

氧化钨纳米线气敏传感器的制备及其室温 NO<sub>2</sub> 敏感特性

赵博硕 强晓永 秦岳 胡明

Tungsten oxide nanowire gas sensor preparation and P-type NO<sub>2</sub> sensing properties at room temperature

Zhao Bo-Shuo Qiang Xiao-Yong Qin Yue Hu Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 058101 (2018) DOI: 10.7498/aps.20172236

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20172236>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Gd 掺杂 ZnO 纳米线磁耦合性质的第一性原理研究](#)

Magnetic coupling properties of Gd-doped ZnO nanowires studied by first-principles calculations

物理学报.2015, 64(17): 178103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.178103>

[Eu 掺杂 Si 纳米线的光致发光特性](#)

Photoluminescence properties of Eu doped Si nanowires

物理学报.2015, 64(14): 148103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.148103>

[弯曲 Cu 纳米线相干 X 射线衍射图的计算](#)

Calculation of coherent X-ray diffraction from bent Cu nanowires

物理学报.2015, 64(13): 138102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.138102>

[AuPd 纳米粒子作为催化剂制备硼纳米线及其场发射性质](#)

Preparation of boron nanowires using AuPd nanoparticles as catalyst and their field emission behaviors

物理学报.2014, 63(4): 048102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048102>

[ZnO 纳米线薄膜的合成参数、表面形貌和接触角关系研究](#)

Relationships between synthesizing parameters, morphology, and contact angles of ZnO nanowire films

物理学报.2013, 62(21): 218102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.218102>

# 氧化钨纳米线气敏传感器的制备及其 室温NO<sub>2</sub>敏感特性\*

赵博硕 强晓永 秦岳 胡明†

(天津大学微电子学院, 天津 300072)

(2017年10月15日收到; 2017年12月21日收到修改稿)

纳米结构的氧化钨有高比表面积和气体吸附能力, 在气体传感器领域得到了广泛研究. 本文采用磁控溅射金属钨薄膜和两步热氧化工艺在二氧化硅衬底上生长出氧化钨纳米线. 通过改变第二步氧化温度, 研究退火温度对氧化钨纳米线气敏特性的影响. 采用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、X射线光电子能谱分析仪和透射电子显微镜表征材料的微观特性和晶体结构, 利用静态配气法测试气敏性能. 研究表明, 经过退火处理后氧化钨纳米线密度略微降低, 300 °C比400 °C退火后的氧化钨结晶性差, 对应的表面态含量多, 有利于室温气体敏感性. 测试NO<sub>2</sub>的气敏性能, 经过对比得出300 °C退火温度下制备的氧化钨纳米线在室温下表现出较很好的气敏响应, 对6 ppm (1 ppm = 10<sup>-6</sup>) NO<sub>2</sub>达到2.5, 对检测极限0.5 ppm NO<sub>2</sub>响应达1.37. 氧化钨纳米线在室温下表现出反常的P型响应, 是因为氧化钨纳米线表面被氧气吸附形成反型层, 空穴取代电子成为主要载流子所致.

**关键词:** 氧化钨, 纳米线, NO<sub>2</sub> 气体传感器, 响应类型

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

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172236

## 1 引言

近年来, 随着工业发展和人均汽车保有量的上升, 工业废气、化石燃料的燃烧以及汽车尾气的大量排放, 使得空气中的NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>等有毒有害气体含量不断上升, 对人们的健康造成严重威胁<sup>[1]</sup>. 研究适用于NO<sub>x</sub>的高精度检测和监控的气体传感器敏感材料和敏感器件对人们健康生活意义重大<sup>[2]</sup>.

在各类金属氧化物半导体中, 氧化钨(WO<sub>3</sub>)由于其钨离子存在较多的价态, 导致其氧含量与氧缺陷量存在多种情况<sup>[3]</sup>, 使其对于NO<sub>2</sub>、臭氧、二氧化硫等气体都有很好的响应特性, 是一种常见的气敏材料. 但是, 氧化钨气体传感器的工作温度仍然较高<sup>[4-8]</sup>, 限制了其在特殊环境下的应用. 人们尝试通过修饰改性来降低WO<sub>3</sub>敏感材料的工作温度, 已获得了较好的研究成果<sup>[9]</sup>. 特别是纳米结构

的氧化钨, 如纳米线、纳米棒、纳米球等, 由于具有大的比表面积及某特定方向的尺寸与德拜长度相比拟, 从而比氧化钨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>[10-12]</sup>. 与此同时, 通过热氧化法制备的氧化钨纳米线因为其较长的径长比、结构可控等因素, 表现出良好的气敏性能, 且工作温度较低.

一般情况下, 认为WO<sub>3</sub>是一种N型金属氧化物半导体材料. 基于金属氧化物半导体(MOS)的原理是材料在不同的气体环境下电阻值的变化<sup>[13,14]</sup>. 对于N型半导体, 当其暴露于氧化性气体中时, 会因为失去自由电子而导致电阻上升; 当其暴露于还原性气体中时, 会因为还原性气体和表面吸附氧的作用, 获得更多的自由电子而使得电阻下降. 而P型半导体正好相反.

但是本文实验发现, WO<sub>3</sub>纳米线也会表现出P

\* 国家自然科学基金(批准号: 61271070)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huming@tju.edu.cn

型半导体的响应特性. 本文通过利用热氧化法制备  $\text{WO}_3$  纳米线, 并通过测试其对  $\text{NO}_2$ 、乙醇气体及丙酮气体发现,  $\text{WO}_3$  会表现出类P-型MOS的响应特性, 并且在室温下对  $\text{NO}_2$  气体表现出较高的灵敏度. 本研究为开发能够实现  $\text{NO}_2$  气体的高灵敏度、室温下工作的气敏材料提供了一种新的研究思路.

## 2 实验

### 2.1 氧化钨纳米线的制备

制备二氧化硅基氧化钨纳米线气敏材料的流程如图1所示.

实验采用(100)晶向的P型且表面具有400 nm的二氧化硅氧化层的硅片作为基底. 通过精确切割成5 mm × 20 mm的长方形衬底, 并使用标准的清洗流程对衬底进行清洗, 将二氧化硅基片依次放

入浓硫酸和双氧水混合溶液、盐酸和双氧水混合溶液、丙酮以及无水乙醇中分别超声清洗.

将清洗过后的衬底基片烘干后, 进行金属W镀膜. 镀膜采用DPS-III型超高真空对靶磁控溅射镀膜机在基片表面沉积一层W薄膜. 镀膜条件为: 本体真空  $4 \times 10^{-4}$  Pa; 工作压强2 Pa; 溅射功率100 W; 溅射时间10 min. 然后采用两步热氧化工艺制备  $\text{WO}_3$  纳米线. 首先, 将含有W薄膜的基片放置在管式炉中进行第一次热氧化处理, 生长氧化钨纳米线. 设置退火温度为700 °C, 压强120 Pa, 升温速率10 °C/min, 保温时间为1 h, 降温速率6 °C/min. 其次, 进行第二步氧化处理, 将纳米线样品标记为S1, S2分别在马弗炉中进行300 °C (S1) 和400 °C (S2) 退火2 h处理, 使氧化钨纳米线进一步氧化. 将未进行第二步退火处理的纳米线标记为S0作为对照.

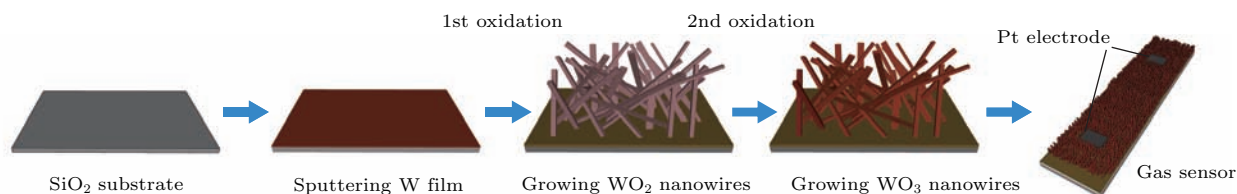


图1 二氧化硅基氧化钨纳米线气体传感器制备流程

Fig. 1. Preparation process of silicon dioxide based tungsten oxide nanowire gas sensor.

### 2.2 传感器制备、测试及微观形貌结构表征

采用直流磁控溅射在氧化钨纳米线结构表面上沉积2个Pt薄膜方形电极, 使之形成电阻式传感器的两个电极. 气体测试通过实验室自制的静态气体传感器测试箱进行, 详细描述见文献[15]. 该装置有30 L测试腔, 通过微量进样器注入测试气体; 置配有程控温度调节底座, 用来改变传感器的工作温度; 配备UT70D数字万用表和配套数据采集软件进行实时电阻数据采集, 保存于电脑中. 测试过程中保持湿度为30%—35%, 室温(RT) 25 °C. 本研究中, 定义元件在气体测试过程中响应值为  $S = R_a/R_g$ , 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.

采用HITACHI S-4800场发射扫描电子显微镜(SEM)观察纳米线的微观形貌. 采用以Cu靶为辐射源的D/MAX-2500 X射线衍射仪(XRD)、掠入射、8°/min的扫描速度分析样品的晶体结构. 采用TECNAIG2F-20透射电子显微镜(TEM)观察纳米

线的晶格结构. 利用PERKIN ELEMER PHI-1600 ESCA型X射线光电子能谱分析仪(XPS)对纳米线表面进行分析.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 微观形貌结构表征

未经过退火处理的样品的形貌结构如图2(a)所示, 经过300 °C和400 °C退火处理的样品S1和S2的形貌如图2(b)和图2(c)所示. 从图中可以看出, 未经过退火处理的氧化钨纳米线均匀地生长在二氧化硅基底上, 基底上有一层氧化钨薄膜. 用比例尺测量三个样品, 发现氧化钨纳米线长度在1—3 μm, 直径在40 nm左右, 具有较大的长径比, 并且纳米线之间有较大的间隙, 保证了气体通路, 使得被测气体能够与材料底部的纳米线进行充分接触. 从图中可以看到氧化钨纳米线交错的分布结构, 在顶端相互接触, 为后续气敏测试过程提供了导电通路.

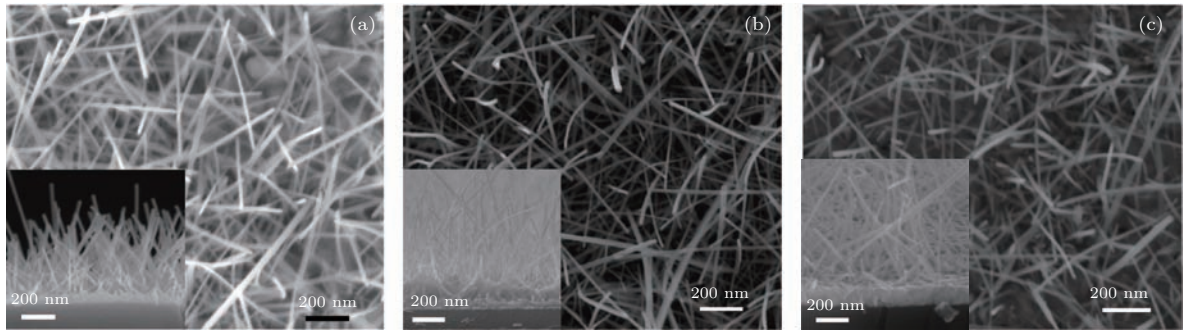


图2 氧化钨纳米线形貌的俯视图与截面图 (a) 样品 S0; (b) 样品 S1; (c) 样品 S2

Fig. 2. Top view and cross section SEM image of tungsten oxide nanowires: (a) Sample S0; (b) sample S1; (c) sample S2.

通过比较未退火样品 S0 和退火后样品 S1, S2 的形貌结构发现, 经过 300 °C 和 400 °C 空气退火后的氧化钨纳米线结构没有发生大的变化. 对比不同退火温度退火的样品发现, 400 °C 退火后的样品基底上的氧化钨薄膜厚度增加, 纳米线密度降低, 这也证明高温退火对氧化钨纳米线的生长有一定的抑制作用, 高温退火使得部分氧化钨纳米线发生断裂融入氧化钨薄膜.

图 3 为样品 S0, S1 与 S2 的 XRD 图谱. 由图中可以看出在 3 个样品中除了微弱的 Si 峰外, 都是氧化钨的峰. 样品 S0 为经过管式炉热处理, 未经过退火处理的纳米线, 从 XRD 图中看出, 其中含有未被完全氧化的金属 W 及二氧化钨等中间氧化态氧化钨, 通过峰强看出其主要成分为二氧化钨. 样品 S1 和 S2 的 XRD 图谱都和三斜晶向的氧化钨的标准衍射图谱 (ICSDs: 71-0305, 图 3 底部) 对应得很准确, 这也说明经过两次氧化处理后, 氧化钨成为主要成分. 通多对比 S1 和 S2 的 XRD 图谱发现, 样品 S2 的氧化钨的三个特征峰 (002), (020), (200) 晶向明显变强, 说明经过 400 °C 退火处理的纳米线比

经过 300 °C 退火处理后的纳米线氧化程度强, 样品 S2 的主要成分  $WO_3$  要比样品 S1 中的  $WO_3$  结晶度高.

为了进一步研究退火温度对样品结晶性能的影响, 分别对样品 S1, S2 进行了投射电子显微镜 (TEM) 测试, 结果如图 4 所示. 图 4 (a) 所示为样品 S1 的 TEM 图, 可以看出, 在纳米线边缘的晶体结构中存在 [002] 和 [022] 方向, 在晶向之间存在较为明显的边界, 结果和 XRD 结果相匹配. 图 4 (b) 为

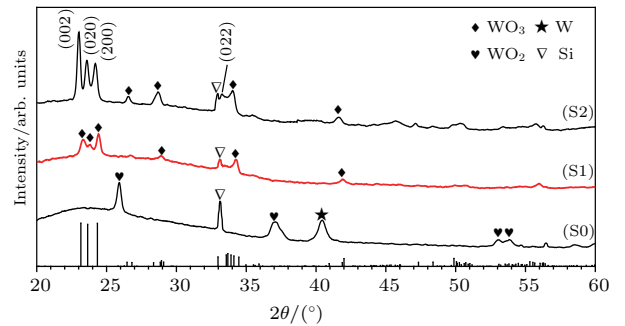


图3 氧化钨纳米线的 XRD 图谱 (S0) 未进行退火处理; (S1) 经过 300 °C 退火处理; (S2) 经过 400 °C 退火处理

Fig. 3. XRD spectra of tungsten oxide nanowires (S0) without annealing treatment: (S1) 300 °C; (S2) 400 °C.

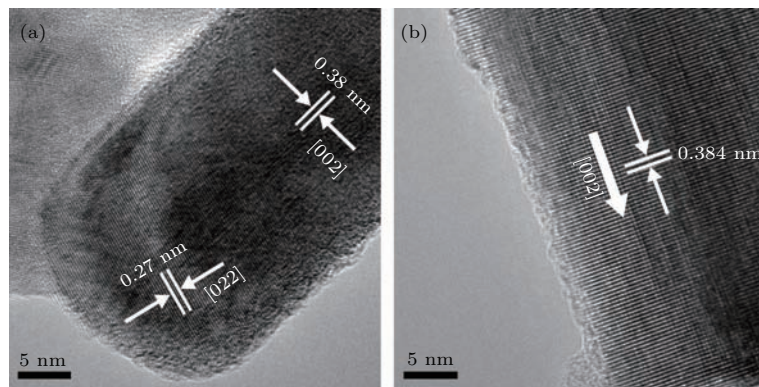


图4 氧化钨纳米线的 TEM 图像 (a) 样品 S1; (b) 样品 S2

Fig. 4. TEM images of tungsten oxide nanowires: (a) Sample S1; (b) sample S2.

样品 S2 的 TEM 图, 其边界晶格整齐, 且晶向主要是 [002] 方向. 通过对比 S1, S2 的 TEM 结果发现, 经过 400 °C 退火处理后, 样品的边缘结晶性更好.

对经过 300 °C 退火处理后的氧化钨纳米线进行 XPS 分析, 结果如图 5 所示. 在结合能分别为 35.4 eV 和 37.5 eV 处为主峰  $W^{+6}$ , 表明纳米线中 W 的主要构成是  $WO_3$ , 与 XRD 结果相符. 此外, 在结合能为 34.2 eV 和 36.2 eV 检测到  $W^{+5}$  峰值, 证明氧化钨纳米线中存在非完全晶格  $WO_{3-x}$ , 含有较多的氧空位.

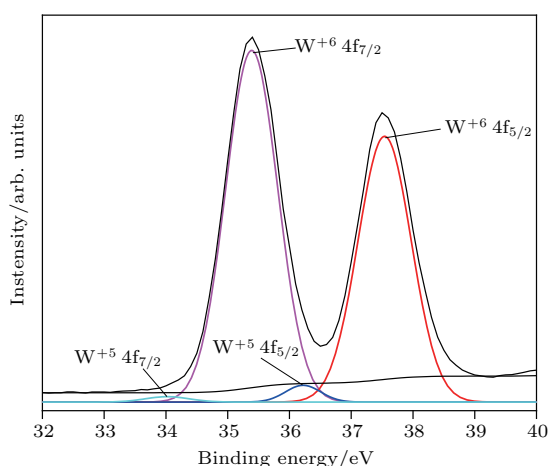


图 5 氧化钨纳米线样品 S1 的 XPS 图谱

Fig. 5. XPS spectra of tungsten oxide nanowires sample S1.

### 3.2 气敏性能分析

氧化钨薄膜在室温下有很弱的气敏性能, 一般工作在 200 °C 以上 [16]. 改变氧化钨的形貌结构后能显著降低其工作温度 [17]. 本文利用氧化钨纳米线制备的气敏传感器经测试发现其在室温下具备良好的气敏性能, 且在测试其对  $NO_2$  气体的响应时, 电阻呈下降状态, 表现为 P 型响应类型. 样品 S1 在室温下对 6.0, 3.0, 1.0 和 0.5 ppm ( $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ ) 的  $NO_2$  气体响应曲线如图 6(a) 所示, 在通入  $NO_2$  气体后,  $WO_3$  纳米线电阻迅速下降, 经过很短时间后趋于稳定; 当释放  $NO_2$  气体通入外界新鲜气体后, 电阻逐渐上升恢复到接近初始电阻值, 表现出标准的 P 型响应类型. 通过计算, 经过 300 °C 退火的纳米线样品 S1 在室温下对 6 ppm 响应值达到 2.5, 检测极限 0.5 ppm  $NO_2$  气体的响应值为 1.37. 在连续测试中样品 S1 的恢复电阻值和初始电阻值有偏差, 这是由于氧化钨纳米线表面存在大量的表面态在  $NO_2$  气体脱附过程中没有完全回到初始态. 样品 S2 在室温下对  $NO_2$  气

体的响应如图 6(b) 所示, 和 S1 的测试结果基本相同, 呈现出 P 型导电类型. 样品 S2 对  $NO_2$  的响应值比样品 S1 的灵敏度低. 分析其原因可能是较高的退火温度对  $WO_3$  纳米线表面缺陷的修复有很大帮助 [18], 经过 400 °C 退火的纳米线样品 S2 表面由于缺陷的减少, 使得表面能够吸附  $NO_2$  的表面态减少, 导致灵敏度降低. 此外, 对样品 S2 的多次测量中发现其电阻值能够回到初始的电阻值, 更高的退火温度使纳米线的密度有小幅下降, 从而提供了更多的气体分子的通道, 有利于气体分子的扩散. 这也证明了在多次  $NO_2$  吸附和脱附过程中, 经过 400 °C 退火后的样品的吸附能力较低.

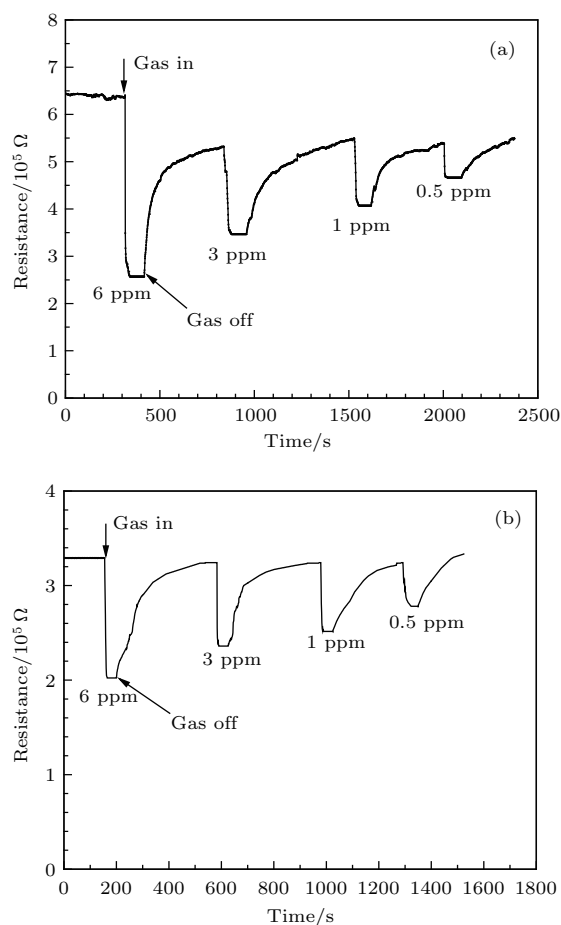


图 6 室温下氧化钨纳米线气体传感器对不同浓度  $NO_2$  气体的响应 (a) 样品 S1; (b) 样品 S2

Fig. 6. Response curve of tungsten oxide nanowire gas sensors to various concentrations  $NO_2$  gas at room temperature: (a) Sample S1; (b) sample S2.

为了对比经过不同退火温度处理的氧化钨纳米线的灵敏度, 在不同浓度  $NO_2$  和不同工作温度下氧化钨纳米线样品的灵敏度如图 7 所示. 由图 7(a) 看出, 样品 S1, S2 对  $NO_2$  气体的灵敏度随着  $NO_2$  浓度的上升而上升, 在 1—6 ppm 区间表现出良好

的线性关系. 其中样品S1的响应值随NO<sub>2</sub>浓度升高有较大的变化, 呈线性关系, 而样品S2的响应值随NO<sub>2</sub>浓度升高没有明显的上升趋势, 在更高的浓度下趋于饱和. S0由于没经过退火处理, 大量的WO<sub>2</sub>和W存在使得样品几乎没有气敏性能. 因此样品S1比S2和S0有更好的气敏性能. 在不同工作温度下测试样品S1对6 ppm NO<sub>2</sub>响应值, 如图7(b)所示, 可见其在室温下为最高, 升温后呈现下降趋势. 分析其原因, 由SEM图可知, 退火温度对样品的形貌结构没有发生明显改变, 经过高温退火后纳米线密度降低, 虽然会提供更多的气体扩散通道有助于改善气敏, 但是从WO<sub>3</sub>的结晶角度进行分析, 通过XRD结果发现, 样品S2的WO<sub>3</sub>特征峰明显强于样品S1的特征峰, 结合TEM结果, 样品S1的WO<sub>3</sub>结晶性要低于样品S2的结晶性,

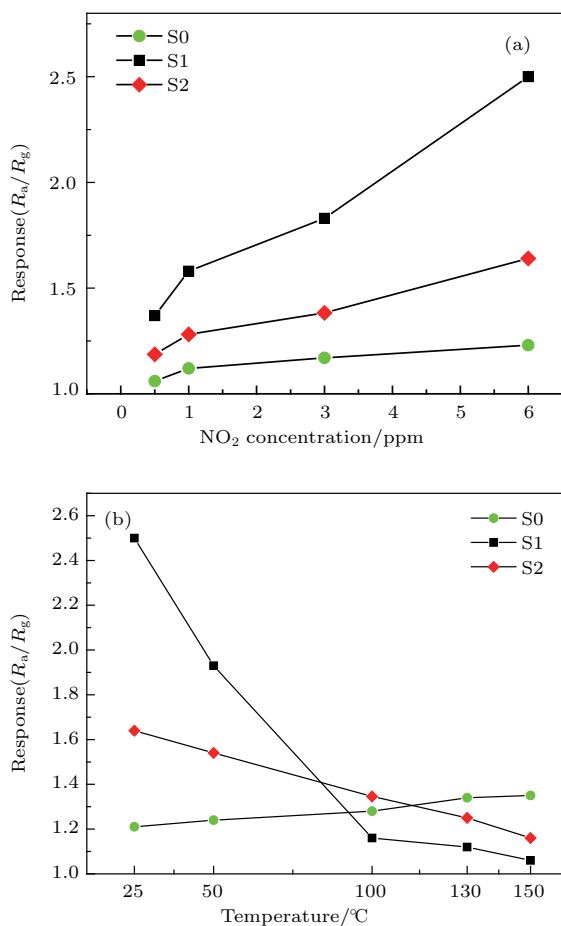


图7 (a) 室温下S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>和S<sub>2</sub>对不同浓度NO<sub>2</sub>的气敏关系; (b) 样品S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>和S<sub>2</sub>对6 ppm NO<sub>2</sub>的响应和工作温度的关系

Fig. 7. (a) Response of S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> to different concentrations of NO<sub>2</sub> at room temperature; (b) relationship between response and operating temperature of sample S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> towards 6 ppm NO<sub>2</sub>.

因此认为样品S1的WO<sub>3</sub>纳米线的表面含有更多的晶界势、缺陷等表面态, 使得样品S1表现出比样品S2更好的气敏性能. 而升高工作温度会造成表面吸附能力下降, 从而造成灵敏度下降.

图8为乙醇气体响应曲线. 在通入NO<sub>2</sub>气体后样品的电阻呈现下降的趋势, 在释放NO<sub>2</sub>气体后电阻逐渐恢复, 表现为P型响应类型. 在通入还原性乙醇气体后, 电阻先上升, 表现出P型响应类型, 经过较短的时间后, 电阻迅速下降, 并低于初始电阻, 而达到最小值, 表现出N型响应类型. 根据还原性气体的响应机理<sup>[19]</sup>,

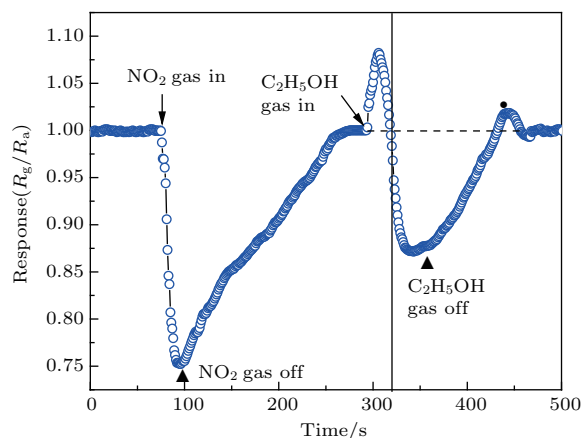
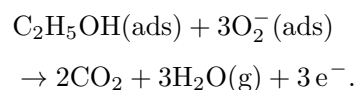


图8 室温下样品S1对4 ppm NO<sub>2</sub>和100 ppm乙醇气体的响应和恢复曲线

Fig. 8. Response curve of sample S1 to 4 ppm NO<sub>2</sub> and 100 ppm ethanol gas.

在响应过程中, 乙醇气体消耗纳米线表面吸附氧, 释放电子回到导带, 而造成表面主要载流子空穴浓度降低, 电阻上升, 而在更多的电子注入导带后, 电子恢复成为主要载流子, 浓度增加导致电阻迅速下降, 表现出N型WO<sub>3</sub>的响应.

在释放乙醇气体后, 纳米线表面没有氧气吸附或者有少量的氧气吸附, 在通入新鲜空气后, 氧气逐渐吸附. 这个过程中材料电阻逐渐上升并且越过初始电阻, 达到最高值后下降, 恢复到初始电阻. 随着氧气吸附, 电子的耗尽使材料的电阻上升, 而在出现反型空穴导电层后电子耗尽, 空穴浓度上升, 电阻下降, 与环境氧气吸附达到稳态电阻保持恒定不变. 图中圆点标记即可视为氧气翻转浓度.

为了研究氧化钨纳米线的气体选择性, 对丙酮、NH<sub>3</sub>、乙醇、甲醇、异丙醇气体的响应结果如

图9所示. 可见样品对于NO<sub>2</sub>气体的灵敏度明显高于其他高浓度气体, 这表明氧化钨纳米线在当前被测气体中对NO<sub>2</sub>气体响应有着较好的选择性.

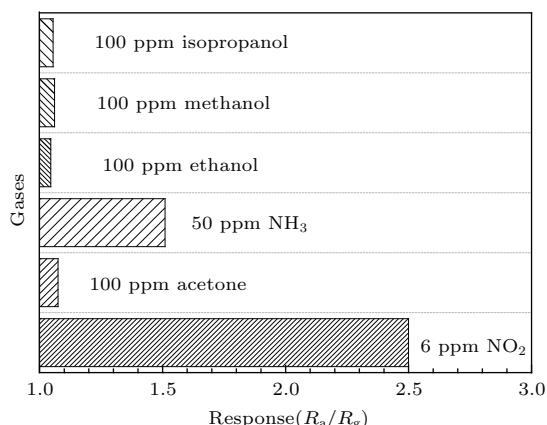
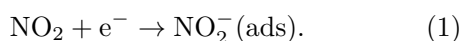


图9 室温下气体传感器(样品S1)对多种气体响应值的对比

Fig. 9. Response of gas sensors (S1) to various gases at RT.

### 3.3 气敏机理分析

一般认为氧化钨为N型半导体, 对氧化性气体测试过程中表现为电阻上升的趋势, 即N型响应类型. 这是因为氧化性气体吸附到氧化钨表面, 氧化性气体如NO<sub>2</sub>气体分子夺取氧化钨导带中的电子[(1)式], 造成自由电子数量减少, 电阻上升<sup>[20]</sup>, 呈标准的N型响应类型.



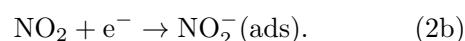
然而本文制备的WO<sub>3</sub>纳米线在对NO<sub>2</sub>测试过程中表现出完全相反的P型响应类型, 无法通过NO<sub>2</sub>气体吸附理论进行解释. 一些研究人员也发现金属氧化物气体传感器的类似现象, 具体机理有所不同, 主要包括: 湿度变化<sup>[21]</sup>、氧气吸附类型随工作温度发生变化<sup>[22]</sup>以及表面氧气吸附引起反型层等<sup>[23-25]</sup>. 通过前文的分析, 退火温度对氧化钨纳米线的表面态有较大的影响, 本文尝试从表面吸附方面对WO<sub>3</sub>纳米线的响应类型反转及室温高敏感性进行解释.

与传统的WO<sub>3</sub>薄膜相比, 经镀膜和热处理得到的WO<sub>3</sub>纳米线直径在40 nm, 长度可达1 μm, 具备薄膜状WO<sub>3</sub>无法比拟的大表面积, 为纳米线表面吸附氧分子提供了良好条件. 通过前面的分析得到, 在第二次退火过程中, 纳米线的主要成分从金属W, WO<sub>2</sub>向WO<sub>3</sub>转移, 这一氧化过程和退火

参数有直接关系. 经过300 °C退火的样品的WO<sub>3</sub>结晶性低于经过400 °C退火的WO<sub>3</sub>纳米线. 这也说明样品S1中的WO<sub>3</sub>纳米线中含有大量的非完全晶格氧化钨, 导致纳米线表面含有大量的表面态<sup>[26]</sup>.

当WO<sub>3</sub>纳米线处于空气中时, 由于纳米线表面态及氧空位缺陷, 空气中氧气分子吸附到纳米线表面并俘获电子[(2a)式]. 大量的氧气分子吸附在表面, 使纳米线内部形成电子耗尽层和空穴反型层. 反型层内的正电荷可以自由流动形成新的导电通道. 由于较细的纳米线直径, 其内部自由电子的耗尽使正电荷成为主要载流子, 即正电荷成为主要影响因素.

当WO<sub>3</sub>纳米线传感器暴露在NO<sub>2</sub>气体中时, NO<sub>2</sub>分子首先物理吸附到纳米线表面, 俘获表面态的电子[(2b)式], 使得表面负电荷密度增加, 为保持电荷平衡, 纳米线内部的正电荷数量增加, 形成更大的正电荷导电通路, 宏观表现为电阻下降, 呈现出P型响应类型.



因此, 在室温时接触到NO<sub>2</sub>分子后, 由于空间电荷层的存在, 表面NO<sub>2</sub>吸附电子使得的表面电子浓度( $N_n(\text{surface})$ )发生变化引起纳米线内部正电荷浓度( $N_p(\text{under})$ )的变化[(3a)式], 而较低的正电荷浓度在其发生变化时能够使材料的电阻( $R$ )发生较大改变[(3b)式]<sup>[27]</sup>. 由于以上原因, 最终WO<sub>3</sub>纳米线在室温时对低浓度的NO<sub>2</sub>表现出较高的灵敏度.

$$N_p(\text{under}) \propto N_n(\text{surface}), \quad (3a)$$

$$R \propto \frac{1}{N_p q \mu_p}. \quad (3b)$$

## 4 结 论

通过对金属W薄膜进行两步热氧化处理, 制备得到氧化钨纳米线, 并测试了退火温度对氧化钨纳米线的氧化程度、形貌结构和NO<sub>2</sub>气敏的影响. 结果表明, 300 °C相比未退火和400 °C退火处理的纳米线对NO<sub>2</sub>有较高的灵敏度, 较高的退火温度使得表面态减少造成气敏性能下降. 氧化钨纳米线对氧化性气体表现出P型响应类型, 这是由于室温下纳米线强表面态被空气氧吸附后形成正电

荷的导电通道, 并且成为影响材料电阻的主要因素. 本文研究结果表明, 通过改变  $\text{WO}_3$  纳米线的退火温度可以调整其氧化程度, 制备具有室温下  $\text{NO}_2$  敏感性能的气体传感器, 给传感器领域带来更广泛的发展空间.

## 参考文献

- [1] Chen H, Cai H, Zhang Y 2017 *J. EMCC* **27** 68 (in Chinese) [陈滑维, 蔡浩洋, 张阳 2017 中国环境管理干部学院学报 **27** 68]
- [2] Fonollosa J, Lrene R L, Abhijit V S, Margie L H, Margaret A R, Ramon H 2014 *Sens. Actuators B* **199** 398
- [3] Mews M, Korte L, Rech B 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **158** 77
- [4] Yao Y, Yin M, Yan J, Yang D, Liu S 2017 *Sens. Actuators B* **251** 583
- [5] Wei S, Zhao J, Hu B, Wu K, Du W, Zhou M 2017 *Ceram. Int.* **43** 2579
- [6] Barbara U, Vincent T A, Chowdhury M F, Gardner J W 2017 *Sens. Actuators B* **239** 1051
- [7] Zeng W, Dong C, Miao B, Zhang H, Xu S, Ding X, Hussain S 2014 *Mater. Lett.* **117** 41
- [8] Hemberg A, Konstantinidis S, Viville P, Renaux F, Dauchot J P, Llobet E, Snyders R 2012 *Sens. Actuators B* **171–172** 18
- [9] Shendage S S, Patil V L, Vanalakar S A, Patil S P, Harale N S, Bhosale J L, Kim J H, Patil P S 2017 *Sens. Actuators B* **240** 426
- [10] Hieu N V, Vuong H V, Duy N V, Hoa N D 2012 *Sens. Actuators B* **171–172** 760
- [11] Zhao Y M, Zhu Y Q 2009 *Sens. Actuators B* **137** 27
- [12] Luo J Y, Chen F, Cao Z, Zheng W H, Liu C H, Li Y D, Yang G T, Zeng G Q 2015 *Cryst. Eng. Comm.* **17** 889
- [13] Ma S, Hu M, Zeng P, Li M, Yan W, Qin Y 2014 *Sens. Actuators B* **192** 341
- [14] Li M, Hu M, Jia D, Ma S, Yan W 2013 *Sens. Actuators B* **186** 140
- [15] Li M, Hu M, Zeng P, Ma S, Yan W, Qin Y 2013 *Electrochim. Acta* **108** 167
- [16] Boyadjiev S I, Georgieva V, Stefan N, Stan G E, Mihailescu N, Visan A, Mihailescu I N, Besleaga C, Szilagyi I M 2017 *Appl. Surf. Sci.* **417** 218
- [17] Jie X, Zeng D, Zhang J, Xu K, Wu, J, Zhu B, Xie C 2015 *Sens. Actuators B* **220** 201
- [18] Wei Y, Chen C, Yuan G, Gao S 2016 *J. Alloys Compd.* **681** 43
- [19] Shen Y, Zhao S, Ma J, Chen X, Wang W, Wei D, Gao S, Liu W, Han C, Cui B 2016 *J. Alloys Compd.* **664** 229
- [20] Qin Y X, Liu K X, Liu C Y, Sun X B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 208104 (in Chinese) [秦玉香, 刘凯轩, 刘长雨, 孙学斌 2013 物理学报 **62** 208104]
- [21] Li H, Xie W, Ye T, Liu B, Xiao S, Wang C, Wang Y, Li Q, Wang T 2015 *Appl. Mater. Interfaces* **7** 24887
- [22] Zhang C, Debliquy M, Boudiba A, Liao H, Coddet C 2010 *Sens. Actuators B* **144** 280
- [23] Xu L, Wang C, Zhang X, Guo D, Pan Q, Zhang G, Wang S 2017 *Sens. Actuators B* **245** 533
- [24] Wu Y Q, Hu M, Wei X Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 040704
- [25] Yan W, Hu M, Zeng P, Ma S, Li M 2014 *Appl. Surf. Sci.* **292** 551
- [26] Li Y, Wang C, Zheng H, Wan F, Yu F, Zhang X, Liu Y 2017 *Appl. Surf. Sci.* **391** 654
- [27] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2013 *The Physics of Semiconductors* (7th Ed.) (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) pp93–94 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2013 半导体物理学(第七版)(北京: 电子工业出版社) 第93–94页]

# Tungsten oxide nanowire gas sensor preparation and P-type NO<sub>2</sub> sensing properties at room temperature\*

Zhao Bo-Shuo Qiang Xiao-Yong Qin Yue Hu Ming<sup>†</sup>

(School of Microelectronics, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

( Received 15 October 2017; revised manuscript received 21 December 2017 )

## Abstract

Gas sensor has been widely used to monitor the air quality. Metal oxide semiconductor (MOS) is one of the most popular materials used for gas sensors due to its low-cost, easy preparation and good sensing properties. However, the working temperature of tungsten oxide gas sensor is still high, which restricts its applications in special environment. Researchers try to lower the working temperature of WO<sub>3</sub> by doping or changing morphology. Tungsten oxide nanowire has great potential to be applied to the gas sensing field because of its high specific surface area. In this work, one-dimensional WO<sub>3</sub> nanowire structure is synthesized by sputtering W and followed by the twostep thermally oxidation method. The first step of oxidation is carried out in vacuum tube furnace to obtain the WO<sub>2</sub> nanowires and the second step of oxidation is an air annealing treatment in which we will control the temperatures (S0, without treatment; S1, 300 °C; S2, 400 °C) to study the morphologies and gas sensing properties. The obtained WO<sub>3</sub> nanowires are investigated by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and transmission electron microscope (TEM) techniques. The SEM results indicate that WO<sub>3</sub> nanowires grow along different directions in space. Nanowires have an average length of 1 μm and a diameter of 40 nm. Besides, nanowires have better crystallinity after higher-temperature (400 °C) annealing as indicated by the XRD results, which means less surface defects and surface states. The XPS spectrum indicates the existence of oxygen vacancy in nanowires after 300 °C annealing. The TEM results show that nanowires preferred growth direction is changed after different annealing treatments and the crystal lattice of nanowires after 400 °C has better order than that of nanowires after 300 °C. The influences of annealing temperature in the second step on the sensing properties to various concentration NO<sub>2</sub> gases are investigated at working temperature ranging from room temperature (RT) to 150 °C. The results show that the WO<sub>3</sub> nanowires after 300 °C annealing show better response than after 400 °C annealing and without annealing treatment. The best response of nanowires to 6 ppm NO<sub>2</sub> is 2.5 at RT after 300 °C annealing treatment, and the lowest NO<sub>2</sub> detection limit is 0.5 ppm. The room temperature enhancement in gas sensing property may be attributed to the large WO<sub>3</sub> nanowire surface states caused by oxidation degree controlled twostep thermal oxidation method. Besides, p-type response to testing gas is found. This might be caused by the lattice defect and the adsorption of oxygen from atmosphere which leads to the formation of surface inversion layer. And the dominated carriers of nanowires will convert from electrons into holes. In conclusion, these results demonstrate that the WO<sub>3</sub> nanowires have great potential applications in future NO<sub>2</sub> gas detection with low consumption and good performance.

**Keywords:** tungsten oxide, nanowires, NO<sub>2</sub> gas sensors, response types

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

**DOI:** [10.7498/aps.67.20172236](https://doi.org/10.7498/aps.67.20172236)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61271070).

† Corresponding author. E-mail: [huming@tju.edu.cn](mailto:huming@tju.edu.cn)