

ZnO 纳米薄膜的制备及其气敏性质研究

程晓丽 徐英明 蔡 庄 霍丽华* 高 山 赵 辉
(黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料室, 哈尔滨 150080)

关键词: 溶胶水热法; 氧化锌; 纳米薄膜; 气敏特性

中图分类号: O614.24*1; O611.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)01-0157-04

Preparation and Gas-sensing Property of ZnO Nano-Films

CHENG Xiao-Li XU Ying-Ming CAI Zhuang HUO Li-Hua* GAO Shan ZHAO Hui
(Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: The ZnO nano-film was prepared by sol-hydrothermal dip coating method using $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as the starting material. The structure and properties of the films were characterized by AFM, XRD, UV-Vis methods. The results indicate that the ZnO particles are crystallized in the wurtzite phase, well-distributed in the films with the mean particle size of 40 nm. The gas-sensing properties of the multi-layers for alcohols with different chain lengths were measured at room temperature. The thin films exhibited high sensitivity and rapid response-recovery characteristics to these alcohol containing gases.

Key words: sol-hydrotherm method, zinc oxide, nano film, gas sensing property

纳米氧化锌薄膜具有光电、压电、压敏和气敏等多种性质,使其在透明导体、发光元件、太阳能电池窗口、光波导器、单色场发射显示器、高频压电转换器、微传感器等方面具有广泛的用途^[1-4]。ZnO 是研究最早、应用最广的半导体气敏材料之一^[5-7],在适宜的温度下对多种气体具有很好的灵敏性。与金属氧化物气敏材料的另外两个系列 SnO_2 和 Fe_2O_3 相比, ZnO 的稳定性较好,但灵敏度偏低,工作温度较高,一般为 400~500 °C^[8]。随着自动控制、自动检测等技术的发展,对性能卓越的气敏传感器的需要不断增加,而监控、检测设备的集成化和微型化则需要气敏材料的薄膜化。

溶胶凝胶法和水热法都是液相制备纳米粒子的

方法,各有优点。溶胶凝胶法制得的纳米粒子具有高度的化学均匀性和高纯度,但由于加入一些表面活性剂,使得薄膜的制备需要经过热处理。而利用水热法,制备的粉体晶粒发育完整,易得到合适的化学计量比和晶形的材料。我们结合两种方法的优点,制备了晶粒发育完整、粒度较小且分布较为均匀的氧化锌溶胶,溶胶成膜后无须热处理即可获得 ZnO 纳米薄膜,并就薄膜结构和室温下对不同链长醇类气体的敏感性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

利用美国 Digital 公司 NanoScope IIIa 原子力显

收稿日期:2007-08-23。收修改稿日期:2007-10-09。

教育部新世纪优秀人才支持计划;黑龙江省杰出青年基金;哈尔滨市青年科学基金(No.QL200415)和黑龙江省教育厅科技项目(No.11513074)资助。

*通讯联系人。E-mail:lhhuo68@yahoo.com

第一作者:程晓丽,女,29岁,讲师,在读博士研究生;研究方向:功能材料。

显微镜观测薄膜的表面形貌,采用标准硅针尖,利用 Tapping 模式对样品进行成像;采用日本理学 D/MAX-3B 型 X 射线粉末衍射仪对粉体进行物相表征, $\text{Cu K}\alpha$ 射线的波长为 $0.154\,05\text{ nm}$ 。管压和电流分别为 40 kV 和 20 mA ,扫描速度: $10.0^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围: $10^\circ\sim 65^\circ$;以 KBr 压片法,利用德国 Bruker 公司 Equinox 55 红外光谱仪测定氧化锌粉体的 IR 谱,测试分辨率 0.5 cm^{-1} ,扫描范围: $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 10 次;采用美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda 900 紫外-可见-近红外光谱仪测定不同层数薄膜的电子吸收光谱,狭缝宽度 2 mm ,分辨率 1 nm ,扫描速度 $750\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $200\sim 800\text{ nm}$ 。利用昆山市超声仪器有限公司的 KQ-500DB 型数控超声波清洗器进行超声实验,水浴温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,设定超声功率 70%。

主要试剂:醋酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分析纯,哈尔滨市新春化学试剂厂;冰乙酸,分析纯,黑龙江省阿城试剂厂;无水甲醇、无水乙醇和异丙醇均为分析纯,天津市博迪化工有限公司;所用水均为通过 PALL 系统制得的高纯水,其电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.2 ZnO 溶胶与薄膜的制备

分别将 0.02 mol 的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{ mL H}_2\text{O}$ 和 0.4 mL 冰乙酸加入到 100 mL 无水乙醇中,于超声条件下获得无色透明溶液。所得溶液在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 水热条件下反应 10 h ,于反应釜底得到亮白色浊液,以 50%乙醇稀释后得到乳白色氧化锌胶体待用。经亲水处理的玻璃为基片,以 $35\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的浸渍、提拉速度,采用浸渍提拉法在 KSV Single Vessel 拉膜机上进行挂膜。基片在溶胶中的滞留时间为 1 min 。挂膜后的基片在空气中静置 5 min ,待溶剂挥发,得到单层氧化锌纳米粒子薄膜。重复挂膜可获得多层薄膜。

1.3 气敏特性测试

室温条件下利用上海精科六厂生产的 ZC36 型高阻计测试了薄膜元件的气敏性能。气敏检测探头为 50 对镀金的叉指电极,电极对间距为 0.2 mm 。采用浸渍提拉法在叉指电极上制备了 10 层 ZnO 纳米粒子膜。待薄膜器件老化稳定后,以空气为稀释气体,采用静态配气法于室温测试了多层 ZnO 纳米薄膜对醇气体的灵敏度。气体灵敏度 S 定义为元件在空气中所具有的电阻 R_a 与待测气体中所具有的电阻 R_g 之比值,即 $S=R_a/R_g$ 。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的形貌与物相分析

图 1 所示为玻璃基片上单层纳米粒子薄膜的 AFM 图像,可见所制备的薄膜较为均匀、致密,粒径约为 40 nm ,表面粗糙度约为 1.295 nm ,表面粗糙的结构有利于提高薄膜元件的气敏性能。从多层膜的 XRD 图(图 2)可知,各衍射峰的位置与 PDF(标准卡号:36-1451)的标准数据一致,说明薄膜中为六方晶系的纤锌矿氧化锌结构,对各衍射峰指认结果列于图中^[9]。

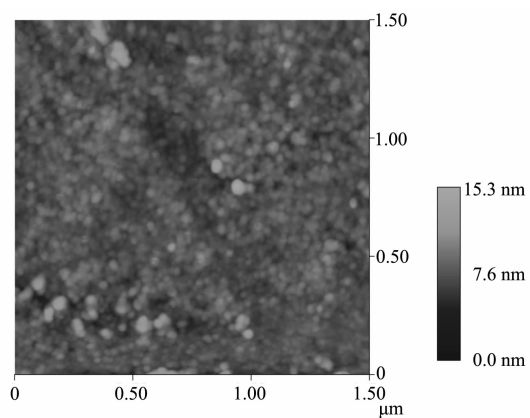


图 1 氧化锌薄膜的 AFM 图

Fig.1 AFM image of ZnO monolayer

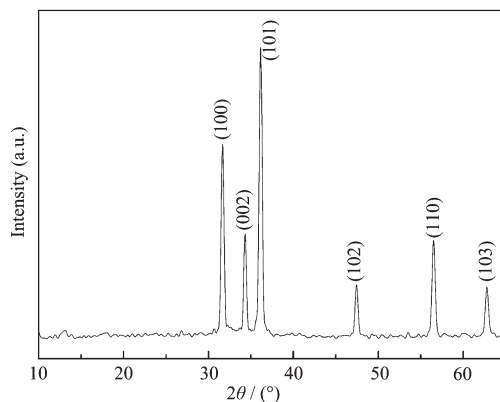


图 2 氧化锌薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of ZnO thin films

2.2 光谱分析

图 3 所示为凝胶粉体的红外光谱图,由图可以看出,位于 $3\,448\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带分别来源于水中羟基 OH 伸缩振动和弯曲振动;位于 $2\,923\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,856\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收来源于 CH_2 的伸缩振动, $1\,033\text{ cm}^{-1}$ 产生于 CH_3 扭转振动和弱吸附乙酸的 C-O 伸缩振动带; $1\,394\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带产生

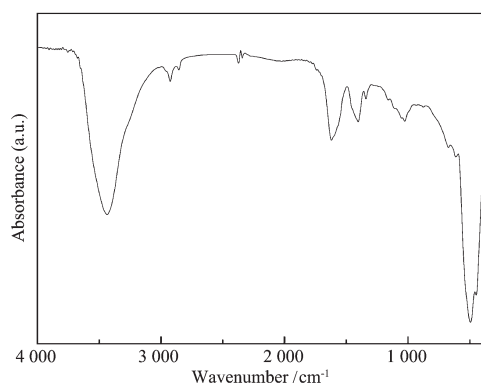


图 3 凝胶粉体的红外光谱

Fig.3 IR spectrum of the gel powder

于乙酸复合物中 COO 的对称振动带。由于没有观察到乙酸分子在 1760 cm^{-1} 处的羰基伸缩振动带, 这表明乙酸是以乙酸根的形式配位在氧化锌表面^[10]。位于 470 cm^{-1} 处的吸收带是由氧化锌晶格中的 Zn-O 伸缩振动产生的^[11]。

在玻璃基片提拉不同层数的 ZnO 纳米粒子薄膜的紫外可见吸收光谱见图 4, 可以看到随着层数的增加, 带边吸收明显, 吸收强度增加。将 364 nm 处薄膜的吸光度值与提拉膜的层数作曲线 (见图 4 插图), 可以看出 364 nm 处薄膜的吸光度值与膜的层数之间存在较好的线性关系。这种关系说明能够将氧化锌溶胶中的纳米粒子较好地提拉到玻璃基片上, 并且每次提拉转移的氧化锌量比较一致。

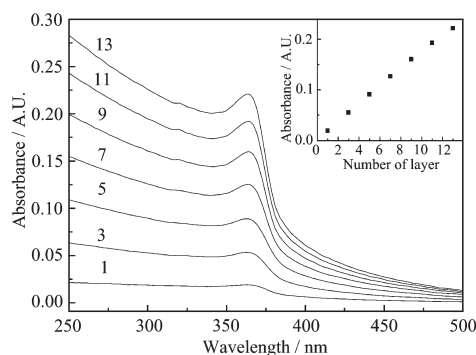


图 4 不同层数氧化锌薄膜的电子吸收光谱

Fig.4 UV-Vis spectra of ZnO film with different layers

2.3 气敏性能测试

在室温条件下对 20 层氧化锌纳米粒子薄膜进行了气敏性能测试, 图 5 为敏感元件的灵敏度与不同链长醇类气体浓度变化的关系曲线。从图中可以看出, 随着气体浓度增加, 元件的灵敏度也相应增大。对 3 种醇气氛的灵敏度按正丙醇、甲醇、乙醇的顺序递减, 例如, 对体积分数为 0.002% 的乙醇、甲醇

和正丙醇的灵敏度值分别为 1.8、4.2 和 8.7。这可以从气体分子的体积和其自身的推电子效应 2 个方面加以解释^[12,13]: 正丙醇较甲醇多 2 个碳原子, 其推电子效应使正丙醇氧原子的电子密度增高, 增大了气体分子在纳米氧化锌气敏元件的表面吸附的能力, 因而对正丙醇的灵敏度较大; 而甲醇分子的体积小, 在气敏元件吸附气体的过程中, 分子间的空间位阻较小, 易于吸附, 此时, 虽然仍存在推电子效应, 但其体积效应起主导作用。

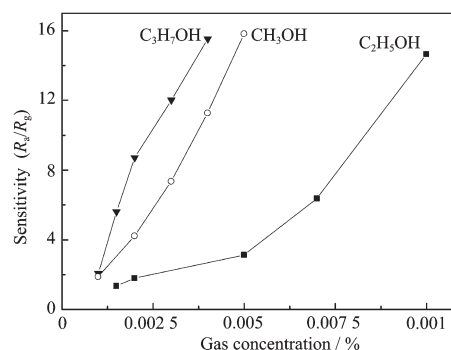


图 5 室温下氧化锌薄膜元件的灵敏度与醇类气体浓度的关系曲线

Fig.5 Sensitivity of ZnO thin films vs. concentration of alcohols at room temperature

薄膜元件对甲醇、乙醇和正丙醇的响应-恢复特性曲线如图 6 所示。元件对体积分数为 0.003% 甲醇、0.007% 乙醇和 0.002% 正丙醇的响应时间分别为: 18、32 和 22 s; 恢复时间分别为 38、40 和 36 s。气敏性能测试结果表明, 氧化锌薄膜型气敏元件在室温下对醇类气体具有较好的灵敏性和较快的响应-恢复特性, 可以作为室温气敏材料进行开发利用。

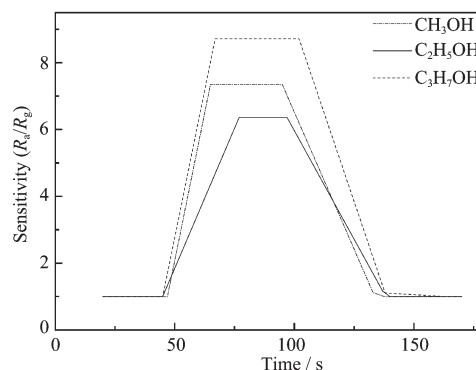


图 6 ZnO 薄膜对 CH₃OH、C₂H₅OH 和 C₃H₇OH 的响应-恢复曲线

Fig.6 Transient response-recovery characteristics of the ZnO thin film in CH₃OH (dash-dot line), C₂H₅OH (solid line) and C₃H₇OH (dashed line)

参考文献:

- [1] Tong Y H, Liu Y C, Dong L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**,**103**(1):190~194
- [2] He J H, Lao C S, Chen L J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(47):16376~16377
- [3] Wang X D, Zhou J, Song J H, et al. *Nano Lett.*, **2006**,**6**(12): 2768~2772
- [4] Buchine B A, Hughes W L, Degertekin F L, et al. *Nano Lett.*, **2006**,**6**(6):1155~1159
- [5] Znaidi L, Benyahia S, Sanchez C, et al. *Thin Solid Films*, **2003**,**428**:257~262
- [6] Liao L, Lu H B, Li J C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111** (5):1900~1903
- [7] Seiyama T, Kato A. *Anal. Chem.*, **1962**,**34**:1502~1503
- [8] Xu J Q, Pan Q Y, Shun Y A, et al. *Sens. Actuators B*, **2000**, **66**:277~279
- [9] Zhai J W, Zhang L Y, Yao X. *Ceramics International*, **2000**, **26**:883~885
- [10] ZHANG Xin-Tong(张昕彤), ZHUANG Jia-Qi(庄家骐), REN Yu-Lin(任玉林), et al. (*Wuli Huaxue Xuebao*)*Acta Physico-Chimica Sinica*, **2000**,**7**:636~642
- [11] Jiménez-González A E, Soto Urueta J A, Suárez-Parra R. *J. Cryst. Growth*, **1998**,**192**:430~438
- [12] Cheng X L, Zhao H, Huo L H, et al. *Sens. Actuators B*, **2004**, **102**:248~252
- [13] Sun L P, Huo L H, Zhao H, et al. *Sens. Actuators B*, **2006**, **114**:387~391