

二维 V_2O_5 薄膜的制备及其气敏反射光学特性研究

张晓东 万爱国 郑顺铤
(中山大学物理系, 广州, 510275)

摘要: 介绍了用溶胶凝胶法制备二维 V_2O_5 光学薄膜, 并研究其在氨气、乙醇、丙酮、丁烷气氛中的气敏反射特性, 发现对氨气有极好的选择性, 且气敏性在整个可见光波段有良好的单值性, 是一种有实用价值的气敏光纤传感材料。

关键词: 气敏光学 溶胶凝胶法 二维 V_2O_5 光学薄膜

Manufacturing of 2-dimensional V_2O_5 films and their gas-sensing reflective spectrum

Zhang Xiaodong, Wan Aiguo, Zheng Shunxuan
(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

Abstract: Considering V_2O_5 as a gas-sensing materials, we successfully manufactured 2-dimensional V_2O_5 film by Sol-Gel method. The gas-sensing reflective spectra in ammonia, alcohol, acetone and butane vapor are experimentally studied. The experiments show that the film has good gas selectivity and monotonicity of the response curve in whole visible spectrum to ammonia. So the film can be used in optical fiber gas sensing head.

Key words: gas-sensing reflective spectrum Sol-Gel method two-dimensional V_2O_5 films

引 言

1988 年郑顺铤等人首次发现 SnO_2 薄膜具有光透过率随可燃性气体浓度变化的气敏光学特性, 开辟了光纤传感技术的一种新方法^[1]。随后, Koichi Eguchi 发现 SiO_2 薄膜也有此现象, 光透过率随 NO 气体浓度增加而增加^[2]。郭斯淦等人研究了 $SnO_2: ZnO$, $SnO_2: TiO_2$ 混合物薄膜的气敏光谱^[3, 4]; 陈飙等人研究了掺稀土元素 La 的二氧化锡薄膜 $SnO_2: La$ 的气敏光学效应^[5]; 姚纲照^[6]、许富江^[7]等人也对 SnO_2 及其掺杂薄膜的光谱气敏特性进行了研究, 但未见 V_2O_5 光学薄膜的气敏特性报道。

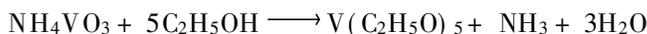
考虑到在气敏-电阻型材料中, V_2O_5 也是一种半导体气敏材料^[8], 我们采用溶胶凝胶法成功制备了二维 V_2O_5 光学薄膜, 测量了在氨气、乙醇、丙酮、丁烷气氛中的气敏反射光谱, 发现其在整个可见光区对氨气均十分敏感, 并且有良好的单值性, 而对乙醇、丙酮、丁烷等敏感性极差, 表现出极好的气敏选择性, 同时在测量浓度范围内薄膜的稳定性良好, 对开发新型高灵敏低浓度氨气气敏光纤传感器具有实用价值。

一、二维 V_2O_5 光学薄膜的制备

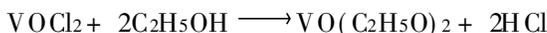
V_2O_5 光学薄膜的制备包括配制溶胶、处理基片、提拉制膜及热处理四个过程。

1. 溶胶的配制(两种方法)

(1) 取适量 NH₄VO₃ 溶于稍过量的无水乙醇中, 以浓硝酸作催化剂, pH 值控制在 2.0 左右。由于 NH₄VO₃ 溶解度低, 因而连续搅拌 20h 至完全溶解, 陈化两天, 得翠绿色液体, 由丁达尔现象检验溶胶的形成, 加适量甲醛, 密封待用。其反应过程为



(2) 取少量 V₂O₅ 溶于过量的无水乙醇中, 以浓盐酸作催化剂, pH 值控制在 2.0 左右。其余工序同上, 得蓝色液体, 涂膜效果类似(1)。其反应过程为



制得溶胶后, 为使溶胶更稳定以长期保存, 可滴入数滴乙酰丙酮, 但将使溶胶的浸润性变差, 从而对玻片清洗工作提出了更高要求。

2. 玻璃基片的处理

首先用水冲洗玻片, 再用碳酸钙粉末轻擦以去除表面杂质, 再次用大量水冲洗。然后用镊子夹玻片置于高锰酸钾溶液中浸泡 15min 以去油污。随后取出, 用蒸馏水冲洗干净并用红外灯烘干备用, 或浸入无水乙醇中保存。

3. 提拉制膜

装置如图 1 所示, 把玻片放入溶胶中浸泡 10min 以充分浸润, 然后开动慢速马达, 以 2cm/min 速度提拉, 随后置于红外灯下烘烤 15min, 让溶胶在空气中发生水解反应和缩聚反应, 形成一定厚度的凝胶。

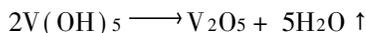
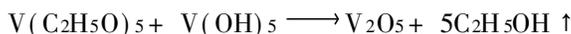
4. 热处理

将薄膜置于茂福炉中以 5℃/min 慢速升温至 450℃, 保温 1h, 然后自然冷却至室温。整个过程炉门敞开以提供足够的氧气和水分。加热过程中, 干凝胶先在低温下脱去吸附在表面的水和醇, 265℃~300℃发生 OR 基(R 为烃基)的氧化, 300℃以上则脱去结构中的 OH 基^[9]。因此整个过程中发生的化学反应为水解反应和缩聚反应以及氧化反应。

水解反应的化学方程式为 $\text{V}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5 + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_5 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \uparrow$

式中, H₂O 来自空气和失水缩聚反应产物。由于乙醇的蒸发, 可逆反应将持续向右进行。

氢氧化物一旦形成, 缩聚反应就发生:



氧化反应的化学方程式为 $2\text{V}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5 + 30\text{O}_2 \longrightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + 20\text{CO}_2 \uparrow + 25\text{H}_2\text{O} \uparrow$

所以升温过快时 OR 基氧化不充分, 导致碳化留下碳质颗粒, 制得的膜片发黑。

涂层厚度主要由溶液浓度、粘度、提拉速度及次数决定。刚烧制好的膜的颜色按厚薄从棕黄到淡黄, 表观质量良好, 表面大面积均匀, 且比较牢固。由于反应放出大量气体, 在薄膜上造成大量空隙, 增大了比表面积, 有利于吸附气体。

薄膜厚度采用 JDS-1 型接触式干涉仪测量。

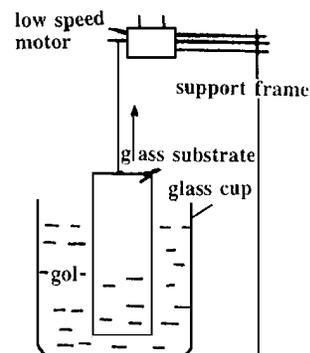


Fig. 1 Equipment of manufacturing film

二、气敏反射光谱的测量

本工作中测量光学薄膜的气敏反射光谱所用的仪器装置如图 2 所示。图中: S_1 为 TND-1T 精密交流自动稳压器; S_2 为 WYJ303-II 双路高稳定直流稳压电源; W 为 12V/50W 灯泡; L_1, L_2, L_3 为凸透镜; A 为光阑; F 为待测光学薄膜; B 为气敏室; M 为德国蔡斯单色仪; D 为 2CR 硅光电池; R 为 SG-701-S 型数字光电流计。

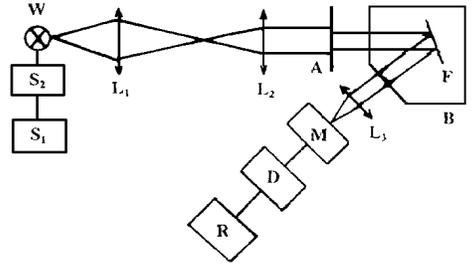


Fig. 2 The arrangement of measurement equipment of gas-sensing reflective spectrum

按图示调节好光路, 测量铝膜在空气中不同波长处的反射光强, 记为 $I_{in}(\lambda)$, 以作为参照; 接着, 测量光学薄膜在空气中不同波长处的反射光强, 记为 $I_0(\lambda)$; 然后, 测量光学薄膜在某种气体中不同浓度下不同波长处的反射光强, 记为 $I_i(\lambda)$ ($i = 1, 2, 3 \dots$ 代表不同浓度); 则在空气中和在某种气体中的反射率分别为

$$R_0(\lambda) = \frac{I_0(\lambda)}{I_{in}(\lambda)} \text{ 和 } R_i(\lambda) = \frac{I_i(\lambda)}{I_{in}(\lambda)}$$

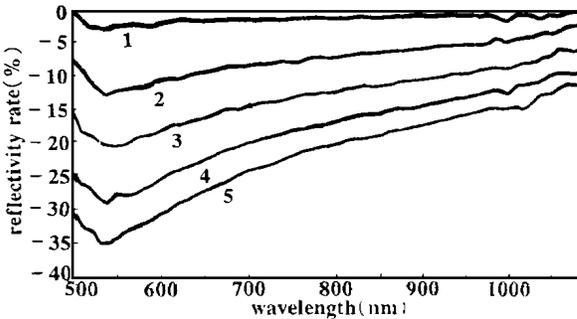


Fig. 3 Gas-sensing reflective spectrum of 70nm film for ammonia concentration
 1—10.0μg/mL 2—20.0μg/mL 3—30.0μg/mL 4—40.0μg/mL 5—50.0μg/mL

为去除本底的影响, 我们采用反射率变化率, 即各浓度下的反射率相对于空气中的反射率的变化百分比, 记为 $\Delta R_i(\lambda)\%$, 则

$$\Delta R_i(\lambda)\% = \frac{R_i(\lambda) - R_0(\lambda)}{R_0(\lambda)} \times 100\%$$

$$= \frac{I_i(\lambda) - I_0(\lambda)}{I_0(\lambda)} \times 100\%$$

以波长为横轴, $\Delta R_i(\lambda)\%$ 为纵轴作图, 即得光学薄膜的气敏反射光谱。另外, 为便于比较, 还作出某些特定波长的灵敏度曲线。

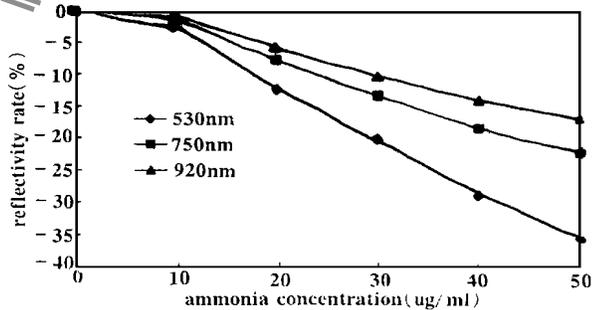


Fig. 4 Reflective response curve for wavelength 530nm, 750nm, 920nm

图 3~ 图 6 分别是膜厚为 70nm, 125nm 的二维 V_2O_5 光学薄膜的气敏反射光谱及几个特定波长的灵敏度曲线。

三、实验结果与分析

1. 从图 3 和图 5 可以看出, 在整个测量波段, 反射率随氨气浓度增大而下降, 具有不同程度的敏感性及良好的单值性。在 530nm~ 960nm 范围内, 不同波长处的灵敏度向短波方向递增。因此, 在制作传感器时尽可能选短波长光源和探测器。
2. 较薄膜和较厚膜的氨气气敏反射光谱谱线的峰均位于 530nm 附近, 不同浓度的谱线无明显峰移现象。两膜的谱线形状相仿, 而较薄膜的敏感性更好。

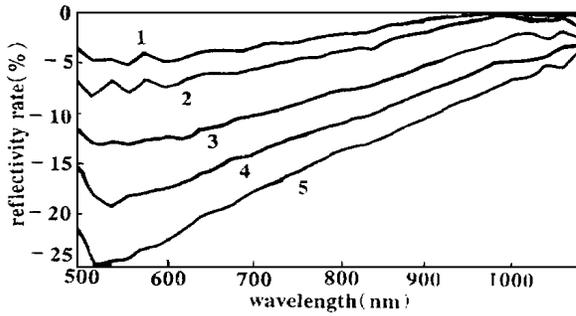


Fig. 5 Gas-sensing reflective spectrum of 125nm film for ammonia concentration

1—10.0 μ g/mL 2—20.0 μ g/mL 3—30.0 μ g/mL 4—40.0 μ g/mL 5—50.0 μ g/mL

好的气体选择性对制作只对氨气敏感的气敏光纤传感器很有益处。

5. 在测量的氨气浓度范围内, 薄膜有较好的稳定性。

四、结 论

用溶胶凝胶法可制备大面积均匀的 V_2O_5 光学薄膜, 具有操作简单, 膜厚易调节, 比表面积大等优点; 薄膜对氨气的气敏反射效应比较显著, 而且有很好的气体选择性, 可探讨制成对氨气灵敏度的反射型低浓度高灵敏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日第一版
- 2 Eguchi K, Hashiguchi T, Suniyooshi K *et al.* Sensor and Actuators, 1990; B1(1~6): 154
- 3 郑顺璇, 谢 格, 郭斯淦. 光谱学与光谱分析, 1992; 12(6): 19
- 4 郭斯淦, 魏星群, 郑顺璇 *et al.* 光谱学与光谱分析, 1995; 15(5): 7
- 5 陈 飙, 郑顺璇, 郭斯淦. 激光杂志, 1992; 13(6): 291
- 6 姚纲照, 翁文华, 周佐平. 郑州轻工业学院学报, 1994; 9(S1): 220
- 7 许富江, 翁文华, 林祥云. 传感器技术, 1995; 14(4): 16
- 8 莫以豪, 李标荣, 周国良. 半导体陶瓷及敏感元件. 上海: 上海科学技术出版社, 1983: 276
- 9 余桂郁, 杨南如. 硅酸盐通报, 1993; 12(6): 60

* * *

作者简介: 张晓东, 男, 1971年12月出生。研究生。现从事光纤传感研究。

收稿日期: 1997-10-16

3. 从图 4 和图 6 可以看出, 较薄膜在稍高浓度氨气气氛中灵敏度较高而且线性更好, 在浓度低于 $10\mu\text{g/mL}$ 时灵敏度较差, 有一响应平台; 而较厚膜则无。估计与水蒸气的影响有关, 较薄膜对水蒸气易饱和, 而较厚膜则在较宽的浓度范围内受影响。

4. 有较好的气敏选择性。实验中对乙醇、丙酮、丁烷蒸气的气敏反射光谱进行了测量, 发现在光电检流计灵敏度范围内, 对反射率均无明显影响。而良

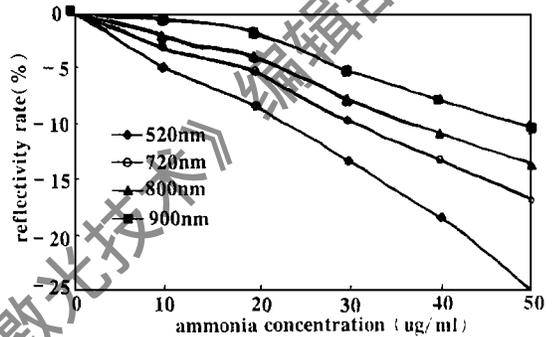


Fig. 6 Reflective response curve for wavelength 520nm, 720nm, 800nm, 920nm

· 简 讯 · 西物所人眼安全 1.57 μm OPO 取得新进展

西物所新激光技术实验室开展的人眼安全 1.57 μm OPO 项目研究工作最近取得新进展, 目前 1.57 μm OPO 器件最大输出可达 50mJ, 重频 20Hz。该人眼安全 OPO 器件可用于激光测距/目标指示器、激光对抗、激光雷达等领域。

(本刊通讯员 供稿)