

ZnO/TiO₂ 多层薄膜氨气敏光学特性研究

陈 凯 吴文鹏 郑顺璇
(中山大学物理系, 广州, 510275)

摘要: 介绍用 S-G 法制备了 ZnO/TiO₂ 多层薄膜的方法, 研究了在几种还原性气体中的气敏透射光谱, 发现其对氨气具有优良的选择性, 且其光学透过率在一定浓度范围内随氨蒸气浓度增加而显著地单调上升, 敏感波段扩展到整个可见光区域。这是一种有实用价值的气敏光纤传感材料。讨论了该多层薄膜的气敏光学机理和高选择性的机理。

关键词: S-G 法 ZnO/TiO₂ 多层薄膜 氨气 选择性 气敏光纤传感材料

Study on ammonia-sensitive optical property of ZnO/TiO₂ multi-layer thin film

Chen Kai, Wu Wenpeng, Zheng Shunxuan
(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

Abstract: In the paper, the preparation of ZnO/TiO₂ multi-layer film with S-G method is introduced and the gas sensitive optical property of the film is studied. The film is very sensitive to ammonia. It's light transmittance increases considerably and monotonously as the gas concentration increases. The sensitive wavelength band extends to full visible spectrum. This material is of great practical value for gas sensing fiber. The gas sensitive mechanism and high selectivity mechanism are also discussed.

Key words: S-G method ZnO/TiO₂ multi-layer film ammonia selectivity gas sensing optical fiber

引 言

传感器技术是现代信息技术的三大支柱之一, 在工业化过程中有着重要意义。在易燃、易爆、有毒、有害环境下, 光纤传感技术更显示出其独特的优越性, 因而在检测易燃易爆气体含量领域得以广泛地研究和应用^[1]。1988 年, 郑顺璇等人首先发现了 SnO₂ 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^[2], 从而开辟了气敏光纤传感技术的崭新领域。此后, 许多作者在这方面进行了大量的研究, 如掺杂 SnO₂ 系列^[3-5], 掺杂 Fe₂O₃ 系列^[6,7], V₂O₅ 系列^[8]。这些研究都着眼于单层薄膜结构上, 利用混合掺杂对气敏材料进行改性。

单层薄膜结构的气敏材料仍存在一些弱点, 特别是对某些气体的选择性差。后来发展了采用不同技术制备的多层薄膜结构, 各层薄膜之间会相互扩散, 进行均匀且有一定梯度的掺杂, 并充分利用异质材料的过渡层特性提高载流子的有效注入和传输, 以及表面及界面效应, 使材料性能得以改善, 提高了气敏材料的选择性和稳定性^[9-13]。对于实际生产应用, 这将是一个值得研究的方向。

ZnO 和 TiO₂ 是两种常用的气敏材料。ZnO 常常通过掺入一些贵金属做催化剂, 来提高其气敏性能。TiO₂ 本身虽然没有明显的气敏效果, 但掺杂于其它气敏材料, 往往有较明显的性能改善^[4,5]。现有报道的多层气敏薄膜^[9-13], 都局限于气敏-电阻型检测方法, 这种方法由于

其工作温度高,现场有电接触等缺点,在特殊环境下较难应用。我们研究了 ZnO/TiO₂ 多层薄膜在常温下的气敏光学特性,发现其对氨气有优良的选择性,且敏感波段扩展到整个可见光区域。将这种材料应用于光纤传感技术,可克服气敏电阻方法的缺点,制成选择性好、灵敏度高、常温下工作、无现场电接触的气敏光纤传感器。

1 实验和结果

1.1 薄膜的制备

我们采用溶胶凝胶法(S-G)制备了 ZnO/TiO₂ 多层薄膜。制备过程主要包括配制溶胶、提拉制膜、热处理等几个过程。

1.1.1 溶胶的配制 (1) Zn 溶胶的配制。称取 0.5mol ZnCl₂ 晶体溶于 80mL 无水乙醇中,滴入适量浓 HNO₃ 作催化剂,并使 PH 值保持在 2 左右,滴入 2mL 甲酰胺以抑制水解速度而提高缩聚度,用红外灯烘烤,连续搅拌 10h,最后滴入 5mL 乙酰丙酮整合剂以保持溶胶稳定。将溶胶置于阴凉处密封陈化 24h,备用。其反应过程为: $ZnCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow Zn(OC_2H_5)_2 + 2HCl$ 。(2) Ti 溶胶的配制。量取 20mL 的钛酸丁酯((C₄H₉)₄Ti),以体积比 1:4 的比例溶于无水乙醇中,滴入适量的盐酸使 PH 值保持在 2 左右,连续搅拌 5h,最后将溶胶置于阴凉处密封陈化 24h,备用。

1.1.2 基片处理 将石英基片放在浓硫酸中浸泡 24h 以上,取出用清水冲洗,再浸入碱液中约 5h,去除基片表面的杂质及油污,取出用蒸馏水冲洗干净,浸入无水乙醇中,备用。

1.1.3 底层薄膜的提拉 将处理好的石英基片从无水乙醇中取出,烘干。浸入制备好的 Ti 溶胶中约 10min,然后用慢速马达以 5cm/min 的速度垂直向上提拉出来。让浸涂有溶胶的基片在空气中静置 15min,使溶胶在空气中进一步发生水解、缩聚反应并伴随水和乙醇的蒸发而向凝胶逐步转变,在基片上形成一定厚度的湿凝胶。

1.1.4 底层薄膜的热处理 将湿凝胶放在红外灯下微热烘烤进行预干燥,30min 后再放入茂福炉中烘烤。用变压器控制茂福炉电流,以 4℃/min 的慢速从室温升温至 400℃。保温 2h,然后自然冷却至室温。即在基片上制得一定厚度的 TiO₂ 薄膜。

1.1.5 上层薄膜的制备 将制得的有 TiO₂ 膜的基片浸入制备好的 Zn 溶胶中,按 1.1.2 和 1.1.3 节相同的方式来制备上层膜。在热处理过程中,炉温升至 400℃以后,要求保温 10h 以上,以保证上下膜层间的充分扩散。然后自然冷却至室温,最终制得上层为 ZnO、底层为 TiO₂ 的多层薄膜。

用上述方法制备的薄膜,膜厚可由溶胶粘度、提拉速度及重复浸涂次数来控制。制得的薄膜大面积均匀,膜层牢固,制备过程中发生的水解反应、失水缩聚、失醇缩聚均放出大量气体,在膜内留下大量气孔,增大了薄膜的比表面积,有利于气体吸附。

实验利用 JDS-1 型接触式干涉仪测量薄膜厚度。实验中选取了 3 块底层膜厚一致(150nm)、上层膜厚不同的膜片(依次为

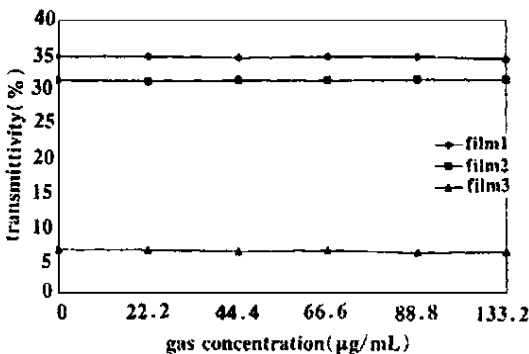


Fig. 1 Sensitivity to ethanol of three films at 500nm

film1: 20nm; film2: 60nm; film3: 120nm), 分别对其气敏光学特性进行了研究(以下有关厚和薄的论述, 均指上层膜的厚度)。

1.2 ZnO/TiO₂ 多层薄膜的气敏透射特性

采用上海第三分析仪器厂生产的 VIS-723 型可见分光光度计, 测量薄膜在乙醇蒸气和氨蒸气中的透射光谱。试验结果如下列各图所示。实验规律总结为: (1) ZnO/TiO₂ 多层薄膜对乙醇蒸气没有明显的气敏效果(见图 1), 而对氨蒸气有较高的灵敏度(见图 2), 反映出该多层薄膜对氨蒸气的高选择性。(2) 在空气中, 3 块不同厚度的膜表现出不同的透射光

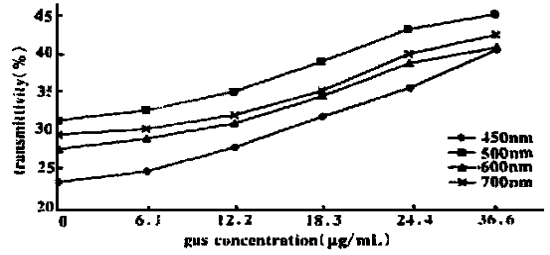


Fig. 2 Sensitivity to ammonia of film2 at several wavelength

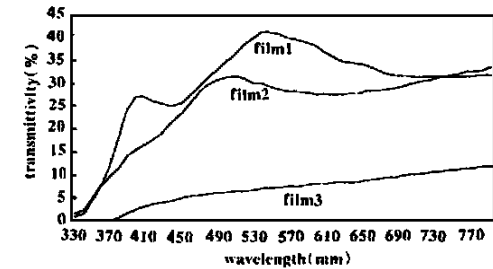


Fig. 3 Transmittivity spectrums of three films of different thickness in the air

谱规律, 3 块膜在 380nm 附近往短波方向都出现一强吸收边; 往长波方向, 膜越薄, 出现的透射峰越多; 膜越厚, 透射率越低(见图 3)。(3) 膜厚对灵敏度的影响: 较厚的 film3 和较薄的 film1 都易饱和, 且灵敏度都不及 film2; film3 的透射光谱类似于纯 ZnO 薄膜的透射谱。在实际应用中, 应综合考虑灵敏度、透射率和易饱

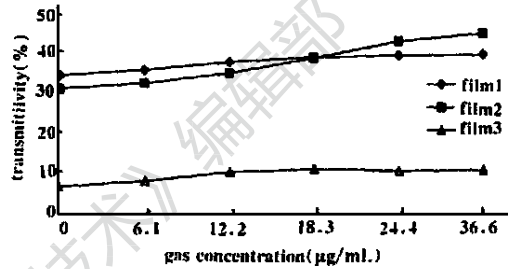


Fig. 4 Sensitivity to ammonia of three films at 500nm

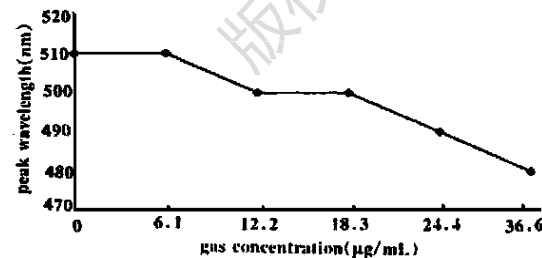


Fig. 6 Peak shifting of film2 as gas concentration's increasing

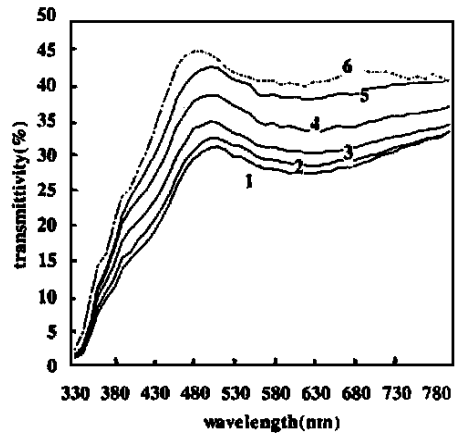


Fig. 5 The ammonia-sensing transmittivity spectrum of film2, the ammonia vapor concentration of each curve(µg/mL)
1—0 2—6.1 3—12.2 4—18.3
5—24.4 6—36.6

和程度, 选择最佳厚度(见图 4)。(4) 在整个测量波段范围内, 随着氨蒸气浓度的增大, 薄膜的透射率单调上升, 并逐渐趋于饱和(见图 4)。film2 在 500nm 附近有一个强透射峰; film2 的饱和浓度为 36.6µg/mL, 在未饱和阶段, 透射率的升幅随氨蒸气浓度增加而增加(见图 5)。(5) 峰移现象。随着氨蒸气浓度的增加, film2 的透射峰有向短波方向移动(见图 6)。(6) 在一定波长处, 透射率与气体浓度之间是单值上升关系(见图 2)。适用于低浓度气体的定量检测。(7) 薄

膜具有良好的可重复性。实验中,排掉样品室中的气体后,薄膜的透射率可恢复其在洁净空气中的值,恢复时间在 5min 之内。但对气体的响应时间较长,约需 30min,可通过前期升温法来缩短响应时间。(8)薄膜有良好的稳定性。气体注入后,在达到响应值后的 2h,透射率仍保持在响应值附近,偏移量不超过 1%。

2 气敏光学机理

2.1 透射率随氨蒸气浓度增加而上升

ZnO/TiO₂ 多层薄膜的上层 ZnO 膜是气敏层。ZnO 是典型的 n 型半导体材料,薄膜由于晶体的周期性势场在表面中断,表面存在着大量的悬挂键,因而在空气氛围下,表面存在氧吸附,室温以 O⁻ 和 O₂⁻ 吸附为主^[11]。吸附氧从薄膜表面夺取电子而形成负离子吸附,使 n 型半导体内的多数载流子——导电电子减少,表面电子浓度降低,从而使表面电导率降低。当薄膜工作气氛中有还原性气体时,它将与表面的吸附氧发生作用,吸附氧将会把原来夺取的电子释放回薄膜表面,从而使表面电子浓度增加。

由电子理论和物理光学理论推导得知^[14],折射率 n 与电子浓度 N 之间的关系以及光透射率 T 与折射率 n 之间的关系为:

$$n = \left[\epsilon - \frac{N_1 e^2}{m^* \epsilon_0} \frac{1}{\omega^2 + R^2} \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$T = 4n/(1+n)^2 \quad (\text{当 } n > 1 \text{ 时, } dT/dn < 0) \quad (2)$$

综合(1)式和(2)式可知,当薄膜表面的电子浓度 N 增加,导致薄膜的折射率 n 下降,最终使得薄膜的透射率 T 上升。

2.2 高选择性

气敏薄膜的选择性一般认为是材料表面对气体的选择性吸附的结果,而表面缺陷的类型、数量将最终决定气体选择性的类型和强度。

在 ZnO/TiO₂ 多层薄膜的烧结过程中,下层的 TiO₂ 会向上层膜扩散,进行均匀、有一定浓度梯度地掺杂。使得上层的气敏层 ZnO 引入金属阳离子 Ti⁴⁺,杂质阳离子能与 ZnO 生成取代或填隙固溶体,再加之烧结气氛是氧化性的,Ti 被引入到格点位置而形成施主。由于杂质易在粒界上扩散,使得掺入的施主杂质富集在粒界面上,形成过量的正电荷,出现一个表面电场^[15]。

氨分子是一种三角锥状的强极性分子,在表面电场的作用下,NH₃ 的孤对电子将与 Zn²⁺ 提供的 4s 空轨道结合,以配位键形成配位化合物。氨气在薄膜表面的吸附以化学键吸附为主;而烷类分子,如乙醇的吸附一般认为是离子吸附,即乙醇脱氢以及氢被氧化^[16],C—H 键的平均离解能为 411kJ/mol,化学键较牢固,室温下较难断裂。所以,ZnO/TiO₂ 多层薄膜表现出对氨蒸气的高选择性,而对乙醇、丙酮不敏感。

3 总 结

对 ZnO/TiO₂ 多层薄膜气敏光学特性的研究,突破了传统的单层薄膜、混合掺杂的方法,研究表明,这是一种新型的气敏光学器件结构,其对氨蒸气有较高的选择性,光学透射率随氨蒸气浓度的增加而显著的单调上升,且敏感波段扩展到整个可见光区。该薄膜气敏光学特性的灵敏度、单调性及可重复性,特别是高选择性,均可满足光纤传感技术的要求,有较高的实用价值。由于实验条件限制,针对光纤最佳窗口波长的测量和分析,有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Wolfbeis O.S. Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors. Boca Raton FL: CRC Press, 1991
- 2 科技日报, 1989-05-14
- 3 余永安, 郭斯淦, 郑顺铤 *et al.* 中国激光, 1991; 18(4): 308
- 4 李凯乐, 郭斯淦, 郑顺铤. 光子学报, 1993; 22(4): 35
- 5 郭斯淦, 魏星群, 郑顺铤 *et al.* 光谱学与光谱分析, 1995; 15(5): 7
- 6 郑顺铤, 庄中录, 郭斯淦. 激光技术, 1997; 21(6): 365
- 7 陈亮文. 溶胶凝胶法制备气敏光学薄膜及其气敏反射特性研究. 中山大学物理系硕士毕业论文, 1997
- 8 万爱国, 张晓东, 郑顺铤. 激光杂志, 1998; 19(4): 10
- 9 焦 正, 张耀华. 功能材料, 1998; 29(5): 458
- 10 管玉国, 戴国瑞, 南 金. 传感器技术, 1997; 16(2): 45
- 11 Hara K, Hayashi N. Proc 2nd Sensor Symposium, 1982: 209
- 12 娄向东, 沈荷生, 沈瑜生. 传感技术学报, 1995; 8(2): 20
- 13 马晓翠, 阎大卫, 戴国瑞. 仪表材料, 1990; 21(3): 159
- 14 万爱国. 二维 V₂O₅ 系列薄膜氨气敏光学特性研究. 中山大学物理系硕士毕业论文, 1998
- 15 莫以豪, 李标荣, 周国良 *et al.* 半导体陶瓷及其敏感元件. 上海: 上海科技出版社, 1983: 125
- 16 Kohl D. Sensors and Actuators, 1989; B18(1): 71

* * *

作者简介: 陈 凯, 男, 1975 年 10 月出生. 硕士. 从事光纤传感技术的研究.

收稿日期: 2000-04-11

收到修改稿日期: 2000-09-18

金帛

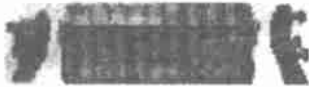
重庆金帛科技有限公司

地址: 重庆市渝北区龙溪镇花卉东路 36 号富贵花园二楼 邮编: 401147
 电话: 023-67911780 67904964 传真: 023-67909717 Email: shulijb@cta.cq.cn

连续 YAG 激光系统的钻石组合

香蕉圆镀膜聚光腔

换灯棒无须重调光
带精密调整膜片架



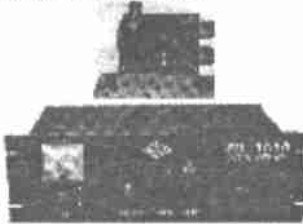
连续 YAG 激光电源

日本 IGBT 模块
美国自适应一次点燃技术
输入电压: 160~250V AC
输出电流: 0~30A DC
控制方式: PWM
电流纹波: <0.3%
引燃方式: 自动



声光 Q 开关电源

工作频率: 25MHz
调制频率: 1~35kHz
脉冲宽度: 1~10μs
关断激光功率: 80W



声光 Q 开关

俄罗斯熔石英;
日本快换水冷接头;
表面反射率: <0.1%;
破坏阈值: >500MW/cm²;
插入损耗: <5%;
驻波比: <1.2:1;
驱动功率: 100W;
关断激光功率: >80W(多模)

100W YAG

激光器水冷机

日本压缩机, 快换接头
意大利不锈钢水泵
水温控制范围: 5~30 度
温度飘移: 0.5 度
流量: 35 升/分
扬程: 48 米

