

文章编号:1007-9432(2004)06-0684-03

SnO₂ 光透射率气敏薄膜的制备和研究

边志华¹, 郭竹远², 刘瑞丽³, 吴 东³

(1. 太原理工大学 图书馆, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 理学院, 山西 太原 030024; 3. 中国科学院煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘 要:采用溶胶-凝胶技术, 利用旋转涂膜法制备二氧化锡薄膜。结果发现, 常温下在含有CO的气氛中光通过薄膜的透射率变大, 对CO有较高的灵敏度。并对制备过程中出现的实验现象、制备机理及薄膜的结构和特性进行了分析和研究。

关键词:二氧化锡; 气敏; 薄膜; 光透射率; 溶胶-凝胶法

中图分类号:O484.4 **文献标识码:**A

SnO₂ 气敏元件是半导体气敏器件中最具代表性的一种。随着人们对防治易燃易爆气体和有毒有害气体所引起灾害的重视, 加之半导体气敏元件具有灵敏度高、结构简单、易于实现集成化和智能化等特点, 以 SnO₂ 为基质材料的气敏薄膜的研究和应用越来越受到人们的重视。在获得的研究成果越来越多的同时, 留给人们去深入研究的问题也越来越多。因此对它从不同方面进行研究, 有助于进一步搞清 SnO₂ 半导体气敏材料的物理化学机理, 从而改进它的性能。SnO₂ 属于 n 型半导体材料, 禁带宽度为 3.6 eV, 含有氧空位或锡间隙离子, 具有金红石结构, 气敏效应显著。利用 SnO₂ 薄膜的电导率随吸附气体而变化的性质, 已成功地检测了待测气体在环境气氛中的浓度。近年来, SnO₂ 薄膜的光透射率对环境气氛变化发生响应的特性也正在引起人们的重视。这里, 我们应用溶胶-凝胶技术, 制备了 SnO₂ 光透射率气敏薄膜, 并作了研究。

1 实验

1.1 溶胶的制备

将 SnCl₄ 置于无水乙醇中加热, 回流 6 h, 获得摩尔分数 0.4% 的四乙氧基锡 [Sn(OEt)₄] 溶液。将其缓慢滴加到 0.2 mol/L 的氨水中, 同时强烈搅拌, 然后静置陈化数小时后, 无色透明的溶液最后变成淡蓝色 SnO₂ 溶胶。溶胶很稳定, 可存放 20 d 不发

生沉淀。

1.2 薄膜的制备

以 K9 玻璃为基片, 严格洗净, 平放在转速为 2 000 r/min 涂膜机上。将适量 SnO₂ 溶胶涂覆在 K9 玻璃片上成膜, 室温下干燥。

1.3 薄膜特性的表征

用 TG-DTA92DSC III 型热分析仪对粉体进行热重-差热分析, 以了解加热过程中粉体内部组成的各种变化。用 FTS-25PC 型红外分光光度计对所得样品进行红外光谱测定, 以得到凝胶在加热过程中基团结构变化的信息; 用日立 H600 型透射电镜实际观察颗粒的尺寸和形貌。我们自制了一个石英玻璃窗口的气体容器, 装配在日本产岛津 UV25-Vis 型紫外-可见光分光光度仪内, 对样品的光透射率进行测定。

2 结果和讨论

2.1 凝胶的热分析

图 1 所示为凝胶的 TG-DTA 图谱。其中 DTA 曲线上 100~150℃ 的吸热峰, 对应的 TG 曲线有一较明显的失重, 这主要是由于样品所吸附的水的蒸发所引起; 在 200℃ 附近, DTA 曲线上出现 2 个较为尖锐的吸热峰, 相对这一温度区域 TG 曲线变化比较平缓, 失重不多, 可认为这些吸热峰是由于凝胶颗粒的内部结构变化引起; 250℃ 有 1 个较大的吸热

峰,这是由于样品脱去粒子表面吸附的 OH⁻ 基所致;300℃以后出现一平缓的放热峰,对应 TG 曲线平缓下降,是由于 SnO₂ 的颗粒内部结构逐渐定型过程中的放热效应引起。

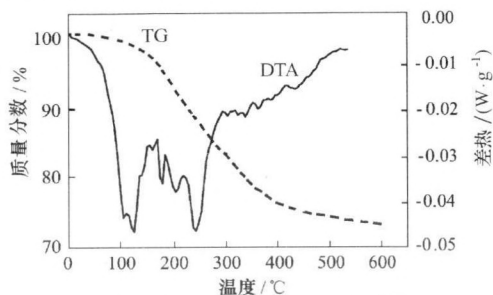


图 1 SnO₂ 凝胶的 TG-DTA 曲线

2.2 红外光谱分析

如图 2 所示,在波数为 3 200 cm⁻¹ 附近处的吸收峰为 OH⁻ 基的伸缩振动所引起;在 1 605 cm⁻¹ 附近处有不太明显的吸收峰,是由物理吸附水的存在引起,是水的 O—H 键的变形振动吸收峰^[1];1 400 cm⁻¹ 处尖锐的吸收峰为乙醇中基团的振动吸收所引起;在波数为 500~700 cm⁻¹ 处,有明显的吸收峰,这个吸收峰对应于 Sn—O 键的吸收,溶液在形成溶胶的过程中发生了化学反应,生成 O—Sn—O 键和 Sn—O 键。由以上对凝胶性质的分析,给出大致的成胶过程如下。

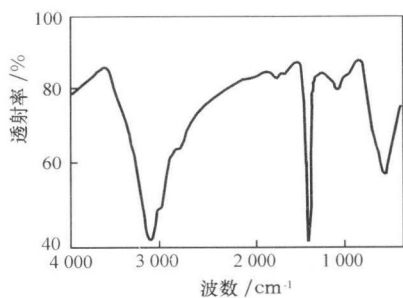
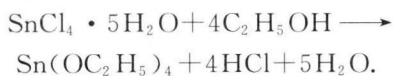
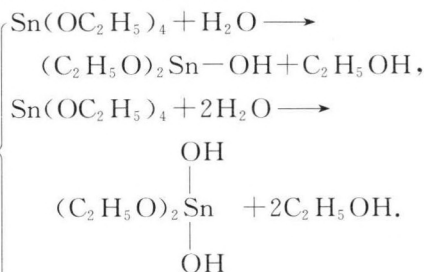


图 2 SnO₂ 凝胶的 IR 曲线

SnCl₄ · 5H₂O 溶于无水乙醇中,经加热回流以后,发生反应:



反应生成的四乙氧基锡又会发生水解:



然后聚合物进一步进行脱水或脱醇的聚合反

应,形成的聚合物成为溶胶胶粒。

2.3 散射光观察

在波长 λ=632.8 nm 的激光照射下,溶胶具有明显的丁达尔效应。这是由于溶胶胶粒较大,颗粒的线径与可见光波长相近,能对入射光进行散射所引起的。

2.4 TEM 分析

TEM 观察显示,溶胶里的微小颗粒呈特殊的球状的簇构成(见图 3)。粒径较大,多孔,疏松。

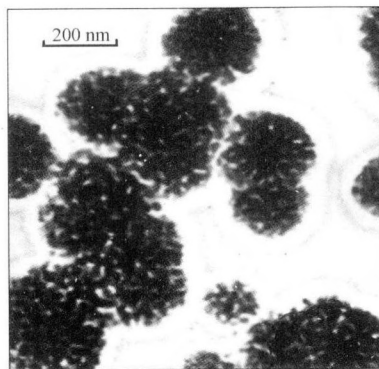


图 3 SnO₂ 溶胶的 TEM 照片

氮吸附实验表明,SnO₂ 颗粒表面孔的分布较好,在大量的微孔间没有间隙孔存在。大致有一种直径较大的孔和一种直径较小的孔,没有中间尺寸的孔。经 XRD 光谱分析表明,生成的 SnO₂ 是以非晶化的状态存在的。通过观察可得出结论,这种状态是伴随着微粒老化过程自发生成的。

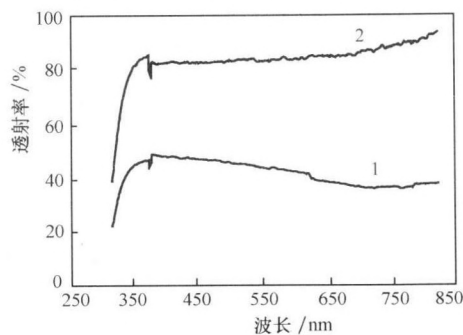


图 4 SnO₂ 薄膜在体积分数 3%CO 中的光透射率曲线

2.5 对光透射率-气敏特性的分析

图 4 为薄膜对 300~800 nm 范围内光谱的透射率,由日本产岛津 UV25-Vis 型紫外-可见分光光度计测得。由空气中平均透射率 40% 到充入体积分数 3% 的 CO 气体后平均透射率 85%,这一变化是十分明显的;而且由图 4 可见,随着入射光波长的增加,这一差异变得更大。特别值得提出的是,通常纳米 SnO₂ 薄膜的光透射率随 CO 浓度增加是减小的^[2],而这里出现了反常的情况,为什么呢? 光透过

薄膜时的消光系数^[3]如下:

$$k = \frac{Ne^2}{\sqrt{\epsilon_0 m} (\omega_0^2 - \omega^2)^{3/2}} \cdot \left[\frac{1}{\epsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2) + Ne^2} \right]^{1/2}$$

式中: m, e 分别为电子的质量和电荷; $2b = \frac{e}{m\mu}$ 为阻尼系数, 其中 μ 为迁移率, 即电子在单位电场强度作用下获得的宏观平均速度, 单位是 $\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$; $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$ 为电子云的固有圆频率, 其中 K 为准弹性系数; N 为电子数密度; ϵ_0 为真空电容率。

在光频范围内可求得:

$$\frac{dk}{d\mu} < 0, \quad \frac{dk}{dN} > 0.$$

即在可见光范围内消光系数 k 关于 N 是单调递增的, 关于 μ 是单调递减的。

对 SnO_2 这类 n 型半导体, CO 等还原性气体分子的电子亲和能比 SnO_2 的功函数小, CO 气体分子接受电子的能级比 SnO_2 的费米能级高, 当 CO 吸附在薄膜表面上时, 引起电子由 CO 分子向 SnO_2

移动, 在 SnO_2 薄膜表面形成正离子吸附。由于电子移向 SnO_2 , 薄膜内电子数密度增加, 积累了空间电荷, 导致表面静电势增加。势垒的增高, 反过来对电子迁移的阻碍作用增大, 直到最后达到了一种动态平衡的状态。 SnO_2 薄膜表面吸附的 CO 气体改变了薄膜内的电子浓度和电子的迁移率。对于颗粒大的薄膜, 气体的吸附对晶粒内导带自由电子数的影响不大; 而对电子的迁移, 晶界势垒却有一定的影响, 从而使迁移率有显著增加。当薄膜接触 CO 气体后, 在决定消光系数 k 的两个因素 N 和 μ 中, μ 的增大起主导作用, 导致薄膜消光系数减小, 从而使其光透射率上升, 即在 CO 气体中光的透射率增大。

3 结论

以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用溶胶-凝胶法技术制成溶胶涂布液, 用旋涂法制备成非晶化的 SnO_2 薄膜。不添加任何贵金属, 常温下即能对环境气氛中还原性气体如 CO 响应, 表现出较高的敏感性; 主要原因是 SnO_2 薄膜存在着特殊的孔结构。

参考文献:

- [1] 潘庆宜, 董晓雯, 张剑平. 溶胶-凝胶法制备纳米级 SnO_2 [J]. 无机材料学报, 1997, 12(4): 494-498.
- [2] 林殷茵, 汤庭鳌, 黄维宁. 二氧化锡薄膜的电阻气敏和光透射率气敏性能 [J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1 067-1 072.
- [3] 边志华. SnO_2 薄膜光透射率气体敏感机理的研究 [J]. 太原理工大学学报, 2002, 33(2): 147-149.

Preparation and Study of Transmittance Gas Sensitive SnO_2 Thin Film

BIAN Zhi-hua¹, GUO Zhu-yuan², LIU Rui-li³, WU Dong³

(1. Library of TUT, Taiyuan 030024, China; 2. College of Science of TUT, Taiyuan 030024, China; 3. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: We prepared the suspension of SnO_2 by the sol-gel process, then it was prepared into thin film by spin-coat process. At the room temperature, in the atmosphere containing CO , light transmittance through the film becomes bigger, showing that by the higher sensitivity to CO . The experimental circumstances, the preparing mechanism, and the structure and characteristics of the thin film in the process are studied.

Key words: SnO_2 ; gas sensitive; thin film; transmittance; sol-gel method

(编辑:张红霞)