

文章编号: 1000-2278(2000)04-0202-03

SnO₂ 微晶掺杂 SiO₂ 玻璃薄膜的制备及光谱性质的研究

顾少轩 赵修建 周 静 张 枫 潘劲松

(武汉理工大学)

摘 要

采用溶胶-凝胶法成功地制备出 SnO₂ 微晶掺杂 SiO₂ 玻璃薄膜。通过 X 射线粉末衍射和晶胞常数计算确认了 SnO₂ 纳米微晶均匀分布于玻璃基质中;由薄膜的室温透射光谱研究发现,随热处理温度的升高、热处理时间的延长,薄膜的透射光谱向长波方向移动,表现出明显的量子尺寸效应。

关键词 SnO₂ 微晶掺杂玻璃,溶胶-凝胶法,透射光谱,量子尺寸效应

中图法分类号: TQ171.73

文献标识码: A

THE STUDY ON THE PREPARATION AND SPECTRAL PROPERTIES OF SnO₂ MICROCRYSTALLITE DOPED FILMS ON SILICA GLASS

Gu Shaoxuan Zhao Xuijian Zhou Jing Zhang Feng Pan Jingsong

(Wuhan University of Technology)

Abstract

SnO₂ microcrystallite doped films on silica glass were prepared successfully by sol-gel process. The SnO₂ microcrystallites in the glass medium were confirmed by means of XRD and the calculation of crystal lattice constant. Transmission spectra of the films at room temperature showed that the transmission valley shift toward longer wavelength not only with the increase of heat-treatment time and temperature. Such shift is the evidence of quantum size effect in the glass.

Keywords SnO₂ microcrystallite doped glass, sol-gel, transmission spectra, quantum size effect

1 引 言

半导体微晶掺杂玻璃由于在非线性光学性质方面表现出与大块晶体不同的特性而受到重视。目前,被广泛研究的半导体微晶主要有 CdS_xSe_{1-x} 或 CdSe 半导体及 ZnS、CdTe、PbS 半导体,其次是 CuCl、CuBr、CuI 以及一些金属单质的微晶^[1]。

半导体微晶掺杂玻璃的合成方法,除了传统的高

温熔融法外,近年来还研究了溶胶-凝胶法、CVD 法、PVD 法、分子填料法等。相比之下,溶胶-凝胶法具有合成温度低,各化学组分易于精确控制,尤其对半导体掺杂物的尺寸和数量容易控制,可制备具有不同寻常的组成的玻璃及具有高的纯度和良好的均匀性等优点。所以,本文介绍了采用溶胶-凝胶法制备 SnO₂ 微晶薄膜的实验过程,通过 X 射线粉末衍射和晶胞常数的计算,分析了玻璃中的晶相,由薄膜的室温透射光谱研究了该玻璃的光透过率与热处理条件的关系。

2 实 验

2.1 样品的制备

以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、无水乙醇为原料,通过溶胶—凝胶工艺制备含 8%、12% SnO_2 (质量分数,下同)的薄膜。首先使 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 经适量 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 稀释,并在 40°C 时用强力电磁搅拌器搅拌 10 分钟,边搅拌边加入少量水,然后加入 SnCl_4 的乙醇溶液,继续搅拌 1 小时,这时可滴加少量缓凝剂,这样就可获得稳定、均匀、透明的无色溶胶,其中溶液 pH 值为 2,水与

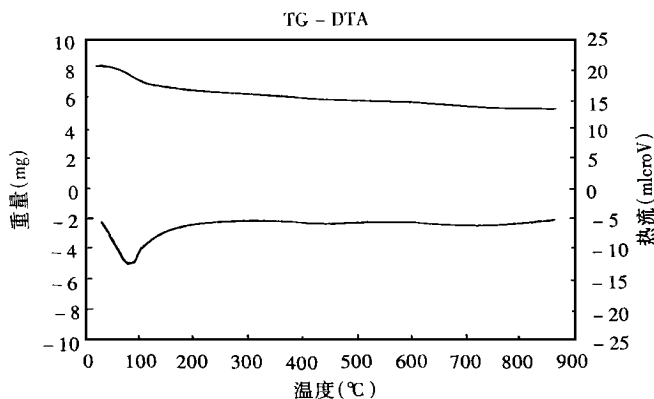


图 1 凝胶的差热分析曲线

Fig. 1 TG/DTA curve of the SnO_2 doped silica gel

采用东德 VEB CARL ZE ISS JEN 公司生产的 HZG4-PC 转靶 X 射线衍射仪进行粉末半导体微晶玻璃的定性分析,铜靶,工作电压 40KV,电流 80mA,实验的样品为含 12% SnO_2 的硅凝胶玻璃。另外,以 Si 做标样,采用内标法精确测定上述样品中 SnO_2 微晶的晶胞常数,标样 Si 的 (111) 晶面 $2\theta = 33.15^\circ$, (220) 晶面 $2\theta = 55.198^\circ$ 。

2.4 室温透射光谱的测量

在 UV-240 型紫外可见分光光度仪上对上述硅凝胶薄膜(连同基片)进行室温透射光谱测量,波长范围为 190—900nm。

3 结果与讨论

3.1 差热分析

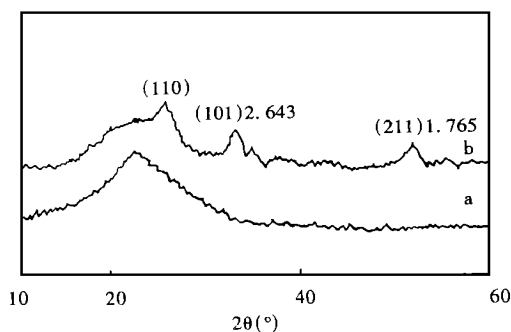
薄膜的热处理温度根据凝胶粉末的差热分析曲线确定(图 1),从图中失重曲线可以看出,随着热处理温

正硅酸乙酯的摩尔比为 5。将清洁、干燥的玻璃基片浸入配制好的溶胶中,静置 40s 后,以 0.6mm/s 的提拉速度垂直向上提拉,置于空气中干燥 30 分钟,然后在 100°C 下处理 30 分钟,之后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 $500\text{—}650^\circ\text{C}$,保温一定时间后随炉冷却,即可在玻璃基片中获得大小为 $26\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的薄膜。

2.2 差热分析

采用日本 RIGAKU 公司生产的热分析仪测试凝胶样品加热时发生的物理化学变化,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,由室温升至 900°C 。

2.3 X 射线粉末衍射



a. 未掺 SnO_2 的玻璃 (500°C , 2h); b. 含 12% SnO_2 的玻璃 (500°C , 2h)

图 2 玻璃的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of the glass heated for 2h at 500°C

度的升高,凝胶失重增大,体积缩小,比表面积下降,密度增大,到一定的温度就可以得到致密的玻璃;从差热曲线可以看出,在 80°C — 100°C 之间有一个较大的吸热峰,该吸热峰来源于凝胶中水和有机物的蒸发释放。另外,曲线从 500°C 开始已不发生明显变化,据此可制定热处理方案,首先将薄膜在 100°C 下保温 30 分钟,然后再重新升温至 $500\text{—}600^\circ\text{C}$,保温一定时间后随炉冷却,由于载玻片在 650°C 以上软化,所以热处理温度不能超过载玻片的软化温度。

3.2 X 射线粉末衍射

图 2 为含 12% SnO_2 的硅凝胶玻璃的 X 射线粉末衍射分析图谱。由图中可以看到,晶体的较弱衍射峰叠加在玻璃基质的衍射包络线上,表明微小的晶体弥散地分布在玻璃基质中。由图可知,晶体的前三个衍射峰的中心位置在 27° 、 33.9° 、 51.6° 处,并指标化为 (110)、(101)、(211),用内标法精确测定其衍射峰的峰强、峰宽、峰位,选取晶面 (101)、(211) 进行晶格常数的

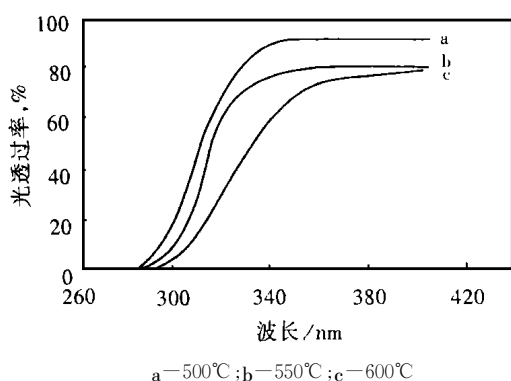


图 3 SnO_2 微晶掺杂薄膜的透射光谱
含 8% SnO_2 在不同温度下保温 1h

Fig.3 Transmission spectra of the films heated

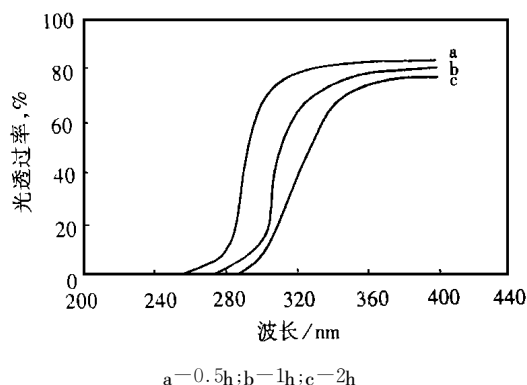


图 4 SnO_2 微晶掺杂薄膜的透射光谱含
8% SnO_2 550°C 下保温不同的时间

Fig.4 Transmission spectra of the films heated

计算,得到 SnO_2 微晶的晶胞常数为 $a=4.742\text{\AA}$ 、 $c=3.182\text{\AA}$,这与四方晶系 SnO_2 的体结晶的晶格常数⁽²⁾ $a=4.738\text{\AA}$ 、 $c=3.188\text{\AA}$ 相比,非常接近,证明了玻璃中析出了 SnO_2 微晶。

3.3 室温透射光谱

为了研究影响该玻璃的光透过率的因素,测量了不同热处理条件的薄膜的室温透射光谱(如图 3、4 所示)。由图可见,随热处理温度的升高、热处理时间的延长,其透射光谱逐渐向长波方向移动。

根据近年关于半导体微晶掺杂玻璃的量子尺寸效应的研究结果,可对该玻璃薄膜的室温透射光谱的变化给予解释。当半导体晶体足够小以致于它的半径同电子的德布罗意波长相似时,电子和空穴的电子运动受到三维方向的限制,可以预期它对量子尺寸效应更加敏感,禁带宽度也随晶体粒径而变化。对 II—IV 族半导体,微晶尺寸和禁带宽度 E_g 有如下经验方程⁽³⁾: $E_g=A+B/R^2$, 其中, R 为微晶尺寸(直径), A 、 B 为常数。半导体微晶以 10nm 左右的大小分散到玻璃介质中去,半导体微粒受激产生的激发态就被封闭在微粒这样狭窄空间而产生量子尺寸效应,此外,玻璃的吸收限和对应半导体晶体的禁带宽度相近,即 $E_g=hc/\lambda_k$, 式中 λ_k 是吸收限的波长,所以,人们能从这种玻璃的吸收光谱中观察量子尺寸效应。玻璃基质中的半导体粒子的生长可看作是由扩散所控制的成核—长大过程,半导体微晶的尺寸满足以下关系⁽⁴⁾:

$$R^3 \propto \exp(-\Delta E/kT)$$

式中, T 和 t 分别是热处理的温度和时间, ΔE 为扩散活化能。由此可见,随着热处理温度的提高和时间的延长,半导体微晶的尺寸 R 也逐渐增大,相应地禁带宽度 E_g 逐渐减小,在透射光谱上就反映出表征能隙的特征透射光谱逐渐向长波方向移动,说明该玻璃表现出明显的量子尺寸效应。

4 结 论

(1)采用溶胶—凝胶工艺成功地制备出具有较好光学均匀性的 SnO_2 微晶掺杂硅玻璃薄膜。

(2)X 射线粉末衍射和 SnO_2 微晶晶胞常数的测定表明弥散地分布在玻璃基质中的微晶是四方 SnO_2 晶体。

(3)通过薄膜的室温透射光谱研究发现,随热处理温度的升高、热处理时间的延长,其透射光谱逐渐向长波方向移动,表明该玻璃存在明显的量子尺寸效应。

参 考 文 献

- 1 符连社,张洪杰,邵 华等.功能材料,1999.30(3):228
- 2 姚元斌,解 涛,高英敏.物理化学手册.上海:上海科学技术出版社,1985
- 3 千福熹.玻璃的光学和光谱性质.上海:上海科学技术出版社,1992
- 4 Ekimov A I, Efros A L. Nonlinear optical of semiconductor doped glasses. Phys Stat Solids(b), 1988. 150: 627