

TiO₂

纳米层壳结构薄膜氧传感器

张辉军◇著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

TiO₂

纳米层壳结构薄膜氧传感器

张辉军◇著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

TiO₂ 纳米层壳结构薄膜氧传感器 / 张辉军著. -- 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社, 2013. 11
ISBN 978 - 7 - 81129 - 623 - 5

I. ①T… II. ①张… III. ①传感器 IV. ①TP212

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 132425 号

TiO₂ 纳米层壳结构薄膜氧传感器

TiO₂ NAMI CENGKE JIEGOU BOMO YANGCHUANGANQI

张辉军 著

责任编辑 张永生 于 丹
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 880 × 1230 1/32
印 张 4.5
字 数 97 千
版 次 2013 年 11 月第 1 版
印 次 2013 年 11 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 81129 - 623 - 5
定 价 16.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

目 录

第 1 章 气体传感器研究概述	1
1.1 半导体气体传感器简介	2
1.2 宽禁带 TiO_2 纳米半导体材料	4
1.3 国内外 TiO_2 气体传感器的研究进展	20
1.4 研究的意义及意义	29
第 2 章 薄膜特性分析与 Si/TiO_2 异质结构的能带	34
2.1 TiO_2 的晶格结构	34
2.2 氧传感器的薄膜敏感原理	38
2.3 薄膜表面空间电场、有效空间电荷层厚度 d_s 的 相关计算(一维近似)	39
2.4 Si 和 TiO_2 中载流子统计分布情况及能带结构 ...	43
2.5 Si/TiO_2 异质结构的能带图	51
第 3 章 TiO_2 纳米层壳结构薄膜氧传感器结构设计及 传输机制	62
3.1 氧传感器的基本结构	62
3.2 TiO_2 纳米层壳结构薄膜氧传感器制作工艺	64
3.3 宽禁带半导体气体传感器电流传输特性与机制 ...	68

3.4	TiO ₂ 纳米层壳结构薄膜氧传感器电流传输特性与机制	71
第 4 章	TiO ₂ 纳米层壳结构薄膜的制备	76
4.1	W - TiO ₂ 薄膜的制备与分析	77
4.2	Pt - TiO ₂ 薄膜的制备与分析	86
4.3	TiO ₂ 纳米球壳的制备与分析	91
4.4	TiO ₂ 纳米层壳结构薄膜的 TEM 与 SEM 分析	101
第 5 章	氧传感器性能的测定与分析	104
5.1	工作温度对基准电流的影响	105
5.2	环境湿度对基准电流的影响	106
5.3	输出曲线的测量	108
5.4	选择性	109
5.5	响应 - 恢复时间	111
参考文献		117
后记		137

第1章 气体传感器研究概述

目前,随着社会工业化发展进程的不断深入、科学技术发展水平的不断提高以及人类生活条件的逐年改善,人们对安全、便捷、高质量的生存环境的要求就越来越高,而安全、便捷、高质量的生存环境的实时监控就成为一项重要任务。为了满足人们对高质量、高水平生存环境的需求,满足人们对安全的生产环境以及良好的生态环境的要求,科研工作者们在各自的领域做出了不同的贡献,以确保人们所生存的环境向安全、便捷、高质量方向发展。

在对人们的生存环境监控方面的研究中,气体检测占有十分重要的地位,如气体检测在食品工业、生物医药、环境保护、安全检查、航空航天等领域发挥着十分重要的作用。^[1-6] 气体传感器因具有检测环境中的气体成分,有毒、有害气体含量及毒性等方面的优势成为众多传感器研究领域的重要内容。目前,气体传感器在有毒、有害气体检测方面的研究比较深入,产品化的气体传感器已广泛应用到易燃、易爆、有毒、有害气体泄漏,空气污染以及温室气体的检测与监控等方面。^[7-11] 近年来,食品^[12-16]、酿酒^[17-19]、新药开发^[20,21]与航空航天^[22-24]等领域对氧环境进行评估与检测,又使得气体传感器中氧传感器的研究

得到广泛的重视。特别是生物制药与食品发酵等工业生产中所需要的常温、弱氧传感器有了较快的发展。气体传感器技术,特别是结合了纳米技术、微电子与集成电路技术发展而来的微型传感器技术^[25-27]对气体的检测与监控起到了积极作用。微型传感器具有的体积小、灵敏度高、选择性高、功耗低、集成易等特点,也推进了气体传感器在工业生产和日常生活中的应用。宽禁带氧化物半导体薄膜气体传感器与现代薄膜制备技术、微电子技术等新技术相结合,使得低耗、高效的微型薄膜气体传感器的制备成为可能,并实现了薄膜气体传感器集成化、规模化生产,降低了气体传感器的制造成本。

1.1 半导体气体传感器简介

宽禁带半导体气体传感器按照其工作原理可分为电阻型半导体气体传感器和结构型半导体气体传感器两种类型,其中电阻型半导体气体传感器是目前研究较多的气体传感器类型。电阻型半导体气体传感器是利用宽禁带金属氧化物半导体薄膜表面与气体接触时半导体材料电阻变化的原理进行设计和制作的。

早在 1954 年,Brattain 等人^[28]在研究中就发现,半导体材料表面吸附某些分子或原子后电阻变化明显,但是这没有被重视,也没有得到更多的研究和应用。直到 1962 年,日本人清山哲郎等人发现宽禁带氧化物半导体表面普遍存在气敏效应,随着乙醇等气体浓度的变化,这些氧化物材料电阻产生剧烈的变化,在乙醇气体浓度增加时,n 型半导体材料电阻下降,p 型半导

体材料电阻上升,排除乙醇气体后,电阻又恢复到原值。这一发现引起了科研工作者的重视,推动了氧化物半导体气体敏感特性的研究进程。6年后,日本某公司首先开发出了掺杂 Pt、Ag 的氧化物气敏材料,气体传感器的发展正式进入了实用化阶段。此后,不同类型的气敏材料不断在市场上出现,并且在工业现代化生产及日常生活等方面得到了广泛应用。^[29-38] 目前,在气体传感器的研究工作中,气体传感器结构设计 with 气敏材料性能研究相互促进,推动了高性能气体传感器的发展。

在过去的几十年里,宽禁带氧化物半导体气体传感器经历了不断的变革,从烧结型、厚膜型发展到薄膜型、纳米结构薄膜型、硅基微结构型,其发展趋势是微型化、高集成、低功耗、高灵敏度、高选择性、高稳定性。^[39-45] 烧结型气体传感器是目前市场占有率最高的气体传感器,占 90% 以上。

根据气体传感器加热电极加热方式不同,烧结型气体传感器可分为直热式和旁热式:直热式是将加热电极与检测电极一起烧结在气敏氧化物及催化剂的混合粉体材料内,加热电极直接对气敏氧化物材料加热;旁热式一般采用陶瓷管做基片,加热电极嵌入陶瓷管内,加载了检测电极的气敏氧化物及催化剂材料烧结在陶瓷管的外壁,加热电极经陶瓷管均匀地对气敏氧化物材料加热。前期的电阻型半导体气体传感器大多是烧结型直热式器件,这类器件制备方法简单。烧结型气体传感器的缺点比较明显,它离散性大,互换性差,灵敏度低,其灵敏度在 10% 左右,正逐渐被取代或淘汰。

厚膜型气体传感器在灵敏度上有较大改善,它将气敏氧化物材料(如 SnO_2 、 ZnO 、 TiO_2)制成厚膜胶体,用丝网印刷方式制

备到带有贵金属电极的基片上,于高压或常压条件下高温烧结而成,基片一般采用 Al₂O₃、蓝宝石、陶瓷、玻璃等。这类气体传感器结构简单,机械强度高,重复性好,成本低,灵敏度也有较大提高(灵敏度能够达到 25% 左右)。但其灵敏度进一步提高受到限制,分辨率差,功率高。

当前利用硅集成电路工艺制备硅基微结构的薄膜型气体传感器^[46-53]已成为气体传感器研究的主要方向,与传统气体传感器比较,它具有损耗功率小、易于智能化、制备成本低等优点,并且灵敏度能够提高到 60% 以上。

1.2 宽禁带 TiO₂ 纳米半导体材料

1.2.1 纳米效应^[54-57]

1959 年著名的物理学家、诺贝尔奖获得者 Richard Feynman 第一次提出了纳米技术的概念。由于受到材料加工技术的限制,纳米材料直到这几十年才得到广泛的研究。纳米材料与技术的发展不仅仅是材料粒径的降低、传统亚微技术的扩展,也是人类对物质本质认识的一次飞跃。当纳米材料的粒径在 0.1 ~ 100 nm 时,从几何尺寸或材料所包含的原子或电子数量来观察,纳米材料都处在从一个单一的原子到体材料的过渡阶段。纳米粒子处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域,从微观和宏观的观点看纳米材料,这样的系统既非典型的微观系统也非典型的宏观系统,而是一种典型的介观系统。这就使纳米材料显示出许多既不同于微观材料的原子态、分子态,又不同于宏观体

材料的奇特的物理特性与化学特性。这影响到纳米材料的能带、费米能级以及逸出功等物理特性,使得纳米材料展现出许多传统材料所不具备的新效应。

1.2.1.1 表面效应^[58]

表面效应是指在纳米体系中,纳米材料表面原子占材料总原子数的比例随材料粒径变小而迅速增大所引起的材料性能的变化。纳米粒子的粒径小,位于表面的原子占总原子数的比例增大(如表1-1与图1-1所示),粒子的比表面积与粒径成反比,处于粒子表面的原子配位处于不完全饱和状态,表面原子的配位不饱和势必带来大量的悬空键和不饱和键。表面原子相对增多,表面能升高,因此纳米粒子表面具有高表面活性。表面能升高所引起的能量变化直接影响着距表面原子较近的内部原子的活性。纳米材料由此具有了较高的物理活性与化学活性。当粒径达到10 nm左右时,表面原子占总原子数比例接近20%,这对气体吸附与电荷交换、传输是非常有帮助的。由于存在固体高密度的界面,纳米薄膜所具有的塑性和韧性随着粒子粒径的减小而显著增大,这对纳米薄膜的连续性以及薄膜的抗性等有帮助。

表1-1 纳米粒子粒径与表面原子占总原子数的比例的关系

纳米粒子粒径 d (nm)	包含原子数(个)	表面原子占总原子数比例(%)
10	3×10^4	20
4	4×10^3	45
2	2.5×10^3	70
1	30	99

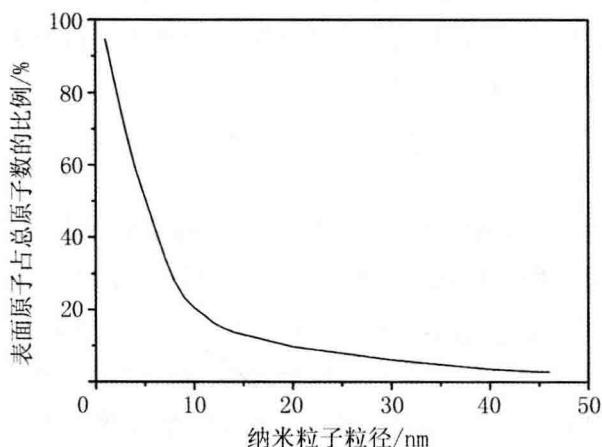


图1-1 纳米粒子粒径与表面原子占总原子数的比例的关系

1.2.1.2 小尺寸效应^[59]

小尺寸效应是指粒子的粒径变小引起的有别于宏观物理性质的变化。随着纳米粒子粒径减小到与光波波长、德布罗意波波长、玻尔半径等物理常数相近时,粒子周期性的边界条件将被破坏或受到限制,非晶态纳米粒子的表面层及相邻位置原子密度减小,会引起材料电、磁、声、热等物理性质的变化。比如大块材料的熔点是固定的,而纳米粒子的熔点会显著降低,同时其对光线的吸收率与折射率都会改变。

1.2.1.3 量子尺寸效应与量子隧道效应^[60]

当粒子粒径下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散的现象、纳米半导体粒子存在不连续的最

高被占据分子轨道和最低未被占据分子轨道能级间距变宽等现象均称为量子尺寸效应。针对半导体材料,价带与导带在体材料中可以看成是连续的,电子能级间距与原子数量之间关系为 $\Delta = 4E_F/N$ (Δ 为电子能级间距, E_F 为材料的费米能级, N 为组成材料的原子数量)。对于体材料来说, $N \rightarrow \infty$,则价带与导带的能级间距趋于零,能带准连续。而对于纳米粒子来说,原子数量 N 很小,材料的结构单元降低到纳米尺度时,其费米能级附近的电子能级由准连续变为离散,体材料准连续的能级发生分裂,特别是在宽禁带半导体中分裂后的能级间距大,当能级间距大于热能、磁能、光电子能量或超导态凝聚能时,量子尺寸效应很明显。其表面结构与电子态急剧变化,电子能级间距增大,处于分裂的量子化能级中的电子波动性使得电子的量子约束和量子传输发生变化,在一些材料中会产生量子隧道效应,使材料电子传输中的散射减小,纳米薄膜的电导率增加,粒子中电子的能级间距随着粒径的增大而增大,引起跃迁电子弛豫时间的改变。

1.2.1.4 库仑阻塞效应^[61,62]

库仑阻塞效应是20世纪80年代在纳米材料的固体物理学研究中获得的一个重要物理现象。当一个半导体物理体系达到纳米量级时,该体系的充电与放电过程不是连续的,而是量子化的,电子在进入或离开纳米体系时会受到前一个或后一个电子库仑能的影响,这在体材料中是可以忽略的,但是在纳米材料中静电力对电子转换与传输的影响是需要考虑的。

1.2.1.5 介电限域效应^[63-65]

介电限域效应是纳米粒子分散于异质介质中,由于存在界面而引起的体系介电增强的现象。当介质的折射率与粒子的折射率相差很大时,产生折射率边界,导致粒子表面和内部的场强与入射场强明显不同,产生介电限域。通常情况下异质金属氧化物半导体之间、金属氧化物与贵金属粒子之间都有可能产生介电限域效应。

当材料达到纳米量级时,表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、量子隧道效应和介电限域效应等纳米效应使纳米材料呈现出许多独特的物理性质与化学性质。气敏材料与检测气体之间的相互作用源于材料的表面吸附与电荷转换、传输,纳米材料所体现的纳米效应对气体传感器的灵敏度、选择性等性能的提高有很大的帮助。

1.2.2 国内外 TiO₂ 纳米薄膜的研究进展

宽禁带纳米半导体材料的研究一直是气体传感器研究中的重点。在众多宽禁带纳米半导体材料中,TiO₂受到了广泛关注,其原因是 TiO₂不仅是良好的气敏材料,同时它也广泛地应用于太阳能光电转化^[66-68]、纳米集成阵列 MOS 器件^[69-72]、光催化^[73]等领域。针对 TiO₂的研究对气体检测、太阳能电池、环境友好型材料与微纳器件的研发将起到极大的推动作用。

一般认为材料粒子的尺寸(粒径)减小到纳米量级时金属氧化物气体传感器敏感性增强最显著。纳米尺寸不仅使材料表面层的密度增大,而且使材料的吸附作用增大。一般来说,纳米

材料通常是根椐材料的结构来定义的,团簇、微晶和分子微粒的粒径都是 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 。当纳米技术被应用后,气体传感器在动态响应方面的敏感性也随之提高。事实上,随着材料粒子粒径的减小,材料从表面能到整个自由能的变化也变得更加显著。特别是纳米结构的氧化物半导体展示了它的一些优势:有更大的比表面积,粒子大小更适合空间电荷层的厚度。这些都使我们认识到控制导电特性和气体传感机制的重要性,尤其是当粒子粒径减小时,气体传感器敏感性显著增加。

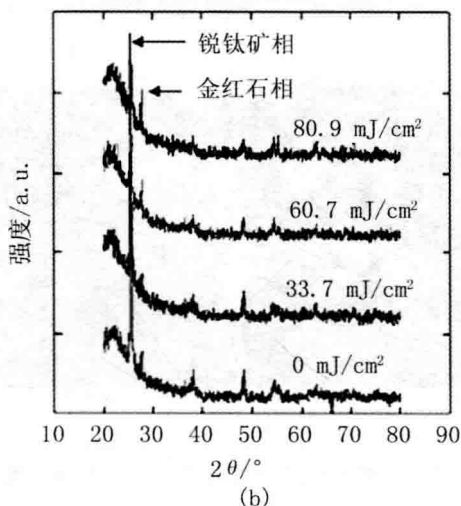
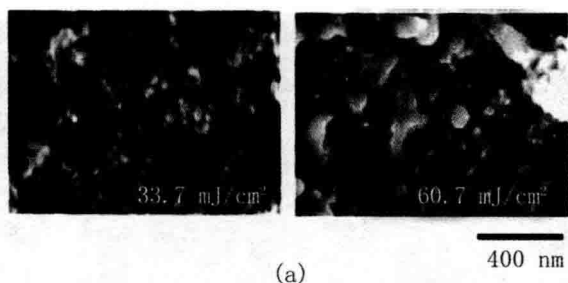
近年来,国内外针对纳米尺度的宽禁带 TiO_2 半导体的气敏研究主要集中在以下两个方面。一是通过掺杂修饰的方式提高 TiO_2 性能,在材料中引入贵金属元素(如 Au 、 Pt 、 Pd 等)^[74-78]或在 TiO_2 中引入非 4 价元素(如 Cr 、 Nb 、 Ta 、 Fe 、 Mo 等)^[79-84]改变 TiO_2 材料的电学特性。 TiO_2 中引入的贵金属通常是以单质金属粒子的形式存在的,在材料中形成宽禁带半导体与金属接触的肖特基势垒;非 4 价元素的引入除影响薄膜相转变、粒子大小外,其主要作用是在宽禁带半导体材料中形成施主杂质能级或受主杂质能级。通过掺杂修饰可以改变薄膜的导电特性,降低薄膜的体电阻,使材料中载流子的产生、捕获与传输得到控制,有效地降低气体传感器的工作温度,改善气敏器件的灵敏度与选择性等。二是提高 TiO_2 材料的表面效应等纳米效应。无论是气体检测还是太阳能光电转化,或是微纳器件研发,物理变化或化学变化通常发生于 TiO_2 材料的表面与界面位置上,材料比表面积的增加对材料中载流子的产生、捕获与传输都有极为重要的影响。近年来纳米技术的飞速发展也为提高材料比表面积

提供了有效的技术帮助。

较早的研究中, Alessandri 等人^[85] 利用 TiO₂ 薄膜生成过程中工艺条件的选择、改变掺杂离子种类、控制锐钛矿相与金红石相两相转化条件等, 实现了 TiO₂ 的晶粒大小及形状的可控, 用来提高薄膜比表面积。但近年来国内外的研究表明, 薄膜比表面积增加受薄膜面积的限制, 高比表面积的结构型薄膜材料研究日益受到关注。制备技术的发展使材料逐步突破了二维表面的限制, 向三维空间结构膜转变。

这种三维空间结构膜以纳米管、纳米核壳结构、中空纳米球壳结构为代表, 有效提高了材料的比表面积, 获得了良好的纳米效应。Liberatore 等人^[86] 通过悬乳液法合成了介孔 TiO₂ 膜, 讨论了 TiO₂ 界面电子的电荷转移特性。美国加利福尼亚大学 Pan 等人^[87] 采用一种快速低温的方法, 通过溅射沉积和激光退火方式制备了 TiO₂ 纳米晶体薄膜。使用准分子激光束逐层退火溅射沉积 TiO₂ 纳米颗粒, 形成的 TiO₂ 纳米薄膜是无裂缝的, 由粒径为 100 ~ 200 nm 的混合大颗粒(由粒径为 30 nm 的颗粒组成)组成, 如图 1-2 所示。Mor 等人^[88] 利用阳极氧化法制成了一种自组装的钛纳米管序列, 并研究了该结构的纳米特性。

我国王美丽等人^[89] 利用射频磁控溅射与水热法相结合制备了 TiO₂ 包覆的 ZnO 纳米棒, 图 1-3 为利用这种方法制备的纳米棒的 TEM 图像。纳米棒阵列通过 3 步来制备: 首先, 采用射频磁控溅射方法在有 F 掺杂的 SnO₂ 基片上制备 200 nm 厚的 ZnO 子层; 其次, 将沉积有 ZnO 子层的基片浸入 0.1 mol/L

图 1-2 TiO_2 纳米薄膜

(a) SEM 图像; (b) XRD 图像

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 mol/L 六亚甲基四胺的水溶液, 在 90°C 下水热反应 8 h ; 接下来采用射频磁控溅射方法沉积 TiO_2 。可以观察到垂直生长在基片上的纳米棒的直径是 $80 \sim 120 \text{ nm}$, 平均长度为 $1.5 \mu\text{m}$, 研究者分析了 TiO_2 纳米颗粒壳层的电子注

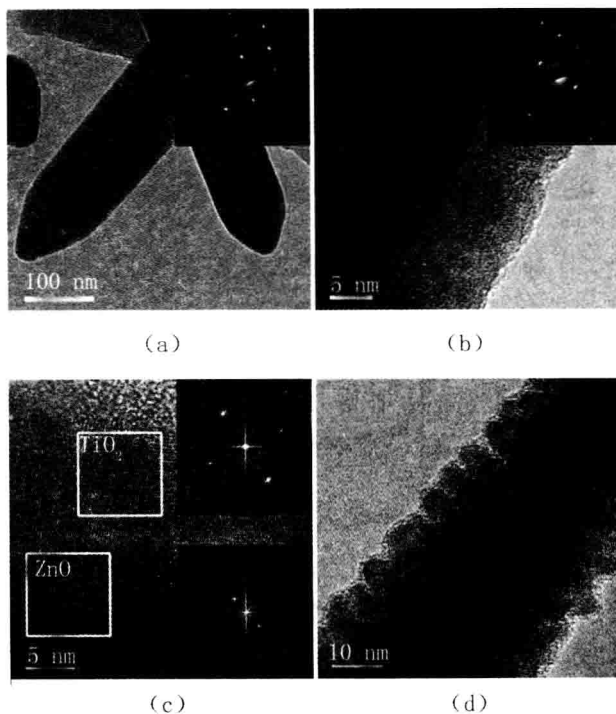


图 1-3 TiO₂ 包覆的 ZnO 纳米棒的 TEM 图像

入和转移的特性,认为在间断的 TiO₂ 纳米颗粒壳层有更大的表面区域,可使效率进一步提高。Mukherjee 等人^[90]使用溶胶-凝胶法与电纺丝方法在 FTO 玻璃上制备了 TiO₂ 纳米纤维(如图 1-4 所示)。由于这种纳米纤维具有多晶的本质和随机分布的网状结构,因此它可以表现出与高效纳米颗粒相近的电子扩散率。纤维的平均直径为 150 nm,层厚度为 6 μm。TiO₂ 纳米纤维组成为多晶结构,具有 10~20 nm 的晶粒粒径。