

TiO₂薄膜制备及其气敏特性

摘要: NO₂是一种强毒性气体,本文利用了溶胶-凝胶法在硅片及陶瓷管上制备 TiO₂纳米薄膜,并探讨了在制备过程中不同的因素对薄膜成膜质量的影响。并用马弗炉对硅片及陶瓷管上制备的 TiO₂纳米薄膜进行不同温度的退火处理。对其分别进行 XRD 的分析,和原子力显微镜分析。利用气敏测试系统对不同的退火温度下的气敏元件进行测试。研制出工作温度低,气敏特性强,响应恢复特性好的基于 TiO₂的 NO₂气敏传感器。

关键词: TiO₂薄膜; NO₂气体; 溶胶-凝胶法; 气敏元件

中图分类号: TM28 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-883X (2009) 02-0015-05

许明 孙以材 潘国峰 张翼飞 何建建 ◀◀

一、引言

人类在物质文明高速发展的同时,人们的生活水平也日益提高,与此同时将不可避免的带来对生态环境的破坏。NO₂是一种强毒性气体,主要来自汽车和炼油厂燃烧产生的废气,是引起酸雨、光化学烟雾以及腐蚀等环境问题的工业污染物之一;NO₂气体对呼吸道有强烈的刺激作用,严重时造成肺损害甚至肺水肿^[1]。随着工业的高速发展,NO₂气体的工业污染问题日益突出,对NO₂的监测也越来越受到关注。

TiO₂是一种良好的NO₂敏感材料^[2],然而作为一种金属氧化物半导体材料,TiO₂对多种气体表现出敏感特性,例如:H₂、O₂、乙醇蒸汽等等,但是其选择性和灵敏度有待提高;此外,TiO₂半导体气敏材料的工作温度通常在400℃以上,功耗较大。

用于NO₂监测的仪器主要是基于传统的盐酸萘乙二胺比色法、化学发光法的分析仪器。这两者虽然可以准确的检测出环境中NO₂的浓度,但前者操作繁琐且容易造成二次污染,后者预热时间长,设备组成更为复杂,而且部分元件需要在高压下工作,运行成本高并需要日常维护,给户外实时检测带来了不便。研究体积小、成本低、能够准确、快捷地监测大气中NO₂的气体传感器具有重要的意义。

二、实验部分

1、试验材料

钛酸四丁酯(A.R.级,天津市科密欧化学试剂开发中心);无水乙醇(A.R.级,天津市塘沽滨海化工厂);浓硝酸(A.R.级,固安县北方化学工业公司);去离子水(二次蒸馏);棱牌1ml无菌注射器(上海米沙瓦医科工业有限公司);ZL AFM-III型原子力显微镜(上海卓伦微纳米设备有限公司);WH-S型转速数字显示电动搅拌器(天津市威华实验仪器厂);HW-3A红外烘烤箱(天津市光学仪器厂);RJX-5-13型箱式电阻炉(天津市电炉总厂实验电炉厂);HW-30A气敏元件测试仪(河南汉威电子有限公司)

2、TiO₂的制备

将 24ml 无水乙醇置于烧杯中，并加入 6ml $Ti(OC_4H_9)_4$ ，经过 30min 的搅拌，得到均匀透明的淡黄色溶液 A。在 2 ml 去离子水中滴加 23 滴的浓 HNO_3 配成的溶液于搅拌下以约 1~2 滴/s 的速率缓慢滴加到 A 溶液中，得到均匀透明的淡黄色溶液，继续搅拌 15min，放置陈化一段时间。溶液慢慢转化为溶胶；溶胶慢慢转化为凝胶。将清洗过的陶瓷管浸入所配制的溶胶中，以 (1.5~2) mm/s 的速度向上缓慢提出液面，这样就在基片上形成一层溶胶膜。将涂膜的基片在 100℃ 烘干 5 分钟，反复 5 次，放在马弗炉中缓慢加热到不同的退火温度，在稳定的退火温度下热处理 2h。可以在陶瓷管上得到一定厚度的不同晶型的 TiO_2 薄膜。

3、溶胶—凝胶工艺对薄膜质量的影响

采用溶胶—凝胶制备 TiO_2 膜时，影响其性能的因素很多，如溶胶的配制、热处理、后处理等。其中溶胶的配制尤为重要，溶胶的质量会影响成膜质量和气敏性能。

(1) 不同溶胶浓度对粒度分布的影响

在水解反应过程中，当钛酸丁酯的浓度较小时，水解反应速率较慢，在同样的时间内反应不够完全。而随着钛酸丁酯浓度的增大，醇盐水解反应加快，但浓度过高容易引起纳米 TiO_2 粒子的聚集，从而使纳米 TiO_2 活性降低。

(2) 溶剂量对凝胶时间的影响

乙醇量较少时，其凝胶时间短，这是因为乙醇量较少时，钛酸丁酯的浓度较大，水解单体容易接触碰撞，交联成链的可能性较大，聚合反应速度较大，成胶时间短。乙醇量较大时，大量的乙醇溶剂冲淡了钛醇盐的浓度，在一定程度上抑制了其水解反应，同时水解单体很难接触，交联成链可能性很小，使其凝胶时间明显延长。

(3) pH值对溶胶的影响

随着 pH 值的减小，凝胶时间延长，这是因为溶液之中的 $[Ti(OH)_2]^{2+}$ 水合离子部分游离出的 OH^- 与溶液中的 H^+ 反应，生成了相应稳定的 Ti^{4+} ，因而延长了凝胶的时间。此外，溶液较强的酸性能较大幅度地抑制水分子的电解，抑制水解。随着 pH 值增大，溶液酸度减弱，碱性增强， $[OH^-]$ 浓度增大，聚合反应速度增大，所以凝胶时间明显缩短。如果制备水溶胶时的 pH 值过高，溶液中的 TiO^{2+} 会以 $TiO(OH)_2$ 沉淀形式析出，不能生成透明的溶胶，并且过高的 pH 值制得粉体的形态变得不规则。

(4) 水的加入方式对溶胶的影响

水加入的速度也会影响溶胶的性质。当向前驱物的乙醇溶液中加水太快或一次性加入时，钛酸丁酯的水解速度

过快，水解生成的聚合物来不及溶于乙醇而直接发生快速缩聚反应，导致后来加入的钛酸四丁酯形成的沉淀与先前形成的沉淀聚集在一起，生成大量的块状絮凝物，得不到稳定的透明溶胶。因此，控制水的滴加速度，可在一定程度上控制水解速度，延缓钛酸四丁酯的水解缩聚进程，从而形成稳定的溶胶。

(5) 水的加入量对溶胶的影响

加水量少，溶剂在体系中占主导地位，钛酸四丁酯与水接触的机率降低，醇盐分子水解不完全，水解的速度减慢，延长凝胶的时间，其聚合物交联度低。反之，随加水量的增加， TiO_2 的粒径有增大趋势，则易形成高交联产物，有时会立即生成氧化物絮状沉淀，无法得到好的凝胶，影响反应的进行。当加水量达到一定量后凝胶时间又有所增长，这是因为过量水冲淡了缩聚物的浓度。

(6) 反应温度对胶凝时间的影响

水解反应温度越高，凝胶的时间就会越短，溶胶就越不稳定。这是因为温度越高，胶粒分子动能增加，缩聚产物碰撞更加频繁，粒子团聚生长的几率就越大，反应越不容易控制，缩合反应加快，从而大大缩短了凝胶的时间。此外，温度越高，溶剂挥发越快，使得参加水解缩聚反应的反应物浓度增大，缩聚所得的聚合物浓度也增大，进一步缩聚和聚沉更易进行，故极大地缩短了凝胶时间。但是，温度过高，水分蒸发量大，产生过热溶胶引起凝聚沉淀。

(7) 搅拌速度对胶凝时间的影响

实验发现：搅拌速度过慢时，混合均匀所需时间长，水容易集聚在一起，发生剧烈的水解反应而导致凝胶时间非常短，过程难以控制。搅拌速度快，有利于水解和缩聚反应；此外，也有利于溶剂挥发，使得水解缩聚反应物浓度增大，也导致凝胶时间缩短。但是过强的搅拌会破坏凝胶过程中的网络结构，延迟凝胶的形成。

(8) 不同煅烧时间对制备的 TiO_2 质量的影响

煅烧时间的延长，使 TiO_2 粉体的粒径增大，而且分散更不均匀。这是因为 sol—gel 法制得的 TiO_2 粉体的粒径小，比表面积大，表面能高。根据动力学原理，粒子集团总是由能量高的状态向能量低的状态进行。因此，相同的煅烧温度条件下，时间越长，将会使粒子的粒径增大，并且使粒子逐渐趋于团聚。但是，煅烧时间不足，则不能完全排除干燥后晶体中残余的有机成分，得到的 TiO_2 粉末可能会发黄，产物不纯。

三、 TiO_2 纳米晶的表征

1、X射线衍射分析 (XRD)

图 1 分别显示的 500℃、700℃、800℃、900℃、1000℃ 退火温度下的 TiO₂ 的 XRD 图像。其中标 A 的是锐钛矿相，标 R 的是金红石相。锐钛矿型 TiO₂ 的衍射主峰为 25.10°，金红石型的衍射主峰为 27.40°。从图中可以看出 500℃、700℃ 时 TiO₂ 以锐钛矿相为主。到了 800℃ 以上就以金红石相为主。随着温度的降低锐钛矿相越来越明显，相反随着温度的升高金红石相越来越明显。

2、原子力显微镜分析 (AFM)

轮廓算术平均偏差 Ra 是反映表面粗糙度的一个标准。根据表 1 显示不同的退火温度下做出的 TiO₂ 的轮廓算术平均偏差 Ra 不同。温度低 (锐钛矿相为主) 的时候，Ra 比较稳定，而温度高的情况下 (金红石相为主) 起伏较大。其中 900℃ 退火下的 Ra 最小。图 2 显示的是 900℃ 退火下的原子力显微镜图。从图上可看出表面比较平整，并有一些孔径，利于氧吸附。

表 1 不同退火温度下的轮廓算术平均偏差 Ra

退火温度 (℃)	500	700	800	900	1000
Ra (nm)	47.265	49.530	19.245	9.030	93.945

四、试验结果气敏特性测试

1、不同退火温度下的气敏测试

由图 3 可以看出不同退火温度下的 TiO₂ 基 NO₂ 气体气敏传感器的灵敏度不同。其中 NO₂ 气体的摩尔浓度统一为 1×10⁻³mol/l。灵敏度采用电压表示法：

$$S = V_s / V_o \quad (1)$$

其中，V_o—负载电阻在洁净空气中电压；

V_s—负载电阻在被测气体中的电压。

图 3 显示 900℃ 退火下 TiO₂ 基 NO₂ 气体气敏传感器的灵敏度普遍都高。在高加热电压下 (>5.0V)，500℃ 退火下的灵敏度和 900℃ 退火下的灵敏度差不多相同。而 700℃ 退火下的灵敏度和 800℃ 退火下的灵敏度基本上差不多，但都小于 500℃ 和 900℃ 退火下的灵敏度。而 1000℃ 退火下的灵敏度有小于 500℃ 和 900℃ 退火下的灵敏度。从总体趋势上看灵敏度都随加热电压的升高而降低。只有 800℃ 退火下的有所反常。其反常尤其在高加热电压 (>5.0V) 下明显。根据表 1 可知 900℃ 的轮廓算术平均偏差 Ra 最小所以灵敏度最高；1000℃ 的 Ra 最大所以灵敏度最低。

这是因为电阻式半导体气敏元件的气敏性来自于材料

表面与气体作用。当元件工作温度发生变化时，元件表面的吸附氧将发生吸附、解吸和价态的变化，引起材料表面化学吸附氧密度的变化。元件工作温度过低时，化学吸附氧少，元件表面活性较低，与被测气体发生氧化还原反应的作用较弱，而灵敏度较低；当温度过高时，与被测气体发生氧化还原反应过快，而部分地抑制了被测气体的扩散，高温使材料表面化学吸附氧的解吸速率大于其吸附速率，其表面化学吸附氧密度减少，而引起气敏性能的降低。另外工作温度的升高，一方面提高的气敏反应的速度，有利

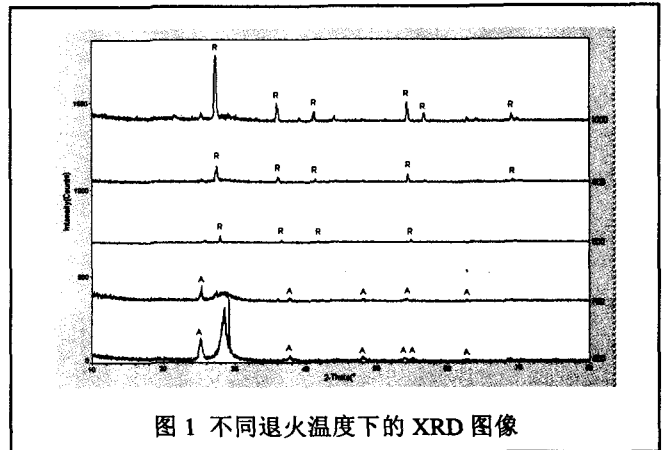


图 1 不同退火温度下的 XRD 图像

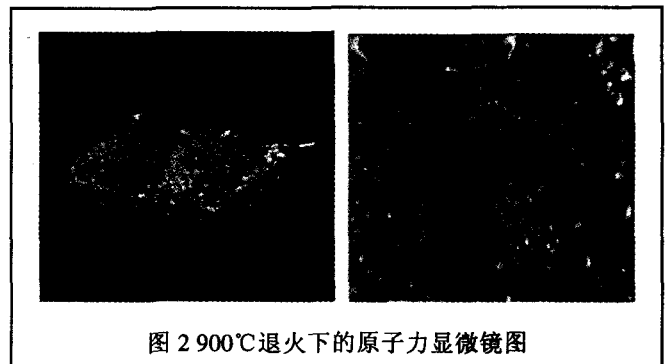


图 2 900℃ 退火下的原子力显微镜图

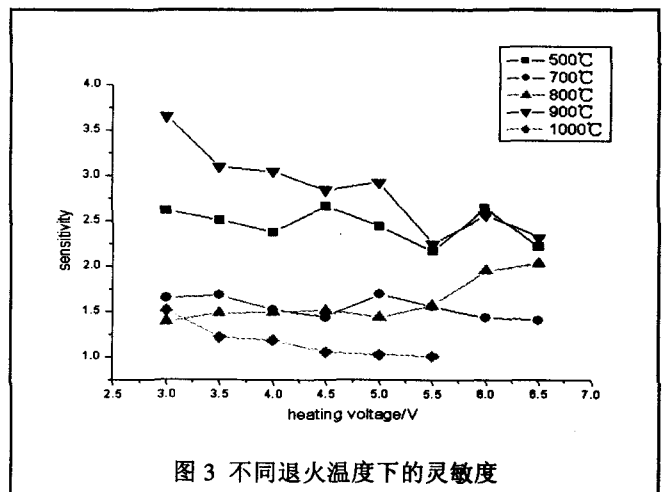


图 3 不同退火温度下的灵敏度

于提高灵敏度，减小反应—恢复时间，另一方面，随温度的升高，减小了气敏材料对气体的吸附量（特别是极性较小的分子），参加气敏反应的物质质量减小，气敏材料的电阻变化减小，灵敏度降低。

元件的气敏特性除了和敏感材料本身有关外，在很大程度上取决于材料的微观结构，而退火温度会影响到晶粒尺寸、孔的尺寸、形状和数量。选择合适的退火温度是提高气敏性质的重要因素。因为若退火温度过低，虽然比表面较大，但结晶度不能满足传感器气敏材料的要求，而且会因残留有未分解的杂质阴离子而妨碍颗粒的紧密堆积，同样会影响到材料的气敏性能；若退火温度过高，由于明显粒子增大或发生团聚，比表面下降，导致气敏性质下降。当焙烧温度升高到 1000℃，灵敏度急剧下降，由于热稳定性和相稳定性下降。

所以本文选择合适的退火温度为 900℃，既可保证 TiO₂ 有足够结晶度，而且晶粒没有明显增大，使气敏材料达到高的灵敏度和选择性。选择的加热电压为 5.0V 而不是更小的加热电压，因为当加热电压小时，工作温度低，气体在材料表面的吸附速率、解吸速率以及与材料的反应速度都很慢，表现在元件的响应恢复特性时间上很长。根据试验得知，900℃退火的 TiO₂ 基气敏传感器对 NO₂ 气体的灵敏度既高，而且响应恢复时间较快。

所以本文选择合适的退火温度为 900℃，既可保证 TiO₂ 有足够结晶度，而且晶粒没有明显增大，使气敏材料达到高的灵敏度和选择性。选择的加热电压为 5.0V 而不是更小的加热电压，因为当加热电压小时，工作温度低，气体在材料表面的吸附速率、解吸速率以及与材料的反应速度都很慢，表现在元件的响应恢复特性时间上很长。根据试验得知，900℃退火的 TiO₂ 基气敏传感器对 NO₂ 气体的灵敏度既高，而且响应恢复时间较快。

4.2 900℃退火温度下 TiO₂ 的电阻变化

由图 4 可以看出在 900℃退火温度下 TiO₂ 基气敏传感器的电阻值先随加热电压的升高而升高，当加热电压大于 4.5V 后继续加高，TiO₂ 基气敏传感器的电阻值随加热电压的升高反而降低。说明 TiO₂ 的气敏机理与氧化锡、氧化锌、氧化铜相似，为表面控制型，高电阻区域为吸

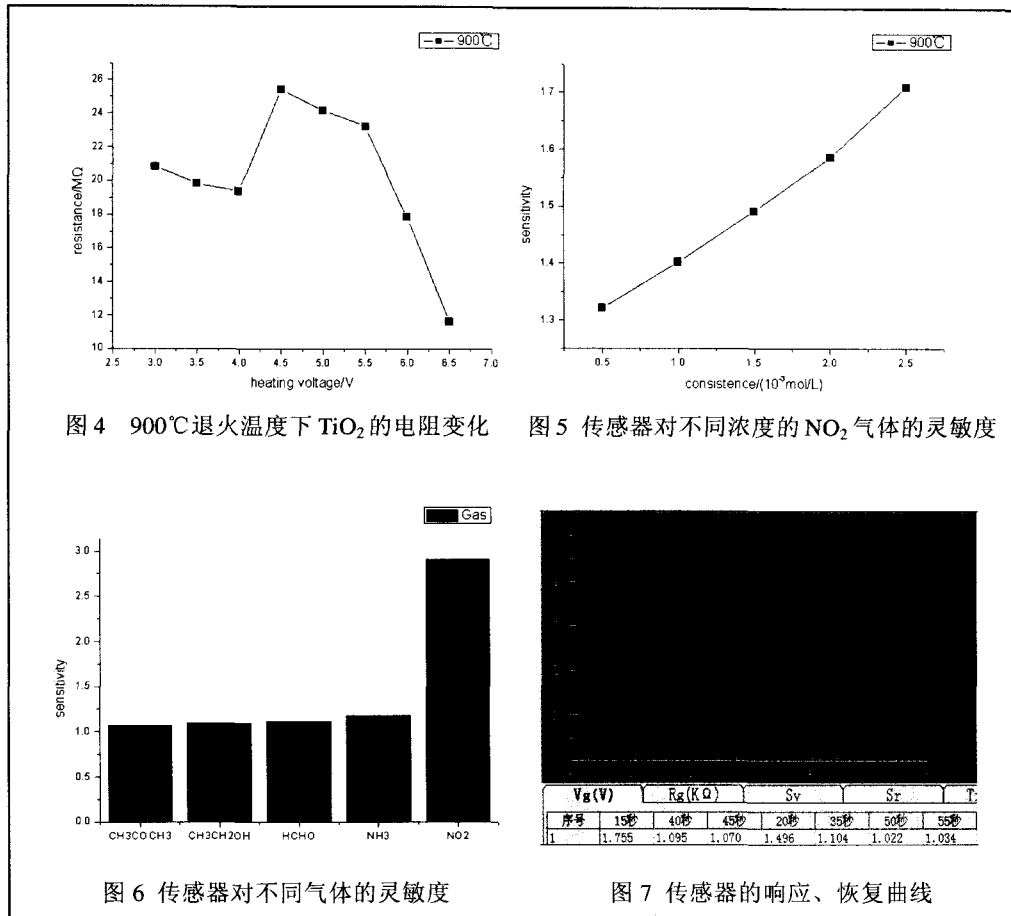


图 4 900℃退火温度下 TiO₂ 的电阻变化

图 5 传感器对不同浓度的 NO₂ 气体的灵敏度

图 6 传感器对不同气体的灵敏度

图 7 传感器的响应、恢复曲线

附氧化学吸附的平衡区，对气敏元件灵敏度的提高有利^[3,4]。

3、传感器对不同浓度 NO₂ 的反应

由图 5 可以看出 900℃退火温度下 TiO₂ 基气敏传感器对不同摩尔浓度的 NO₂ 气体的灵敏度基本上呈现一种线性关系（加热电压均为 5.0V），这种线性关系便于我们勘测不同浓度的 NO₂ 气体

4、传感器对不同气体的反应

由图 6 可以看出对于相同浓度的不同挥发性气体，900℃退火温度下 TiO₂ 基气敏传感器在 5.0V 加热电压下，对 NO₂ 气体的敏感度有较强的选择性。

5、传感器的响应、恢复时间

由图 7 可以看出 900℃退火温度下 TiO₂ 基气敏传感器在 5.0V 加热电压下，对 NO₂ 气体的敏感度有较强的响应恢复特性。响应时间 $T_{res}=2s$ ，恢复时间 $T_{rec}=6s$ 。

五、结论与展望

本文采用溶胶—凝胶法制备得到 TiO₂ 薄膜，并对薄膜制备过程进行了相应的处理，制作出了高选择性、低

浓度的 NO_2 气体气敏元件。对制备的元件分别进行了 XRD、原子力分析, 气敏特性的测试与研究, 分析了工艺条件不同对气敏元件气敏特性的影响以及探讨了其气敏机理。主要结论有:

1. 在 24ml 无水乙醇、6ml $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 2 ml 去离子水、23 滴浓 HNO_3 、在稳定的退火温度下热处理 2 小时的条件下制备 TiO_2 薄膜, 并进行不同温度退火, 并且利用 XRD、原子力等分析技术, 对不同退火温度退火的薄膜物相进行分析, 对比了不同退火温度下元件的气敏特性, 实验发现 900°C 退火后样品在加热电压为 5.0V 时对 NO_2 气体有很高的灵敏度和很好的选择性, 且工作温度低、响应恢复时间短。分析了 TiO_2 薄膜对 NO_2 气体的气敏机理。

2. 分析气敏元件的制备的注意事项, 和制作工艺对薄膜灵敏度的影响。

本文成功探索溶胶—凝胶法制备的 TiO_2 纳米薄膜的 NO_2 敏感特性, 对于采用溶胶—凝胶法研制低温高灵敏度的传感器提供了实验依据。然而, 目前将 TiO_2 用作 NO_2 气敏材料的报道当中, 响应值最高的为 Kim 等人^[2]制备的 TiO_2 纳米纤维薄膜传感器, 在 300°C 下, 对 0.5ppm 的 NO_2 气体灵敏度可达到 800%, 然而, 这种 TiO_2 纳米纤维在低于 200°C 时, 难以实现对 NO_2 的高灵敏度检测。这样, 既对我制备的 TiO_2 纳米薄膜提出了不足, 又给我指明了改进的方向:

应尝试多种方法制备 TiO_2 纳米薄膜, 研究其气敏性能, 与溶胶—凝胶法制备的 TiO_2 气敏元件进行对比, 进一步研究不同制备方法的优缺点; 由于恢复时间比较长, 所以有必要对溶胶—凝胶法制备工艺深入地研究, 以提高气敏元件的恢复时间; 进一步系统的研究不同的掺杂对 TiO_2 气敏元件气敏性能的影响; 由于溶胶—凝胶法制备的 TiO_2 气敏元件制备简单, 容易掺杂改性, 故建议通过不同的元素掺杂, 制备具有不同选择性的气敏元件, 形成传感器阵列, 实现对污染气体的选择性检测。

参考文献:

- [1] 金兴良, 李伟, 孙大海, 庄峙厦, 陈曦, 王小如. 二氧化氮化学膜传感器[J]. 传感技术学报, 2001, 14(4): 259-264
- [2] Kim D, Rothschild A, Lee B H, Kim D Y, Jo S M, Tuller H L. Ultrasensitive chemiresistors based on electrospun TiO_2 nanofibers[J]. Nano Lett, 2006, (6): 9.
- [3] 徐甲强, 李惠萍, 沈嘉年, 陈玉萍. 氧化铜纳米粉体的微乳液合

成及其气敏特性[J]. 硅酸盐学报, 2005, (7): 832-841.

[4] 徐甲强, 沈瑜生. 超微粒 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏机理初探[J]. 无机材料学报, 1992, 17(1): 32-36.

Preparation of TiO_2 thin films and their gas-sensitive properties

XU Ming, SUN Yi-cai, PAN Guo-feng, ZHANG Yi-fei, HE Jian-jian
(Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: NO_2 was a strong toxic gas. TiO_2 nanometer thin films are prepared on the Si chip and the ceramic pipe by sol-gel method for detecting NO_2 in this paper. The influences of different factors to the membrane qualities of thin films in the preparation processes are discussed. And annealing treatments to the TiO_2 nanometer thin films are completed by the muffle furnaces in different temperature conditions. The XRD and AFM analysis are done separately to them. The performances of gas sensor with different thin films annealed in different temperatures are tested using the gas test system. A new NO_2 gas sensor based on TiO_2 is developed with low operating temperature, high sensitivity, fast respond and restore time (response time = 2s, restore time = 6s).

Keywords: TiO_2 thin films; NO_2 gas; Sol-gel; gas sensor

作者简介:

许明: 河北工业大学微电子所硕士, 研究方向为敏感器件与薄膜。

通讯地址: 天津市红桥区丁字沽光荣道河北工业大学(东院) 微电子所 邮编: 300130

联系电话: 13110060786 E-mail: aoboco@163.com

孙以材: 河北工业大学微电子所教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为传感器及微电子检测技术

潘国峰: 河北工业大学微电子所讲师, 从事传感器的研制与应用

张翼飞: 河北工业大学, 天津 300130

何建建: 河北工业大学微电子所硕士, 研究方向高温高压传感器的研制。

读者服务卡编号 003□