

TeO₂ 纳米线的制备及其室温 NO₂ 气敏特性

沈岩柏, 魏德洲, 马嘉伟, 张宝庆

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以金属 Te 颗粒为原料, 采用热蒸发法于镀金硅基板表面制备出 TeO₂ 纳米线, 并以其为气敏材料制备成气敏元件. 采用 XRD, SEM 和 TEM 表征 TeO₂ 纳米线的相组成和微观结构, 结果表明, TeO₂ 纳米线具有单一的四方晶相结构, 长度约为几十微米, 直径约为 80 ~ 600 nm. 在 TeO₂ 纳米线的顶端未发现 Au 颗粒, 表明 TeO₂ 纳米线按照气-固机制进行生长. 气敏特性的研究结果表明, TeO₂ 纳米线呈现 p 型半导体特性, 在室温条件下对 NO₂ 气体具有良好的响应, 气体灵敏度与 NO₂ 气体体积分数呈线性增加关系. 最后对气敏机制进行了初步探讨.

关 键 词: 二氧化碲; 纳米线; 二氧化氮; 气体传感器; 气敏特性

中图分类号: TN 304.92

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)07-1019-04

Preparation and Room-Temperature NO₂ Sensing Properties of TeO₂ Nanowires

SHEN Yan-bai, WEI De-zhou, MA Jia-wei, ZHANG Bao-qing

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SHEN Yan-bai, E-mail: shenyanbai@mail.neu.edu.cn)

Abstract: TeO₂ nanowires were synthesized on Au-coated Si substrate by thermal evaporation using Te metal as the source material. The gas sensor was prepared by using TeO₂ nanowires as the sensing material. Microstructural characterization by means of XRD, SEM and TEM showed that TeO₂ nanowires were single phase of tetragonal structure. The nanowires were approximately several tens of micrometers in length and 80 ~ 600 nm in diameter. No Au particles existed at the top of TeO₂ nanowires, revealing that the growth of TeO₂ nanowires occurred in vapor-solid mechanism. The gas sensing measurements indicated that TeO₂ nanowires showed a p-type electrical conduction and reversible response to NO₂ gas at room temperature. The sensitivity showed a linear increase with the increasing of NO₂ gas volume fraction. The gas sensing mechanism of TeO₂ nanowire sensor was investigated preliminarily.

Key words: tellurium dioxide; nanowire; nitrogen dioxide; gas sensor; gas sensing property

随着经济建设的快速发展和工业化进程的不断加快, 在矿业生产、交通能源、制造加工等过程中不断排放出多种有毒有害气体, 导致环境污染日趋加重. NO₂ 是一种具有刺激性气味和腐蚀性的气体, 是形成酸雨及光化学烟雾的主要因素, 主要来源于矿业开采的爆破工作、工业燃料燃烧、城市汽车尾气及硝酸和含氮肥料的生产过程中, 对人体健康危害较大^[1]. 因此, 对 NO₂ 气体的有效

监测非常必要. 在种类众多的气体传感器中, 半导体氧化物材料以其高灵敏度、快速响应和低价格等特点, 已被制备成工业或生活中的气体传感器的范例. 然而, 大多数半导体氧化物气体传感器的良好灵敏度均要求在 200 °C 以上的工作温度, 从而导致高能耗和集成的复杂性^[2-3]. 因而, 开发适用于低工作温度条件下的气体传感器势在必行.

TeO₂ 作为一种宽带隙半导体氧化物材料, 具

收稿日期: 2013-07-01

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N120501002); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目(LJQ2013025); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20130042120033); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(47-3); 东北大学引进人才科研启动项目(26333008).

作者简介: 沈岩柏(1978-), 男, 黑龙江密山人, 东北大学副教授; 魏德洲(1956-), 男, 河南南阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

有优异的光电、热电及催化等特性,因而在红外遥感、太阳能电池、石油裂化的催化剂、陶瓷和玻璃的着色剂等方面具有广泛的用途^[4-5]. 然而,对 TeO_2 材料气敏特性的考察则尚处于探索研究阶段,相应的气敏材料主要以薄膜和纳米线为主^[6-10]. 与薄膜材料相比,纳米线具有更大的比表面积和表面活性,因而表现出的气敏特性也更加优越. 截至目前,在国内外还未见镀金硅基板表面制备 TeO_2 纳米线及其气敏特性的相关研究报道. 本文采用热蒸发法于镀金硅基板表面制备出 TeO_2 纳米线,采用 XRD, SEM 和 TEM 来表征 TeO_2 纳米线的相组成和微观结构,并探讨了 TeO_2 纳米线的生长机制. 以 TeO_2 纳米线作为气敏材料制备成气敏元件,考察其在室温条件下对 NO_2 气体的气敏特性.

1 实 验

1.1 TeO_2 纳米线的制备及结构分析

TeO_2 纳米线的制备装置示意图如图 1a 所示,将 2 g 质量分数为 99.999% 的金属 Te 颗粒放置在 Al_2O_3 坩埚(高度 30 mm,底部直径 20 mm)

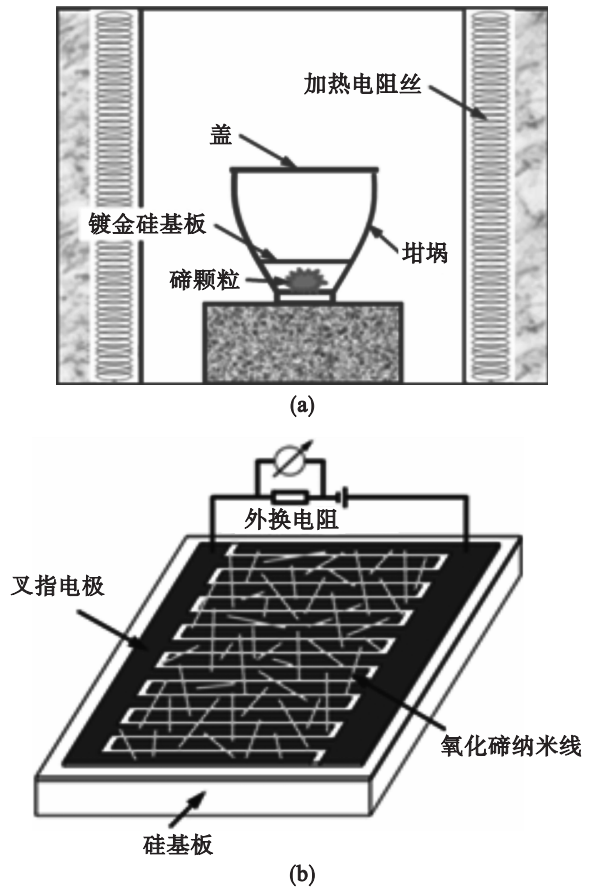


图 1 TeO_2 纳米线的制备装置及气敏元件示意图
Fig. 1 Schematic diagrams of TeO_2 nanowire synthesis system and TeO_2 nanowire gas sensor

(a) 制备装置示意图; (b) 气敏元件示意图.

内,随后将镀金硅基板(金膜层厚度约为 10 nm)放置在金属 Te 颗粒上方 2 mm 处用以收集产物. 金膜层由离子溅射法沉积而成. 加盖后,将坩埚放置在马弗炉中后升温至 400 $^{\circ}\text{C}$ 后保温 2 h,待马弗炉自然冷却至室温后取出镀金硅基板,基板上面的白色沉积物即为生成产物 TeO_2 纳米线.

对于生成产物 TeO_2 纳米线的结构特性研究,采用 Shimadzu XRD - 6100 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)分析物相组成,利用 JEOL JSM - 6700F 型扫描电镜观察形貌,采用 TOPCON EM - 002B 型高分辨透射电镜观察微结构.

1.2 气敏元件制备及气敏特性测定

将 TeO_2 纳米线转移到乙醇溶液中并在超声条件下分散,然后用注射器将 TeO_2 纳米线的乙醇悬浊液分散到铂金叉指电极上,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 h 后即得到 TeO_2 纳米线的气敏元件,其结构示意图如图 1b 所示. 气敏特性测定装置主要由配气系统和检测系统组成. 配气系统通过质量流量控制计来调节 NO_2 和纯空气的流量,以获得体积分数为 $(10 \sim 150) \times 10^{-6}$ 的 NO_2 和纯空气混合气体,总流量控制在 200 mL/min. 检测系统是将气敏元件放置在配有石英管的管式电炉中,连接好电路后,在室温(24 $^{\circ}\text{C}$)和常压条件下,向石英管中通入气体,采用伏安法测定气敏元件在纯空气和一定体积分数 NO_2 气氛下的电阻变化. 灵敏度 S 定义为气敏元件在纯空气中的电阻值 R_{air} 与在 NO_2 气体中的电阻值 R_g 的比值,即 $S = R_{\text{air}}/R_g$.

2 实验结果与讨论

2.1 结构与形貌

图 2 所示为制备出的白色沉积物的 XRD 衍射图谱. 由图 2 分析可知,该白色沉积物样品为单一的 TeO_2 四方相晶体结构,其衍射峰与 TeO_2 的标准图谱(JCPDS, 11 - 0693)一致. 在 $2\theta = 38.14^{\circ}$ 出现的衍射峰对应的是 Au 的(111)衍射峰,该峰是由硅基板表面上的镀金薄膜所致,除此以外没有发现任何其他的杂质衍射峰,表明 TeO_2 纳米线的结晶状况良好.

TeO_2 纳米线的形貌如图 3 所示. 从图 3 中可以看出, TeO_2 纳米线的长度约为几十微米,直径约为 80 ~ 600 nm,直径从底端到顶端呈减小趋势. SEM 图表明, TeO_2 纳米线具有较大的长径比和比表面积,是制备气敏元件的优良材料. 由于纳米线的制备是在镀金硅基板上,而通常这些纳米金颗粒是作为纳米线生长的催化剂并位于纳米线

的顶端,通过气-液-固机制而诱导纳米线的生长^[11].而在本研究中,虽然纳米线生长于镀金硅基板上,但在纳米线顶端并未发现纳米 Au 颗粒的存在,因此可以推断 TeO₂ 纳米线的生长是通过气-固生长机制,Au 颗粒可能只是起到加速 TeO₂ 纳米线生长的作用.

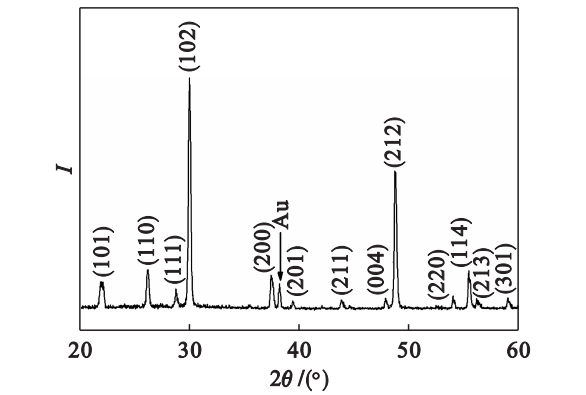


图2 TeO₂ 纳米线的 XRD 图
Fig.2 XRD pattern of TeO₂ nanowires

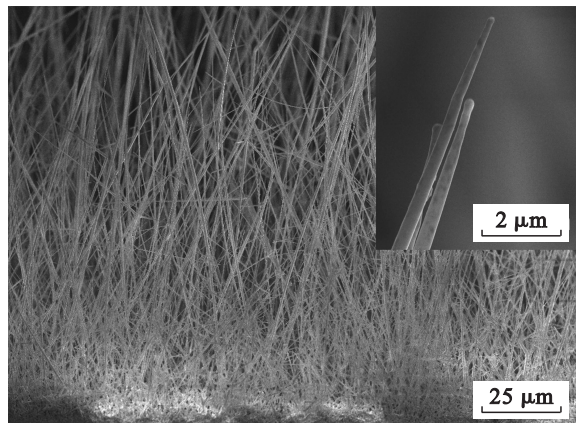


图3 TeO₂ 纳米线的 SEM 图
Fig.3 SEM image of TeO₂ nanowires

为了进一步了解 TeO₂ 纳米线的微观结构,采用透射电镜对单根纳米线进行分析,结果如图 4 所示.单根 TeO₂ 纳米线的低倍明场像如图 4a 所示,其直径约为 500 nm 左右;从底端到顶端,其直径稍有减小的变化趋势.此外,在 TeO₂ 纳米线的顶端也未发现 Au 颗粒的存在,同样印证了 TeO₂ 纳米线是按气-固机制生长的.图 4b 是单根 TeO₂ 纳米线的高分辨透射电镜图,从图中可以清晰地看到晶格条纹的分布情况,晶面间距为 0.29 nm 和 0.47 nm 分别对应 TeO₂ 四方相晶体结构的(102)和(010)晶面间距.通过对图 4c 中选区电子衍射的分析,再次证明单一 TeO₂ 四方相晶体的形成.图 4d 是 TeO₂ 纳米线表面的能谱分析,结果表明,该纳米线中只有 Te 和 O 两种化学成分,没有其他杂质元素,EDX 图谱中出现的 C 峰产生于固定样品的支持膜.

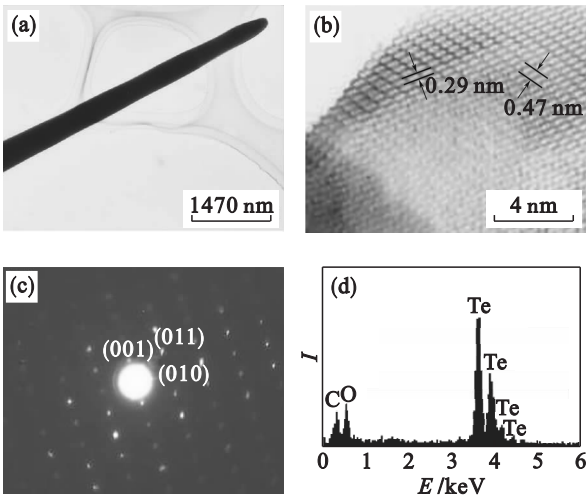


图4 TeO₂ 纳米线的 TEM 图
Fig.4 TEM image of TeO₂ nanowires

(a)—TEM 照片;(b)—高分辨 TEM 照片;
(c)—SAED 照片;(d)—EDX 能谱.

2.2 气敏特性

图 5 所示为 TeO₂ 纳米线气敏元件在室温条件下对不同体积分数 NO₂ 气体的动态响应.从图中可以看出,在纯空气中,TeO₂ 纳米线的电阻值恒定在 7.28 MΩ 左右.当 NO₂ 气体通入后,电阻迅速下降直至达到稳定;随着 NO₂ 气体体积分数的增加,电阻下降的幅度也越来越大,当通入 0.001% ,0.005% ,0.01% ,0.015% 的 NO₂ 气体后,电阻值分别下降至 6.92 ,6.58 ,5.98 ,5.63 MΩ ,表明 TeO₂ 纳米线对 NO₂ 气体的响应随 NO₂ 气体体积分数的增加而增大.在 NO₂ 气体排出后,电阻基本可以恢复至初始值,表明 TeO₂ 纳米线对 NO₂ 气体的响应在室温条件下具有良好的可逆性.此外,从图 5 中还可以看出,在通入任意体积分数的 NO₂ 气体后,电阻在 3 min 左右基本可以达到稳定;而排出 NO₂ 气体后,电阻恢复至初始值的时间则超过 10 min,所需时间相对较长,该结果与文献[7-8]中的结果基本相同.

通过对图 5 中所示的 TeO₂ 纳米线气敏元件在不同体积分数 NO₂ 气体下电阻变化的计算,可以获得气体灵敏度与 NO₂ 气体体积分数的关系,结果如图 6 所示.从该图中可以看出,气体灵敏度与 NO₂ 气体体积分数呈线性增加关系,对 0.001% ,0.005% ,0.010% ,0.015% 的 NO₂ 气体灵敏度分别为 1.05 ,1.11 ,1.22 ,1.29.通常,气体灵敏度 S 与气体体积分数 φ 的关系可由经验公式 $S = a\varphi^n + b$ 来表示,其中 a 和 b 为常数^[12].通过对试验数据进行模拟分析,该表达式可表示为 $S = 0.0018\varphi + 1.0287$,表明对于 TeO₂ 纳米线气敏元件, n 值约等于 1.

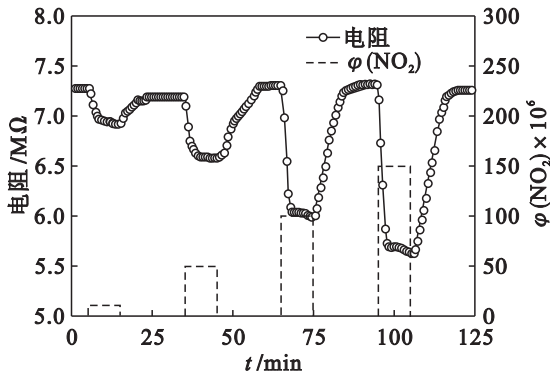


图 5 TeO₂ 纳米线对不同体积分数 NO₂ 气体的动态响应
Fig.5 Dynamic response of TeO₂ nanowires to NO₂ gas with different volume fraction

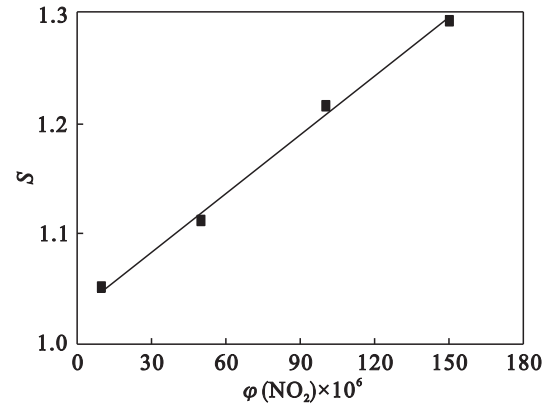
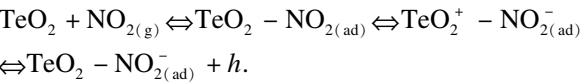


图 6 气体灵敏度与 NO₂ 气体体积分数的关系
Fig.6 Relationship between sensitivity and NO₂ gas volume fraction

2.3 气敏机制探讨

在室温条件下,TeO₂ 纳米线气敏元件在氧化性气体 NO₂ 气氛下,其电阻下降的行为揭示了 TeO₂ 纳米线呈现 p 型半导体的特性. 在纯空气气氛中,空气中的氧分子以吸附氧的形式吸附在 TeO₂ 纳米线表面,这些吸附氧从 TeO₂ 纳米线的价带获取电子,从而产生空穴作为载流子. 通入 NO₂ 气体后,NO₂ 分子迅速吸附在 TeO₂ 纳米线表面,并作为受主不断从 TeO₂ 纳米线表面的悬空键上捕捉孤对电子,从而导致更多自由空穴的形成,自由空穴浓度的增加致使电阻下降. NO₂ 分子与 TeO₂ 纳米线的化学反应机制可由下列过程来表示^[8-9]:



3 结 论

采用热蒸发法在 400 ℃ 温度下于镀金硅基板表面制备出具有四方相晶体结构的 TeO₂ 纳米线,长度约为几十微米,直径约为 80 ~ 600 nm. 通

过 SEM 和 TEM 观察,在 TeO₂ 纳米线的顶端未发现 Au 颗粒,证明 TeO₂ 纳米线按照气-固机制生长. 气敏特性结果表明,TeO₂ 纳米线气敏元件在室温条件下对 NO₂ 气体的响应具有良好的可逆性,响应时间为 3 min 左右,恢复时间超过 10 min. 气体灵敏度与 NO₂ 气体体积分数呈线性增加关系. 依据 TeO₂ 纳米线所呈现的 p 型半导体特性,对其与 NO₂ 气体的反应机制进行了初步探讨. 本研究为开发新型低能耗气体传感器提供了具有良好应用前景的新材料.

参考文献:

[1] 杨勇,高致慧,曹志,等. 基于激光 NO₂ 气体检测研究[J]. 激光技术,2012,36(2):198-207.
(Yang Yong, Gao Zhi-hui, Cao Zhi, et al. Detection of the NO₂ based on laser spectrum[J]. *Laser Technology*, 2012, 36(2):198-207.)
[2] Shen Y B, Yamazaki T, Liu Z F, et al. Hydrogen sensors made of undoped and Pt-doped SnO₂ nanowires[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 488(1):L21-L25.
[3] Comini E, Baratto C, Concina I, et al. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 179(1):3-20.
[4] Hodgson S N B, Weng L. Chemical and sol-gel processing of tellurite glasses for optoelectronics[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2006, 17(9):723-733.
[5] Botella P, Concepción P, López N J M, et al. The influence of Te-precursor in Mo-V-Te-O and Mo-V-Te-Nb-O catalysts on their catalytic behaviour in the selective propane oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2005, 99(1/2):51-57.
[6] Siciliano T, Di Giulio M, Tepore M, et al. Ammonia sensitivity of RF sputtered tellurium oxide thin films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 138(2):550-555.
[7] Siciliano T, Di Giulio M, Tepore M, et al. Room temperature NO₂ sensing properties of reactively sputtered TeO₂ thin films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 137(2):644-648.
[8] Liu Z F, Yamazaki T, Shen Y B, et al. Room temperature gas sensing of p-type TeO₂ nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(17):173119-1-173119-3.
[9] Liu Z F, Yamazaki T, Shen Y B, et al. Synthesis and characterization of TeO₂ nanowires[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(sup1):771-774.
[10] Kim S S, Park J Y, Choi S W, et al. Drastic change in shape of tetragonal TeO₂ nanowires and their application to transparent chemical gas sensors[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(1):501-506.
[11] Wang N, Cai Y, Zhang R Q. Growth of nanowires[J]. *Materials Science and Engineering: R*, 2008, 60(1/2/3/4/5/6):1-51.
[12] Chiu C M, Chang Y H. Characteristics and sensing properties of dipped La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Cu_xO_{3-δ} film for CO gas sensors[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 342(1/2):15-19.