

文章编号: 1000-324X(2006)03-0521-06

纳米氧化锡气敏材料及其传感器阵列的研究进展

龚树萍, 刘 欢, 周东祥

(华中科技大学电子科学与技术系敏感陶瓷教育部工程研究中心, 武汉 430074)

摘 要: 对纳米氧化锡气敏材料的理论及应用研究进行了综合性阐述, 重点介绍了运用纳米技术和薄膜技术制备氧化锡气体传感器的研究进展, 并讨论了氧化锡气体传感阵列在电子鼻智能嗅觉系统中的应用现状和前景。

关 键 词: 纳米氧化锡; 气体传感器; 薄膜; 阵列; 电子鼻

中图分类号: TP212 **文献标识码:** A

1 引言

作为最早实现商品化的气体传感器, 氧化锡 (SnO_2) 气敏器件有着灵敏度高、响应速度快、成本低廉等优异性能, 迄今依然占据着气体传感器市场的主流地位. 它广泛用于可燃性气体如天然气 (主成分为 CH_4)、液化石油气 (LPG, 主成分为 C_3H_8 和 C_4H_{10})、 C_2H_2 和 H_2 等气体的检测. 随着人们生活水平的提高和对环境污染问题的日益重视, SnO_2 气体传感器的检测对象已扩展到 CO 、 H_2S 、 NH_3 、 NO_2 、 NO 、 SO_2 等毒害性气体. 近年来, 纳米技术给氧化锡气体传感器带来了新的机遇, 研究发现^[1], 当材料晶粒尺寸减小到 20nm 甚至 10nm 以下时, SnO_2 气敏特性显著提高. 纳米 SnO_2 气敏器件具有更高的灵敏度和较低的工作温度, 有可能在常温下即可检测气体浓度的瞬间或微量变化^[2], 从而有望进一步提高器件实用化程度并拓展新的应用领域.

另一方面, 随着仿生学和信号处理技术的迅速发展, 人们很快认识到可以选用多个不尽相同的气体传感器构成传感阵列, 并结合模式识别技术来检测同时存在的各种气体^[3], 从而弥补单个传感器选择性和稳定性较差等缺点. 这种智能型阵列化嗅觉系统 (俗称为“电子鼻”) 最早由英国 Warwick 大学的 Persaud 和 Dodd^[4] 共同提出并发表于 1982 年的“Nature”杂志, 随即引起了科研人员的广泛关注, 它预示着气体传感技术将向小型化、集成化和智能化方向发展. SnO_2 是一种普敏气敏材料, 通过掺杂改性或控制工作温度等能够改变其对目标气体的灵敏度, 很适合用于电子鼻中气体传感器阵列的制备. 目前在对电子鼻的研究中, SnO_2 气体传感器阵列通常有两种构造方式, 一种是以商售或自制的气体传感器为基本单元, 将多个这样的分立器件按某种方式组合在一起构成传感器阵列 (“arrays of discrete devices”)^[5~7]; 另一种方式则是利用薄膜技术和微电子工艺, 在同一个衬底上集成多个

收稿日期: 2005-05-23, 收到修改稿日期: 2005-06-27

基金项目: 国家 863 计划项目 (2004AA32G090); 武汉市科技攻关计划项目 (20041003068)

作者简介: 龚树萍 (1947-), 女, 教授, 博士生导师. E-mail: spgong@mail.hust.edu.cn

SnO_2 传感器形成阵列 (“integrated arrays”)[8], 这种集成方式的研究还处于起步阶段, 但它具有功耗低、体积小、集成度高等优势, 必将成为 SnO_2 气体传感器阵列的主流发展方向.

2 纳米 SnO_2 气敏机理研究

目前关于 SnO_2 材料的气敏机理众说纷芸, 具有代表性的主要有能级生成理论、表面空间电荷层模型和晶界势垒模型, 以及双功能模型 [2,9] 等. 其中, 双功能模型能够较好地解释

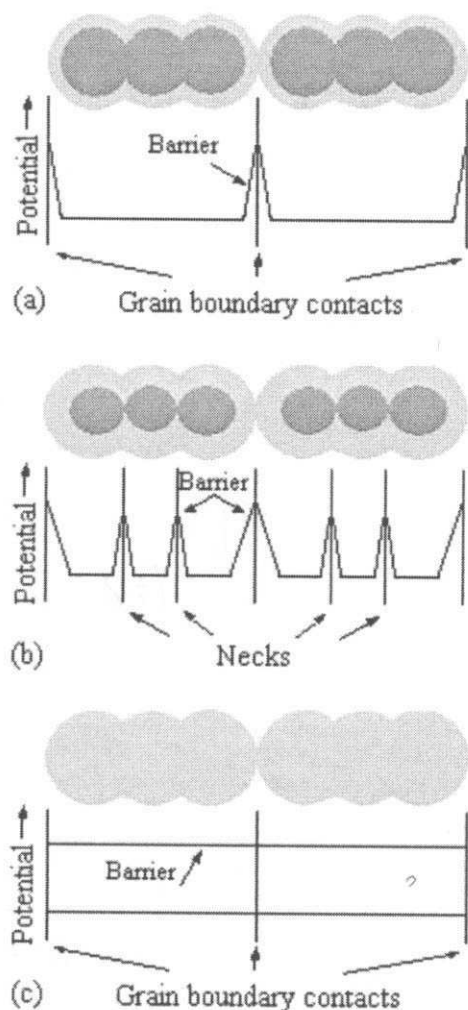


图 1 势垒高度随晶粒尺寸变化的关系

Fig. 1 Variation of potential barrier with crystal-size sizes

(a) $D \gg 2L$; (b) $D \geq 2L$; (c) $D < 2L$

当晶粒尺寸减小到某一临界值以下时, SnO_2 材料气敏特性显著提高的原因. 该模型认为, SnO_2 金属氧化物半导体气敏材料有两种功能: 接受功能和转换功能. “接受功能”是指氧化物晶粒吸附气体或与之反应, 使得氧化物表面电子浓度发生变化, 它由氧化物晶粒表面的氧原子或分布在晶粒表面的外来敏化剂提供; “转换功能”则把表面的化学吸附转换成传感器的电阻变化信号, 它受晶界势垒控制. 在 SnO_2 气敏材料中, 氧化物晶粒之间通过颈部相连形成聚集体 (比如大颗粒), 而不同聚集体之间则是通过晶界相连, 从而形成多晶材料. 材料的电阻率取决于晶粒平均粒径 (D) 和晶粒表面空间电荷层厚度 (L) 的比例关系 (图 1)[1,10]. 当 $D \gg 2L$ 时, 气敏机制中的“转换功能”主要由晶粒表面空间电荷层在晶界处形成的势垒决定, 此时材料电阻率和灵敏度与晶粒尺寸无关; 而当晶粒尺寸减小至接近两倍的表面空间电荷层厚度时 (即 $D \geq 2L$), 表面空间电荷层将延伸至每个晶粒的体内, 在颈部也存在势垒, “转换功能”不仅受晶界势垒控制, 还因颈部的参与而得到了加强, 材料灵敏度随着晶粒尺寸的减小而增大; 当 $D < 2L$ 时, 表面空间电荷层将贯穿整个晶粒, 材料电阻率急剧上升且主要由晶粒电阻决定, 此时, 气体传感器的灵敏度随晶粒尺寸减小而增大.

由于影响气体检测的因素众多, 以及多孔、多晶材料结构的复杂性, 对 SnO_2 气敏材料尤其是纳米结构气敏材料的机理研究仍停留在定性或者半定量阶段, 相信随着新材料、新结构、新工艺和新技术的持续开发和应用, 纳米 SnO_2 气体传感器的机理研究将始终是科学研究者热切关注的课题.

3 纳米 SnO₂ 气体传感器的实现

制备纳米 SnO₂ 气体传感器通常采用厚膜或薄膜制备工艺, 前者是在成功制备纳米 SnO₂ 粉体的基础上, 采取丝网印刷等传统厚膜工艺制备成气敏器件. Williams^[11] 等人以松油醇为有机载体, 与纳米 SnO₂ 粉体均匀混合形成浆料, 丝网印刷在氧化铝基片上, 通过对各项步骤进行严格控制和优化, 成功获得了连续、无裂缝的 SnO₂ 厚膜, 且显示出较高的灵敏度. Baraton^[12] 等人制备的纳米 SnO₂ 厚膜器件能够分别探测浓度在 20~50ppm 之间的 O₃ 和 NO_x ($x=1,2$) 气体, 对浓度低至 3ppm 的 CO 气体也十分敏感, 有望用于空气质量的监测和控制. 与厚膜形式相比, SnO₂ 纳米气敏薄膜材料表面积大, 气敏特性进一步提高, 而且有着易于小型化和集成化、能耗低等优点, 符合气体传感技术智能化的发展趋势^[13], 是当前的研究热点之一.

3.1 纳米 SnO₂ 粉体的制备

SnO₂ 超细粉体的制备方法不外乎固相法、液相法和气相法三大类. 固相法中, 传统的机械粉碎法难以获得 1 μ m 以下的超细粉体, 采用金属锡在空气中加热或酸洗后灼烧制得的 SnO₂ 颗粒尺寸较大, 锡酸热分解法可以通过控制灼烧温度和时间获得晶粒尺寸在 10~100nm 的粉体, 也可通过 SnCl₄ 和 NaOH 或 NaCl 间的固-固化学反应制备 SnO₂ 粉体, 所得产物的粒径一般为几十纳米. 固相法工艺简单, 成本低廉, 但不易于精确控制材料的化学组分和微细结构, 很少用于气敏材料的制备; 气相法则多用于纳米 SnO₂ 薄膜的制备. 目前制备纳米 SnO₂ 粉体普遍采用液相法, 主要包括化学沉淀法、溶胶-凝胶法、喷雾热解法、水热法、冷冻干燥法和微乳液法等. 这些方法共同的特点是容易控制材料的组分计量比和微观形貌, 可获得化学组成及形貌均匀的超细粉体 (可达几个纳米), 十分适合于气敏材料的制备.

Manorama^[14] 等人采用溶胶-凝胶法制备了掺有 5wt%CuO 的纳米 SnO₂ 粉体, 采用该粉体制得的厚膜器件对 H₂S 有着较高的灵敏度, 而且工作温度降至 70~80°C. Fujihara^[15] 等人将 SnCl₄ 于 95°C 水解 (未加入氨水或 NaOH 等碱性溶液), 再于 100~200°C 进行水热处理, 所获得的纳米 SnO₂ 粉体在 400 或 500°C 退火处理后, 材料晶粒尺寸仍 <7.7 nm, 比表面积高达 110m²/g, 显示出较好的热稳定性. Zhu^[16] 和 Cirera^[17] 等人分别采用微波热处理技术制备了纳米 SnO₂ 粉体, 该法易于实现 Pt、Pd 等催化剂的原位掺杂, 很适合制备气敏传感材料. 国内研究学者也在此方面开展了大量研究工作, 取得了一定的研究成果. 石娟^[18] 等人报道了分别以 SnCl₂·2H₂O 和 SnCl₄·5H₂O 为原料, 将溶胶与水热合成相结合成功制备纳米 SnO₂ 微粉, 粒径大小约为 5nm 左右, 且发现以 Sn²⁺ 为原料制备出的 SnO₂ 分散更为均匀, 比表面积更大, 灵敏度也更高, 而且 SnO₂ 微晶更为理想. 张建荣^[19,20] 等人以硝酸锡为原料进行水热反应成功合成了纳米 SnO₂ 粉体, 最近还通过稳定的锡配合物分解的方法, 合成了性能优良的 SnO₂ 纳米粉体, 采用该粉体制成的烧结型旁热式气敏器件对各种还原性气体具有较高的灵敏度和响应-恢复特性. 周东祥^[22~24] 等人采用水热合成法在 200°C 反应温度下制备了 SnO₂ 纳米晶, 尺寸约为 3.7nm, 且十分均匀, 无明显团聚; 同时还分别研究了溶胶-凝胶法和高分子网络法制备纳米 SnO₂ 粉体, XRD 和 TEM 结果显示, 热处理温度在 600~800°C 之间获得的晶粒尺寸均在 30nm 之内. 目前, 能够成功制备纳米 SnO₂ 粉体的方法已有许多种, 在继续优化现有技术的同时, 研究人员正不断探索新的方法来提高纳米 SnO₂ 粉体的性能. 值得注意的是, 由于纳米材料的特殊性, 将纳米 SnO₂ 粉体

制成器件的过程中, 必须严格控制各项工艺因素, 只有使材料的微观尺度最终保持在纳米范围, 其优势才能够在器件中体现出来。

3.2 纳米 SnO_2 薄膜制备技术

制备纳米 SnO_2 薄膜的技术有很多, 除了溶胶 - 凝胶法、喷雾热解法, 还常采用化学气相沉积法、溅射 / 蒸发法和脉冲激光沉积等方法。无论采用哪种方法, 都必须首先选择合适的薄膜基片作为衬底, 并采用适当措施提高薄膜对基片的附着力, 常用的衬底材料有氧化铝陶瓷、硅片和石英玻璃等。

溶胶 - 凝胶法制备薄膜是以金属醇盐或金属无机盐为原料, 在较低温度下液相合成形成溶胶, 再采用提拉法或旋涂法使溶胶吸附在基片上, 凝胶化后经过一定温度的热处理即形成薄膜。溶胶 - 凝胶法能够精确控制材料的化学组成, 而且均匀性好, 但也存在薄膜和基片的结合力较弱及薄膜稳定性不高等问题。Vuong^[24] 等人采用此法制备的纳米 SnO_2 薄膜对 H_2 具有较高的灵敏度, 其平均粒径在 6~16nm 之间。Niranjan^[25] 等人制备了 Ru 掺杂纳米 SnO_2 薄膜, 当工作温度为 300°C 时, 该膜对 LPG 显示出较高的灵敏度和较好的选择性。Chung^[26] 等人采用旋涂法在 Si 基片上成功制备了 SnO_2 纳米薄膜, 为实现微传感器的阵列化、集成化打下了良好的基础。

喷雾热解法是将原料配制成溶液, 经喷雾雾化后喷涂在基片表面, 使反应物发生热分解而获得相应薄膜材料的方法, 它具有操作简单、可以精确控制材料的化学组成等特点, 但制备过程中基片温度较高, 薄膜应力较大, 长期稳定性还有待提高。Rossinyol^[27] 和 Brinzari^[28] 等人采用喷雾热解法成功制备了晶粒尺寸为 20~300nm 的 SnO_2 薄膜, 并研究了热分解的温度对薄膜晶体结构的影响。Niranjan^[29] 等人采用此法制备的 Th 掺杂纳米 SnO_2 薄膜对环六亚甲基四胺气体 (TMA) 表现出较高的灵敏度。

化学气相沉积法 (CVD) 是一种常用的薄膜材料制备方法, 它利用挥发性物质在热的衬底上进行化学反应来合成所需材料, 所得薄膜致密度高、厚度均一。目前, 已经有研究人员采用等离子增强化学气相沉积法 (PECVD)^[30] 和金属有机化学气相沉积法 (MOCVD)^[31] 成功制备了纳米 SnO_2 薄膜材料。Lee^[32] 等人研究了电感耦合等离子体化学气相沉积法 (ICP-CVD), 采用 13.56MHz 的射频成功制备了 SnO_2 纳米薄膜。

除以上介绍的方法外, 还包括溅射法^[33,34]、热蒸发法^[35]、脉冲激光沉积法 (PLD)^[36,37] 和超临界气流干燥法^[38] 等技术, 尽管现阶段这些研究大都处在实验阶段, 但将纳米技术与薄膜技术作为改善 SnO_2 传感器气敏特性的有效手段仍被寄予了厚望。

4 SnO_2 气敏传感阵列在电子鼻中的应用

电子鼻是利用模式识别技术和微处理机技术, 对气敏传感器阵列的响应图案加以处理和分析, 从而实现气体识别与组分分析的智能嗅觉系统。对它的研究起源于欧洲, 发展十分迅速, 相关的研究组遍布世界各国, 特别是欧美和日韩, 目前已在食品工业、空气质量监测等领域得到应用。电子鼻能够正确识别气体是基于气体传感器阵列中每个传感单元的“部分选择性”, 每个单元都设计为对混合气体中的某一种气体最为敏感, 但对同时存在的其他气体也应有一定响应, 因此, 各个传感单元之间是一种“分工”与“协作”的关系。

电子鼻的核心是气敏传感阵列, 制作并选择合适的传感器组合构成阵列对电子鼻的性能十分关键。Lee^[39] 等人在 Al_2O_3 陶瓷基片上丝网印刷了 Pt 加热器和 10 个 SnO_2 气敏膜

单元, 由于采用纳米粉体且选用不同添加剂对 SnO_2 进行改性, 该阵列对低浓度的挥发性有机化合物 (VOC) 如苯、乙醇、甲醇、丙酮等表现出较高的灵敏度且重复性好, 并结合人工神经网络的误差逆传递法学习算法实现了 VOC 种类和浓度的准确测定. Stankova^[40] 等人采用丝网印刷以及溅射法并结合微电子机械技术 (MEMS), 在硅片上成功制备了 4 个传感器单元形成阵列, 并利用模糊 RTMAP 神经网络, 对酒精、丙酮、氨气混合气体的识别成功率达 100%. Graf^[41] 等人首次将微加热片及前置数模电路和纳米 SnO_2 厚膜阵列集成在一个芯片上, 并采用标准微电子封装技术进行封装, 该芯片仅需一个微控制器主板对其提供电源和控制数据通讯, 而不需要任何其他设备即可组成电子鼻系统, 它对 CO 的分辨率高达 0.1ppm.

我国学者也已开展了电子鼻的研究, 目前主要以商售的 SnO_2 气体传感器为基本单元, 按某种方式组合构成传感器阵列, 在电子鼻的信号处理和模式识别等技术方面取得了较好的研究成果, 利用微电子工艺和薄膜技术制备气体传感阵列的工作也正在逐步探索中.

5 结语

经过多年的努力, 人们在改善 SnO_2 气体传感器性能、提高其实用化程度方面取得了长足的进步, 其检测对象也从传统的还原性易燃易爆气体扩展到 CO、 H_2S 等毒害性气体. 近年来, 纳米技术和薄膜技术等新材料制备技术给 SnO_2 气体传感器带来了新的机遇, 结合硅基微电子工艺制作的纳米 SnO_2 薄膜传感阵列备受关注. 随着研究的继续深入, 电子鼻将在更多领域发挥重要作用, 气体检测技术也不断向着更高的层次迈进.

参考文献

- [1] Xu C, Tamaki J, Miura N. *Sensors and Actuators B*, 1991, **3** (1): 147-155.
- [2] Shukla S, Seal S. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004, **4** (1/2): 141-145.
- [3] Gardner J W, Bartlett P N. *Sensors and Actuators B*, 1994, **18** (1-3): 211-220.
- [4] Persaud K, Dodd G H. *Nature*, 1982, **299** (5881): 352-355.
- [5] Delpha C, Lumbreras M, Siadat M. *Sensors and Actuators B*, 2004, **98** (1): 46-53.
- [6] Jervis B W, Desfieux J, Jimenez J, et al. *IEE Proceedings-Science Measurement and Technology*, 2003, **150** (3): 97-106.
- [7] Corcoran, Paul. *Sensor Review*, 1992, **12** (3): 24-27.
- [8] Yamazoe N, Sskai G, Shimanoe K. *Catalysis Surveys from Asia*, 2003, **7** (1): 63-75.
- [9] Yamazoe N, Sskai G, Shimanoe K. *Oxide semiconductor gas sensors, Catalysis Surveys from Asia*, 2003, **7** (1): 63-75.
- [10] Seal S, Shukla S. *JOM-Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 2002, **54** (9): 35-38.
- [11] Williams G, Coles G S V. *MRS Bulletin*, 1999, **24** (6): 25-29.
- [12] Baraton M I, Merhari L. *Materials Science and Engineering B*, 2004, **112** (2-3): 206-213.
- [13] Shukla S, Patil S, Kuiry S C, et al. *Sensors and Actuators B*, 2003, **96** (3): 343-353.
- [14] Manorama S V, Gopal R C V, Rao V J. *Nanostructured Materials*, 1999, **11** (5): 643-649.
- [15] Fujihara S, Maeda T, Ohgi H, et al. *Langmuir*, 2004, **20** (15): 6476-6481.
- [16] Zhu J J, Zhu J M, Liao X H, et al. *Materials Letters*, 2002, **53** (1-2): 12-19.
- [17] Cirera A, Vila A, Cornet A, et al. *Materials Science and Engineering C*, 2001, **15** (1-2): 203-205.
- [18] 石 娟, 吴世华, 王淑荣. *无机化学学报*, 2004, **20** (2): 199-201.
- [19] 张建荣, 高 濂 (ZHANG Jian-Rong, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic materials)*, 2004, **19** (5): 1177-1180.

- [20] 张建荣, 高 谦 (ZHANG Jian-Rong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic materials), 2005, **20** (2): 465–469.
- [21] Gong S P, Xu C, Liu H, *et al.* *Technical Digest of The 6th East Asia Conferenc on Chemical Sensors*, 2005, Guilin, China. [21] 580–581.
- [22] Zhou D X, Liu H, Gong S P, *et al.* *Technical Digest of The 6th East Asia Conferenc on Chemical Sensors*, 2005, Guilin, China. [22] 578–579
- [23] Zhou D X, Gan L, Liu H, *et al.* *Technical Digest of The 6th East Asia Conferenc on Chemical Sensors*, 2005, Guilin, China. [23] 576–577
- [24] Vuong D D, Sakai G, Shimanoe K, *et al.* *Sensors and Actuators B*, 2004, **103** (1–2): 386–391.
- [25] Niranjana R S, Mulla I S. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **103** (2): 103–107.
- [26] Chung W Y, Lim J W. *Current Applied Physics*, 2003, **3** (5): 413–416.
- [27] Rossinyol E, Arbiol J, Peiro F, *et al.* *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica Y Vidrio*, 2004, **43** (2): 510–513.
- [28] Brinzari V, Korotcenkov G, Golovanov V, *et al.* *Thin Solid Films*, 2002, **408** (1–2): 51–58.
- [29] Niranjana R S, Patil K R, Sainkar SR, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **84** (1): 37–45.
- [30] Liu P Y, Chen J F, Sun W D. *Plasma Science and Technology*, 2004, **6** (2): 2259–2264.
- [31] Choi G, Ryu H, Seo Y, *et al.* *Journal of the Korean Physical Society*, 2003, **43** (6): L967–L971.
- [32] Lee Y C, Tan O K, Tse M S, *et al.* *Ceramics International*, 2004, **30** (7): 1869–1872.
- [33] Ryu H W, Park Y J, Noh H S, *et al.* *Materials Science Forum*, 2004, **449** (4): 993–996.
- [34] Gubbins M A, Casey V, Newcomb S B. *Thin Solid Films*, 2002, **405** (1–2): 270–275.
- [35] Lee Y S, Kwon O S, Vijayamohanan K, *et al.* *Sensors and Actuators B*, 2003, **93** (1–3): 556–561.
- [36] Dolbec R, El Khakani M A, Serventi A M, *et al.* *Sensors and Actuators B*, 2003, **93** (1–3): 566–571.
- [37] Fan H Y, Reid S A. *Chemistry of Materials*, 2003, **15** (2): 564–567.
- [38] Lu F, Liu Y, Dong M, *et al.* *Sensors and Actuators B*, 2000, **66** (1–3): 225–227.
- [39] Lee D S, Kim Y T, Huh J S, *et al.* *Thin Solid Films*, 2002, **416** (1–2): 271–278.
- [40] Stankova M, Ivanov P, Llobet E, *et al.* *Sensors and Actuators B*, 2004, **103** (1–2): 23–30.
- [41] Graf M, Barrettino D, Taschini S, *et al.* *Analytical Chemistry*, 2004, **76** (15): 4437–4445.

Progress in Nanophase Tin Oxide Gas Sensors and Gas-sensitive Array

GONG Shu-Ping, LIU Huan, ZHOU Dong-Xiang

(MOE Engineering Center of Information Ceramics, Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Progress in both fundamental and applied research of nanophase tin oxide gas-sensitive materials was reviewed with emphasis on the application of nanotechnology and thin-film technology to produce tin oxide sensors. Current status and future prospects of the integrated array of tin oxide sensors used in electronic nose that simulates the human nose were also presented.

Key words nanophase tin oxide; gas sensor; thin-film; array; electronic nose