

Sn 掺杂 ZnO 薄膜的室温气敏性能及其气敏机理

邢兰俊 常永勤 邵长景 王琳 龙毅

Room temperature gas sensing property and sensing mechanism of Sn-doped ZnO thin film

Xing Lan-Jun Chang Yong-Qin Shao Chang-Jing Wang Lin Long Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 097302 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.097302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.097302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I9>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

点缺陷浓度对非化学计量比  $L1_2$  型结构的  $A1_3Sc$  弹性性能的影响

Effects of point defect concentrations on elastic properties of off-stoichiometric  $L1_2$ -type  $A1_3Sc$

物理学报.2016, 65(7): 076101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.076101>

多元半导体光伏材料中晶格缺陷的计算预测

Computational prediction of lattice defects in multinary compound semiconductors as photovoltaic materials

物理学报.2015, 64(18): 186102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.186102>

Ni-X-In(X=MnFe 和 Co) 合金的缺陷稳定性和磁性能的第一性原理研究

Defect stabilities and magnetic properties of Ni-X-In (X= Mn Fe and Co) alloys: a first-principle study

物理学报.2016, 65(9): 096103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096103>

不同退火温度下氧化锌薄膜可见发光与 n 型导电研究

Investigation on visible emission and n-type conductivity of ZnO thin films annealed at different temperatures

物理学报.2013, 62(17): 176801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176801>

## Sn掺杂ZnO薄膜的室温气敏性能及其气敏机理\*

邢兰俊 常永勤† 邵长景 王琳 龙毅

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2015年12月1日收到; 2016年2月12日收到修改稿)

采用化学气相沉积方法在预制好电极的玻璃基底上制备出Sn掺杂ZnO薄膜和纯ZnO薄膜. 两种样品典型的形貌为四足状ZnO晶须, 其直径约为150—400 nm, 呈疏松状结构. 气敏测试结果显示Sn掺杂ZnO薄膜具有优良的室温气敏性, 并对乙醇具有良好的气敏选择性, 而纯ZnO薄膜在室温条件下对乙醇和丙酮均没有气敏响应. X射线衍射结果表明两种样品均为六方纤锌矿结构. Sn掺杂ZnO样品中没有出现Sn及其氧化物的衍射峰, 其衍射结果与纯ZnO样品对比, 衍射峰向小角度偏移. 光致发光结果表明, Sn掺杂ZnO薄膜与纯ZnO薄膜均出现紫外发光峰和缺陷发光峰, 但是Sn的掺杂使得ZnO的缺陷发光峰明显增强. 将Sn掺杂ZnO样品在空气中退火后, 其室温气敏性消失, 说明Sn掺杂ZnO样品的室温气敏性可能与其缺陷含量高有关. 采用自由电子散射模型解释了Sn掺杂ZnO薄膜的室温气敏机理.

**关键词:** 四足状ZnO, 化学气相沉积, 室温气敏性, 缺陷

**PACS:** 73.61.Ga, 68.35.Bg, 61.72.J-, 81.10.Bk

**DOI:** 10.7498/aps.65.097302

## 1 引言

ZnO是一种典型的直接带隙n型半导体, 常温下禁带宽度为3.37 eV, 激子结合能高达60 meV. 由于其化学稳定性好、无毒性、易掺杂、原材料丰富等特点, 在激光、发光材料<sup>[1,2]</sup>、场发射<sup>[3]</sup>、光伏<sup>[4]</sup>以及探测器等<sup>[5]</sup>领域得到了广泛的应用. 与此同时, ZnO在室温气敏传感器领域的应用也受到越来越多的关注<sup>[6,7]</sup>. ZnO半导体属于表面控制型气敏材料<sup>[8]</sup>, 通过表面吸附特定的目标气体分子, 改变气敏元件的电阻来实现对目标气体的检测<sup>[9]</sup>. ZnO的气敏性与其形貌、表面活性、比表面积等有重要的关系. 目前常见的提高ZnO室温气敏性的方法主要有以下四种: 1) 以高于或接近ZnO禁带宽度的光照激发ZnO气敏元件<sup>[10-13]</sup>, 使其产生大量光生载流子, 把化学吸附的 $O_2^{-1}$ 转变成与材料表面微弱键合的 $O_2^{-1}$ , 以此来加速目标气体分子的氧化还原反应, 提高响应速度; 2) 制备ZnO纳米线结构<sup>[14]</sup>, 通过增加比表面积来提高气敏性能; 3) 制

备ZnO异质结结构, 异质结的势垒可以改变电子的输运性质, 该结构可以提高比表面积, 调整材料的孔隙度, 为气体吸附提供更多的活性位置; 一些小组<sup>[15-17]</sup>制备的ZnO-SnO<sub>2</sub>, ZnO-CuO, ZnO-Si等异质结结构显著提高了对目标气体分子的响应度; 4) 在ZnO中进行掺杂以提高气敏性, 常见的掺杂元素有C, Pt, Sn, Cu, Pd<sup>[11,18-21]</sup>等. 掺杂元素会在ZnO的导带和价带之间形成一个缺陷能级, 使得价带中的电子吸收较少的能量(小于3.37 eV), 先跃迁到缺陷能级态再跃迁到导带上<sup>[22]</sup>. 其中, Sn的掺杂由于其明显的优势而备受关注. 一方面, Sn<sup>4+</sup>比Zn<sup>2+</sup>多两个电子, 可以增加ZnO中的载流子浓度; 另一方面, Sn<sup>4+</sup>的半径(0.069 nm)与Zn<sup>2+</sup>的半径(0.074 nm)相近, 掺杂时不会引起ZnO晶格大的畸变, 易于掺杂. 截止目前, 关于Sn掺杂ZnO气敏性能的研究多集中在高温<sup>[23]</sup>, 其室温气敏性能方面的研究鲜有报道. 本文采用简单的常压化学气相沉积(CVD)方法合成出四足状Sn掺杂ZnO薄膜, 发现它在室温条件下对乙醇表现出明显的气

\* 国家自然科学基金(批准号: 50502005, 11175014)和新世纪优秀人才计划(批准号: NCET-07-0065)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chang@ustb.edu.cn

敏特性. 本文对其微观形貌和缺陷行为进行了表征, 并探讨了其可能的室温气敏机理.

## 2 实验

将装有一定量混合粉末(质量比为4:1的Zn粉和Sn粉)的石英舟放置在管式炉中央区域. 带有预制电极的玻璃片作为接收衬底固定在混合粉末的正上方. 管式炉以12 °C/min升温至650 °C, 并通入200 sccm的Ar作为保护气体. 在650 °C时保温20 min, 同时通入6—8 sccm的O<sub>2</sub>和100 sccm的Ar, 保温结束后将样品取出. 在相同的工艺条件下只用Zn粉作为原材料来制备纯ZnO样品做对比分析.

采用场发射扫描电镜(FE-SEM, ZEISS)、能谱仪(EDS, ZEISS), X射线衍射仪(XRD, Rigaku DMAX-RB 12 KW)对样品的微观形貌、元素成分及相结构进行表征. 采用荧光光谱仪(PL, F-4500)对样品的发光光谱进行缺陷分析. 采用自制的静态气敏测试系统对样品进行气敏性能测试<sup>[19]</sup>, 测试条件为室温, 元件的气敏响应度为 $S$ , 定义为:  $S = (R_g - R_a)/R_a \times 100\%$ , 其中,  $R_a$ 和 $R_g$ 分别为气敏元件在空气中和被测气体中的电阻.

## 3 实验结果与分析

图1为采用CVD方法制备样品的典型SEM图谱, 四足状ZnO在玻璃基底上均匀分布, 并形成疏松多孔的结构. 图1(b)为图1(a)的局部放大图, 可以看出每个四足状结构均是从中心部位长出四根棒状的晶须(直径约150—400 nm), 并向四个不同的方向延伸. 经过测量发现任意两个相邻棒的夹角约为109°. Iwanaga等<sup>[24]</sup>提出了八面体多重孪晶核模型来解释这种四足状ZnO的生长机理, 他认为四足状ZnO的生长包括形成八个反演孪晶组成的孪晶核、应力释放(八面体孪晶核中的某些孪晶晶界由于存在较大的失配角, 释放应变而开裂)、针体在八面体孪晶核的 $c$ 面上生长三个过程. 该模型很好地解释了四足状ZnO四个晶须之间的取向关系. Dai等<sup>[25]</sup>从实验上验证了该模型的合理性.

图2为四足状Sn掺杂ZnO薄膜的EDS结果, 从图中可以看出, 此方法合成的样品中含有Zn, O元素. 图3(a)为四足状Sn掺杂ZnO和纯ZnO薄膜的XRD图谱. 图中所有衍射峰均为六方纤锌矿

结构ZnO(PDF # 36-1451)的衍射峰, 并没有Zn, Sn或其氧化物的衍射峰出现. 对比图中的衍射峰, 发现Sn掺杂ZnO样品的衍射峰比纯ZnO出现了小角偏移. 图3(b)显示Sn掺杂ZnO样品的(100)晶面比纯ZnO样品的(100)晶面的衍射峰向左偏移了0.12°, 这说明Sn的掺杂在ZnO晶格中引入了缺陷或应力. 另外, 由于Sn的含量较低, XRD和EDS结果均没有探测出来.

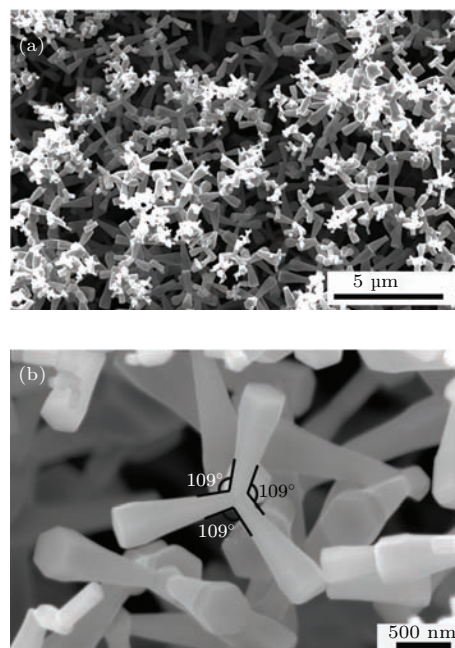


图1 SEM图谱 (a)四足状Sn掺杂ZnO薄膜; (b)为(a)的局部放大图

Fig. 1. (a) SEM images of the Sn doped ZnO films; (b) enlarged part of (a).

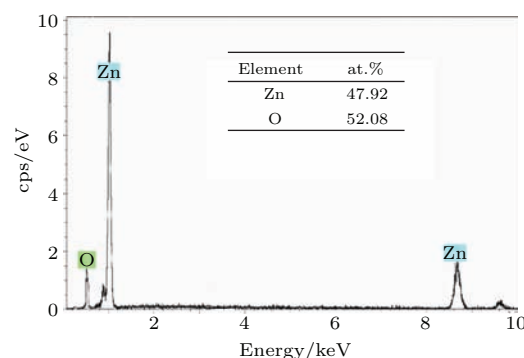


图2 四足状Sn掺杂ZnO薄膜的EDS图谱

Fig. 2. EDS image of the Sn-doped ZnO films.

本实验采用静态气敏测试法研究了四足状Sn掺杂ZnO和纯ZnO样品在室温条件下对不同浓度的乙醇和丙酮气体的气敏响应情况. 图4(a)为典型的Sn掺杂ZnO样品的电阻值随着不同乙醇气体浓度变化的关系图, 可知在测试浓度范围内, 样品

在室温条件下能够比较灵敏地探测出周围的乙醇气体, 并产生明显的阻值变化. 与常规 ZnO 探测乙醇气体不同的是, 当 Sn 掺杂 ZnO 薄膜周围为乙醇气体时, 其电阻并没有出现下降现象, 反而是上升的. 而且随着乙醇浓度的增加, 样品的电阻明显增大. 图 4(b) 为样品的气敏响应值与乙醇浓度的关系图. 乙醇浓度越高, 气敏响应值越大, 并呈现一定的线性关系.

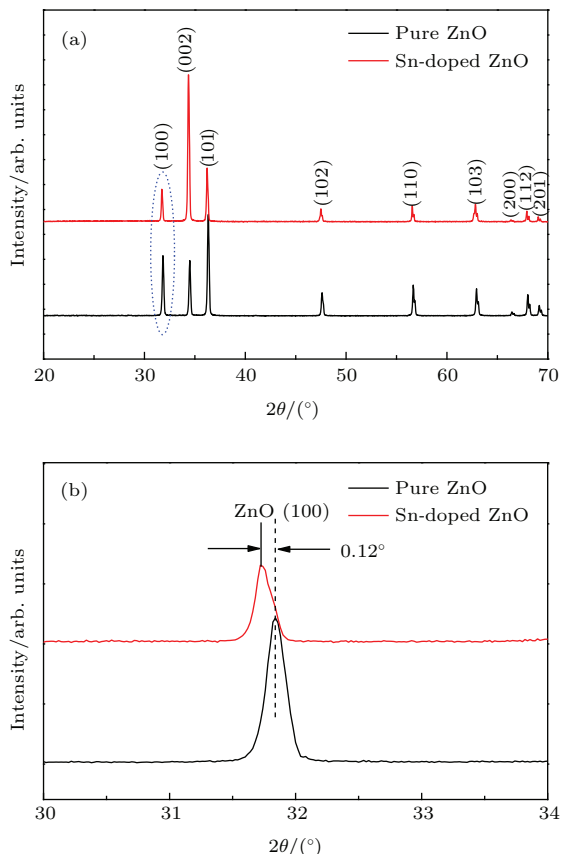


图 3 (网刊彩色) (a) Sn 掺杂 ZnO 和纯 ZnO 薄膜的 XRD 图谱; (b) 是 (a) 的局部放大图  
 Fig. 3. (color online) (a) XRD patterns of the Sn-doped ZnO and pure ZnO films; (b) enlarged part of (a).

气敏元素的选择性是目前半导体传感器的重点研究内容之一, 是能否用于实际应用的重要指标. 图 5 为样品在室温条件下对相同浓度 (320 ppm) 的乙醇和丙酮气体的气敏响应图, 可以明显地看到, 在相同浓度条件下, 样品对乙醇具有更好的气敏性. 图 5 的插图为样品对 320 ppm 的乙醇和丙酮的响应值, 乙醇达到了 120 左右, 而对相同浓度的丙酮气体仅为 40 左右. Sn 掺杂 ZnO 薄膜对乙醇气敏响应值是丙酮的 3 倍, 这说明 Sn 掺杂 ZnO 薄膜具有明显的气敏选择性. 本实验同时检测了纯 ZnO

样品对乙醇和丙酮的室温气敏性, 但是并没有观察到 ZnO 样品的电阻发生明显的变化, 说明 ZnO 结构在室温条件下对乙醇和丙酮没有室温气敏性.

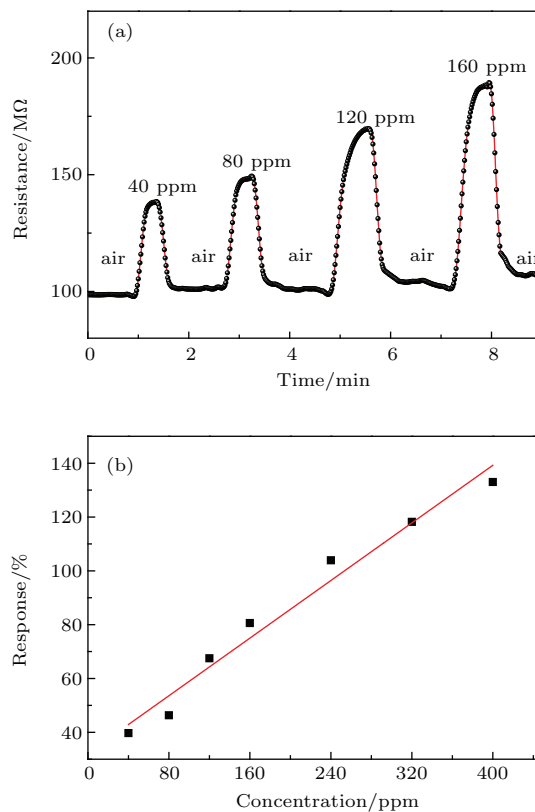


图 4 (网刊彩色) Sn 掺杂 ZnO 薄膜对不同浓度乙醇的动态响应曲线 (a) 和气敏响应度 (b)  
 Fig. 4. (color online) (a) Response-recovery curves and (b) gas response value of the Sn-doped ZnO films to different ethanol concentrations.

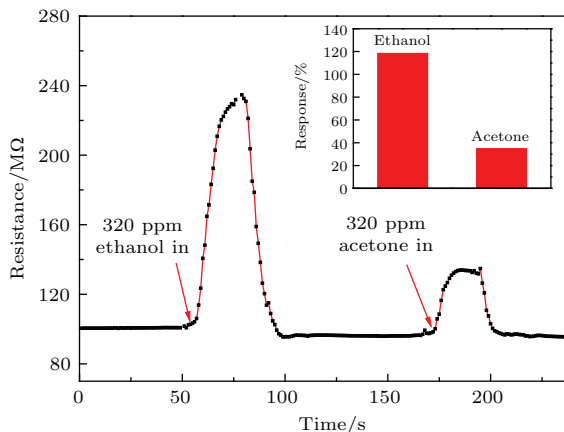


图 5 (网刊彩色) Sn 掺杂 ZnO 薄膜对相同浓度的乙醇和丙酮的气敏特性, 插图为相应的气敏响应值  
 Fig. 5. (color online) Selectivity for the Sn-doped ZnO films to ethanol and acetone with the same concentration (320 ppm), the insert is the corresponding response to ethanol and acetone.



ZnO 气敏材料中存在一定的缺陷和杂质, 这些缺陷和杂质会在 ZnO 的禁带内产生施主能级或者受主能级, 从而控制 ZnO 气敏材料的导电行为, 形成非本征半导体. 为了分析 Sn 掺杂 ZnO 和纯 ZnO 薄膜室温气敏性能差异的原因, 本实验采用光致发光光谱对这两种样品中的缺陷进行了分析, 结果如图 6 所示. 两个样品中均存在位于 390 nm 附近的较弱的紫外发光峰和 500 nm 附近较强的绿光发光峰. 一般认为 ZnO 的紫外发光峰是由近带边激子跃迁导致的, 而绿光发光峰则来源于样品内部各种缺陷 (如氧空位、间隙锌以及各种掺杂导致的缺陷)<sup>[26]</sup>. 一般采用缺陷发光峰与带边发光峰的发光强度之比 IG/UV 来评估 ZnO 材料中的缺陷程度. 由图 6 可知, Sn 掺杂 ZnO 样品和纯 ZnO 的 IG/UV 值分别为 2.48 和 0.95, 说明 Sn 掺杂 ZnO 样品中的缺陷浓度明显高于纯 ZnO 样品中的缺陷浓度, 也就是说 Sn 的掺杂在 ZnO 中引入了大量的缺陷, 这也与 XRD 的结果符合. 这可能是由于在 Sn 掺杂 ZnO 薄膜中, 少量的掺杂元素 Sn 作为施主杂质会对 ZnO 的本征能隙  $E_g$  产生影响, 并引入锌空位缺陷. 同时, 由于 Sn 和 Zn 的离子半径不同而引入的晶格畸变也会引起 PL 谱的改变<sup>[27]</sup>. Sn 掺杂 ZnO 样品与纯 ZnO 样品相比具有明显的室温气敏性, 这可能与 Sn 掺杂 ZnO 纳米结构中存在高的缺陷含量有关. 为了验证此推测, 将 Sn 掺杂 ZnO 样品在空气中 300 °C 条件下退火 10 min, 发现其对酒精和丙酮的室温气敏性能均消失, 这说明 Sn 掺杂 ZnO 样品的室温气敏性确实与其中高的缺陷含量有关.

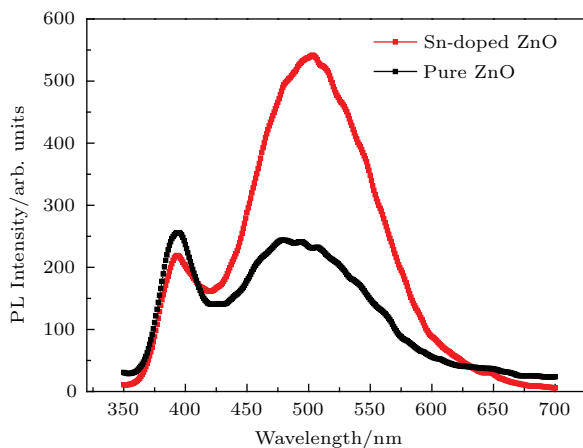


图 6 (网刊彩色) Sn 掺杂 ZnO 和纯 ZnO 薄膜的 PL 图谱  
Fig. 6. (color online) PL spectra of the Sn-doped ZnO and pure ZnO films.

ZnO 虽然已经广泛应用于气敏传感器领域, 但是对其气敏机理的分析目前还不是很完善, 尤其是其室温气敏传感器机理方面的研究. ZnO 气敏材料主要是利用材料的表面吸附、解吸附与气体产生电子交换, 使得 ZnO 的电导率变化而实现对气体的检测. 一般情况下, ZnO 气敏材料和空气中的氧分子接触时,  $O_2$  会从 ZnO 气敏材料导带俘获电子, 形成  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^{2-}$  等吸附态氧离子. 吸附态氧离子在晶粒表面感应出空间电荷层, 形成表面能级, 晶界上形成晶界势垒. 当乙醇气体和 ZnO 气敏元件接触时, 氧离子与之反应释放电子回导带, 使得 ZnO 气敏元件电阻降低<sup>[28]</sup>, 此机理可以很好地解释 ZnO 在高温条件下探测还原性气体时, 由于化学吸附的作用使电阻降低的现象<sup>[29,30]</sup>. 但是, 本实验在对四足状 Sn 掺杂 ZnO 样品的乙醇气敏性研究中发现, 当样品在乙醇气氛中时, 其阻值是升高的. 显然, 本实验中 ZnO 的室温气敏机理与其高温的化学吸附气敏机理并不相同.

本文认为 Sn 掺杂 ZnO 样品的室温气敏性可能是由于气体在 ZnO 材料表面形成物理吸附引起的. 低温下, 氧分子在 ZnO 表面形成物理吸附  $O_{2ads}$ , 它和吸附在 ZnO 表面的乙醇气体分子很难发生氧化还原反应, 此时电子的输运起主导作用. 根据自由电子随机点散射模型<sup>[31]</sup>, 在探测环境气体时, 气体分子吸附在 ZnO 材料表面, 成为其表面缺陷的重要来源, 并形成散射中心. 当 ZnO 基气敏材料表面物理吸附大量乙醇分子时, 由于被探测气体在 ZnO 气敏材料表面形成了散射中心, 减小了载流子的平均自由程. 载流子的迁移率  $\mu$  和弛豫时间  $\tau$  之间存在以下关系:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}, \quad (1)$$

其中  $m^*$  为载流子的有效质量. 可知吸附物的增加会引起弛豫时间  $\tau$  的减少, 从而使得载流子的迁移率减小, 电导率  $\sigma$  和载流子迁移率  $\mu$  的关系为

$$\sigma = \mu nq = \frac{nq^2\tau}{m^*}, \quad (2)$$

其中  $n$  为载流子的浓度、 $q$  为单个电子电荷量. 由于室温下化学吸附非常弱, 因而  $n$  的变化可以被忽略. 因此, 随着弛豫时间  $\tau$  的减少, 电导率  $\sigma$  明显降低, 从而导致电阻上升, 这很好地解释了本实验中 Sn 掺杂 ZnO 样品在乙醇还原性气氛中阻值升高的气敏现象.

## 4 结 论

本文采用CVD方法在玻璃基底上成功制备出了四足状Sn掺杂ZnO薄膜,四足状晶须的直径在150—400 nm之间. Sn掺杂ZnO薄膜与纯ZnO薄膜的XRD图谱相比,衍射峰向小角度偏移,说明Sn可能以间隙原子的方式存在于ZnO晶体中. PL谱的结果表明Sn的掺杂使得ZnO样品的缺陷浓度明显增加. 气敏测试结果显示,这种具有高缺陷浓度的四足状ZnO薄膜在室温条件下对乙醇气体显示出良好的气敏响应,对浓度为320 ppm的乙醇的气敏响应值是丙酮的3倍. 将Sn掺杂ZnO样品在空气中退火后,其室温气敏性消失,推测Sn掺杂ZnO样品的室温气敏性可能与其缺陷含量高有关. 本实验所制备的四足状Sn掺杂ZnO将在乙醇气敏领域具有很好的应用前景.

## 参考文献

- [1] Liu J, Jia T, Zhou K, Feng D, Zhang S, Zhang H, Jia X, Sun Z, Qiu J 2014 *Opt. Express* **22** 32361
- [2] Chen D D, Xu F, Cao R N, Jiang Z M, Ma Z Q, Yang J, Du H W, Hong F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 047104 (in Chinese) [陈丹丹, 徐飞, 曹汝楠, 蒋最敏, 马忠权, 杨洁, 杜汇伟, 洪峰 2015 物理学报 **64** 047104]
- [3] Naik K K, Khare R, Chakravarty D, More M A, Thapa R, Late D J, Rout C S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 233101
- [4] Laurenti M, Canavese G, Sacco A, Fontana M, Bejtka K, Castellino M, Pirri C F, Cauda V 2015 *Adv. Mater.* **27** 4218
- [5] Qi J J, Xu M X, Hu X F, Zhang Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 172901 (in Chinese) [齐俊杰, 徐旻轩, 胡晓峰, 张跃 2015 物理学报 **64** 172901]
- [6] Xing L L, Hu Y F, Wang P L, Zhao Y Y, Nie Y X, Deng P, Xue X Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 013109
- [7] Kashif M, Ali M E, Ali S M U, Hashim U 2013 *Ceram. Int.* **39** 6461
- [8] Bo X Q, Liu C B, Li H Y, Liu L, Guo X, Liu Z, Liu L, Su C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 176803 (in Chinese) [薄小庆, 刘唱白, 李海英, 刘丽, 郭欣, 刘震, 刘丽丽, 苏畅 2014 物理学报 **63** 176803]
- [9] Xuan T M, Yin G L, Ge M Y, Lin L, He D N 2015 *Mater. Rev.* **29** 132 (in Chinese) [宣天美, 尹桂林, 葛美英, 林琳, 何丹农 2015 材料导报 **29** 132]
- [10] Park S, Hong T, Jung J, Lee C 2014 *Curr. Appl. Phys.* **14** 1171
- [11] Zhai J L, Wang L L, Wang D J, Lin Y H, He D Q, Xie T F 2012 *Sens. Actuators B: Chem.* **161** 292
- [12] Gong J, Li Y H, Chai X S, Hu Z S, Deng Y L 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 1293
- [13] Wang P L, Fu Y M, Yu B W, Zhao Y Y, Xing L L, Xue X Y 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 3529
- [14] Fan S W, Srivastava A K, Dravid V P 2010 *Sens. Actuators B: Chem.* **144** 159
- [15] Park S, An S, Mun Y, Lee C 2013 *ACS Appl. Mater. Interf.* **5** 4285
- [16] Yu M R, Suyambrakasm G, Wu R J, Chavali M 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 1713
- [17] Zhou X Y, Xue Q Z, Chen H J, Liu C Z 2010 *Physica E* **42** 2021
- [18] Yu M R, Wu R J, Chavali M 2011 *Sens. Actuators B: Chem.* **153** 321
- [19] Shao C J, Chang Y Q, Long Y 2014 *Sens. Actuators B: Chem.* **204** 666
- [20] Chung F C, Zhu Z, Luo P Y, Wu R J, Li W 2014 *Sens. Actuators B: Chem.* **199** 314
- [21] Lin Y J, Deng P, Nie Y X, Hu Y F, Xing L L, Zhang Y, Xue Xin Y 2014 *Nanoscale* **6** 4604
- [22] Gui Y H, Zhang Y, Wang H X, Xu J Q, Li C 2008 *Electron. Compon. Mater.* **27** 13 (in Chinese) [桂阳海, 张勇, 王焕新, 徐甲强, 李超 2008 电子元件与材料 **27** 13]
- [23] Hu J, Deng X, Sang S B, Li P W, Li G, Zhang W D 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 207102 (in Chinese) [胡杰, 邓霄, 桑胜波, 李朋伟, 李刚, 张文栋 2014 物理学报 **63** 207102]
- [24] Fujii M, Iwanaga H, Ichihara M, Takeuchi S 1993 *J. Cryst. Growth* **128** 1095
- [25] Dai Y, Zhang Y, Wang Z L 2003 *Solid State Commun.* **126** 629
- [26] Zeng H B, Duan G T, Li Y, Yang S K, Xu X X, Cai W P 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 561
- [27] Chen H S, Qi J J, Huang Y H 2007 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **23** 55 (in Chinese) [陈红升, 齐俊杰, 黄运华 2007 物理化学学报 **23** 55]
- [28] Zhao Y, Wang Q 2012 *Sensitive Materials and Sensing Devices* (Beijing: Mechanical industry press) p267-268 (in Chinese) [赵勇, 王琦 2012 传感器敏感材料与器件(北京: 机械工业出版社)第267—268页]
- [29] Jia X H, Fan H Q 2010 *Mater. Lett.* **64** 1574
- [30] Gong H, Hu J Q, Wang J H, Ong C H, Zhu F R 2006 *Sens. Actuators B: Chem.* **115** 247
- [31] Tobin R G 2002 *Surf. Sci.* **502** 374

# Room temperature gas sensing property and sensing mechanism of Sn-doped ZnO thin film\*

Xing Lan-Jun Chang Yong-Qin<sup>†</sup> Shao Chang-Jing Wang Lin Long Yi

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China)

( Received 1 December 2015; revised manuscript received 12 February 2016 )

## Abstract

Sn-doped ZnO and pure ZnO thin films are deposited on glass substrates with prepared electrode by the chemical vapor deposition method. The gas sensing performances of Sn-doped ZnO and pure ZnO thin films are investigated by our home-made system at room temperature, and the gas sensing test results reveal that Sn-doped ZnO thin film exhibits high gas response to ethanol and acetone, while no response is detected for pure ZnO to ethanol or acetone at room temperature. Sn-doped ZnO thin film also has high selectivity that the response to ethanol is higher than that to acetone in the same measurement conditions, and the response of Sn-doped ZnO thin film sample to ethanol is almost the third largest when the concentration is 320 ppm. The typical scanning electron microscopy images reveal that these two samples are tetrapod-shaped ZnO whiskers with diameters in a range of about 150–400 nm. X-ray diffraction results indicate that all the samples are of wurtzite structure. Neither trace of Sn, nor that of Sn alloy nor that of Sn oxide is detected in the Sn-doped ZnO film, while its diffraction peak shifts towards the left compared with that of pure ZnO sample, which suggests that Sn atoms exist in the form of interstitial atoms in the ZnO crystal. The energy dispersive spectrum shows that the Sn-doped ZnO thin film is composed of Zn and O elements, and no Sn signal is detected. Photoluminescence spectra reveal that both Sn-doped ZnO and pure ZnO films have ultraviolet light emission peaks and green emission peaks, while the intensities of the defect emissions are significantly enhanced by doping of Sn. In addition, no gas response to ethanol is detected after Sn-doped ZnO thin film has been annealed in the air, which indicates that the room temperature gas sensitivity of the Sn-doped ZnO thin film may be related to its high defect concentration. The working mechanism of Sn-doped ZnO thin film is explained by a free electron random scattering model. As is well known, ZnO semiconductor gas-sensor is of surface-controlled type. In this work, upon exposure to ethanol vapor, the physical absorbed ethanol molecules acting as scattering centers can reduce the mean free path of the electrons in the surface of the film, changing the mean free time  $\tau_n$ , which would increase the resistance of Sn-doped ZnO thin film at room temperature. This work provides a simple method of fabricating the highly sensitive ethanol gas sensor operating at room temperature, which has great potential applications in gas sensor field.

**Keywords:** tetrapod-shaped ZnO, chemical vapor deposition, room temperature gas sensing, defects

**PACS:** 73.61.Ga, 68.35.Bg, 61.72.J-, 81.10.Bk

**DOI:** 10.7498/aps.65.097302

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50502005, 11175014) and Program for New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-07-0065).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [chang@ustb.edu.cn](mailto:chang@ustb.edu.cn)