

一种新型气敏传感器的研究

谢 丹¹, 蒋亚东², 姜健壮³, 吴志明², 李言荣², 潘 伟¹

(1. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084; 2. 电子科技大学信息材料工程学院, 四川成都 610054; 3. 山东大学化学系, 山东济南 250100)

摘 要: 本文以一种新型有机半导体材料——三明治型稀土金属元素镧双酞菁配合物($\text{Pr}[\text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8]_2$) 为气敏材料, 利用 Langmuir-Blodgett (LB) 超薄膜技术, 将 $\text{Pr}[\text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8]_2$ 以 1: 3 的配比与十八烷醇(OA) 的混合 LB 多层膜($\text{Pr}[\text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8]_2/\text{OA}$) 控制在自行设计的场效应晶体管上, 形成了一种新型的以 LB 膜取代通常的 MOSFET 中栅金属的化学场效应管器件. 将该器件放入 NO_2 气体中, 随着气体浓度和 LB 膜层数的变化, 器件的漏电流 I_{DS} 将产生 $0.05 \times 10^{-6}\text{A} \sim 1.5 \times 10^{-6}\text{A}$ 的变化, 探测灵敏度可达到 5ppmNO_2 , 这种气敏传感器的气敏特性受到 FET 的电流放大作用和 LB 膜有序性的影响.

关键词: 气体传感器; 化学场效应管; MOSFET; Langmuir Blodgett 膜; 二氧化氮 (NO_2); 镧双酞菁配合物
中图分类号: TN643 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2001) 08-1083-03

Study on a Novel Gas Sensor

XIE Dan¹, JIANG Ya dong², JIANG Jian zhuang³, WU Zhi ming², LI Yan rong², PAN Wei¹

(1. Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China; 3. Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China)

Abstract: A new kind of sandwich like Praseodymium bis[2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24]octakis(octyloxy)phthalocyaninato] complex $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2$ ($\text{Pc}^* = \text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8$; $\text{R} = \text{OC}_8\text{H}_{17}$) is used as film forming material. Mixed ultrathin films of 1: 3 $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2$: octadecanol(OA) have been fabricated using Langmuir Blodgett (LB) technique. A new gas sensing device——LB OS chemFET has been designed on which the $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2/\text{OA}$ mixed LB film is deposited replacing the gate metal of conventional MOSFET. The sensitive property of $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2/\text{OA}$ mixed LB film to nitrogen dioxide (NO_2) gas is studied by the change of drain current (I_{DS}) during gas exposure. The chemFET consisting of $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2/\text{OA}$ mixed LB film can detect NO_2 gas down to 5ppm. The qualities are attributed to the amplification by the FET and the ordered nature of LB film. The mechanism of sensitivity of $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2/\text{OA}$ mixed LB film to NO_2 is also studied in the paper.

Key words: gas sensor; chemFET; MOSFET; (Langmuir Blodgett) (LB) Film; nitrogen dioxide (NO_2); praseodymium bis[phthalocyaninato] complex

1 引言

Langmuir-Blodgett (LB) 膜作为有机分子高度有序排列的超薄分子膜, 有可能具有无序排列时所不具备的特殊功能. 近年来, 随着 LB 膜技术的发展, 它在气体传感器方面的应用引起了人们的极大关注. 由于 LB 膜层薄其分子排列的高度有序性, 使得用 LB 膜制作的气敏元件, 吸附气体的速度快, 选择性强, 并且能在常温下工作, 且元件的重复一致性好, 便于向微型化, 集成化方向发展^[1, 2]. 同时由于酞菁是一类对气体具有敏感特性的有机半导体材料, 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 酞菁 LB 膜在高灵敏度气体探测方面有着极大的应用前景. LB 气敏薄膜通常制备在平面电极上, 但由于 LB 膜电导率很低, 要精确测量其电导随气体浓度的变化较为困难. 而用

场效应管制作气体传感器, 在测量上可避免电导不易测量的问题^[3, 4]. 实验中, 我们以三明治型稀土金属元素镧双酞菁配合物—— $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2$ ($\text{Pc}^* = \text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8$) 作为气敏材料, 制备了不同层数的 LB 膜. 并设计了一种新型的化学场效应晶体管, 将 $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2$ 以 1: 3 的配比与十八烷醇(OA) 混合的 LB 膜($\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2/\text{OA}$) 取代通常 MOSFET 中的栅金属. 利用 FET 上的 LB 膜与 NO_2 间的化学反应原理来改变 FET 中漏源电流 I_{DS} 的大小, 即通过 LB 膜对 NO_2 气体的敏感特性来调制漏源沟道的导通, 从而实现对 NO_2 气体的检测.

2 实验

为了便于成膜, 合成了一种新型有机半导体材料——三

明治型稀土金属元素错双酞菁配合物——Pr(Pc*)₂, 其结构如图1所示^[5]. 将其溶于氯仿中, 配成浓度为 1.2 μmol/ml 的溶液. 为了提高成膜性, 将 Pr(Pc*)₂ 以 1:3 的配比与十八烷醇的混合溶液(Pr(Pc*)₂/OA) 铺展在纯水亚相上.

我们在同一单晶硅晶片上制作两种器件, 一为自行设计的场效应管(LB-OS-FET), 即 Pr(Pc*)₂/OA 复合 LB 膜取代金属栅区部位的特殊的 FET, 其结构见图2所示. 另一为通常的 MOS-FET. 将这两种 FET 设计到一起以便于比较两种不同结构器件的特性.

使用 WM-1 型 LB 拉膜仪制备 Pr(Pc*)₂/OA 复合型 LB 多层膜, 在表面压为 32.5 mN/m, 亚相水温度为 25℃, pH=6.8 的条件下, 将 Pr(Pc*)₂/OA LB 膜以 Y 型方式转移到 LB-OSFET 器件的栅区部位, 形成不同层数的 LB 膜 FET 器件. 利用 MF-2 型标准气体稀释装置配制所需的气体, 将 FET 器件放入图3所示的气体测试系统中, 对 Pr(Pc*)₂/OA 复合 LB 膜 FET 器件的气敏特性进行测试.

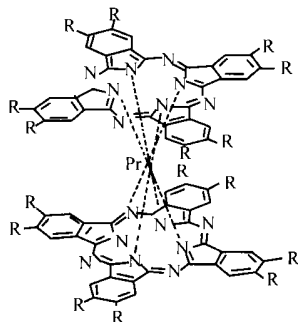


图1 Pr(Pc*)₂ 结构图
(R = OC₈H₁₇)

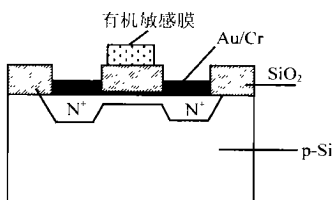


图2 Pr(Pc*)₂/OA LB 膜化学场效应管示意图

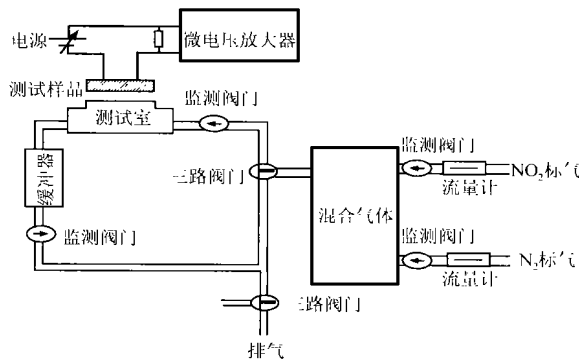


图3 气体测试系统

3 结果与讨论

Pr(Pc*)₂/OA 复合 LB 膜的气敏特性是在常温下测量的, 图4给出了 60 层 LB 膜场效应管在不同 NO₂ 气体浓度下的漏源电流(I_{DS})与漏源电压(V_{DS})之间的关系曲线, 它十分类似于 MOSFET 的输出特性曲线. 随气体浓度的增加, 漏电流增大. 这可从图5中看出. 图5反映出不同层数的 LB 膜 FET 器件的漏电流与 NO₂ 浓度的变化关系. 对于 60 层 LB 膜 FET, 在 NO₂ 浓度低于 2.5 ppm 时, I_{DS} 没有变化, 而当 NO₂ 浓度为 5 ppm 时, I_{DS} 才明显变化, 此时 I_{DS} 约为 1 × 10⁻⁷ A. 漏电流的变化程度与 LB 膜的厚度及 NO₂ 浓度有很大关系. 膜层越厚, 或气体浓度越大, I_{DS} 的变化越大. 然而, 膜层越薄且气体浓度越大, 响应越快, 这可从图6(60 层 LB 膜 FET 器件在不同浓度的 NO₂ 气氛中, I_{DS} 与响应时间的关系曲线) 中看出. 图7是 60 层 LB 膜 FET 器件分别在浓度为 40 ppm NO₂ 及 20 ppm NO₂ 气体中

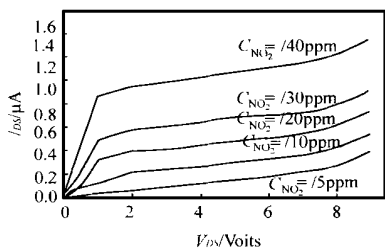


图4 60层LB膜 OSFET 器件的输出特性曲线

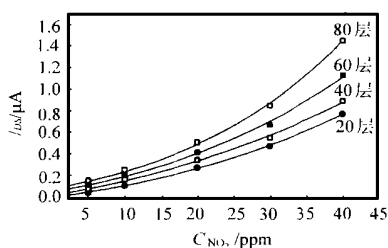


图5 不同层数的LB膜 OSFET 曲线器件的转移特性

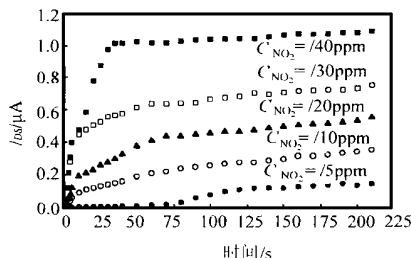


图6 60层LB膜 OSFET 器件的 I_{DS} 与响应时间的关系曲线

的响应和恢复特性. 器件在 40 ppm NO₂ 中, 响应时间为 40 秒, 恢复时间约为 12 分钟; 而在 20 ppm NO₂ 中, 响应时间和恢复时间都增长, 分别约为 2 分钟和 20 分钟. LB 膜 FET 器件的响应-恢复特性具有较好的可逆性.

从 LB 膜 FET 器件的气敏特性实验中, 可以看出: LB-OS-FET 器件对 NO₂ 的气敏特性与 MOSFET 对栅电压的特性十分类似. 尽管 LB-OSFET 表现为其漏电流 I_{DS} 随 NO₂ 的不同浓度而变化的特性, 但实际上这种器件仍然是电场开启的晶体管. 与通常的 MOSFET 相比, LB 膜场效应管具有通常场效应管的基本结构, 只是用 LB 膜代替了金属栅电极.

由于酞菁类物质是一种 p⁻ 型有机半导体, 当吸附了氧化

性气体后, 被吸附的气体分子接受酞菁环上的 π 电子, 两者之间发生如下的电荷转移过程:



使得 LB 膜内形成电子空穴对. 栅区部位的 Pr(Pc*)₂/OA LB 膜吸附了 NO₂ 气体而引起空穴浓度的增加, 在膜层内形成电偶极子, 同时由于 LB 膜的高度有序性而使电偶极子排列的有序程度增加, 这必将导致栅区部位半导体一侧的表面电位发生变化, 从而引起漏源沟道导通, 产生漏电流. 当气体浓度和膜层厚度变化时, 栅区部位半导体一侧的表面电位将产生不同的变化, 即漏源输出电流将发生变化, 因而可以由此检测其气敏特性^[6,7].

对于气敏元件,稳定性是一个非常重要的参数,它在一定程度上决定了器件能否实用化.为此,我们在实验中对器件的稳定性进行了测试.图 8 中的(a),(b)分别给出了在 40ppm 和 20ppm 的 NO_2 浓度下,不同层数的 LB OSFET 器件的稳定性曲线

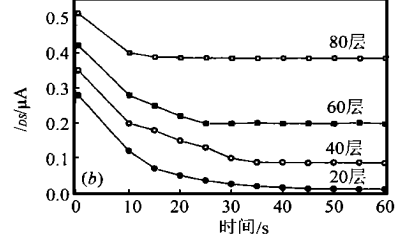
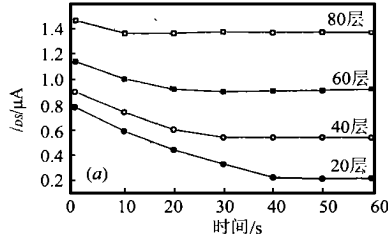
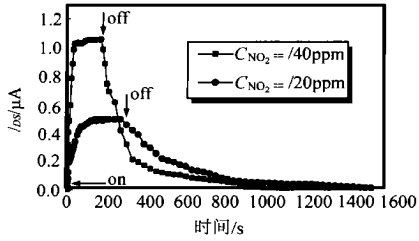


图 7 60 层 LB 膜 OSFET 器件的响应恢复特性曲线

图 8 不同层数的 LB 膜 OSFET 器件的稳定性曲线。(a) 40ppm NO_2 ; (b) 20ppm NO_2

4 结论

自行设计了一种新型 LB 膜化学场效应管气体传感器,并利用超薄膜技术制备了不同层数的 $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2/\text{OA}$ 复合 LB 膜.在不同 NO_2 气体浓度和不同 LB 膜厚度的情况下,对 $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2/\text{OA}$ 复合 LB 膜场效应管器件的气敏特性进行了研究. $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2/\text{OA}$ 复合型 LB 多层膜 FET 气敏传感器很容易探测到几 ppm 到几十 ppm 量级的 NO_2 气体浓度的变化.该器件在常温下可检测到 5ppm 的 NO_2 气体,且 60 层 $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2/\text{OA}$ LB 膜 FET 器件在 40ppm NO_2 中,响应时间为 40 秒,恢复时间约为 12 分钟.器件的敏感膜层越厚,敏感性及稳定性越好.利用 FET 器件在测量上解决了平面电极测电导困难的问题,由于 FET 输出电流信号较强,为进一步提高灵敏度提供了可能性.因此,场效应管气敏探测器件将成为一类很有前途的信号检出元件.

参考文献:

- [1] 顾长志. LB 膜气体传感器的发展概况[J]. 传感器学报, 1994, 4: 8- 11
- [2] 叶龙, 李焰, 李放. 有机敏感材料 NO_2 气体传感器[J]. 传感器技术, 1994, 4: 1- 6.
- [3] Kuo C T, et al. Field effect transistor with polyaniline thin film as semiconductor[J]. Synthetic Metals, 1997, 88: 23- 30.

线.器件的响应结果表明敏感膜层越厚,稳定性越好.当然,器件的稳定性还与所使用的敏感材料、器件制备的工艺条件等因素有关.

- [4] Gu C Z, et al. The design and characteristics of a porphyrin LB Chem FET gas sensor[J]. Thin Solid Films, 1996, 284- 285: 863- 865.
- [5] Jiang J Z, et al. Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties of substituted bis(phthalocyaninato) lanthanide (III) complexes[J]. Polyhedron, 1997, 16: 515- 520.
- [6] Barker P S, et al. Electrical characteristics of polyaniline/silicon hybrid field effect transistor gas sensor[J]. IEE Proc. - Circuits Devices Syst., 1997, 144(2): 111- 116.
- [7] [日]. 土田英俊, 等. 高分子络合物的电子功能[M]. 北京: 北京大学出版社, 1992: 42- 47.

作者简介:



谢 丹 女. 1973 年 6 月出生于黑龙江省哈尔滨市. 分别于 1995 年和 1998 年在电子科技大学信息材料工程学院获得学士和硕士学位, 现正攻读博士学位, 主要研究方向为敏感材料与传感器技术.

蒋亚东 1964 年 2 月出生, 现为电子科技大学信息材料工程学院教授、传感器重点实验室主任. 主要从事电子聚合物及器件、敏感材料及传感器技术的研究和开发, 先后在国内外学术刊物及会议上发表论文 50 余篇.