的形貌全部以这种大尺度团聚结构组成.然而当 Fe 含量继续增加至金红石相很少时,其薄膜形貌则变为小颗粒分布结构.很明显,在硅基板上生长的 TiO_2 薄膜中锐钛矿相为均匀小晶粒分布结构,金红石相为大尺度团聚结构形貌出现.

仔细分析,在硅基板上制备的 TiO_2 薄膜中金红石相的形成温度与 Fe 离子掺杂有关.对未掺 Fe 样品,如图 1 所示,将 800°C 下进行快速热处理后制备的多层薄膜,在 900°C 二次热处理 1h 后才开始形成金红石相.而在掺 Fe 薄膜中,如图 2 所示,当 Fe 离子掺杂量达到金属离子总量的 3mol% 时, 800°C 下进行快速热处理后的 TiO_2 薄膜中不需要进行二次热处理就已经开始形成金红石相.很明显,相当于在 Fe 掺量达到 3mol% 时,硅基板上制备的 TiO_2 薄膜中金红石相的形成温度降低了 100°C 左右.更进一步,金红石相的形成规律还随 Fe 离子掺杂量的改变而改变.如图 2 所示,在相同的 800°C 快速热处理条件下,当 Fe 离子含量较低时,随 Fe 离子掺杂量的增加,形成金红石相的能力提高,形成量随之提高.这一方面由于 TiO_2 是一种缺氧型氧化物,氧离子的不足,在晶体中存在氧空位,氧空位带有电荷,从化学的观点来看,缺氧型的 TiO_2 可以看作是为了保持电中性,部分 Ti^{4+} 降价为 Ti^{3+} , Ti^{3+} 的离子半径为 0.077nm ,远远大于 Ti^{4+} 的离子半径,因而这种本征氧空位的存在可能带入过剩的正电荷或者因为 Ti 离子的降价而引起结构的畸变,也即形成的晶体存在一定的电荷或晶格畸变.当引入 Fe^{3+} 离子后,由于 Fe^{3+} 的离子半径为 0.064nm , Ti^{4+} 的离子半径为 0.068nm ,相差较小,极易发生置换^[14]. Fe^{3+} 置换 Ti^{4+} 所带入的负电荷可以起到平衡本征氧空位所带的正电荷的作用,或者 Fe^{3+} 取代 Ti^{3+} 可以降低晶格体积的畸变,其基本过程如下式所示:



当 Fe 掺杂量逐渐增加时,晶体中的缺陷逐渐减少,畸变程度下降,析晶能力逐渐提高,因而晶相含量逐渐增加.另一方面, TiO_2 结构中氧空位的存在可以加速离子的迁移,降低由锐钛矿相向金红石相转变的活化能,提高金红石相形成的能力^[15],因此,随着 Fe 掺杂量的提高,既提供了氧空位的存在,又降低了晶格畸变的产生,可以在较低温度下快速形成金

金红石相 TiO_2 薄膜. 再则, 即使在本征氧空位不足或者没有本征氧空位的情况下, 由 Fe 离子掺杂同样可以引入氧空位, 且不引入畸变的产生, 不影响金红石相 TiO_2 的析晶能力. 可见, 随着 Fe 含量的增加, 金红石相的形成能力提高.

然而, 并非 Fe 离子掺杂量越高, 金红石相的形成能力会一直提高. 当 Fe 离子含量较高时, 如图 2 所示, 在相同的 800°C 快速热处理条件下, 即 Fe 离子掺杂浓度 $>6\text{mol}\%$ 时, 随 Fe 离子掺杂量的增加, 形成金红石相的量逐渐减少. 这可以认为, 在 Fe 离子掺杂浓度较高时, 由于大量 Fe 离子的存在, 使得体系中 Ti 离子本身的相对含量下降, 使金红石相 TiO_2 的晶体含量跟着下降. 另外, 当 Fe 离子掺杂浓度大量增加时, 体系为了平衡不等价取代所产生的电荷而将产生大量的氧空位, 这种氧空位的过量增加, 实际上会导致 TiO_2 晶格发生很大程度的畸变, 因而金红石相的析晶能力反而随着 Fe 离子掺杂量的增加而下降. 同时, 对 XRD 图谱中金红石相和锐钛矿相结晶峰的半高宽的近似分析可知, 随 Fe 掺杂量的增加, 锐钛矿相的晶粒尺寸基本不变而金红石相晶粒有变小的趋势, 也即可发现金红石相晶粒的生长能力随之下降.

事实上, 在 Fe 离子掺杂量达 $6\text{mol}\%$ 时, 同样热处理条件下, 形成金红石相的量达到最大, 即析晶能力最强, 低于 $6\text{mol}\%$ 时, 随着 Fe 离子掺杂量的增加, 由于补偿了本征缺陷引入的畸变, 金红石相的析晶能力提高, 而高于 $6\text{mol}\%$ 时, 随 Fe 离子掺杂量的增加, 引入过量的缺陷又加大了金红石相的畸变, 金红石相的析晶能力反而下降, 而在 $6\text{mol}\%$ 时, 则基本达到平衡.

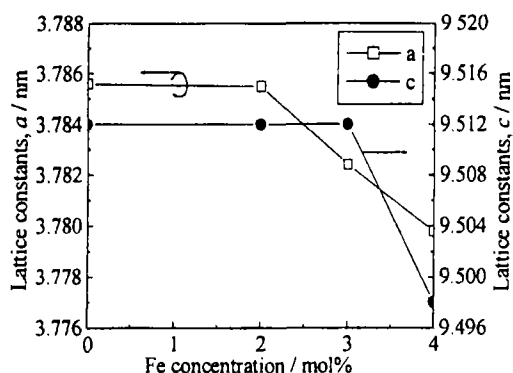


图 4 锐钛矿相 TiO_2 晶格常数随 Fe 含量的变化
Fig. 4 Changes of lattice constants of the TiO_2 thin film with the anatase phase with Fe contents

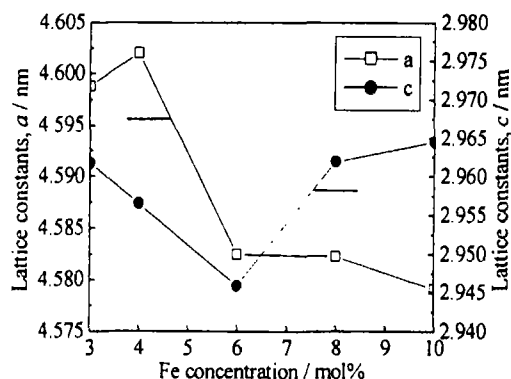


图 5 金红石相 TiO_2 晶格常数随 Fe 含量的变化
Fig. 5 Changes of lattice constants of the TiO_2 thin film with the rutile phase with Fe contents

此外, 由于不同 Fe 掺杂范围内, Fe 的掺入产生的缺陷对金红石相形成的影响机制不同, 其形成晶相的晶格常数也随之发生变化^[16]. 图 4 和 5 分别给出了锐钛矿相和金红石相的晶格常数随 Fe 离子的掺杂量变化而变化的规律. 图 4 的锐钛矿相数据表明, 锐钛矿相只在低 Fe 含量范围内形成, 随 Fe 离子掺杂量的增加, 锐钛矿相的晶格常数 (包括 a 轴和 c 轴) 随之下降; 图 5 则表明, 金红石相在 Fe 离子掺杂量低于 $6\text{mol}\%$ 的低 Fe 范围内, 晶格常数 (包括 a 轴和 c 轴) 同样随 Fe 离子掺杂量的增加而下降, 而在 $>6\text{mol}\%$ 的高 Fe 离子掺杂量范围内, 则随 Fe 离子掺杂量的增加 c 轴则反而有所提高, 而 a 轴仅略有下降. 很明显, 在低 Fe 范围内, 不管是锐钛矿相还是金红石相, 由于较小的 Fe 离子取代较大的 Ti 离子, 因而随 Fe 离子的掺入, 晶格常数都随之减小. 反之在 Fe 离子掺杂较大的范围内, 虽然, 仍是较小

的 Fe 离子取代较大的 Ti 离子, 但这时 Fe 离子的掺杂不象低 Fe 离子掺杂量范围时那样, 随 Fe 离子掺杂量的增加使金红石相趋于稳定, 相反, 随 Fe 掺杂量增加, 体系缺陷过量增加, 将使金红石相更趋于不稳定, 伴随着如图 2 所示金红石相的析晶能力下降的同时, 还出现

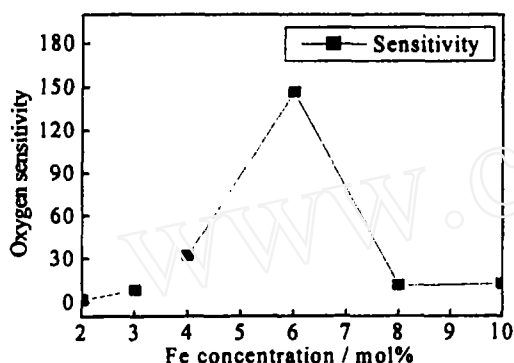


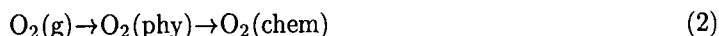
图 6 不同 Fe 离子掺杂的 TiO₂ 氧敏薄膜在 300°C 下的氧敏性能

Fig. 6 Sensitivity of the TiO₂ oxygen sensitive thin films doped with different Fe concentrations at 300°C

了晶格结构的畸变, 也即金红石相的晶格常数随着 Fe 离子掺杂量的增加而 c 轴逐渐增长, 且 a 轴略有下降或基本不变, 这种畸变可能与释放过量 Fe 离子掺杂而引入的畸变能有关.

这种在硅基板上制备的 Fe 离子掺杂的 TiO₂ 氧敏薄膜的氧敏性能与 Fe 离子的引入对晶体中氧空位浓度的影响有关. 图 6 为不同 Fe 离子掺杂的 TiO₂ 氧敏薄膜在 300°C 下的氧敏性能测试曲线. 从图中可以看出, Fe 离子掺杂的 TiO₂ 氧敏薄膜的氧敏性能在 Fe 离子掺杂浓度为 6mol% 时, 达到了最大值, 在 Fe 离子掺杂浓度低于或者高于 6mol% 时, TiO₂ 氧敏薄膜的氧敏性能均较低.

结合图 2 中 Fe 离子掺杂 TiO₂ 氧敏薄膜的 XRD 曲线可以看出, Fe 离子掺杂浓度为 6mol% 时, 得到的金红石相的 TiO₂ 氧敏薄膜结晶性能最好, 也即 Fe 离子的掺杂可以在促进金红石相的析晶能力大大增加的情况下同时带入大量的氧空位. 实际上, 分析 TiO₂ 氧敏薄膜的氧敏机制可知, 一方面氧敏性能是由氧空位对 O₂ 的吸附作用造成的. 氧空位使晶界表面存在大量的悬挂键, 在 O₂ 气氛中, 当被加热到稳定状态 (工作温度) 时, 这些悬挂键起着吸附 O₂ 的作用, 吸附过程如下:



吸附的氧分子首先在表面自由的扩散 (物理吸附), 然后有一部分产生热分解而固定在吸附处 (化学吸附). 在发生氧的吸附过程中存在如下的平衡反应:



也即由于 TiO₂ 的功函数小于氧分子的电子亲和能, O₂ 会从 TiO₂ 材料中夺取电子而变成负离子吸附, 电子从材料向氧原子迁移, 积累了空间电荷, 使表面静电势增加, 形成表面空间电荷层, 随着电子迁移量的增加, 表面静电势不断增大, 这种表面静电势的作用使薄膜表面电导降低, 电阻率增大. 可见氧空位的存在可以增大氧的吸附量, 提高 TiO₂ 薄膜的氧敏性能. 另一方面, 金红石相的 TiO₂ 较其他结构的 TiO₂ 来说氧空位的迁移速率较高, 因而具有较好的气体响应效应^[17], 氧敏性能在一定程度上得以提高. 图 6 可以看出, 当 Fe 离子掺杂浓度达到 6mol% 时, 氧敏性能达到最大值. 而当 Fe 离子掺杂浓度低于 6mol% 时, 结合图 2 可知, 薄膜中含有部分的锐钛矿相, 且金红石相随之下降, 使得薄膜的氧敏性能降低; 当 Fe 离子掺杂浓度高于 6mol% 时, 因为大量 Fe 的掺杂带来了晶格畸变, 虽然薄膜中缺陷、空位增加, 但薄膜中金红石相的含量下降, 因而氧敏性能也下降. 很明显, TiO₂ 氧敏薄膜氧敏性能的提高需要提高金红石相的晶相含量, 同时也要提高氧空位的浓度. 当 Fe

离子掺杂浓度为 6mol% 时, 金红石相的含量达到最大值, 相应与金红石相相关的氧空位的浓度也达到最大, TiO₂ 薄膜的氧敏性能相应达到最大值, 在 300°C 下测得的氧敏性为 150, 比刚形成金红石相时的 3mol%Fe 掺杂量薄膜的氧敏性增加了近 19 倍。

5 结论

采用溶胶-凝胶法在硅基板上制备了掺 Fe 的金红石相 TiO₂ 氧敏薄膜。在硅基板上生长的 Fe 掺杂的 TiO₂ 薄膜中锐钛矿相为均匀小晶粒分布结构, 金红石相以大尺度团聚结构形貌出现。Fe 离子的掺杂对硅基板上制备的 TiO₂ 薄膜中金红石相的形成有很大的影响。在 Fe 掺杂量达到 3mol% 时, 金红石相的形成温度降低了 100°C 左右。在 Fe 离子掺杂量低于 6mol% 时, 随着 Fe 离子掺杂量的增加, 由于补偿了本征缺陷引入的畸变, 金红石相的析晶能力提高; Fe 掺杂量高于 6mol% 时, 随 Fe 离子掺杂量的增加, 引入过量的缺陷又加大了金红石相的畸变, 金红石相的析晶能力反而下降; 而 Fe 掺杂量在 6mol% 时, 则基本达到平衡, 形成金红石相的量达到最大, 即析晶能力最强。薄膜中形成晶相的晶格常数在 <6mol% 的低 Fe 范围内, 随较小的 Fe 离子取代较大的 Ti 离子, 锐钛矿相和金红石相的晶格常数都随之小; 在 >6mol% 的高 Fe 掺杂量范围内, 随 Fe 掺杂量增加, 体系缺陷过量增加, 晶格结构畸变严重, 伴随着畸变能的释放, 金红石相的晶格常数 *c* 轴逐渐增长, *a* 轴略有下降 (或基本不变)。TiO₂ 氧敏薄膜氧敏性能受金红石相的含量和氧空位的浓度控制。当 Fe 离子掺杂浓度为 6mol% 时, 金红石相的含量达到最大, 相应与金红石相相关的氧空位浓度也达到最大, TiO₂ 薄膜的氧敏性能相应达到了最大值, 比刚开始形成金红石相的薄膜增加了近 19 倍。

参考文献

- [1] Li Y X, Trinchì A, Wlodarski W, et al. *Sens. Actuators B*, 2003, **93**: 431-434.
- [2] Lee J H, Lee D D. *Sens. Actuators B*, 1998, **46**: 169-173.
- [3] Park H J, Choi G M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**: 1313-1317.
- [4] Kohli A, Wang C C, Akbar S A. *Sens. Actuators B*, 1999, **56**: 121-128.
- [5] Tan G L, Wu X J. *Thin Solid Films*, 1998, **330**: 59-61.
- [6] Zhou X H, Sorensen O T, Xu Y L. *Sens. Actuators B*, 1997, **41**: 177-182.
- [7] Sharma R K, Bhatnagar M C, Sharma G L. *Sens. Actuators B*, 1997, **45**: 209-215.
- [8] Sharma R K, Bhatnagar M C, Sharma G L. *Sens. Actuators B*, 1998, **46**: 194-201.
- [9] Walton R M, Dwyer D J, Schwank J W, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **125**: 199-207.
- [10] Xu Y L, Zhou X H, Sorensen O T. *Sens. Actuators B*, 2000, **65**: 2-4.
- [11] Traversa E, Vona M Luisa D, Lococcia S. *J Sol-Gel. Sci. Techn.*, 2001, **22**: 167-179.
- [12] Zakrzewska K. *Vacuum*, 2004, **74**: 335-338.
- [13] Hazra S K, Roy S, Basu S. *Mat. Sci. Eng B-solid*, 2004, **110**: 195-201.
- [14] Gesenhues U, Rentschler T. *J. Solid State Chem.*, 1999, **143**: 210-218.
- [15] Shannon R D, Pask J A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, **48**(8): 391.
- [16] Sullivan W F, Cole S S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, **42**: 127-133.
- [17] Gopel W, Rocker G, Feierabend R. *Phys. Rev. B*, 1983, **28**(6): 3427.

Influence of Fe³⁺ Doped on Phase Formation and the Oxygen Sensitivity of TiO₂ Oxygen Sensitive Thin Films Prepared on Silicon Substrate by Sol-Gel Method

ZHANG Ai-Fang^{1,2}, DU Pi-Yi¹, HU Yue-Hua², WENG Wen-Jian¹, HAN Gao-Rong¹

(1. State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang university, Hangzhou 310027, China; 2. Department of Inorganic Materials, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Fe³⁺ doped TiO₂ oxygen sensitive thin films deposited on single crystal silicon substrates were prepared by a sol-gel method. The phase structure of the thin films was measured by X-ray diffraction (XRD). The morphologies were observed by scanning electron microscope (SEM). The results showed that the anatase phase appeared with a small grain size dispersed homogeneously in the thin film. The rutile phase appeared with a morphology of special clustered grains and large sizes in the thin film. It was exhibited evidently that the formation of the rutile phase in the thin film on a single crystal substrate was dependent on Fe³⁺ doping in the system. The formation temperature was about 100°C lower with 3mol% Fe³⁺ doped than that without Fe³⁺ doping. The largest content of the rutile phase appeared in the thin film while Fe³⁺ doping of about 6mol%. In addition, the crystal lattice of both the anatase phase and the rutile phase decreased with the substitution of a small size of Fe ions for a large size of Ti ions when doping Fe ions concentration below 6mol%. As Fe ions doped was above 6mol%, the *c* axis of the rutile phase increased while the *a* axis kept almost constant with the increase of Fe and thus both oxygen vacancy and structure distortion increased. The oxygen sensitivity of Fe doped TiO₂ thin films was controlled by the concentration of the oxygen vacancies and the content of the rutile phase in TiO₂ thin films. The rutile phase and the sensitivity in the Fe doped TiO₂ thin film showed maximum while Fe doping was 6mol%, and its oxygen sensitivity was 19 times more than that of the TiO₂ thin film with 3mol% Fe doped.

Key words sol-gel; TiO₂ oxygen sensitive thin film; Fe doping; silicon substrate