

氧化锌薄膜 / 锡掺杂玻璃光波导元件及其对氯苯的气敏性研究

米日古力·莫合买提 阿布力孜·伊米提* 尤努斯江·吐拉洪

(新疆大学化学与化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘 要 建立了玻璃光波导气敏元件检测氯苯气体的方法。采用浸渍-提拉法将 ZnO 敏感膜固定在锡掺杂玻璃光波导表面, 研制出了检测氯苯气体的 ZnO 薄膜 / 锡掺杂玻璃光波导气敏元件, 并用该玻璃光波导气敏元件对挥发性有机气体进行了检测。实验结果表明, 在室温下, 气敏元件对氯苯气体有明显的响应, 而对相同浓度的其它挥发性有机气体的响应相对较小, 对氯苯气体的线性响应范围为 $5 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-5} (V/V)$ 。所研制的 ZnO 薄膜 / 锡掺杂玻璃光波导气敏元件具有灵敏度高、响应速度快 (响应时间 8 s)、制作工艺简单和可逆性好等特点。

关键词 光波导气敏元件; ZnO 薄膜; 氯苯

1 引言

氯苯是常用的有机溶剂, 在杀虫剂、防腐剂、染料^[1, 2]和除臭剂^[3]等方面应用广泛。1990 年, 氯苯被列入空气污染物名单^[4], 它对中枢神经系统有抑制和麻醉作用、对皮肤和粘膜有刺激性。除此之外, 氯苯被认为是危害性强的废弃物、有毒的污染物和致癌物^[5]。目前, 检测氯苯气体最常用的方法是气相色谱法。此方法虽然灵敏度高, 但操作复杂, 设备昂贵, 而且无法实现实时检测, 因而其应用受到一定限制^[6]。随着人们环保意识的增强, 对气体检测和分析的要求也不断提高。开发低成本的气体传感器已成为气体检测的发展趋势^[7]。光波导气体传感器因其具有灵敏度高^[8, 9]、抗电磁干扰、便于集成、体积小、响应快及可在常温下操作等优点而备受关注^[10-14]。

ZnO 是一种重要的 n 型半导体气敏材料, ZnO 薄膜因其灵敏度高、稳定性好, 而且还具有价格便宜、适宜制备等特点^[15], 已发展成为最具有商业化价值的敏感材料^[16]。本研究采用溶胶-凝胶法制备了 ZnO 薄膜, 并把它作为敏感层固定在锡掺杂玻璃光波导表面, 研制出了检测氯苯气体的 ZnO 薄膜 / 锡掺杂玻璃光波导气敏元件。

2 传感元件制备及测试系统

2.1 仪器与试剂

10127105P 锡掺杂玻璃光波导 (江苏世泰实验器材有限公司); UV-2450 紫外分光光度计 (日本岛津公司); JA103N 精密天平 (上海民桥精密科学仪器有限公司); 4-10 箱式电阻炉 (北京市永光明医疗仪器厂); 光波导气体传感检测系统 (自制); DPMax 2400 型 X-射线衍射仪 (CuK α 辐射, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 日本理学公司); AY-N1 型提拉制膜装置 (自制); DF-II 集热式磁力加热搅拌器 (江苏省金坛市医疗仪器厂); GS-9A 气相色谱仪, 玻璃填充色谱柱 (3 m \times 5 mm, i. d.) 热导池检测器 (日本岛津公司)。Zn-NO₃ (分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 无水乙醇 (分析纯, 天津市盛森精细化工有限公司); 柠檬酸 (分析纯, 上海三浦化工仪器有限公司)。

2.2 光波导敏感元件的制备

将适量 ZnNO₃ 粉末溶解于无水乙醇中, 完全溶解后加入柠檬酸 ($n_{\text{ZnNO}_3} : n_{\text{柠檬酸}} = 1 : 1$)。将混合溶液在室温下磁力搅拌 24 h, 得到透明溶胶。利用浸渍-提拉法将混合溶胶固定在锡掺杂玻璃光波导基板表面。提拉速度设定为 8 cm/min。将制备好的薄膜首先在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下预热 20 min, 随后在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理

1 h, 以稀 HCl 溶液溶解薄膜两端, 载玻片正中间保留 0.5 ~ 0.8 cm 宽 ZnO 薄膜, 最终得到 ZnO 薄膜/锡掺杂玻璃光波导气敏元件。

2.3 光波导检测装置

平面光波导由下包层、导波层和上包层(一般为空气)组成, 且导波层的折射率高于下包层和上包层 ($n_f > n_s > n_c$)。这样便可以将光波束缚在光波长数量级尺寸的导波层介质中传播。将 ZnO 薄膜/锡掺杂玻璃光波导气敏元件固定在光波导气体传感器测试系统(图 1)进行检测。为了使氯苯气体与敏感层充分接触, 采用体积为 2 cm × 1 cm × 1 cm 的流动池, 干燥空气流入流动池的速度设定为 35 mL/min。将波长为 630 ~ 680 nm 的半导体激光通过棱镜耦合法(为了使棱镜紧贴于玻璃光波导, 其交界面滴入折射率为 1.74 的二碘甲烷液体)输入到锡掺杂玻璃光波导, 并用光电倍增管检测输出光强度, 记录输出光强度随时间的变化。整个测试过程在室温下进行。

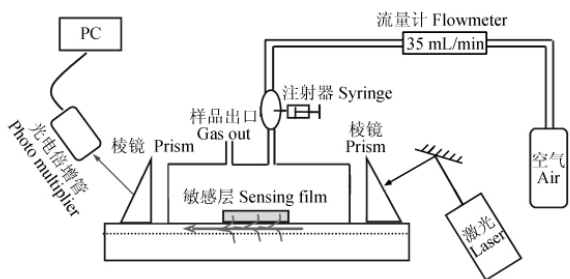


图 1 光波导化学传感器检测系统

Fig. 1 Optical waveguide (OWG) detecting system

3 测试与分析

3.1 薄膜的 XRD 分析

利用 X-射线衍射仪 (CuK α 辐射, $\lambda = 0.15418$ nm) 在相同条件下制备 ZnO 粉末进行表征, 结果如图 2 所示。各衍射峰的相对强度和峰位与 JCPDS 标准衍射卡 (No: 75-0576) 的数据完全吻合。除了 ZnO 的特征峰外未出现杂质峰。由此可确定采用溶胶-凝胶法制备了结晶性好、纯度较高的立方型 ZnO 晶体。

3.2 检测气体原理

用 UV-2450 紫外-可见分光光度计测定 ZnO 薄膜及其暴露于氯苯饱和蒸气气氛时的透光率变化, 其结果如图 3 所示。在氯苯气体存在时薄膜的透光率有所减小。在光波导气敏元件中, 氯苯气体吸附到 ZnO 薄膜表面后, 透光率的减小引起输出光强度的减弱。

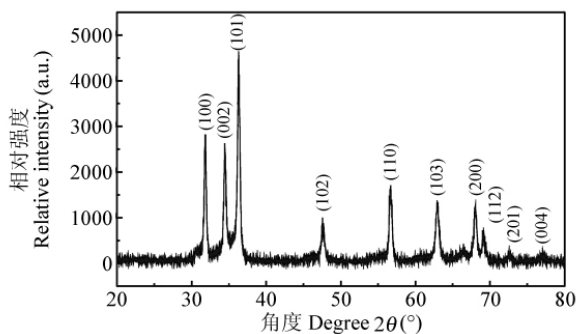


图 2 ZnO 薄膜的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of ZnO thin films

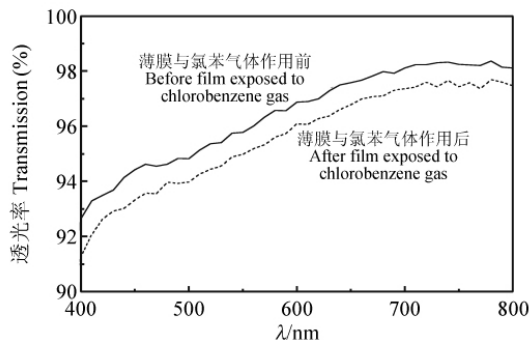


图 3 ZnO 薄膜接触氯苯气体前后透光率变化

Fig. 3 Transmission changes of ZnO thin film exposed in chlorobenzene gas

对薄膜而言, ZnO 是典型的 n 型半导体材料, 在空气氛围下表面存在氧吸附, 室温以 O^- 和 O^{2-} 吸附为主^[17]。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, 从而使表面电导率增加^[18]。氯苯是一种还原性气体, 与敏感元件接触后电导率的增大, 从而使敏感层的折射率增加。电导率与折射率之间满足以下关系^[19]:

$$2nk = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (1)$$

式中 σ 为低频电导率, ϵ_0 真空介电常数, ω 为光源频率。从式 (1) 可见, 折射率 n 与电导率 σ 成正比, 折射率随电导率增大而增大。

敏感元件的表面灵敏度与表面折射率之间的关系为^[20]:

$$S_{\text{OWG}} = (n_{\text{surf}}^2 / 2 \times N_{\text{eff}}) E_y(0)^2 / \int_{-}^{+} E_y(x)^2 dx \quad (2)$$

式中, S_{OWG} 为表面灵敏度; $E_y(0)$ 是光波导表面的电场; N_{eff} 是有效折射率; $E_y(x)$ 是导波光的电场分布; n_{surf} 是表面折射率。

$$n_{\text{surf}}^2 = n_f^2 + n_c^2 \quad (3)$$

其中, n_f 为敏感层的折射率; n_c 为覆盖层的折射率(通常情况下覆盖层为空气, 折射率为 1.0), 氯苯气体吸附到薄膜表面时, 薄膜表面的覆盖层从空气(折射率为 1.0)到氯苯(折射率为 1.5248), 所以覆盖层折射率 n_c 的变化很大。

由公式(2)和(3)可见, 表面灵敏度与敏感层的折射率的平方成正比。在光波导检测系统中, 光波导表面折射率的变化也会引起输出光强度的变化。当敏感薄膜与被测气体作用时, 薄膜折射率发生变化, 随着表面折射率的增加, 表面灵敏度也增加; 同时, 导波光传播状态发生改变而使散射损失增大, 引起输出光强度减小。

3.3 氯苯气体的配制和检测

取适量氯苯注入至标准容器中自然挥发(在室温下放置 3 h), 得到 $5 \times 10^{-4} (V/V)$ 氯苯气体。利用稀释法得到不同浓度的氯苯气体, 然后用气相色谱仪检测其浓度。以 $5 \times 10^{-4} (V/V)$ 氯苯的峰面积为标准, 计算不同峰面积对应的气体浓度。结果表明, 用稀释法所配制的气体浓度与气相色谱检测的结果基本吻合。由此可以确认, 用稀释法所配制的氯苯气体浓度较高时误差相对较小; 而浓度低时误差较大, 所以采用气相色谱检测结果。

将 ZnO 薄膜/锡掺杂玻璃光波导气敏元件固定在光波导测试系统, 对氯苯气体进行检测。当干燥空气流入到流动池内时, 输出光强度不发生变化(见图 4)。当一定量的氯苯气体流入到流动池内并吸附到敏感层表面时, 因敏感膜透光率的减小和折射率的增大会导致输出光强度的减小。氯苯气体脱离薄膜表面时, 输出光强度恢复到原来的强度。输出光强度的变化由被测气体的浓度决定, 因此输出光强度的变化可反映气体浓度的大小。此气敏元件对氯苯气体的响应速度快, 对浓度为 $1.2 \times 10^{-5} (V/V)$ 的氯苯气体有明显的响应。

光波导元件的输出光强度变化值(A)定义为:

$$A = I_{\text{Air}} - I_{\text{CB}}$$

式中, I_{CB} 为注入氯苯时最低点的输出光强度, I_{Air} 为流入空气时的初始输出光强度。从图 5 可见, 该气敏元件的输出光强度变化值 A 与气体浓度 C 具有良好的线性关系, 其线性响应范围为 $5 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-5} (V/V)$; 线性方程为 $A = (17.05 \pm 3.02) + (0.1962 \pm 0.0125) C_{\text{CB}}$, $R^2 = 0.9841$ 。

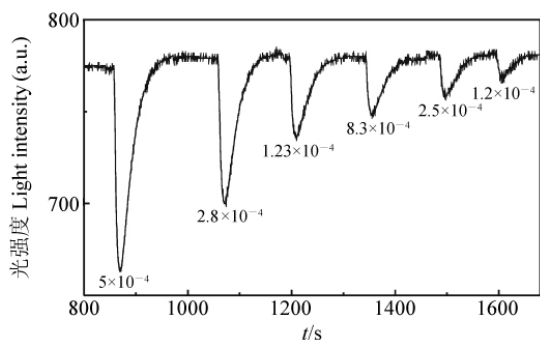


图 4 不同浓度(V/V)氯苯气体响应曲线

Fig. 4 Response curve of chlorobenzene at different concentration

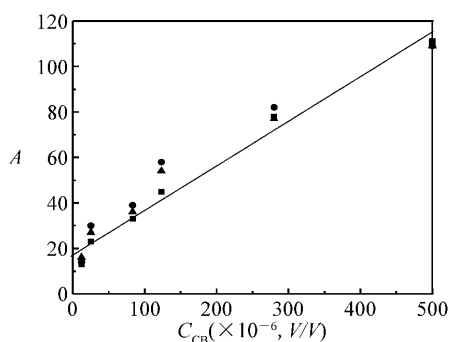


图 5 输出光强度变化值与氯苯气体浓度之间的关系

Fig. 5 Relationship between the signal of sensor and the concentration of chlorobenzene gas

3.4 元件重复性和选择性

ZnO 薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件对浓度为 $8.3 \times 10^{-5} (V/V)$ 的氯苯气体重复响应曲线如图 6 所

示。由图 6 可知,将相同浓度的氯苯气体重复 3 次流入到流动池时,输出光强度的变化值基本相同。这说明气敏元件对氯苯气体具有可逆性和重复性响应,并且响应速度快,响应和回复时间分别为 8 和 65 s。输出光强度变化值的相对标准偏差(RSD)为 2.65%。

ZnO 薄膜/锡掺杂玻璃光波导气敏元件对 2.5×10^{-4} (V/V) 氯苯等挥发性有机气体的响应信号如图 7 所示。由图 7 可知,气敏元件对氯苯气体有较高的响应,而对其它挥发性有机气体的响应很小。这些挥发性有机气体吸附到 ZnO 薄膜表面时,因摩尔折射率越大,而吸附性能就越高^[21]。由于氯苯气体的摩尔折射率体大,所以它在 ZnO 薄膜表面的吸附能力大(薄膜表面折射率变化也大),因此在光波导气体传感测试系统中输出的光强度变化也大。

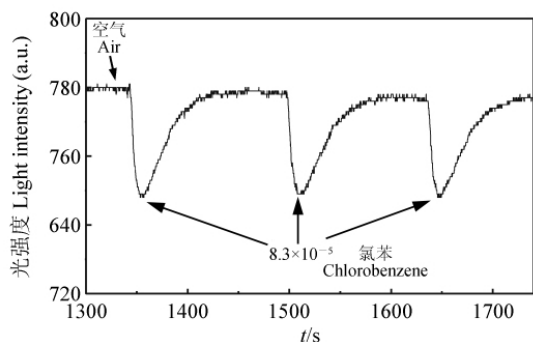


图 6 气敏元件检测氯苯气体 8.3×10^{-5} 时的重复性

Fig. 6 The repeatable response of optical waveguide sensor to 8.3×10^{-5} (V/V) of chlorobenzene gas

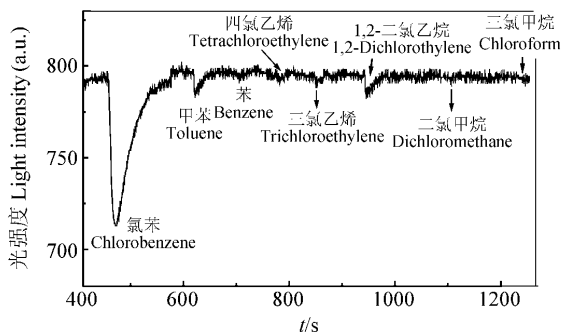


图 7 浓度 2.5×10^{-4} (V/V) 多种气体的选择响应

Fig. 7 Selective response to various gas within seam concentration of 2.5×10^{-4} (V/V)

实验结果表明,该气敏元件对低浓度(1.2×10^{-5} V/V) 氯苯气体具有较好的选择性和重复性响应。本气敏元件具有一定的选择性、响应和恢复时间短、灵敏度高、容易制备、可以在室温下工作等特点。

References

- 1 Padmanabhan J, Parthasarathi R, Subramanian V, Chattaraj P K. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110(8): 2739 ~ 2745
- 2 Lapertot M, Seignez C, Ebrahimi S, Peringer P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45(20): 6778 ~ 6784
- 3 Kozanic R R, Assadia Y, Shemiranic F, Hosseinia M r M, Jamali M R. *Talanta*, **2007**, 72(48): 387 ~ 393
- 4 Mathur A K, Sundaramurthy J, Balomajumder C. *J. Hazardous Materials B*, **2006**, 137: 1560 ~ 1568
- 5 Langhorst M L, Nestruck T J. *Anal. Chem.*, **1979**, 51(12): 2018 ~ 2024
- 6 Abdurahman R, Yimit A, Ablat H, Mahmut M, Wang J D, Itoh K. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 658: 63 ~ 67
- 7 DU Ming-Gui, LU Hui, Zhou Kang-Fu, SHAO Zhi-Xiang, PAN Xiao-Ren(杜明贵,陆慧,周康夫,邵志翔,潘孝仁). *Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition)* (华东理工大学学报(自然科学版)), **2008**, 34(3): 457 ~ 460
- 8 Mamtimin MAHMUT, Abliz YIMIT, Shawkit ABLIZ(麦麦提依明·马合木提,阿布力孜·伊米提,肖开提·阿布力孜), *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(10): 1435 ~ 1439
- 9 Yimit A, Itoh K, Murabayashi M. *Sensors and Actuators B*, **2003**, 88: 239 ~ 245
- 10 Ablat H, Yimit A, Mahmut M, Itoh K. *Anal. Chem.*, **2008**, 80(20): 7678 ~ 7683
- 11 Yimit A, Rossberg A G, Amemiya T, Itoh K. *Talanta* **2005**, 65: 1102 ~ 1109
- 12 Abliz YIMIT, Dilnur TALIP, Erkin TURSUN(阿布力孜·伊米提,迪丽努尔·塔力甫,艾尔肯·吐尔逊). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2005**, 33(11): 1663 ~ 1665
- 13 CHEN Fang, QI Zhi-Mei, XIA Shan-Hong(陈方,祁志美,夏善红). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009**, 37(4): 568 ~ 572
- 14 Kadir R, Yimit A, Ablat H, Mahmut M, Itoh K. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(13): 5113 ~ 5116
- 15 WANG Lin, ZHANG Qin-Yi, ZHU Bai-Lin, WANG Ai-Hua, XIE Chang-Shen(王林,张覃轶,祝柏林,王爱华,谢长生). *Chinese J. Sensors and Actuators* (传感技术学报), **2003**, 12(4): 492 ~ 494

- 16 ZHANG Qin-Yi , XIE Chang-Sheng , LI Deng-Feng , ZHANG Shun-Ping , BAI Zi-Kui(张覃轶, 谢长生, 李登峰, 张顺平, 柏自奎). *Chinese J. Sensors and Actuators*(传感技术学报), **2006**, 19(3): 552 ~ 555
- 17 CHEN Kai , WU Wen-Peng , ZHENG Shun-Xuan(陈凯, 吴文鹏, 郑顺璇). *Laser Technology*(激光技术), **2001**, 3(21): 209 ~ 213
- 18 DAI Hu-Min , GUI Yang-Hai (戴护民, 桂阳海). *Materialbulletin*(材料导报), **2006**, 20(6): 21 ~ 23
- 19 ZHANG Yu-Yin(张雨印). *Semiconductor Opto-electronic*(半导体光电子学). Shanghai(上海): Science Press(科学出版社), **1987**: 23 ~ 25
- 20 Yimit A , Rossberg A G , Amemiya T , Itoh K. *Talanta*, **2005**, 65: 1102 ~ 1109
- 21 Seiichi Kondo(近藤精一), Tatsuo Ishikawa(石川达雄), Iruo Abe(安部郁夫). *Adsorb science*(吸附科学). Translated by LI Guo-Xi(李国希) 译. Beijing(北京): Chemical industry Press(化学工业出版社), **2006**: 155

Zinc Oxide Thin Film/Tin-diffused Optical Waveguide Sensor for Chlorobenzene Gas Detection

Miriguli MOHEMAITI , Abliz YIMIT* , Yunusjan TURAHUN

(College of Chemistry and Chemical Engineering , Xinjiang University , Urumqi 830046)

Abstract A novel method for the detection of chlorobenzene gas by using an optical waveguide sensor was described. The Zinc oxide thin films was fabricated by the sensitive element of this glass optical waveguide sensor with coating thin film of Zinc oxide on the surface of tin-diffused glass optical waveguide by dip coating. The optical waveguide sensor was used as a typical example to detect a kind of volatile organic compounds(VOCs) gas chlorobenzene. The results showed that the zinc oxide thin film has strong response to the chlorobenzene gas compared to other volatile organic compounds although they have same concentration. The sensor exhibits a linear response to chlorobenzene gas in the range of 5×10^{-4} to 1.2×10^{-5} (V/V) with rapid response and good reversibility and responsive time was less than 8 s. The sensor has the advantages of high sensitivity, good reversibility and easy fabricated.

Keywords Optical waveguide sensor; Zinc oxide thin film; Chlorobenzene

(Received 18 June 2010; accepted 16 August 2010)

《原子发射光谱分析及应用》

该书以实际中广泛应用的发射光谱现代分析仪器为对象,介绍了原子发射光谱分析技术的原理和必要的基础知识,主要发射光谱仪器的分析技术及其实际应用。着重介绍火花源原子发射光谱、电感耦合等离子体发射光谱和辉光放电发射光谱的仪器结构、分析技术及其应用,并分别列举了这三种光谱分析方法在各行业中的典型分析实例,及其在国家标准及相关行业标准中的应用情况,同时简要介绍了光谱分析过程中的误差分析及测定结果不确定度的数理统计方法,为发射光谱分析数据的可比性和溯源性提供参考知识。同时,书中也介绍了原子发射光谱仪器中实用类型仪器的结构、附件及其使用要求和仪器的日常维护知识,列举了新型现代化仪器的性能、特点及其应用范围。

该书由郑国经、计子华、余兴编著,化学工业出版社于2010年1月出版,定价80.00元。