

V₂O₅ 薄膜在传感器上的研究进展*

李莉¹, 童茂松², 翁爱华³

(1. 大庆石油学院 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 大庆石油管理局 测井公司研发中心, 黑龙江 大庆 163412;

3. 吉林大学 地球探测科学与技术学院, 吉林 长春 130026)

摘要: V₂O₅ 薄膜具有优异的物理、化学性质, 在化工催化、电子、电化学等许多领域有广泛的应用, 由于 V₂O₅ 薄膜对还原性气体和湿度具有良好的敏感特性, 其在气体和湿度传感器上的研究也日渐广泛, 因此本文综述了 V₂O₅ 为基体的薄膜在气体传感器和湿度传感器上的研究进展及存在的问题和解决思路。

关键词: V₂O₅ 薄膜; 气体传感器; 湿度传感器

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2005)10-1482-03

1 引言

V₂O₅ 薄膜由于具有优异的物理、化学性质, 制备过程容易控制而受到广泛关注, 这种薄膜可以用于化工催化、电子以及电化学等诸多领域, 例如可用作传感器的敏感材料^[1~8]、抗静电涂层^[9]、光电开关^[10~12]、二次 Li 电池^[13~15] 的阴极材料以及电致变色显示材料^[16~18] 等。近年来 V₂O₅ 薄膜在传感器领域也得到了广泛的应用, 其研究不断深入, 取得了很大进展, 本文主要综述了 V₂O₅ 薄膜在气体和湿度传感器上的研究进展, 目前存在的问题和具体解决思路。

2 V₂O₅ 薄膜在气体传感器上的研究进展

薄膜型半导体气体传感器以其功耗低、灵敏度高、响应恢复快, 与微电子平面工艺相容等优点, 成为近年来传感器研究的重点。目前, 半导体氧化物薄膜气敏材料主要有 SnO₂、WO₃、Fe₂O₃、ZnO、In₂O₃、MoO₃、TiO₂、Ga₂O₃ 等^[19], 不断研制开发新型的气敏材料是气体传感器的主要发展方向之一, V₂O₅ 薄膜具有独特结构、性质和薄膜制备技术, 在气体传感器上的研究越来越受到重视。

2.1 单一组分的 V₂O₅ 薄膜气体传感器

O. Schilling 等人^[6] 研究了真空蒸镀方法得到的 V₂O₅ 薄膜的气敏特性, 他们发现该薄膜对 H₂ 敏感, 并证实了薄膜对 H₂ 的敏感是表面吸附氧和晶格氧与 H₂ 相互作用的结果。

D. Manno 等人研究了溅射法制备的 V₂O₅ 薄膜的结构、电学特性以及气敏应用, 发现 V₂O₅ 薄膜对

10⁻⁴ NO₂ 气体的灵敏度与溅射气氛中的氧气含量及工作温度有关, 最佳氧气浓度和工作温度分别为 15% 和 300^[20]。

J. Wöllenstein 等人利用电子束蒸发并进行热氧化法得到厚度为 100~200nm 的 V₂O₅ 薄膜, 采用单芯片薄膜传感器对气敏特性进行测试, 发现该薄膜对 NH₃、CH₄、CO、NO₂ 均有敏感特性, 其中对 NO₂ 的灵敏度最高^[21]。

汤兆胜等人在 O₂/Ar 气氛中, 用射频磁控溅射法制备了 V₂O₅ 薄膜, 该薄膜对 SO₂ 气体具有敏感特性, 最佳工作温度为 390^{°C}, 薄膜无需脱附, 气敏过程可反复进行^[22]。

2.2 掺杂的 V₂O₅ 薄膜气体传感器

单一组分的 V₂O₅ 薄膜虽然具有一定的气敏特性, 但灵敏度和选择性较差, 可通过掺杂的方法改善性能。采用化学镀和溶液浸渍等方式对薄膜进行贵金属和稀土元素的掺杂, 可提高气体传感器的灵敏度和选择性。

童茂松等人以 V₂O₅ 和 H₂O₂ 为原材料, 利用溶胶-凝胶法制备了掺杂 1% (质量分数) Pd + 3% (质量分数) Au 的 V₂O₅ 薄膜, 实验发现掺杂贵金属的元件对乙醇具有很高的灵敏度和良好的选择性^[17,23]。

我们实验室采用溶胶-凝胶法制备 V₂O₅ 薄膜, 并对 V₂O₅ 薄膜进行 Ag 和 Pd 的掺杂, 结果表明掺杂显著提高了薄膜对乙醇的灵敏度, 同时降低了最佳工作温度, 研究结果如图 1、2 所示。

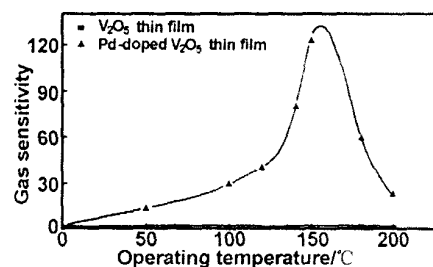


图 1 掺杂 Pd 对 V₂O₅ 薄膜灵敏度的影响曲线

Fig 1 The gas sensitivity of Pd-doped V₂O₅ thin film sensor as a function of operating temperature

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40304009)

收到初稿日期: 2004-12-27

收到修改稿日期: 2005-03-05

通讯作者: 童茂松

作者简介: 李莉 (1972-), 女, 吉林长春人, 讲师, 硕士, 主要从事功能材料及其相关器件研究。

2.3 复合的 V_2O_5 薄膜气体传感器

除了掺杂的方法能改善 V_2O_5 薄膜气敏性能以外,制备复合的 V_2O_5 薄膜,利用薄膜各组元之间相互扩散掺杂,以及表面及界面效应,使材料性能得到改善,也是较好的方法之一。

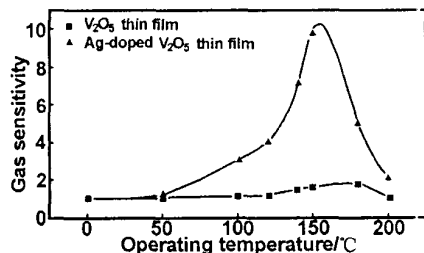


图2 掺杂 Ag 对 V_2O_5 薄膜灵敏度的影响曲线

Fig 2 The gas sensitivity of Ag-doped V_2O_5 thin film sensor as a function of operating temperature

S. Zhuiykov 等人研究了溶胶-凝胶法制备的 V_2O_5 - TiO_2 纳米薄膜对 O_2 的气敏特性。该薄膜在 200~250 的工作温度下对浓度范围 $10^{-5} \sim 2.09 \times 10^{-3}$ 的 O_2 的测量均具有较高的精度,但是对丙烷的灵敏度与对 O_2 的灵敏度相当,所以该薄膜并不适合于检测具有碳氢化合物气氛的 O_2 浓度^[24]。

C. Imawan 等人研究了磁控射频反应溅射法制备的 V_2O_5 / MoO_3 薄膜的结构及其对氢气的气敏特性。研究发现表面的 V_2O_5 薄膜可以显著降低基体材料 MoO_3 的电阻,当 V_2O_5 的厚度为 50nm 时灵敏度最高,该薄膜最佳工作温度为 150 并且气体选择性好^[25]。

童茂松等人研究了 TiO_2 / V_2O_5 双层薄膜对三甲胺(TMA)的气敏特性,研究表明这种双层薄膜对 TMA 气体有较好的灵敏度和选择特性^[26]。

2.4 V_2O_5 光纤气体传感器

光纤传感器与普通传感器相比,优点是光纤本身不带电,体小质轻,易弯曲,抗电磁干扰、抗辐射性能好,特别适合于易燃、易爆、有毒、强化学腐蚀、空间受严格限制及强电磁干扰等恶劣环境下使用。因此,光纤传感技术问世就受到极大重视,几乎在各个领域得到研究与应用。

1988 年,郑顺铤等人首次发现 SnO_2 薄膜具有光透过率随可燃气体浓度变化的光学特性,开辟了光纤气体传感技术的一种新方法,随后人们开始了光纤传感气敏材料的研究。日本的 Koichi Eguchi 发现了 SiO_2 光学薄膜的 NO 气敏特性;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;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;翁文华等人也对 SnO_2 及其掺杂薄膜的光谱气敏特性进行了研究^[8], V_2O_5 薄膜的气敏光学特性也见报道。

张晓东等人利用溶胶-凝胶法制备了二维 V_2O_5 薄膜,并研究了其在氨气、乙醇、丙酮、丁烷气氛中的气敏

反射光学特性,发现对氨气有极好的选择特性,且气敏性在整个可见光波段有良好的单值性^[8]。

Liu Ping 等人采用真空蒸发法制备了 Pd/ V_2O_5 双层膜,该薄膜对氢气具有光敏特性,可探测 4% 以上的 H_2 浓度,并具有响应速度快,长期稳定性好的特点。他们认为光敏特性的产生是由于表面的钯层与 H_2 反应生成氢化钯所致^[27]。

3 V_2O_5 薄膜在湿度传感器上的研究进展

V_2O_5 多晶薄膜不具有湿敏特性,而通过 sol-gel 法制备的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 干燥胶薄膜具有湿敏特性。P. Aldebert 等人^[28]对 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 干燥胶薄膜进行 X 射线衍射分析表明该薄膜表现出典型的一维有序层状结构,水分子吸附在薄膜的表面和层间,有物理吸附和化学吸附两种方式,其结构如图 3 所示。

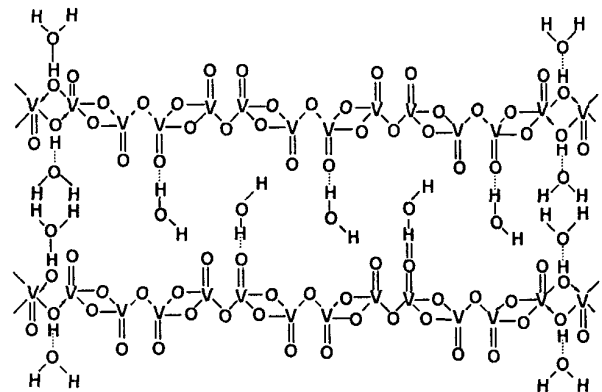


图3 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 干燥胶结构示意图

Fig 3 The structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel

$V_2O_5 \cdot nH_2O$ 干燥胶薄膜中的电导由电子电导和离子电导两部分组成^[29],当凝胶薄膜中的 V_2O_5 层间未嵌入足够水分子时 ($n < 0.5$) 为电子电导,电子通过层间的渗透途径跃迁;层间嵌入足够的水分子后 ($n > 0.5$) 后为离子电导,质子在液体介质中或沿 H_2O -氧化物界面进行扩散传导。研究表明 V_2O_5 凝胶薄膜的电导与凝胶中的水含量有关,而凝胶中的水含量与环境相对湿度有关,从而使 V_2O_5 凝胶薄膜具有湿敏特性。

V. Bondarenko 等人研究了 H_2O 、 NH_4^+ 、 Li^+ 的注入和 Mo、W、Ti、Cr 等过渡元素取代 V 原子后对 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 凝胶薄膜性能的影响,研究表明制备的凝胶结构仍为层状,是复相化合物,由氧化物网络及分散于其中的溶剂分子组成,其电导由离子电导和电子电导组成,离子电导与环境的相对湿度有关,电子电导与 V^{4+} 的浓度有关;上述干燥胶薄膜均具有湿敏特性,其中 $H_2V_{11}TiO_{30.3} \cdot nH_2O$ 是最合适的湿敏材料,其灵敏度和长期稳定性优于其它凝胶薄膜^[3,4,29-31]。

童茂松等人也研究了复合钒酸为基体的干燥胶薄膜的湿敏特性^[5,32-34],他们采用无机溶胶-凝胶法分别制备了复合钒钼酸 $H_2V_{9.5}Mo_{25}O_{31 \pm} \cdot nH_2O$ 和复合

钒钼酸铵 $H_{2-x}(NH_4)_xV_{10}Mo_2O_{31} \cdot nH_2O$ ($x=0, 1, 2$) 干凝胶薄膜,二者均具有良好的湿敏性能,但复合钒钼酸的湿滞回差比较大,通过在复合钒钼酸干凝胶薄膜中添加适量的正硅酸乙酯,可明显地减小湿滞。

我们实验室采用无机溶胶-凝胶法制备了 $H_2V_{10}Cr_2O_{31} \cdot nH_2O$ 薄膜,并对其湿敏特性进行了研究,得到了灵敏度高、湿滞小的湿敏材料,研究结果如图4所示。

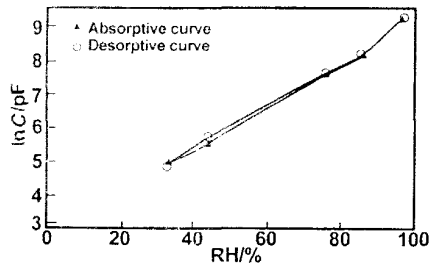


图4 $H_2V_{10}Cr_2O_{31} \cdot nH_2O$ 的感湿特性曲线

Fig 4 The dependencies of the capacitance on the relative humidity for $H_2V_{10}Cr_2O_{31} \cdot nH_2O$ xerogel thin film

梁振斌等人采用溶胶-凝胶法制备了 $TiO_2-V_2O_5$ 光学薄膜,研究了它的湿敏光学特性,结果表明薄膜的透过率随着相对湿度的升高而升高,具有湿敏-光学特性^[35]。

4 结 语

综上所述, V_2O_5 为基体的多晶薄膜是一种很好的气敏材料,对 H_2 、 O_2 、 NO_2 、 SO_2 等多种气体敏感,并可作为 NH_3 、 H_2 的光纤传感材料。 V_2O_5 为基体的干凝胶薄膜具有湿敏特性,可通过 H_2O 、 NH_4^+ 、 Li^+ 的注入和 Mo 、 W 、 Ti 、 Cr 等过渡元素取代 V 原子的方法改善湿敏性能,目前以 $H_2V_{11}TiO_{30.3} \cdot nH_2O$ 薄膜的湿敏性能最好,也可作为湿敏光纤传感材料。

V_2O_5 薄膜在气体和湿度传感器上的研究正日益广泛而深入,但仍有一些问题需要进一步探索,如敏感机理研究、选择性和灵敏度、长期稳定性、温度的影响等。

因此 V_2O_5 基薄膜传感器可以在以下方面进行研究:(1) V_2O_5 基多晶薄膜的纳米化研究,为提高传感器的灵敏度、选择性、降低工作温度和缩小传感器的尺寸开辟新的途径;(2) 结合薄膜的复阻抗分析,进行薄膜敏感机理研究,从本质上分析产生问题的原因,从而得到解决问题的方法。可以预期,随着问题的不断深入研究, V_2O_5 基薄膜在气体和湿度传感器上将大有可为。

参考文献:

[1] 童茂松. 薄膜气体传感器及四单元微结构气体传感器阵列的研究[D]. 长春:吉林大学,2001.
 [2] Bomdarenka V, Kaciulis S, Plesanovas A, et al. [J]. Applied Surface Science, 1994, 78:107-112.
 [3] Bomdarenka V, Grebinskij S, Mickevicius S, et al. [J].

Sensors and Actuators, 1995, B28:227-231.
 [4] Bomdarenka V, Grebinskij S, Mickevicius S, et al. [J]. Sensors and Actuators, 1999, B55:60-64.
 [5] 童茂松,戴国瑞,阎伟,等.第六届全国敏感元件与传感器学术会议论文集[C].北京,1999.10:293-295.
 [6] Schilling O, Colbow K. [J]. Sensors and Actuators, 1994, B21:151-157.
 [7] 童茂松,戴国瑞,何秀丽,等. [J]. 传感技术学报, 2000, 3:225-229.
 [8] 张晓东,万爱国,郑顺璇. [J]. 激光技术, 1998, 22:280-283.
 [9] Livage J, Guzman G, Baffille F. [J]. J Sol-Gel Sci Tech, 1997, 8:857-865.
 [10] Bali K, Kiss L B, Szorenyi T, et al. [J]. J Physique, 1987, 48(3):431-434.
 [11] Bullo J, Gallais O, Gauthier M, et al. [J]. Phys Stat Sol (a), 1982, 71:K1-K4.
 [12] Bomdarenka V. [J]. Liet Fiz Z, 1995, 35(1):72-75.
 [13] Murphy D W, Christian P A. [J]. Science, 1979, 205:651-656.
 [14] Cazzanelli E, Mariotto G, Passerini S, et al. [J]. J Non-crystalline Solids, 1996, 208:89-98.
 [15] West K, Zachar-Christiansen B, Ostergard M J L, et al. [J]. J Power Sources, 1987, 20:165-168.
 [16] Guan Z S, Yao J N, Yang Y A, et al. [J]. J Electroanal Chem, 1998, 443:175-179.
 [17] Cogan S F, Ngugen N M, Rauh R D. Proc SPIE-Int [C]. Soc Opt Eng, 1989, 57-62.
 [18] 吴广明,吴永刚,倪星元,等. [J]. 太阳能学报, 1999, 4:449-454.
 [19] 杨志华,于萍,肖定全,等. [J]. 功能材料, 2004, 1(35):4-9.
 [20] Manno D, Serra A, Di Giulio M. [J]. J Appl Phys, 1997, 81(6):2709-2714.
 [21] Wöllenstein J, Scheulin M, Herres N, et al. [J]. Sensors and Materials, 2003, 15(5):239-246.
 [22] 汤兆胜,孙玉琴,范正修. [J]. 功能材料, 2002, 33(1):52.
 [23] 侯凤琴,张英兰,童茂松.第十届全国固体薄膜会议[C].北海,2000.187-189.
 [24] Zhuiykov S, Wlodarski W, Li Y. [J]. Sensors and Actuators, 2001, B77:484-490.
 [25] Imawan C, Steffes H, Solzbacher F, et al. [J]. Sensors and Actuators, 2001, B77:346-351.
 [26] 童茂松,戴国瑞,何秀丽,等. [J]. 传感器技术, 2000, 19(4):5-10.
 [27] Liu P, Se-Hee L, Hyeonsik M, et al. [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(3):H76-H80.
 [28] Aldebert P, Cordier P, Gallais O, et al. [J]. Mat Res Bull, 1981, 16:669-676.
 [29] 童茂松,戴国瑞,高鼎三,等. [J]. 材料导报, 2000, 14(10):36-38.
 [30] Mott N F. [J]. J Non-Crystalline Solids, 1968, 1:1-17.
 [31] Mickevicius S, Bomdarenka V, Grebinskij S, et al. Proc of the SeSens 2000[C]. Netherlands: Veldhoven, 2000. 665-668.
 [32] Tong M S, Dai G, Wu Y, et al. [J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(12):2653-2657.
 [33] 童茂松,戴国瑞,阎玮,等. [J]. 仪器仪表学报, 2000, 22(1):45-47.
 [34] 童茂松,戴国瑞,张玉书,等. [J]. 功能材料, 2001, 32(2):175-177.
 [35] 梁振斌,郑顺璇,郭斯淦. [J]. 仪表技术与传感器, 1997, 10:17-19.

(下转第 1488 页)

探索其电性-极性和呈色机理的关系;

(4) 目前国内外对电气石在环保领域的应用研究主要集中于水质净化、人体保健、产生负离子净化空气等方面,而对于抗菌功能鲜见报道,所以我们应该研究电气石的粒度、成分以及经过处理后的产品对抗菌功能的影响。

参考文献:

- [1] 潘兆鲁. 结晶学与矿物学(下)[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1993.
- [2] Nakamura T, Kubo T. [J]. *Ferroelectrics*, 1992, 137: 13-31.
- [3] Kubo T. [J]. *Solid State Physics*, 1989, 24(12): 166.
- [4] 魏 健,刘渝燕,张开永. [J]. *非金属矿*, 2003, 26(1): 34-37.
- [5] 冀志江,金宗哲,梁金生,等. [J]. *人工晶体学报*, 2002, 31(10): 503-509.
- [6] 杨如增,杨满珍,廖宗廷,等. [J]. *同济大学学报*, 2002, 30(2): 183-188.
- [7] 俞 晓. [J]. *化工矿物与加工*, 2001, (4): 35.
- [8] 刘 强,陈衍夏,施亦东,等. [J]. *印染*, 2004, (7): 15-19.
- [9] Jae R Y. 一种电气石衬垫[P]. US:6798982, 2004-01-01.
- [10] Katsuko Y. Far Infrared Generator for Thermo Therapy and Method of Far Infrared Irradiation [P]. WO: 2004075986, 2004-09.
- [11] Jizhe. Functional Fiber Containing Nanometer and Method for Preparing the Same [P]. CN:1467313, 2004-01.
- [12] Song L W. Far Infrared Ray Radiating Rubber Sheet Composition using Tourmaline AR [P]. KR: 2002090615, 2002-01.
- [13] Yong L H. Preparation of Crystalline Ceramics Containing Tourmaline [P]. KR:2002067197, 2002-08.
- [14] 吴瑞华,汤云晖,张晓晖. [J]. *岩石矿物学杂志*, 2001(4): 474-476.
- [15] 林忠宁. [J]. *生态科学*, 1999, 18(2): 25-29.
- [16] 韩跃新,印万忠,王子祥,等. [J]. *矿冶*, 2004, 13(1): 93-96.
- [17] 马艳文,梁金生,梁广川,等. [J]. *人工晶体学报*, 2003, 32(6): 568-573.
- [18] 李冬绮. 电气石制陶瓷球[P]. CN:1222494A, 1999-07.
- [19] Lu Jingyuan. Anion Ceramic Water Cup and Tableware [P]. CN:1454560, 2003-11.
- [20] 李 书,葛晓陵,蒋士忠. [J]. *化工矿物与加工*, 2003, (1): 10-14.
- [21] Kim Byungkuk. Anion Emission Brush [P]. US: 2004060141, 2004-04.
- [22] 张开永,成学海,曲鸿鲁. [J]. *矿冶*, 2004, 13(1): 96-100.
- [23] 朱正锋. [J]. *中原工学院学报*, 2004, 15(3): 27-31.
- [24] 栾凤祥. [J]. *天津纺织科技*, 2000, (6): 15-19.
- [25] Pei Guangzhe. 一种无害电磁防护器制法 [P]. CN: 2358663 Y, 2000-01.
- [26] Takashimah. Static Elimination and Tone Quality Improving Method of Optical Disk by Using Tourmaline [P]. JP:20041787800, 2004-01.
- [27] 张志湘,冯安生,郭珍旭. [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2003(1): 47-50.
- [28] 汤云晖,吴瑞华,章西焕. [J]. *岩石矿物学杂志*, 2002, 21(2): 191-195.
- [29] 冀志江,金宗哲,梁金生,等. [J]. *中国环境科学*, 2002, 22(6): 515-519.
- [30] Matsumurak. [J]. *Journal of Japanese Ceramic Society*, 1999, 2(1-3): 912-915.

The environmental functional property and trends of application of tourmaline

DONG Fa-qin, HE Deng-liang, YUAN Chang-lai

(Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: One of the most important properties of tourmaline is its electric property. Tourmalines have spontaneous and permanent poles, which form electrostatic fields around tourmaline particles with c axial plane as two poles. So the tourmaline possess some environmental functional property, such as emit far-infrared ray, release anionic, electromagnetic interference shielding, treatment of water et al. These environmental functional property and trends of application was presented in the paper. The author expatiate the connection between properties and application in the last, at same time, prospect the application foreground of tourmaline.

Key words: tourmaline; environmental functional property; trends of application

(上接第 1484 页)

Recent progress in research on V_2O_5 thin-film sensors

LI Li¹, TONG Mao-song², WEN G Ai-hua³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China;

2. R & D Center of Well Logging Company, Daqing Petroleum Administrative Bureau, Daqing 163412, China;

3. College of Geo Exploration Science and Technology, Jilin University, Jilin 130026, China)

Abstract: Since V_2O_5 thin films have many advanced physical and chemical properties, they have been used widely in many areas, such as catalyst, electrical technology and electrochemical area. The films also sense to the gas and humidity, and they have obtained much attention in such area. Recent progress of vanadium pentoxide thin films in gas sensor and humidity sensor and their development in advance are described.

Key words: vanadium pentoxide thin films; gas sensor; humidity sensor