

# 金属有机化学气相沉积法制备 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 半导体传感器及其性能研究

刘秀丽<sup>1</sup>, 高国华<sup>1</sup>, KAWI Sibudjing<sup>2</sup>

(1. 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 华东师范大学化学系, 上海 200062;

2. Department of Chemical and Environmental Engineering, National University of Singapore, Singapore 119260)

**摘要** 采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)法制备了 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 半导体传感器, 考察了沉积时间和沉积温度对 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 半导体传感器的 SnO<sub>2</sub> 沉积量、比表面积和孔径的影响; 研究发现, 随着 SnO<sub>2</sub> 沉积量的增加, 孔径有规律地下降, 说明 SnO<sub>2</sub> 较均匀地沉积在介孔分子筛 MCM-41 的孔道之中. SnO<sub>2</sub>/MCM-41 半导体传感器对 CO 和 H<sub>2</sub> 具有较高的传感性能, 其传感性能的大小与 CO 和 H<sub>2</sub> 的浓度成正比.

**关键词** 半导体传感器; 介孔分子筛(MCM-41); 金属有机化学气相沉积(MOCVD); 二氧化锡; 薄膜

**中图分类号** O614      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2007)09-1609-04

SnO<sub>2</sub> 半导体传感器已被广泛应用于探测各种有毒、有害和环境污染气体, 如 CO, H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> 以及可燃性气体如 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 和易燃性有机蒸气等<sup>[1~6]</sup>. SnO<sub>2</sub> 传感器的传感机理主要根据传感器的电阻在各种不同环境中的变化而探测气体的存在. SnO<sub>2</sub> 属于 n 型半导体, 含有氧空位或锡间隙离子. 在空气中, 其表面容易吸附大量氧气而在晶界处形成势垒, 该势垒能束缚电子在电场作用下的漂移运动, 使之不易穿过势垒, 因此降低了 SnO<sub>2</sub> 的导电性. 当体系中引入还原性气体如 H<sub>2</sub>, CO 或 CH<sub>4</sub> 时, SnO<sub>2</sub> 表面吸附的氧气分子逐渐被还原性气体所取代, 致使表面势垒降低, 从而引起 SnO<sub>2</sub> 传感器电阻的减小<sup>[7~9]</sup>.

Li 等<sup>[10,11]</sup> 在研究具有不同比表面积的二氧化锡的传感性能时发现, SnO<sub>2</sub> 的比表面积与其对 H<sub>2</sub> 气的传感性能呈线性关系; 经高温焙烧后制得的 MCM-41 负载型 SnO<sub>2</sub> 对于 H<sub>2</sub> 气和 CO 气体都具有相当高的传感性能<sup>[12]</sup>. 其良好的传感性能可能是由于 SnO<sub>2</sub> 在介孔分子筛 MCM-41 的表面形成了高比表面积的二氧化锡薄膜, 有利于感应周围的气体. 然而, 由于采用上述机械混合的方法很难制备表面均一的传感材料, 且制备出来的材料难以表征, 这就使得有关传感器的表面结构与其传感性能的构效关系的研究相当困难.

金属有机化学气相沉积(MOCVD)法, 作为一种可实现原子层控制的外延生长成膜方法, 可以在较低温度下以较高的沉积速率制备大面积和具有精确化学计量比的均匀薄膜<sup>[13~19]</sup>. 我们利用 MOCVD 法制备了 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器并发现该方法制备的传感器对于一氧化碳具有很高的传感性能<sup>[16]</sup>. 本文进一步制备了一系列 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器, 并对其表面结构等性能进行了表征, 同时系统地研究了 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器对 CO 和 H<sub>2</sub> 气的传感性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

比表面积(BET)采用美国 Quancachrome 公司的 O2108-KR-1 比表面-孔径分布测定仪测定; 传感器的电阻采用 Keithley 6517 电阻测量仪测定.

收稿日期: 2007-01-29.

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金资助.

联系人简介: 高国华, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事功能材料的合成、表征和性能研究.

E-mail: ghgao@chem.ecnu.edu.cn

## 1.2 介孔分子筛 MCM-41 的合成

向质量分数为 20% 的四乙基氢氧化铵(9.4 g)溶液中加入 0.49 g NaAlO<sub>2</sub> 和 4.01 g 水, 搅拌使其全部溶解, 再加入 9.6 g 硅胶(Ludox), 搅拌 30 min 后, 滴加 21 g 质量分数为 20.2% 的十六烷基三甲基氢氧化铵溶液, 继续搅拌 30 min. 将反应混合液转移至带有聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 在 96 °C 晶化 72 h, 再冷却至室温. 将得到的固体产物经过滤, 用纯净水洗涤 3 次, 于 40 °C 干燥 24 h, 将最后得到的粉末产物在 600 °C 焙烧 15 h.

## 1.3 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的制备

SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器通过化学气相沉积法制得. 首先将 MCM-41 分子筛置于 CVD 反应器中, 在 500 °C 下, 用氦气流原位处理 2 h, 确保 MCM-41 分子筛表面呈无水状态, 以使四甲基锡与分子筛表面键合的氧和氢氧基团反应. 将金属有机前体四甲基锡置于 0 °C 冰水浴中, 将其蒸气通过氦气流转移至含有 MCM-41 分子筛的 CVD 反应器中, 在不同的沉积时间和温度下, 使四甲基锡沉积在 MCM-41 分子筛表面. 沉积结束后, 表面沉积四甲基锡的 MCM-41 分子筛在 500 °C 与氧气含量为 10% 的氦气流反应, 使分子筛表面的有机锡进一步氧化生成 SnO<sub>2</sub> 薄膜.

## 1.4 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 分子筛的氮气吸附与脱附

比表面积(BET)由美国 Quancachrome 公司的 O2108-KR-1 比表面-孔径分布测定仪测定. 采用 BJH 法以脱附等温线测量 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 分子筛的孔径分布.

## 1.5 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器对于气体的传感性能

传感性能的测定在 Keithley 6517 电阻测量仪上进行, 测量电压 20 V. 测试前, SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器需要在 600 °C 下、纯净空气流中预处理 12 h. 还原性气体的浓度由 Brooks 质量流量控制器调变还原性气体与空气流速的比例来控制, 传感器的传感性(*S*)以传感器分别在空气中的电阻(*R*<sub>air</sub>)和在还原性气体中的电阻(*R*<sub>gas</sub>)差与传感器在还原性气体中电阻(*R*<sub>gas</sub>)的比值表示, 即  $S = (R_{air} - R_{gas})/R_{gas}$ .

# 2 结果与讨论

## 2.1 沉积时间和温度对 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的表面性质和锡沉积量的影响

SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的比表面积、孔容、孔径分布和锡含量随着沉积时间和温度的变化列于表 1.

Table 1 Surface properties and elemental analysis of SnO<sub>2</sub>/MCM-41 sensors

Sample	Deposition time/temperature	Specific surface area/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Pore volume/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	<i>D</i> <sub>max</sub> /nm	Tin content(%)
MCM-41		1143	1.18	2.7	0
SnO <sub>2</sub> /MCM-41	20 min/400 °C	674	0.62	2.5	14.0
SnO <sub>2</sub> /MCM-41	40 min/400 °C	605	0.57	2.3	17.4
SnO <sub>2</sub> /MCM-41	60 min/400 °C	464	0.41	2.2	20.5
SnO <sub>2</sub> /MCM-41	60 min/300 °C	711	0.73	2.5	15.6
SnO <sub>2</sub> /MCM-41	60 min/500 °C	443	0.37	2.1	28.6

从表 1 可以看出, 随着四甲基锡沉积时间的延长, SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的比表面积、孔径、孔容逐渐减小; 随着沉积温度的升高, SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的比表面积、孔径、孔容逐渐减小. 在不同沉积时间和不同沉积温度下所制得的 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的比表面积介于 440 ~ 670 m<sup>2</sup>/g 之间, 其锡含量在 14% ~ 28.6% (质量分数) 范围. 随着 SnO<sub>2</sub> 含量的增加, SnO<sub>2</sub>/MCM-41 分子筛的比表面积和孔径有规律地减少, 说明在介孔分子筛 MCM-41 的内部均匀地沉积了 SnO<sub>2</sub> 薄层.

不同沉积时间制备的 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线如图 1 所示, 3 种样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线是典型的 IV 型等温曲线, 且具有 H1 型滞

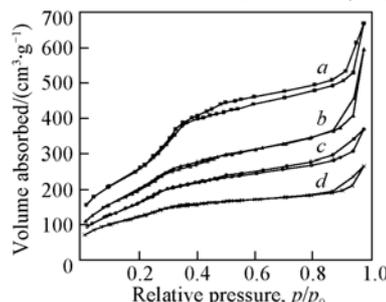


Fig. 1 Nitrogen adsorption isotherms at 77 K of SnO<sub>2</sub>/MCM-41 at different deposition time

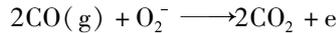
a. MCM-41; b. deposition for 20 min; c. deposition for 40 min; d. deposition for 60 min.

后环, 这说明 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 具有典型的介孔结构, 随着沉积时间的延长, SnO<sub>2</sub>/MCM-41 介孔结构的有序度下降.

## 2.2 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器对于气体 CO, H<sub>2</sub> 的传感性能

图 2 示出了 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的电阻随温度的变化趋势. 在干燥的空气中, SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的电阻随温度的升高而降低, 说明 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的电阻行为类似于常用的 n 型半导体传感器的 NTC 行为. 当 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的锡含量低于 20% 时, SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的电阻因太大而不易于测量, 因此本文选用锡含量约为 28.6% 的 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器以详细研究其传感性能.

半导体传感器的传感性能与温度密切相关. 无论是我们制备的 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器, 还是市售 SnO<sub>2</sub>, 它们的响应值和重现过程在低温时都相当慢, 高温时则很快, 因此将检测温度控制在 150 °C 以上. 当气体 CO 存在时, 传感器的电阻降低. 其原因可能是 CO 气体与 SnO<sub>2</sub> 表面化学吸附的氧气发生化学反应的结果, 即



反应产生的电子降低了传感器的电阻. 图 3 示出了 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 (28.6%) 传感器对于 CO 的传感性能随温度的变化趋势. 由图 3 可见, 温度在 150 ~ 400 °C 范围内, SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器对于 CO 气体具有很高的传感性能, 200 °C 时传感性达到最好. 与市售 SnO<sub>2</sub> 相比较, SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器对于 CO 气体具有更好的传感性能, 而且其低温 (小于 200 °C) 的传感性能大大高于市售 SnO<sub>2</sub>.

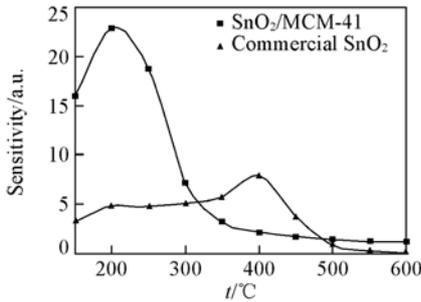


Fig. 3 Effect of temperature on the sensitivity of SnO<sub>2</sub>/MCM-41 and commercial SnO<sub>2</sub> sensor for CO

图 4 示出了被测气体 CO 体积分数与 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的传感性能的关系. 从图 4 可以看出, 当 CO 体积分数在 (100 ~ 4400) × 10<sup>-6</sup> 范围内时, CO 体积分数与 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的传感性能呈线性关系, 这也为该传感器测定特殊环境如矿山冶金行业中的 CO 浓度提供了可能.

图 5 示出了 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 (28.6%) 传感器对于 H<sub>2</sub> 的传感性能随温度的变化趋势. 由图 5 可见,

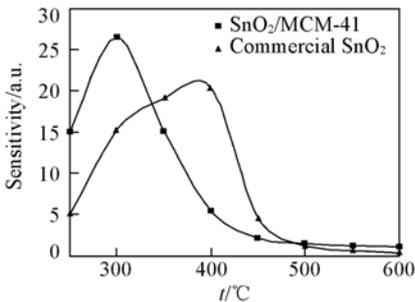


Fig. 5 Effect of temperature on the sensitivity of SnO<sub>2</sub>/MCM-41 and commercial SnO<sub>2</sub> sensor for H<sub>2</sub>

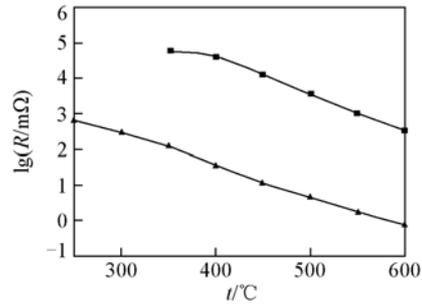


Fig. 2 Effect of temperature on resistance of SnO<sub>2</sub>/MCM-41

■ SnO<sub>2</sub>/MCM-41 with content of 20.5% ;  
▲ SnO<sub>2</sub>/MCM-41 with content of 28.6% .

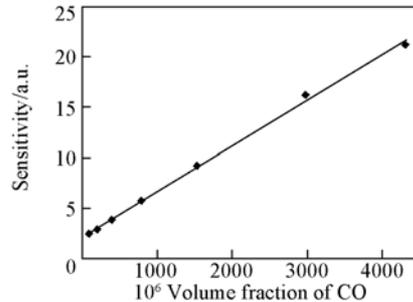


Fig. 4 Effect of CO concentration on the sensitivity of SnO<sub>2</sub>/MCM-41

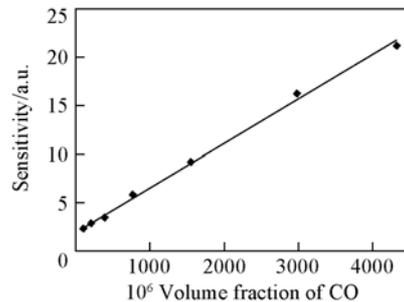


Fig. 6 Effect of H<sub>2</sub> concentration on the sensitivity of SnO<sub>2</sub>/MCM-41

温度在 250 ~ 450 °C 范围内, SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器对于 H<sub>2</sub> 气具有很高的传感性能, 300 °C 时传感性达到最好. 然而, 市售 SnO<sub>2</sub> 的最佳传感性能所对应的温度则为 400 °C, 因此, SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的最佳传感性能所对应的温度远远低于市售 SnO<sub>2</sub>.

图 6 列出了被测气体 H<sub>2</sub> 的体积分数与 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的传感性能的关系. 与 CO 类似, 当 H<sub>2</sub> 体积分数在 (100 ~ 4400) × 10<sup>-6</sup> 范围内时, H<sub>2</sub> 的体积分数与 SnO<sub>2</sub>/MCM-41 传感器的传感性能呈线性关系, 这也为该传感器测定特殊环境如冶金、化工中的 H<sub>2</sub> 浓度提供了可能.

### 参 考 文 献

- [1] Lee S. W., Tsai P. P., Chen H.. *Sensors and Actuators*[J], 1997, **B41**: 55—59
- [2] Meixner H., Lampe U.. *Sensors and Actuators B*[J], 1996, **33**: 198—202
- [3] Baratto C., Comini E., Faglia G., *et al.*. *Sensors and Actuators B-Chem.* [J], 2005, **109**(1): 2—6
- [4] Yoo J., Yoon H., Wachsman E. D.. *J. Electrochem. Soc.* [J], 2006, **153**(11): H217—H221
- [5] Ruiz A. M., Illa X., Diaz R., *et al.*. *Sensors and Actuators B-Chem.* [J], 2006, **118**(1/2): 318—322
- [6] Jin C. J., Yamazaki T., Ito K., *et al.*. *Vacuum*[J], 2006, **80**(7): 723—725
- [7] ZHANG Zheng-Yong(张正勇), ZHANG Yao-Hua(张耀华), JIAO Zheng(焦正), *et al.*. *Chin. J. Sensors Actuators(传感技术学报)* [J], 2000, **3**(2): 106—110
- [8] Gotz A., Gracia I., Cane C., *et al.*. *Sensors and Actuators B*[J], 1997, **44**: 483—487
- [9] Angelis L., Riva R.. *Sensors and Actuators B*[J], 1995, **28**: 25—29
- [10] Li G. J., Kawi S.. *Mater. Lett.* [J], 1998, **34**: 99—102
- [11] Li G. J., Kawi S.. *Talanta*[J], 1998, **45**: 759—766
- [12] Li G. J., Kawi S.. *Sensors and Actuators B*[J], 1999, **59**: 1—8
- [13] Gorla C. R., Enmanetoglu N. W., Liang S., *et al.*. *J. Appl. Phys.* [J], 1999, **85**(5): 2595—2602
- [14] Manasevit H. M.. *J. Electrochem. Soc.* [J], 1969, **116**: 1725—1729
- [15] Park W. I., Yi G. C., Jang H. M.. *Appl. Phys. Lett.* [J], 2001, **79**(13): 2022—2024
- [16] Gao G. H., Kawi S., He M. Y.. *Chin. Chem. Lett.* [J], 2005, **16**(8): 1071—1073
- [17] ZHENG Ying(郑瑛), WANG Xu-Xu(王绪绪), FU Xian-Zhi(付贤智), *et al.*. *Acta Chimica Sinica(化学学报)* [J], 2004, **62**(5): 449—453
- [18] ZHENG Ying(郑瑛), WANG Xu-Xu(王绪绪), FU Xian-Zhi(付贤智), *et al.*. *Chin. J. Inorg. Chem.(无机化学学报)* [J], 2004, **20**(9): 1029—1034
- [19] RUAN Wei-Dong(阮伟东), WANG Chun-Xu(王春旭), JI Nan(纪楠), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2007, **28**(4): 768—770

## Preparation of SnO<sub>2</sub>/MCM-41 Semiconductor Sensors with MOCVD and Their Properties

LIU Xiu-Li<sup>1</sup>, GAO Guo-Hua<sup>1\*</sup>, KAWI Sibudjing<sup>2</sup>

(1. *Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China;*

2. *Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore 119260, Singapore)*

**Abstract** SnO<sub>2</sub>/MCM-41 semiconductor sensors were prepared by metallorganic chemical vapor deposition (MOCVD). The amount of deposition, specific surface area and pore distribution of SnO<sub>2</sub>/MCM-41 depend on the deposition time and temperatures. The fact that pore size are closely related with the amount of deposition indicates that SnO<sub>2</sub> is coated smoothly in the pore of MCM-41. SnO<sub>2</sub>/MCM-41 sensor has high sensitivities for CO and H<sub>2</sub>. The sensitivities show a linear relation with the concentration of CO and H<sub>2</sub>.

**Keywords** Semiconductor sensor; MCM-41; MOCVD; Tin dioxide; Thin film

(Ed.: M, G)