

文章编号:1671-6833(2017)01-0087-05

p-n 型 CuO/ α -Fe₂O₃ 复合半导体材料的 制备与气敏性能研究

秦 聪¹, 王 燕², 陈泽华¹, 孙 广¹

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 河南 焦作 454000)

摘 要: 采用化学沉淀法制备了纯态 CuO 和 α -Fe₂O₃ 颗粒, 并采用沉积-沉淀法将 p 型半导体 CuO 负载到 n 型半导体 α -Fe₂O₃ 表面, 制备了 p-n 型复合半导体氧化物气体敏感材料 CuO/ α -Fe₂O₃。对所合成的材料进行了 XRD、SEM、TEM 和 XPS 表征。结果显示: 负载量较低时, CuO 高分散在 α -Fe₂O₃ 载体表面, 当负载量达到 30% 时, 形成了新的 CuFe₂O₄ 晶相; 所合成的样品由粒径大小约 10 nm 的纳米颗粒组成。气敏性能测试结果显示: 该材料在 100 ℃ 的较低温度下, 对 CO 的灵敏度相对纯 α -Fe₂O₃ 提高了几十倍。

关键词: p-n 型; CuO/ α -Fe₂O₃; 复合氧化物; CO; 气敏材料

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.04.024

0 引言

氧化物半导体气敏元件因其灵敏度高、制作工艺简单及使用方便等优点, 成为气体传感器中备受关注、发展最快的传感器类型之一^[1-2]。近年来, 一系列半导体气敏材料如 SnO₂、ZnO、Fe₂O₃、In₂O₃、TiO₂、WO₃ 等相继被开发出来^[3-7]。由于受到灵敏度、选择性、温度等因素的限制, 半导体气敏传感器的应用推广目前还存在一定的问题。如何从根本上改善材料的敏感性能, 如提高灵敏度和选择性、实现低温下对待测气体的低检测限和定性识别依然是半导体气敏材料研究领域所面临的一大挑战。通过国内外研究者的努力, 运用超细化合成^[8-9]、贵金属掺杂^[10-11]、表面修饰^[12]等技术手段, 使材料的敏感性能得到了逐步的改善。

近年来, 为了进一步提高金属氧化物半导体气敏材料性能, p-n 型复合半导体气敏材料的研究受到了国内外学者的广泛关注^[13-17]。相同基质或不同基质构成 p-n 型后, 当价带电子受激发跃迁到导带上, 或是导带电子自发跃迁到价带上, 即表现出不同的物理特性^[18]。传统的气敏材料研究多集中在 n 型半导体上, 而 p-n 型半导体气体传

感器是基于气体传感器互补增强和互补反馈原理的一种新结构半导体气体传感器^[13]。文献[14]报道了 p-n 型 CuO-ZnO 薄膜的制备, 其对还原性气体表现出良好的敏感性能。文献[15]提出了利用气敏元件的互补增强和互补反馈原理设计 n-n、p-p 或 p-n 型复合半导体。文献[16]制备了 NiO 掺杂 SnO₂ 的 p-n 型半导体 LPG 敏感材料。文献[17]报道了 p-n 型 CuO/BSST 厚膜材料能够实现室温下对 ppb 级(10⁻⁹)的 H₂S 气体的检测。本研究中, 采用沉积-沉淀法负载 p 型半导体 CuO 到 n 型半导体 α -Fe₂O₃ 材料表面上, 设计制备 p-n 型半导体气敏材料和气敏元件, 并系统研究该材料对乙醇和一氧化碳气体的敏感性能。

1 实验方案

1.1 纳米 CuO 和纳米 α -Fe₂O₃ 的制备

采用化学沉淀法制备 CuO 和 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒, 具体制备过程如下: 在磁力搅拌下, 将 0.2 mol/L 的 Na₂CO₃ 水溶液滴加到 0.2 mol/L 的 Fe(NO₃)₃·9H₂O (Cu(NO₃)₂·3H₂O) 水溶液中, 保持溶液的 pH 值为 8 左右, 静置老化 1 h, 经去离子水洗涤多次、离心分离后, 在烘箱中于 80 ℃

收稿日期: 2016-07-01; 修订日期: 2016-08-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51504083; U1404613); 河南省高校基本科研业务费专项资金资助项目(NS-RRF140101)

通信作者: 王燕(1982—), 女, 河南周口人, 河南理工大学副教授, 博士, 主要从事气敏材料和器件研究, E-mail: yanwang@hpu.edu.cn.

干燥 2 h, 空气气氛中在马弗炉内 300 ℃ 焙烧 1 h, 获得纯相纳米 CuO 和纳米 α -Fe₂O₃ 粉体。

1.2 p-n 型 CuO/ α -Fe₂O₃ 复合材料的制备

采用沉积-沉淀法制备 p-n 型 CuO/ α -Fe₂O₃ 复合半导体材料, 具体制备流程如下: 将一定量的 α -Fe₂O₃ 粉体分散于根据不同 CuO 含量(摩尔分数为 5%、10%、15%、20% 和 30%, 文中关于 CuO 的含量均为摩尔分数)配置的 Cu(NO₃)₂ 水溶液中, 超声处理 30 min 后在磁力搅拌下, 逐滴加入 0.2 mol/L 的 Na₂CO₃ 水溶液。反应结束后保持混合溶液的 pH 值为 8 左右, 静置老化 1 h、离心洗涤若干次后在 80 ℃ 下恒温干燥, 然后在空气气氛中 500 ℃ 焙烧 1 h, 即得到一系列不同含量的 CuO/ α -Fe₂O₃ 复合纳米粉体。

1.3 表征分析

粉体的物相结构分析在日本 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行, 铜靶 ($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$)。XPS 测试在 PHI-5600 型 X 射线光电子能谱仪上完成。MgK α 射线为激发光源 (1 253.6 eV), 利用 C1s 结合能 (284.6 eV) 作荷电校正, 加速电压为 15 kV, 功率为 250 W, 分析面积等于 0.8 m², 在低于 $1.1 \times 10^{-7}\ \text{Pa}$ 真空度下记录谱图。SEM 表征在 Philips XL30W/TMP 型扫描电镜上进行。TEM 表征在 Philips Recnai G2 20 型透射电镜上进行 (电子源 LaB₆ 晶体, 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.2 nm)。

1.4 气敏性能测试

气敏元件的制作及测试过程如下: 取少量样品在玛瑙研钵中研磨均匀, 并加入少量松油醇调成浆状, 均匀涂敷在焊有叉状金电极的陶瓷管后, 将金电极焊于六角连接底座上, 在 4.0 V 的加热电压下老化 7~10 d, 使元件电阻值趋于稳定。气敏性能的测试在 HW-30A 汉威气敏元件测试系统上进行, 该系统采用静态配气法和电流-电压测试法, 提供回路电压 V_c , 气敏元件加热电压 V_h , 通过与气敏元件串联的负载电阻 R_L 上的输出电压 V_{out} 来反映气敏元件的特性。元件灵敏度的定义为 $S = R_a/R_g$, 其中, R_a 、 R_g 分别为待测元件在空气和检测气体中的电阻。

2 实验结果与讨论

2.1 XRD 分析

纯态 α -Fe₂O₃ 和负载不同含量 CuO 的 CuO/ α -Fe₂O₃ 复合材料的 XRD 谱图如图 1 所示。

由图 1 可见, 所制备的纯态 α -Fe₂O₃ 的特征衍

射峰与标准卡片 (JCPDS 33-664) 完全一致, 且峰型尖锐, 由此表明样品具有很好的结晶度。当 CuO 负载的摩尔分数为 5% 时, 样品 XRD 图谱中没有出现 CuO 的特征衍射峰。当负载量增大到 10% 时, 在 2θ 角为 38.7° 处开始检测到非常微弱的 CuO 特征衍射峰, 继续增加 CuO 负载量到 15% 和 20% 时, 样品的 XRD 图谱与负载量为 5% 样品的图谱基本相同。而继续增大 CuO 负载量到 30% 时, 样品的 XRD 图谱中出现尖晶石结构 CuFe₂O₄ 的特征衍射峰 (JCPDS 34-0425)。由此表明, 随着 CuO 负载含量的增大, Cu 原子逐渐进入到 α -Fe₂O₃ 晶格结构中, 并形成了新的 CuFe₂O₄ 相。

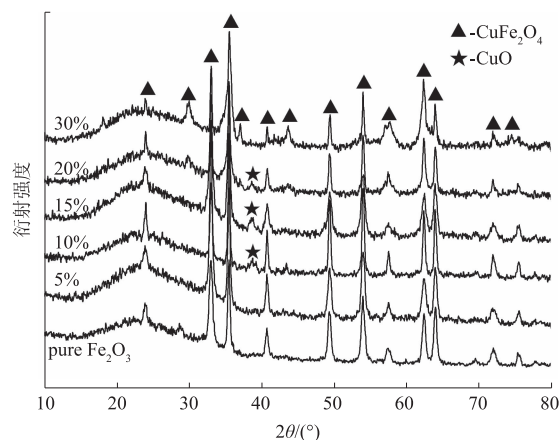


图 1 不同 CuO 含量的 CuO/ α -Fe₂O₃ 样品的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD analysis of the CuO/ α -Fe₂O₃ samples with different CuO contents

2.2 XPS 分析

为详细研究 p-n 型复合半导体 CuO/ α -Fe₂O₃ 样品表面的阴、阳离子的化学状态, 对 CuO 含量为 15% 的样品进行了 X 射线光电子能谱表征分析, 如图 2 所示。图 2(a) 显示: 材料表面包含 Cu、Fe、O 和 C 元素。其中, C 元素的出现可能是因为表面吸附的有机污染物或者 XPS 测试过程中引入微量 C 所致。图 2(b) 显示: 在 954.1 eV 和 934.5 eV 的结合能处分别出现了对应于 Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2} 的两个特征峰。其中, Cu 2p_{3/2} 特征峰出现在 934.5 eV 结合能处并伴随有 940~944 eV 处的震激峰, 表明在 CuO 含量为 15% 样品的表面 Cu 物种以 Cu²⁺ 形式出现。图 2(c) 显示: 对应于 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 的两个峰分别出现在 710.9 eV 和 724.8 eV 的结合能处, 表明 Fe³⁺ 形式存在。图 2(d) 显示: 分别在电子结合能为 529.7 eV 和 531.1 eV 处出现两个特征峰, 表明在该样品表面有两种不同的氧物种, 较低结合能处的峰归属于晶格氧, 较高结合能处的峰归属于弱吸附离子化的氧物种 O⁻。

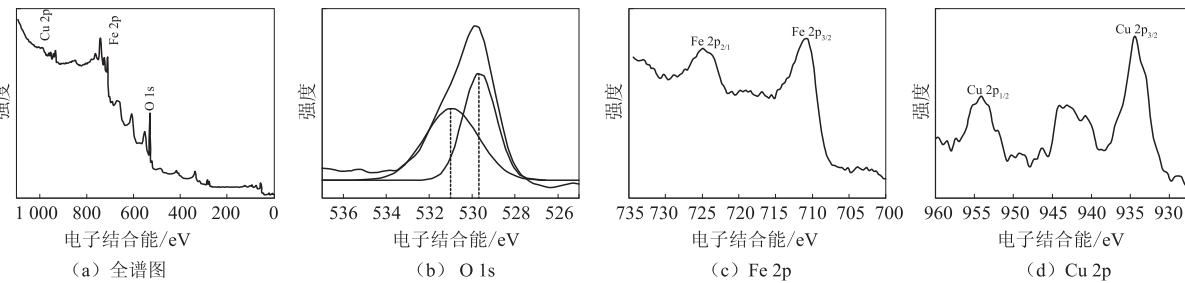


图 2 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ 样品的 XPS 谱图
Fig. 2 XPS patters of the 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ sample

2.3 SEM 和 TEM 分析

采用场发射扫描电子显微镜观测获得样品的外观形貌,图 3 所示为 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ 样品的高倍扫描电镜照片.从图中可以看出,样品由分散均匀的球形颗粒聚集形成.

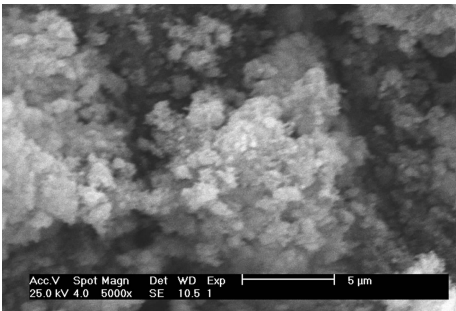


图 3 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ 的 SEM 图片
Fig. 3 SEM image of the 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ sample

为了进一步获得样品的微观结构特征,通过高倍透射电镜对其进行了测试表征.图 4 所示为 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ 的高倍透射电镜照片.从图中可以看出,样品由粒径大小为 10 ~ 20 nm 的球形颗粒组成,颗粒大小比较均匀.但是由于 CuO 和 α -Fe₂O₃ 的原子量相当,所以难以清晰分辨出二者晶粒的明显差别.

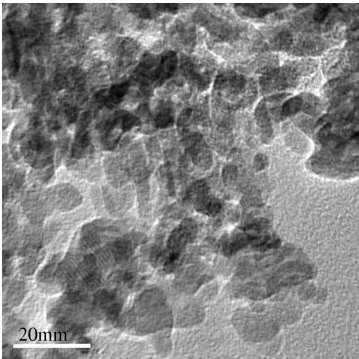


图 4 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ 的 TEM 图片
Fig. 4 TEM image of the 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ sample

2.4 气敏性能

为了研究所合成的 p-n 复合半导体气敏材料

的性能和不同复合比例对其半导体类型的影响规律,测定了其从室温到 300 ℃ 的温度范围内分别对乙醇气体和 CO 气体的响应-恢复特性.

图 5 所示为不同 CuO 负载含量的 CuO/ α -Fe₂O₃ 基气敏元件在工作温度为 300 ℃ 时,对 200 × 10⁻⁶ 乙醇气体的响应-恢复曲线.从图 5 可以看出,不同 CuO 含量的气敏元件对还原性气体乙醇表现出不同的半导体特征.纯 α -Fe₂O₃ 气敏元件和负载 5%、10% CuO 的气敏元件对乙醇气体表现出典型 n 型半导体的响应-恢复特征,即接触还原性气体后电压降低,脱除后电压升高;相反,随着 CuO 含量的增加,负载含量为 15%、20% 的 CuO/ α -Fe₂O₃ 样品和纯相 CuO 对乙醇气体则表现出典型 p 型半导体的响应-恢复特征,即接触还原性气体后电压升高,脱除后电压降低;而负载 30% CuO 得到的样品 CuFe₂O₄ 又重新表现出 n 型半导体的响应-恢复特征.该测试结果表明:通过控制 CuO 的负载含量能够实现 α -Fe₂O₃ 基气敏材料从 n 型半导体向 p 型半导体的转变.

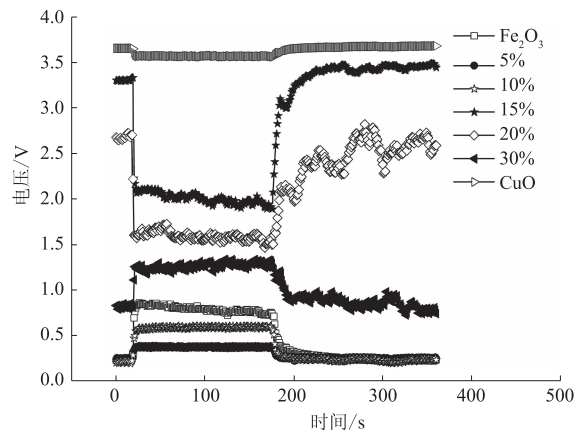


图 5 不同 CuO 含量 CuO/ α -Fe₂O₃ 样品
对体积分数为 200 × 10⁻⁶ 乙醇的响应-恢复曲线
Fig. 5 Response-recovery characteristics of the
CuO/ α -Fe₂O₃ sample with different
CuO contents to 200 × 10⁻⁶ ethanol

表 1 所列为不同 CuO 负载含量和其对气敏元件的半导体类型. 通过对比得知, 负载含量为 15% 的 CuO/ α -Fe₂O₃ 样品对还原性气体乙醇的灵敏度最高 ($S = 32$).

表 1 不同 CuO 含量样品的半导体类型
Tab.1 Semiconductor type different of the CuO/ α -Fe₂O₃ sample with different CuO contents

CuO 摩尔百分含量	α -Fe ₂ O ₃	5%	10%	15%	20%	30% (CuFe ₂ O ₄)	CuO
半导体类型	n	n	n	p	p	n	p

图 6 所示为 CuO 摩尔分数为 15% 的 CuO/ α -Fe₂O₃ 样品在 50 ℃ 和 100 ℃ 的工作温度下, 分别对 200×10^{-6} 和 500×10^{-6} CO 气体的响应-恢复曲线. 结果显示: 在这两个较低的工作温度下都能获得对 CO 气体的快速响应和恢复. 工作温度为 100 ℃ 时, 对 CO 的响应灵敏度更高 ($S = 58$), 相对纯态 α -Fe₂O₃ 提高了几十倍 ($S = 2.1$).

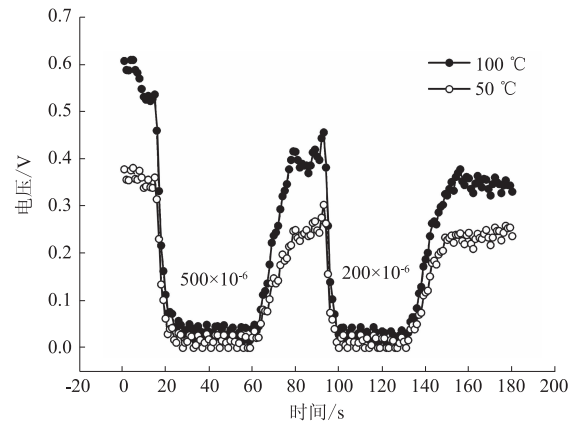


图 6 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ 的 CO 气体响应-恢复曲线
Fig. 6 Response-recovery characteristics of the 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ samples to CO

为了推断 CuO/ α -Fe₂O₃ 复合半导体对 CO 的低温敏感机理, 利用 CO 升温氧化微反应装置分别测试了纯 α -Fe₂O₃ 和 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ 复合材料随着温度升高对 CO 的催化氧化转化率, 测试结果如图 7 所示. 从图 7 中可以看出: 在较低温度下, 纯 α -Fe₂O₃ 不能与 CO 发生氧化还原反应, 从 140 ℃ 才开始催化氧化 CO 转化为 CO₂, 当温度升高至 270 ℃ 时, CO 转化率达到 100%; 而 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ 则在较低温度 (40 ℃) 下即与 CO 发生催化氧化反应, 当温度升至 110 ℃ 时, CO 的转化率即达到 100%. 该结果很好地解释了 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ 气敏元件在较低的工作温度下 (50 ℃) 对 CO 表现出较高灵敏度的原因, 而随着工作温度的升高 (100 ℃), 其灵敏度也随之增大.

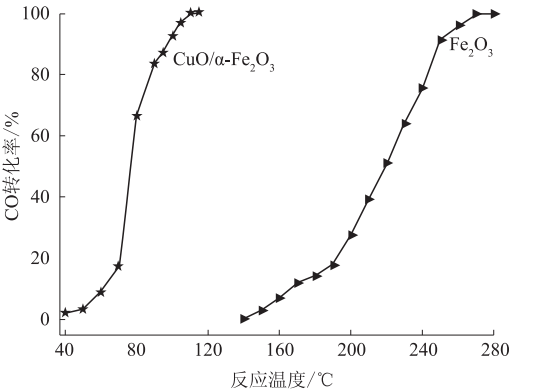
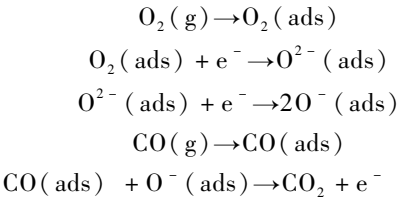


图 7 纯 α -Fe₂O₃ 和 15% -CuO/ α -Fe₂O₃ 的 CO 催化氧化转化率
Fig. 7 Catalytic CO oxidation activity of α -Fe₂O₃ and 15% -CuO/ α -Fe₂O₃

结合 XPS 测试结果和 CO 催化氧化反应结果, 笔者推测 p-n 型 CuO/ α -Fe₂O₃ 复合半导体与 CO 的反应过程如下:



当复合半导体接触 CO 气体之前, 材料表面物理吸附空气中的氧, 随着温度的升高, 氧化物由物理吸附转化为化学吸附状态, 化学吸附态的氧会从半导体材料表面夺取自由电子转化为氧离子, 使半导体导带中的空穴浓度增加, 从而导致材料表面的电导增大; 当气敏材料接触 CO 后, 氧离子与 CO 发生氧化还原反应, 被吸附氧夺取的自由电子重新回到半导体的导带中, 从而引起半导体的电导发生变化.

3 结论

- (1) 采用沉积-沉淀法制备了 p-n 型 CuO/ α -Fe₂O₃ 复合半导体氧化物纳米材料. 该材料在较低工作温度时即对 CO 有较高的灵敏度.
- (2) 随着 CuO 负载含量的增加, CuO/ α -Fe₂O₃ 复合半导体类型由 n 型转为 p 型, 当负载量增大至 30% 时, Cu 元素进入 Fe₂O₃ 晶格, 得到的产物为尖晶石结构 CuFe₂O₄.
- (3) 通过结合 CO 催化氧化反应提出了 p-n 型 CuO/ α -Fe₂O₃ 复合半导体对 CO 的敏感反应机理.

参考文献:

[1] WILLIAMS D E. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors [J]. Sensors and actuators B: Chemical,

- 1999, 57: 1–16.
- [2] 陈艾. 敏感材料与传感器[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [3] XU J Q, HAN J J, ZHANG Y, et al. Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors [J]. Sensors and actuators B: Chemical, 2008, 132(1): 334–339.
- [4] SUN G, QI F X, ZHANG S S, et al. Synthesis and enhanced gas sensing properties of flower-like SnO₂ hierarchical structures decorate with discrete ZnO nanoparticles [J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 617: 192–199.
- [5] SOULANTICA K, ERADES L, SAUVAN M, et al. Synthesis of indium and indium oxide nanoparticles from indium cyclopentadienyl precursor and their application for gas sensing [J]. Advanced functional materials, 2003, 13: 553–557.
- [6] MENG D, YAMAZAKI T, SHEN Y B, et al. Preparation of WO₃ nanoparticles and application to NO₂ sensor [J]. Applied surface science, 2009, 256(4): 1050–1053.
- [7] SUN G, QI F X, LI Y W, et al. Solvothermal synthesis and characterization of ultrathin SnO nanosheets [J]. Materials letters, 2014, 118: 69–71.
- [8] ROTHCHILD A, KOMEN Y. The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors [J]. Journal of applied physics, 2009, 45: 6374–6380.
- [9] WANG Y, CAO J L, YU M G, et al. Porous α -Fe₂O₃ hollow microspheres: Hydrothermal synthesis and their application in ethanol sensors [J]. Materials letters, 2013, 100: 102–105.
- [10] WANG Y, WANG Y M, CAO J L, et al. Low-temperature H₂S sensors based on Ag-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles [J]. Sensors and actuators B: Chemical, 2008, 131: 183–189.
- [11] TONG M S, DAO G R, GAO D S. Surface modification of oxide thin film and its gas-sensing properties [J]. Applied surface science, 2001, 171(3/4): 226–230.
- [12] 巩飞龙,张永辉,肖元化,等. 多孔 ZnO 纳米片的制备及气敏性能研究 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2012, 33(6): 104–106.
- [13] 杨留方,谢永安,李开毅,等. n + p 组合结构臭氧气体传感器研究[J]. 仪表技术与传感器, 2005(10): 1–3.
- [14] DANDENEAU C S, JEON Y H, SHELTON C T, et al. Thin film chemical sensors based on p-CuO/n-ZnO heterocontacts [J]. Thin solid film, 2009, 517: 4448–4454.
- [15] WANG Y D, WU X H, ZHOU Z L. Novel high sensitivity and selectivity semiconductor gas sensor based on the p + n combined structure [J]. Solid-state electronic, 2000, 44: 1603–1607.
- [16] JAIN K, PANT R P, LAKSHMIKUMAR S T. Effect of Ni doping on thick film SnO₂ gas sensor [J]. Sensors and actuators B: Chemical, 2006, 113: 823–829.
- [17] JAIN G H, PATIL L A. CuO-doped BSST thick film resistors for ppb level H₂S gas sensing at room temperature [J]. Sensors and actuators B: Chemical, 2007, 123: 246–253.
- [18] 王心芬,鲁业频. 半导体 pn 结的过去现在和未来 [J]. 现代物理知识, 2000,12(S1):38–40.

Synthesis and Gas Sensing Properties of p-n Type CuO/ α -Fe₂O₃ Nanomaterials

QIN Cong¹, WANG Yan², CHEN Zehua¹, SUN Guang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: CuO and α -Fe₂O₃ nanomaterials were prepared by the chemical precipitation method. And, the p-n type semiconductor metal oxide composite was successfully prepared by the deposition-precipitation method. The structure and morphology of the as-prepared samples were characterized by the techniques of powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The analysis results indicated that when the content of CuO was small, the CuO nanoparticles were high dispersed on the surface of α -Fe₂O₃. When the content of CuO over 30mol%, the new phase of CuFe₂O₄ was formed. The SEM and TEM images showed that the obtained sample consisted of the nanoparticles with the size of about 10 nm.

Key words: p-n type; CuO/ α -Fe₂O₃; metal oxide composite; CO; gas-sensing material