

SnO<sub>2</sub> 薄膜气敏光透射机理\*

郑顺铨 郭斯淦 陈 斌

(中山大学物理系, 广州)

**摘要:** 本文利用表面态能级分裂理论, 解释SnO<sub>2</sub>薄膜气敏光透射规律的机制。理论与实验结果相符合。

The gas-sensitive light-transmission mechanism of SnO<sub>2</sub> film

Zheng Shunxuan, Guo Sigang, Chen Biao

(Department of Physics, Zhongshan University)

**Abstract:** In this paper, we shall explain the mechanism of the gas sensitive light-transmission of SnO<sub>2</sub> film, using splitting energy state theory. The experimental results are well coincide with the theory analysis.

## 引 言

作者1988年发现SnO<sub>2</sub>薄膜的光透射随着周围还原性气体浓度增加而增加的现象<sup>[1]</sup>以来, 已研究了它的掺杂膜及与ZnO混合膜的气敏光透射性能, 以及其波长关系。不同的掺杂, 有不同的灵敏度, 但气敏光透射曲线基本呈负指数规律。对其增长规律, 已建立了一个气敏光学模型<sup>[2]</sup>。本文则对负指数规律的机理作深入的理论探索, 所得的规律与实验结果基本一致。

## 气敏光透射实验结果

用日本岛津UV-240型全自动扫描分光光度计扫描SnO<sub>2</sub>薄膜在甲醇蒸汽中的气敏透射光谱(图1), 除了在吸收边312nm处无气敏效应外, 在整个可见光区及近红外光区均存在气敏效应, 透射光强随气体浓度增加而增加。

图1中五条曲线浓度分别为: 1— $2.09 \times 10^4$  ppm; 2— $3.65 \times 10^4$  ppm; 3— $4.84 \times 10^4$  ppm; 4— $9.57 \times 10^4$  ppm; 5— $11.67 \times 10^4$  ppm。SnO<sub>2</sub>薄膜在氨气、乙醇气、丙酮气中也存在同样的规律, 但在吸收边沿有明显不同。掺杂膜的规律基本一样。图2是分别在不同波长处(400nm, 500nm, 640nm)作光透射与浓度的关系曲线。这些曲线基本上呈 $-e^{-x}$ 的规律。

本文在已建立的气敏光学模型的基础上, 用表面态能级分裂理论, 解释了气敏光透射规律的机理。

\*广东省科学基金资助项目。

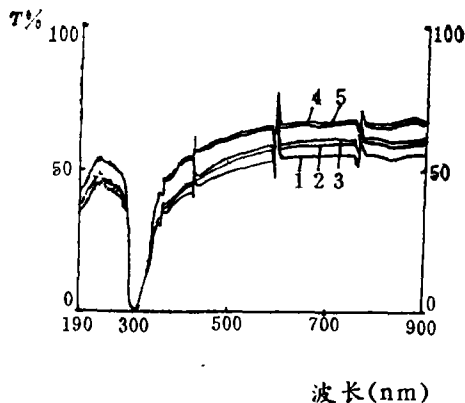


图1 SnO<sub>2</sub>薄膜在甲醇蒸汽中的气敏透射光谱

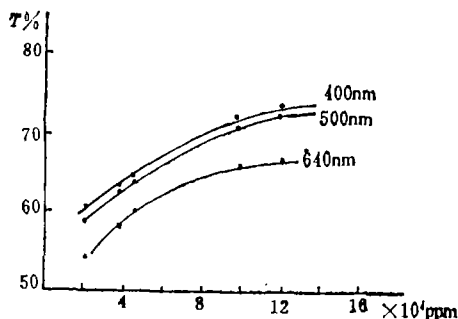


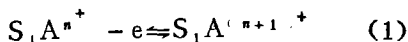
图2 不同波长处光透射与浓度的关系曲线

### 气敏光透射规律机制

我们在参考文献〔2〕中建立了气敏光透射模型。其基本点是，在SnO<sub>2</sub>多晶膜表面存在表面能级，在费米能级 $E_F$ 以下的表面能级基本上为电子所占据。外来还原性气体分子把电子交给SnO<sub>2</sub>薄膜时，电子首先占据 $E_F$ 以上、靠近 $E_F$ 的未被电子占据（空置）的表面能级。当光照射二氧化锡薄膜时，低能级上的电子吸收光子向空置能级跃迁。因为单位面积上的表面能级数是恒定的，因而气体愈浓，所交出电子愈多，占据空置能级也愈多，能余下给低能级的电子吸收光子向上跃迁的机率愈少，因而透射光强随气体浓度增大而增大。这一气敏光学模型已很好地解释了大部分的气敏光学规律。

现在用表面态能级分裂理论，对负指数规律作深入探索。因为吸附物与晶面、表面能级与导带之间存在电子转移，这一转移可引起表面能级分裂。当还原性气体靠近晶体表面时，由于偶极矩等等的作用，产生了物理吸附，这些吸附是不存在电子交换的，它也不影响晶体表面的表面态能级，被吸附分子基本上在整个表面扩散。但还原性气体分子的电子脱出功较少，因此电子会向晶体表面转移，自己形成为带正电的阳离子。这些阳离子无疑将移到与晶面负离子相靠近的位置，在此新位置与表面形成局部共价相互作用，因而，这时相对于中性吸附物的分子，其吸附部位和晶体表面能级都有了变化，这些能级变化，就是表面能级分裂。

设还原性气体 $A^{n+}$ 与最合适的键合部位 $S_1$ 形成表面络合物 $S_1A^{n+}$ 。价态 $n^+$ 代表此表面态未被电子占据时还原性气体（被吸附物）的还原形式。此时表面态相应能级用 $E_{11}$ 表示(图3)。那么，在固体导带 $E_c$ 和表面态能级 $E_{11}$ 之间的电子交换可以表示为



这快速的电子转移过程，使体系仍保持为 $S_1$ 构型。而能量 $E_c - E_{11}$ 为电子转移时所释放的能量。当被吸附物A的价态为 $(n+1)^+$ 时，

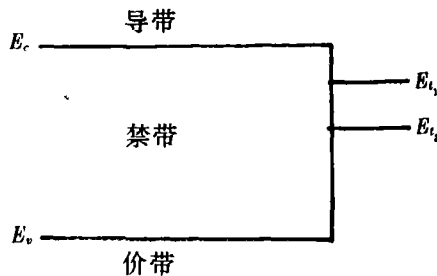


图3 表面态能级分裂示意图

它有可能与表面形成不同的键。A<sup>(n+1)+</sup>重新定位并移向为S<sub>2</sub>所表示的较低的能量构型，

$$S_1A^{(n+1)+} \rightleftharpoons S_2A^{(n+1)+} \quad (2)$$

此为络合物S<sub>1</sub>A<sup>(n+1)+</sup>与S<sub>2</sub>A<sup>(n+1)+</sup>之间的化学平衡式，并伴随自由能的变化为ΔG<sub>1</sub>。若其构型仍为S<sub>2</sub>，表面态相应能级为E<sub>i2</sub>，表面态能级与导带亦产生电子转移，则可表示为

$$S_2A^{(n+1)+} \rightleftharpoons S_2A^{n+} - e \quad (3)$$

这过程能差为E<sub>i2</sub> - E<sub>c</sub>。体系又回到A<sup>n+</sup>时的最低能量构型S<sub>1</sub>，即

$$S_2A^{n+} \rightleftharpoons S_1A^{n+} \quad (4)$$

这又是另一化学平衡式。从S<sub>2</sub>A<sup>n+</sup>转换为S<sub>1</sub>A<sup>n+</sup>的自由能变化为ΔG<sub>2</sub>，体系又回到原状。所以总能量的变化为零，则

$$E_{i2} - E_{i1} = -(\Delta G_1 + \Delta G_2) \quad (5)$$

由于ΔG值为负，故E<sub>i2</sub> - E<sub>i1</sub>为正。S<sub>1</sub>A<sup>n+</sup>和S<sub>2</sub>A<sup>(n+1)+</sup>分别是电子转移前后的两种稳定形式。(1)式及(3)式的费米分布函数式分别为

$$\frac{S_1A^{(n+1)+}}{S_1A^{n+}} = \exp\left(-\frac{E_F - E_{i1}}{kT}\right) \quad (6)$$

$$\frac{S_2A^{(n+1)+}}{S_2A^{n+}} = \exp\left(-\frac{E_F - E_{i2}}{kT}\right) \quad (7)$$

(2)式及(4)式的热力学平衡方程式为

$$\frac{S_2A^{(n+1)+}}{S_1A^{(n+1)+}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{kT}\right) \quad (8)$$

$$\frac{S_1A^{n+}}{S_2A^{n+}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{kT}\right) \quad (9)$$

从(6)式~(9)式可得

$$\frac{S_2A^{(n+1)+}}{S_1A^{n+}} = \exp\frac{(E_{i1} + E_{i2}) - (\Delta G_1 - \Delta G_2) - 2E_F}{2kT}$$

令  $\frac{1}{2}(E_{i1} + E_{i2}) - \frac{1}{2}(\Delta G_1 - \Delta G_2) = E_m$

得  $\frac{S_2A^{(n+1)+}}{S_1A^{n+}} = e^{E_m - E_F/kT} \quad (10)$

(10) 式表示电子占据的表面态和未被占据的表面态之比, 能级  $E_m$  位于  $E_{t_1}$  和  $E_{t_2}$  之间, 因  $\Delta G$  值较少。未被占据的表面能级与已被电子占据的表面能级之比为

$$\frac{S_1 A_{n+}}{S_2 A^{(n+1)^+}} = e^{-(E_m - E_F)/kT} \quad (11)$$

当光照射样品时, 低能态的电子向未被占据的能级跃迁, 同时吸收入射光中的相应光子, 其吸收形式如 (11) 式所示。其透过样品的光强当然呈

$$e^{-(E_m - E_F)/kT}$$

的形式。这一指数形式与我们在各文章中所实验得到的  $e^{-x}$  形式的规律是一致的, 这样用表面态能级分裂理论可解释实验规律的机理。

### 参 考 文 献

[1] 中国科技日报, 1989年5月14日

[2] 郑顺铤, 谢 格, 郭斯淦. 激光杂志, 1992; 13(3): 124

\* \* \*

作者简介: 郑顺铤, 男, 1937年9月出生。副教授, 光学教研室主任。现从事光纤传感技术研究。

收稿日期: 1992年1月9日。

· 简 讯 ·

## 这是世界上最小的CO<sub>2</sub> 激光器吗?

美国华盛顿州的Synrad公司推出可能是世界上最小的CO<sub>2</sub>激光器, 仅重约225g(9oz), 长7.5in, 然而这种很小的激光器输出功率达12W。密封水冷却发射头, 由外置射频功率电源供能。

输出光实际上是由位于中心处的, 间距为0.01in的密集排布等离子孔产生的三条衍射光束组成。该线性光束阵列是在一个三角形阵列中的光学组合, 光斑近似为圆形, 可聚焦成75μm, 适于多种用途。

据Synrad公司总经理P. Laakmann说, 这种器件容易制造, 并将使手持医用激光器和工业激光器两者的市场发生重大变化。Synrad公司允许Bio量子技术公司在医用市场使用该项激光技术, 但是Synrad公司将自己制造用于工业和军事应用的微小型激光器。

Laakmann告诉L F World编辑部, Synrad公司将在不久利用同样设计生产30W, 0.45kg CO<sub>2</sub>激光器。这种12W型激光器将在加州阿纳海姆'92CLEO会上首次展示。

译自L F World, 1992; 28(5): 9 于祖兰 译 巩马理 校