

半导体硫化银纳米球的控制合成及室温气敏性

刘利生, 周少敏*, 苑红磊, 陈西良, 姜世云, 郝耀明, 袁瑞建, 李宁

河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004

* 联系人, E-mail: smzhou@henu.edu.cn

2010-12-14 收稿, 2011-06-14 接受

国家自然科学基金(20971036)、河南省创新型科技人才队伍建设工程(094100510015)和河南省高校科技创新人才支持计划(2008 HASTIT002)资助项目

摘要 通过改良的水热方法, 成功合成了形貌规则的半导体硫化银(Ag_2S)纳米结构, 并对样品的形貌、化学成分和微观结构进行了详细的表征. 结果发现, 样品为表面光滑的球状结构. X-射线衍射仪/光电子谱仪(XRD/XPS)证明, 产物具有单斜结构且纯度很高. 通过紫外可见吸收光谱发现, 与传统粉体材料相比, 纳米球吸收峰有明显的蓝移(约 20 nm). 运用表面光电势(surface photovoltage, SPV)技术系统地研究了 Ag_2S 纳米球及传统粉体材料对乙醇气体的室温敏感特性, 在同样条件下, 纳米球的检测限可达 $<10 \text{ mL/m}^3$, 而后者仅为 50 mL/m^3 . 这为 Ag_2S 气敏纳米器件的潜在应用进行了一些探索.

关键词

纳米球
硫化银
半导体
气敏性

直接带隙为 1.0 eV 的 Ag_2S 作为新型窄禁带半导体材料, 具有很高的化学稳定性和卓越的光学、电学特性, 被广泛应用于光电池、光电导器件、红外检测器等领域^[1,2]. 近年来, Ag_2S 纳米结构的制备和在光电、气敏方面的应用成为研究热点^[1-8]. 已有利用不同方法合成 Ag_2S 纳米线阵列^[3], 小尺度纳米球^[1], 纳米棒、管^[4]、薄膜^[5]和颗粒^[6]的报道, 但是仅局限于 Ag_2S 纳米结构的光学和电学性质的研究^[1-7]. Wang 等人^[8]报道, 在紫外光照射下, Ag_2S 纳米线对氧气具有极强的敏感性, 可运用于氧气传感器. 但在室温下对乙醇气敏特性的研究却很少有报道.

传统气敏材料在室温下对气体的吸附和脱附速率比较慢、效率低, 因此在高温($>300^\circ\text{C}$)下才能正常工作^[9,10]. Liu 等人^[11]报道, SnO_2 和碳纳米管的复合结构在 300°C 对乙醇的检测限为 35 mL/m^3 . 一般说来, 在室温下通过增加材料的比表面积和改变材料的微观形貌是提高材料气敏响应性能的良好途径^[12-14]. 纳米球与纳米线、棒和带相比具有相对较大的比表面积, 与纳米颗粒相比具有较高的化学稳定性, 是一种较好的气敏材料结构^[15-17], 纳米球的合成及其室温

气敏性研究已被广泛报道^[15,18]. 关于 Ag_2S 纳米球的合成已有报道^[1,2], 但其室温气敏性研究却很少见. SPV (surface photovoltage)方法具有非接触和非破坏性的测量优点, 它通过光诱导半导体材料表面电势的变化来检测半导体的性质^[19,20], 在常温下也能对一些气敏材料具有高灵敏度, 该技术已被广泛应用于气敏特性的检测^[20,21]. 本课题组^[19]利用水热法合成了 Cr_2O_3 空心纳米球, 并应用 SPV 技术研究其气敏特性. 基于前期工作, 本研究应用改良的水热方法制备了 Ag_2S 纳米球, 系统阐述了纳米球的形成机制, 应用 SPV 技术研究了室温下 Ag_2S 纳米球的乙醇气敏特性, 并应用能带理论对结果进行了合理的解释.

1 实验

将 1 mmol AgNO_3 和 3 mmol 硫脲(Tu)分别加入 15 mL 水溶液中搅拌 10 min, 然后混合在一起. 将混合后的溶液倒入 50 mL 高压反应釜中, 将反应釜转移到真空干燥箱中, 在 170°C 保持 15 h, 之后自然冷却到室温. 最后, 用去离子水多次离心清洗, 所得黑色样品于干燥箱中, 于 60°C 干燥 5 h.

英文引用格式: Liu L S, Zhou S M, Yuan H L, et al. Controlled synthesis of Ag_2S nanospheres and their application in room temperature gas sensors (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 2344-2350. doi: 10.1360/972010-1878

应用扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-5600LV, 日本)、透射电子显微镜(TEM, JEOL 2010, 日本)对样品的形貌结构进行表征. 应用 X 射线衍射仪(XRD, Phillips X' Pert Pro MPD, 荷兰)、X 射线能谱仪(EDS, OXFORD ISIS, 英国)、X 射线光电子能谱仪(XPS, KRATOS AXIS ULTR, 英国)对样品的晶型、微区的化学组分及价态进行分析. 应用紫外可见吸收光谱仪(UVAB, HELIOS α , 英国)、表面光电电压谱仪(SPV,

SR830, Stanford, 美国)对样品的吸收光谱和气体的室温敏感性进行测量.

2 结果与讨论

如图 1(a)所示, Ag_2S 样品的 XRD 谱图标注了衍射峰及相应的米勒指数, 分析发现, 样品的所有衍射峰均与单斜结构 $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ 衍射峰(JCPDS No. 14-0072)相一致, 其晶格常数为 $a = 0.423 \text{ nm}$, $b = 0.693 \text{ nm}$ 及

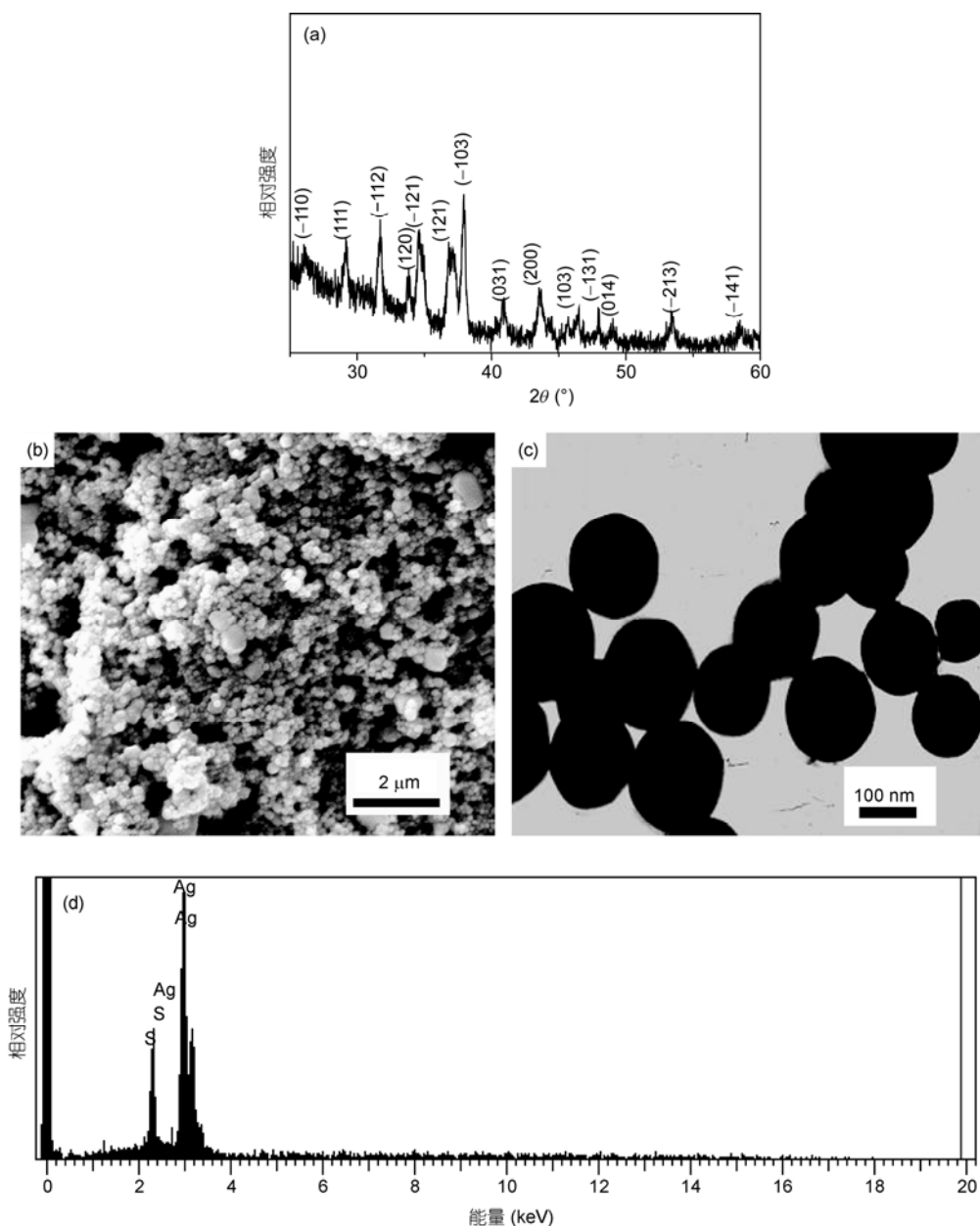


图 1 Ag_2S 纳米球的 XRD 谱图(a)、SEM 照片(b)、TEM 照片(c)和 EDS 谱图(d)

$c = 0.786 \text{ nm}$. 合成产物的 SEM 照片如图 1(b), (c) 所示, Ag_2S 样品由较均匀的纳米球组成, 产品的粒径大部分在 $100\sim 150 \text{ nm}$ 范围内, Ag_2S 纳米球的表面较光滑, 也有极少数的不规则大颗粒存在. 从图 1(c) 可见, Ag_2S 纳米球的直径在 120 nm 左右, 球体较光滑, 是实心的, 球之间相互连接, 分散性不是很好. 相应的 EDS 谱图(图 1(d))证实, 这些纳米球仅由 Ag 和 S 两种元素组成, 且 Ag/S 为 $0.97/0.48$.

应用 XPS 技术能更加精确地研究 Ag_2S 的组成成分, 图 2 是所得纳米球的 Ag 和 S 元素的高分辨 XPS 谱图, 选择 $\text{C}1\text{s}$ (284.8 eV) 作为基准线. $\text{Ag}3\text{d}$ 的高分辨 XPS 谱图如图 2(a) 所示, 2 个峰分别在 367.7 和 373.7 eV , 分别对应 Ag_2S 中 Ag 的 $3\text{d}_{5/2}$ 和 $3\text{d}_{3/2}$. 如图 2(b) 所示, 出现了 $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{S}2\text{p}_{1/2}$ 的高分辨谱, 2 个峰分别位于 160.7 和 161.9 eV . 通过计算得到 Ag:S 的含量比约为 $2:1$, 与 Ag_2S 化学计量相符合. 这些数据与前述的 EDS 及 XRD 谱图的结果一致.

为了进一步探讨 Tu 的浓度和反应时间对生成产物的影响及形成机理, 我们分别设计了一系列对比实验, 反应温度均为 170°C . 当其他反应参数保持不变, 仅将 Ag^+/Tu 浓度比降低到 $1:1$ 时, 生成了大块状 Ag_2S (图 3(a)). 这是由于缺少 Tu 分子与 Ag^+ 形成螯合物来降低 S^{2-} 和 Ag^+ 的反应速率, 导致 Ag_2S 晶体迅速生长并发生强烈的团聚. 当仅将 Ag^+/Tu 浓度比增加到 $1:3$ 时, 过量的 Tu 和 Ag^+ 形成螯合物阻止了大量 S^{2-} 和 Ag^+ 发生化学反应, 从而形成了一个缓慢的 Ag_2S 生成过程. 这个缓慢的反应过程克服了 Ag_2S 强烈的团聚性, Ag_2S 晶体增长成球形(具有最大比表面积), 最后形成了接近单分散的 Ag_2S 纳米球(图 3(b)).

从图 3(b) 可知, 由于 Tu 不是显著过量, Ag_2S 纳米球发生了微小团聚且具有少数不规则形貌, 纳米球的粒径约为 150 nm . 将 Ag^+/Tu 浓度比增加到 $1:5$, 并将反应时间延长到 36 h 时, Ag_2S 纳米球的粒径增加到约 200 nm 且无不规则形貌, 纳米球具有相对较好的单分散性, 如图 3(c) 所示. 基于上述一系列对比反应实验, 我们推测了 Ag_2S 纳米球的形成机制如下: 如图 3(d) 所示, 首先, 过量的 Tu 和 Ag^+ 形成螯合物阻止大量 S^{2-} 和 Ag^+ 接触反应, 使 Ag_2S 晶核的分离和高质量晶体的生长呈现一个缓慢的过程^[2,20]. 其次, 这种缓慢的增长过程使 Ag_2S 晶核向最大比表面积的球形增长^[21,22], 最终形成了单分散性的纳米球.

Ag_2S 纳米球的吸收光谱如图 4(a) 所示, 吸收区覆盖了大部分的可见光区及小于 1000 nm 的部分区域, 吸收峰位于 632 nm 处, 而传统粉体材料的吸收峰位于 652 nm . 与传统粉体 Ag_2S 相比, 纳米球的吸收峰发生了 20 nm 的蓝移^[2]. Ag_2S 纳米球的粒径大于 100 nm , 致使其不可能产生量子效应, 即大的蓝移现象. 对于小于激子玻尔半径的纳米微粒, 电子的平均自由程受小粒径的限制, 被局限在很小的范围, 空穴很容易与电子形成激子, 引起电子和空穴波函数重叠, 产生激子吸收带, 且随粒径下降出现激子的增强吸收并蓝移. 对于大于激子玻尔半径的纳米材料, 激子束缚能很小, 受热易离解, 因此室温下很难观察到激子的吸收峰. 我们推测, 可能的原因是电子吸收光子能量后迁移到更高的能级而引起了吸收峰的蓝移, 而不是激子的跃迁引起的(即量子限域效应)^[23,24].

我们利用 SPV 技术研究了 Ag_2S 纳米球的气敏性. Ag_2S 纳米球和传统粉体材料在不同外部条件下的

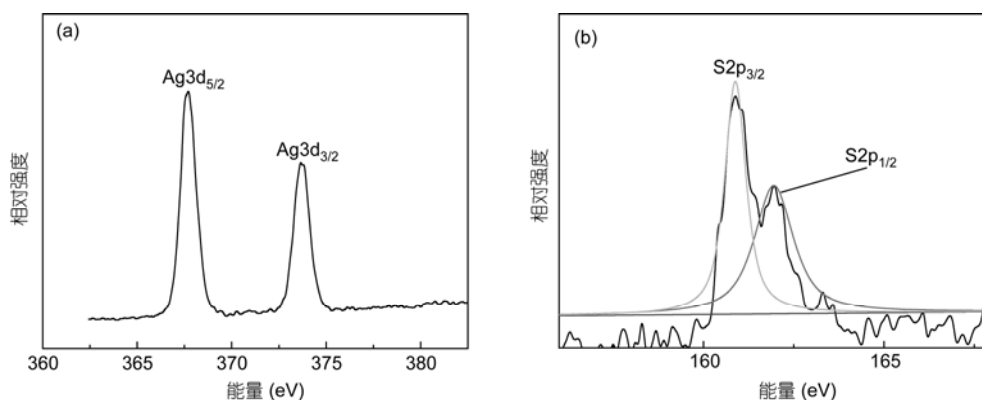


图 2 Ag_2S 纳米球的高分辨 XPS 谱图

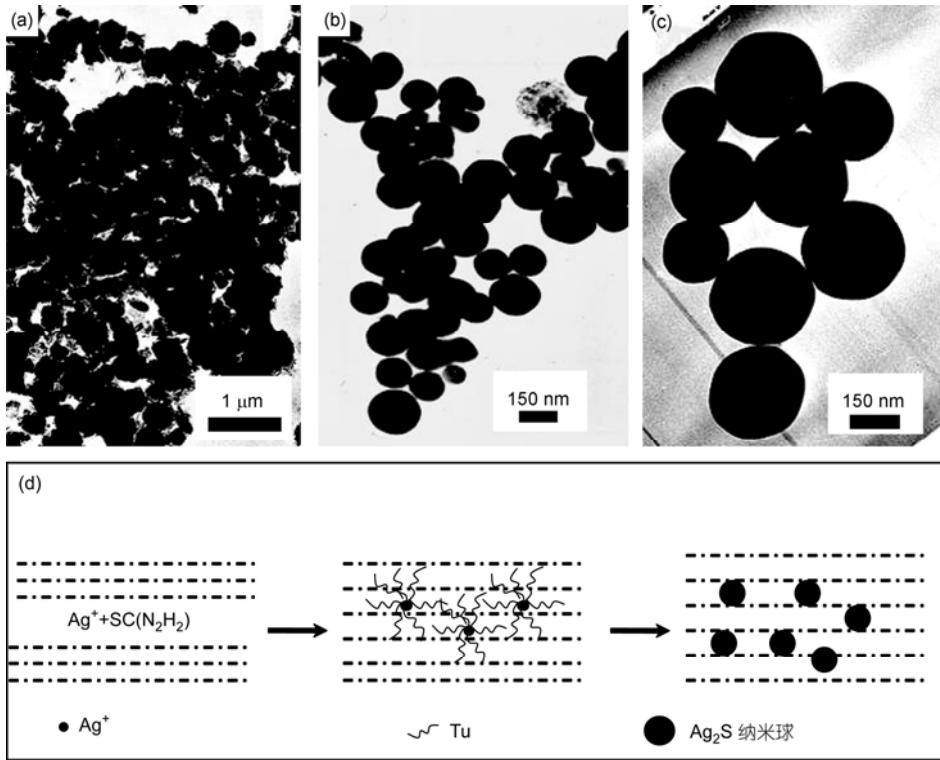


图 3 不同 Ag^+/Tu 浓度比((a) 1:1; (b) 1:3; (c) 1:5)和反应时间((a) 24 h; (b) 24 h; (c) 36 h)下制备 Ag_2S 纳米球的 TEM 照片及 Ag_2S 纳米球的形成机理示意图(d)

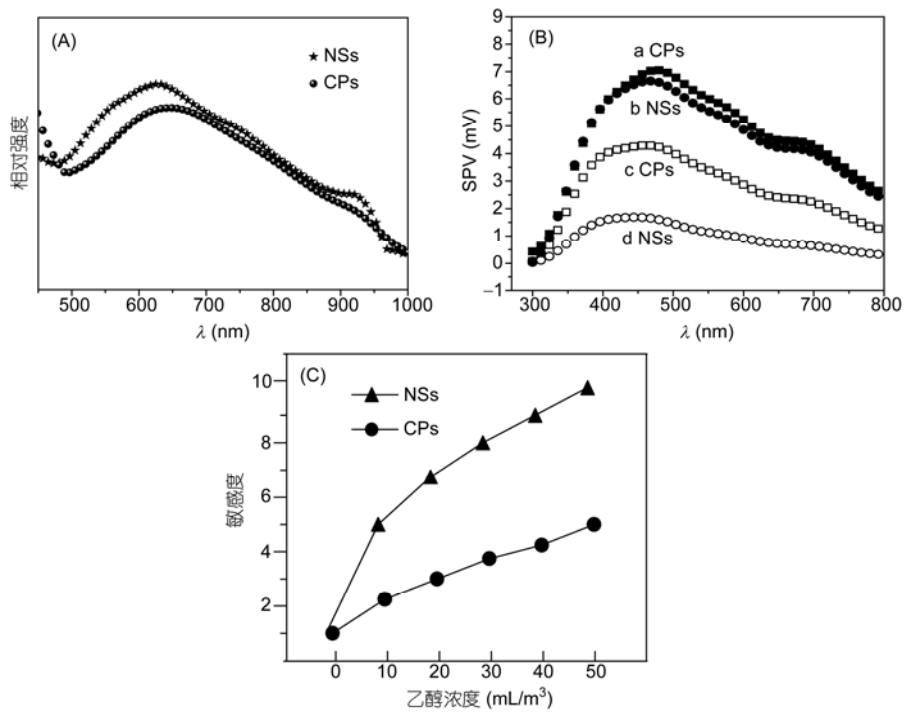


图 4 (A) Ag_2S 纳米球的紫外可见吸收光谱图; (B) Ag_2S 纳米球及其粉体材料的 SPV 谱图(a 和 b 分别为传统粉体和纳米球材料在大气中, c 和 d 分别为 Ag_2S 传统粉体和纳米球材料在乙醇气氛中); (C) Ag_2S 纳米球及其传统粉体对乙醇气体的敏感曲线
NSs, 纳米球; CPs, 传统粉体材料

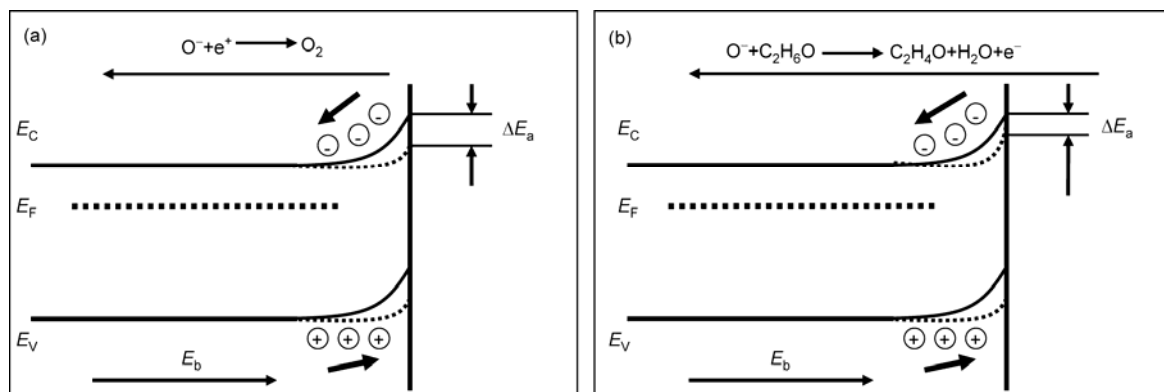


图5 Ag₂S 纳米球能带弯曲图

E_C , E_V 和 E_F 分别为导带、价带和费米能级, E_b 为自建电场, $\Delta E_a > \Delta E_b$. (a) Ag₂S 半导体在大气环境中的能带结构, ΔE_a 和 ΔE_b 分别为在大气和乙醇中的能带弯曲变量; (b) Ag₂S 半导体在乙醇气氛中的能带弯曲结构图

SPV 光谱如图 4(b)所示, 纳米球和传统粉体在大气环境的 SPV 响应强度几乎相同, 但是遇到乙醇气体时, 如波长为 465 nm 光谱处, Ag₂S 纳米球的 SPV 光谱强度减弱到 1.6 mV, 而粉体的 SPV 光谱强度只降至 4.3 mV, 纳米球对乙醇的敏感度为传统粉体材料的 2.6 倍.

为了更详细地说明气体浓度和敏感度之间的关系, 我们规定气体敏感度为 $Sen = (V_b - V_a)/V_a$, V_a 和 V_b 分别为 SPV 在大气和乙醇气氛中的敏感值. Ag₂S 纳米球及其粉体对不同浓度乙醇气体的敏感曲线如图 4(c)所示, 纳米球和传统粉体的敏感性均随气体浓度的增加而增大. 当乙醇浓度增加到 30 mL/m³ 时, 纳米球的敏感度为 8.0, 粉体材料仅为 3.8; 当乙醇浓度为 10 mL/m³ 时, 纳米球的灵敏度为 5.0, 理论上检测限应低于 10 mL/m³, 而粉体材料仅为 2.0, 因此纳米球的敏感度远远大于传统粉体材料.

Ag₂S 是 N 型半导体, 它的费米能级大于表面态能级^[25,26], 电子将从高能级的费米能级转移到低能级的表面态能级, 从而表面带负电且吸附了大量的氧分子(吸附的氧分子和电子结合产生氧离子), 体相带正电, 因此形成了自建电场, 能带在空间电荷区发生弯曲. 如图 5(a)所示, 当紫外光照射到 Ag₂S 半导体材料上时, 在自建电场 E_b (由体相指向表面)的作用下, 光生电子移动到体相, 而光生空穴转移到表面与表面电子和吸附的氧负离子迅速复合, 减弱了自建电场和耗尽层^[27,28], 能带弯曲减弱, 并产生相对应的

表面光电压光谱(ΔE_a)^[27]. 当乙醇和 Ag₂S 样品接触时(图 5(b)), 乙醇分子和氧负离子结合在表面将产生大量电子, 进而加强了自建场和耗尽层, 导致能带弯曲增强. 在这个过程中, Ag₂S 纳米球能够提供比传统粉体材料更大的比表面积^[29-31], 吸附更多的氧气分子且这些氧气分子和表面的电子产生大量氧负离子. 当与乙醇相遇时, 这些氧负离子能够和乙醇迅速作用生成更多电子, 导致了 Ag₂S 纳米球的能带弯曲变化率大于传统粉体材料(即 Ag₂S 纳米球的 ΔE_a 与 ΔE_b 差值远大于传统粉体材料), 因此与传统粉体材料相比, Ag₂S 纳米球对乙醇表现出更高的敏感度.

3 结论

在低温条件下, 通过改进的水热方法成功地合成了 Ag₂S 形貌规则的纳米球. 与以前报道的合成方法比较, 该实验过程中未用任何表面活性剂, 设计的合成路线环保且经济可行. 应用紫外可见吸收光谱研究了 Ag₂S 纳米球及传统粉体材料的光学特性, 结果表明, Ag₂S 对绝大部分可见光及小于 1000 nm 的部分近红外光有吸收作用, 且纳米球的吸收峰发生了超过 20 nm 的蓝移. 此外, 应用表面光电压技术研究了 Ag₂S 对乙醇的气敏性, 结果表明, Ag₂S 纳米球在常温下对低浓度乙醇的气敏检查限可达 <10 mL/m³, 远高于传统粉体材料的气敏性, 这为 Ag₂S 纳米球的应用开辟了一个新领域.

参考文献

- 1 Xiang J H, Cao H Q, Wu Q Z, et al. *L*-cysteine-assisted synthesis and optical properties of Ag₂S nanospheres. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 3580–3584
- 2 Dong L H, Chu Y, Liu Y, et al. Synthesis of faceted and cubic Ag₂S nanocrystals in aqueous solutions. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 317: 485–492
- 3 Peng X S, Meng G W, Zhang J, et al. Electrochemical fabrication of ordered Ag₂S nanowires arrays. *Mater Res Bull*, 2002, 37: 1369–1375
- 4 Ma D K, Hu X K, Zhou H Y, et al. Shape-controlled synthesis and formation mechanism of nanoparticles-assembled Ag₂S nanorods and nanotubes. *J Crystal Growth*, 2007, 304: 163–168
- 5 Chen M H, Gao L. Synthesis of leaf-like Ag₂S nanosheets by hydrothermal method in water-alcohol homogenous medium. *Mater Lett*, 2006, 60: 1059–1062
- 6 Kryukov A I, Stroyuk A L, Zin'chuk N N, et al. Optical and catalytic properties of Ag₂S nanoparticles. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 221: 209–221
- 7 Karashanova D, Starbov N. Surface assisted electric transport in Ag₂S thin films. *Appl Surf Sci*, 2006, 252: 3011–3022
- 8 Wang D S, Hao C H, Zheng W, et al. Ultralong single-crystalline Ag₂S nanowires: Promising candidates for photoswitches and room-temperature oxygen sensors. *Adv Mater*, 2008, 20: 2628–2632
- 9 Tan O K, Cao W, Zhu W, et al. Ethanol sensors based on nano-sized α -Fe₂O₃ with SnO₂, ZrO₂, TiO₂ solid solutions. *Sens Actuators B*, 2003, 93: 396–401
- 10 杨丽霞, 罗胜联, 蔡青云, 等. 二氧化钛纳米管阵列的制备、性能及传感应用研究. *科学通报*, 2009, 54: 3605–3611
- 11 Liu L, Zhuang J, Liu K X, et al. Improved and excellent ethanol sensing properties of SnO₂/multiwalled carbon nanotubes. *Chinese Sci Bull*, 2010, 55: 382–385
- 12 Levit N, Pestov D, Tepper G. High surface area polymer coatings for SAW-based chemical sensor applications. *Sens Actuators B*, 2002, 82: 241–249
- 13 Guo X, Zhang X, Tong L. Silver nanowire ring resonator. *Chinese Sci Bull*, 2010, 55: 2649–2651
- 14 Liu L, Zhang T, Li S C, et al. Micro-structure sensors based on ZnO microcrystals with contact-controlled ethanol sensing. *Chinese Sci Bull*, 2009, 54: 4371–4375
- 15 Zhang J T, Liu J F, Peng Q, et al. Nearly monodisperse Cu₂O and CuO nanospheres: Preparation and applications for sensitive gas sensors. *Chem Mater*, 2006, 18: 867–871
- 16 Kim Y S, Hwang I S, Kim S J, et al. CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin. *Sens Actuators B*, 2008, 135: 298303
- 17 Wang X Q, Zhang M F, Liu J Y, et al. Shape- and phase-controlled synthesis of In₂O₃ with various morphologies and their gas-sensing properties. *Sens Actuators B*, 2009, 137: 103–110
- 18 Miao Z J, Wu Y Y, Zhang X R, et al. Large-scale production of self-assembled SnO₂ nanospheres and their application in high-performance chemiluminescence sensors for hydrogen sulfide gas. *J Mater Chem*, 2007, 17: 1791–1796
- 19 Li S, Li F L, Zhou S M, et al. Highly sensitive room-temperature gas sensors based on hydrothermal synthesis of Cr₂O₃ hollow nanospheres. *Chin Phys B*, 2009, 18: 3985–3989
- 20 Li K Y, Wang D J, Wu F Q, et al. Surface electronic states and photovoltage gas-sensitive characters of nanocrystalline LaFeO₃. *Mater Chem Phys*, 2000, 64: 269–272
- 21 Li K Y, Wu F Q, Wang D J, et al. Electron behavior and photoelectric gas-sensitive characters of nanocrystalline La_{1-x}Sr_xFeO₃. *Mater Chem Phys*, 2001, 71: 34–39
- 22 Jana N, Gearheart L, Murphy C. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Adv Mater*, 2001, 13: 1389–1393
- 23 Zhou S M. Dielectric properties of phase-size-control CdS nanoparticles and conventional powders. *Phys Stat Sol (A)*, 2003, 200: 423–428
- 24 Yang L, Xing R M, Shen Q M, et al. Fabrication of protein-conjugated silver sulfide nanorods in the bovine serum albumin solution. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 10534–10539
- 25 Wang B A, Zhao Y D, Hu L M, et al. Improved and excellent CO sensing properties of Cu-doped TiO₂ nanofibers. *Chinese Sci Bull*, 2010, 55: 228–232
- 26 Li Y, Guo Y Q, Tan R Q, et al. Selective synthesis of SnO₂ hollow microspheres and nano-sheets via a hydrothermal route. *Chinese Sci Bull*, 2010, 55: 581–587
- 27 Kronik L, Shapira Y. Surface photovoltage phenomena: Theory, experiment, and applications. *Surf Sci Rep*, 1999, 37: 103–129

- 28 Jing L Q, Li S D, Song S, et al. Investigation on the electron transfer between anatase and rutile in nano-sized TiO₂ by means of surface photovoltage technique and its effects on the photocatalytic activity. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92: 1030–1036
 - 29 Yeow S C, Ong W L, Wong A S W, et al. Template-free synthesis and gas sensing properties of well-controlled porous tin oxide nanospheres. *Sens Actuator B*, 2009, 143: 295–301
 - 30 Park J S, Shen X P, Wang G X. Solvothermal synthesis and gas-sensing performance of Co₃O₄ hollow nanospheres. *Sens Actuator B*, 2009, 136: 494–498
 - 31 Favier F, Walter E C, Zach M P, et al. Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays. *Science*, 2001, 293: 2227–2231
-

Controlled synthesis of Ag₂S nanospheres and their application in room temperature gas sensors

LIU LiSheng, ZHOU ShaoMin, YUAN HongLei, CHEN XiLiang, LOU ShiYun, HAO YaoMing, YUAN RuiJian & LI Ning

Key Laboratory for Special Functional Materials of the Ministry of Education, Henan University, Kaifeng 475004, China

Silver sulfide (Ag₂S) nanospheres (NSs) were fabricated by a modified hydrothermal strategy. The obtained products were characterized by powder X-ray diffraction, photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and UV-vis absorption techniques. The highly pure Ag₂S NSs possessed a monoclinic structure, smooth surface, and their optical absorption spectra exhibited a blue shift of 20 nm compared with that of bulk Ag₂S. The gas sensing properties of Ag₂S NSs and conventional powders (CPs) at room temperature (RT) were investigated using the surface photovoltage (SPV) technique. The Ag₂S NSs exhibited novel photoelectric gas sensitivity to ethanol gas and a RT gas sensor containing the as-fabricated NSs operated below 10 mL/m³, while that containing CPs had a limit of about 50 mL/m³ under the same conditions. These results reveal a new potential application for Ag₂S nanodevices at room temperature.

nanospheres, silver sulfide, semiconductor, gas sensing

doi: 10.1360/972010-1878