

外电场极化对纳米氧化锌拉曼活性及气敏性能的影响

李骎 李娇 陈丽丽 连晓雪 朱俊武

Polarization effect of external electric field on Raman activity and gas sensing of nano zinc oxide

Li Yan Li Jiao Chen Li-Li Lian Xiao-Xue Zhu Jun-Wu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 140701 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180182

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180182>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[光纤倏逝波型石英增强光声光谱技术](#)

Fiber evanescent wave quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy

物理学报.2018, 67(2): 020701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171881>

[星载多角度偏振成像仪非偏通道全视场偏振效应测量及误差分析](#)

Full field of view polarization effect measurement and error analysis of non-polarized channels of space-borne directional polarimetric camera

物理学报.2017, 66(10): 100701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.100701>

[点光源哈特曼最优阈值估计方法研究](#)

Shack-Hartmann optimum threshold estimation for the point source

物理学报.2017, 66(9): 090701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.090701>

[基于椭圆腔共振的石英增强光声光谱理论研究](#)

Theoretical research on quartz enhanced photoacoustic spectroscopy base on the resonance in an elliptical cavity

物理学报.2016, 65(19): 190701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.190701>

[一种采用双换能器和摆式结构的宽频振动能量采集器](#)

A broadband vibration energy harvester using double transducers and pendulum-type structures

物理学报.2016, 65(13): 130701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.130701>

外电场极化对纳米氧化锌拉曼活性及气敏性能的影响*

李酏^{1)†} 李娇¹⁾ 陈丽丽¹⁾ 连晓雪¹⁾ 朱俊武²⁾

1) (中国民航大学理学院, 天津 300300)

2) (南京理工大学, 软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094)

(2018年1月25日收到; 2018年3月30日收到修改稿)

采用沉淀法制备了纳米氧化锌粒子, 着重对其进行了不同条件(电场强度、极化温度)下的外电场极化处理. 以X射线衍射仪和拉曼光谱仪对产物的结构、拉曼位移等进行了表征. 测试了氧化锌极化产物在乙醇、丙酮气体中的气敏性能, 研究了外电场效应对纳米氧化锌拉曼光谱和气敏性能的影响机制. 结果表明, 纳米氧化锌样品在外电场中存在着极化电场强度和温度的阈值, 当电场强度和温度分别大于 $9375 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 纳米氧化锌试片出现明显的漏电现象, 极化效应显著降低并消失. 在电场强度和温度阈值范围内, 外电场极化作用能够导致氧化锌 437 cm^{-1} 处的拉曼特征峰强度明显降低. 随外电场强度和极化温度增加, 纳米氧化锌元件在丙酮气体中的灵敏度逐渐升高, 在乙醇气体中的灵敏度逐渐降低, 即外电场极化可以有效调控纳米氧化锌的气敏选择性.

关键词: 外电场, 纳米氧化锌, 拉曼光谱, 气敏性能

PACS: 07.07.Df, 81.07.Wx, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.67.20180182

1 引言

氧化锌(ZnO)是一种六方纤锌矿结构的II-VI族直接带隙半导体, 在室温下具有禁带宽度大(能隙 $E_g = 3.37 \text{ eV}$)、较大的激子束缚能(60 meV)、无毒、制备工艺简单等许多优良性质, 在压电、气敏、光催化等领域备受关注^[1-4]. 近年来, 研究者以多种方法成功制备了具有特殊结构和形貌的纳米氧化物, 显著提高了气敏性能, 包括纳米线^[5]、纳米带^[6]、纳米棒^[7]、纳米管^[8]和纳米团簇^[9]等. 此外, 通过贵金属掺杂、表面修饰等方法进一步改善了气敏材料的灵敏度及响应速度^[10-13]. 但是, 大多数有关气敏研究的成果中, 主要成果体现在对气敏材料的灵敏度、响应速度、工作温度的改善, 这类材料对目标气体的选择性方面并未见明显的突破, 解决

问题的手段和方法都局限于气敏材料的结构形貌、掺杂、修饰、复合等方面. 从材料结构原理上分析, 物理场(如电场、磁场等)有可能成为材料结构性能调控的有效手段. 纳米电子器件通常工作在电场或者是存在其他外场的环境中, 外电场会对器件的性能产生一定的影响, 因此各种纳米结构在外电场作用下的电场效应已经成为人们关注的热点^[14-16]. 关于外电场极化对ZnO纳米颗粒的分子键长、能带结构、光学性能的改变和分子在外电场作用下的重新取向以及新激发态的产生等, 目前只有少数理论上的研究^[17,18]. 比如, 安跃华等^[17]采用密度泛函理论的B3P86方法优化得到了ZnO分子的基态稳定构型, 并计算了不同外电场下ZnO基态分子的稳定电子结构. Wang等^[18]采用密度泛函理论研究了单壁ZnO纳米管在没有施加电场和施加电场两种情况下的电子特点. Zhang等^[19]已经通过实

* 南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室开放基金(批准号: 30916014103)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liyan01898@163.com

验方法研究了横向电场对 ZnO 纳米线的电输运性质的影响,发现在横向电场的作用下电子的迁移率随着纳米线直径的增加而减小,这种现象在没有外加电场的情况下是不会出现的.他们认为这是因为在横向电场的作用下,在纳米线的表面产生符号相反的电荷,从而使电荷密度增加,进而导致了电子的迁移率减小,并且随着直径的增加电场导致的表面电荷密度增大,所以随着直径的增加,电子迁移率减小.然而,目前还未见有关外电场极化对纳米 ZnO 气敏性能影响规律和机制的研究报道.

本文在合成纳米氧化锌粒子的基础上对其进行不同条件外电场极化处理,以拉曼光谱为重要表征手段,系统研究了外电场极化对样品的结构、气敏性能的影响机理,为深入理解 ZnO 的各种物理化学性能,尤其是在外电场的极化作用下气敏性能变化机理提供一定的实验和理论依据.

2 实验部分

2.1 纳米氧化锌的合成及其外电场极化处理

采用沉淀法^[20]制备出纳米氧化锌粉体.取样品 0.4 g,用红外压片机制成厚度为 0.8 mm,直径为 13 mm 的圆形试片(在 10 MPa 压力下保持 60 s),在 150 °C 下干燥 2 h.随后,连接高压极化仪(ET2673D-4),在不同条件(电场强度、极化温度)下对样品进行外电场极化处理.该极化仪可以输出 0—10 kV 的电压,可承受 250 °C 以下的极化温度.实验装置如图 1 所示.准备两个直径为 13 mm 的高纯铝片作电极,使其紧贴在 ZnO 样片的两侧,经导线与极化仪连接来提供电场.样品连同电极水平安装在一个铝合金恒温加热板上,用热电偶测定恒温台温度.在样品与极化仪之间连接一个精密数字毫

安表(精度为 1 μA),以检测极化过程中漏电情况.

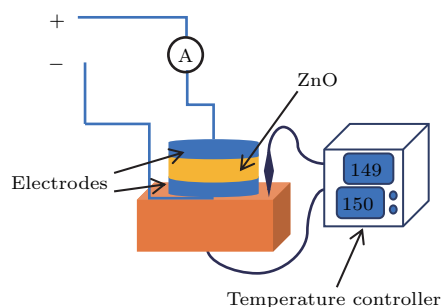


图 1 外电场极化装置示意图

Fig. 1. A schematic diagram of external electric field polarization device.

2.2 样品的表征

采用 DX-2000 型 X 射线衍射仪(XRD, 丹东方圆仪器有限公司,以 Cu-Kα 为靶材, λ = 0.154184 nm,管电压和管电流分别为 40 kV 和 25 mA,扫描速度为 0.03°/s,扫描宽度为 30°—70°)、显微拉曼光谱仪(Thermo Fisher, DXR-532,激发波长为 532 nm,激光功率为 9 mW)和 CGS-8 智能气敏分析仪(北京艾立特科技有限公司)分别对产物的物相、微观形貌、结构特性和气敏性能进行测试分析.

气体传感器的制作方法与文献^[21]中描述一致.粉末样品中加少量蒸馏水研磨成均匀的浆料;然后,用微型刷涂笔将调好的浆料均匀涂覆在预先装配好电极和加热丝的陶瓷管表面,重复数次得到均匀薄涂层,烘干制成气敏元件.图 2 为气敏元件结构示意图及测试电路原理示意图.该陶瓷管长为 4.0 mm,内径为 0.4 mm,外径为 0.5 mm,管的两端环形金电极上焊接两根 Pd 合金丝.镍-铬合金丝作为加热丝,安装在陶瓷管中心,其工作电压在 3.5—7.5 V.

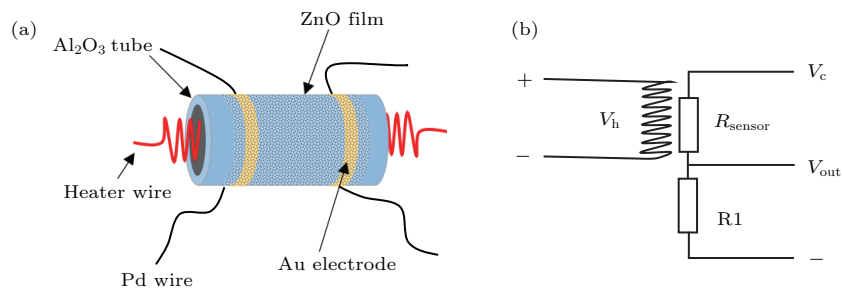


图 2 气敏元件结构示意图及测试电路原理示意图 (a) 结构; (b) 电路

Fig. 2. Diagrammatic sketch and circuit diagram of gas sensor: (a) Sketch; (b) circuit.

气敏元件的测试采用静态配气法, 使用 CGS-8 智能气敏分析仪进行气敏测试. 图 2(b) 中 V_h 为气敏元件两端的加热电压, V_c 为设定的测试电压, R_{sensor} 为气敏元件的电阻, R_1 为选定的负载电阻, V_{out} 为负载电阻上的输出电压. 该测试系统采用电流电压测试法, 采样时间间隔为 1 s, 负载电阻 R_1 根据气敏元件的电阻值进行合理选择, 确保电阻匹配. 通过调节加热电压 V_h , 控制气敏元件的工作温度. 气敏元件灵敏度采用公式 $S = R_a/R_g$, 式中 S 为灵敏度; R_a 为气敏元件在空气中的电阻值; R_g 为气敏元件在待测气体中的电阻值.

3 结果与分析

3.1 XRD 分析

图 3 是未经过外电场极化处理的纳米 ZnO 和经过不同条件极化处理的 ZnO 样品的 XRD 图谱.

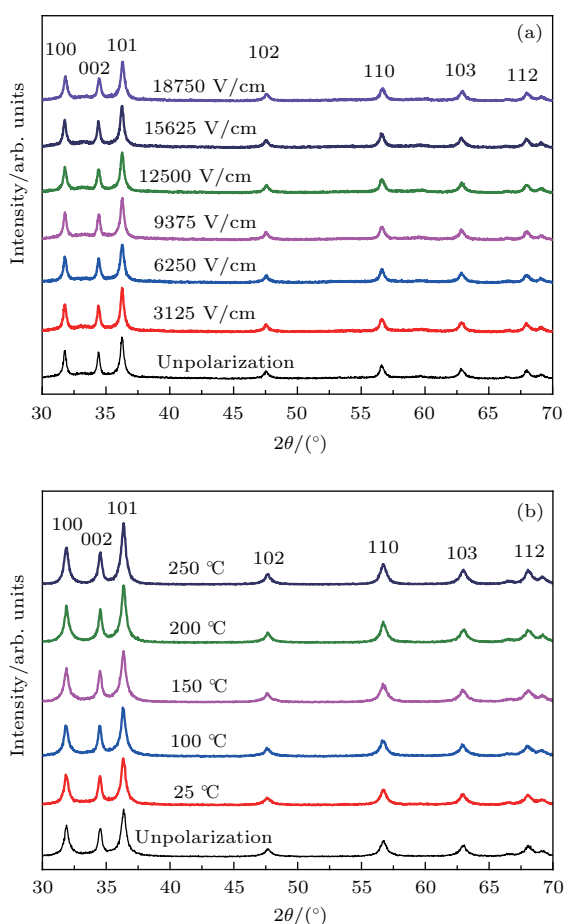


图 3 不同极化条件处理纳米 ZnO 的 XRD 图谱 (a) 不同外电场强度; (b) 不同极化温度

Fig. 3. XRD patterns of ZnO nanoparticles prepared under different polarization parameter: (a) Different electric field; (b) different polarization temperature.

其中, 图 3(a) 是未极化的 ZnO 和在 $9375 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下, 经不同温度进行极化 1.5 h 后所得到样品的 XRD 图谱, 而图 3(b) 是未极化的 ZnO 和 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时经不同强度电场极化 1.5 h 得到的样品的 XRD 图谱. 可以看出, 每个衍射峰均与纯 ZnO 标准衍射图 (JCPDS Card No.36-1451) 完全一致, 表明产物为六方纤锌矿结构的 ZnO. 没有看到杂峰, 表明样品结晶完全, 纯度高. 经不同条件的极化处理, 样品衍射峰的位置与强度均未发生变化, 说明极化处理对于 ZnO 的晶相、结晶度并没有产生影响.

3.2 漏电分析

图 4 揭示了不同外电场强度、不同极化温度下对纳米 ZnO 进行极化处理时的漏电情况. 由图 4(a) 可知, 当外电场强度小于 $9375 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时, 体系中并没有漏电情况, 毫安表上一直显示 $0 \mu\text{A}$. 当电场强度大于 $9375 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时, 体系开始出现轻微的漏电情况, 毫安表上的数值开始增加. 与此情况相同, 由图 4(b) 可知, 当极化温度小于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,

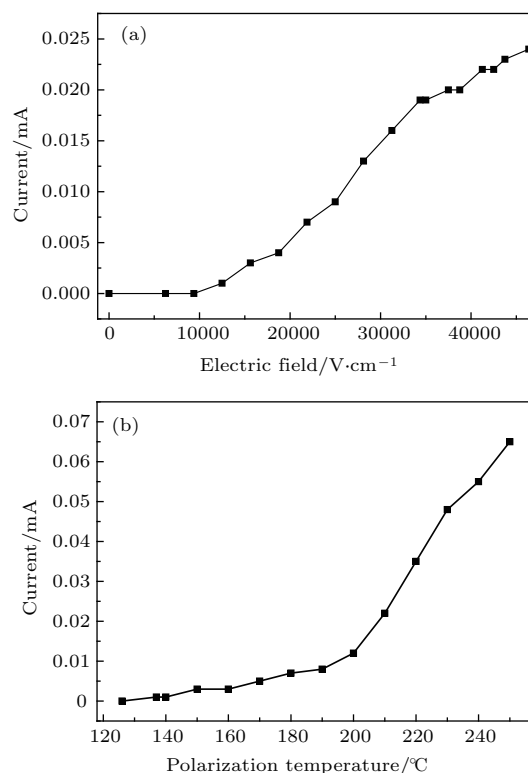


图 4 不同极化条件处理纳米 ZnO 的漏电情况 (a) 漏电与外电场强度的关系; (b) 漏电与极化温度的关系

Fig. 4. Leakage current of ZnO nanoparticles samples prepared under different polarization parameter: (a) Leakage current vs. different electric field; (b) leakage current vs. different polarization temperature.

体系也没有漏电情况, 温度超过 150 °C 时, 毫安表上的数值开始上升. 可以确认, 对纳米 ZnO 的外电场极化效应是存在有效范围的. 当电场强度、极化温度超过相应的数值后, 由于出现显著的漏电现象而使样品在外电场中的极化效应大幅度减弱甚至消失.

3.3 拉曼光谱分析

ZnO 是一种最简单的具有纤锌矿结构的晶体, 属于 C_{6v}^4 空间群. 根据群论, 具有 C_{6v}^4 空间群结构的材料在布里渊区中心 Γ 点的光学-声子模式为: $\Gamma_{\text{opt}} = 1A_1(\text{TO}, \text{LO}) + 2B_1 + E_1(\text{TO}, \text{LO}) + 2E_2$, 其中 E_2 和 B_1 由各自的低频模式(低)和 高频模式(高)组成, E_2 为具有拉曼活性的非极性模式, B_1 不具有拉曼活性, A_1 和 E_1 是极性模式, 分为横向(TO)和纵向(LO)光学模式, 同时具有红外和拉曼活性^[22]. 本文利用拉曼光谱从分子水平角度探讨不同极化条件对 ZnO 纳米颗粒的结构特性及成键特性的影响, 在室温下对样品进行拉曼光谱测试, 得到不同电场强度、不同极化温度外电场极化处理纳米 ZnO 样品的拉曼光谱图. 图 5(a) 显示了不同外电场强度下进行极化处理得到的 ZnO 样品的拉曼光谱图. 由图可以看出, 未极化时, 纳米 ZnO 的拉曼光谱图与文献^[23]中提到的结果一致. 经外电场极化处理后, 样品拉曼光谱峰的位置基本没有发生变化, 所有样品均在 98, 329, 382, 437 和 574 cm^{-1} 处显示特征峰, 说明 ZnO 的对称性虽然被破坏, 但是晶格结构变化不大, 在较强电场下也能保持结构稳定性. 图 5(b) 显示了拉曼位移为 437 cm^{-1} 处峰的放大图, 可以看出, 未极化的 ZnO 样品的特征峰强度最高, 外电场强度为 9375 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时, 峰强最低. 随着外电场强度的增加, E_2 (高)模式(437 cm^{-1})的拉曼峰值呈先减小后增大的趋势, 如图 5(b) 中的插图所示.

图 6(a) 是在相同外电场强度下, 不同温度进行极化处理时, ZnO 样品的拉曼光谱变化规律. 从图中可以看出, 经不同温度极化处理后, 对比未极化的 ZnO 样品, 其拉曼特征峰的位置也基本一致, 没有发生变化. 所有样品均在 99, 331, 383, 437 和 574 cm^{-1} 处有特征峰. 图 6(b) 显示了样品 E_2 (高)模式的拉曼光谱图. 如图 6(b) 中的插图所示, 随着极化温度的增加, E_2 (高)模式(437 cm^{-1})的相对

强度呈先减小后增大的趋势. 在极化温度为 150 °C 时, E_2 模式的相对强度最小.

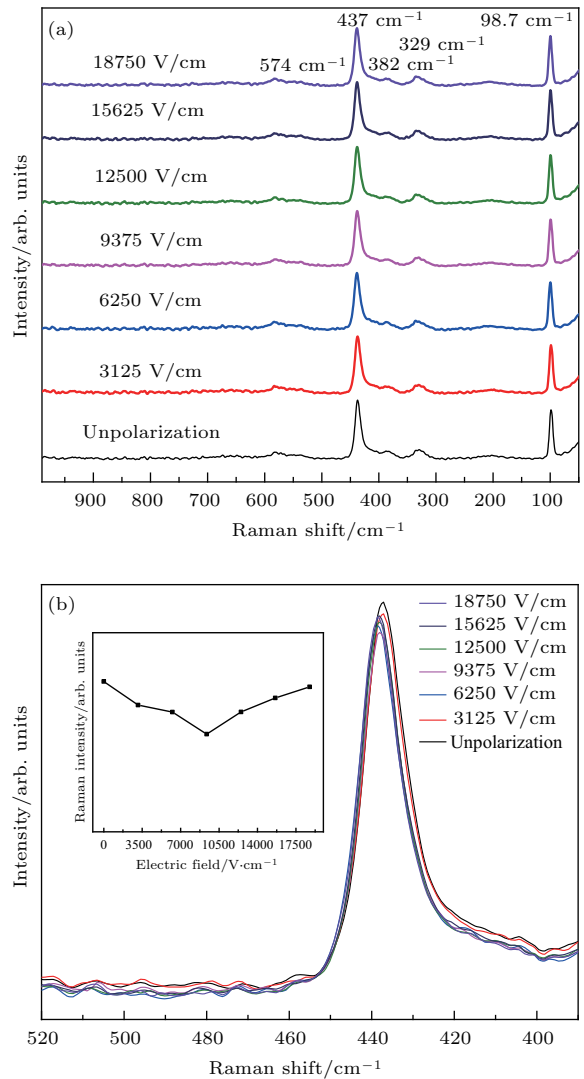


图 5 不同外电场强度极化处理纳米 ZnO 的拉曼光谱图 (a) 拉曼光谱图; (b) 拉曼位移为 437 cm^{-1} 处峰的放大图
Fig. 5. Raman spectra of ZnO nanoparticles prepared under different electric field: (a) Raman spectra; (b) amplified figure of peak when Raman shift equals 437 cm^{-1} .

研究表明, 位于 437 cm^{-1} 的峰应为 ZnO 六方纤锌矿相的特征峰 E_2 (高) 模式, 主要与 O 原子的运动相关. 拉曼特征峰强度随外电场强度的增加、极化温度升高而逐渐降低可能是由于在 ZnO 分子中, O 原子带负电荷, 显电负性, Zn 原子带正电荷, 显电正性. Zn 原子 4S 轨道上的两个电子贡献给 O 原子, 此时 Zn^{2+} 外层达到 18 个电子的稳定结构, O^{2-} 外层也达到 8 个电子的稳定结构, Zn 原子与 O 原子以离子键的形式结合. 一方面, 随着外电场强度增加和极化温度升高, 使得局域在 O 原子最外层

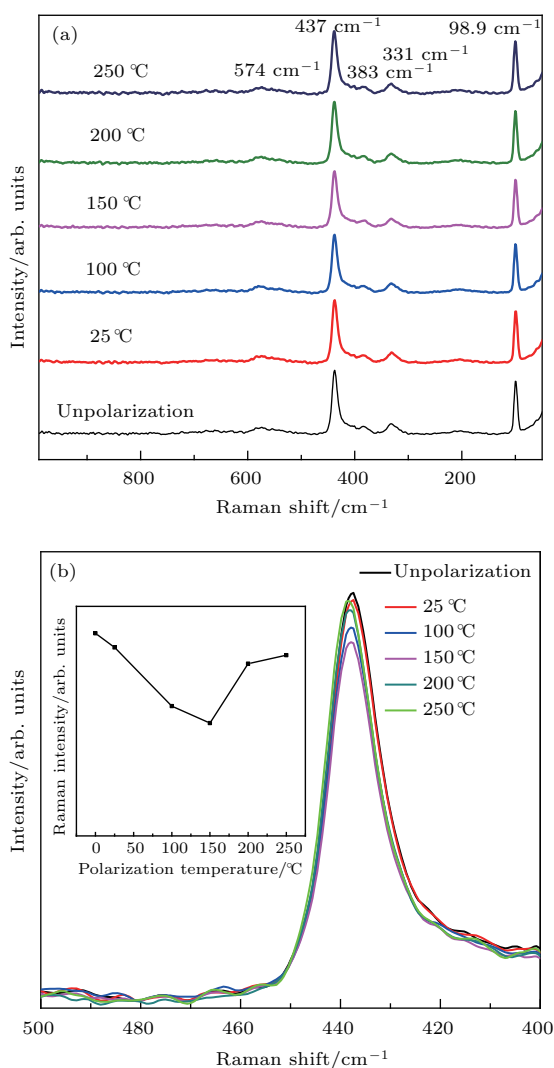


图6 不同极化温度下极化处理纳米 ZnO 的拉曼光谱图 (a) 拉曼光谱图; (b) 拉曼位移为 437 cm^{-1} 处峰的放大图
 Fig. 6. Raman spectra of ZnO nanoparticles prepared under different polarization temperature: (a) Raman spectra; (b) amplified figure of peak when Roman shift equals 437 cm^{-1} .

的电子逐渐向 Zn 原子靠近, 电子的共享性逐渐增大, Zn 原子的电正性减弱, O 原子的电负性也随之减弱, Zn—O 之间的离子键逐渐向共价键转变, O 原子和 Zn 原子的电荷布居数减小, 轨道之间的排斥力减小, 因而 Zn—O 键长逐渐减小^[17]. 另一方面, ZnO 晶体中存在很多本征缺陷, 比如 Zn 空位、O 空位等. 在外电场下, 这些电性不同的缺陷可发生定向迁移和浓度的变化. 拉曼光谱的强度会受到载流子浓度的影响, 而自由载流子浓度可能受到 Zn—O 键键长的变化和缺陷移动的影响. 换言之, 随着电场强度的增加、极化温度升高, 缺陷移动速率增加, 且 Zn—O 键长会越来越短, 导致固有的电偶极矩由取向混乱到趋向一致, 自由载流子浓

度减少, 散射的光信号强度变弱、拉曼峰强度降低. 而当外电场强度大于 $9375\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、极化温度高于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 拉曼峰强度又增高的原因可能是由于之前提到的体系漏电导致的, 说明对于纳米 ZnO 样品, 其外电场极化效应是有一定有效范围的. 因此, 拉曼光谱特征的变化反映了在其有效范围内, 外电场极化可以对样品的晶体内部以及分子本身产生影响. 总之, 电场极化效应导致内极化和界面极化增强, 从某种程度上抑制了纳米 ZnO 中的瞬时偶极矩, 这恰恰是拉曼光谱的主要诱因, 这就不难理解随着极化程度增强, 拉曼峰 (E_2 模式) 减弱的原因.

3.4 气敏性能分析

由于同一类型的气体传感材料对于同一大类有毒有害气体一般均具有响应特性, 而且往往对常见的一些气体(如丙酮、乙醇、甲烷、甲醇、苯等)的灵敏值很接近, 因此, 传感器很难用于混合物中气体种类的识别. 本文以最常见的乙醇和丙酮气体为目标气体, 以验证电场极化效应是否能调制气敏材料对这两种气体的选择性, 以便进一步在其他类型的气敏材料和被探测气体方面进行系统化研究. 因为大多数金属氧化物气体传感器的传感过程密切依赖于其工作温度^[21], 首先对未极化的 ZnO 气敏元件进行了灵敏度-温度测试. 由图 7 可知, 在实验温度范围内, 元件对两种气体都表现出一定的气敏性. 灵敏度均随温度升高逐渐增加, 达到最大值后, 随温度升高灵敏度反而下降. 在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 元件在丙酮和乙醇气体中灵敏度达到最大值, 分别是 87 和 82. 因此, 本文将 ZnO 气敏元件的最佳工作温度值确定为 $330\text{ }^\circ\text{C}$.

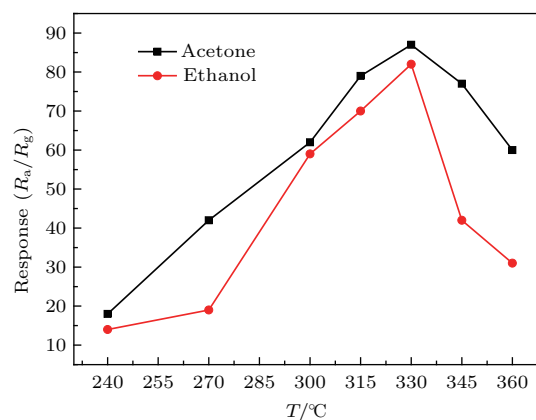


图7 ZnO 气敏元件的灵敏度与工作温度 T 的关系曲线
 Fig. 7. Response of ZnO sensor to gas at different working temperature.

图8显示了用不同条件(外电场强度、极化温度)下进行极化处理的样品制作的气敏元件在330 °C时,在200 ppm (1 ppm = 0.001‰)的丙酮和乙醇气体中的灵敏度曲线.从图8(a)中可以看到,随着电场强度的升高,元件对丙酮气体的灵敏度具有逐渐增大的趋势,电场强度为9375 V·cm⁻¹时,对丙酮的灵敏度最大,数值为141.然而,元件对乙醇气体的灵敏度变化趋势则与丙酮相反.在电场强度为9375 V·cm⁻¹时,对乙醇的灵敏度达到最小,数值为52.由图8(b)可以看出,随着极化温度的提高,元件对丙酮气体的灵敏度逐渐提高,而对乙醇气体的灵敏度逐渐降低.说明不同条件外电场极化导致了纳米ZnO对丙酮和乙醇气体的灵敏度朝着不同方向变化,亦说明外电场极化可以有效调控纳米氧化锌对乙醇和丙酮气体的气敏选择性,这种结果恰恰是气敏材料研究追求的重要目标.

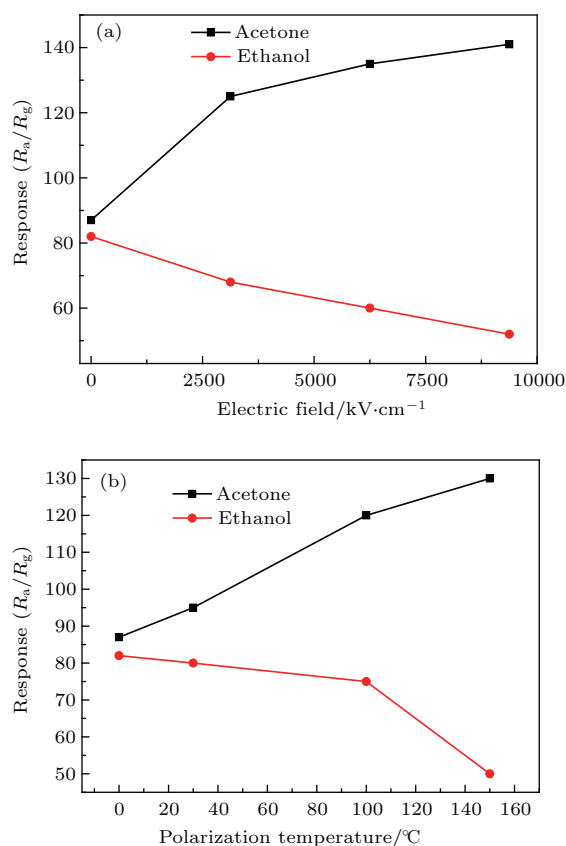


图8 不同电场、极化温度条件下极化处理的ZnO气敏原件对丙酮和乙醇的灵敏度 (a)灵敏度与外电场强度关系; (b)灵敏度与极化温度的关系

Fig. 8. Response of ZnO sensors polarized at different electric field and different temperature to acetone and ethanol, respectively: (a) Response vs. electric field; (b) response vs. polarization temperature.

纳米ZnO的气敏特性起因于其内部载流子(自由电子)数目的变化引起其电阻率的变化.当其暴露在空气中时,氧原子吸附在ZnO表面吸收一部分自由电子而成为 O^- , O^{2-} , O_2^- 等,使ZnO失去部分自由电子而电阻提高;当其转移到还原气体中时,还原气体与氧发生反应,此时,氧原子夺取的自由电子又重新被释放回ZnO内部而电阻下降.由此可见,ZnO的气敏特征与其粒度、形貌、缺陷分布、键长变化、界面极化密切相关,因为这些因素均直接或间接地影响着纳米氧化锌内部的载流子数量、载流子的流动性、界面势垒,影响着纳米氧化锌表面对气体分子的吸附和解吸能力.可见,拉曼光谱特征峰参数的变化能为揭示纳米ZnO气敏机理提供有力的证据.从样品的拉曼谱分析结果可以推断,随外电场强度和极化温度逐渐提高时,ZnO的Zn—O键的键长逐渐减小,使ZnO的晶格对称性受到一定的破坏,尤其是O空位的定向迁移,使纳米材料表面与吸附氧的结合位点发生变化,进而导致吸附氧量大大增加.这些吸附氧会从ZnO导带中获取更多电子导致ZnO表面的极性增强.然而,据我们所知,丙酮和乙醇的极性各有不同,丙酮的偶极矩大于乙醇,偶极矩参数分别为2.91 deb (1 deb = 3.335×10^{-30} C·m)和1.69 deb^[24,25].在气体吸附的过程中,极性强的分子更容易吸附于极性表面上.因此,当元件置于乙醇气体时,随外电场强度和极化温度提高,其能吸收乙醇分子的浓度逐渐降低,灵敏度降低.反之,丙酮气体的灵敏度随外电场强度和极化温度的提高而增大.另外,由于对纳米ZnO进行外电场极化处理时,Zn—O离子键会逐渐向共价键转移,在一定程度上提高了ZnO表面的酸度.乙醇的羟基(—OH)显酸性,而丙酮的羰基(C=O)显碱性^[26].因此,在丙酮气体中,具有较高酸度的ZnO表面能吸收的丙酮浓度将逐渐增加,导致其对丙酮的灵敏度增加.反之,在相同浓度的乙醇气体中,ZnO表面吸收乙醇的浓度将减少,导致其对乙醇的灵敏度逐渐减少.

4 结 论

采用简单的沉淀法制备了粒径约为30 nm的ZnO粉体,着重分析了不同外电场极化条件对ZnO结构和性能的影响.结果表明:1)外电场极化对ZnO的晶体结构没有明显影响;2)随着外电场强度

和极化温度的增加, ZnO 位于 437 cm^{-1} 的拉曼特征峰强度逐渐减少; 当体系开始漏电时, ZnO 失去极化效应, 其拉曼特征峰强度又开始增加; 3) 在一定的电场强度和温度范围内, 随着电场强度和极化温度增加, ZnO 极化样品对丙酮的灵敏度逐渐升高, 对乙醇的灵敏度逐渐降低, 外电场极化显著提高了纳米 ZnO 在丙酮和乙醇气体中的气敏选择性.

参考文献

- [1] Wang J X, Yang J, Han N, Zhou X Y, Gong S Y, Yang J F, Hu P, Chen Y F 2017 *Mater. Design* **121** 69
- [2] Pushpa N, Kokila M K 2017 *J. Lumin.* **190** 100
- [3] Park S H, Hong W P, Kim J J 2017 *Solid State Commun.* **261** 21
- [4] Xu J Q, Xue Z J, Qin N, Cheng Z X, Xiang Q 2017 *Sensor Actuat. B: Chem.* **242** 148
- [5] Calestani D, Villani M, Culiolo M, Delmonte D, Coppedè N, Zappettini A 2017 *Sensor Actuat. B: Chem.* **245** 166
- [6] Yang S, Liu Y L, Chen T, Jin W, Yang T Q, Cao M C, Liu S S, Zhou J, Zakharova G S, Chen W 2017 *Appl. Surf. Sci.* **393** 377
- [7] Chen R S, Wang J, Xia Y, Xiang L 2018 *Sensor Actuat. B: Chem.* **255** 2538
- [8] Wang H, Li H Y, Li S C, Liu L, Wang L Y, Guo X X 2017 *J. Mater. Sci.: Mater. El.* **28** 958
- [9] Pimpang P, Zoofakar A S, Rani R A, Kadir R A, Wongratanaphisan D, Gardchareon A, Kalantar-zadeh K, Choopun S 2017 *Ceram. Int.* **43** S511
- [10] Al-Hadeethi Y, Umar A, Al-Heniti S H, Kumar R, Kim S H, Zhang X X, Raffah B M 2017 *Ceram. Int.* **43** 2418
- [11] Khayatian A, Safa S, Azimirad R, Kashi M A, Akhtari-anfar S F 2016 *Physica E* **84** 71
- [12] Lupan O, Postica V, Gröttrup J, Mishra A K, Leeuw N H, Adelung R 2017 *Sensor Actuat. B: Chem.* **245** 448
- [13] Uddin A S M I, Phan D T, Chung G S 2015 *Sensor Actuat. B: Chem.* **207** 362
- [14] Kim G, Bernholc J, Kwon Y K 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 063113
- [15] Tang K, Qin R, Zhou J, Qu H, Zheng J X, Fei R X, Li H, Zheng Q Y, Gao Z X, Lu J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 9458
- [16] Alfieri J, Kimoto T 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 043108
- [17] An Y H, Xiong B T, Xing Y, Shen J X, Li P G, Zhu Z Y, Tang W H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 073103 (in Chinese) [安跃华, 熊必涛, 邢云, 申婧翔, 李培刚, 朱志艳, 唐为华 2013 物理学报 **62** 073103]
- [18] Wang Y Z, Wang B L, Zhang Q F, Zhao J J, Shi D N, Yunoki S J, Kong F J, Xu N 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 073704
- [19] Zhang Q, Qi J J, Huang Y H, Li X, Zhang Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 063105
- [20] Li S M, Zhang L X, Zhu M Y, Ji G J, Zhao L X, Yin J, Bie L J 2017 *Sensor Actuat. B: Chem.* **249** 611
- [21] Li Y, Liu M, Lü T, Wang Q, Zhou Y L, Lian X X, Liu H P 2015 *Electron. Mater. Lett.* **11** 1085
- [22] Hansen M, Truong J, Xie T, Hahm J 2017 *Nanoscale* **9** 8470
- [23] Jammula R K, Pittala S, Srinath S, Srikanth V V S S 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 17237
- [24] Ni H Q, Lu Y F, Liu Z Y, Qiu H, Wang W J, Ren Z M, Chow S K, Jie Y X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 812
- [25] David R L 2005 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton: Copyright CRC Press LLC) pp9-47
- [26] Gholami M, Khodadadi A, Firooz A, Mortazavi Y 2015 *Sensor Actuat. B: Chem.* **212** 395

Polarization effect of external electric field on Raman activity and gas sensing of nano zinc oxide*

Li Yan^{1)†} Li Jiao¹⁾ Chen Li-Li¹⁾ Lian Xiao-Xue¹⁾ Zhu Jun-Wu²⁾

1) (College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

2) (Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of the Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 25 January 2018; revised manuscript received 30 March 2018)

Abstract

Control and administration of various dangerous gases existing in the environment is very important both for safety in the workplace and for quality of daily life, such as acetone and ethanol, etc. Zinc oxide, a well-known n-type semiconductor with a direct wide band-gap of 3.37 eV, is a very promising gas sensing material. However, zinc oxide's limited selectivity, relatively long response/recovery time, high-power consumption, and lack of long-term stability have restricted its applications in high-standard gas detection. Therefore, increasing gas sensing selectivity is a crucial issue for ZnO application in the gas sensing field. So far, many researches have reported and discussed the effects of morphologies, structures, doping of gas sensing materials, on its sensing performance. In this work, we intend to investigate and theoretically analyze how the polarization of the external electric field affects gas sensing performance and selectivity. Zinc oxide nanoparticles, as a testing gas sensing material, are synthesized by simple precipitation method. Then they are pressed into a disc and polarized under an external electric field with different electric field intensities at different temperatures. The structure and Raman activity for each of the unpolarized ZnO and the polarized ZnO are characterized using X-ray diffraction and Raman spectrometry, respectively. The gas sensing performances of unpolarized and polarized ZnO based sensors to ethanol and acetone are carefully examined using a chemical gas sensing system. The mechanism of external electric field polarization effect on gas sensitivity is discussed. The results reveal that there exists a threshold value for each of voltage and temperature for ZnO polarization under an external electric field. When the voltage and temperature are over $9375 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $150 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively, the leakage of electricity in ZnO disk happens and the polarization effect gradually disappears. Within the above voltage and temperature limits, Raman peak intensity of the polarized ZnO at 437 cm^{-1} obviously decreases after external electric field polarization. The response of the polarized ZnO sensor to acetone increases with external electronic field and polarization temperature increasing, while the response to ethanol decreases, which indicates that external electric field polarization can effectively adjust the gas sensing selectivity of nano zinc oxide. Raman analysis indirectly shows that the enhanced gas sensing selectivity of ZnO by the polarization effect of the external electric field is due to oxygen vacancy and zinc vacancy directionally moving under the action of an external electric field. Thus it can be seen that the polarization of the external electric field acting on gas sensing material is a promising effective method to improve gas sensing selectivity.

Keywords: external electric field, nano zinc oxide, Raman spectrum, gas sensing

PACS: 07.07.Df, 81.07.Wx, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.67.20180182

* Project supported by the Opening Project of Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials (Nanjing University of Science and Technology), Ministry of Education, China (Grant No. 30916014103).

† Corresponding author. E-mail: liyan01898@163.com