

SnO₂: Fe₂O₃ 混合薄膜的制备及其 在丙酮蒸汽中的反射光谱*

郑顺璇 庄中禄 郭斯淦
(中山大学物理系, 广州, 510275)

摘要: 以 SnCl₄·5H₂O, FeCl₃·6H₂O 及无水乙醇为主要原料, 采用溶胶-凝胶法制备了 SnO₂: Fe₂O₃ 混合薄膜, 测量并研究了其在可见光区附近的丙酮气敏反射光谱。

关键词: 溶胶-凝胶法 SnO₂: Fe₂O₃ 混合薄膜 气敏反射光谱

Manufacture of SnO₂: Fe₂O₃ compound film and study of their gas-sensing reflective spectrum in acetone vapour

Zheng Shunxuan, Zhuang Zhonglu, Guo Sigang
(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

Abstract: In this paper, we successfully utilize SnCl₄·5H₂O, FeCl₃·6H₂O and pure alcohol for manufacturing the SnO₂: Fe₂O₃ compound film (the mole rate of Sn and Fe is 1: 1) by using Sol-Gel method. At the region of 500-1200nm, the reflective spectrum of the compound film was measured. The measurement results show that the relative reflective index drops and the peak of reflective curve shifts with the increase of acetone vapour concentration. According to the research, the compound film can be used for a gas sensing detector.

Key words: Sol-Gel method SnO₂: Fe₂O₃ compound film gas-sensing reflective spectrum

一、引 言

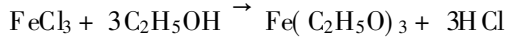
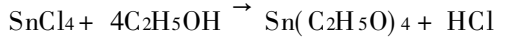
人们对气敏半导体传感器件及其敏感元件的研制已有三十多年的历史, 半导体薄膜的气敏电学特性已有广泛的研究。随着光纤技术的发展, 人们想到利用半导体薄膜制造气敏光纤传感器的可能性。80年代末, 郑顺璇等人首先发现 SnO₂ 薄膜的光透过率随可燃气体浓度变化的气敏光学特性^[1]。随后, 日本的 Koichi Rguchi 发现了 SiO₂ 也有这种现象, SiO₂ 薄膜随周围 NO 气体浓度的增大而透过增加^[2]。李文权等人分别研究了 SnO₂ 及其掺 ZnO, TiO₂ 等混合物膜在乙醇、丙酮、氨气中的透射和反射光谱, 发现许多有价值的现象和规律。

溶胶-凝胶法是新兴起的一种制备材料的湿化学方法, 它的优点有制品均匀度高, 纯度高, 反应过程和厚度容易控制, 烧结温度低^[3]等。本文作者考虑到 Fe₂O₃ 也是一种气敏-电阻型的材料^[4], 能否开辟为气敏光纤传感材料? 结果是成功的。采用溶胶-凝胶法制成了均匀透明的 SnO₂: Fe₂O₃ 混合薄膜, 测试并分析了此薄膜在丙酮蒸汽中的气敏反射光谱, 分析中发现它的气敏规律与纯 SnO₂ 薄膜的气敏规律有所不同。

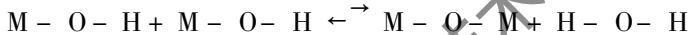
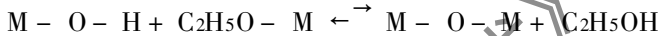
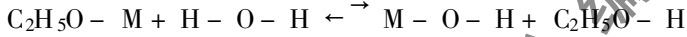
* 本工作获广东省自然科学基金资助。

二、实验过程

(1) 把相同摩尔数的 SnCl_4 和 FeCl_3 晶体分别溶解于无水乙醇中,并用红外灯微微加热,其间要不时搅拌,经 20 h 左右,即可成金属醇化物,然后按量把两种溶液混合,并加入适度的甲醛(催化剂)即可配制好 SnCl_4 和 FeCl_3 混合溶胶,可用丁达尔现象来判断其是否已成胶体。上述过程主要是金属醇盐合成反应。



(2) 用提拉法制膜。薄膜是镀制在载玻片上,载玻片一定要用氧化剂清洗干净并晾干,提拉过程要均匀而且要缓慢。膜的厚度可由提拉速度和提拉的次数来控制。玻片从溶胶中提拉出后,表面附上一层薄薄的、均匀的溶胶,它在空气中发生水解反应和缩聚反应,形成均匀的凝胶。再放在烘烤炉中加热至 350°C 至 400°C ,保持几十分钟,使充分反应,即制成 Sn 和 Fe 摩尔比为 1:1 的 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合物薄膜,其反应如下:



式中, M 为 Sn^{4+} , Fe^{2+} 或 Fe^{3+} , 这三个可逆反应同时发生,结果生成 Fe 和 Sn 的混合氧化物醇盐: $\text{SnFeY}^+ \text{O}_x(\text{OH})_z(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{4+y-x-z}$, 经加热氧化,即可制成 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合膜,反应过程中产生大量的气体,如 CO , CO_2 和水气,在薄膜上形成大量的空隙,有利于吸附气体,使其气敏效应大大增强。注意在烧烘过程要通入大量的空气,并在高温下保持一段时间,以避免在膜片上留下 C, OH^- 根离子,或生成吸收率比 Fe_2O_3 高一个数量级的褐色的 Fe_3O_4 , 影响其反射率和气敏效果,膜片的光学厚度可控制在 20~500nm 之间。

(3) 用图 1 所示的装置,测量膜片的气敏反射光谱。图中 A_1 为 VR502 型交流稳压电源; A_2 为 614-05 型电子交流稳压器,最大输出功率 500W; A_3 为 WYJ30-3 型双路直流稳压器,稳压精度为 $\pm 0.05\%$; W 为 150W, 24V 白炽幻灯; L_1, L_2, L_3 为凸透镜; S 为狭缝; C 为气体样品室; F 为待测膜片; M 为德国蔡斯单色器; D 是 2CR 硅接收器; H 是 SG-70+S 型数字式光电流计。气敏室除二个通光面外,其他部分要涂成黑色,以减少杂散光干扰。测量时,首先测量从干净载玻片上反射的光源光谱,设为 I_0 ,每隔 10nm 测量一点,测出其反射光谱后,再用此法,把膜片换上玻片位置上,测膜片的反射光强,设为 I_1 ,二数据比较 I_1/I_0 ,用计算机处理,作图。

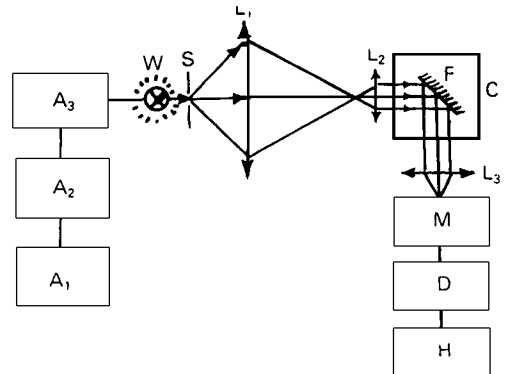


Fig. 1 Gas-sensing reflection spectrum experiment set

研究大比例掺氧化铁的二氧化锡薄膜是在以前工作基础上,考虑到氧化铁也是一种气敏

三、实验结果及分析

研究大比例掺氧化铁的二氧化锡薄膜是在以前工作基础上,考虑到氧化铁也是一种气敏

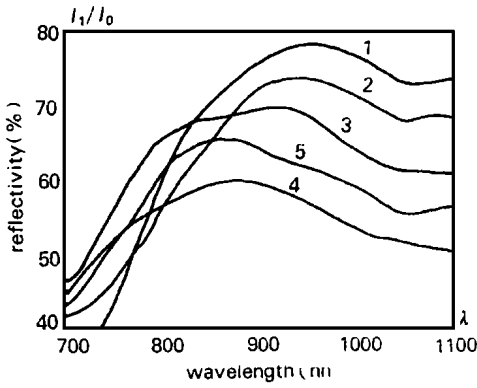


Fig. 2 Curves of gas sensing reflection spectra in different concentrations of acetone vapor
Concentration of acetone vapor(× 10⁴ppm)
1- 0.00 2- 0.09 3- 0.42 4- 3.06 5- 21.87

半导体材料,并希望利用光谱波段来改善气敏灵敏度和选择性。图 2 是 SnO₂/Fe₂O₃ 混合物薄膜在 700~ 1100nm 波长范围内丙酮气敏反射光谱。从图中可以看到,随着气体浓度的增大,膜片的相对反射率开始下降,但是降到一定程度又有一些回升。在不同浓度下,反射峰有不同程度的蓝移现象。图 3 显示其蓝移情况。图 4 是 1000nm 处膜片的反射率随气体浓度变化曲线,从图中可以直观地看出这一变化规律。图 5 是在 500~ 1200nm 波长范围内加入丙酮蒸汽前后反射光谱曲线的比较图,可以看到在 600nm 和 960nm 处各有一个峰值,600nm 的峰值明显低于 960nm 的峰值,在短

波区,加入气体后,反射率比在空气时略有上升。

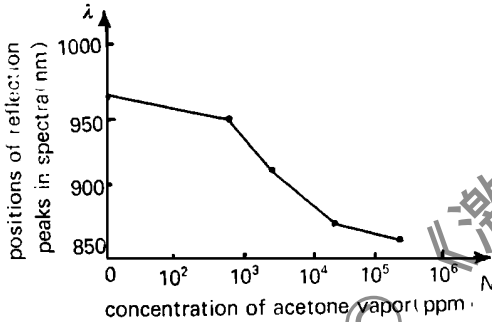


Fig. 3 Curve of reflection peaks of a film varying with concentrations of acetone vapor

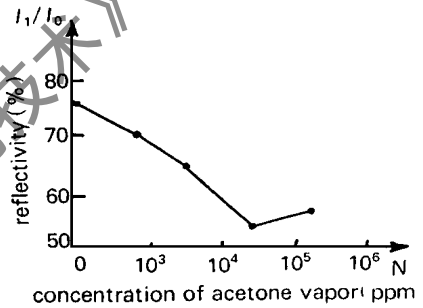


Fig. 4 Curve of relative reflectivity of a film varying with gas concentration at 1000nm

四、理论解释

前面已经提到,在薄膜的制成中产生大量的气体,使薄膜产生大量的空隙,这些空隙一方面使薄膜能充分接触待测气体,另一方面它们又如散射微粒,对入射光产生散射,波长越短,散射越严重^[5],使从薄膜-基底界面反射回的光大大减弱,这就是图 5 中短波区的峰比长波区的低的原因。

当光垂直入射到复折射率为 $n-jk$ 的单层导电薄膜上时,光的反射率 R 可表示为

$$R = (r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2\cos 2\delta) / (1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2\cos 2\delta) \quad (1)$$

$$r_1 = [(n - n_0)^2 + k^2] / [(n + n_0)^2 + k^2] \quad (2)$$

$$r_2 = [(n - n_2)^2 + k^2] / [(n + n_2)^2 + k^2] \quad (3)$$

$$\delta = 2\pi nd / \lambda \quad (4)$$

r_1 和 r_2 分别为空气到薄膜及薄膜到基底的界面的反射率, n_0 , n_1 和 n 分别为空气和基底以及薄膜的折射率, d 为膜厚, λ 为入射光波长,由(1)式和(4)式可得到薄膜反射峰的位置由下式决定:

$$4\pi nd / \lambda = 2m\pi + \pi/2 \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

当薄膜处于丙酮气体中时,薄膜吸附大量丙酮气体,因丙酮是还原性气体,其电子逸出功

比半导体材料 $\text{SnO}_2: \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的功函数小, 吸附后引起电子由丙酮分子向薄膜内部移动, 使薄膜的导电电子增加^[6]。因为 n 和 k 有如下关系

$$n^2 - k^2 = \epsilon - \{[Ne^2/(m^* \epsilon_0)]/(\omega^2 + R^2)\} \tag{6}$$

$$2nk = (R/\omega)\{[Ne^2/(m^* \epsilon_0)]/(\omega^2 + R^2)\} \tag{7}$$

式中, ϵ 为不存在自由电子时的介电常数, N 为电子密度, m^* 为电子有效质量, ω 为入射光的圆频率, R 为电子运动的阻尼系数, 由于 $\text{SnO}_2: \text{Fe}_2\text{O}_3$ 是典型的 N 型半导体材料, $u = 0.1\text{m}^2/(\text{vs})$, $m^* = 10^{-30}\text{kg}$, R 的数量级为 10^{12} , ω 数量级为 10^{15} , 因而 $R/\omega \sim 10^{-3} \ll 1$, 因此, (6) 式中右边第二项要远大于 (7) 式中右边的项。由此, 从 (6), (7) 式可得到, 当电子浓度 N 增加时, 会引起 n 减少, k 增大。由 (1), (2), (3) 式知, n 减少使空气-薄膜界面的反射系数 r_1 减少 (由于 $n > n_0$), k 增大使薄膜吸收和散射增加^[6], 使得从薄膜-基底界面反射回的光线减弱, 因而反射率减少, 这就是图 2、图 3 中反射率随气体浓度增大而谱线下降的原因。当薄膜吸附气体达到一定程度后再吸附气体已不能引起电子浓度的明显变化, 出现饱和现象, 但吸附气体可填充薄膜内空隙, 使散射作用减弱而使反射率有一定的回升。至于图 5 短波区谱线上升的原因可能是短波区的散射作用相当强, 吸附气体后, 散射作用减弱对 R 的影响相对于折射率对 R 的影响要大。

从 (5) 式可以看到, λ 随 n 的减少而减少, 所以反射峰随气体浓度的增大而出现蓝移现象, 如图 3 所示。

五、结 论

用溶胶-凝胶法可制备均匀透明的 $\text{SnO}_2: \text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合薄膜, 其对丙酮的反射谱的气敏效应比较显著, 在长波波段有明显的下降, 并且有不同程度的峰值蓝移现象。可探讨制成对丙酮灵敏的反射型低浓度气敏光纤传感器的可能性。

参 考 文 献

- 1 科技日报, 1989年5月4日
- 2 Koichi Eguchi, Takashi Hashiguchi, Kazuga Swmiyoshi *et al.* Sensors and Actuators, 1990; BI: 154~ 157
- 3 杨南如, 余桂郁. 硅酸盐通报, 1993; (2): 56~ 63
- 4 康昌鹤, 唐省吾. 气敏传感器件及其应用. 北京: 科学出版社, 1988
- 5 郭斯淦, 魏星群, 郑顺铤 *et al.* 光谱学与光谱分析, 1995; 15(5): 7~ 10
- 6 张雨印. 半导体光电子学. 上海: 上海科技出版社

作者简介: 郑顺铤, 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: 1996-08-07 收到修改稿日期: 1996-11-26

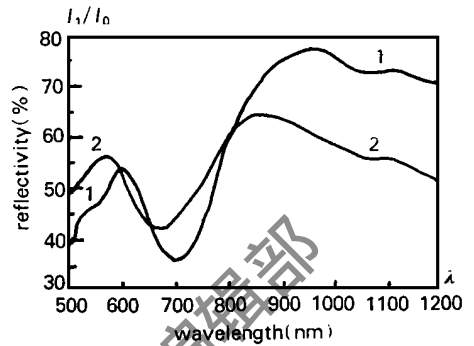


Fig. 5 Comparison of reflection spectra
Concentration of acetone vapor ($\times 10^4 \text{ppm}$)
1—0.00 2—21.87