

# 杂质银对氧化锌薄膜气敏光学特性的影响

贺洪波 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要** 用反应式射频磁控溅射方法制备了纯氧化锌(ZnO)薄膜和掺Ag的ZnO气敏光学传感薄膜。测量了这些薄膜在NO<sub>x</sub>气体中的透射光谱,然后由透射光谱获得了灵敏度的变化规律,发现掺Ag后的ZnO薄膜对NO<sub>x</sub>气体的灵敏度高于纯ZnO薄膜,用俄歇电子能谱(AES)测试了这些薄膜的组分,发现当掺Ag量为5%时灵敏度最高。并结合朗缪尔(Langmuir)型吸附平衡关系式解释了这些现象,理论和实验结果能很好地相符。

**关键词** ZnO薄膜, 光透射, NO<sub>x</sub>气体, 气敏。

## 1 引 言

近年来,由于工业发展所带来的大气污染已经上升成为一个愈演愈烈的全球性环境问题。氮氧化物(NO<sub>x</sub>)气体是工业排出废气中毒害性很强的成分,也是大气污染和酸雨形成的主要原因之一。譬如,有毒气体CO在空气中的允许浓度为50 ppm,而NO<sub>x</sub>气体中主要成分NO的允许浓度约0.04 ppm~0.06 ppm,仅为其千分之一。因此,如何实现NO<sub>x</sub>气体的微量检测,以便于有效地控制NO<sub>x</sub>气体对大气的污染,已经上升成为一个重要的研究课题<sup>[1-4]</sup>。人们研究使用如SnO<sub>2</sub><sup>[1,2]</sup>、WO<sub>3</sub><sup>[3]</sup>等材料制成NO<sub>x</sub>气敏传感器,但是灵敏度高、选择性和长期稳定性好的NO<sub>x</sub>传感器,尤其是其薄膜型传感器,目前还有待进一步的研究。

根据电阻变化来检测气体的成分和浓度的传统半导体氧化物气敏传感器件存在一些缺点<sup>[5]</sup>。近年来人们采用光学方法检测气敏薄膜性能的变化,构成了一类新型的光化学传感器<sup>[4,6]</sup>,本文通过选取敏感材料、掺入适当的催化剂、提高检测灵敏度等方法,可以研制出性能优异的气敏薄膜光学传感器件。

## 2 薄膜制备与气敏实验

### 2.1 制备和成分分析

用反应式射频磁控溅射方法制备了纯氧化锌(ZnO)薄膜和掺银ZnO膜。实验中采用纯度为99.999%的高纯度金属Zn靶,并利用同靶共溅技术制备掺杂薄膜,即在Zn靶表面上对称性地布置高纯度金属小片,通过改变掺杂金属材料在靶面溅射轨迹上所占面积比来实现不同的掺杂比例。靶面溅射轨迹及掺杂金属小片布局如图1所示。靶面上阴影部分为溅射腐蚀区

域，其中对称性地布有所需掺杂的细长型金属小片。图1中S、N 分别表示磁场的南、北两极。

本文将制备的薄膜样品用俄歇电子能谱测试其掺 Ag 比例。如图2为掺 Ag 样品 MZA<sub>g</sub> 2 的俄歇电子能谱微分谱。其中，谱线 a 为表面分析情况；谱线 b 为溅射时间30 sec 时的深度分析情况。测试时入射一次电子能量为3 keV，元素 Ag、O、Zn 的相对灵敏度因子分别采用 0.95、0.5、0.165。计算得到样品 MZA<sub>g</sub>2的掺 Ag 量为5%，同样的方法得到所有掺 Ag 样品中 Ag 原子所占比例变化范围为1%~ 18%，其中另外两个样品 MZA<sub>g</sub> 1、MZA<sub>g</sub> 3分别为 1%、14%。

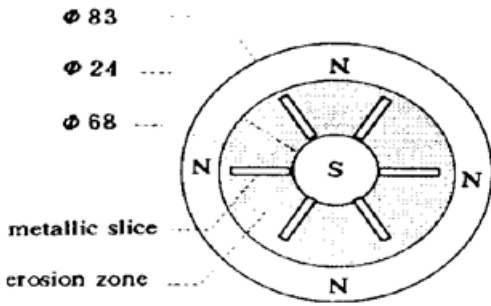


Fig. 1 Sputtering zone and metallic slice of dopant Ag on the Zn target

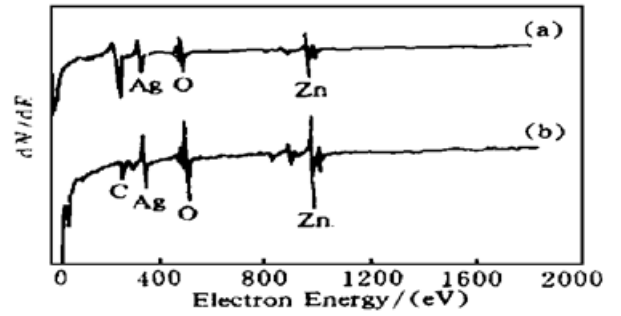


Fig. 2 AES differential spectrum for sample MZA<sub>g</sub> 2

### 2.2 气敏光学检测实验

气敏光学性质的检测一般采用两种装置：一种是在常压下当被测气体与背景气体形成一定的气压相对比值时(常用单位为 ppm)进行气敏测试<sup>[1, 3]</sup>；另一种是在真空下分析不同气压时(常用单位为 Pa)的气敏特性<sup>[4, 7]</sup>。为了排除其他因素的影响，更独立地分析特定气体对薄膜光学性能的作用机制，本文采用的气敏光学检测装置为后者，如图3所示；对于前一种装置，即常压背景下，微量( $10^{-6}$ )特定气体的气敏测试及机理的相关研究，将在另文报道。

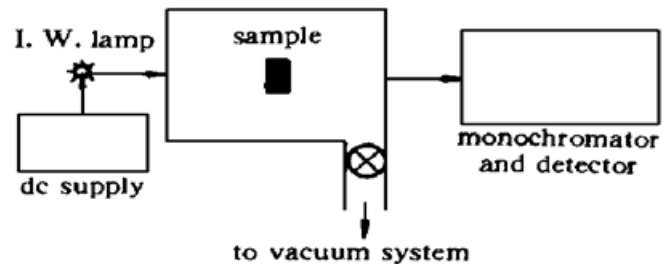


Fig. 3 Schematic drawing of gas sensing-optical detecting system

图3装置中采用12 W 碘钨灯作为光源，配备高稳定直流电源，平行光经过气敏反应室中的样品后，通过单色仪和光电检测系统可以测出一定条件下的透射光谱。

气敏反应室可由机械泵、扩散泵抽至高真空，并装有两个进气阀门，可以检测各种气体环境中不同气压下薄膜样品的气敏光学性质变化情况。实验中，气敏反应室内的样品支架可以依次完成未镀膜比较片和三块被测样品的气敏光学检测实验。

气敏实验中采用由化学纯硝酸(HNO<sub>3</sub>)挥发获得的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)混合气体，其主要成分是NO和NO<sub>2</sub>，并混有在一定条件下可以互相转化的N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，这些均为强腐蚀性、强刺激性、有毒气体。硝酸的质量浓度为68%。

### 3 结果与分析

#### 3.1 实验结果

图4是实验测得的纯 ZnO 薄膜和掺银 ZnO 膜 MZA<sub>g</sub> 2的透射光谱。其中, 空心图标为真空中所测样品的透射率值; 实心图标则为充入 NO<sub>x</sub> 气体后的样品透射率。由该图可以看出: 纯 ZnO 薄膜的透射率高于掺 Ag 的 ZnO 膜, 但充气体前后其透射率基本上没有变化(所充气压均为5.4 Pa); 而掺 Ag 的 ZnO 膜的透射率在充气后明显增大, 有很好的气敏特性。

如果定义  $T_0$  为未充气时被测样品的透射率,  $\Delta T$  为充气后相对于  $T_0$  的透射率增量, 则可定义气敏光测灵敏度  $S$  为

$$S = \Delta T / T_0 \quad (1)$$

于是, 由图4的实验结果可以计算出一定气压下、不同波长对应的气敏光测灵敏度曲线, 如图5所示。纯 ZnO 膜的灵敏度值小于0.02, 掺 Ag 的 ZnO 膜的灵敏度比纯 ZnO 膜显著提高, 在0.10至0.16之间, 有望发展成 NO<sub>x</sub> 气敏传感薄膜。

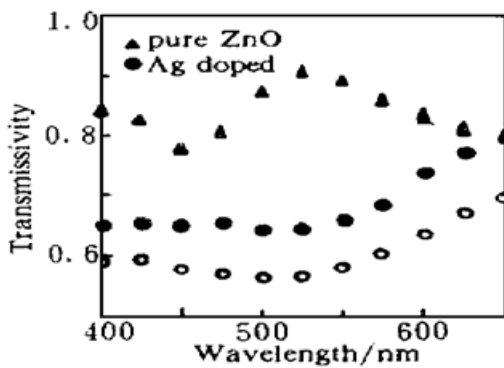


Fig. 4 Transmission spectra of pure ZnO thin film and Ag-doped film ( $P_{NO_x} = 5.4$  Pa)

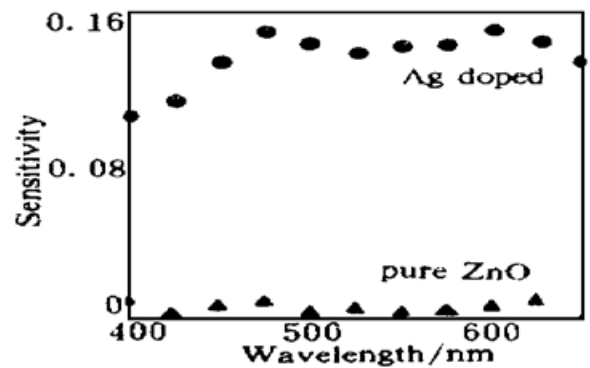


Fig. 5 Sensitivity of pure ZnO thin film and Ag-doped film ( $P_{NO_x} = 5.4$  Pa)

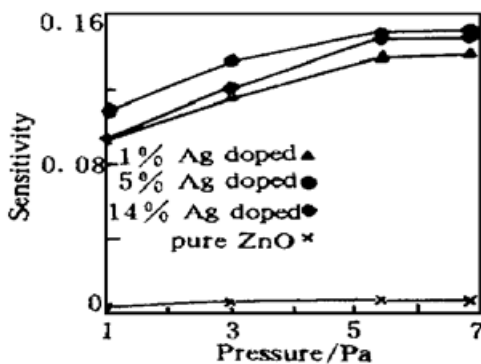


Fig. 6 Dependence of sensitivity of ZnO thin films on pressure of NO<sub>x</sub> ( $\lambda = 600$  nm)

本文测试了波长为600 nm 时不同 NO<sub>x</sub> 气压下这些样品的灵敏度, 可以看到如图6所示的实验结果: 随着 NO<sub>x</sub> 气压从1 Pa 增大到6.8 Pa, 灵敏度也递增; 且图5和图6中灵敏度均为正值, 说明吸附气体后透射率比吸附前增加了。值得注意的是, 在三种不同掺 Ag 量的 ZnO 薄膜中, 用俄歇电子能谱仪测得样品 MZA<sub>g</sub> 1、MZA<sub>g</sub> 2和 MZA<sub>g</sub> 3的掺 Ag 量分别为1%、5%和14%; 从图6可看出, 掺 Ag 量最高的是 MZA<sub>g</sub> 3, 而灵敏度最高的却是 MZA<sub>g</sub> 2, 即从 MZA<sub>g</sub> 1至 MZA<sub>g</sub> 3, 随着掺 Ag 量的提高, 灵敏度先增加而后减小。

#### 3.2 理论分析

根据 NO<sub>x</sub> 气体在掺杂 ZnO 薄膜表面的吸附平衡关系可以对以上实验结果作出半定量的解释。在朗缪尔型平衡式



$$CP = (M \cdot NO_x) / M \quad (3)$$

中, (2) 式左边的 M 指代吸附前的气敏薄膜表面分子(第 I 部分), 右边的 (M · NO<sub>x</sub>) 表示吸

附  $\text{NO}_x$  气体分子后由第 I 部分转化来的表面分子(第 II 部分); (3) 式右边则为这两部分的相对比值, 左边的  $P$  表示所充  $\text{NO}_x$  的气体压强;  $C$  为与材料有关常数。再定义  $y(0 \leq y \leq 1)$  为第 II 部分在表面分子总量中所占比例, 则薄膜的光吸收强度

$$I = k_{\text{I}}tn(1 - y) + k_{\text{II}}tny + I_b \quad (4)$$

式中  $t$  为膜厚;  $k_{\text{I}}$ 、 $k_{\text{II}}$  分别为第 I、II 部分的克分子消光系数;  $n$  为气敏分子的总浓度;  $I_b$  为背景吸收强度。可得到吸附气体分子前( $x = 0$ ) 的吸收强度

$$I_0 = k_{\text{I}}m + I_b \quad (5)$$

假定第 I 部分完全转化为第 II 部分(即  $x = 1$ ), 则吸收强度的变化量

$$\Delta I = k_{\text{I}}tn - k_{\text{II}}tn \quad (6)$$

那么, 部分转化时 ( $0 < y < 1$ ) 的光吸收强度为

$$I = I_0 - \Delta Iy = I_0 - \Delta I[CP/(1 + CP)] \quad (7)$$

由此可以解释以上实验结果: 由于掺 Ag 有 ZnO 膜对吸附反应有催化作用, 从(4)式来看, 即其  $y$  值比纯 ZnO 膜大, 于是由(7)式知, 相对于充气前, 在充气后其光吸收  $I$  比纯 ZnO 膜减小更多, 则透射率增量  $\Delta T$  比纯 ZnO 膜大, 由(1)式知, 所以灵敏度明显较高, 于是会有图 4 和图 5 的现象。同样, 从(7)式来看, 当  $\text{NO}_x$  气压  $P$  增加时会引起气敏薄膜的光吸收减弱, 从而透射率的增量  $\Delta T$  随着  $\text{NO}_x$  气压的加大而增加, 灵敏度也就变大, 与图 6 实验结果相符。

对图 6 中出现的掺 Ag 的 ZnO 膜的灵敏度随着掺 Ag 量的提高, 灵敏度先增加而后减小的现象, 则可作出如下解释: 首先随着掺 Ag 量的增加, 因为对气体吸附反应的催化作用增强, 根据以上分析, 会引起灵敏度增大; 但当掺 Ag 量过高时, 却因杂质引起的缺陷吸收使光吸收增大, 透射光强反而减弱从而使灵敏度降低。所以要获得高灵敏度的气敏膜, 除了选择适当的杂质材料, 还必须对掺杂量进行优化试验。

**结 论** 利用射频磁控溅射可以制备性能优良的气敏光学传感薄膜。通过对掺银 ZnO 薄膜的制备工艺和气敏光学现象的研究, 发现其对  $\text{NO}_x$  气体有较高的灵敏度, 通过改善工艺、进一步的实验和理论研究, 有望开发成对  $\text{NO}_x$  气体进行微量检测的实用性强、灵敏度高的薄膜气敏传感器。

### 参 考 文 献

- [1] I. Sayago, J. Gutierrez, L. Ares *et al.*, The effect of additives in tin oxide on the sensitivity and selectivity to  $\text{NO}_x$  and CO. *Sensors and Actuators*, 1995, **B26**(1~3): 19~23
- [2] P. Serrini, V. Briois, M. C. Horrillo *et al.*, Chemical composition and crystalline structure of  $\text{SnO}_2$  thin films used as gas sensors. *Thin Solid Films*, 1997, **304**(1~2): 113~122
- [3] T. Inoue, K. Ohtsuka, Y. Yoshida *et al.*, Metal oxide semiconductor  $\text{NO}_2$  sensor. *Sensors and Actuators*, 1995, **B25**(1~3): 388~391
- [4] K. Eguchi, T. Hashiguchi, K. Sumiyoshi *et al.*, Optical detection of nitrogen monoxide by metal porphyrin dispersed in an amorphous silica matrix. *Sensors and Actuators*, 1990, **B1**(1~6): 154~157
- [5] 李文权, 郭斯淦, 郑顺璇等, 光纤气敏传感材料  $\text{SnO}_2$  的光学特性研究. *中国激光*, 1992, **19**(3): 215~218

- [6] A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault *et al.*, Surface plasmon resonance fibre-optic sensor for gas detection. *Sensors and Actuators*, 1997, **B39**(1~3) : 407~ 410
- [7] W. P. Kang, C. K. Kim, Performance and detection mechanism of a new class of catalyst (Pd, Pt, or Ag)-adsorptive oxide (SnO<sub>x</sub> or ZnO)-insulator-semiconductor gas sensors. *Sensors and actuators*, 1994, **B22**(1) : 47~ 55

## The Influence of Dopant Ag to Optical Properties of ZnO Gas Sensing Thin Films

He Hongbo      Fan Zhengxiu

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 20 April 1998; revised 25 May 1998)

**Abstract** Ag-doped ZnO film, a new kind of gas sensing optical thin film, was deposited by reactive rf magnetron sputtering technique as well as pure ZnO thin film. The transmission spectra to NO<sub>x</sub> of these films were measured, then the variation of sensitivity was derived from the transmission spectra. It was found that the sensitivity to NO<sub>x</sub> of Ag-doped ZnO films was higher than that of pure ZnO films. The best sensitivity to NO<sub>x</sub> was achieved with a 5% Ag-doped ZnO thin film, which was examined by auger electron spectroscopy (AES). The gas sensing transmission properties were analyzed by considering the Langmuir type adsorption equilibrium relation and it was shown that the theoretic analyses were excellently coincide with the experimental results.

**Key words** ZnO thin films, transmission, NO<sub>x</sub>, gas sensing.