

文章编号: 0253-2239(2001)08-0957-04

SO₂ 薄膜气敏传感器光学特性的分析

汤兆胜 赵 强 范正修 邵建达

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 采用光度法以及椭圆偏振法测量技术对掺有贵金属或过渡金属元素的 SnO₂ 薄膜以及在不同 P_{O_2}/P_{Ar} 比条件下制备的 VO_x 系列的薄膜进行了系统的光学气敏特性测试。比较了各种薄膜对 SO₂ 气体的光学气敏特性, 发现在一定条件下制备的 SnO₂/Pd、VO_x 薄膜对 SO₂ 气体在可见光区有很好的灵敏性, SnO₂/Zr 薄膜对 SO₂ 气体在近红外区有很好的灵敏性。定性地用光学能隙的变化和自由载流子浓度的变化说明了薄膜在吸附气体后的光学性质的变化。

关键词: 气敏传感器; 薄膜; SO₂

中图分类号: O484.4⁺1 文献标识码: A

1 引 言

气敏传感器在环境监测中起着越来越重要的作用, 但要获得高性能的实用化的气敏传感器依然比较困难。n 型半导体金属氧化物如 SnO₂^[1,2]、ZnO^[3]、WO₃^[4]、V₂O₅^[5]、TiO₂^[4] 等常用作气敏传感器材料, 其中以 SnO₂ 材料用得最为广泛。通常通过获得气敏前后电导率的变化来推知被测气体的信息, 这种电导率的变化来自于薄膜吸附被测气体前后的表面势垒变化。用电学法检测薄膜的气敏状况, 虽然检测装置简单, 但往往得不到很好的选择性。为了提高薄膜对气体的选择性, 一般在主体薄膜中掺杂一些贵金属或者过渡金属元素作为催化剂^[6-8] 或者镀制各种复合传感薄膜^[9]。近年来用表面等离子体共振 (SPR)^[10]、衰减全反射 (ATR)^[11] 等技术研究薄膜气敏传感器的工作者在逐渐增多。若膜层在吸附被测气体后吸收系数变化较大, 则用光度法检测薄膜的透过率变化也比较敏感, 用光度法检测的优点在于检测装置简单、数据处理过程简捷。气体分子通过化学吸附方式吸附在薄膜表面后, 引起薄膜表层的组分、原子价态和结构等性质的改变, 这些变化都会在入射光特定波段的透射或反射光束的振幅、相位和偏振态等光学性质中得到体现, 不象电学法测得的电导率变化, 只有增大和减小两种总和的信息, 因此对薄膜光学特性的研究为探索薄膜的气敏机理, 诠释电学量变化的具体成因, 最终

获得实用化高性能的气敏传感器提供更丰富的信息。

SO₂ 是大气中重要的污染源, 也是酸雨的主要来源之一, 在环保意义愈来愈重要的今天, 研究高选择性、高灵敏性的 SO₂ 气敏传感器很有现实意义。

本文采用光度法测量技术以及对薄膜表面十分敏感的椭圆偏振测量技术对 SnO₂ 系列和 VO_x 系列的薄膜的气敏状况作了系统的研究。

2 实 验

SnO₂、VO_x 等系列的薄膜均由平面磁控溅射系统制备得到。其中 SnO₂ 薄膜由高纯 Sn(99.999%) 靶在 O₂/Ar 气氛中通过直流反应磁控溅射得到, P_{O_2}/P_{Ar} 比控制在 0.75, 溅射功率为 360 W, 溅射气压为 0.5 Pa。用作掺杂的 Pt 金属由高纯铂靶通过射频磁控溅射的方法, 沉积在已镀制好的 SnO₂ 薄膜表层, 溅射功率为 300 W, 沉积时间为 1 min。Zr 的引入是在溅射 SnO₂ 薄膜的同时, 通过射频溅射高纯 Zr 靶实现的, 溅射功率为 100 W。薄膜中的掺杂元素 Pd 是在溅射 SnO₂ 的同时, 将 4 片钽箔对称地分布在 Sn 靶的溅射区周围与 Sn 靶共同溅射获得。所有 SnO₂ 系列的薄膜样品总的沉积时间为 30 min。

VO_x 薄膜是在 O₂/Ar 气氛中通过射频磁控溅射 V₂O₅ 粉末靶得到。 P_{O_2}/P_{Ar} 比控制在 0~0.5 不等, 溅射功率控制在 150 W, 沉积时间为 120 min, 溅

射气压为 0.5 Pa。所有的样品薄膜都镀制在 ZJB260 玻璃基底上(该基底在 260 nm~2500 nm 范围内完全透明)并且基底温度为室温。探测目标气体 SO₂ 来自于纯度为 99.6% 以上的液体 SO₂。气敏检测装置如图 1 所示。所有的气敏测试实验都在真空室中进行,在通入 SO₂ 气体前的本底真空约为 2 Pa,SO₂ 气体的检测质量浓度固定在 6.54 g/m³,敏化温度为 180 °C,敏化时间为 5 分钟。气敏结果在常温下用光谱仪(Perkin Elmer Lambda9 UV/VIS/NIR)和单色(632.8 nm)椭圆仪(TP-77)测量。

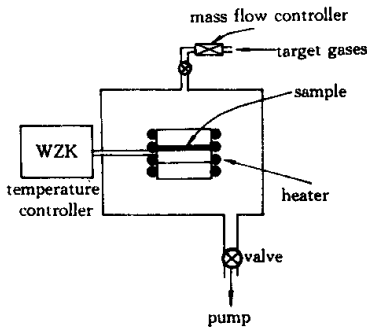


Fig.1 Schematic of gas sensing test apparatus

3 分析与讨论

3.1 SnO₂ 系列

SnO₂ 是一种宽禁带(3.6 eV 左右)的 n 型半导体金属氧化物,其禁带宽度取决于材料中氧空位缺陷的多少。它是 80 年代以来使用最广泛的气敏材料^[1]。在 180 °C 下对 SnO₂、SnO₂/Pt、SnO₂/Pd 以及 SnO₂/Zr 等薄膜进行了 SO₂ 气敏测试。图 2 为光度法测得的 SnO₂ 系列薄膜对质量浓度为 6.54 g/m³ SO₂ 气体的敏感特性,纵坐标 S 表示薄膜气敏前后透过率的相对变化,即气敏灵敏度 S 为

$$S = \frac{T_s - T_i}{T_i} \times 100\% , \quad (1)$$

其中 T_i 为气敏前的透过率, T_s 为气敏后的透过率。从图中看出在近红外波段(1.7 μm~2.5 μm),SO₂ 气体对 SnO₂/Zr 薄膜的光学特性有明显的影 响,SnO₂/Zr 薄膜对 SO₂ 的灵敏度随着波长的增加而增大。在 2.5 μm 处 SnO₂/Zr 薄膜对 SO₂ 气体的灵敏度 S 达 19%。用光度法测量的纯 SnO₂ 薄膜对 SO₂ 的灵敏度极低,在 400 nm~2500 nm 的测试波段中 S≈0;SnO₂/Pt 薄膜在可见光到近红外波段 S≈2.5%。而 SnO₂/Pd 在可见光区对 SO₂ 气体有较好

的灵敏度,在 380 nm 附近 S = 15%,随着波长的增加,灵敏度降低。用椭圆法对 SnO₂、SnO₂/Pt 以及 SnO₂/Pd 薄膜对 SO₂ 气体的敏感特性的测试结果如图 3 所示,其中入射角为 57°,测试波长为 632.8 nm。从图中看出样品薄膜在吸附 SO₂ 后的振幅反射系数比 Ψ 变化都很小,这是因为所有的薄膜均是镀制在透明基底上的缘故。而反映入射光在入射前后相位变化的椭圆参数 Δ 在气敏前后的变化量(δΔ)相对比较明显。SnO₂ 薄膜的 δΔ 为 3.4°,SnO₂/Pd 薄膜的 δΔ 为 3.0°。SnO₂/Pt 薄膜对 SO₂ 气体敏感度很低,δΔ 只有 0.6°。比较光度法和椭圆法测量的结果可以看出,SO₂ 对纯 SnO₂ 的作用仅影响到 SnO₂ 很薄的表层的性能,因而用光度法探测到的灵敏度很低,而在椭圆测量中体现出很高的灵敏度,当然这个灵敏度不一定是最大灵敏度,因为所用的椭圆仪只有单一的工作波长(632.8 nm)。如果用光度法检测到了可观的灵敏度,那么在椭圆测量中一般也有较高的灵敏度,如图 3 的 SnO₂/Pd 薄膜。

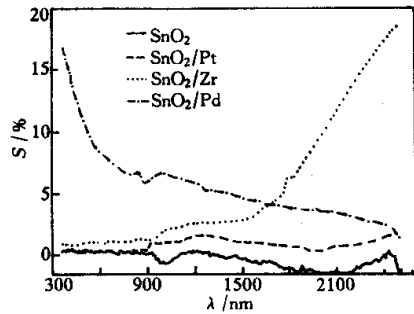


Fig.2 Sensitive characteristics to SO₂ of SnO₂ thin film series from photometric method

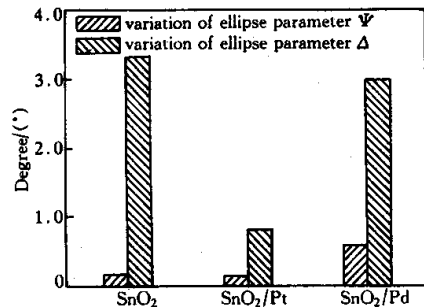


Fig.3 Sensitive characteristics to SO₂ of SnO₂ thin film series from ellipsometric method

3.2 VO_x 系列

VO_x 也是 n 型半导体金属氧化物,对 V₂O₅ 薄

膜其禁带宽度在 2.24 eV 左右^[12]，由 $\lambda = 1.24/E_g$ (μm) 算出对应的吸收限落在可见光区域，因此对于制作光测气敏器件有独特的优势。图 4 是对不同 O₂/Ar 比下制备的样品薄膜在作 SO₂ 敏化后用光度法测得的气敏特性曲线图。从图中可以看出，VO_x 系列的薄膜在 SO₂ 气体作用后，透过率都升高。当 P_{O₂}/P_{Ar} = 0 时，薄膜在可见光到近红外区对 SO₂ 均有较高的灵敏性，在可见光区的灵敏度为 5% 左右，近红外区为 4% 左右；当 P_{O₂}/P_{Ar} = 0.1 时，从可见光到近红外区薄膜对 SO₂ 气体的灵敏度都很低，S ≈ 1.5%；当 P_{O₂}/P_{Ar} = 0.2 时，薄膜只有在可见光区对 SO₂ 气体有较好的灵敏度，S 的极大值出现在 520 nm 附近，其值约为 3.4%，而在红外区 S ≈ 0；当 P_{O₂}/P_{Ar} = 0.5 时，在可见光区域对 SO₂ 气体的灵敏度很好，最大 S 出现在波长 570 nm 附近，S_{max} = 9.8%，在近红外波段的透过率有较低的灵敏度，S ≈ 1.2%。

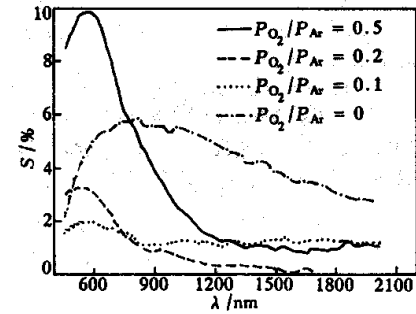


Fig. 4 Sensitive characteristics to SO₂ of VO_x thin film series from photometric method

3.3 讨论

从光度法测得的气敏结果中可以看出，薄膜对 SO₂ 气体灵敏的区域有的落在可见光范围，有的落在近红外波段。我们认为在吸收边附近的透过率变化主要来自于光学能隙的改变，而近红外波段的透过率变化主要来自于薄膜中的载流子的吸收的变化。

为了观察在吸附 SO₂ 气体后薄膜的光学能隙的变化，以 VO_x (溅射气氛中 P_{O₂}/P_{Ar} = 0.5) 为例，用光谱仪测量垂直入射时的薄膜样品的透过率 T 和膜面反射率 R，用轮廓仪测得薄膜厚度 d，根据

$$T = f(\lambda, m, k, d), \quad (2)$$

$$R = g(\lambda, m, k, d), \quad (3)$$

通过拟合(2)式和(3)式求得在 VO_x 薄膜吸收边附

近的折射率 n 和消光系数 k，具体求解见文献 [13]，其中 $\theta = 4\pi k/\lambda$ ，λ 为波长，根据文献 [14] 介绍的方法对 $h\nu - (ah\nu)^{2/3}$ 作图，横坐标的截距即为 E_g。图 5 显示了 VO_x (P_{O₂}/P_{Ar} = 0.5) 薄膜在 SO₂ 敏化前后的光学能隙的变化，从图中看出，在吸附 SO₂ 气体后薄膜的光学能隙从 E_g = 1.74 eV 增大到 E_g = 1.88 eV。因此在吸附 SO₂ 后薄膜在可见光区的透过率升高，如图 6 所示。薄膜中的载流子浓度变化导致薄膜对入射光的吸收变化可从 Drude-Zener^[16] 模型来理解，根据 Drude-Zener 模型，在近红外波段光吸收系数与薄膜中的载流子浓度的关系如下

$$\alpha = \frac{4\pi N e^2}{nm^* c \omega^2 + (1/\tau)^2}, \quad (4)$$

其中 N 为载流子浓度，m* 为有效质量，m = 1, 2, 3... 是量子数，τ 是电子和格点离子的碰撞时间，e 为电子电荷。从(4)式看出，载流子浓度增大，吸收系数也增大，反之亦然。所以 SnO₂/Zr 薄膜在吸附 SO₂ 气体后，载流子浓度降低，从而使透过率升高。

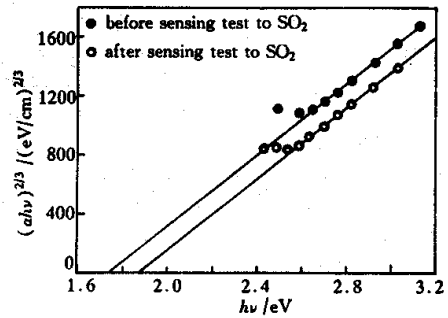


Fig. 5 Variation of optical gap of VO_x (P_{O₂}/P_{Ar} = 0.5) film after sensing test with gas SO₂

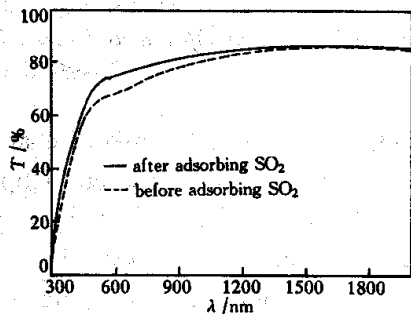


Fig. 6 Transmission of VO_x film (P_{O₂}/P_{Ar} = 0.5) before and after adsorbing gas SO₂

结论 掺有微量 Zr 的 SnO₂ 薄膜在 SO₂ 气体作用后在近红外波段 (1.7 μm ~ 2.5 μm) 随着波长的增

加,气敏灵敏度增大;用光度法测量纯 SnO_2 时,在可见光区和近红外区对 SO_2 气体都不敏感,但用椭圆偏法测得椭圆参数 Δ 的变化较大, $\delta\Delta$ 为 3.4° 。 SnO_2/Pd 薄膜在 SO_2 作用后在可见光区透过率增大,并且随着波长的减小,灵敏度增大;用椭圆偏测气敏前后椭圆参数 Δ 的变化量为 3.0° 。 VO_x 系列的薄膜在 180°C 下的 SO_2 气体作用后,薄膜的透过率升高,在不同的 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}$ 比条件下制备的 V_2O_5 薄膜在可见光和近红外波段对 SO_2 气体有不同的灵敏特性。

参 考 文 献

- [1] Gopel W, Schierbaum K D. SnO_2 sensors: Current status and future prospects. *Sensors and Actuators (B)*, 1995, **26**(1):1~12
- [2] Bakin A S, Bestaev M V, Dimitrov D T *et al.*. SnO_2 based gas sensitive sensor. *Thin Solid Films*, 1997, **296**(12):168~171
- [3] Lampe U, Muller J. Thin-film oxygen sensors made of reactively sputtered ZnO. *Sensors and Actuators*, 1989, **18**(3A):269~284
- [4] Bonhote P, Gogniat E, Gratzel M *et al.*. Novel electrochromic devices based on complementary nanocrystalline TiO_2 and WO_3 thin films. *Thin Solid Films*, 1999, **350**(12):269~275
- [5] Capone S, Rella R, Siciliano P *et al.*. A comparison between V_2O_5 and WO_3 thin films as sensitive elements for NO detection. *Thin Solid Films*, 1999, **350**(12):264~

- 268
- [6] Kocemba I, Paryjczak T. Metal films on a SnO_2 surface as selective gas sensors. *Thin Solid Films*, 1996, **272**(2):15~17
- [7] Sulz G, Kuhner G, Reiter H *et al.*. Ni, In and Sb implanted Pt and V catalysed thin-film SnO_2 gas sensors. *Sensors and Actuators (B)*, 1993, **16**(1~3):390~395
- [8] Vlachos D S, Papadopoulos C A, Avaritsiotis J N. On the electronic interaction between additives and semiconducting oxide gas sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(5):650~652
- [9] Yu J H, Choi G M. Electrical and CO gas sensing properties of ZnO- SnO_2 composites. *Sensors and Actuators (B)*, 1998, **52**(3):251~256
- [10] Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: Review. *Sensors and Actuators (B)*, 1999, **54**(12):3~15
- [11] Podgorsek R P, Sterkenburgh T, Wolters J *et al.*. Optical gas sensing by evaluating ATR leaky mode spectra. *Sensors and Actuators (B)*, 1997, **39**(1~3):349~352
- [12] Benmoussa M, Ibnouelghazi E, Bennouna A *et al.*. Structure, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films. *Thin Solid Films*, 1995, **265**(12):22~28
- [13] 唐福龙. 功能复合光学薄膜的制备及光学性能研究. 博士学位论文. 上海:中国科学院上海光学精密机械研究所, 1995. 26~27
- [14] Lee P A. *Optical and Electrical Properties*. Holland: D. Reidel Publishing Company, 1976. 29
- [15] Lee P A. *Optical and Electrical Properties*. Holland: D. Reidel publishing company, 1976. 27

Optical Characteristics Analyses of Thin Film SO_2 Gas Sensor

Tang Zhaosheng Zhao Qiang Fan Zhengxiu Shao Jianda

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

(Received 5 June 2000; revised 4 July 2000)

Abstract: The optical sensitive characteristic of SnO_2 and VO_x thin films to the gas SO_2 is investigated with photometric and ellipsometric methods. It is found that thin films of the Pd-doped SnO_2 and no-dopant- VO_x have good optical sensitive characteristics to the gas SO_2 in the visible range, and the Zr-doped SnO_2 film in the near-infrared area. The results show that the change of the optical characteristic is directly related to the variation of optical gap and the concentration of free carrier in the thin films.

Key words: gas sensor; thin film; SO_2