

文章编号: 0258-7025(2004)08-0959-04

# Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜的光学及气敏特性

顾铮<sup>1</sup>, 梁培辉<sup>2</sup>, 张伟清<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 上海理工大学理学院光电功能薄膜实验室, 上海 200093; <sup>2</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要** 采用溶胶-凝胶(sol-gel)工艺制备了 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合膜。通过原子力显微镜(AFM)观察了薄膜样品的表面形貌,利用紫外-可见光谱,*p*-偏振光反射比角谱研究了复合薄膜的光学特性。结果表明,薄膜中的晶粒具有纳米尺寸(~35 nm)的大小,比表面积大,孔隙率高;薄膜的透光率高,可见光波段近 95%;其光学禁带宽度约 3.67 eV。因此 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米复合膜可作为气敏薄膜的理想选择。通过对三种不同的气体 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 及 NH<sub>3</sub> 气敏特性的测试表明, Sb 掺杂大大提高了 SnO<sub>2</sub> 薄膜对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的灵敏度, 纳米 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合膜的气敏灵敏度高于纯 SnO<sub>2</sub> 薄膜及 Sb 掺杂的 SnO<sub>2</sub> 薄膜。

**关键词** 薄膜; 纳米薄膜; *p*-偏振光反射比; 光学参数; 吸收边; 气敏特性

中图分类号 O 484.4 文献标识码 A

## Optical and Gas-Sensing Properties of Sb-Doped SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nano-Composite Thin Films

GU Zheng-tian<sup>1</sup>, LIANG Pei-hui<sup>2</sup>, ZHANG Wei-qing<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Photo-Electric Functional Films, College of Science,  
University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

<sup>2</sup>Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract** Sb-doped SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nano-composite thin films are prepared by sol-gel method. The surface topograph of the thin films is observed by atomic force microscopy (AFM). The optical properties of the thin films are studied by ultraviolet-visible spectra and *p*-polarized light reflectance angular spectrum. The results show that the crystalline grain size is about 35 nm, the specific surface area is large, and the duty porosity is high; the optical transmissivity is high, near 95% in visible spectrum range, and the optical band gap is about 3.67 eV. So Sb-doped SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nano-composition thin films is ideal candidate for optical gas-sensing. Further more, the gas-sensing test is made to three kinds of gas C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and NH<sub>3</sub>, the results indicate, the doping of Sb to SnO<sub>2</sub> films greatly improves the gas sensitivity to C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, and the gas sensitivity of Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nano-composite thin films is higher than that of Sb:SnO<sub>2</sub> thin films.

**Key words** thin films; nano-thin film; *p*-polarized reflectance; optical parameter; absorption edge; gas-sensing character

### 1 引言

近年来, SnO<sub>2</sub> 透明导电薄膜的研究日益受到重视, 已广泛应用于光探测器、液晶显示、太阳能电池、气敏元件等技术领域。SnO<sub>2</sub> 薄膜的制备多采用射

频(RF)溅射、化学气相沉积(CVD)和溶胶-凝胶(Sol-gel)等方法<sup>[1~3]</sup>, 其中, Sol-gel 方法工艺简单、易于实现多组份的匀相和掺杂, 且颗粒尺寸均一、可控、比表面积大, 在纳米材料的制备中受到越来越多的关注<sup>[4]</sup>。通过人为地掺杂 Pt, Pd, Sb 等可改变

收稿日期: 2003-03-31; 收到修改稿日期: 2003-07-02

基金项目: 上海市教委曙光计划(02SG32)及发展基金(编号: 01F01)资助项目。

作者简介: 顾铮(1965—), 男, 上海人, 上海理工大学教授, 博士, 主要从事光电工程与测量、光电功能薄膜及传感器等研究。E-mail: zhengtiangu@163.com

SnO<sub>2</sub> 薄膜的光学、电学及气敏性能<sup>[5~7]</sup>。

Sol-gel 技术制备的具有各种显微结构的多孔 SiO<sub>2</sub> 材料呈现出良好的物理、化学稳定性<sup>[8,9]</sup>, 将 SnO<sub>2</sub> 作为敏感组元复合到多孔 SiO<sub>2</sub> 中制备气敏材料, 其气敏性能势必因气体吸附能力的提高而得以改善, 而有关 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的光学气敏特性的研究报道极少。本文以无机盐 SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 为主体原料, 制备并研究 Sb 掺杂的 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜的结构、光透射谱、光吸收特性及气敏特性。通过与 SnO<sub>2</sub>, Sb: SnO<sub>2</sub> 薄膜相比表明, Sb 掺杂的 SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米复合膜在光学性能及气敏特性等方面均得到了较大的改善。

## 2 实 验

### 2.1 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合膜的制备

使用分析纯二氯化锡(SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)为起始原料, 无水乙醇为溶剂, 将 20.5 g SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 溶于 200 mL 的无水乙醇中, 配成 0.45 mol/L 浓度的均匀溶液。再以 Sb/Sn = 5% 的原子比, 将 1.02 g SbCl<sub>3</sub> 溶于 20 mL 的无水乙醇中。将上述两种溶液充分混合后, 在 80℃ 恒温下电力搅拌并回流 2 h, 然后降至室温, 再在 30℃ 恒温下陈化 24 h, 得到均匀透明的镀膜溶液。

使用分析纯的正硅酸乙脂 (TEOS)、浓度为 28% 的氨水和无水乙醇, 按摩尔比为 TEOS:H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:2:0.56:37 配制镀膜溶胶, 在室温下静置适当长时间, 溶液成熟后得到透明的、稳定时间长的悬浮 SiO<sub>2</sub> 胶体粒子的乙醇溶液。

将 SiO<sub>2</sub> 溶液与上述 Sb:SnO<sub>2</sub> 溶液按 1:1 体积比混合, 在 80℃ 恒温下电力搅拌并回流 2 h, 再在 30℃ 恒温下陈化 24 h, 得到均匀透明的镀膜溶液。

利用浸渍提拉法制备薄膜。镀膜前镀膜溶胶经 0.2 μm 的微孔滤膜过滤。将清洁基片垂直浸泡在涂膜溶液中, 然后匀速地将它从溶液中移出得到湿膜, 提拉速率为 6 cm/min。湿膜在室温下干燥而成干凝胶膜。将样品置入马弗炉中, 在 450℃ 下保温 30 min, 再自然降至室温, 得到热处理的 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜样品。将上述 SnO<sub>2</sub> 溶液与 Sb:SnO<sub>2</sub> 溶液, 经同样工艺制备 SnO<sub>2</sub> 及 Sb:SnO<sub>2</sub> 薄膜样品, 用于同 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜样品的比较分析。

### 2.2 薄膜样品测试

采用 Dimention™ 3100 Series 显微镜

(Scanning Probe Microscope) 观察薄膜样品的表面形貌。薄膜的透射谱采用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 光谱仪测定。利用 *p*-偏振光双面反射法测量热处理的 SnO<sub>2</sub>, Sb:SnO<sub>2</sub> 及 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜光学参数。

薄膜光学气敏特性由气敏灵敏度描绘。利用 *p*-偏振光双面反射装置, 分别测量薄膜样品与试验气体作用前后的反射光强比, 其变化率的大小定义为气敏灵敏度  $S_g$ 。

## 3 结果与讨论

图 1(a), (b) 分别给出了 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 及 Sb:SnO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌。通过对照分析, 显见: 热处理后 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜同 Sb:SnO<sub>2</sub> 薄膜相比, 其表面晶粒尺寸较小, 粒径大小约 35 nm, 具有纳米颗粒尺寸的大小且分布均匀; 晶粒比表面积大, 且薄膜表面具有众多的微气孔, 增强了气体吸附能力, 从而进一步提高了薄膜的气敏灵敏度。因此, Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米复合膜可作为气敏薄膜的理想选择。

图 2 给出了 Sb 掺杂的 SnO<sub>2</sub> 薄膜, SnO<sub>2</sub> 及 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合膜的透射谱。显然, 在可见光波段 Sb:SnO<sub>2</sub> 薄膜的透过率增强, 其透过率近 90%, 明显高于纯 SnO<sub>2</sub> 薄膜。而 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合膜在

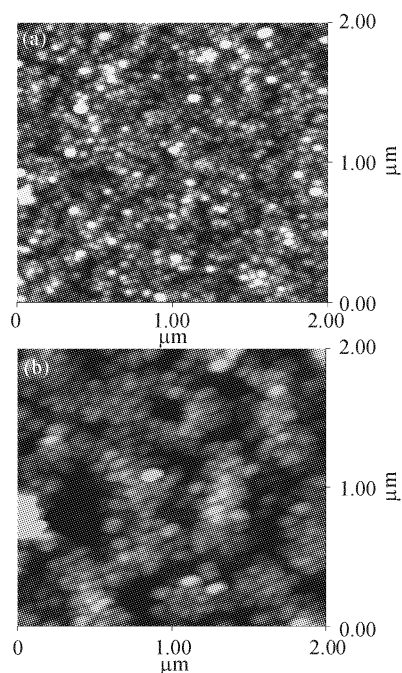
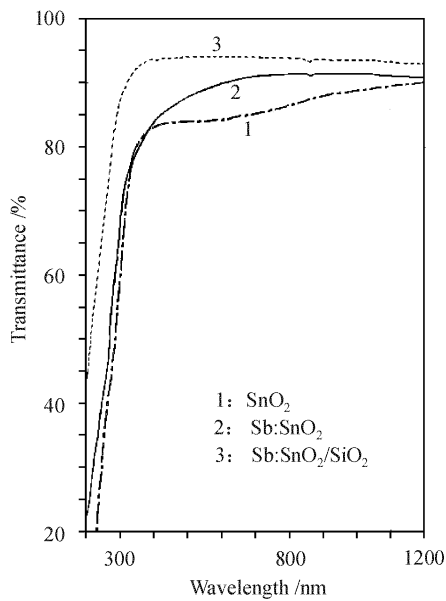


图 1 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (a) 和 Sb:SnO<sub>2</sub> (b) 薄膜的表面形貌  
Fig. 1 AFM images of Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (a) and Sb:SnO<sub>2</sub> (b) films

图 2 各种 SnO<sub>2</sub> 薄膜的透过率谱Fig. 2 Transmission spectra of SnO<sub>2</sub> films

可见光波段,透过率又明显高于 Sb:SnO<sub>2</sub> 薄膜,其大小近 95%,且几乎稳定于同一数值,在紫外区透过率也优于 Sb:SnO<sub>2</sub> 薄膜。可见,Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合膜较 Sb:SnO<sub>2</sub> 薄膜具有更高的光学透过率。

利用 *p*-偏振光双面反射法测量了热处理后 SnO<sub>2</sub>,Sb:SnO<sub>2</sub> 及 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜的光学参数<sup>[10]</sup>,见表 1。上述薄膜的折射率分别为 1.718, 1.729 和 1.504,显然,复合薄膜的折射率较低,这在作为太阳能电池中的增透膜时,更易于与基底的半导体材料匹配<sup>[11]</sup>,得到更好的增透效果,而不需要先在基片上沉积一层低折射率的氧化物薄膜。因此,溶胶-凝胶复合膜制备工艺可非常方便地调节薄膜的折射率,以适应实际需要。

表 1 热处理后 SnO<sub>2</sub>,Sb:SnO<sub>2</sub> 及 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜的光学参数

Table 1 Optical parameters of SnO<sub>2</sub>, Sb:SnO<sub>2</sub> and Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films after heat treatments

Film sample	Refractive index $n_f$	Extinction coefficient $k_f$	Thickness $d_f$ / nm
SnO <sub>2</sub>	1.718	0.0025	93.1
Sb:SnO <sub>2</sub>	1.729	0.0023	106.0
Sb:SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	1.504	0.0017	119.6

最后考察一下热处理后 SnO<sub>2</sub>,Sb:SnO<sub>2</sub> 及 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜的能带宽度。半导体 SnO<sub>2</sub> 的紫外吸收是由电子从价带跃迁到导带所引起的,吸收系

数与光子能量的关系为<sup>[12,13]</sup>

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \propto (h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中  $h\nu$  为光子能量,  $E_g$  为光学吸收带边,  $\alpha$  为吸收系数。(1) 式中  $\alpha$  可根据关系式<sup>[14]</sup>

$$\alpha = (1/d)\ln(1/T) \quad (2)$$

确定,  $d$  为膜层的厚度,  $T$  为透过率。以  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  和  $h\nu$  的关系作图得图 3,将图中的线性区外推至  $h\nu$  轴,其

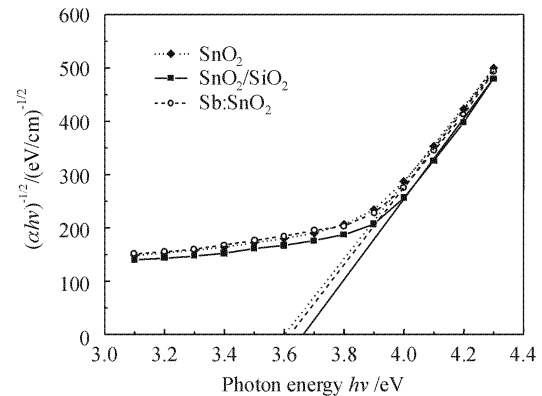
图 3 各类 SnO<sub>2</sub> 薄膜的  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$  曲线

Fig. 3 Square root of the product of absorption coefficient and photon energy versus photon energy for SnO<sub>2</sub> films

截距即为光学带边。由此可得到以上三种薄膜样品的吸收带边分别为 3.60 eV, 3.62 eV 和 3.67 eV, 可见光吸收带边有蓝移现象,这是由于 Sb<sup>3+</sup> 及 SiO<sub>2</sub> 的掺入,限制了 SnO<sub>2</sub> 晶粒的生长,而颗粒尺寸的减小,将使光吸收带边向高能端移动,这是纳米材料的特征之一,与文献<sup>[15]</sup>的结论一致。进一步选取上述 Sb:SnO<sub>2</sub> 和 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜样品,与纯 SnO<sub>2</sub> 薄膜样品(选择文献<sup>[16]</sup>中对膜层灵敏度最高的样品 4) 一起,在三种不同的气体 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, NH<sub>3</sub> 中进行气敏实验,比较其灵敏度的大小。图 4 (a)~(c)反映了三种样品的灵敏度  $S_g$  随气体浓度的变化关系,灵敏度  $S_g$  代表气体作用前后反射光强比的变化率。由理论计算知,三种样品对膜层折射率的最大灵敏度相差不大(依次为 1315, 1250 和 1383),因此图中的灵敏度  $S_g$  的高低即反映了薄膜材料的气敏性能。可以看出, Sb 掺杂后,薄膜样品的灵敏度得到了提高,特别是 Sb:SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜尤为突出,这与其颗粒尺寸小、比表面积大、气孔率高,表面存在很多活性中心,容易吸附各种气体而在表面进行反应有关。而且, Sb 掺杂还大大提高了 SnO<sub>2</sub> 薄膜对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的灵敏度。当反射光强比分辨率为 10<sup>-2</sup> 时,该传感系统对以上气体的检测浓度可达 10<sup>-7</sup>。若要进一步提高定量检测这些气体的

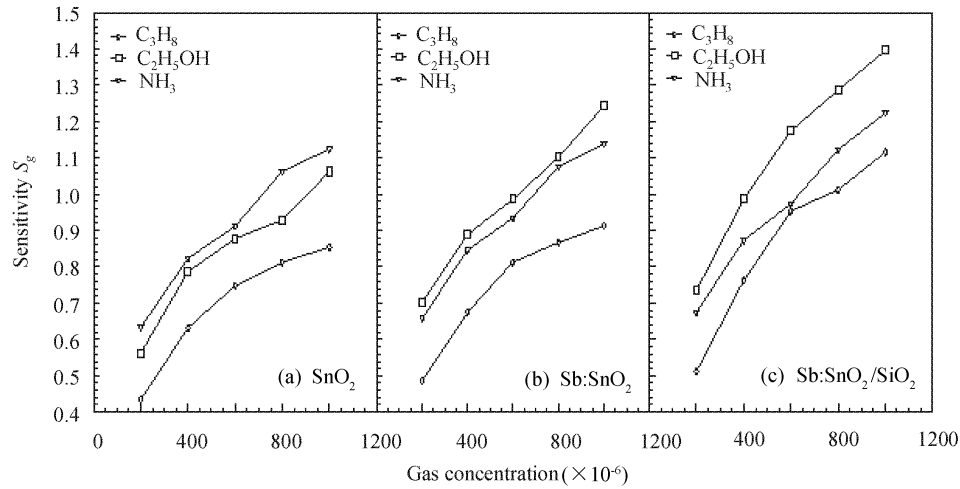


图 4 三种薄膜样品在  $C_3H_8$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $NH_3$  三种气体中的灵敏度

Fig. 4 Gas sensitivities of three film samples to  $C_3H_8$ ,  $C_2H_5OH$  and  $NH_3$

灵敏度,还需对薄膜掺杂过渡金属或贵金属,如掺杂金属 Pt, Pd 可分别提高对酒精、丙烷的灵敏度,这一点有待进一步探讨。

## 4 结 论

采用溶胶-凝胶工艺成功地制备了 Sb 掺杂  $SnO_2/SiO_2$  复合膜。薄膜中的晶粒分布均匀,具有纳米尺寸( $\sim 35$  nm)的大小,其比表面积大,孔隙率高,具有良好的气敏性能。薄膜的光学透过率高,可见光波段近 95%,其折射率可根据实际需要非常方便地调节,易于与基底的半导体材料匹配,适用于太阳能电池中的增透膜及各种光电导膜。该复合薄膜的光学禁带宽度约 3.67 eV,具有纳米材料明显的量子尺寸效应。气敏实验表明,  $Sb:SnO_2/SiO_2$  复合膜的气敏灵敏度明显高于纯  $SnO_2$  薄膜及 Sb 掺杂的  $SnO_2$  薄膜。

## 参 考 文 献

- J. W. Gardner, H. V. Shurner, P. Corcoran. Integrated tin oxide odour sensors [J]. *Sensors and Actuators*, 1991, **B4**:117~121
- S. G. Ansari, S. W. Gosavi, S. A. Gangal *et al.*. Characterization of  $SnO_2$ -based  $H_2$  gas sensors fabricated by different deposition techniques [J]. *J. Mater. Sci.*, 1997, **8**:23~27
- Liu Xiaolin, Liang Peihui, Zhang Weiqing *et al.*. Optical properties of the Sol-Gel derived  $SnO_2$  films by ammonia treatment [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(4):524~527  
刘晓林,梁培辉,张伟清等. 氨处理溶胶-凝胶  $SnO_2$  薄膜的光学性质[J]. 光学学报, 1999, **19**(4):524~527
- Guo Yong, Gong Xiong, Yang Hongxiu. Preparation and development of nano-particles [J]. *Chemistry*, 1996, **3**:1~6  
郭永,巩雄,杨宏秀. 纳米颗粒制备及进展[J]. 化学通报, 1996, **3**:1~6
- M. de la L. Olvera, R. Asomoza.  $SnO_2$  and  $SnO_2:Pt$  thin films used as gas sensors [J]. *Sensors and Actuators*, 1997, **B45**:49~53
- A. Licciulli, S. Mazzarelli. Os and Pd modified tin oxide films for sensors by the sol-gel process [J]. *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, 2001, **21**:195~201
- T. D. Senguttuvan, L. K. Malhotra. Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors [J]. *Thin Solid Films*, 1996, **289**:22~28
- Li Fushan, Zhan Hongbing, Chen Wenzhe. Spectrum characterization of  $ZnPtS_4$  in silica Sol-Gel material [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(1):109~111  
李福山,詹红兵,陈文哲. 酞菁锌掺杂二氧化硅凝胶基质的光谱学特征[J]. 光学学报, 2003, **23**(1):109~111
- J. Lin, M. Heurich, E. Obemeier. Manufacture and examination of various spin-on glass films with respect to their humidity-sensitive properties [J]. *Sensors and Actuators*, 1993, **B13-14**:104~109
- Z. T. Gu, P. H. Liang, X. L. Liu *et al.*. Novel sensitive scheme of determining the optical parameters of the thin films by p-polarized reflectance [J]. *Measurement Sci. & Technol.*, 2000, **11**(4):56~61
- M. A. Fardad, E. M. Yeatman, E. J. Dawney *et al.*. Effects of  $H_2O$  on structure of acid-catalysed  $SiO_2$  sol-gel films [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 1995, **183**:260~267
- S. S. Park, J. D. Mackenzie. Sol-gel-derived tin oxide thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1995, **258**:268~273
- T. D. Senguttuvan, L. K. Malhotra. Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors [J]. *Thin Solid Films*, 1996, **289**:22~28
- S. S. Park, J. D. Mackenzie. Sol-gel-derived tin oxide thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1995, **258**:268~273
- N. Chestnoy, T. D. Harris, R. Hull *et al.*. Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters; the nature of the emitting electronic state [J]. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**:3393~3399
- Gu Zhengtian, Liang Peihui, Liu Xiaolin *et al.*. Optimization of optical parameters of the film sensor based on p-polarized reflectance [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(11):1556~1562  
顾铮□,梁培辉,刘晓林等. 基于 p-偏振光双面反射的薄膜传感器光学参数的优化[J]. 光学学报, 1999, **19**(11):1556~1562