

一维ZnO 纳米线及其气敏特性

YiWei ZnO NaMiXian JiQi QiMin TeXing

于灵敏 著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

一维 ZnO 纳米线及其 气敏特性

于灵敏 著

國防工業出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书以一维 ZnO 纳米线的气敏特性为基础,系统地分析 ZnO 的基本性质、ZnO 纳米线的制备工艺、ZnO 纳米线的生长机制、ZnO 纳米线的内部掺杂、表面修饰与气敏性能的关系、ZnO 纳米线与有机导电聚合物的复合与气敏性能的关系,将这些基本理论和基本特性应用于 ZnO 纳米线对混合气体中气体种类和气体浓度的识别,利用第一性原理计算建立 Ga 掺杂的 ZnO 晶体模型,研究 Ga 掺杂对 ZnO 晶体结构和电子结构的影响,在此基础上,建立完整的气敏机理模型,为进一步开发新型气敏材料提供理论指导。

本书可作为高等院校材料、物理、化学及相关专业的本科生和研究生教材也可供从事一维 ZnO 纳米材料和气敏传感器研究工作的科研人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

一维 ZnO 纳米线及其气敏特性/于灵敏著. —北京:
国防工业出版社,2014.9
ISBN 978-7-118-09754-2

I. ①—… II. ①于… III. ①氧化锌—纳米材料—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 219987 号



国防工业出版社出版发行
(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)
三河市腾飞印务有限公司印刷
新华书店经售

*

开本 880 × 1230 1/32 印张 5 5/8 字数 210 千字

2014 年 9 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—1500 册 定价 36.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

前 言

纳米科学和技术是具有前沿性、交叉性和多学科特征的新兴研究领域,也是融前沿科学与高技术于一体的完整体系。纳米技术将引导 21 世纪技术的发展,纳米技术的创新将诱导下一次工业革命。而纳米材料和技术是纳米科技领域最富有活力、研究内涵十分丰富的学科分支,也是该领域一个基本的、核心的组成部分。

在众多的纳米材料体系中,由于一维 ZnO 纳米材料的结构特点及其优异的光、电、磁、力等特性,使其在纳米光电子器件、纳米机械、纳米生物探测、纳米传感器等领域具有极大的应用潜力,在世界范围内成为纳米材料体系中最重要,也是最被广泛关注的研究对象之一。

纳米 ZnO 气敏传感器的研究是近年来国际上的研究热点。如果采用 ZnO 纳米颗粒或纳米薄膜作为气敏材料,在高温下工作时纳米颗粒会发生严重的团聚现象,从而降低比表面积;更严重的是,还会出现晶粒吞并、长大的陶瓷化过程。这就限制了 ZnO 纳米薄膜或纳米颗粒在气敏传感器中的应用和发展。

纳米线作为一维纳米材料,在介观物理和纳米器件中具有独特的作用,为人们研究物质的电学、热传导、机械等性能和维度的关系提供了一种理想的研究对象。同时,纳米线具有比薄膜大得多的比表面积且在高温下工作不会发生团聚。因而,如果能采用这些一维纳米结构制作气敏传感器,可大大提高气敏传感器的灵敏度和响应速度,并且可望实现气敏传感器的室温工作。

自 2005 年起,作者所在的研究小组就开始开展 ZnO 纳米材料研究,并以此作为研究小组重要的研究领域。

本书内容主要涵盖了作者所在的研究小组在一维 ZnO 纳米材料及气敏传感器研究中取得的成果。全书内容分为 7 章:第 1 章为气敏

传感器概述;第2章介绍 ZnO 纳米线的制备与表征;第3章介绍纯 ZnO 纳米线的气敏特性;第4章介绍金属掺杂及表面修饰 ZnO 的气敏特性;第5章介绍有机导电材料与 ZnO 纳米线复合的气敏特性;第6章介绍 ZnO 纳米线气敏传感器对气体的识别;第7章介绍 Ga 掺杂改性 ZnO 的第一性原理计算。

在此,作者衷心感谢导师范新会教授和严文教授,正是他们的指导和引领,才使作者得到多年的科学研究训练,并步入了科学研究的道路,在科学的道路上不断进取。

作者还要感谢研究组的其他同事和研究生,他们是王鑫、陈建、李炳、刘建刚、张克良、马雪红、林贺、岳苗、吴琳琅、税婧仪、曹磊、雷曼、韦建松、刘盛、杨冰、张荣、李娇等。

作者感谢国家自然科学基金委员会(50202177,51072156)、陕西省科技厅自然科学基金委员会(2008k06-11)、陕西省教育厅自然科学基金委员会(2009Jk504,2013JK0930,2007JK078)等提供的项目和资金资助,使作者近8年来一直能持续、系统和深入地开展一维 ZnO 纳米材料和气敏传感器的相关研究工作。

希望本书能为从事一维 ZnO 纳米材料与气敏传感器相关研究的科研人员,以及材料、物理、化学和相关专业的教师和学生提供有益的参考。

由于纳米材料的研究日新月异,加之作者的研究领域有限,书中难免存在疏漏,在此恳请同行和读者指正批评。

本书的出版得到了西安工业大学专著资金等的资助。

于灵敏

2014年9月于西安工业大学

目 录

第 1 章 气敏传感器概述	1
1.1 气敏传感器简介	1
1.2 金属氧化物气敏传感器的结构分类	2
1.3 金属氧化物气敏传感器的膜厚分类与特点	4
1.4 金属氧化物气敏传感器的加热方式分类与特点	5
1.5 半导体金属氧化物的气敏机理研究	7
1.5.1 离子吸附模型	7
1.5.2 多孔膜模型和致密膜模型	8
1.5.3 气敏机理通式	9
1.6 掺杂理论	13
1.6.1 内部掺杂	13
1.6.2 外部掺杂	13
1.7 气体传感器的发展趋势	15
1.7.1 新型气敏材料的探索与开发	15
1.7.2 对现有材料的改进	15
1.7.3 气体传感器的微型化、智能化和防尘化	15
1.7.4 加强气敏机理的研究	16
1.7.5 气敏元件的多品种化、低功耗和常温化	16
1.7.6 基础研究日趋活跃	16
1.7.7 纳米材料的应用	17
参考文献	18
第 2 章 ZnO 纳米线的制备与表征	21
2.1 ZnO 简介	21
2.1.1 ZnO 的结构	21

2.1.2	ZnO 应用前景	25
2.2	物理热蒸发法制备 ZnO 纳米线	26
2.2.1	工艺设备	26
2.2.2	制备工艺过程	27
2.2.3	设备及 ZnO 纳米线	27
2.2.4	工艺参数的影响	28
2.2.5	透射电子显微镜(TEM)表征	34
2.2.6	ZnO 纳米线的生长机制分析	36
2.2.7	X 射线衍射	38
2.3	Al ₂ O ₃ 模板法制备 ZnO 纳米线	38
2.3.1	工艺流程	38
2.3.2	电化学抛光后的铝箔表面形貌分析	43
2.3.3	Al ₂ O ₃ 模板的 FESEM 图及 XRD 图	44
2.3.4	ZnO 纳米线的 FESEM 图及 EDX 图	45
2.3.5	多孔氧化铝膜的形成机理	46
2.3.6	模板法沉积 ZnO 纳米线的机理分析	47
	参考文献	49
第 3 章	纯 ZnO 纳米线的气敏特性	52
3.1	气体传感器的制备	52
3.2	气敏元件的制备工艺流程	52
3.3	元件的气敏性能测试方法	54
3.3.1	元件的气敏性能测试装置与原理	54
3.3.2	气敏元件的测试方法	57
3.3.3	气敏元件的主要性能参数及其计算公式	58
3.4	纯 ZnO 纳米线的气敏性能	60
3.4.1	ZnO 气敏基料的制备	60
3.4.2	不同烧结温度下 ZnO 纳米线的形貌图	61
3.4.3	烧结温度对 ZnO 纳米线乙醇蒸气性能的影响	62
3.5	气敏机理与影响因素	67
3.5.1	气敏机理探讨	67
3.5.2	ZnO 纳米线对乙醇的气敏机理	68

3.5.3	影响气敏机理的主要因素	70
参考文献		71
第4章	金属掺杂及表面修饰 ZnO 纳米线的气敏特性	73
4.1	ZnO 纳米线表面修饰 Ag 纳米颗粒的气敏性能	74
4.1.1	Ag 纳米颗粒表面修饰 ZnO 纳米线的制备	74
4.1.2	Ag 纳米颗粒表面修饰 ZnO 纳米线的表面形貌图 ...	74
4.1.3	Ag 纳米颗粒修饰的 ZnO 纳米线的 XRD 图	75
4.1.4	Ag 纳米颗粒修饰对 ZnO 纳米线的气敏特性的 影响	75
4.2	其他元素掺杂对 ZnO 纳米线气敏性能的影响	77
4.2.1	元素掺杂 ZnO 纳米线的制备	77
4.2.2	其他元素掺杂对 ZnO 纳米线温度—灵敏度曲线 ...	78
4.2.3	元素掺杂的 ZnO 纳米线对乙醇蒸气的响应—恢复 特性	79
4.2.4	元素掺杂的 ZnO 纳米线的 XRD 图	80
4.2.5	紫光激发对 Ag 纳米颗粒修饰 ZnO 纳米线气敏 性能的影响	81
4.2.6	紫光激发对 ZnO 纳米线气敏性能提高的原因 分析	84
4.3	掺杂提高气体灵敏度的机理分析	85
4.3.1	掺杂提高气体灵敏度的基本原理	85
4.3.2	稀土氧化物掺杂提高 ZnO 纳米线气体灵敏度的 原因分析	85
4.3.3	金属掺杂提高 ZnO 纳米线气体灵敏度的原因 分析	86
4.3.4	Ag 纳米颗粒修饰对提高 ZnO 纳米线气敏元件 电阻的原因分析	86
4.3.5	Ag 纳米颗粒修饰对提高 ZnO 纳米线气敏元件 乙醇灵敏度的原因分析	87
4.3.6	不同掺杂对提高 ZnO 纳米线对不同气体灵敏度 的选择性分析	87

参考文献	88
第 5 章 有机导电材料与 ZnO 纳米线复合的气敏特性	90
5.1 导电高分子简介	90
5.2 聚苯胺简介	91
5.2.1 聚苯胺的合成	91
5.2.2 聚苯胺的聚合机理	92
5.2.3 聚苯胺的导电机理及气敏机理	94
5.3 聚苯胺的制备	95
5.3.1 聚苯胺的制备工艺 ^[17]	96
5.3.2 制备聚苯胺与氧化锌的复合材料	97
5.3.3 聚苯胺的表征	97
5.3.4 工艺参数对纯聚苯胺 NH ₃ 气体灵敏度的影响	100
5.4 工艺参数对于聚苯胺-氧化锌复合材料 NH ₃ 气敏性能的影响	105
5.4.1 目标气体浓度的影响	105
5.4.2 复合材料的复合比例的影响	106
5.4.3 工作温度的影响	107
5.4.4 复合材料的响应-恢复性能	107
参考文献	109
第 6 章 ZnO 纳米线气敏传感器对气体的识别	111
6.1 气体的识别检测	111
6.1.1 气体识别检测简介	111
6.1.2 气体识别检测技术的发展	111
6.2 ZnO 纳米线气敏元件对气体种类的判别	112
6.2.1 ZnO 纳米线气敏元件阵列	112
6.2.2 识别气体种类的最近邻域法	112
6.2.3 ZnO 纳米线气敏元件阵列对单一样气的测试和识别	116
6.2.4 ZnO 纳米线气敏元件阵列对混合气体的识别	118
6.3 ZnO 纳米线气敏元件对气体浓度的初步判定	120
6.3.1 利用 ZnO 纳米线气敏元件对气体浓度进行判定的机理	120

6.3.2	利用 ZnO 纳米线气敏元件性能与测试气体浓度 关系曲线的拟合方程对气体浓度进行判定	122
6.4	基于神经网络的纳米 ZnO 气敏传感器阵列的气体 识别	127
6.4.1	人工神经网络简介	127
6.4.2	纳米 ZnO 基气敏传感器阵列的构建	127
6.4.3	基于 BP 神经网络对目标混合气体种类的识别 ...	128
6.4.4	气体种类的识别	130
6.4.5	相对浓度高低的识别	131
	参考文献	132
第 7 章	Ga 掺杂改性 ZnO 的第一性原理计算	133
7.1	计算材料学方法简介	133
7.2	第一性原理简述	134
7.2.1	密度泛函理论的简述	134
7.2.2	CASTEP 简介	135
7.2.3	赝势平面波方法	136
7.2.4	结构优化	137
7.3	计算方法和理论模型	138
7.3.1	计算方法	138
7.3.2	理论模型	138
7.4	Ga 掺杂 ZnO 的晶体结构和电子结构	139
7.4.1	Ga 掺杂 ZnO 的晶格结构	139
7.4.2	形成能的计算	140
7.4.3	Ga 掺杂 ZnO 电子结构	140
7.5	Ga 掺杂 ZnO 的气敏机理	146
7.5.1	吸附机理	147
7.5.2	理论模型和计算方法	147
7.5.3	本征 ZnO 对 CO 的气敏机理	149
7.5.4	Ga 掺杂 ZnO 对 CO 的气敏机理	151
	参考文献	153

第 1 章 气敏传感器概述

1.1 气敏传感器简介

传感器是指能够感知外界条件(声、光、电、磁、力、热等)的变化,并将这种变化转换成可测量信号的测量仪器。传感器中的气体传感器能够快速而准确地监控环境中的各种有毒、有害、易燃、易爆气体,因而在煤矿、环境监控、工业生产、国防、汽车尾气等领域都有重要的作用与巨大的需求。

气体传感器的种类繁多,分类方法也不尽相同,目前也没有一个严密而统一的分类标准。当前比较常用的分类标准是按照气体传感器的组成、敏感原理和工作特性的角度进行分类的,如图 1.1.1^[1]所示。

在 20 世纪 60 年代,半导体材料被开发应用于气体传感器领域以来,就因为其体积小、价格低廉、结构简单等特点越来越受到人们的广泛关注。从图 1.1.1 中的分类可以直观地看出,半导体气体传感器还可以进一步细分为电阻型和非电阻型两大类。目前,人们在实验上研究和分析最多的半导体气体传感器是电阻型的气体传感器。电阻型半导体气体传感器是利用敏感材料表面吸附—脱附气体时,材料的电阻发生变化的原理进行工作的。反映气体传感器的主要性能指标有灵敏度、响应与恢复时间、选择性和稳定性等。灵敏度主要反映传感器对于目标气体的灵敏能力的高低,通常用电阻的比值定义。响应与恢复时间表征传感器对环境气氛改变的反应速度,通常用完成 90% 的电阻变化量所需时间定义。选择性反映传感器的抗干扰能力;稳定性则是指传感器能够正常工作的时间长短,是传感器能否实际应用的一个最重要的指标^[2]。

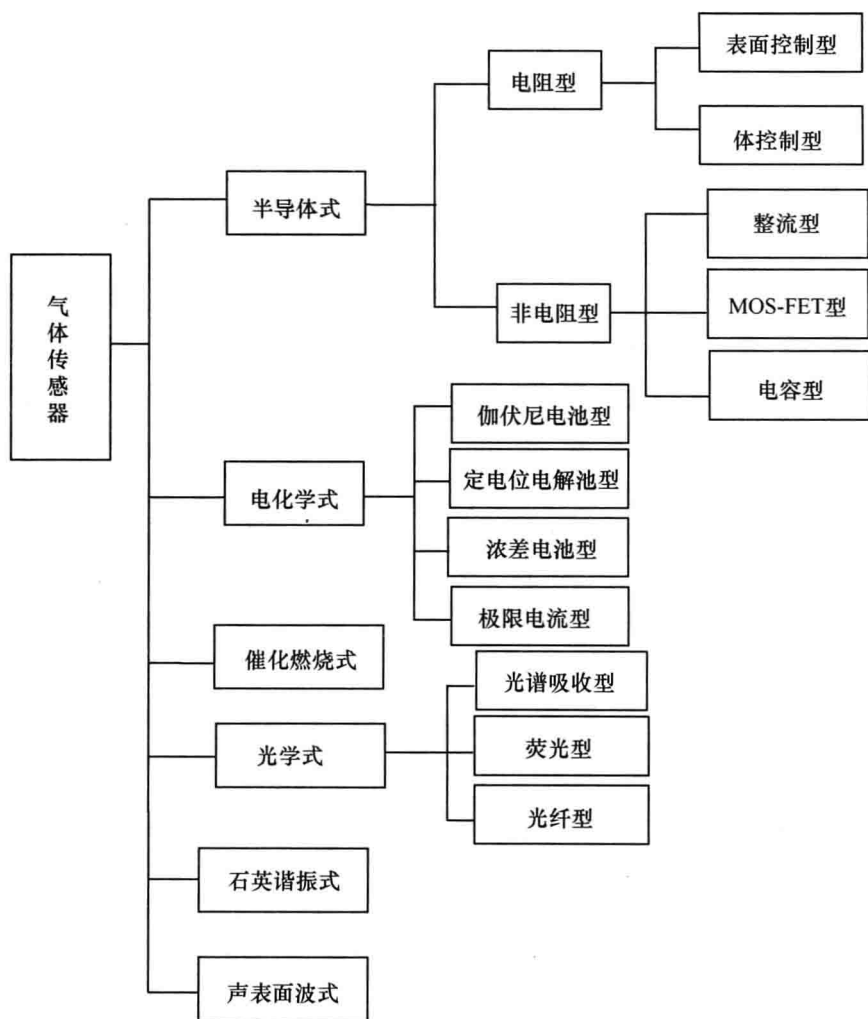


图 1.1.1 气体传感器的分类^[1]

1.2 金属氧化物气敏传感器的结构分类

从结构上分类,目前应用较多的金属氧化物气敏传感器主要是陶瓷管气敏传感器和平板气敏传感器。其中,平板气敏传感器由于具有良好的一致性和机械稳定性、生产成本低、便于批量化生产以及易于小型化和集成化等优点,因而具有更大的发展潜力和更好的应用前景。

1. 陶瓷管气敏传感器

陶瓷管气敏传感器一般的构造:在 Al_2O_3 陶瓷管的两端各沉积出一个金属环作为测试电极,把作为加热器的 $\text{Ni}-\text{Cr}$ 加热丝置于陶瓷管内部,把气敏材料涂覆于两金属环之间的陶瓷管上作为气敏膜。图 1.2.1 是陶瓷管气敏传感器的示意图^[2]。该类气敏传感器的制作工艺简单、生产周期短,是最早投入市场,实现商用化的一类传感器。但是,由于它存在一致性差、机械稳定性低、能耗高、体积大和成本高等缺点,严重阻碍了在现实生活中的应用。

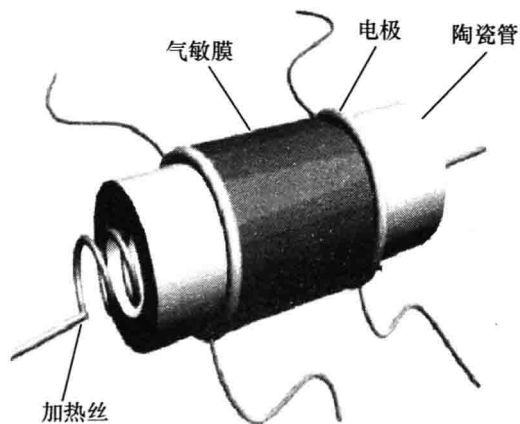


图 1.2.1 陶瓷管气敏传感器的示意图

2. 平板气敏传感器

平板气敏传感器的基本构造:气敏膜、电极和加热器放置于同一绝缘基片上。根据气敏膜和加热器的相对位置不同,此类气敏传感器分为叠层式和共面式。叠层式气敏传感器的加热器置于气敏膜下面。图 1.2.2 是叠层式气敏传感器的示意图^[3]。这种气敏传感器的制作工艺复杂、技术难度大,从而导致制造成本较高。但是,由于采用改叠加结构使加热器的热量最有效地提供给气敏膜,减小热量的散失,从而显著降低了气敏传感器的能耗。另外,这种叠加结构的气敏传感器由于加热器位于气敏膜的下方,导致器件的面积大大减小了,从而使其被制作的更加微小。共面式气敏传感器的加热器和气敏膜处于同一平面上。图 1.2.3 是共面式气敏传感器的示意图^[4]。与叠层式气敏传感器相比,该种气敏传感器的制作工艺简单,但能耗高。并且,由于加热器

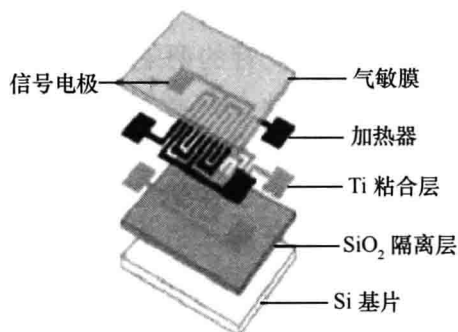


图 1.2.2 叠层式气敏传感器的示意图

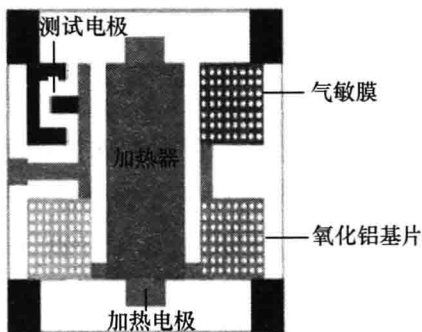


图 1.2.3 共面式气敏传感器的示意图

与气敏膜共面,导致器件的面积增大,气敏传感器的制作尺寸变大。总之,相比与陶瓷管气敏传感器,平板气敏传感器在一致性、机械稳定性和能耗方面都得到了大大改善,并显著降低了成本,减小了尺寸。

1.3 金属氧化物气敏传感器的膜厚分类与特点

根据膜厚,气敏膜可以分为薄膜和厚膜,前者的厚度一般为 20 ~ 1000nm,而后的膜厚达数微米^[6]。膜厚的不同,对应的气敏膜制备技术也不同。

1. 薄膜^[7]

制备薄膜的方法有溅射法、液相外延法、溶胶—凝胶法、热蒸发法。制备薄膜的最常用技术是溅射法,主要分为反应磁控溅射法、高频溅射法和直流溅射法等^[8]。溅射法的优点:可以制备多种纳米金属,不但可以制备高熔点金属,也可以制备低熔点金属;制备多组元化合物纳米颗粒;制备参数容易控制,制备的粒径均匀。

液相外延生长—氧化法采用磁控溅射在高于 Sn 的熔点的温度下,在基片上沉积 Sn 膜层,然后把 Sn 膜置于 250℃ 保温 6h 使之氧化,经过退火,制备出 SnO₂ 薄膜^[9]。该方法制备出的 SnO₂ 薄膜,具有多孔、疏松、灵敏度高和稳定性好的优点,缺点是不能与微电子工艺兼容^[10]。

溶胶—凝胶法一般是把有机或无机金属盐溶于水或有机溶剂中,然后用乙酸或氨水滴定调节 pH 值,从而形成具有一定黏度的溶胶,最后利

用提拉方法或匀胶机制备出薄膜^[11]。该方法还可以制备出多组分的薄膜,薄膜出现的裂化和收缩问题可以通过增添填料进行改善,而薄膜的性能则通过掺入金属离子和控制凝胶过程中的反应条件得到改善。

热蒸发法是在高温情况下利用在衬底上沉积原料蒸气制备薄膜。Randhawa 等人通过高温蒸发金属,先在真空中制备出合金,然后把合金加热蒸发,在有氧气的气氛下沉积,从而制备出复合金属氧化物薄膜^[12]。

2. 厚膜^[6]

制备厚膜最常用的技术是丝网印刷法。该方法一般先将金属氧化物粉体与有机物均匀混合制备出气敏浆料,然后利用丝网印刷机把气敏浆料印刷到基片上,通过烧结得到气敏厚膜。丝网印刷法制备的厚膜均匀平整,并且膜厚可控。Kanda 等人报道了基于催化剂 Pd 和 Pt 的 WO_3 厚膜传感器对甲苯、乙苯等有机挥发气体的探测浓度可达 $\times 10^{-9}$ 量级,在 10×10^{-9} 的浓度时,器件的电阻变化可达 2 个数量级。该厚膜传感器的结构如图 1.3.1 所示。他们实验后得出的结论是晶粒尺寸为 85nm、厚为 35 μm 的 WO_3 厚膜在工作温度为 400 °C 时得到的气敏性质最佳。

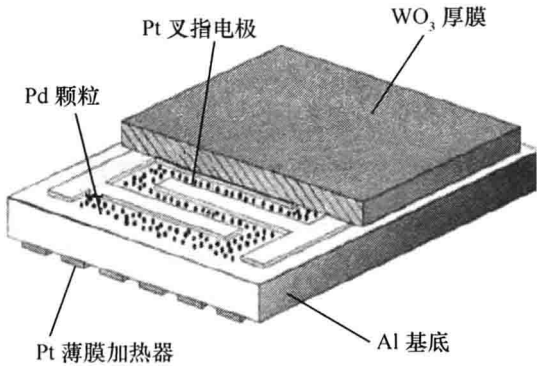


图 1.3.1 WO_3 厚膜传感器的结构图

1.4 金属氧化物气敏传感器的加热方式分类与特点

按照加热方式的不同,烧结型传感器还可以分为直热式和旁热式两种。直热式气体传感器最显著的特点是传感器的加热电极和测

量电极都直接被敏感半导体材料包覆,优点是敏感材料直接受热,不存在热损耗;但其缺点也比较明显,如果加热丝与材料的热膨胀系数不匹配,则很容易导致电极与敏感材料接触不良,从而影响其气敏特性。

旁热式传感器的实物和结构如图 1.4.1 所示。器件的基本结构主要由陶瓷管、信号电极和加热电极组成。将敏感材料涂覆在有 Au 信号电极的陶瓷管上,在陶瓷管中插入一个 Ni - Cr 合金丝作为器件的加热电极就构成了一个典型的旁热式气体传感器件。它同样具有工艺简单和成本低廉的优点,但由于膜厚不易控制和热损耗使得器件存在一致性较差和功耗较高等问题。

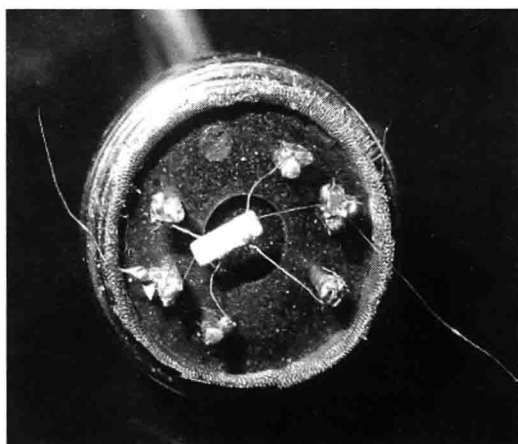


图 1.4.1 旁热式气体传感器件的实物及结构示意图^[3]

薄膜型气体传感器是利用 MEMS 技术制作的一类微结构传感器。利用集成半导体工艺在 Si 等基底上先制作信号电极和加热电极,然后通过水热、蒸发或溅射一薄层敏感材料的方法得到薄膜型传感器件。这种传感器有很多的优点,如微型化、低能耗、一致性、易集成等,是目前发展最快、最有前途的一类气体传感器。Gong 等人报道了基于 MEMS 技术制作了 Al_2O_3 为衬底的 Ag 掺杂的 SnO_2 薄膜传感器,对 H_2S 的检测浓度在工作温度为 70°C 时可达 1×10^{-6} , 如图 1.4.2 所示^[13]。他们制作的薄膜传感器结构布局合理,信号串扰也很小,对薄膜传感器技术发展起到了巨大的推动,已经具有相当实用的价值。

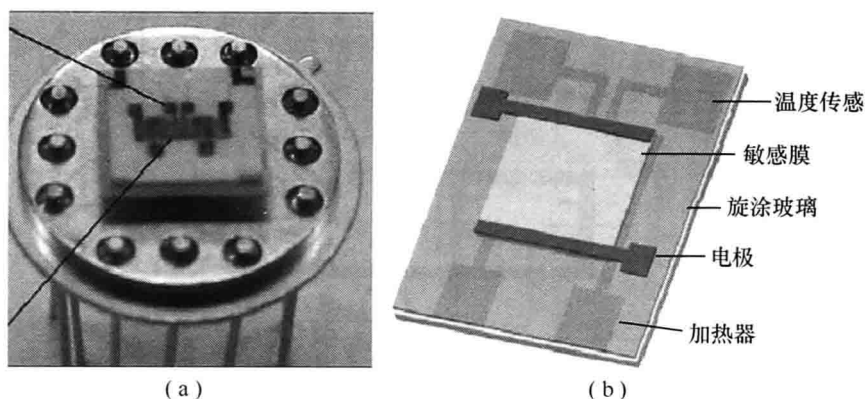


图 1.4.2 薄膜气体传感器的实物及结构图^[13]

1.5 半导体金属氧化物的气敏机理研究

金属氧化物气敏传感器的工作原理非常简单,但其气敏机理相当复杂。金属氧化物气敏传感器的气敏机理是以发生在多晶金属氧化物半导体膜晶界处的气体/金属氧化物半导体表面的反应为基础。这些反应包括金属氧化物半导体的氧化/还原过程,直接发生在金属氧化物半导体上的吸附和通过与本来吸附空气中的氧气相关的表面态反应的吸附,从非定域导带到定域表面态和从定域表面态到非定域导带的电子转移,催化效应,还有发生在不同吸附物质之间复杂的表面化学反应^[14-18]。图 1.5.1 展示了这些反应过程对金属氧化物半导体物理性能的影响^[19]。这些表面现象的影响是可逆的,并且显著引起电阻的变化(例如,以 n 型半导体氧化物为例,当暴露在氧化性气体中时电阻上升,当暴露在还原性气体中时电阻下降)。很容易检测到电阻的变化,并以此检测周围环境中的气体^[19]。这些表面化学现象对气敏响应的影响,可以通过下面对气敏机理的介绍进行理解。

1.5.1 离子吸附模型

目前,离子吸附模型占据着对金属氧化气敏机理进行解释的主流^[20],该模型包括氧离子化和氧离子与测试气体反应这两个过程。以