

文章编号: CN31-1363(1999)06-0995-05

LiCl/SiO₂-Al₂O₃ 薄膜的纳米结构和湿敏特性

赵 鹏¹, 翟继卫², 张良莹^{1,2}, 姚 熹^{1,2}

(1. 西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049; 2. 同济大学功能材料研究所, 上海 200092)

摘 要: 通过溶胶-凝胶工艺制得具有良好湿敏特性的 LiCl/SiO₂-Al₂O₃ 薄膜材料, 利用 XRD 和 AFM 对这类薄膜进行了结构表征. 结果表明, 具有纳米分相结构的薄膜在全湿范围内阻抗值的变化 >3 个数量级, 阻抗的对数值与相对湿度的关系具有较好的线性度, 吸湿响应 <30s, 脱湿响应 <60s.

关 键 词: 氯化锂, 薄膜, 湿敏

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

十年前, 随着高分子湿敏材料及各种陶瓷型湿敏材料的出现, 功能材料科学界曾掀起了湿敏材料研究的热潮, 然而近年来湿敏材料的研究又有所降温. 尽管湿敏材料的研究长期以来倍受重视, 但其综合性能仍然不能令人满意^[1].

溶胶-凝胶法是近年来在先进材料制备方面倍受重视的方法, 其突出的特点是低温合成, 原料可以在原子级别上混合, 这为制备新材料开辟了新的途径.

将传统的湿敏组元, 复合到具有优良机械性能、光学性能和化学稳定性能的二氧化硅凝胶玻璃中, 形成复合结构, 用以改善材料的湿敏特性的方法已取得较好的效果^[2]. 但详细结构信息还了解的较少. 究竟氯化锂是以晶态还是非晶态的形式存在于玻璃基体中更有利于湿敏特性的提高, 本文就两种不同组成的 LiCl/SiO₂-Al₂O₃ 湿敏薄膜在同一温度下进行热处理, 分别对其结构和湿敏特性进行了对比研究, 得出一些有益的结论.

1 薄膜的制备

1.1 薄膜先体溶胶的制备

将分析纯正硅酸乙酯 (TEOS) 溶入无水乙醇, 化学纯异丙醇铝溶入乙二醇, 分析纯氯化锂溶入去离子水中, 用硝酸作催化剂, 将以上溶液按比例混合得到无色透明的薄膜先体溶液, 陈化 12h 后备用.

1.2 薄膜的制备

以印有金叉指电极的氧化铝陶瓷片为镀膜基板 (16mm×6mm×1mm), 采用提拉法以 10cm/min 的速度将基板从溶胶中均匀提出, 在红外线快速干燥箱中干燥 10min 后置入带有温度控制器的马弗炉中进行热处理.

收稿日期: 1999-01-26, 收到修改稿日期: 1999-03-17

作者简介: 赵 鹏, 男, 1967 年生, 博士研究生

2 材料结构表征测试

将与薄膜相同热处理条件的凝胶在 Philips PW1700 型 X 射线衍射仪上进行凝胶粉末结构分析, 采用 Park Instrument Auto Probe CT 原子力显微镜对薄膜进行形貌观测。

3 材料湿敏特性的测试

采用饱和无机盐水溶液为湿度源, 相对湿度范围: 11%~96%。试样阻抗-湿度特性利用美国 HP4284 型 LCR 分析仪在 1kHz 的频率下测得, 用计算机数据采集系统对数据进行实时自动纪录。将试样分别置于不同湿度源, 待其阻值稳定后测得相对湿度与薄膜阻抗的关系。将样品置入不同湿度源后瞬时采集其阻抗值, 测得阻抗随时间的变化曲线, 即为响应曲线。所有样品测试前在相对湿度为 80%, 温度为 60~80°C 的环境中老化 15 天。

4 结果与讨论

4.1 材料结构特性

所研究试样的化学成分: 试样 1 为 (mol%): LiCl:19.40, $\text{AlO}_{3/2}$:16.60, SiO_2 :64.00; 试样 2 为 (mol%): LiCl:26.17, $\text{AlO}_{3/2}$:6.67, SiO_2 :67.16; 热处理温度: 550°C, 热处理时间: 1h。

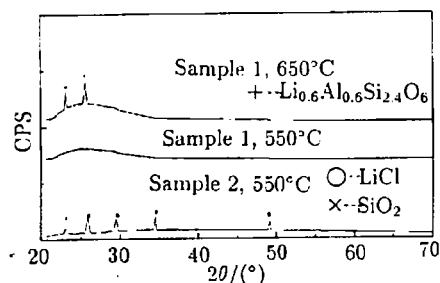


图 1 LiCl/SiO₂-Al₂O₃ 干凝胶 XRD 结果
Fig. 1 XRD patterns of LiCl/SiO₂-Al₂O₃ gel calcined at different temperature

与试样 1 同组成的凝胶在 550°C 处理后, X 射线衍射为非晶态。与试样 2 同组成的凝胶在 550°C 热处理后, X 射线衍射为非晶态中析出微晶, 对照 JCPDS 卡, 析出晶体为氯化锂和二氧化硅 (见图 1)。

由于试样 1 中氯化锂的含量比较低, 氯化锂和基质玻璃容易形成非晶态。试样 2 中氯化锂含量较高, 因此氯化锂容易从玻璃基质中析出, 由于氯化锂的析出, 诱导了玻璃析晶, 所以随着氯化锂的析出, X 射线衍射中同时也发现了二氧化硅晶体。

图 2(a) 为试样 1 的 AFM 表面形貌图。可以看出, 试样 1 薄膜材料由明显的两相组成, 通过原子力显微镜摩擦力分析, 证实薄膜的显微结构是由化学组成不同的两相组成。其为 100~200nm 级孤立相, 另外一相为连通相。结合 X 射线结果推断, 连通相为富二氧化硅玻璃相, 孤立相为富锂铝硅玻璃相, 因为在 650°C 热处理试样 1 时, 发现有 $\text{Li}_{0.6}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_6$ 晶体析出 (图 1)。由此可见, 试样 1 在 550°C 下处理得到的是典型的分相结构。

进一步对试样 1 表面形貌图中孤立相进行原子力显微镜扫描, 得到图 3(a) 结构。从中可以看出, 薄膜在几个纳米尺度上仍然是不均匀的。虽然表面平坦, 高差较小, 但在几个纳米的尺度上仍有空隙存在, 这是薄膜具有良好湿敏特性的结构基础。

图 2(b) 是试样 2 的表面形貌. 可以看出, 析晶后的薄膜表面结构明显细化, 高差变大, 晶体大小不一, 小晶体呈团簇状分布, 整体上并未显出晶体的规则外形. 进一步在高倍下进行原子力显微观察, 得到图 3(b) 的结构形貌图.

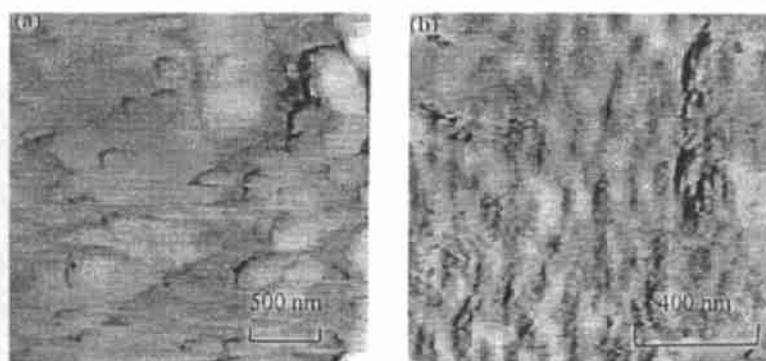


图 2 550°C 热处理 1h $\text{LiCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的原子力显微镜表面形貌图

Fig. 2 AFM morphology of $\text{LiCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ film heated at 550°C for 1h

(a) Sample 1; (b) Sample 2

图 3(b) 中显示, 试样 2 析出晶体后, 表面高差变大, 几十纳米的坑均匀分布. 在几个纳米的尺度上, 可以看到结构的有序性, 在有序的结构之间, 有不均匀的小孔存在. 由此可见, 试样 2 在 550°C 处理是典型的多晶结构. 晶粒之间有大量的界面和不均匀孔隙.

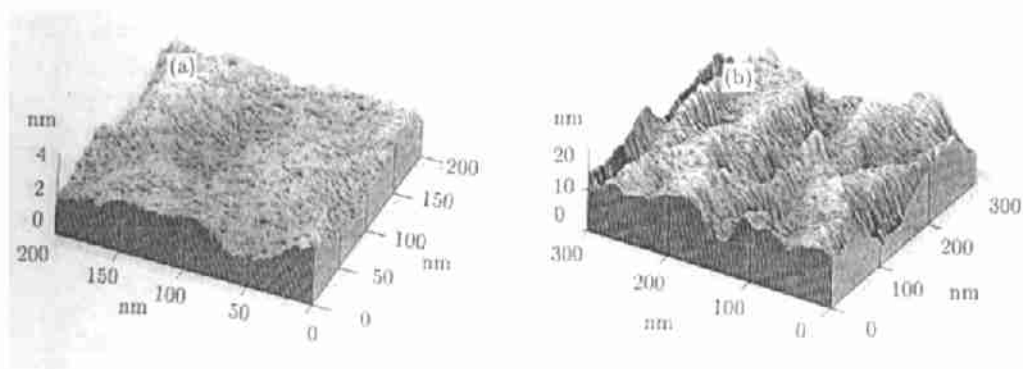


图 3 $\text{LiCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的原子力显微镜表面形貌放大图

Fig. 3 Scale-up AFM morphology of $\text{LiCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ film

(a) Sample 1; (b) Sample 2

综合原子力图和 X 射线分析结果, 试样 1 的结构改变首先是玻璃相的形成, 随着热处理温度的提高, 凝胶玻璃发生纳米分相, 分相遵循成核相变机理, 第二相从母相中析出, 形成孤立相, 随着分相的进行, 孤立相有逐渐向连通相转变的趋势, 这些相呈簇分布, 当温度 $>650^\circ\text{C}$ 后, 分相后的玻璃析出晶体, 形成亚微观不均匀结构. 跟试样 2 结果相比, 该组

成凝胶热处理后未发现有氯化锂晶体析出,也没有发现有硅酸锂晶体生成,这一方面与氯化锂在材料中的含量较少有关,另一方面与氧化铝的加入有关.在氯化锂/二氧化硅体系中极易析出二氧化硅晶体,这说明氧化铝的引入扩大了玻璃的形成范围,同时氧化铝又是玻璃形成学中的中间体氧化物,在体系氧硅比较含碱金属氧化物玻璃少的情况下,氧化铝容易成为网络外体氧化物,阻止了锂离子与硅氧的化合,这是本体系在和氯化锂/二氧化硅体系相同温度热处理条件下未发现硅酸锂和二氧化硅析晶的主要原因.

4.2 材料湿敏特性

图4是试样1和试样2薄膜的阻抗与湿度关系.由图可以看出,两种薄膜都具有>3个数量级的阻抗变化范围,阻抗的对数值与相对湿度的线性度较好,尤其在30%~100%的湿度范围内,试样1具有良好的线性度.

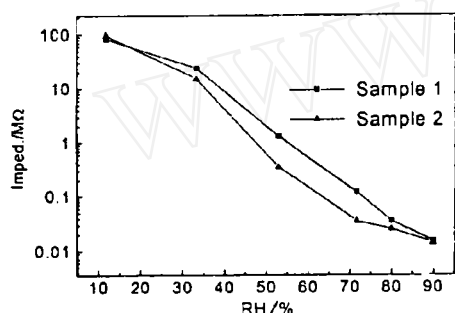


图4 薄膜阻抗-湿度关系曲线

Fig. 4 Impedance-relative humidity curve of the film (1kHz)

之所以具有较好的湿敏特性,这显然是和材料的显微结构密切相关.由于材料发生了纳米分相,使得湿敏组元富集,产生巨大的相界面加强了感湿能力,同时材料还克服了纯氯化锂材料的感湿缺点,在高湿区提高了灵敏度,在低湿区延长了湿度测量范围,虽然在低湿区阻抗偏高,但相比纯氯化锂不能测试相对湿度低于15%的情况和氯化锂/二氧化硅体系在低湿区易饱和的情况,试样1已有了很大的改观.

由图4还可以看出,试样2的阻抗与湿度关系曲线较试样1线性度差,有在高湿区饱和的趋势,这显然同氯化锂含量高和氯化锂析晶有关.进一步对试样2在600℃

下进行热处理,发现薄膜湿敏性能变差,表现在阻抗变化范围缩小、吸湿响应较快,但脱湿响应明显变慢,并且在高湿区呈饱和状态.

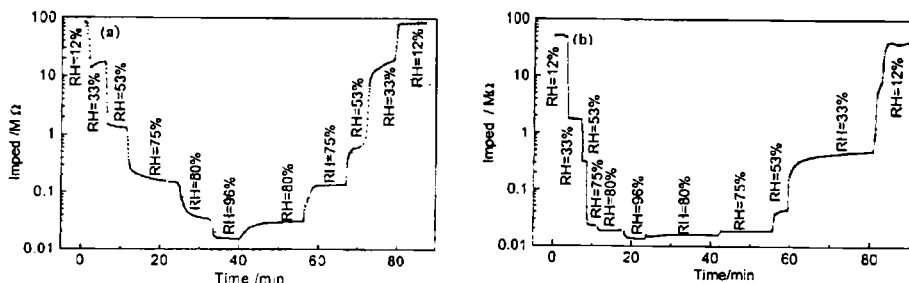


图5 试样的吸湿和脱湿响应曲线

Fig. 5 Absorptive and desorptive curves of the sample

图5为试样的吸湿与脱湿响应曲线,通过计算试样1的吸湿响应<30s,脱湿响应<60s.曲线是在湿度测试时每3s采集一个数据自动绘制的.可以看出试样1具有较快的吸湿相应

特性, 这除了和材料本身的特性有关外, 还由于这是薄膜材料, 虽然没有对薄膜进行厚度测量, 但根据溶胶-凝胶科学与技术知识, 采用 Dip coating 方法, 每次制得的薄膜最大厚度都不易 $>300\text{nm}$, 即使达到或超过 300nm , 薄膜也容易开裂, 因此薄膜材料具有比块体材料更高的感湿灵敏度, 而且由于容易脱湿, 也避免了脱湿需要加热的过程, 这就大大简化了传感器的结构。

试样 2 的脱湿响应时间较长, 具有较大的湿滞回差。

5 结论

1. 通过溶胶凝胶法可制得具有良好湿敏特性的 $\text{LiCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜。
2. 薄膜材料发生纳米分相或析晶是材料具有良好湿敏特性的结构基础。
3. 薄膜阻抗在全湿范围内随湿度变化可 >3 个数量级, 阻抗对数值与相对湿度关系的线性度较好。
4. 薄膜吸湿和脱湿响应时间分别 $<30\text{s}$ 和 60s 。

参考文献:

- [1] 康昌鹤, 唐省吾等. 气、湿敏传感器件及其应用. 北京: 科学出版社, 1988.
- [2] 孔令兵, 张良莹, 姚 焱. 硅酸盐学报, 1998, 26 (4): 483-487.
- [3] 福格尔著, 谢于深译. 玻璃化学. 北京: 轻工业出版社, 1988.

Humidity Sensing Property of $\text{LiCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Nano-Composite Film

ZHAO Peng¹, ZHAI Ji-Wei², ZHANG Liang-Ying^{1,2}, YAO Xi^{1,2}

- (1. Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Functional Materials Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: $\text{LiCl}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ films with good humidity sensing properties were prepared by sol-gel process. The film structure was investigated by using XRD and AFM. The results indicated that the impedance variety of the film with nano-phase separation structure was more than 3 order of magnitude, and there was a better linear relationship between logarithmic impedance and relative humidity; the moisture absorption response and dehydration response of this film were less than 30s and 60s respectively.

Key words lithium chlorinate, thin film, nano-composite, humidity sensor