

二维薄膜的气敏光学新现象*

郑顺璇 郭斯淦 黄亮平 魏星群
(中山大学物理系, 广州, 510275)

摘要: 本文报导厚度在 $1\mu\text{m}$ 以下的 $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ 二维薄膜的气敏光学新现象, 它与厚度在 $10\mu\text{m}$ 以上的薄膜的气敏光学现象有较大的差别。我们发现, 当浓度较低时, 它的透射峰会随浓度增加而向短波方向位移, 只有在浓度较高时, 才存在峰值强度随浓度增加而增加的现象。

关键词: 二维薄膜 气敏光学 $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ 薄膜

New gas sensing optical phenomena of two-dimension film

Zheng Shunxuan, Guo Sigang, Huang Liangping, Wei Xingqun
(Department of Physics, Zhongshan University)

Abstract: The object of the paper is to introduce the new phenomena of gas sensing optical transmission of $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ two-dimension film of thickness less $1\mu\text{m}$, and the phenomenon is much different from the phenomena of thickness $10\mu\text{m}$. When the concentration of the combustible gas is lower, the transmission spectra of the film move towards short-wave with the increasing of the gas concentration. And in higher gas concentration, the transmissivity increase with increasing of gas concentration.

Key words: two-dimension film gas-sensing optics $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ film

一、引言

材料的性质通常是不受尺度大小的影响, 大块材料与小块材料的属性是没有差别的。但是当材料的尺寸在一维、二维或三维方向上减少到介于宏观与微观尺寸(通常以 $100\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 左右为分界)之间时, 材料的性质会发生显著的变化, 并与尺度有关。例如超细金属粉会从导体变为绝缘体, 材料的熔点随粒度下降而降低, 当尺寸进一步减少, 少于某一特征尺寸(几十纳米以下)之后, 材料将显示量子尺寸效应。这一奇妙现象, 开辟了一个当今极为热门的研究方向。当一维方向处于纳米级时, 便称为二维薄膜, 它与三维薄膜的性能差异, 是大家所关心而正在探索的课题。

1988年郑顺璇等首次观察到 SnO_2 薄膜的气敏光学效应。他们发现 SnO_2 薄膜的透光率随着薄膜周围可燃性还原性气体浓度增加而增加的现象, 从而开拓了一个气敏光学研究的领域。随后, 日本 Koichi Eguchi 也发现在 SiO_2 薄膜中有此现象^[1], 因而有可能发展成为新一类的气敏传感器。在近几年的研究中, 李文权等人^[2]发现在可见及近红外光谱范围, 薄膜都具有这一规律, 只是不同的材料(如 ZnO , TiO_2)在不同波段呈不同的灵敏度而已。他们所研究的薄膜厚度都是在 $20\mu\text{m}$ 左右。本工作则研究厚度在 $1\mu\text{m}$ 以下的气敏薄膜, 发现它的气敏光学现象与厚膜有明显不同。在气体浓度较低时, 它的气敏透射峰会移动, 随着周围气体浓度增加

* 本工作获广东省自然科学基金资助。

而向短波方向移动,当气体浓度较大时,它才是随着气体浓度增加,透射峰值增加。

二、气敏光学薄膜的制备方法

过去是用热喷涂法制备气敏光学薄膜,本文则采用浸涂法制备光学薄膜,当膜厚较薄时,控制容易,且较均匀。图1是浸镀装置示意图。浸镀槽3内装有镀液5,镀液上部有大约20mm的自由空间。由于液体会挥发,因此在浸镀槽的上面设盖板2,其上开了一个供镀件上下移动的通道,浸镀槽的上部放二片平行的加热片,其间温度为60℃~80℃,供浸镀玻璃加热用。

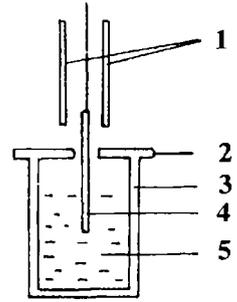
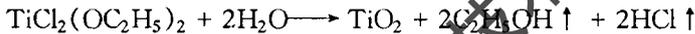
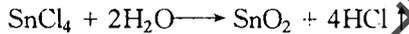


Fig. 1 Construction of immersion-plating method

镀膜前,把待镀玻璃用专用的清洗剂去油脂,然后放入有机溶剂的蒸汽浴中处理,待干燥后,才可浸镀。在室温下,把整片待镀玻璃浸入镀液后,即可缓慢拉出。自镀槽提出后,在两块加热片之间停5~10min,以便在低温下烘烤。随后,把它放到烘烤箱内,在200℃下固化5~10min后,缓慢退火至室温。镀液的配方,以SnO₂:TiO₂为例,主要是把SnCl₄·5H₂O的乙醇溶液与TiCl₂(OC₂H₅)₂溶液按比例混合在一起,再加适量甲醛溶液制得,镀液要现用现配,否则,日久会发生沉淀。

镀膜过程中发生的化学反应是



在反应过程中生成的气体,使膜变得多孔,因而表面积增大,提高了气敏性能。用本方法制备SnO₂:TiO₂薄膜,可获得厚度小于1μm且较均匀的薄膜,这是用热喷涂法难以做到的。我们把这样的薄膜放在乙醇、丙酮等还原性气体中,测量它的气敏透射光谱,得到的光谱,与过去厚膜的有很大不同。

三、厚度在1μm以下的薄膜的气敏光透射特性

使用上海第三分析仪器厂的VIS-723型可见分光光度计测量其气敏光谱,其方法是由分

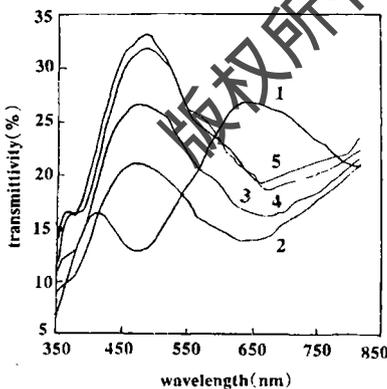


Fig. 2 Transmittivity spectrum of SnO₂:TiO₂ film in alcohol vapor film thickness: 640nm 1-0.01×10⁴ppm 2-0.55×10⁴ppm 3-1.38×10⁴ppm 4-6.0×10⁴ppm 5-5.57×10⁴ppm

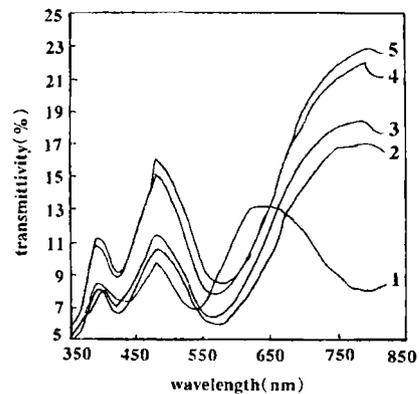


Fig. 3 Transmittivity spectrum of SnO₂:TiO₂ film in alcohol vapor film thickness: 975nm 1-0.01×10⁴ppm 2-1.0×10⁴ppm 3-1.38×10⁴ppm 4-2.80×10⁴ppm 5-5.57×10⁴ppm

光光度计打印出透射数据,再用计算机作图,并扣除光源的光谱。因而所得的是薄膜的气敏透射光谱。图2为光学厚度为640nm的 $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ 混合物薄膜在乙醇蒸汽中的气敏透射光谱,图3则为光学厚度为975nm的薄膜的乙醇气敏透射光谱。图4和图5则是上述薄膜在丙酮蒸汽的气敏透射光谱。

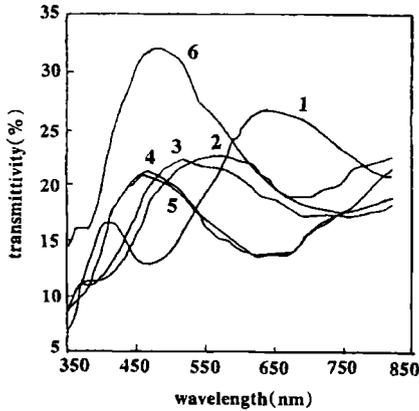


Fig.4 Transmittivity spectrum of $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ film in acetone vapor film thickness: 640nm 1 - 0.01×10^4 ppm 2 - 0.54×10^4 ppm 3 - 2.29×10^4 ppm 4 - 6.0×10^4 ppm 5 - 12.9×10^4 ppm 6 - 30.5×10^4 ppm

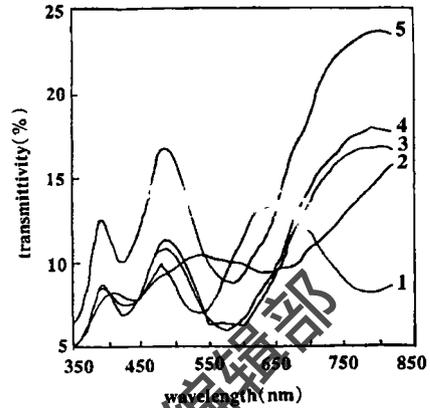


Fig.5 Transmittivity spectrum of $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ film in acetone vapor film thickness: 975nm 1 - 0.01×10^4 ppm 2 - 0.54×10^4 ppm 3 - 2.29×10^4 ppm 4 - 6.0×10^4 ppm 5 - 12.9×10^4 ppm

我们采用两种方法进行了薄膜厚度的测量,一是用JDS-1型接触式干涉仪测量,该仪器误差约为 $0.005\mu\text{m}$;二是用香港城市理工学院的一台非接触式测厚仪测量,该仪器精度更高,可测不透明薄膜。

当膜厚较厚时(975nm),透射光谱出现多峰现象(见图3和图5),估计可能是由于透射光干涉引起的,其真正原因正在深入探索中。

四、气敏透射光谱的分析

从上述的实验结果,我们仔细分析,可发现有如下一些规律。

1. $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ 气敏光学薄膜的透过光谱具有气敏特性,在不同浓度的乙醇、丙酮蒸汽中,它的透射光谱会发生变化。
2. 不论在乙醇还是在丙酮蒸汽中,在气体浓度较低时,它的透射峰会随着浓度增加而移动,移动是向着短波方向的。
3. 在高浓度时,随着气体浓度增加,透射峰的峰值增加,这时的气敏光学特性才与厚膜时的特性一样。
4. 对照同样厚度的薄膜,在乙醇蒸汽中它的峰值移动较丙酮的大。也就是说,在相似的浓度下,在乙醇汽中,峰的移动距离较大。
5. 这种 $\text{SnO}_2:\text{TiO}_2$ 二维薄膜,无论在峰值移动参数,或随着浓度增加透射峰值增加方面,都显示出在乙醇汽中较丙酮汽中灵敏。

五、结 论

五年来研究 SnO_2 膜及其掺杂膜的气敏光学特性,仅发现其在乙醇、丙酮汽中随着气体浓

消色差 $\lambda/4$ 波片

苏美开 李国华 宋连科

(曲阜师范大学激光所, 曲阜, 273165)

摘要: 让某一波长的 $\lambda/4$ 波片和 $\lambda/2$ 波片的两快轴的夹角成 60° , 组成复合 $\lambda/4$ 波片, 则该复合片在该波长附近是消色差的。

关键词: $\lambda/4$ 波片 消色差

An chromatic $\lambda/4$ waveplate

Su Meikai, Li Guohua, Song Lianke

(Laser Institute, Qufu Normal University)

Abstract: A complex achromatic $\lambda/4$ waveplate, which is composed of a $\lambda/4$ waveplate and a $\lambda/2$ waveplate, has been developed. The fast axes of the waveplates make an angle of 60 degree with each other. The experiment shows that the complex $\lambda/4$ waveplate is chromatic at the range of $0.48 \sim 0.76\mu\text{m}$.

Key words: $\lambda/4$ waveplate achromatic

一、引言

常用的 $\lambda/4$ 波片是指对某一波长而言的, 对其它波长一般不能作 $1/4$ 波片用, 该 $1/4$ 波片对任意波长 λ 的延迟量为^[1]:

$$\delta = 2\pi\Delta n d / \lambda \quad (1)$$

式中, Δn 是材料的双折射率, d 为波片的厚度, λ 是光的波长。因此不同波长所必须采用的延迟度增加而透过率增加的现象。在可见光及近红外光波段, 不同波长, 透过率的增加程度有所不同, 也就是灵敏度有所不同。不同的掺杂, 灵敏度也所不同, 这些结果在我们多篇论文中发表了。日本人对 SiO_2 的气敏光学研究结果, 也与此相似。这些都是在厚膜基础上进行的。本文研究的是厚度在 $1\mu\text{m}$ 以下的膜, 也就是所谓二维薄膜。当膜厚在 $1\mu\text{m}$ 以下时, 气敏光学性能有了较大的不同, 即是本文的结果。这些奇异性质值得深入研究。峰值移动结果, 可作为光纤气敏传感器新的测试手段。现象的机理, 正深入探索中。

参 考 文 献

- 1 Eguchi K, Hashiguchi T, Sumiyoshi. Sensors and Actuators. 1990; (BI): 154
- 2 李文权, 郭斯淦, 郑顺敏 *et al.* 中国激光, 1992; 19(3): 209

作者简介: 郑顺敏, 男, 1937年9月出生。教授。中国光学学会理事, 广州光学学会名誉理事长。现从事气敏光纤传感及气敏光学研究。

收稿日期: 1994-10-31

