

紫外光照下 WO_3 的 H_2S 气敏特性研究¹

余华梁¹, 李静玲², 吴一纯³, 李玉良¹, 周赢武¹

(1. 闽江学院 电子系, 福建 福州 350108; 2. 福建工程学院 环境工程系, 福建 福州 350108; 3. 厦门大学 能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要: 以热氧化钨丝法制备的 WO_3 纳米材料为基材制备了厚膜气敏元件, 在常温、紫外光激发条件下实验测试了所制纯 WO_3 气敏元件对不同体积分数的 H_2S 气体的气敏特性曲线, 探讨了元件对 H_2S 的灵敏度与紫外光的辐射通量密度的依赖关系。结果表明, 常温、无紫外光照下 WO_3 气敏元件对 H_2S 不敏感, 而在常温及紫外光激发下 WO_3 气敏元件对 H_2S 的灵敏度显著增大, 且随着紫外光辐射通量密度增加, 元件对 H_2S 的灵敏度先增大而后减小。

关键词: 电子技术; H_2S 传感器; 气敏性能; WO_3 ; 紫外光照; 辐射通量密度

doi: 10.3969/j.issn.1001-2028.2014.05.013

中图分类号: TN304.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-2028 (2014) 05-0053-04

H_2S gas sensitivity of UV light activated WO_3 gas sensors

YU Hualiang¹, LI Jingling², WU Yichun³, LI Yuliang¹, ZHOU Yingwu¹

(1. Department of Physics and Electronic Information Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China; 2. Department of Environ and Equip Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China; 3. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian Province, China)

Abstract: The thick film gas sensors were prepared by using WO_3 nano-materials that prepared by the method of thermal oxidation of tungsten. Under the condition of room temperature and UV excitation, gas sensing characteristic curves of the prepared pure WO_3 gas sensors to H_2S gas with different volume fractions were tested. Dependencies between sensitivity of WO_3 gas sensors to H_2S and UV radiant flux density were investigated. The results show that under the room temperature condition, the WO_3 gas sensors are not sensitive to H_2S without UV irradiation, while the WO_3 gas sensors are significantly sensitive to H_2S with UV excitation, and with the increase of UV radiant flux density, the sensitivity of gas sensors to H_2S first increases and then decreases.

Key words: electronic technology; H_2S gas sensor; gas sensitivity; WO_3 ; UV irradiation; radiant flux density

半导体气敏传感器具有体积小、灵敏度高、制成本低等优点, 在工业自动化、环境污染检测和医疗保健等领域获得了广泛的应用^[1-4]。其基本检测原理是: 当气敏元件周围的气体种类和浓度发生改变时, 气敏材料的电导率随之发生变化, 通过观测元件的电阻变化情况, 就可获得待测气体种类和浓度的信息。众所周知, 由于气体化学吸附需要克服较大的势垒, 半导体气敏材料通常在较高温度 (100~400) 下才具有气敏性能^[5-6]。但是, 工作于高温的气敏元件存在安全隐患, 尤其当被检测气体为易燃易爆气体时, 则可能引爆气体, 引发重大

安全事故, 这便极大地限制了半导体气敏传感器的广泛应用。显然, 解决这一问题最直接、最有效的途径是使元件工作于常温。因此, 降低元件工作温度, 直至实现室温气体检测, 是半导体气体传感器研究的一项重要目标。近年来, 有关氧化物半导体纳米材料在较低温度乃至于常温下的气敏性能的研究日益受到相关学者重视。Penza 等^[7]采用溅射法在玻璃基片上制得贵金属 Pt、Pd、Au 掺杂的若干 WO_3 薄膜样品, 然后测试样品对 NO_2 的气敏性能, 结果表明 Pt、Pd、Au 掺杂的样品对 NO_2 的最佳响应温度比未掺杂 WO_3 薄膜低 50~100 。Chen 等^[8]对

收稿日期: 2014-03-11 通讯作者: 余华梁

基金项目: 福建省省属高校科研专项资助项目 (No. JK2011039); 福建省自然科学基金资助项目 (No. 2012D110; No. 2013J05014); 国家级大学生创新项目资助 (No. 201310395003)

作者简介: 余华梁 (1969 -), 男, 福建福州人, 讲师, 博士, 从事半导体敏感材料合成与应用研究, E-mail: yuhualiang_02@163.com。

Ag 掺杂的 WO_3 气敏元件的测试结果表明, Ag 掺杂使 WO_3 气敏元件对 NO_x 的最佳响应温度降低到 200

以下, 并且大幅提高了其对 NO_x 的灵敏度。适当的贵金属掺杂使半导体气敏元件的工作温度有所下降, 但仍远高于常温。而另一些学者则在紫外光照条件下研究了氧化物半导体材料常温下的气敏特性。Comini 等^[9-10]制备了 In_2O_3 和 SnO_2 薄膜型气敏元件, 并研究了这两种元件在紫外光($\lambda=365\text{ nm}$)辐射下对 CO 、 NO_2 的敏感性能, 结果显示: 对体积分数为 100×10^{-6} 的 CO , 室温、紫外光照条件下 SnO_2 元件的灵敏度为室温、无紫外光照条件下的 6.3 倍; 对体积分数为 1×10^{-6} 的 NO_2 , 室温、紫外光照条件下 SnO_2 元件的灵敏度为 16, 而室温、无紫外光照时则没有响应; 对体积分数为 100×10^{-6} 的 CO , 室温、紫外光照条件下 In_2O_3 元件的灵敏度为室温、无紫外光照条件下的 16 倍。Camagni 等^[11]在室温下用紫外光照射 SnO_2 薄膜, 发现 SnO_2 薄膜对氧气和一些还原性气体具有较好的灵敏性能。由上述文献结果可以看出, 紫外光照是实现氧化物材料常温气体检测的重要手段。

WO_3 是一种重要的氧化物半导体气敏材料, 具有显著的气敏效应。大量研究结果表明, 在适当的高温条件下 WO_3 对 H_2 、 NO_x 、 NH_3 、 H_2S 等多种气体具有敏感性^[12]。而常温下采用紫外光或红外光激发 WO_3 材料以增强其气敏性能的研究相对少见于文献报道。笔者利用通电热氧化钨丝的方法制备了 WO_3 材料, 并对常温、紫外光照条件下材料对 H_2S 的气敏特性进行了测试。

1 实验方法

用通电氧化法制备纳米 WO_3 材料: 将纯钨丝绕制成螺旋状, 两端加以一定电压, 使钨丝受热氧化生成纳米氧化钨粉体。详细的材料制备过程可参考笔者所在课题组已发表的文献^[13]。取适量的纯氧化钨粉体置于玛瑙研钵中, 充分研磨, 加入少量去离子水进一步研磨成浆料, 将所得浆料均匀涂覆在含有铂电极的 Al_2O_3 陶瓷基片表面上, 自然风干后, 在 450°C 下退火 2 h, 待其自然冷却后, 将气敏元件焊接在管座上, 并固定于紫外光传输光纤输出端附近, 使元件与光纤输出端距离为 10 mm。元件的结构示意图如图 1 所示。

紫外光由日本豪雅 EXECURE4000 型紫外光源产生, 经过带通滤光片滤除波长大于 450 nm 的成分后, 由输出光纤(横截面积为 19.6 mm^2)导出。在距离光纤输出端口 10 mm 处测量光功率, 可得光源

最大输出辐射通量密度为 1.250 W/cm^2 。通过控制光纤入射端口处的光筛, 可以实现 $0\sim 1.250\text{ W/cm}^2$ 范围的辐射通量密度调节, 调节精度为最大输出辐射通量密度的 2%。测试时, 开启紫外光源, 紫外光便经传输光纤传送至样品表面。

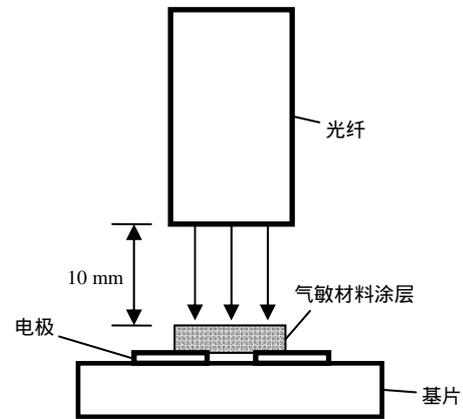


图1 元件结构示意图

Fig.1 Scheme of structure for gas sensor

元件的气敏性能测试在 20 L 的密闭玻璃容器(内置小风扇以使待测气体混合均匀)中进行。采用静态配气法获得各种浓度的 H_2S 待测气体。测试环境温度为室温(20°C), 湿度保持 RH50%。气敏性能测试实验电路如图 2 所示。直流稳压电源 V_c 提供 10 V 直流电压, 与气敏元件 R_s 、负载电阻 R_L 构成测试回路。

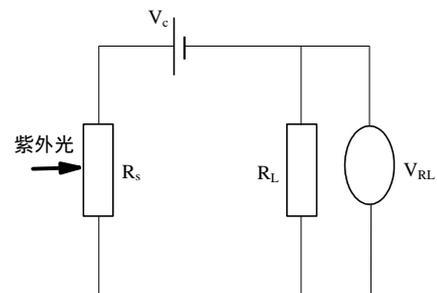


图2 测试原理示意图

Fig.2 Graphic of testing principle

表征气敏传感元件性能的主要指标有灵敏度 S 、响应时间 τ_{res} 和恢复时间 τ_{rec} 。其中响应时间和恢复时间分别反映了由空气移入待测气体后气敏元件对待测气体的反应快慢程度以及离开待测气体回到空气中后元件恢复到原有状态的快慢程度。对于还原性气体, 灵敏度 S 定义为:

$$S = \frac{R_s}{R'_s} \quad (1)$$

式中: R'_s 为元件在 H_2S 气氛中的阻值; R_s 为元件在空气中的阻值。

由图 1 可见:

$$V_{\text{RL}} = \frac{V_{\text{C}}}{R_{\text{L}} + R_{\text{S}}} R_{\text{L}} \quad (2)$$

若实验中通过适当选取 R_{L} , 使 $R_{\text{S}} \gg R_{\text{L}}$, $R_{\text{S}}' \gg R_{\text{L}}$, 则:

$$V_{\text{RL}} \approx \frac{V_{\text{C}}}{R_{\text{S}}} R_{\text{L}} \quad (3)$$

$$V_{\text{RL}}' \approx \frac{V_{\text{C}}}{R_{\text{S}}'} R_{\text{L}} \quad (4)$$

式中: V_{RL} 和 V_{RL}' 分别为元件在空气和 H_2S 气氛中测试电路的输出电压。

则灵敏度 S 可进一步表示为:

$$S = \frac{R_{\text{S}}}{R_{\text{S}}'} \approx \frac{V_{\text{RL}}'}{V_{\text{RL}}} \quad (5)$$

可见, 当 $R_{\text{S}} \gg R_{\text{L}}$, $R_{\text{S}}' \gg R_{\text{L}}$ 条件满足时, 电阻灵敏度近似等于电压灵敏度。于是由实验测得的输出电压曲线, 可以直观地读出元件对待测 H_2S 气体的灵敏度 S 、响应时间 τ_{res} 和恢复时间 τ_{reco} 。

2 实验结果与分析

室温下 WO_3 气敏元件对体积分数为 100×10^{-6} 的 H_2S 的气敏特性曲线如图 3 所示。由图可见, 常温、无紫外光照条件下将元件从空气中移入待测气氛以及将其从待测气氛中取出至空气的过程中, 测试电路的输出电压 V_{RL} 基本保持不变, 即气敏元件的阻值基本保持不变, 说明常温无光照条件下, WO_3 气敏元件对 H_2S 不敏感。这是因为, 常温下 H_2S 主要以物理吸附的形式吸附于 WO_3 纳米颗粒的表面上, 而 H_2S 在物理吸附过程中没有发生氧化还原反应, 即 H_2S 与吸附氧以及材料颗粒之间没有发生得失电子的过程, 从而元件的电阻率保持不变。从电阻变化这一角度来看, 元件不能实现对 H_2S 的检测。而在常温、辐射通量密度为 0.75 W/cm^2 的紫外光照条件下, 当元件由空气中被迅速移入待测气氛中时, 输出电压由 0.48 V 升高到 2.70 V , 表明元件的电阻值相应降低。根据式 (5), 元件对体积分数为 100×10^{-6} 的 H_2S 的检测灵敏度达到 5.4。由此曲线的响应阶段和恢复阶段可得其响应时间 $\tau_{\text{res}}=9.4 \text{ s}$, 恢复时间 $\tau_{\text{rec}}=49.5 \text{ s}$ 。

常温与紫外光照下 WO_3 气敏材料对 H_2S 的敏感机理基于材料表面的光化学反应。 WO_3 纳米材料在高温生长和退火过程中, 由于失去部分晶格氧而形成 n 型半导体。当 WO_3 材料暴露于空气中时, 空气中的氧在材料表面上发生化学吸附, 从半导体导带中夺取电子形成化学吸附态的 O^- 或 O^{2-} , 使材料表面产生表面耗尽层和晶界势垒, 从而使 n 型半导体的

电阻率增大。当元件处于空气中受紫外光照射时, 光生载流子产生、复合过程和氧的光助吸附、脱附过程最终达到动态平衡。光生电子和光生空穴, 一方面使材料的载流子浓度增加, 另一方面, 光生电子和光生空穴受到晶界处内建电场的作用而分离, 由此产生的附加电场降低了晶界势垒。这两方面因素使紫外光照下元件电阻值低于常温无光照时的稳态值。因此, 图 3 所示空心圆点曲线的起始值大于空心三角形曲线的起始值。对于纳米尺度的 WO_3 而言, 自由电子和空穴可以通过扩散从材料颗粒内部迁移到表面参与表面光化学反应。光生电子具有强的还原性, 而光生空穴具有强氧化性。当元件由空气中移入待测气氛中时, 光生电子和光生空穴参与材料表面上的氧化还原反应, 将束缚电子重新释放回材料颗粒中, 导致材料的载流子浓度增大, 晶界势垒降低, 因而元件的阻值减小。

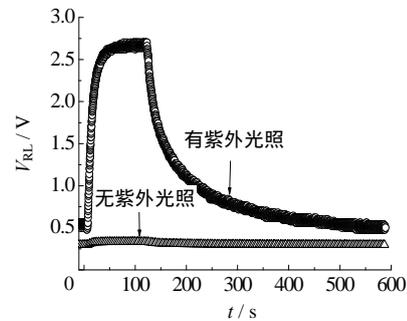


图 3 WO_3 气敏元件在室温下对体积分数为 100×10^{-6} 的 H_2S 的响应-恢复曲线

Fig.3 Response-recovery curves of WO_3 gas sensor to H_2S with volume fraction of 100×10^{-6} measured at room temperature

在不同辐射通量密度的紫外光照射下, 元件对体积分数为 30×10^{-6} , 50×10^{-6} , 100×10^{-6} 和 200×10^{-6} 的 H_2S 的检测灵敏度如图 4 所示。此结果表明, 检测灵敏度 S 是紫外光辐射通量密度和 H_2S 浓度的函数。由图 4 可见, 对于确定的 H_2S 浓度, 随着辐射通量密度增大, 灵敏度首先随之增大, 达到极大值后随着辐射通量密度增大而减小, 灵敏度-辐射通量密度关系曲线存在一个灵敏度极大值点。这一现象可以由 O_2 和 H_2S 的竞争吸附机制进行定性解释。紫外光照下气体发生化学吸附的吸附量大小由气体的光吸附速率和光脱附速率决定。一般认为, O_2 即使在常温下也会在 WO_3 纳米材料表面的 V_O (氧空位) 上发生化学吸附。当元件用于检测 H_2S 时, H_2S 和 O_2 竞争材料表面上的 V_O 。由于元件存放于空气中, 表面上大量的 V_O 已被 O_2 占用, 仅留下少量 V_O , 因此常温无光照下元件对 H_2S 不敏感。紫外光照使材料表面吸附态 O_2 的平均动能增大, 导致 O_2 光脱附速率增大, 因而造成部分吸附氧解析, 为 H_2S 提供 V_O , 使 H_2S 的吸附量增加, 所以测试结果表现出元件对

H_2S 的灵敏度提高。而当紫外光辐射通量密度达到某一合适值时, H_2S 的吸附量达到极大值, 元件对 H_2S 的灵敏度也就达到极大值。若进一步增大紫外光辐射通量密度, 将使材料表面吸附态 H_2S 的平均动能增大, 导致 H_2S 光脱附速率大于吸附速率, 造成 H_2S 解吸, 从而导致元件对 H_2S 的灵敏度下降。

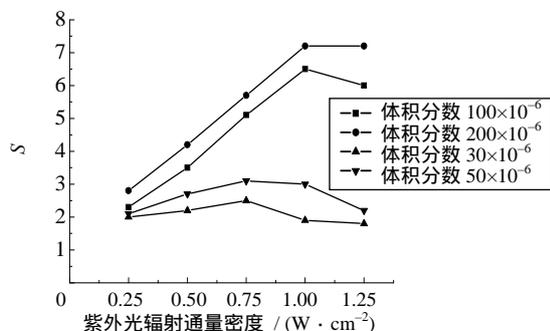


图4 元件对不同浓度 H_2S 的灵敏度与紫外光辐射通量密度的关系
Fig.4 Sensitivities of sensor to H_2S with different concentrations as a function of radiant flux density of UV light

3 结论

以通电热氧化钨丝法制备的纯 WO_3 材料为基材制作气敏元件, 并在常温、不同辐射通量密度的紫外光照条件下测试了元件对 H_2S 的气敏性能。结果表明 WO_3 元件对 H_2S 的灵敏度与紫外光照的辐射通量密度大小密切相关, 随着辐射通量密度的增大, 其变化趋势为先增大, 达到极大值后随之减小, 说明适当强度的紫外光照有利于提高元件对 H_2S 灵敏

度。由此可见常温下受适当强度的紫外光激发的 WO_3 气敏元件对 H_2S 具有较好的气敏性能。这种以紫外光照替代高温工作条件的常温 H_2S 气敏元件, 克服了高温工作条件的致命缺点, 具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] BARSAN N, KOZIEJ D, WEIMAR U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? [J]. Sens Actuators B, 2007, 121(1): 18-35.
- [2] YAMAZOE N. Toward innovations of gas sensor technology [J]. Sens Actuators B, 2005, 108: 2-14.
- [3] 常剑, 詹自力, 蒋登高. 金属氧化物半导体气敏材料研究现状 [J]. 电子元件与材料, 2004, 23(5): 25-28.
- [4] 季振国, 孙兰侠, 何振杰, 等. 可鉴别室内有害气体的锡锡氧化物薄膜气敏特性研究 [J]. 传感技术学报, 2004(2): 277-279.
- [5] 王晓兵, 寇玉鹏, 梁慧君, 等. CuO 掺杂纳米 SnO_2 的气敏性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2008, 27(2): 16-18.
- [6] 徐毓龙, 周晓华, 曹全喜. 氧化物半导体的表面过程与气敏机理 [J]. 传感器技术, 1996, 6: 1-7.
- [7] PENZA M, MARTUCCI C, CASSANO G. NO_x gas sensing characteristics of WO_3 thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers [J]. Sens Actuators B, 1998, 50(1): 52-59.
- [8] CHEN L, TSANG S C. Ag doped WO_3 -based powder sensor for the detection of NO gas in air [J]. Sens Actuators B, 2003, 89(1/2): 68-75.
- [9] COMINI E, FAGLIA G, SBERVEGLIERI G. UV light activation of tin oxide thin films for NO_2 sensing at low temperature [J]. Sens Actuators B, 2001, 78: 73-77.
- [10] COMINI E, CRISTALLI A, FAGLIA G, et al. Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors [J]. Sens Actuators B, 2000, 65: 260-263.
- [11] CAMAGNI P, FAGLIA G, GALINETTO P. Photosensitivity activation of SnO_2 thin film gas sensors at room temperature [J]. Sens Actuators B, 1996, 31: 99-103.
- [12] 张学忠, 杨晓红, 胡亚萍, 等. WO_3 纳米材料气敏性能研究进展 [J]. 重庆师范大学学报: 自然科学版, 2012, 29(1): 71-76.
- [13] 余华梁, 黄世震, 林伟, 等. 用气相反应法制备纳米 WO_3 气敏材料 [J]. 传感技术学报, 2005, 18(2): 325-329.

(编辑: 邓学敏)

中美科学家在光流控制方面取得突破

据中美研究人员报告说, 他们在根据光线的传播方向控制光流方面取得重要突破, 这一成果将有望推动光伏电池、光学探测系统等领域的发展。

由麻省理工学院和浙江大学研究人员共同参与的这一研究报告发表在美国《科学》杂志上。研究报告第一作者、麻省理工学院的沈亦晨说, 在基础光学领域, 一束光通常可以由三个特性来定义: 与波长相关的颜色、极化和传播方向。多年来, 根据颜色和极化有选择地过滤光已经得到长足发展和广泛应用, 比如利用有色玻璃选择性透过某种光, 或戴极化眼镜看立体动感电影, 但根据传播方向控制光流却仍是一个有待解决的问题。

本次研究通过运用名为“布鲁斯特角”的光学理论, 设计出了一种新材料。新材料呈多层结构, 由两种不同的极薄材料交替叠加而成, 且每层厚度都被精确控制。在这种材料中, 光线只能够沿着某一个特定方向传播, 在其他方向传播的光线都会被材料反射。

沈亦晨介绍说, 这一成果可能在能源领域尤其是光伏电池方面有着广阔应用前景。比如用在光伏电池上, 可以通过有选择性透过太阳光, 同时抑制其他角度的反射与热辐射, 大幅提高光伏电池的工作效率。此外, 这项成果在天文望远镜、显微镜和照相机等光学探测系统中也很有用处。

(摘自中科院网站)