

文章编号: 0253-2239(2010)06-1729-05

纳米氧化锡室温光激活气敏特性的研究

高桂超 元光 李春 郜振宁

(中国海洋大学信息科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要 采用水热合成的方法,在玻璃基底上制备了氧化锡纳米棒阵列,利用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对其晶体结构和表面形貌进行表征,并解释了氧化锡纳米棒的生长机理。为了找到最佳的制备测试参数,研究了室温下,不同水热合成时间和退火温度对纳米氧化锡乙醇气敏特性的影响,并在此基础上研究了 365 nm 紫外光激活时氧化锡对乙醇气体的气敏特性,与无光照时对比。结果表明,室温下,水热合成反应 6 h,500 °C 退火时,氧化锡纳米棒阵列对乙醇气体显示了较高灵敏性,365 nm 紫外光照射时,氧化锡气体灵敏度比无光照时大大提高,稳定性增强,响应和恢复时间缩短到 5 s 以内。

关键词 光学材料;氧化锡;气敏特性;紫外光

中图分类号 TP212;TB34 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103006.1729

Study on Nano -SnO₂ Gas Sensing Properties Enhanced by UV Light at Room Temperature

Gao Guichao Yuan Guang Li Chun Gao Zhenning

(College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract SnO₂ nanorod arrays are prepared by hydrothermal synthesis in autoclave at glass substrate. The structures and morphologies of SnO₂ samples are investigated by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM). The growth principle of SnO₂ nanorod arrays is explained. Ethanol sensing properties of SnO₂ at different reactive times in autoclave and different annealed temperatures are studied. The best test parameter is found, and ultraviolet (UV) light enhanced ethanol sensing properties of SnO₂ are investigated at room temperature. The results show that SnO₂ nanorod arrays prepared in autoclave 6 h and annealed at 500 °C exhibit the best gas sensing property at room temperature. The gas sensitivity and stability of the SnO₂ are increased by 365 nm UV light. And response and recovery time are shorten to 5 s.

Key words optical materials;SnO₂; gas sensing properties; ultraviolet light

1 引言

氧化锡是一种原材料丰富、价格低廉、无毒的宽禁带 n 型半导体氧化物,它的应用非常广泛,其中最重要的用途之一就是制作气敏传感器件。1968 年,首次实现了烧结型 SnO₂ 半导体气敏器件的商品化生产。近年来由于在工业生产、家庭安全和环境监测等领域对气体传感器的精度、性能要求越来越高,对高性能氧化锡气敏传感器的研究和开发也越来越重要^[1]。制备半导体氧化物的方法很多,例如:锡气

化氧化法、化学气相沉积法(CVD)^[2]、碳热还原法、热蒸发法、锡快速氧化法、溶胶-凝胶法^[3]和水热法等,其中水热法因其反应简单、操作简便、易于控制,并且成本较低被优先考虑。用水热法制备了氧化锡纳米棒阵列,它的表面积随着直径尺寸的下降而增大,使其活性增强,能够大大提高 SnO₂ 的氧吸附量,使得 SnO₂ 在室温下就有较好的气敏特性。

传统的气敏传感器基本是采用热激活形式为主^[4],这就使得工作温度偏高,存在潜在的着火危险

收稿日期: 2009-08-20; 收到修改稿日期: 2009-10-21

基金项目: 国家 973 计划(2003CB314702-3)和国家自然科学基金(60907007)资助课题。

作者简介: 高桂超(1983—),硕士研究生,从事光电材料与技术方面的研究。E-mail:gaoguichao18@163.com

导师简介: 元光(1967—),男,教授,博士生导师,从事光电材料与技术方面的研究,E-mail: yuanguang@ouc.edu.cn (通信联系人)

等缺点而使元件的使用大大受到限制,这一问题现在已经引起了国内外研究人员的关注,2001年Comini等尝试了采用紫外(UV)光激活的方式,对液相生长热氧化法(RGTO)技术制备的 SnO_2 纳米薄膜在各温度下对 NO_2 的气敏特性做了研究^[5~6],2003年Anothainart等研究了可见光激活下, SnO_2 纳米薄膜对 NO_2 的气敏特性^[7],2008年Gui等对氧化钛掺杂下的氧化锌在室温紫外光激活下对乙醇的气敏特性做了研究,取得了不错的效果^[8~9]。结合 SnO_2 良好的气、光敏特性,研究了室温下水热合成 SnO_2 纳米棒阵列对乙醇的气敏特性,并考察了水热合成 SnO_2 纳米棒阵列经过溶胶-凝胶氧化锡浸入处理前后的样品在紫外光激活下气敏特性的提高。

2 实验部分

2.1 SnO_2 纳米棒阵列的制备

实验试剂均为分析纯,采用结晶四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)为锡源,以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,将5 ml的0.3 m的四氯化锡与0.5 g CTAB混合,用磁力搅拌器搅拌30 min,滴加到盛有30 ml氢氧化钠溶液的烧杯中,继续搅拌后,置于50 ml内衬聚四氟乙烯的高压釜中,溶液体积占高压釜体积的70%,将超声清洗干净的玻璃基片置于高压釜内,密封后放入干燥箱中,在160 °C下依次水热合成30 min,1 h,3 h,6 h,10 h,自然冷却,将生长氧化锡材料的玻璃基片用去离子水和乙醇溶液反复冲洗,干燥后放入高温管式炉中在250 °C,370 °C,500 °C,600 °C下退火,得到不同条件下的氧化锡样品。

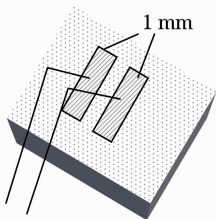


图1 测试元件电阻结构图

Fig. 1 Structure of component's resistance under measurement

2.2 样品表征仪器

采用靶材为 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm)的PhilipsXpert型X射线衍射仪(XRD)来分析产物的物相结构,用JSM-5910LV型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的结构形貌,用安捷伦公司的半导体参数测试仪

测试样品时间-电阻曲线。

为测量样品电阻变化,在玻璃基片上涂敷一对银电极,用两个导电良好的钢性探针头接触测试^[10],如图1所示。薄膜的电阻特性和对乙醇的气敏特性测试装置如图2所示,将待测玻璃基片放置于封闭系统的上表面内壁上,内壁材料为绝缘的聚四氟乙烯材料,紫外光通过一个石英窗口照射到测试区域。

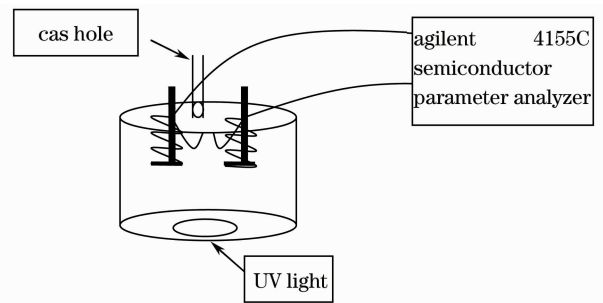


图2 电阻特性测试装置

Fig. 2 Equipment for measuring resistance properties

3 结果与讨论

3.1 材料的结构表征

如图3所示为水热反应6 h,500 °C退火的玻璃基片上生长的氧化锡样品的XRD谱,其中产物所对应的每个衍射峰,同JCPDS卡(No. 41-1445)比对,非常吻合,为单一的 SnO_2 纳米材料,在图谱中未见其他杂峰出现,说明产物的纯度较高。

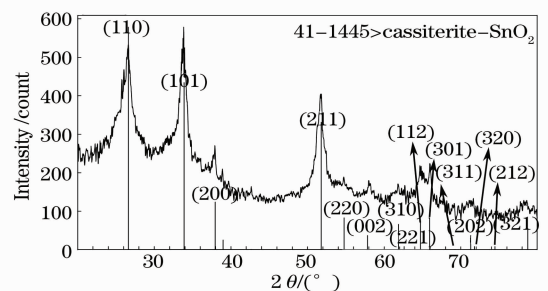


图3 水热反应6 h,500 °C退火的样品生长XRD图谱

Fig. 3 XRD spectrum of sample on hydrothermal synthesis 6 h and annealed at 500 °C

图4显示了水热反应6 h,500 °C退火的玻璃基片上生长的氧化锡样品扫描电子显微镜不同放大倍数下玻璃基底上生长的氧化锡纳米棒阵列的形貌,图4(a)为高倍氧化锡扫描电镜图,图4(b)为低倍的氧化锡扫描电镜图。从图中可以看出氧化锡材料分散良好,有几微米长度不等的棒状结构垂直于玻璃基片生长,这是由于活性剂CTAB在水热合成过程

中起到软模板的作用,可以形成棒状形貌^[11]。用水热合成的方法,由于反应处于高温高压的状态,溶剂水处于临界或超临界状态,绝大多数反应物均能完

全或部分溶解于水,可使反应在接近均相中进行,反应活性提高,制备出用传统方法无法获得的具有特殊形貌的材料^[12]。

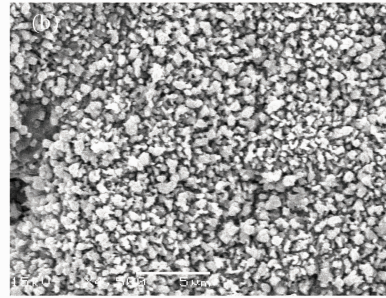
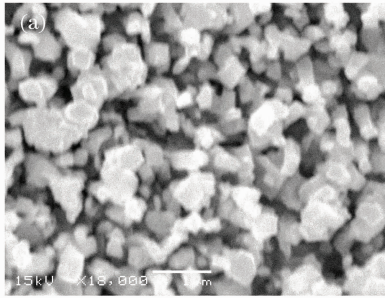


图 4 水热反应 6 h,500 °C 退火样品的不同放大倍数扫描电镜氧化锡形貌

Fig. 4 High- and low- magnification SEM images of sample on hydrothermal synthesis 6 h and annealed at 500 °C

3.2 室温下氧化锡纳米棒阵列的气敏特性

实验首先测试了室温下,样品在质量浓度为 100 mg/L 的乙醇气体中的气敏特性,灵敏度由 $S=R_0/R_a$ 表示(其中 R_0 指样品在空气中电阻, R_a 指通入乙醇气体后样品电阻),响应-恢复时间为气敏器件从接触和脱离检测气体开始到其阻值或阻值增量达到某一确定值的时间。图 5 给出了水热合成反应 6 h,370 °C 退火的样品在室温下对乙醇气体的气敏响应曲线。从图中可看出,随着乙醇气体的通入,材料的电阻大大降低,出气后电阻迅速恢复,灵敏度 S 可以达到 7.3,响应时间大约 7 s,恢复时间基本在 4 s 以内。

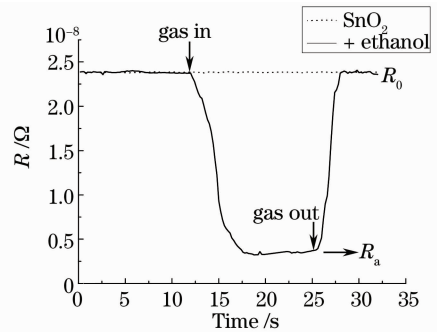
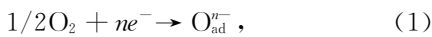


图 5 水热合成 6 h,370 °C 退火的氧化锡对乙醇气体的气敏响应曲线

Fig. 5 Response curve of SnO₂ sensor with hydrothermal synthesis 6 h and annealing at 370 °C to ethanol vapor

氧化锡中由于 O^{2-} 空位的存在,环境中的氧 (O_2) 会吸附于材料表面,氧从其表面获取电子而带负电荷,会使氧化锡表面空间电荷层区域的传导电子数减少,造成表面电荷率降低,使材料呈高阻态。反应为



式中 O_{ad}^{n-} 表示吸附氧, n 为若干个。

当 n 型半导体气敏材料处于还原性气体氛围当中时,还原性气体会与材料表面吸附的氧发生氧化还原反应,被氧俘获的电子被释放并返回材料表面,使其传导电子数增加,从而使材料的电阻降低,还原性气体的浓度影响着材料表面的氧浓度,进而造成材料阻值的变化。由于纳米棒结构的表面积大,表面活性高,所以其吸附能力强,灵敏度高。对于氧化锡来讲,自由电子和空穴通过扩散运动,从粒子内部迁移到表面与吸附在氧化锡材料表面的乙醇分子发生如下反应^[9,13]

3.2.1 水热合成时间对样品气敏特性的影响

图 6 测试了水热合成反应时间分别为 30 min, 1 h,3 h,6 h,10 h 时,退火温度为 370 °C 的氧化锡样品室温下对 100 mg/L 乙醇气体的灵敏度曲线,发现随着反应时间的升高,灵敏度逐渐增大,但是反应时间 6~10 h 变化较小,逐渐趋于稳定。由于 30 min 时,时间太短,水热合成高温高压的环境刚刚形成,体系内反应生成材料还未形成向某一方生

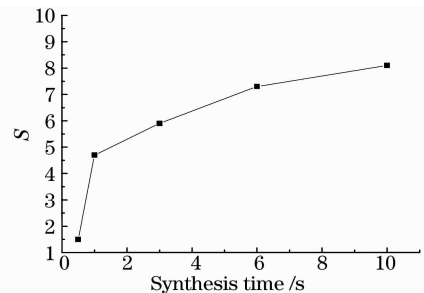
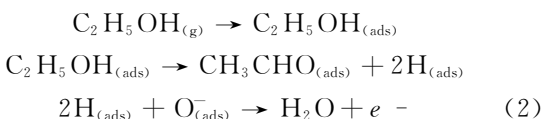


图 6 不同水热合成时间氧化锡对乙醇气体灵敏度曲线
Fig. 6 Sensitivity curve of SnO₂ sensor to ethanol vapor in different hydrothermal synthesis times



长的趋势,随着反应时间的延长,产物逐渐形成纳米棒结构,表面活性增大,气体灵敏度升高,当时间达到6 h以上时,反应趋于稳定,结构变化不大,所以灵敏度气变化也不大。

3.2.2 退火温度对样品气敏特性的影响

图7为不同退火温度下氧化锡纳米棒对乙醇气敏特性的影响,在250℃退火时,纳米氧化锡材料对乙醇气体几乎没有表现出敏感特性,随着温度升高到500℃,灵敏度逐渐升高,但是600℃退火后,对乙醇气体的灵敏度反而降低。在250℃时,样品结晶较差,随着退火温度的升高,氧化锡纳米结构晶化逐渐完全,活性提高,但是过高的热处理温度,又容易引起晶粒之间的粘连和表面失活,反而降低材料的气敏特性,从而确定500℃为最合适的退火温度。

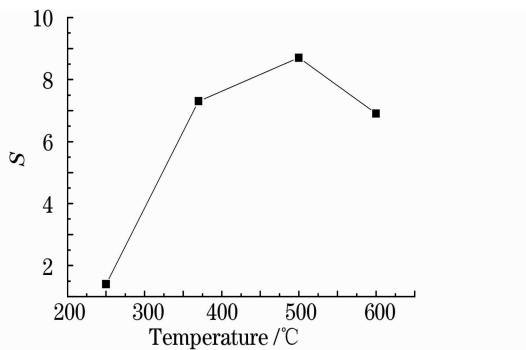


图7 不同退火温度下氧化锡对乙醇气体灵敏度曲线
Fig. 7 Sensitivity curve of SnO₂ sensor to ethanol vapor in different annealing temperatures

3.3 室温紫外光激活氧化锡样品的气敏特性

将经过6 h水热合成反应、500℃退火的样品,在365 nm附近的紫外光照射下(激发光源为FL8BLB灯管,波长300~400 nm,波的中心峰位370 nm)进行测试,得到图8(a)的结果,将该样品浸入自制得氧化锡溶胶-凝胶液中30 min,做干燥退火处理后,再进行光激活气敏测试得到图8(b)的结果。光照灵敏度由 $S_1 = R_0/R_1$ 表示(R_0 为在空气中元件电阻, R_1 为光照后元件稳定时的电阻),光照对气体的灵敏度由 $S_2 = R_1/R_2$ (R_2 为光照情况下通入乙醇气体后元件的稳定电阻),总的灵敏度由 $S_0 = S_1 \times S_2 = R_0/R_2$ 表示。图中显示由水热合成法得到的氧化锡样品紫外光照下光电导变化较小,对气体的灵敏度提高较低,而经过溶胶-凝胶浸泡过的氧化锡样品有很好的光敏特性,在光照下对气体的灵敏度也比无光照时增大很多,其中 $S_1 = 1.5$, $S_2 = 11$, $S_0 = 16.5$,另外响应时间和恢复时间也非常快,都在5 s以内。

在对氧化锡进行紫外光照测试的过程中,对光敏电导起作用的主要有两种机制^[14~15]:在空气中,由于电子和氧分子的相互作用,氧气吸附在氧化锡表面并与周围的自由电子结合生成 O_2^- 层: $O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O_2^-$,就降低了氧化锡载流子的浓度,从而使电导率下降。在紫外光照射下, O_2^- 将和光生空穴重新结合,使氧化锡恢复到初始的电子状态;其次,由于光照的光子能量大于施主能级能量,电子从施主能级跃迁到导带成为自由电子,产生更多的电

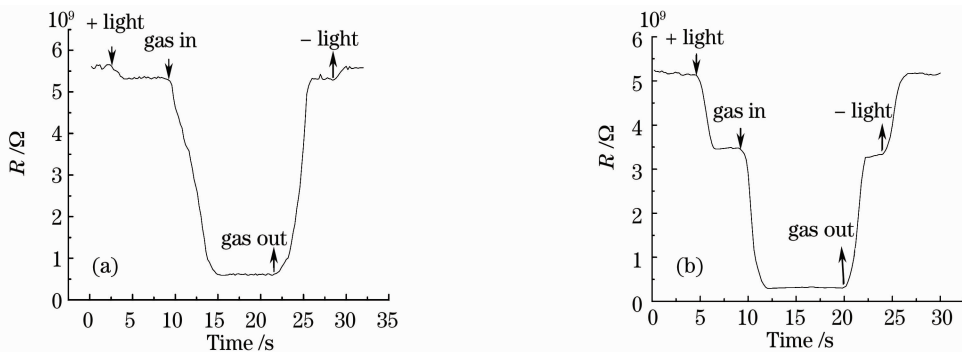


图8 紫外光激活时氧化锡对乙醇气体的气敏响应曲线

Fig. 8 Response curve of SnO₂ sensor to ethanol vapor at UV light

子-空穴对,这些光生载流子将显著提高半导体的电导率,材料电导率的变化表现为 O_2 和紫外光相互竞争的结果。在实验当中发现紫外光激发对水热合成法制备的氧化锡材料的气体敏感特性提高较低,初步认为该结构材料的光生电子-空穴对寿命

较短,而溶胶-凝胶法制备的氧化锡结构虽然其室温下气敏特性一般,但光生电子-空穴对寿命长,电导率明显提高,所以本文认为将水热合成制备的样品经过溶胶-凝胶氧化锡浸入处理,两种方法结合可以得到不错的效果。

4 结 论

采用水热合成的方法,在玻璃衬底上制备了氧化锡纳米棒阵列。在室温下,水热反应 6 h,退火温度 500 ℃时,样品获得了最佳的乙醇敏感特性。该样品经紫外光激活,溶胶-凝胶氧化锡浸入处理后室温测试显示了较好的光敏特性,响应和恢复时间均在 5 s 以内,对乙醇的气敏特性比无光照时明显提高,且响应和恢复时间保持在 5 s 以内。

参 考 文 献

- Xu Yanping, Gu Zhengtian, Chen Jiabi *et al.*. Structure optimization of long-period fiber grating gas-sensing film sensors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(3): 326~330
徐艳平, 顾铮天, 陈家璧等. 长周期光纤光栅气敏薄膜传感器结构优化 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(3): 326~330
- Su Hongbo, Dai Jiangnan, Wang Li *et al.*. Optical properties of ZnO thin film grown by atmospheric pressure-metal organic chemical vapor deposition using N₂O as oxygen precursor [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 1112~1114
苏宏波, 戴江南, 王立等. N₂O 为氧源金属有机化学气相沉积生长 ZnO 薄膜的光学性能研究 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 1112~1114
- Huang Yuanming, Deng Yuan, Zhou Fufang, Zhai Baogai. Photonic crystals prepared with Sol-Gel technique [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(s2): 280~283
黄远明, 邓元, 周甫方等. 溶胶-凝胶法合成光子晶体材料 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(s2): 280~283
- Cornel Cobianu, Cristian Savaniu, Pietro Siciliano *et al.*. SnO₂ sol-gel derived thin films for integrated gas sensors [J]. *Sensor. Actuat. B-Chen.*, 2001, **77**(1-2): 496~502
- E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, *et al.*. Light enhanced gas sensing properties of indium dioxide and tin oxide sensors [J]. *Sensor Actuator B*, 2000, **65**(1-3): 260~263
- E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri. UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperature [J]. *Sensor Actuator B-Chen.*, 2001, **78**(1-3): 73~77
- K. Anothainart, M. Burgmair, A. Karthigeyan *et al.*. Light enhanced NO₂ gas sensing with tin oxide at room temperature: conductance and work function measurements [J]. *Sensor. Actuat. B-Chen.*, 2003, **93**(1-3): 580~584
- Yanghai Gui, Shumian Li, Jiaqiang Xu *et al.*. Study on TiO₂-doped ZnO thick film gas sensors enhanced by UV light at room temperature [J]. *Microelectronics Journal*, 2008, **39**(9): 1120~1125
- Gui Yanghai, Zhang Yong, Wang Huanxin *et al.*. Study on gas sensing properties of gas sensor enhanced by light at room temperature [J]. *Electronic Components and Materials*, 2008, **27**(2): 13~15
桂阳海, 张勇, 王焕新等. 气敏元件室温光激发气敏性能研究 [J]. *电子元件与材料*, 2008, **27**(2): 13~15
- Liu Xinfu, Du Zhanping, Li Weimin. Principle and Application of Semiconductor Technology Measurement [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2007. 7~18
刘新福, 杜占平, 李为民. 半导体测试技术原理与应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007. 7~18
- Caixin Guo, Minhua Cao, Changwen Hu. A novel and low-temperature hydrothermal synthesis of SnO₂ nanorods [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**(7): 929~931
- Albrecht Rabenau. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1985, **24**(12): 1026~1040
- J. Ge, J. Wang, H. Zhang *et al.*. High ethanol sensitive SnO₂ microspheres [J]. *Sensor. Actuat. B-Chen.*, 2006, **113**(2): 937~943
- H. Kind, H. Yan, B. Messer, *et al.*. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches [J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(2): 158~160
- C. Xirouchaki, G. Kiriakidis, T. F. Pedersen, *et al.*. Photoreduction and oxidation of as-deposited microcrystalline indium oxide [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(12): 9349~9351