

纳米二氧化锡薄膜的 AFM 研究

李艳琼¹, 黄玛莉²

(贺州学院 物理与电子信息工程系 应用物理院重点实验室, 广西 贺州 542800)

[摘 要] 以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为反应前驱物, 采用溶胶 - 凝胶法制备了纳米 SnO_2 薄膜, 对薄膜烧结的温度及时间等工艺进行了研究, 得到了最佳的烧结条件, 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 及原子力显微镜 (AFM) 对薄膜进行了结构形貌表征。结果表明, 当烧结温度为 450°C 时, 纳米 SnO_2 薄膜为金红石型结构, 表面形貌最佳, 平均颗粒约为 $39 \sim 45\text{nm}$ 。

[关键词] SnO_2 薄膜; AFM; 烧结

[中图分类号] TB383 [文献标识码] A [文章编号] 1673 - 8861(2008)03 - 0129 - 02

前言

纳米 SnO_2 在光催化以及气体传感器等方面应用广泛, 是一种重要的半导体金属氧化物功能材料^[1-3]。制备纳米 SnO_2 薄膜方法多样, 例如热解法、溅射法和化学气相沉积法等^[4-7]。但这些方法制备的纳米粒子粒径分布较宽, 材料的颗粒度较大, 而溶胶 - 凝胶法由于其反应条件温和, 工艺可控性好而成为制备纳米 SnO_2 薄膜的常用方法, 而且所制备的纳米粒子分布均匀, 纯度高, 粒径尺寸小, 易于成膜, 具有良好的开发应用前景。由于纳米 SnO_2 薄膜为重要的功能材料, 对其制备工艺进行研究具有重要的实用价值。

本文以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料, 采用溶胶 - 凝胶工艺制备了 SnO_2 薄膜, 并对薄膜制备过程中的烧结过程进行了研究, 并通过 AFM 和 XRD 对薄膜的结构和形貌进行了表征, 得到最佳的烧结工艺。

1. 实验过程

1.1 试剂和仪器

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 上海山浦化工有限公司); 无水乙醇 (分析纯, 天津福晨化学试剂厂); 柠檬酸 (分析纯, 武汉江北化学试剂厂)。

X 射线扫描仪 XD - 5A (日本岛津公司), 以连续扫描方式扫描, 扫描电压 30V , 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$; 本原 CSPM4000 型原子力显微镜 (中科院广州本原公司), 扫描采用接触模式, 参考点为 0.13 , 扫描频

率为 1Hz 。

1.2 SnO_2 薄膜的制备

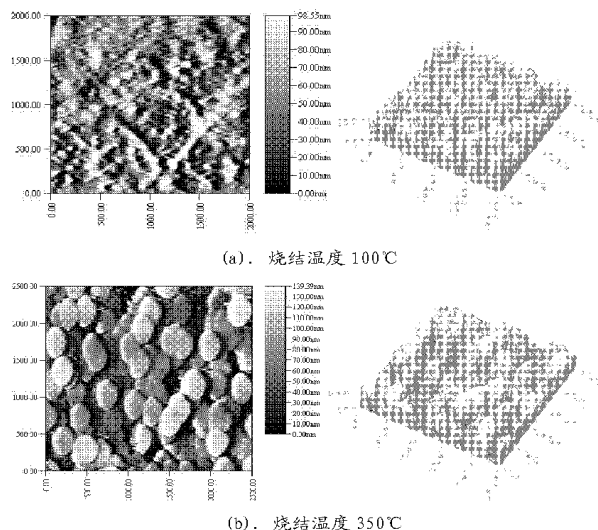
取适量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 90mL 的无水乙醇中, 并加入少量的柠檬酸, 搅拌 3h , 使其充分反应, 将混合液置于 70°C 水浴 2h , 在室温下冷却后得到均匀透明的溶胶。

以经过乙醇及去离子水洗涤并干燥后的石英玻璃为基片, 采用提拉法制膜, 在真空干燥箱中 80°C 干燥后, 置于马弗炉中, 分别进行了 100°C , 350°C , 450°C , 550°C 不同温度的烧结, 得到透明 SnO_2 薄膜。

2. 结果与讨论

2.1 SnO_2 的 AFM 表征

对采用不同烧结温度烧结后的薄膜表面形貌进行了 AFM 表征, 结果如图 1 所示:



(a). 烧结温度 100°C

(b). 烧结温度 350°C

[收稿日期] 2008 - 08 - 15

[作者简介] 李艳琼 (1982 -), 女, 湖北宜昌人, 硕士。主要研究方向: 功能材料的制备及应用。

[基金项目] 本文为广西壮族自治区教育厅立项项目 (200707LX118)、贺州市科技局攻关科技项目 (200807004Z) 的阶段性研究成果之一。

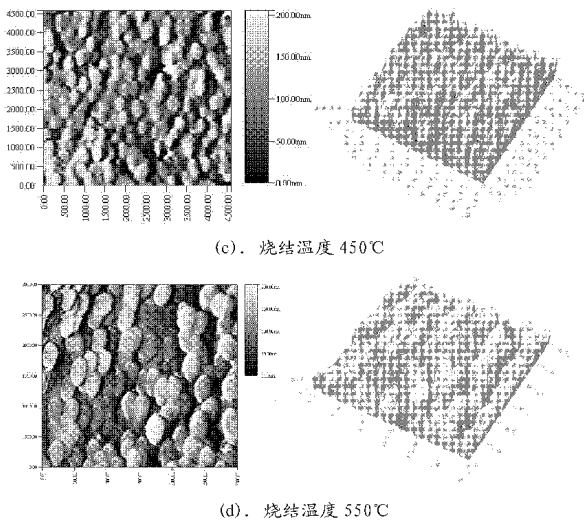


图 1. SnO₂ 薄膜表面 AFM 平面图与三维图表征

如图 1(a) 所示,经过 100 °C 烧结后的 SnO₂ 薄膜表面未见明显的颗粒,由(a) 三维图可看到,薄膜表面比较粗糙,薄膜未形成完整的 SnO₂ 晶体颗粒,SnO₂ 以无定型态存在。随着温度的升高,结晶逐渐完成,如图(b)、(c) 所示,SnO₂ 颗粒呈岛状,分散性较好,颗粒大小比较均匀,由于 AFM 针尖自身的放大效应,因此在图片中显示的颗粒直径大于实际。经过 450 °C 烧结后,SnO₂ 颗粒十分小,颗粒平均直径约为 45nm,结晶比较完整。烧结 550 °C 后 SnO₂ 颗粒逐渐增大,另外颗粒在表面形成了团聚,使得薄膜表面活性降低,由此比较可得最佳的烧结温度为 450 °C。

2.2 SnO₂ 薄膜的 XRD 表征
对经过 450 °C 烧结后的 SnO₂ 薄膜进行了表征,结果如图 2 所示:

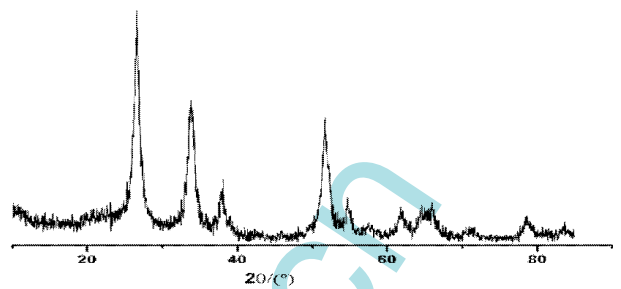


图 2. 450 °C 烧结后 SnO₂ 薄膜的 X 衍射图谱

如图 2 所示,在特征峰为 26.62°, 33.98°, 51.44° 时出现了明显的特征峰,与 SnO₂ 的标准卡片(JCPDS - 21 - 1250) 相符,由此可见薄膜的结晶完好,所制备的 SnO₂ 为四方晶型,同时各特征峰出现了宽化现象,只是由于纳米材料的颗粒尺寸较小所致,经过谢乐公式计算可得晶粒直径为 39nm,与 AFM 表征结果接近。

3. 结论

研究表明: 纳米 SnO₂ 薄膜的烧结温度为 450 °C,经过 450 °C 烧结后的纳米 SnO₂ 薄膜,结晶完整,表面颗粒呈岛状,分散性较好,颗粒直径在 39 ~ 45nm 之间。

[参考文献]

[1] 潘庆谊. 纳米级 SnO₂ 的合成及其气敏性能研究[J]. 华东理工大学学报, 1998, (4): 431 - 435.
[2] 邹道文. 烧结型 Ag - SnO₂ 敏感元件的敏感特性[J]. 江西师范大学学报, 1996, (2): 95 - 98.
[3] YU. J. H., CHOI. G. M. Electrical CO gas sensing properties of ZnO - SnO₂ composite [J]. Sensors and Actuators, 1998, 52(3): 251 - 256.
[4] Siciliano. P. Preparation, characterization and application of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method [J]. Sens Actuators B, 2000, 70: 153 - 164.
[5] Capone S, Epofani M, Quaranta F, et al. Application of a semiconductor sol - gel sensor array to the discrimination of pollutants in air [J]. Thin Solid Films, 2001, 391: 314 - 319.
[6] Teeramongkonrasmee A, Sriyudthsak M. Methanol and ammonia sensing characteristics of sol - gel derived thin film gas sensor [J]. Sens Actuators B, 2000, 66: 256 - 259.
[7] Lee S W, Tsai P P, Chen H. Comparison study of SnO₂ thin and thick film gas sensors [J]. Sens Actuators B, 2000, 67: 122 - 127.