

# 钒掺杂 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的室温 p 型电导与 $NO_2$ 敏感性能\*

秦玉香<sup>†</sup> 刘凯轩 刘长雨 孙学斌

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

(2013年5月31日收到; 2013年7月3日收到修改稿)

钨氧化物纳米线在高灵敏度低功耗气体传感器中极具应用潜力, 且通过掺杂改性可进一步显著改善其敏感性能. 本文以  $WCl_6$  为钨源,  $NH_4VO_3$  为掺杂剂, 采用溶剂热法合成了钒掺杂的  $W_{18}O_{49}$  纳米线. 利用扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱仪表征了纳米线的微结构, 并利用静态气敏性能测试系统评价了掺杂纳米线的  $NO_2$  敏感性能. 研究表明: 五价钒离子受主掺杂进入氧化钨晶格结构, 抑制了纳米线沿轴向的生长并导致了纳米线束的二次集聚; 室温下, 钒掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线接触  $NO_2$  气体后表现出反常的 p 型响应特性; 随工作温度逐渐升高至约  $110\text{ }^\circ\text{C}$  时, 发生从 p 型到 n 型的电导特性转变; 该掺杂纳米线气敏元件对浓度低至  $80\text{ ppb}$  ( $1\text{ ppb} = 10^{-9}$ ) 的  $NO_2$  气体具有明显的室温敏感响应和良好的响应稳定性. 分析并探讨了钒掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线的高室温敏感特性及其 p-n 电导转型机理, 认为钒掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线在室温下的良好敏感响应及反常 p 型导电性与掺杂纳米线表面高密度非稳表面态诱导的低温气体强吸附有关.

**关键词:** 氧化钨, 纳米线, 气体传感器, 室温灵敏度

**PACS:** 81.07.Gf, 07.07.Df, 85.35.-p

**DOI:** 10.7498/aps.62.208104

## 1 引言

工业废气、燃烧、汽车尾气等产生的  $NO_x$  气体在污染环境的同时对人类健康造成严重威胁. 研究用于  $NO_x$  的准确检测和监控的高性能气敏传感器材料与器件对保护环境和人类健康意义重大. n 型半导体氧化钨对  $NO_x$  气体具有很高的灵敏度和良好的选择性, 并且对湿度不敏感, 是一种极有研究与应用前景的  $NO_x$  敏感材料<sup>[1]</sup>. 特别是各种一维结构的氧化钨, 如纳米线、纳米棒、纳米管等, 由于具有大的比表面积及某特定方向尺寸与 Debye 长度相比拟, 从而比相应的薄膜材料表现出了更高的气敏灵敏度和相对较低的工作温度<sup>[2,3]</sup>. 即使如此, 一维氧化钨材料在探测  $NO_x$  气体时的最佳工作温度仍通常高于  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 这为低功耗集成化传感系统的开发增加了复杂性和不稳定性<sup>[4,5]</sup>. 为此, 科技

人员一直致力于降低其工作温度的研究, 但如何实现氧化钨传感器对低浓度  $NO_x$  毒性气体的室温探测目前还是一项极富挑战性的课题.

对多种一维  $WO_x$  的研究表明, 超细的  $W_{18}O_{49}$  纳米线在室温下即可对  $NO_2$ ,  $NH_3$  等表现出微弱的敏感响应<sup>[6,7]</sup>, 是一种潜在的室温敏感材料. 但是目前  $W_{18}O_{49}$  纳米线传感器工作在室温下时其灵敏度比较低, 并存在明显的基线漂移现象<sup>[6,7]</sup>. 以往的研究证明, 掺杂或者表面改性是一种提升半导体氧化物基气体传感器低温敏感性能的有效途径<sup>[8,9]</sup>. 本文将钒 (V) 引入到  $W_{18}O_{49}$  纳米线晶格结构, 制得了掺杂型  $W_{18}O_{49}$  纳米线. 通过钒受主掺杂调控纳米线表面非稳表面态密度, 显著增强了非化学计量比  $W_{18}O_{49}$  纳米线表面的气体吸附, 诱导表面导电反型而获得了良好的室温  $NO_2$  灵敏度. 本研究为开发能够实现毒性  $NO_2$  气体的高灵敏度室温快速探测的新型气敏材料提供了一种新的研究思路.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61274074, 61271070) 和天津市自然科学基金 (批准号: 11JCZDJC15300) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: qinyuxiang@tju.edu.cn

## 2 实验

### 2.1 钒掺杂氧化钨纳米线的制备与表征

以  $\text{WCl}_6$  为反应 W 源, 以正丙醇作为合成溶剂, 采用溶剂热法合成一维氧化钨纳米线. 合成过程中所用  $\text{WCl}_6$  的初始浓度为  $0.01 \text{ mol/L}$ . 溶剂热反应在  $200 \text{ mL}$  内衬聚四氟乙烯的水热合成反应釜中进行, 控制反应温度和反应时间分别为  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $9 \text{ h}$ . 反应所得产物离心分离后  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温干燥  $5 \text{ h}$ , 获得纯相氧化钨纳米线粉末样品. 具体合成步骤参见文献 [10].

为制备 V 掺杂的氧化钨纳米线, 将适当量  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  搅拌溶解于  $\text{WCl}_6$  的正丙醇溶液中 (V/W 原子比率为  $2 \text{ at}\%$ ), 形成含钒的前驱溶液. 将该前驱溶液转移至水热合成反应釜中,  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  溶剂热反应  $9 \text{ h}$ , 湿产物离心、干燥, 即获得了钒掺杂的氧化钨纳米线样品.

采用 FEI Nanosem 430 和 Hatchi S-4800 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和 TECNAIG<sup>2</sup>F-20 场发射透射电子显微镜 (FETEM) 观察氧化钨纳米线样品和掺杂氧化钨纳米线样品的微观形貌. 利用 RIGAKUD/MAX 2500V/PC X 射线仪 (XRD) 分析样品的晶相组成, X 射线管电压  $40 \text{ kV}$ , 管电流  $200 \text{ mA}$ , Cu 靶  $K_\alpha$  射线源, 波长  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ , 扫描范围  $10^\circ\text{--}80^\circ$ . 利用 PERKIN ELEMER PHI-1600 ESCAX 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析钒掺杂氧化钨纳米线的表面化学态, X 射线源为 Mg  $K_\alpha$ , X 射线源功率为  $250 \text{ W}$ , 荷电校准 ( $\text{C1s} = 284.6 \text{ eV}$ ).

### 2.2 纳米线气敏元件的制备与 $\text{NO}_2$ 敏感性测试

取适量钒掺杂氧化钨纳米线粉末, 加入适量无水乙醇和黏性松油醇, 混合研磨成具有一定黏度和流动性的涂敷浆料. 将该浆料涂敷在镀有叉指 Pt 电极的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基片表面, 空气中放置  $10 \text{ min}$ , 待表面干燥后转移到高温程控热处理炉中进行退火处理以除去有机物, 同时提高气敏膜层与基底之间的附着力. 退火条件为空气气氛下  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  保温  $1 \text{ h}$ , 升温速率控制为  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . 退火完毕, 退火炉自然冷却至室温. 实验中, 气敏元件与少量粉末样品同时进行热退火. 退火后的气敏元件用来测试材料的气体敏感性能, 而粉末样品用来进行微结构表征.

元件气敏性能测试采用实验室自制的微机控制静态气敏性能测试系统 [10]. 传感器元件置于测试室中的温控加热板上, 根据测试室容积由微量进样器注入测试气体, 通过 PID 温度控制仪改变加热板的温度, 实现对传感器元件工作温度的控制. 利用 UNI-TUT70D 型多功能数字表实时测量元件电阻值并通过数据采集存入 PC 中. 利用微机控制电阻采样频率为  $1 \text{ 次/s}$ . 氧化钨是一种湿度不敏感的气敏材料, 气敏性能测试过程中环境相对湿度约为  $36\%\text{--}38\%$ . 本研究中, 定义元件灵敏度  $S = R_a/R_g$ , 其中  $R_a$  和  $R_g$  分别为气敏元件在空气和待测气体中的电阻值.

## 3 结果与讨论

### 3.1 微结构表征

图 1(a) 示出了溶剂热法合成的纯相氧化钨纳米线的 SEM 照片, 插图为相应的 TEM 照片. 由图 1(a) 可见, 合成的氧化钨呈一维线性结构, 多根纳米线沿生长方向集结成束, 束直径为  $50\text{--}100 \text{ nm}$ , 束长度大于  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . 事实上, 这种束状结构是一种常见的纳米线形貌. 由于具有大的比表面积以及存在氧空位、层错等表面结构缺陷, 一维纳米线通常具有强的表面效应. 在纳米线生长过程中, 这种强的表面效

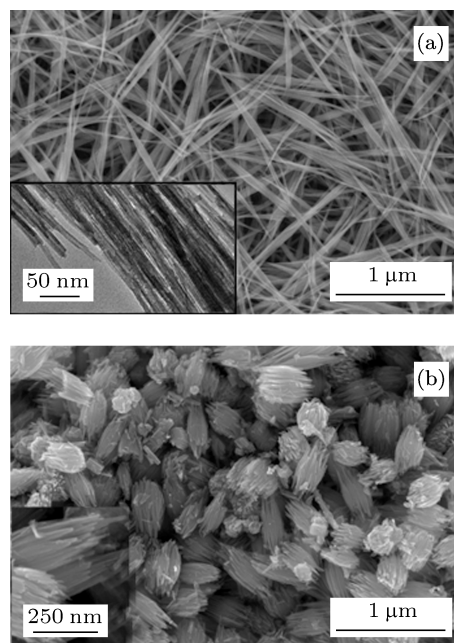


图 1 氧化钨纳米线 (a) 和钒掺杂氧化钨纳米线 (b) 的 SEM 照片, (a) 和 (b) 中的插图分别为相应样品的高倍 TEM 和高倍 SEM 照片

应导致多根纳米线沿主生长方向聚集成束<sup>[11,12]</sup>. 图 1(a) 中插图所示的纳米线束的高倍 TEM 照片显示出束内纳米线清晰可分, 单根纳米线直径约为 5—10 nm. 经历 300 °C 热退火处理后, 氧化钨纳米线束的形貌和晶相结构基本保持不变<sup>[5]</sup>.

图 1(b) 为 2 at% 钒掺杂氧化钨纳米线的 SEM 图片. 与图 1(a) 中纯净纳米线的形貌进行对比, 可以发现, 钒掺杂导致氧化钨纳米线的微观形貌结构发生显著变化. 由图可见, 钒掺杂氧化钨纳米线表现为短粗的大束状结构, 束长度约为 400—500 nm, 束直径约为 300 nm. 300 °C 热退火处理后的样品显示出了与未退火样品相似的微观形貌. 这种形貌特征的形成主要归因于钒元素的引入在氧化钨纳米线晶化过程中产生的杂质效应<sup>[13–15]</sup>. 溶剂热反应过程中钒杂质的引入改变了一维氧化钨纳米线的生长动力学, 使氧化钨纳米线在主生长方向上的生长速度受到抑制; 另一方面, 氧化钨晶格中引入杂质钒元素后导致了掺杂纳米线表面新的非稳表面态的出现, 意即掺杂使氧化钨纳米线的表面效应明显增强, 高的表面能引起纳米线束之间发生二次集聚, 最终形成了短粗多孔的大束状结构<sup>[16]</sup>. 图 1(b) 中插图为掺杂氧化钨纳米线束的高倍 SEM 照片, 从图中可以清晰地看出纳米线束的二次集聚特征.

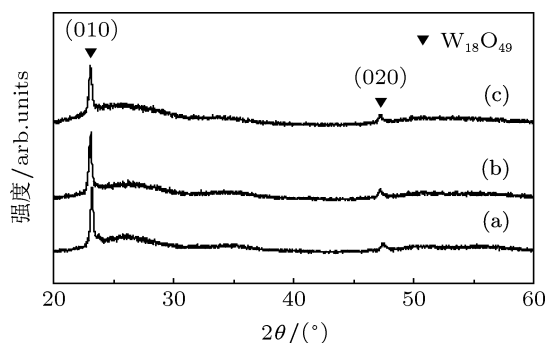


图 2 热退火后氧化钨纳米线与钒掺杂氧化钨纳米线的 XRD 谱图 (a) 氧化钨纳米线退火前; (b) 氧化钨纳米线退火后; (c) 2 at% 钒掺杂氧化钨纳米线

图 2(a)—(c) 分别给出了氧化钨纳米线经历 300 °C 退火处理前、退火处理后以及 2 at% 钒掺杂的氧化钨纳米线的 XRD 谱图. 由图可见, 氧化钨纳米线的晶相结构和晶体生长方向并没有因热退火和钒掺杂而发生根本性改变. 三个样品的 XRD 谱图均与 PDF (65-1291) 图谱相符, 说明氧化钨纳米线和钒掺杂的氧化钨纳米线均是由单斜结构的  $W_{18}O_{49}$  构成. 谱图上在  $2\theta = 23.24^\circ$  和  $2\theta = 47.2^\circ$  处存在的衍射强度较高的 X 衍射特征峰分别对应

单斜  $W_{18}O_{49}$  的 (010) 和 (020) 晶面, 说明  $W_{18}O_{49}$  沿  $b$  轴方向优先生长, 从而表现出一维结构特征. 图 2(c) 所示的钒掺杂氧化钨纳米线的 XRD 谱图上并没有出现属于钒氧化物的特征衍射峰, 这可能是由于钒的掺入量太少 (2 at%), 低于 X 射线衍射仪的分辨精度所致.

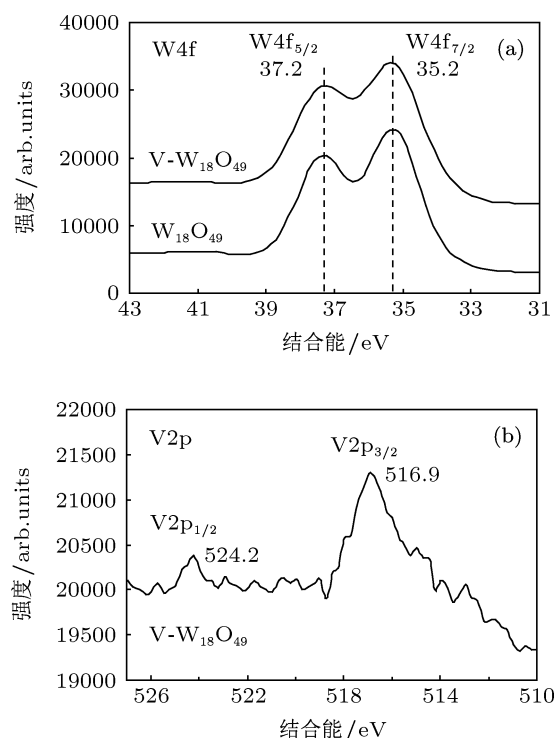


图 3 热退火  $W_{18}O_{49}$  纳米线和钒掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线的 W4f (a) 与 V2p (b) 窄区扫描 XPS 谱

图 3(a), (b) 分别为退火后的  $W_{18}O_{49}$  纳米线和钒掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线的 W4f 与 V2p 的高分辨率窄区扫描 XPS 谱. 在图 3(a) 所示的样品 W4f 的窄区扫描 XPS 谱中, 位于 35.2 和 37.2 eV 处的两个谱峰分别归属于非化学计量比  $WO_{3-x}$  中 W 的  $W4f_{7/2}$  和  $W4f_{5/2}$ . 这种非化学计量比的晶格结构中存在大量氧空位, 从电子学角度而言, 氧空位的存在使得金属阳离子周围的电子密度增大, 在氧化物导带下边缘处形成类似于施主态的能级, 有利于气体分子在纳米线表面的吸附. 在图 3(b) 所示掺杂纳米线的 V2p 窄区扫描 XPS 谱图中, 位于 516.9 eV 处的谱峰归属于  $V_2O_5$  中的  $V2p_{3/2}$ , 其位置与 XPS 数据库提供的  $V_2O_5$  在 516.9 eV 处的  $V2p_{3/2}$  峰位置非常一致, 表明在钒掺杂的纳米线样品中, V 在氧化钨中的价态为  $V^{5+}$ . 位于 524.2 eV 处的谱峰位置属于  $V_2O_5$  中的  $V2p_{1/2}$ <sup>[17]</sup>.

### 3.2 NO<sub>2</sub> 敏感性能

半导体氧化钨具有表面控制型气敏机理, 其气敏性能可通过测量敏感元件在引入被检测气体前后电阻值的变化进行评价. 图 4 为 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线和 2 at% 钒掺杂的 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线气敏元件在不同工作温度下对 1 ppm (1 ppm = 10<sup>-6</sup>) NO<sub>2</sub> 的响应灵敏度曲线. 众所周知, 钨氧化物包括 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 是一类典型的 n 型半导体, 接触氧化性气体 (如 NO<sub>2</sub>) 时, 由于导带电子向吸附的气体分子转移而导致材料电阻升高. 由图 4 可见, 当工作温度低于 110 °C 时, 钒掺杂 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线响应灵敏度大于 1. 根据 2.2 节对元件灵敏度的定义 ( $S = R_a/R_g$ ) 可知, 该掺杂气敏元件暴露于 NO<sub>2</sub> 气体中时电阻减小, 呈现出典型的 p 型半导体特征. 随着工作温度进一步升高, 钒掺杂 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线的导电类型从反常的 p 型逐渐转变为正常的 n 型. 事实上, 因工作温度或气体浓度变化而导致的这种 p-n 反型现象已在多种半导体氧化物中被发现<sup>[18,19]</sup>. 图 4 中插图为 100 °C 时掺杂纳米线元件对 1 ppm NO<sub>2</sub> 气体的动态响应特性曲线, 该曲线的非可逆特征以及暴露于 NO<sub>2</sub> 气体时其平衡电阻逐渐升高的趋势体现出了纳米线材料的导电性由 p 型半导体特性逐渐向 n 型半导体特性转变的反型过程.

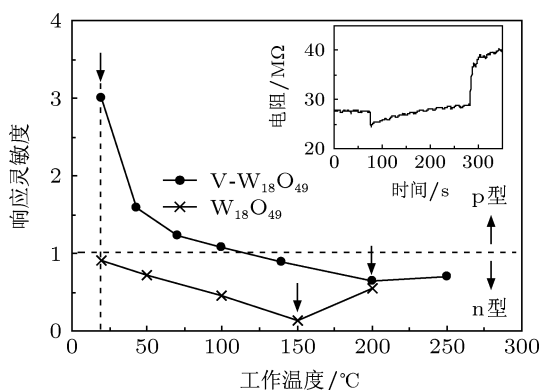


图 4 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线和钒掺杂 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线气敏元件对 1 ppm NO<sub>2</sub> 气体的响应灵敏度 - 工作温度曲线

另外, 由图 4 还可以看出, 随工作温度从室温逐渐升高到 250 °C, 伴随着电导的 p-n 转型, 钒掺杂 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线的响应灵敏度 - 工作温度曲线出现了两个响应极值, 分别位于室温和 200 °C 处, 对应的响应值分别为 3.0 ( $S = R_a/R_g$ ) 和 1.6 ( $S = R_g/R_a$ ). 显而易见, 钒掺杂 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线气敏元件的最佳工作温度为室温. 在室温下, 该掺杂纳米线对 1 ppm NO<sub>2</sub> 气体表现出了高的敏感响应 (3.0), 而对于纯

相的 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线, 其最佳工作温度约为 150 °C, 在室温下对 1 ppm NO<sub>2</sub> 气体只能表现出非常微弱的响应 (1.1,  $S = R_g/R_a$ ). 因此, 钒掺杂显著提高了 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线的室温灵敏度, 使 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线探测 NO<sub>2</sub> 气体时的最佳工作温度由 150 °C 降低至了室温. 然而, 当工作温度较高时, 钒掺杂反而会抑制纳米线对 NO<sub>2</sub> 气体的敏感响应.

室温下, 2 at% 钒掺杂的 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线气敏元件可对 ppb (1 ppb = 10<sup>-9</sup>) 至亚 ppm (1 ppm = 10<sup>-6</sup>) 浓度的 NO<sub>2</sub> 气体产生明显的敏感响应, 其响应灵敏度示于图 5, 插图为相应的动态响应曲线. 由图可见, 该掺杂气敏元件在室温下具有敏感 ppb 级 NO<sub>2</sub> 气体的能力, 其对 80 ppb 的 NO<sub>2</sub> 的响应灵敏度可达 1.8, 而且随测试气体浓度逐渐增加到 1 ppm, 其响应灵敏度基本呈线性增加. 因此, 钒掺杂的 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线是一种在室温下对 ppb 至亚 ppm 浓度的 NO<sub>2</sub> 气体具有较高灵敏度的气敏材料, 可用于稀薄 NO<sub>2</sub> 气体的室温高灵敏度探测. 插图所示掺杂 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线气敏元件接触氧化性 NO<sub>2</sub> 气体后电阻值减小, 显示出了 p 型半导体的特性<sup>[20]</sup>. 而且, 元件阻值在释放 NO<sub>2</sub> 气体后能完全恢复到其初始的基线阻值, 表现出了很好的可逆性.

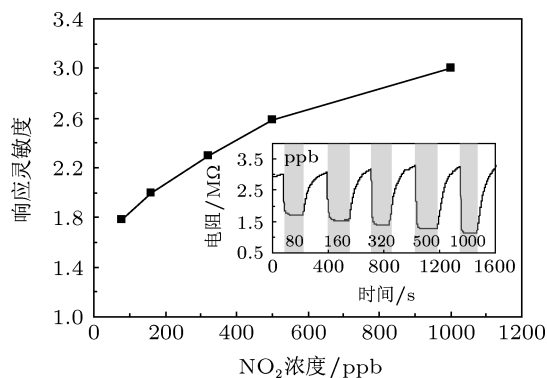


图 5 室温下 2 at% 钒掺杂 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线气敏元件对不同浓度 NO<sub>2</sub> 气体的响应灵敏度曲线

为评价钒掺杂的 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线气敏元件的室温响应稳定性, 对其在室温下进行了连续 4 次响应 - 恢复循环测试, 对于每次循环, 维持恒定的 NO<sub>2</sub> 气体浓度 (80 ppb), 以考察其响应灵敏度的变化. 测试结果如图 6 所示. 经过四次连续的响应 - 恢复循环后, 掺杂纳米线气敏元件的响应灵敏度衰减仅为 2.7% (四次连续循环的稳定响应灵敏度依次为 1.80, 1.79, 1.78 和 1.75), 表明钒掺杂的 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线气

敏元件具有良好的室温响应稳定性.

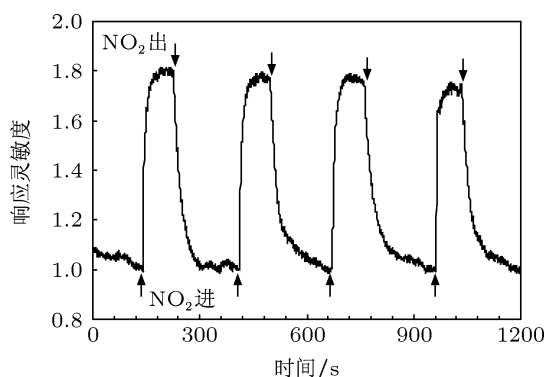
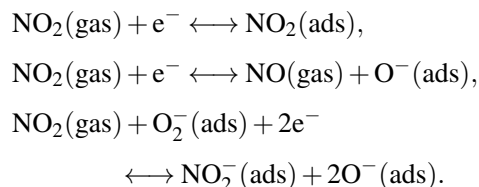


图6 2 at% 钨掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线气敏元件对 80 ppb  $NO_2$  气体的室温动态响应的循环测试

### 3.3 p-n 电导转型与室温气敏机理分析

氧化钨是一种表面电阻控制型气敏材料,对气体的敏感机理在于材料表面吸附气体后引起材料表面电子耗尽层发生变化,从而引起电阻的变化.当氧化钨纳米线暴露于空气中时,空气中的氧分子从氧化钨表面俘获电子,以氧负离子的形式(如  $O^-$ ,  $O^{2-}$  和  $O_2^-$ ) 化学吸附在氧化钨的表面,同时在氧化钨纳米线表面创造了一层薄的电子耗尽层 [21,22].

当氧化钨与氧化性气体  $NO_2$  接触后,  $NO_2$  气体分子通过夺取氧化钨导带中的电子而直接吸附在氧化钨表面,或与吸附在氧化钨表面的氧负离子发生相互作用 [23,24]:



上述这些反应会进一步消耗氧化钨导带中的电子,导致氧化钨纳米线表面的电子耗尽层厚度增加,宏观上表现为氧化钨气敏材料接触  $NO_2$  气体后电阻变大.

然而,在本文的研究中发现的钨掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线接触  $NO_2$  后在低工作温度下表现出的反常的 p 型响应,以及随工作温度升高而发生的 p-n 电导转型现象无法用上述空间电荷模型进行解释.结合半导体表面能带理论,我们尝试从钨掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线表面气体强吸附诱导表面反型层形成的角度对其电导特性及室温高灵敏度特性给出合理解释.

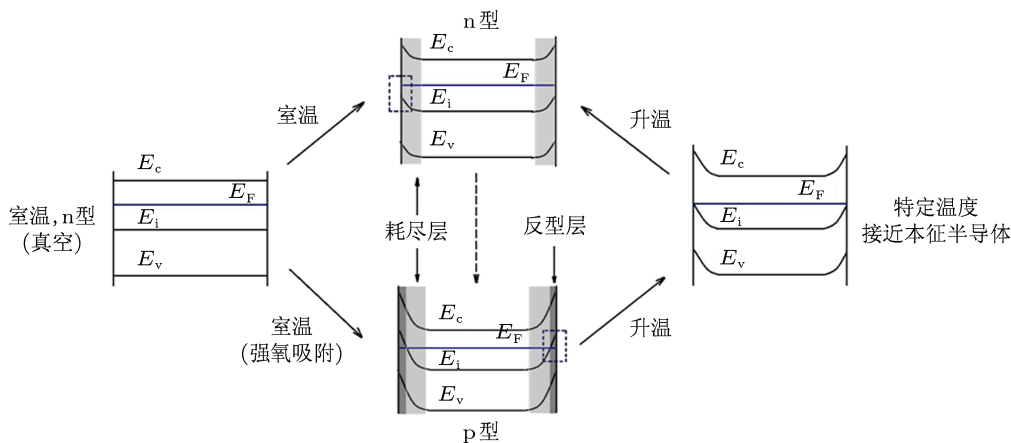


图7  $W_{18}O_{49}$  纳米线在正常表面吸附(相当于未掺杂情况)和强氧表面吸附(相当于钨掺杂情况)以及温度变化时的能带结构示意图

与  $WO_3$  纳米线相比,非化学计量比的  $W_{18}O_{49}$  纳米线晶格结构中存在大量有序分布的本征氧空位缺陷,这种有序缺陷结构在高表面体积比的一维  $W_{18}O_{49}$  纳米线表面创造了大量气体吸附位 [25,26].另一方面,对于掺杂半导体氧化物电子结构的研究表明,金属掺杂可在半导体氧化物的禁带中引入新的表面态能带 [16],因此,钨掺杂改性在  $W_{18}O_{49}$  纳米线表面产生了新的非稳表面态,导致了更强的表面效应.以上两方面的共同作用在钨掺杂  $W_{18}O_{49}$

纳米线表面形成了高密度的非稳表面态,可使更多氧分子在纳米线表面发生强吸附,引起表面能带明显上弯,在 n 型纳米线表面层内形成了空穴堆积的 p 型反型层(表面处本征能级  $E_i$  位于费米能级  $E_F$  之上).随工作温度从室温逐渐升高,一方面,大量电子热激发从价带跃迁进入导带,与表面 p 型反型层中堆积的空穴复合;另一方面,工作温度升高使纳米线表面吸附的气体分子发生部分脱附,该部分气体分子捕获的电子重新被释放进入材料

导带<sup>[18,27]</sup>. 两者的共同作用使得材料表面反型层厚度不断减薄甚至消失, 导致掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线在某特定温度下 (本研究中约为  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 发生从 p 型到 n 型的电导转型. 图 7 给出了 n 型  $W_{18}O_{49}$  纳米线在正常表面吸附 (相当于未掺杂情况) 和强氧表面吸附 (相当于钒掺杂情况) 以及温度变化时的能带结构示意图.

钒掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线高的室温响应灵敏度也是归于掺杂纳米线表面高密度非稳表面态诱导的低温气体强吸附; 而且, 对于钒掺杂纳米线, 五价 V 离子作为受主杂质引入纳米线晶格结构, 在钨原子位发生替位掺杂而使纳米线载流子 (电子) 浓度减小, Debye 长度和空间电荷层厚度增加<sup>[28]</sup>. 根据气体响应的晶粒控制模型<sup>[29]</sup>, Debye 长度增加与纳米线直径减小对材料的响应灵敏度会产生相似的影响<sup>[28]</sup>. 因此, 正是  $W_{18}O_{49}$  纳米线非化学计量比的晶格结构、一维的几何结构以及钒离子的受主掺杂共同贡献了钒掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线高的室温灵敏度.

## 4 结论

采用溶剂热法直接合成出了钒掺杂的  $W_{18}O_{49}$  纳米线. 钒掺杂不仅改变了一维纳米线的生长动力学, 而且诱导纳米线表面新的表面态的出现. 掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线的高密度非稳表面态促进了表面氧吸附, 从而明显改善了  $W_{18}O_{49}$  纳米线的室温敏感性能. 一方面, 钒离子的受主掺杂使  $W_{18}O_{49}$  纳米线气敏元件的最佳工作温度从  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  降至室温. 在室温下, 钒掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线对 ppb 级稀薄  $\text{NO}_2$  气体表现出了明显的敏感响应并显示了良好的响应稳定性. 另一方面, 高密度表面态引起的强氧吸附进一步诱导表面反型层的形成, 使钒掺杂  $W_{18}O_{49}$  纳米线在室温下表现出反常的 p 型半导体特性. 随工作温度升高, 掺杂纳米线在约  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  时发生从 p 型到 n 型的电导转型. 本文的研究结果表明, 对非化学计量比的  $W_{18}O_{49}$  纳米线进行受主掺杂而形成的掺杂型  $W_{18}O_{49}$  纳米线是一种高性能的室温  $\text{NO}_2$  敏感材料, 在稀薄  $\text{NO}_2$  气体的室温探测方面具有好的发展和应用潜力.

- [1] Hu M, Liu Q L, Jia D L, Li M D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 057102 (in Chinese) [胡明, 刘青林, 贾丁立, 李明达 2013 物理学报 **62** 057102]
- [2] Hieu N V, Vuong H V, Duy N V, Hoa N D 2012 *Sens. Actuators B* **171-172** 760
- [3] Zhao Y M, Zhu Y Q 2009 *Sens. Actuators B* **137** 27
- [4] Wei A, Wang Z, Pan L H, Li W W, Xiong L, Dong X C, Huang W 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 080702
- [5] Qin Y X, Shen W J, Li X, Hu M 2011 *Sens. Actuators B* **155** 646
- [6] Kim Y S, Ha S C, Kim K, Yang H, Choi S Y, Kim Y T, Park J T, Lee C H, Choi J, Paek J, Lee K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 213105
- [7] Zhao Y M, Zhu Y Q 2009 *Sens. Actuators B* **137** 27
- [8] Vaishampayan M V, Deshmukh R G, Walke P, Mulla I S 2008 *Mater. Chem. Phys.* **109** 230
- [9] Shen Y B, Yamazaki T, Liu Z F, Meng D, Kikuta T, Nakatani N, Saito M, Mori M 2009 *Sens. Actuators B* **135** 524
- [10] Qin Y X, Hu M, Zhang J 2010 *Sens. Actuators B* **150** 339
- [11] Sun S B, Zou Z D, Min G H 2009 *Mater. Charact.* **60** 437
- [12] Li Y H, Zhao Y M, Ma R Z, Zhu Y Q, Fisher N, Jin Y Z, Zhang X P 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 18191
- [13] Yan J F, You T G, Zhang Z Y, Tian J X, Yun J N, Zhao W 2011 *Chin. Phys. B* **20** 048102
- [14] P Siciliano 2000 *Sens. Actuators B* **70** 153
- [15] Fardindoost S, Zad A I, Rahimi F, Ghasempour R 2010 *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 854
- [16] Cabot A, Diéguez A, Romano-Rodríguez A, Morante J R, Bárzan N 2001 *Sens. Actuators B* **79** 98
- [17] Silversmit G, Depla D, Poelman Hilde, Marin G B, Gryse R D 2004 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **135** 167
- [18] Galatsis K, Cukrov L, Wlodarski W, McCormick P, Kalantar-zadeh K, Comini E, Sberveglieri G 2003 *Sens. Actuators B* **93** 562
- [19] Zhang C, Debliquy M, Boudiba A, Liao H L, Coddet C 2010 *Sens. Actuators B* **144** 280
- [20] Williams D E 1999 *Sens. Actuators B* **57** 1
- [21] Liu Y L, Yang H F, Yang Y, Liu Z M, Shen G L, Yu R Q 2006 *Thin Solid Films* **497** 355
- [22] Li M Y, Yu M L, Su Q, Liu X Q, Xie E Q, Zhang X Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 236101 (in Chinese) [李明阳, 于明朗, 苏庆, 刘雪芹, 谢二庆, 张晓倩 2012 物理学报 **61** 236101]
- [23] Safonova O V, Delabouglise G, Chenevier B, Gaskov A M, Labeau M 2002 *Mater. Sci. Eng. C* **21** 105
- [24] Sayago I, Gutiérrez J, Arés L, Robla J I, Horrillo M C, Getino J, Agapito J A 1995 *Sens. Actuators B* **25** 512
- [25] Lee Y C, Chueh Y L, Hsieh C H, Chang M T, Chou L J, Wang Z L, Lan Y W, Chen C D, Kurata H, Isoda S 2007 *Small* **3** 1356
- [26] Viswanathan K, Brandt K, Salje E 1981 *J. Solid State Chem.* **36** 45
- [27] Licznernski B W, Nitsh K, Teterycz H, Wisniewski K 2001 *Sens. Actuators B* **79** 157
- [28] Shieh J, Feng H M, Hon M H, Juang H Y 2002 *Sens. Actuators B* **86** 75
- [29] Xu C N, Tamaki J, Miura N, Yamazoe N 1991 *Sens. Actuators B* **3** 147

# P-type conductivity and NO<sub>2</sub> sensing properties for V-doped W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> nanowires at room temperature\*

Qin Yu-Xiang<sup>†</sup> Liu Kai-Xuan Liu Chang-Yu Sun Xue-Bin

(School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Received 31 May 2013; revised manuscript received 3 July 2013)

## Abstract

Tungsten oxide nanowire has a great potential application to gas sensor with high sensitivity and low power consumption. Its gas-sensing properties can be greatly improved after doping the nanowires. In this paper, vanadium (V)-doped W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> nanowires are synthesized by solvothermal method, with WCl<sub>6</sub> serving as precursor and NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> as dopant. The microstructures of the pure and the doped nanowires are characterized by using SEM, TEM, XRD, and XPS techniques, and the NO<sub>2</sub>-sensing properties are evaluated in a static gas-sensing measurement system. The obtained results indicate that the introduction of V dopant suppresses the growth of one-dimensional nanowires along their axis direction and causes the secondary assembly of nanowires bundles. At room temperature, the V-doped W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> nanowires show an abnormal p-type response characteristic upon being exposed to NO<sub>2</sub> gas, and a conductivity transition from p- to n-type occurs when operating temperature is raised to about 110 °C. The doped nanowires-based sensor exhibits obvious sensitivity and good response stability to dilute NO<sub>2</sub> gas of 80 ppb at room temperature. The origin for the p-n conductivity transition and the high sensitivity at room temperature for the V-doped W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> nanowires are analyzed, and they can be attributed to the strong surface adsorption of oxygen and NO<sub>2</sub> molecules due to the large density of unstable surface states.

**Keywords:** tungsten oxide, nanowires, gas sensor, room temperature sensitivity

**PACS:** 81.07.Gf, 07.07.Df, 85.35.-p

**DOI:** 10.7498/aps.62.208104

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274074, 61271070) and the Tianjin Natural Science Foundation, China (Grant No. 11JCZDJC15300).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: qinyuxiang@tju.edu.cn