

微流控技术制备 ZnO 纳米线阵列及其气敏特性*

胡杰^{1)2)†} 邓霄¹⁾²⁾³⁾ 桑胜波¹⁾²⁾ 李朋伟¹⁾²⁾ 李刚¹⁾²⁾ 张文栋¹⁾²⁾

1) (太原理工大学信息工程学院微纳系统研究中心, 太原 030024)

2) (太原理工大学新型传感器与智能控制教育部与山西省重点实验室, 太原 030024)

3) (太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

(2014年5月6日收到; 2014年7月17日收到修改稿)

利用微流控技术在微通道中制备了 ZnO 纳米线阵列, 通过 X 射线衍射和扫描电子显微镜分别对纳米线的物相和表面形貌进行了表征. 结果发现, 合成的 ZnO 纳米线具有良好的 c 轴择优取向性和结晶度. 同时, 对 ZnO 纳米线阵列在丙酮、甲醇和乙醇气体中的气敏特性进行了研究, 测试结果表明: 在最佳工作温度 (475 °C) 下, 纳米线阵列对 200 ppm (1 ppm = 10^{-6}) 丙酮气体的最大灵敏度可达 8.26, 响应恢复时间分别为 9 和 5 s; 通过与传统水热法制备的 ZnO 纳米线的气敏性能相比较发现, 基于微流控技术制备的纳米线阵列具有更高的灵敏度和更快的响应恢复速度. 最后, 从材料表面氧气分子得失电子的角度对 ZnO 纳米线气敏机理进行了讨论.

关键词: 氧化锌纳米线, 微流控技术, 水热法, 气敏性能

PACS: 71.20.Nr, 91.60.Ed, 81.07.Gf

DOI: 10.7498/aps.63.207102

1 引言

氧化锌 (ZnO) 作为一种宽禁带 (室温下为 $E_g = 3.37$ eV) 并且具有较高激子结合能 (60 meV) 的 II-VI 族直接带隙半导体材料, 广泛应用于场效应管^[1,2]、气体传感器^[3,4]、发光二极管^[5,6] 和太阳能电池^[7,8] 等领域. 在 ZnO 的众多形貌中, 由于 ZnO 纳米线具有较高的电导率和较大的比表面积, 被认为是构建超高灵敏度气体传感器的理想材料. ZnO 纳米线的制备方法主要包括: 化学气相沉积法^[9]、电化学沉积法^[10] 和水热法^[11] 等. 相比较而言, 由于醋酸锌热解法与水热法相结合技术具有成本低、工艺简单和形貌更容易控制等优点, 该技术广泛地应用于 ZnO 纳米线的制备^[7,12]. 然而, 这

种合成技术在基底和生长液中均会形成 ZnO 纳米线, 生长液中的反应体会快速被消耗, 所以 ZnO 纳米线在基底表面的生长速度将会受到较大的影响; 另外, 悬浮在生长液中的纳米线很容易黏附于基底表面而阻碍纳米线的生长, 降低器件的性能. 虽然采用更换生长液的方法可以使上述问题得到改善^[7,13], 但是该方法增加了实验操作的复杂性, 而且要获得较长的 ZnO 纳米线所需的时间也会大大增加^[14].

基于微流控芯片制备 ZnO 纳米线阵列技术具有许多突出的优势, 其不但能降低反应物的消耗、极大提高研究对象的可控制性, 而且微流控系统所特有的持续注入生长液的能力, 也可以使通道内反应体的浓度保持稳定, 避免材料制备过程中过快的消耗, 可有效解决生长液中悬浮的 ZnO 纳米线黏附

* 国家自然科学基金 (批准号: 51205273, 51205274, 61340053)、山西省自然科学基金 (批准号: 2013021017-2)、山西省高等学校科技创新基金 (批准号: 20120007)、太原理工大学青年基金 (批准号: 2012L034) 和山西省研究生优秀创新基金 (批准号: 20133028) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hujie@tyut.edu.cn

于基底表面的问题. 目前, 虽然基于微流控技术合成 ZnO 纳米线阵列的方法已有所研究^[15,16], 但是在相对较短的时间内制备出较长的 ZnO 纳米线阵列并应用于气敏特性的研究还未见报道. 本文利用软光刻技术将 ZnO 种子层的玻璃基底集成于微流控芯片中, 并通过微流控技术在微通道中生长了 ZnO 纳米线阵列, 对纳米线在丙酮、甲醇和乙醇气体中的气敏特性进行了研究.

2 实验

2.1 种子层和生长液的制备

ZnO 种子层的制备过程如下: 首先称取 0.0111 g 醋酸锌 (99.9%) 和 0.0060 g 氢氧化钠 (98.0%) 并溶解于 12 mL 甲醇 (99.5%) 溶液中, 超声 2 h 后形成种子液. 然后, 种子液被滴在载玻片表面并用甩胶机 (Spin-1200D) 旋涂均匀 (转速为 2000 r/min, 时间为 30 s), 为了在载玻片表面形成均匀致密的 ZnO 种子层, 上述过程重复 3 次. ZnO 生长液的配制过程: 将 2.98 g 六水合硝酸锌 (99.0%)、0.70 g 六亚甲基四胺 (99.5%) 和 1.20 g 聚乙烯亚胺溶解于 400 mL 去离子水中, 混合搅拌均匀后向其缓慢加入 18.8 mL 氨水 (28.0%), 再次搅拌均匀即可形成 ZnO 生长液.

2.2 微流控芯片的制备

微流控芯片的制备流程如图 1 所示: 第一步, 在玻璃基底表面旋涂 Omnicoat 辅助剥离层, 然后再旋涂 SU-8 2100 负性光刻胶并进行前烘; 第二步, 利用紫外曝光机和光学掩模板对光刻胶曝光, 并进行后烘处理; 第三步, 对曝光后的光刻胶进行显影即可获得所设计的微结构 (宽度为 0.5 mm, 长度为 14.87 mm); 第四步, 对微结构表面进行抗黏剂 (三甲基一氯硅烷 (TMCS)) 处理, 并将聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 预聚体浇注到其表面, 然后放入干燥箱中进行固化; 第五步, 将固化的 PDMS 通道从玻璃基底表面剥离并对其进行打孔; 第六步, 利用氧等离子清洗机对 PDMS 通道和含有种子层的载玻片进行处理, 并将两者键合形成微流控芯片.

2.3 微通道中制备 ZnO 纳米线阵列

图 2 为利用微流控芯片制备 ZnO 纳米线阵列的流程. 为了使 ZnO 生长液在微通道内的温度达到 90 °C, 对微量注射的生长液进行了预加热处理. ZnO 纳米线在微通道内的生长时间为 6 h, 生长完成后向微通道中通入乙醇溶液进行清洗并剥离 PDMS 微通道. 最后将所制备的纳米线在 600 °C 下

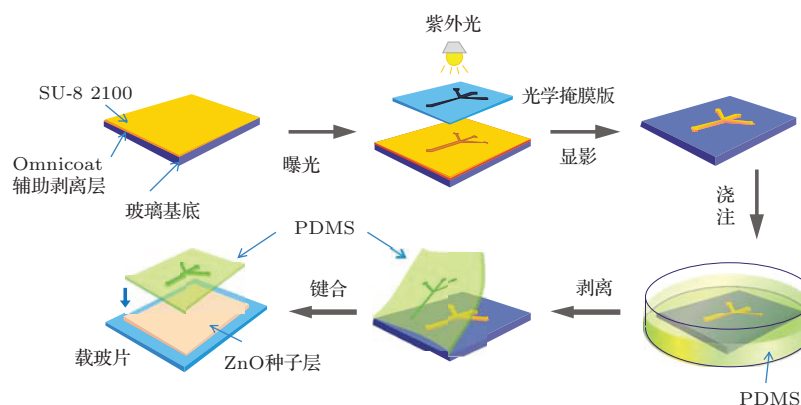


图 1 (网刊彩色) 微流控芯片的制备流程

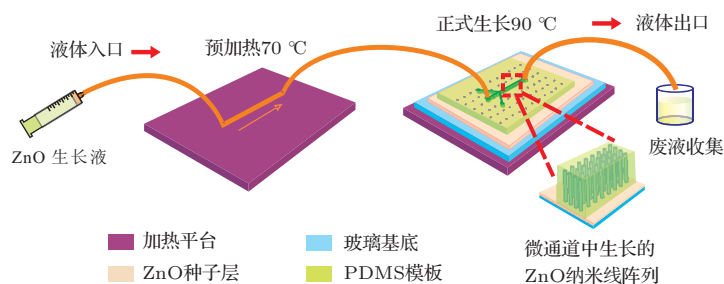


图 2 (网刊彩色) 微流控芯片制备 ZnO 纳米线阵列的流程

退火 2 h, 以去除黏附在纳米线阵列表面的有机物和杂质; 同时为了提高纳米线的稳定性和可重复性, 将其置于 200 °C 的加热台上老化 10 d.

2.4 样品表征方法

对样品的表面形貌和物相分别采用场发射扫描电子显微镜 (JEOL JSM-7001F) 和 X 射线衍射仪 (XRD, DRIGC Y-2000A) 进行表征与分析. 其中, X 射线的管电压为 30 kV, 管电流为 20 mA, X 射线发生器采用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 射线波长为 0.15406 nm, 扫描范围为 20°—80°. 样品的气敏特性使用 CGS-1TP 智能气敏分析系统进行研究. 由于 ZnO 为 n 型半导体, 而被测试气体 (丙酮、甲醇和乙醇) 均为还原性气体, 所以样品的灵敏度 S 定义为其在空气中的电阻 R_a 与在待测气体中的电阻 R_g 之比, 即 $S = R_a/R_g$; 同时, 响应和恢复时间 t 定义为样品分别暴露于空气和目标气体时电阻改变 90% 所需要的时间.

3 结果与讨论

3.1 ZnO 纳米线的结构表征

图 3 为利用微流控技术制备的 ZnO 纳米线 XRD 图谱. 从图 3 中可以看出, 样品的 (002), (101), (102), (103) 和 (004) 特征衍射峰的位置与

PDF 卡片 (JCPDS No. 36-1451) 完全符合, 表明所制备的样品呈六方多晶结构, 空间点群为 $P6_3mc$, 晶胞参数为 $a = b = 3.249 \text{ \AA}$, $c = 5.205 \text{ \AA}$. 在图中 $2\theta = 34.44^\circ$ 时有一个衍射强度较高的特征峰对应 ZnO 晶体的 (002) 晶面, 并且该衍射峰峰宽很窄, 说明所制备的样品具有良好的 c 轴择优取向性和结晶度.

图 4 为 ZnO 纳米线阵列的表面形貌扫描电子显微镜 (SEM) 图. 从图中可以发现, 纳米线在微通道入/出口处与中间段的形貌差别较大, 在入/出口 (图 4(a), (b)) 处的纳米线顶部均呈现阶梯式的六边形棱柱状, 而在通道中间部分 (图 4(c)) 的纳米线顶部却非常平整. 我们认为: 由于生长液在微通道

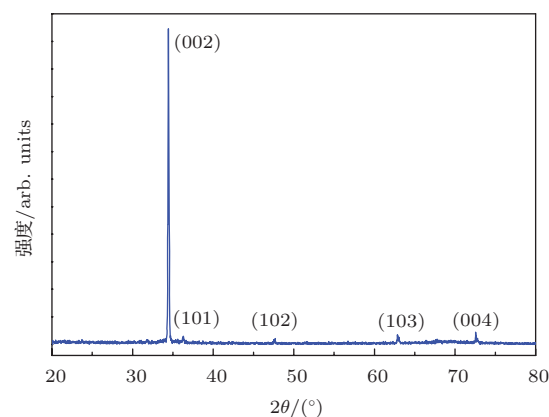


图 3 ZnO 纳米线的 XRD 图谱

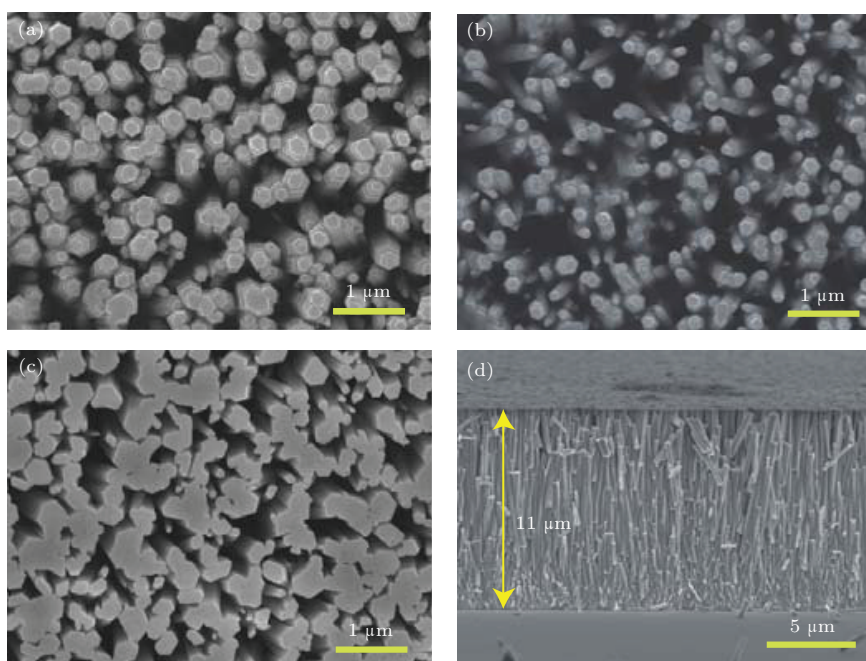


图 4 (网刊彩色) 微通道中生长的 ZnO 纳米线阵列的 SEM 图 (a) 入口处纳米线的俯视图; (b) 出口处纳米线的俯视图; (c) 中间部分纳米线的俯视图; (d) 中间部分纳米线的截面图

入/出口处与中间部分流速场分布不同,影响了纳米线沿轴向和径向的生长速度,从而导致了这种形貌差异的产生^[17].同时,微通道入口处纳米线的直径整体上较出口处大,其原因可能是生长液中加入的表面活性剂——聚乙烯亚胺对纳米线的直径起到了调控作用.在微通道入口处,由于温度没有达到聚乙烯亚胺的热分解条件,而随着生长液从入口向出口流动,温度逐渐升高,聚乙烯亚胺受热分解后的铵根基团会在静电力的作用下吸附于ZnO晶体的非极性表面,从而抑制ZnO在这些晶面上的生长,最终导致出口处的纳米线直径变得较细.图4(d)为微通道中间部分ZnO纳米线阵列的截面形貌.从图中可以看出纳米线的顶部非常平整,其长度可达到11 μm ,明显长于传统水热法在相同时

间的制备长度^[14,18,19].

3.2 气敏性能测试

为了研究ZnO纳米线阵列的气敏特性,对制备的纳米线在丙酮、甲醇和乙醇气体的瞬态响应进行了测试.在气体浓度为200 ppm, ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$)测试温度为400—500 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,ZnO纳米线对丙酮气体的灵敏度随着温度升高而增大,当温度为475 $^{\circ}\text{C}$ 时其最大灵敏度达到8.26,且响应和恢复时间分别为9和5 s,当温度继续升高至500 $^{\circ}\text{C}$ 时,纳米线的灵敏度下降至5.73,其响应和恢复时间分别为12和16 s;同时,在相同的测试条件下,对甲醇和乙醇的气敏特性也分别进行了测试(如图5(c)—(f)),测试结果表明:ZnO纳米线最佳工作

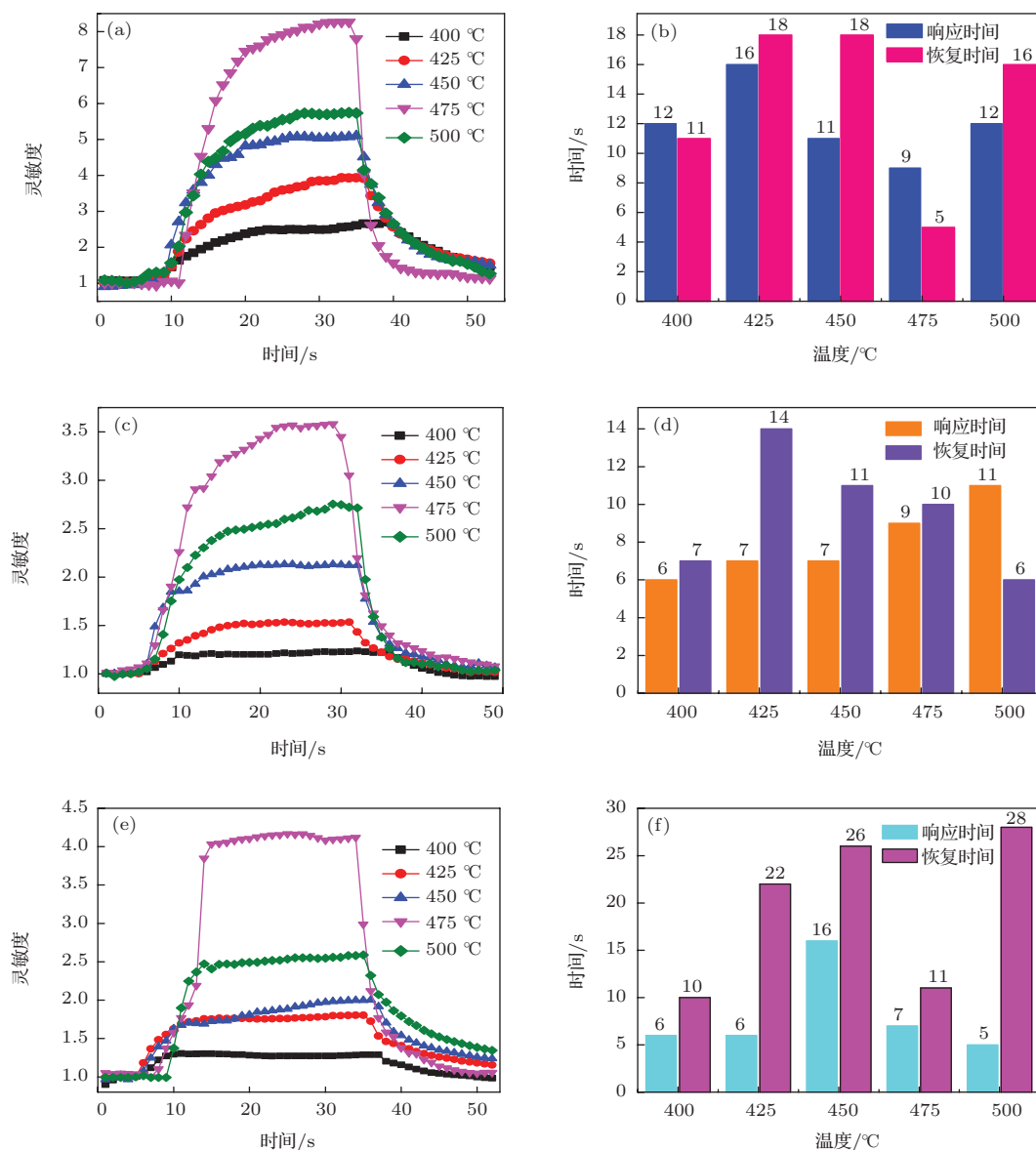


图5 (网刊彩色) ZnO纳米线暴露于200 ppm不同气体时的瞬态响应曲线和响应恢复时间 (a), (b) 丙酮; (c), (d) 甲醇; (e), (f) 乙醇

温度均为 475 °C, 其最大灵敏度分别为 3.58 和 4.09; 同时, 两种气体在 475 °C 下的响应和恢复时间也略有不同(甲醇为 9 和 10 s, 而乙醇为 7 和 11 s). 综合上述, 利用微流控技术制备的 ZnO 纳米线对丙酮气体具有较好的气敏特性.

图 6(a) 为制备的 ZnO 纳米线暴露于 5—500 ppm 丙酮气体时的动态响应曲线. 从图中可以看出, 当通入不同浓度的丙酮气体时, 纳米线的电阻迅速降低并达到稳定; 当通入空气时, 其电阻迅速升高并基本恢复至初始值, 表明所制备的 ZnO 纳米线对于不同浓度的丙酮气体均具有良好的响应和恢复特性. 同时, 通过与传统水热法制备的 ZnO 纳米线 (图 6(b)) 气敏特性

进行比较, 发现基于微流控技术制备的 ZnO 纳米线在 10—500 ppm 的浓度范围内均表现出较高的灵敏度和较快的响应恢复速度. 图 6(c) 为两种纳米线的浓度灵敏度响应特性, 当丙酮浓度在 10—200 ppm 时, 基于微流控技术制备的 ZnO 纳米线的灵敏度与浓度基本呈线性关系, 且灵敏度随丙酮浓度的改变增加较快; 当丙酮的浓度大于 200 ppm 时, 灵敏度增幅减缓, 表明材料有饱和的趋势. 表 1 列出了两种 ZnO 纳米线对不同浓度丙酮气体的响应和恢复时间. 从表中的结果可以看出, 基于微流控技术制备的 ZnO 纳米线在恢复特性方面表现得比较突出, 而在响应特性方面的优势并不明显.

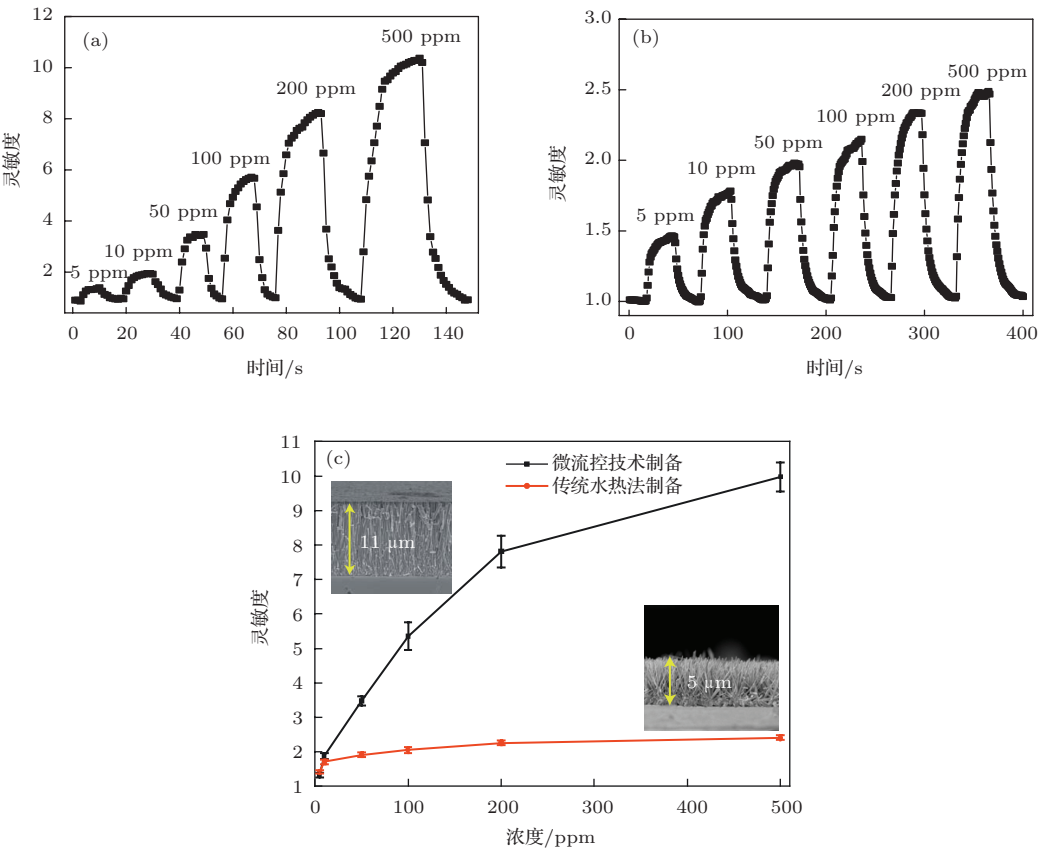


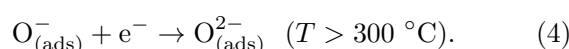
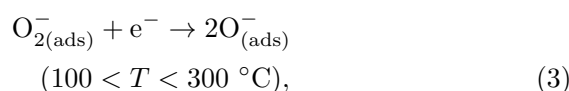
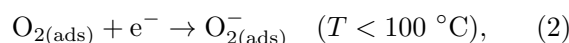
图 6 (网刊彩色) 采用两种方法制备的 ZnO 纳米线对 5—500 ppm 丙酮气体的动态响应曲线 (a) 微流控技术; (b) 传统水热法; (c) 两种 ZnO 纳米线对丙酮气体的浓度灵敏度曲线, 插图为两种纳米线的截面 SEM 图

表 1 两种 ZnO 纳米线对丙酮气体的响应和恢复时间对比

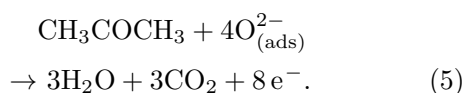
样品	气敏性能	5 ppm	10 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm	500 ppm
传统水热法制备的 ZnO 纳米线	响应时间/s	6	9	8	9	10	10
	恢复时间/s	12	17	13	13	16	15
微流控技术制备的 ZnO 纳米线	响应时间/s	3	4	5	5	9	9
	恢复时间/s	5	6	6	4	5	7

3.3 气敏机理分析

众所周知, ZnO 作为一种 n 型半导体材料, 其内部存在大量的自由电子. 当 ZnO 纳米线暴露于空气中时, 空气中的氧分子 ($O_{2(gas)}$) 会吸附在材料的表面, 俘获导带中的自由电子形成各种形式的吸附氧离子 ($O_{2(ads)}^-$, $O_{(ads)}^-$ 和 $O_{(ads)}^{2-}$). 按照气敏材料的工作温度区间, 氧气分子在 ZnO 表面的吸附过程如反应方程 (1)–(4) 所示^[20,21]:



这些吸附氧离子得到电子后会导致材料的晶界势垒进一步增大, 使得 ZnO 的电阻升高; 当 ZnO 纳米线在其最佳工作温度下 ($475\text{ }^\circ\text{C}$) 暴露于具有还原性的丙酮气体中时, 纳米线表面的吸附氧将会参与对丙酮气体的氧化反应, 并且释放出大量的电子, 这些电子将会重新进入材料的导带中使其电阻下降. 对丙酮气体氧化反应过程可以用方程 (5) 表示:



由上述分析可知, 材料的灵敏度与其表面形貌和比表面积有很大的相关性, 纳米线比表面积的增加表明单位时间内参与反应的气体分子数越多, 电子转移的数量也越大, 从而提高了气体的吸附和脱附特性. 由于文中采用微流控技术制备 ZnO 纳米线和传统水热法相比较具有较大的长度和较高的比表面积, 所以基于该技术制备 ZnO 纳米线对于器件气敏性能的提高非常有利.

4 结 论

本文利用微流控技术在微通道中制备出了 ZnO 纳米线阵列, 并分别测试了其对 200 ppm 丙酮、甲醇和乙醇的气敏性能. 测试结果表明, ZnO 纳米线在 $475\text{ }^\circ\text{C}$ 时对丙酮气体具有最佳的气敏性能, 其灵敏度为 8.26, 响应和恢复时间分别为 9 和

5 s. 通过与传统水热法制备的 ZnO 纳米线对比发现: 基于微流控技术制备的 ZnO 纳米线在灵敏度和恢复速度方面表现出了较好的气敏特性, 该方法为新型气敏器件的制备提供了新的思路.

参考文献

- [1] Zhang W, Li M K, Wei Q, Cao L, Yang Z, Qiao S S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5887 (in Chinese) [张威, 李梦珂, 魏强, 曹璐, 杨志, 乔双双 2008 物理学报 **57** 5887]
- [2] Cha S, Jang J, Choi Y, Amaratunga G, Ho G, Welland M, Hasko D, Kang D J, Kim J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 263102
- [3] Wang J, Sun X, Huang H, Lee Y, Tan O, Yu M, Lo G, Kwong D 2007 *Appl. Phys. A* **88** 611
- [4] Musarrat J, Muhammad A I, R V Kumar, Mansoor A, Muhammad T J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 018504
- [5] Lim J H, Kang C K, Kim K K, Park I K, Hwang D K, Park S J 2006 *Adv. Mater.* **18** 2720
- [6] Jiang W, Gao H, Xu L L, Ma J N, Zhang E, Wei P, Lin J Q 2011 *Chin. Phys. B* **20** 037307
- [7] Yu X, Hu Z Y, Huang Z H, Yu X M, Zhang J J, Zhao G S, Zhao Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 118801
- [8] Jia Z N, Zhang X D, Liu Y, Wang Y F, Fan J, Liu C C, Zhao Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 046106
- [9] Park W I, Kim D, Jung S W, Yi G C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4232
- [10] Qiu J, Guo M, Feng Y, Wang X 2011 *Electrochim. Acta* **56** 5776
- [11] Greene L E, Law M, Tan D H, Montano M, Goldberger J, Somorjai G, Yang P 2005 *Nano Lett.* **5** 1231
- [12] Chen X M, Gao X Y, Zhang S, Liu H T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 49102 (in Chinese) [陈先梅, 郜小勇, 张飒, 刘红涛 2013 物理学报 **62** 49102]
- [13] Law M, Greene L E, Johnson J C, Saykally R, Yang P 2005 *Nat. Mater.* **4** 455
- [14] Zhu S, Chen X, Zuo F, Jiang M, Zhou Z, Hui D 2013 *J. Solid State Chem.* **197** 69
- [15] Ladanov M, Algarin A P, Matthews G, Ram M, Thomas S, Kumar A, Wang J 2013 *Nanotechnology* **24** 375301
- [16] Kim J, Li Z, Park I 2011 *Lab on a Chip* **11** 1946
- [17] Hsueh T J, Chang S J, Lin Y R, Tsai S Y, Chen I C, Hsu C L 2006 *Cryst. Growth Des.* **6** 1282
- [18] Xu C, Gao D 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 7236
- [19] Deng X, Sang S, Li P, Li G, Gao F, Sun Y, Zhang W, Hu J 2013 *J. Nanomater.* **2013** 297676
- [20] Hu M, Liu Q L, Jia D L, Li M D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 57102 (in Chinese) [胡明, 刘青林, 贾丁立, 李明达 2013 物理学报 **62** 57102]
- [21] Al-Kuhaili M, Durrani S, Bakhtiari I 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 3033

Fabrication and characteristics of ZnO nanowires array gas sensor based on microfluidics*

Hu Jie^{1)2)†} Deng Xiao¹⁾²⁾³⁾ Sang Sheng-Bo¹⁾²⁾ Li Peng-Wei¹⁾²⁾
Li Gang¹⁾²⁾ Zhang Wen-Dong¹⁾²⁾

1) (Micro Nano System Research Center, College of Information Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System of the Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

3) (College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 6 May 2014; revised manuscript received 17 July 2014)

Abstract

In this paper, ZnO nanowires (ZnO NWs) array is prepared based on microfluidic technology. The crystalline structures and morphologies of as-synthesized ZnO NWs are characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that ZnO NWs are high-quality crystalline and *c*-axis oriented. At the same time, the gas-sensing properties of ZnO NWs are investigated for different gases, such as acetone, methanol and ethanol. The measured results prove that ZnO NWs show a sensitivity of 8.26 at 475 °C, and the response and recovery times can reach 9 and 5 s separately, when exposed to 200 ppm (1 ppm = 10⁻⁶) acetone. Compared with the method of conventional hydrothermal technology, the ZnO NWs based on microfluidic technology show high sensitivity and fast recovery time. Finally, the gas sensing mechanism of ZnO NWs is also discussed from the aspect of gain and lose electron of oxygen molecules on material surface.

Keywords: zinc oxide nanowires, microfluidic technology, hydrothermal method, gas-sensing properties

PACS: 71.20.Nr, 91.60.Ed, 81.07.Gf

DOI: 10.7498/aps.63.207102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51205273, 51205274, 61340053), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 2013021017-2), the Scientific and Technological Innovation Foundation of Higher Education Institutions in Shanxi Province, China (Grant No. 201200007), the Science Foundation for Youth Scholars of Taiyuan University of Technology, China (Grant No. 2012L034), and the Excellent Innovation Programs for Postgraduate in Shanxi Province, China (Grant No. 20133028).

† Corresponding author. E-mail: hujie@tyut.edu.cn