

SnO₂:ZnO 薄膜光透射的气敏特性*

郭斯淦 郑顺旋

(广州中山大学物理系, 510275)

余永安

(香港浸会学院物理系)

提要: 作者研制成一种二氧化锡掺氧化锌的光学薄膜, 该膜具有气敏特性。测量了它在甲醇蒸气、乙醇蒸气、氨气中光透射率与气体浓度的关系, 并解释了它的机理。

关键词: SnO₂:ZnO 薄膜, 气敏光学特性

Gas sensing optical transmission characters of SnO₂:ZnO film

Guo Sigang, Zheng Shunxuan

(Physics Department, Zhongshan University, Guangzhou)

Yu Yong'an

(Department of Physics, The Baptists Institute, Hongkong)

Abstract: A new SnO₂:ZnO film is discovered with sensing character. The relation between the transmission and the gas concentration in methanol vapor, ethanol vapor, ammonia vapor is measured. The sensing mechanism is explained.

Key words: SnO₂:ZnO film, gas sensing optical character

序 言

科学技术愈发展, 工业生产愈扩大, 生产中使用气体及生产过程中产生气体的机会大大增加。其中, 很多是易燃易爆和有毒气体。它往往泄漏到空气中, 对环境造成污染, 甚至爆炸, 火灾, 中毒。因此, 监测易燃有害气体是当今传感技术的热门课题。利用半导体气敏特性检测气体, 具有使用方便, 价格便宜等优点, 因而发展迅速。1962年田口尚义发现二氧化锡的电阻会随周围可燃性气体的性质及浓度而变化的物理现象。1968年制成商品, 使二氧化锡成为当今最常用的气敏半导体材料。1988年本文作者在研究中发现, 二氧化锡的透光特性会随周围的可燃性气体性质及浓度变化而变化的现象, 这样, 可把“气敏—电阻”型传感器发展为“气敏—光学”型, 因而引起国内外兴趣和关注。

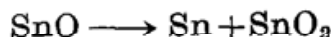
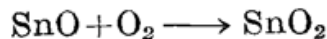
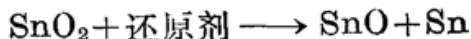
掺杂是提高器件灵敏度、稳定性、选择性的方法之一。本文成功地在 SnO₂ 基质中掺 ZnO, 制成薄膜, 并试验了它在甲醇蒸气、乙醇蒸气、氨气中的气敏透光特性, 为光纤(光学)气敏传感器提供了一种新材料。

收稿日期: 1990年7月24日; 修改稿收到日期: 1990年11月2日。

* 本工作获广东省科学基金资助。

SnO₂:ZnO 薄膜的制备

我们采用高温喷涂法制备 SnO₂:ZnO 光学薄膜。喷涂液是由 SnCl₄, ZnCl₂, 溶剂乙醇, 还原剂甲醛组成。喷涂装置如图 1 所示。图中 1 为被镀的玻璃基片, 2 为加热炉, 3 为喷枪, 4 为通风橱, 5 为电热丝, 6 为温度计。制膜温度为 450~500°C 左右。用喷枪把喷液直接喷在高温的玻璃基片上, 便会在玻璃上生成二氧化锡-氧化锌薄膜。在高温喷镀时, 二氧化锡存在下列反应^[1]。



ZnCl₂ 在高温喷涂中, 其反应与 SnCl₄ 相似, 产生 ZnO, 使薄膜成为 SnO₂ 与 ZnO 的混合物。其主要反应过程为:



在本工作中 SnCl₄ 与 ZnCl₂ 的重量比为 1:1。从表观上看薄膜较粗糙, 呈乳白色, 较纯 SnO₂ 膜的透光性差。纯 SnO₂ 膜颗粒均匀, 透明度好, 但气敏效应不及 SnO₂:ZnO 薄膜。

实验装置及结果

采用图 2 的实验装置测量 SnO₂:ZnO 薄膜的透光率与气敏的关系。图中 A 为 WYJ-30-3-II 型双路低电压高稳定直流电源, 电压稳定度为 ±0.5%; B 为 220 V 电子交流稳压器; LS 为光源, 是 12 V, 40 W 白炽灯; L₁, L₂ 为透镜, L₁ 把 LS 来的光变为准平行光, 投进气体室 S, 照射样品 f; K 为一组减光片; f 为镀在玻璃片上的 SnO₂:ZnO 薄膜; D 为 2CR 硅光电池; H 是数字式 SG-701-S 型光电流计。

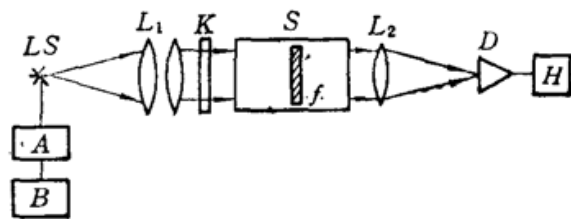


Fig. 2. Experimental setup

我们一共测量了三种气体, 分别为甲醇蒸气、乙醇蒸气、氨气。测量范围为 10³ ppm 至 10⁵ ppm。图 3 为在甲醇蒸气中, 它的透射光强随蒸气浓度增大的变化曲线, 显然, 在所测的范围呈良好的线性关系, 浓度增加, 透射光强也增大。图 4 是薄膜在乙醇蒸气中透射光与浓度的关系曲线, 结果也是线性上升, 而且其斜率比甲醇好, 在蒸气浓度变化不大的范围内, 透射光强有较大的增加。图 5 是薄膜在氨气中透射光强与浓度的关系曲线。这一曲线显然与甲醇, 乙醇蒸气不同, 在低浓度时, 线性上升, 而在高浓度时, 则呈饱和状态。

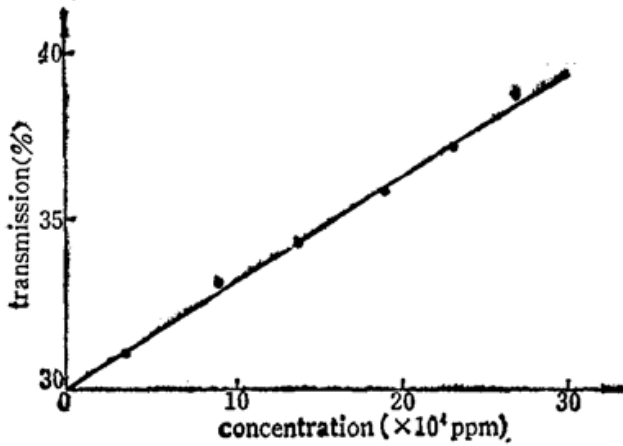


Fig. 3 Relation between transmissivity and concentration of methanol vapor

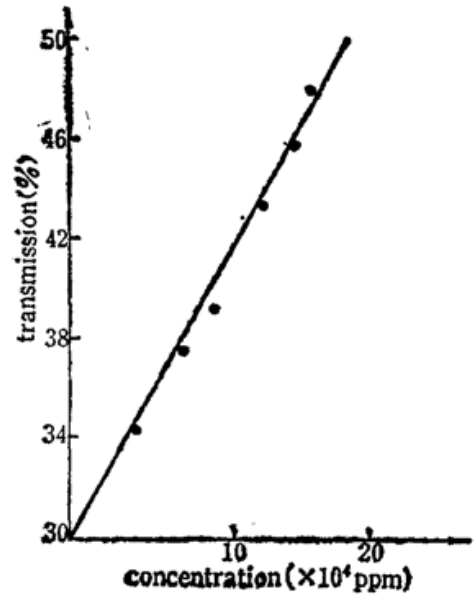


Fig. 4 Relation between transmissivity and concentration in ethanol vapor

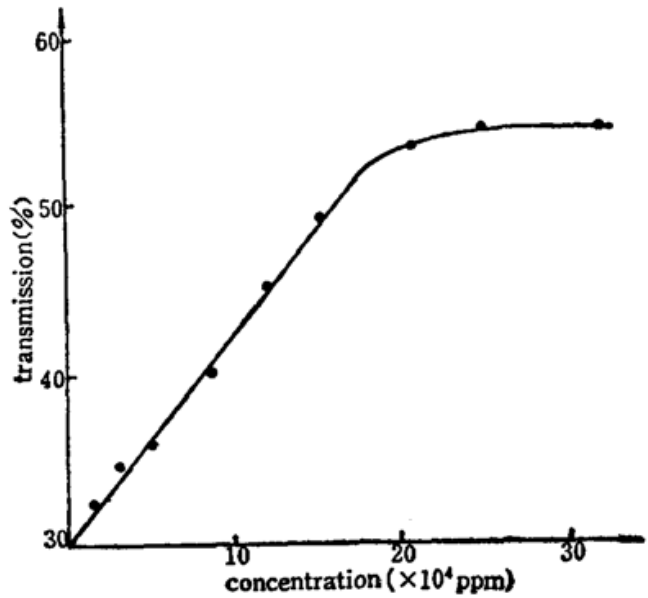


Fig. 5 Relation between transmissivity and concentration in ammonia vapor

气敏机理

氧化锡是 n 型半导体, 存在自由电荷, 光波在其中传播时, 有吸收损耗, 这时, 光的电矢量满足有阻尼的麦克斯韦方程

$$\nabla^2 E - \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \sigma \mu_0 \frac{\partial E}{\partial t} = 0 \tag{1}$$

此式中 σ 是电导率; ϵ_0 是真空介电常数; ϵ_r 是相对介电常数; μ_0 是真空磁导率。

为简单起见, 假设沿 z 方向传播的为平面电磁波, 电矢量的 x 分量 E_x 为

$$E_x(z, t) = E_{0x} \exp[j\omega(t - z/v)] \tag{2}$$

$(E_y = E_z = 0)$

式中, E_{0x} 为 E_x 的振幅; v 为传播速度。由此可得

$$\frac{1}{v} = \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r - j\sigma \mu_0 / \omega \tag{3}$$

因为导电媒质折射率

$$N = c/v = n - jk$$

所以

$$E_z = E_{0z} \exp(-\omega kz/c) \exp[j\omega(t - nz/c)] \quad (4)$$

此式表示,在导电媒质中传播的光波,其振幅以

$$\exp(-\omega kz/c)$$

的方式下降,式中 n 为折射系数, k 是消光系数。因为光强是电矢量振幅的平方,所以当光通过媒质时,光强亦按指数下降

$$I(z) = I(0) \exp(-\alpha z) \quad (5)$$

式中, α 表征吸收损耗,所以

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

因为

$$\frac{1}{v^2} = \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r - j\sigma\mu_0/\omega$$

以及

$$\frac{1}{v^2} = \frac{N^2}{c^2} = \frac{n^2 - k^2}{c^2} - j \frac{2nk}{c^2}$$

因此可得

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_r \quad (6)$$

$$2nk = \sigma/\varepsilon_0\omega \quad (7)$$

由式(7)中可见,在氧化锡中,折射率与导电率 σ 成正比关系。

因为氧化锡是 n 型半导体,所以它的吸收系数 α 满足

$$\alpha = \frac{e^2 \sigma_0}{\varepsilon_0 c n \omega^2 \mu^2 m^{*2}} \quad (8)$$

式中, σ_0 为低频电导率, m^* 为电子折合质量。

当可燃性气体接触到氧化锡表面时,被吸附,吸附分子首先在表面自由扩散,失去其运动能量,其间一部分固定在吸附处。这时,由于甲醇气、乙醇气、氨气为还原性物质,氧化锡的功函数大于吸附分子的离解能,所以这些气体向氧化锡放出电子,成为正离子。这样,氧化锡的载流子增多,电导率增大。

从(7)式可知, σ 增大时,折射率 n 亦增大,从(8)式可见, n 增大, α 下降。这样,当上述三种还原性气体浓度增大时,透光率便增加。理论与实验是相符的。

至于 ZnO 作用,因为 ZnO 亦是 n 型半导体,亦具气敏特性,工作原理与 SnO₂ 相似,其禁带宽度为 3.4 eV,比 SnO₂ 低。

在 SnO₂ 中掺 ZnO,从基本原则上没有反作用。而 ZnO 是 SnO₂ 的助融剂^[2],在 SnO₂ 加入适量的 ZnO,可增加 SnO₂ 的晶格缺陷密度。当晶格缺陷密度增加时,气敏特性便会增强。因此在本工作中,我们在 SnO₂ 中加 ZnO 以改善其灵敏度是有理论根据的,效果也很明显。

本工作对 SnO:ZnO 透光率与气体浓度的关系作了实验研究,其结果证明具有良好的气敏-光学特性。

因为 ZnCl₂ 是价格低廉,容易获得的材料,较之掺 Pt, Pd 方便且便宜,因而具有实用价值。它不仅对“气敏-光学”型,而且对“气敏-电阻”型也有参考价值。

参 考 文 献

- 1 薛涛 *etal.*, 化学镀膜技术, 国防工业出版社, 1982
- 2 高桥清, 传感器技术入门, 国防工业出版社, 1985