

VO₂(B)/ZnO 异质复合纳米棒结构的室温 NH₃ 敏感性能研究

梁继然, 张 叶, 杨 然, 赵一瑞, 郭津榜

(天津大学 微电子学院, 天津 300072)

摘 要: 以 VO₂(B)纳米棒为内核, 利用液相生长法制备了 VO₂(B)/ZnO 异质复合纳米棒, 研究了 ZnO 生长溶液浓度对复合结构微观形貌和气敏性能的影响规律。采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对复合结构样品的微观形貌和结晶取向进行表征, 并测试了复合结构对 NH₃ 的敏感性能。实验结果表明, 随着 ZnO 种子液浓度的增大, ZnO 逐渐由纳米颗粒生长为纳米棒结构, 当 ZnO 种子液浓度为 0.01 mol/L 时, ZnO 呈棒状沿径向发散生长在 VO₂(B)纳米棒表面, 形成树枝状 VO₂(B)/ZnO 异质复合纳米棒结构, 这一结构在室温下表现出对 NH₃ 的高灵敏度和突出的选择性, 其灵敏度最大可达 5.6, 对 NH₃ 的响应时间最短仅为 2 s。在室温下表现出的优良 NH₃ 敏感性能, 主要与高密度的 VO₂(B)/ZnO 异质结和树枝状结构有关。研究结果为低功耗高灵敏度 NH₃ 气敏传感器的研制提供了重要依据。

关 键 词: VO₂(B)纳米棒; ZnO 纳米棒; 金属氧化物异质结; 氨气传感器

中图分类号: O649 文献标识码: A

Room-temperature NH₃ Gas Sensing Property of VO₂(B)/ZnO Hierarchical Heterogeneous Composite with Nanorod Structure

LIANG Ji-Ran, ZHANG Ye, YANG Ran, ZHAO Yi-Rui, GUO Jin-Bang

(School of Microelectronics, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: VO₂(B)/ZnO nanorods hierarchical heterogeneous composite was synthesized by solution growth method on VO₂(B) nanorods surface. Effects of ZnO seeds' solution concentration on microstructure and NH₃ gas sensing properties of composite structures were investigated. X-ray diffractometer and scanning electron microscopy were used to characterize the crystal structure and surface morphology of the samples. NH₃ gas sensing properties of the composite was measured by the gas testing system at different temperatures and gas concentrations. The results show that ZnO grows on VO₂(B) surface and changes its shape from nanoparticle to nanorod as the ZnO seeds' solution concentration increasing from 0.002 mol/L to 0.03 mol/L. ZnO nanorods radially grows on the VO₂(B) nanorod surface and branch-shaped hierarchical heterogeneous VO₂(B)/ZnO composite structures are formed when the solution concentration is 0.01 mol/L. The composite exhibits high gas response and outstanding selectivity at room temperature. The response value reaches 5.6 while the response time is reduced to 2 s at room temperature. This excellent NH₃ gas sensing performance is related to the highly dense VO₂(B)/ZnO hetero-junction and hierarchical structure. The present results may provide more information for design and fabrication of low power and high sensitive NH₃ gas sensors at room temperature.

Key words: VO₂(B) nanorods; ZnO nanorods; metal oxide heterojunction; NH₃ Gas sensors

收稿日期: 2018-04-13; 收到修改稿日期: 2018-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(61471264); 天津市应用基础与前沿计划一般项目(15JCYBJC46800)

National Natural Science Foundation of China (61471264); Tianjin Research Program of Application Foundation and Advanced Technology (15JCYBJC46800)

作者简介: 梁继然(1978-), 男, 副教授, 博士研究生. E-mail: liang_jiran@tju.edu.cn

氨气(NH_3)是一种有刺激性气味的无色碱性气体,接触会刺激眼睛、灼伤皮肤;吸入会灼伤呼吸道黏膜,导致中毒,对人体健康产生严重影响。因此,对氨气的有效检测成为气敏传感器的重要研究领域。

金属氧化物半导体材料以其灵敏度高、易于集成和成本低等优点,被广泛用于有毒有害气体的检测^[1]。 ZnO 是一种直接带隙宽禁带金属氧化物半导体材料,其禁带宽度 E_g 可达 3.37 eV,具有高的导带电子迁移率和 NH_3 敏感性能^[2-4]。高比表面积纳米结构 ZnO 材料可以在室温下探测 NH_3 ^[4-6],有效地克服了氧化物必须在高温下工作的缺点,降低了工作能耗,受到了广泛关注。但是,基于高比表面积的纳米结构 ZnO 材料的气敏传感器存在响应时间长、对低浓度 NH_3 响应灵敏度低等不足。

金属氧化物复合结构的异质结界面电荷转移效应有助于缩短气敏材料响应时间,提高探测浓度极限,是提高氧化物材料气体敏感性能的有效方法。二氧化钒(VO_2)在室温附近具有独特的金属-绝缘体相变性能^[7],并具有四种不同的晶型,包括 M、R、A 和 B 相,其中 B 相是 VO_2 的亚稳相,具有层状结构,能够提供大量的自由电子,在复合结构中可以有效改变氧化物的表面态,在电极材料和湿敏传感器材料领域具有广阔的应用前景^[8-9]。本工作以 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒为内核形成 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 异质复合纳米棒结构,用以提高 ZnO 纳米结构的 NH_3 敏感性能。

1 实验方法

1.1 实验材料

五氧化二钒(V_2O_5)粉末,纯度为 99.99%,草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钾(KOH)、硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六次亚甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)以及无水乙醇,纯度均为分析纯。

1.2 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 异质复合纳米棒结构的制备

首先采用水热法制备 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒。将 0.568 g 草酸加入到 60 mL 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌直至完全溶解;称取 0.273 g V_2O_5 粉末加入到上述溶液中继续搅拌,直到形成绿色透明溶液。将得到的溶液转移到高压反应釜中,在 180℃ 恒温环境下保持 36 h。待反应结束后,自然冷却到室温,用离心机分离出 $\text{VO}_2(\text{B})$,用去离子水和无水乙醇清洗产物各三次,将清洗后的产物置于烘箱内,在 60℃ 下烘烤 10 h,得到 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒。

将 0.05 g $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒粉末超声分散到 100 mL 柠檬酸钠溶液(浓度为 0.1 mol·L⁻¹)中,在常温下搅拌 12 h,用离心机分离产物并用无水乙醇清洗一次。使柠檬酸根离子对 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面进行修饰,以增强后续 Zn^{2+} 在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面的吸附效应。再将产物分散到乙酸锌浓度为 0.02 mol·L⁻¹ 的 150 mL 乙醇溶液中,常温下搅拌 1 h;然后加入 50 mL 氢氧化钾浓度为 0.06 mol·L⁻¹ 的乙醇溶液,置于 60℃ 油浴下反应 2 h。反应结束后离心混合液分离出产物,并用去离子水清洗两次,得到 ZnO 种子包覆的 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒,用去离子水定容至 20 mL。

最后是壳层 ZnO 纳米棒的生长。将 0.4 mmol 硝酸锌和 0.4 mmol 六次甲基四胺溶于 180 mL 去离子水中,加入 ZnO 种子包覆的 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒水溶液,在 95℃ 油浴下反应 2 h。反应结束后离心分离出产物并用去离子水清洗三次。

保持上述步骤基本不变,改变 ZnO 种子液的浓度,具体溶质用量以及样品编号对应关系如表 1 所示。

1.3 样品表征

采用 MERLIN Compact 场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌,加速电压为 0.02~30 kV。利用 D/MAX-Ultima 型 X 射线衍射仪对样品的晶体结构以及物相组成进行分析,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim70^\circ$ 。

1.4 传感器的制作与气敏性能测试

采用表面镀有金叉指电极的氧化铝陶瓷片为基底,在其表面旋涂 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 异质复合结构材料,形成气敏传感器,其中金电极间距为 0.15 mm,电极宽度为 0.18 mm。取适量样品与少量去离子水混合调成糊状,涂敷在基底表面,形成一层敏感材料膜。然后置于 60℃ 烘箱内烘 10 h,使水分充分挥发。制备的气敏传感器的结构示意图如图 1 所示。敏感膜覆盖金电极的叉指部分,裸露的两个端点与气敏测试系统数据采集端的探针相连接。

表 1 ZnO 纳米棒生长溶液中溶质用量、溶液浓度与样品编号对应关系

Table 1 Relationship of the amount of solute, the concentration of solution and the sample number

Sample	$n(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{mmol}$	$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)/\text{mmol}$	$c(\text{sol})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
VZ1	0.4	0.4	0.002
VZ2	1.0	1.0	0.005
VZ3	2.0	2.0	0.010
VZ4	6.0	6.0	0.030

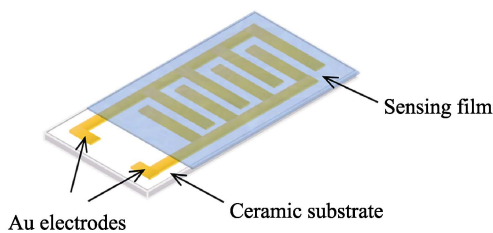


图 1 气敏传感器的结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of the gas sensor

气敏测试采用静态配气法, 在自搭建的气敏测试系统中进行。该测试系统包括反应室、加热装置以及数据采集系统, 示意图如图 2 所示。反应室内壁上装有四个迷你小风扇, 促进气体分子的扩散。数据输入端通过探针与传感器的叉指电极相接触, 连接到数字万用表, 实时检测传感器的电阻值并传输到计算机记录下来。实验采用气体体积比作为目标气体浓度, 即注入目标气体体积与测试容器体积之比。

2 结果与讨论

2.1 复合结构形貌分析

图 3 为 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒以及不同 ZnO 生长溶液浓度下得到的 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构样品的 XRD 图谱, 图 3 (a) 为未进行 ZnO 复合样品的 XRD 图谱, 其衍射峰与单斜结构 B 相 VO_2 标准 PDF 卡片 JCPDS 65-7960 基本保持一致, 且不包含其他杂质衍射峰, 由此可以确认所制备的样品为 $\text{VO}_2(\text{B})$; 图 3 (b)~(e) 为不同 ZnO 生长溶液浓度制备的复合结构的 XRD 图谱。从图 3 (b) 中可以看出 ZnO 的衍射峰强度相对于 $\text{VO}_2(\text{B})$ 较弱, 但是随着 ZnO 生长液浓度的增加, 在 $2\theta=31.72^\circ$ 、 34.46° 、 36.24° 处出现 ZnO (100)、(002)、(101) 晶面的高强度衍射峰, 表明当生长溶液中 Zn^{2+} 浓度低时, 生长在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面的 ZnO 量较少, 并且结晶性较差; 随着 ZnO 生长溶液的浓度增大, 生长在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面的 ZnO 量逐渐增加。

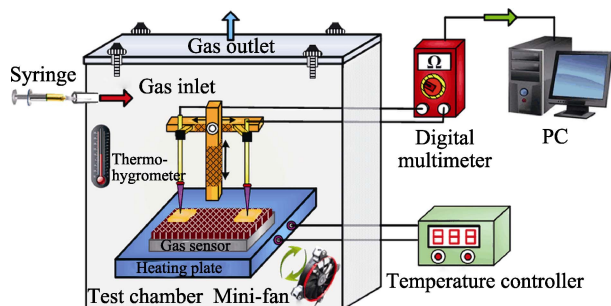


图 2 气敏测试系统示意图

Fig. 2 Test system of gas sensitivity

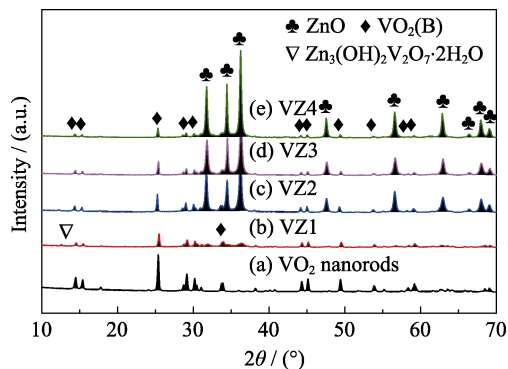


图 3 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒以及 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of $\text{VO}_2(\text{B})$ nanorods and $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ composite structures

另外, 在生长液浓度较低的样品(图 3(b))中, 发现在 $2\theta=12.3^\circ$ 位置出现 $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰, 但随着生长液浓度的增加, 这一衍射峰消失, 表明在 Zn^{2+} 充足的情况下不易生成杂质, 且 ZnO 结晶性得到提升。

为了确认 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒的形貌和 ZnO 在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面的生长情况, 采用扫描电子显微镜观察水热法制备的 $\text{VO}_2(\text{B})$ 样品和不同生长液浓度下生长的样品。图 4 为水热法制备的 $\text{VO}_2(\text{B})$ 样品的表面形貌。由图 4(a) 可知, 水热法得到的 $\text{VO}_2(\text{B})$ 呈现棒状结构。其直径在 100~300 nm 范围内, 长度约为

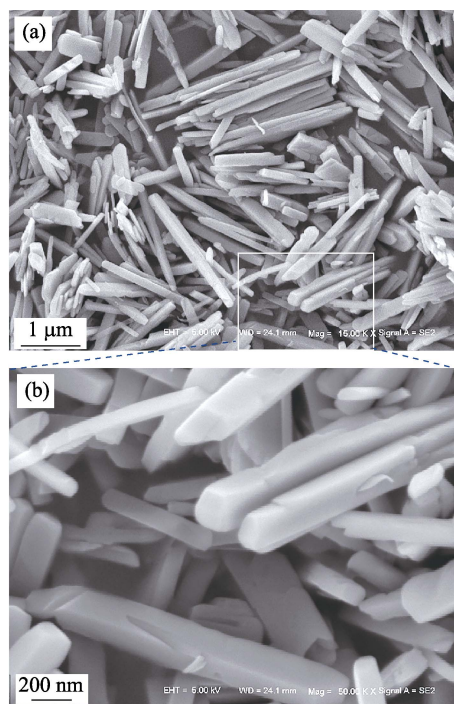


图 4 (a) 水热产物 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒的 SEM 照片和 (b) 局部放大照片

Fig. 4 SEM image (a) and corresponding high magnified image (b) of hydrothermal product $\text{VO}_2(\text{B})$ nanorods

1~3 μm , 其长径比大于 10, 表明在实验制备条件下, 晶核优先沿纵向方向生长, 而沿径向生长速率缓慢, 形成了长径比较大的棒状结构。从纳米棒的放大照片(图 4(b))中可以清晰看出, 纳米棒表面不光滑, 存在棱角, 截面形状为不规则多边形结构。

图 5 为不同 ZnO 生长溶液浓度下制备的 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构样品的 SEM 照片, 其中(a)~(b)、(c)~(d)、(e)~(f)、(g)~(h)分别对应样品 VZ1~VZ4 低倍和高倍 SEM 照片。从图 5(a)和(b)中可以看出, 当 ZnO 生长溶液浓度较低时, 生成的 ZnO 呈细小颗粒状包覆在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面; 从图 5(b)可看出, ZnO 颗粒的直径为 10~20 nm, 没有生长成纳米棒状结构。另外, 在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面还附着大量薄片状物质, 如图中红色圆圈部分所示, 结合图 3, 分析认为薄片状物为 $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 它的存在将影响纳米结构与气体接触的有效表面积。

增加 ZnO 生长溶液的浓度, 将有足够的 ZnO 晶核在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面发生结晶, 最终在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面形成 ZnO 纳米棒, 纳米棒呈六方柱形,

长度为 70~100 nm, 直径 30~50 nm, 如图 5(c)和(d)所示。随着 ZnO 生长液浓度的增加, ZnO 纳米棒在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 表面继续沿径向生长, 长度为 150~180 nm, 直径仍为 30~50 nm, 形成较均一的核壳包裹结构, 如图 5(e)和(f)所示。图 5(g)和(h)显示样品 VZ4 具有更加均匀和明显的类树枝状形貌, 表面 ZnO 纳米棒长度增大为 290~350 nm, 直径增大为 50~80 nm。这一过程中, ZnO 逐渐由纳米颗粒生长成纳米棒, 在复合结构中所占的比例逐渐增大, 这与图 3 中 ZnO 衍射峰强度逐渐增大的现象相一致。

另外, 随着 ZnO 生长液浓度的增加, 薄片状物有所减少, 在样品 VZ3 和 VZ4 中几乎观察不到薄片状 $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 气敏性能分析

2.2.1 温度对传感器气敏性能的影响

为了获得所制作的 NH_3 气敏传感器的工作温度点^[10], 在 25~100 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内测试了复合结构传感器对 100×10^{-6} 的 NH_3 的气敏响应性能, 如图 6 所示。从图 6 可以看出, $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构在室温时对 NH_3 的响应值最高, 并且随着工作温度的升高, 响应值降低, 表明传感器的工作温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

另外, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构均呈现出 n 型半导体气敏材料的特征, 而对于样品 VZ1、VZ3 以及 VZ4, 随着温度升高, 出现了 p 型半导体的特征。

2.2.2 ZnO 生长溶液浓度对复合结构传感器气敏性能的影响

XRD 和 SEM 结果表明: ZnO 生长溶液浓度对 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构中壳层 ZnO 纳米棒的结晶度以及微观尺寸产生了重要影响, 为了探究这一影响对复合结构气敏性能的影响规律, 在室温下测试了四组 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构传感器对浓度为 $(5 \sim 200) \times 10^{-6}$ 的 NH_3 的响应特性, 复合结构电阻值随

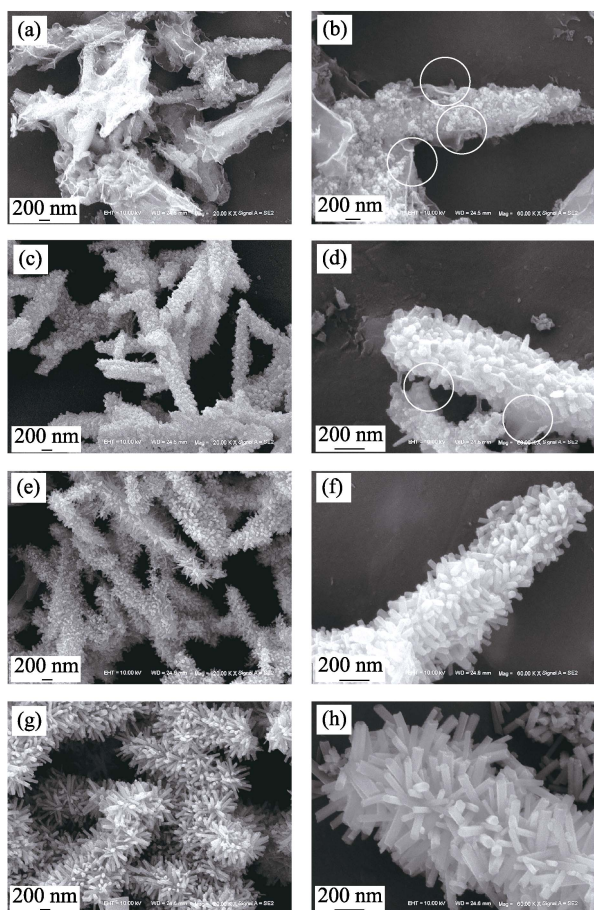


图 5 不同 ZnO 生长溶液浓度条件下 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ composite structures with different concentrations of ZnO growth solution (a, b) VZ1; (c, d) VZ2; (e, f) VZ3; (g, h) VZ4

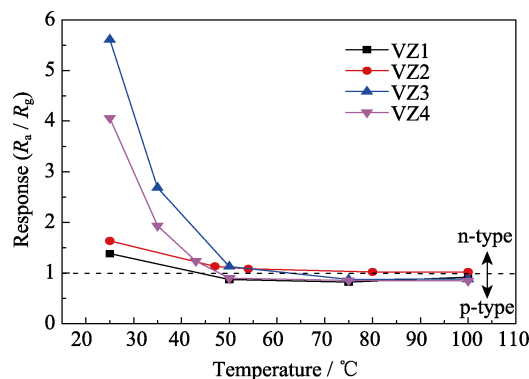


图 6 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构传感器在不同温度下对 100×10^{-6} 氨气的气体响应

Fig. 6 Gas responses of $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ composite structure sensors to 100×10^{-6} NH_3 at different operating temperatures

时间动态变化如图 7 所示。从图 7 可以直观地看出, 在室温下, 通入氨气后传感器的电阻值均下降, 与 n 型半导体对还原性气体的响应行为相吻合。当气体反应达到饱和时, 复合结构传感器的电阻值趋于稳定; 当开始疏散气体后传感器电阻逐渐升高, 各传感器电阻在经过气敏反应后均能恢复到初始值, 表明传感器在室温下具有良好的恢复特性。传感器 VZ2、VZ3 和 VZ4 对于浓度低至 5×10^{-6} 的氨气仍能产生气敏响应, 且三个传感器对 5×10^{-6} 的氨气的响应时间分别为 4、5、10 s。由图 7(c) 还可看出, VZ3 传感器对 $(10 \sim 200) \times 10^{-6}$ 浓度范围内的氨气的响应时间最低为 2 s, 最高仅为 3 s。

图 8 为 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构传感器的气体响

应与气体浓度之间的关系曲线。由图 8(a) 可以看出, 传感器的气体响应值均随气体浓度的升高而增大, 图 8(b) 为图 8(a) 中黑色圆圈部分的放大图, 当 NH_3 浓度较低时, $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构传感器的响应值与气体浓度成线性关系。VZ3 传感器在室温下对不同浓度的氨气的响应值均最高, 对 200×10^{-6} 的氨气的响应值达到 7.54, 而 VZ1 最低。这是由于样品 VZ1 中 ZnO 结晶性差, 只形成了松散的纳米颗粒附着在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 表面, 与气体接触的有效面积少。另外, 表面覆盖了大量薄片状的 $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 阻碍了气体分子与 ZnO 材料表面的接触, 进一步减小了 ZnO 与气体的有效接触面积, 从而导致响应值较低。对于 VZ2 样品, $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面的 ZnO 结晶

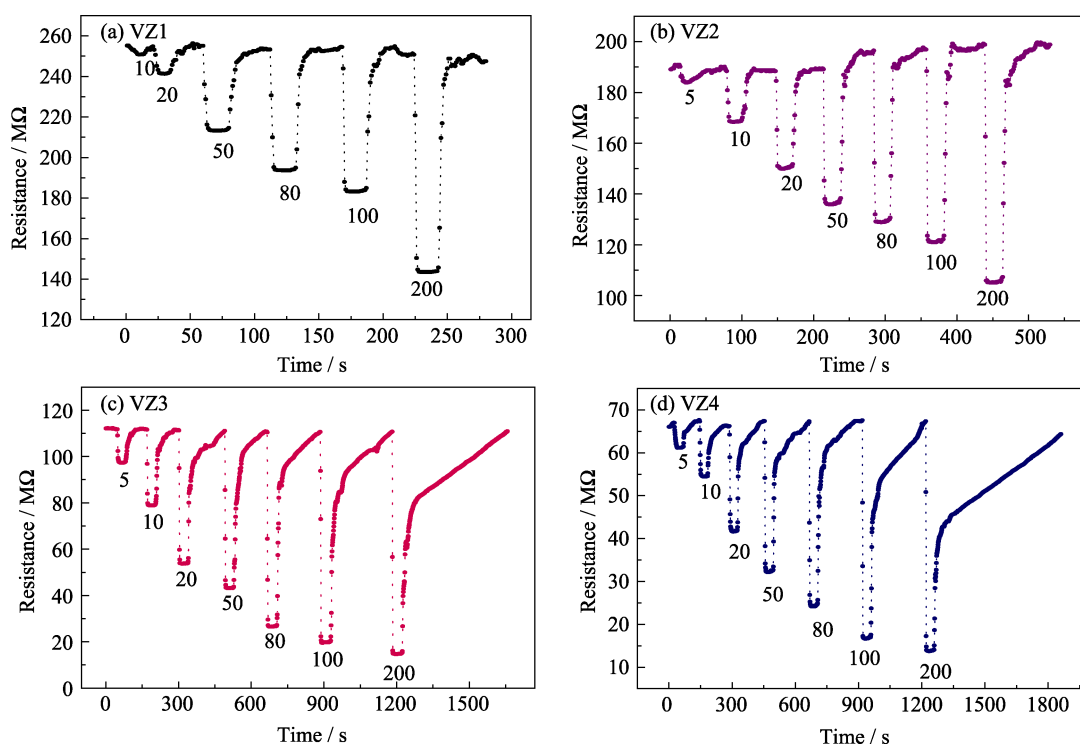


图 7 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构传感器电阻随时间动态变化曲线
Fig. 7 Dynamic resistance-time curves of $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ composite structure sensors

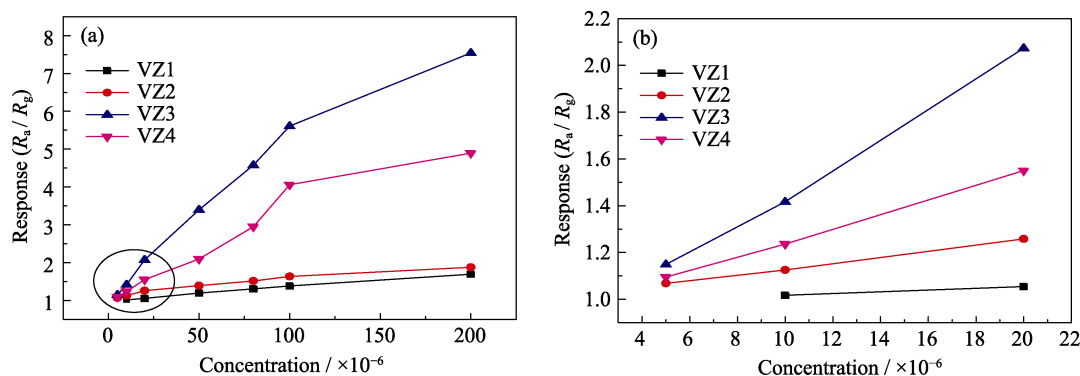


图 8 VO_2/ZnO 复合结构传感器响应值与气体浓度关系(a)以及圆圈中部分的放大图(b)
Fig. 8 Relationship of the response value of VO_2/ZnO composite sensors and gas concentrations (a), and high magnification figure of circle parts (b)

性良好且呈短棒状, 气体响应相比 VZ1 样品略高, 但纳米结构表面仍附着有薄片状物, 降低了其气体响应性能。样品 VZ3 和 VZ4 中 ZnO 纳米棒结晶良好且呈现较均匀的纳米棒状, 样品 VZ4 中 ZnO 纳米棒的长度和宽度均大于样品 VZ3, 这使其与 NH_3 有更大的接触面积, 有助于提升其气体响应性能。 NH_3 吸附在 ZnO 纳米棒表面, 引起其载流子浓度的变化, 这种载流子浓度的变化只能通过 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒与 ZnO 之间的异质结界面引起在两个电极之间 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒的阻值发生变化才能被检测到, 由于 VZ4 样品中纳米结构壳层内 ZnO 纳米棒的尺寸较大, 所以它在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面单位面积上的异质结密度较 VZ3 低, 在 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒表面引起的耗尽层厚度较小, 因此在气敏反应时, 引起 $\text{VO}_2(\text{B})$ 纳米棒电阻的变化率相对较小, VZ4 传感器在室温下对 NH_3 的响应灵敏度低于 VZ3 传感器。

2.2.3 传感器的选择性

气敏传感器的选择性也是衡量其性能的重要指标。选择性好的气敏传感器在干扰气体存在的情况下, 同样能够准确辨别出所需检测的气体^[11]。为了研究 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构传感器的选择性, 分别测试了室温下传感器对丙酮、乙醇、异丙醇以及氢气四种干扰气体的气敏性能, 气体浓度均取为 100×10^{-6} , 结果如图 9 所示。从图 9 可以看出复合结构传感器对四种干扰气体几乎不敏感, 响应值均接近于 1, VZ3 传感器对氨气的灵敏度达到 5.61, 远大于对其他气体的灵敏度。

2.3 复合结构气敏机理分析

复合结构传感器在室温下对氨气表现出良好

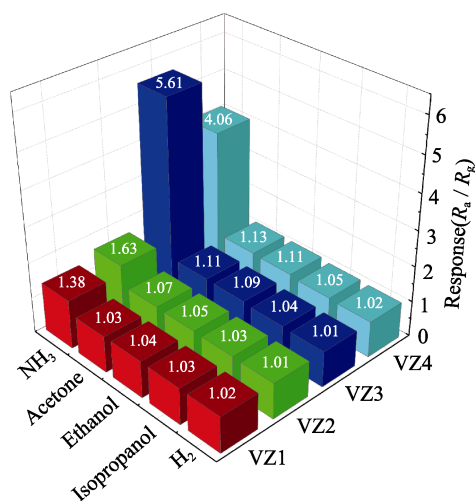
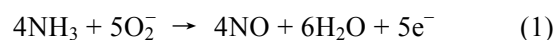


图 9 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 复合结构传感器在室温下对不同气体的气敏响应

Fig. 9 Gas responses of $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ composite structure sensors to different gases at room temperature

的气敏性能, 这与其异质结构的形貌密切相关。复合结构中包含高密度的 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 异质结。 $\text{VO}_2(\text{B})$ 和 ZnO 均属于 n 型金属氧化物半导体, ZnO 的功函数 (5.3 eV)^[12] 大于 $\text{VO}_2(\text{B})$ 的功函数 (~3.65 eV)^[13-14], $\text{VO}_2(\text{B})$ 导带中的电子会流向 ZnO 中以平衡二者的费米能级。电子的转移会使二者接触界面处 $\text{VO}_2(\text{B})$ 材料一侧形成电子耗尽层, 而在 ZnO 一侧形成电子积累层。由于能带弯曲, 在 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 界面处会形成 n-n 异质结势垒。当暴露在空气中时, 氧气分子会吸附在 ZnO 材料表面, 并且捕获材料表面的自由电子生成氧负离子, 而且在 ZnO 一侧电子积累层中较高的电子浓度会引起额外的氧吸附, 进一步耗尽电子积累层中的电子^[15]。最终在异质结界面的电子耗尽区扩宽, 增加异质结势垒的高度^[16]。这些在 $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 界面形成的异质结势垒阻碍了电子在复合结构内的传输, 传感器呈现出高阻态。初始电阻高促使 n 型气敏材料电阻大幅度下降^[17-20]。

NH_3 是一种还原性气体, 复合结构传感器在室温下探测 NH_3 时呈现出 n 型半导体的特性。当传感器暴露在 NH_3 氛围中, NH_3 分子与敏感材料表面的氧负离子反应, 氨气被氧化生成 NO, 而几乎不发生分解生成 N_2 , 具体反应方程式^[21]如下:



敏感材料表面的 O_2 俘获的自由电子在上述反应中被释放出来, 一部分回到材料的导带中使得材料导带的电子浓度升高, 在宏观上表现为传感器电阻的降低。

此外, $\text{VO}_2(\text{B})/\text{ZnO}$ 异质复合结构呈现出有序的树枝状形貌, 这种多级结构具有大比表面积, 能够为气体分子提供更多的活性位点^[22], 因此传感器容易获得较高的气敏响应。

对于传感器在工作温度升高时出现 n-p 反型现象, 主要是由于升温时, 热激发使两种材料内部产生大量电子空穴对, 而 $\text{VO}_2(\text{B})$ 为窄禁带半导体 (E_g 约为 0.65 eV)^[23], 材料内部由于热激发而产生的自由电子浓度远远高于 ZnO。较大的自由电子浓度差导致 $\text{VO}_2(\text{B})$ 内的自由电子大量流入 ZnO 中, 使得材料内由于热激发产生的电子空穴对中的空穴富余, 成为 $\text{VO}_2(\text{B})$ 材料中的多子。而实验中测试所取的工作温度范围为 25~100℃, 在此温度范围内, 升温会促进氧气的吸附^[24]。因此更多的氧气吸附在 ZnO 材料表面, 捕获自由电子, 消耗了注入到 ZnO 中的电子, 进一步促进电子从 $\text{VO}_2(\text{B})$ 向 ZnO 转移的过程。由于 $\text{VO}_2(\text{B})$ 是主要的导电通道, 所以材料整体呈现出 p 型半导体特性。

3 结论

采用液相生长法成功地在 VO₂(B)纳米棒表面生长出 ZnO 纳米棒结构, 获得了 VO₂(B)/ZnO 异质复合纳米棒结构, 并测试了复合结构传感器对 NH₃ 的气敏性能。当 ZnO 生长溶液浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 时, ZnO 呈细棒状沿径向发散生长在 VO₂(B)表面形成树枝状复合结构, 对应的传感器在室温下对浓度为 100×10⁻⁶ 的 NH₃ 响应值可达 5.61, 且具有突出的 NH₃ 选择性, 最短响应时间仅为 2 s。复合结构中包含的高密度 VO₂(B)/ZnO 异质结以及高比表面积的多级形式是其在室温下表现出良好气敏性能的主要原因。此种复合结构材料将在低功耗气敏传感器领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 唐伟, 王兢. 金属氧化物异质结气体传感器气敏增强机理. 物理化学学报, 2016, **32**(5): 1087–1104.
- [2] SABOOR F H, KNODADADI A A, MORTAZAVI Y, *et al.* Microemulsion synthesized silica/ZnO stable core/shell sensors highly selective to ethanol with minimum sensitivity to humidity. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, **238**: 1070–1083.
- [3] SENTHIL T, ANANDHAO S. Structure-property relationship of Sol-Gel electrospun ZnO nanofibers developed for ammonia gas sensing. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, **432**(20): 285–296.
- [4] WEN X, FANG Y, PANG Q, *et al.* ZnO nanobelt arrays grown directly from and on zinc substrates: synthesis, characterization, and applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(32): 15303–15308.
- [5] 冯秋霞, 于鹏, 王兢, 等. Y 掺杂的 ZnO 纳米纤维材料的制备及其气敏传感器作用机理(英文). 物理化学学报, 2015, **31**(12): 2405–2412.
- [6] PRASAD M R, HARIS M, SRIDHARAN M. Structural, optical and ammonia sensing properties of nanostructured ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, **28**: 11367–11373.
- [7] MORIN F. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Physical Review Letters*, 1959, **3**(1): 34–36.
- [8] NETHRAVATHI C, RAJAMATHI C, RAJAMATHI M. N-doped graphene-VO₂(B) nanosheet-built 3D flower hybrid for lithium ion battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**(7): 2708–2714.
- [9] YIN H, YU K, Zhang Z, *et al.* Humidity sensing properties of flower-like VO₂(B) and VO₂(M) nanostructures. *Electroanalysis*, 2011, **23**(7): 1752–1758.
- [10] LIANG J, LI W, LIU J, *et al.* Room temperature NO₂ sensing performance of free-standing mesh-structure vanadium dioxide nanorods by a chemical vapour deposition method. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, **687**: 845–854.
- [11] 胡瑞金, 王兢, 朱慧超. 修饰 SnO₂ 纳米纤维的制备及其气敏特性. 物理化学学报, 2015, **31**(10): 1997–2004.
- [12] ZHANG Z, MENG G, XU Q, *et al.* Aligned ZnO nanorods with tunable size and field emission on native Si substrate achieved via simple electrodeposition. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **114**(1): 189–193.
- [13] YIN H, KE Y, ZHANG Z, *et al.* Morphology-control of VO₂(B) nanostructures in hydrothermal synthesis and their field emission properties. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(21): 8840–8845.
- [14] YIN H, NI J, JIANG W, *et al.* Synthesis, field emission and humidity sensing characteristics of monoclinic VO₂ nanostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2011, **43**(9): 1720–1725.
- [15] ZENG W, LIU T, WANG Z. Sensitivity improvement of TiO₂-doped SnO₂ to volatile organic compounds. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2010, **43**(2): 633–638.
- [16] XING L, YUAN S, CHEN Z, *et al.* Enhanced gas sensing performance of SnO₂/α-MoO₃ heterostructure nanobelts. *Nanotechnology*, 2011, **22**(22): 225502–1–6.
- [17] SIMO A, KAVIYARASU K, MWALIKUNGA B, *et al.* Room temperature volatile organic compound gas sensor based on vanadium oxide 1-dimension nanoparticles. *Ceramics International*, 2016, **43**(1): 1347–1353.
- [18] LIU C, WANG B, LIU T, *et al.* Facile synthesis and gas sensing properties of the flower-like NiO-decorated ZnO microstructures. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, **235**: 294–301.
- [19] MILLER D R, AKBAR S A, MORRIS P A. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: a review. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2014, **204**: 250–272.
- [20] WOO H, NA C W, KIM I D, *et al.* Highly sensitive and selective trimethylamine sensor using one-dimensional ZnO-Cr₂O₃ hetero-nanostructures. *Nanotechnology*, 2012, **23**(24): 245501–1–10.
- [21] ZHOU J, ZHANG, REHMAN A U, *et al.* Synthesis, characterization, and ammonia gas sensing properties of Co₃O₄@CuO nano-chains. *Journal of Materials Science*, 2016, **52**(7): 1–14.
- [22] ZENG W, LI Y, ZHANG H. Hierarchical WO₃ porous microspheres and their sensing properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, **25**(3): 1512–1516.
- [23] SIMO A, MWALIKUNGA B, SONEB T, *et al.* VO₂ nanostructures based chemiresistors for low power energy consumption hydrogen sensing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(15): 8147–8157.
- [24] LIANG J, LIU, J F, LI N, *et al.* Magnetron sputtered Au-decorated vanadium oxides composite thin films for methane-sensing properties at room temperature. *J. Alloys Compd.*, 2016, **671**: 283–290.