

# 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜微阵列电极的制备与紫外光电阻特性表征\*

林志东<sup>1,2</sup>, 吕进五<sup>2</sup>, 曾文<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050;

2. 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430073)

**摘要:** 采用溶胶凝胶法在叉指型微阵列电极表面制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜, 并对薄膜形貌、厚度以及溶胶粒子尺寸进行了表征, 研究了温度、紫外光照对纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜微阵列电极的电阻的影响。结果表明, 溶胶粒子平均粒径在 9nm, 单次提拉制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜膜厚为 120nm, 两次提拉薄膜厚度 200nm。纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜微阵列电极电阻呈现半导体特性, 大气环境中, 紫外光照下纳米薄膜微电极的低温电阻较无光照时明显减小, 表现出紫外光敏感特性。随着温度的升高, 紫外光照下的电阻与无光照时电阻差值逐步减小, 表明温度对纳米薄膜电阻有更大的影响。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜; 微阵列电极; 紫外光照; 电阻  
**中图分类号:** TB383; TN304.91 **文献标识码:** A  
**文章编号:** 1001-9731(2007)增刊-0364-03

## 1 引言

众所周知, 纳米TiO<sub>2</sub>作为一种对环境无污染, 化学性能稳定, 具有光催化、电致变色、光电转换、气敏传感等多种功能的无机材料在众多领域具有广阔的应用前景。目前关于纳米TiO<sub>2</sub>材料制备和应用研究已有大量的文献报道<sup>[1-3]</sup>。但纳米二氧化钛用于气敏传感的研究报道还较少, 主要是关于氧敏元件的研究<sup>[4-6]</sup>, 而对其它气体敏感性的研究报道仅有L.R. Skubal等报道的丝网印刷法制备的烧结型纳米TiO<sub>2</sub>对乙醇、二氯甲烷、丙酮, 苯, 甲苯等气体的检测<sup>[7]</sup>; Ana M. Ruiz等报道的有机醇盐溶胶法与水热处理结合制备的纳米晶厚膜对CO的敏感特性以及铜和铜掺杂纳米TiO<sub>2</sub>对厚膜气敏特性影响的研究<sup>[8,9]</sup>; Yoon-Chang Kim等报道的纳米TiO<sub>2</sub>用于流动注射测定有机化合物化学需氧量(COD)的光催化敏感特性研究<sup>[10]</sup>; Seung-Woo Lee等模板法制备纳米TiO<sub>2</sub>薄膜对于羧酸化合物的高选择性检测研究<sup>[11]</sup>; 以及张继东等采用溶胶-凝胶法制备TiO<sub>2</sub>薄膜电极传感器对葡萄糖的化学需氧量测定的研究<sup>[12]</sup>。

目前以 TiO<sub>2</sub> 敏感材料为基础的传感器研究较少的一个主要原因是, TiO<sub>2</sub> 材料自身电阻太高, 不适合于通常的电流、电阻检测方式。此外, TiO<sub>2</sub> 传感器还普遍存在着工作温度偏高、选择性和稳定性差等缺陷。最近的一些研究表明, 利用纳米 TiO<sub>2</sub> 半导体薄膜强烈的紫外

吸收性能和光催化性能和纳米材料比表面积大, 相对气体阻抗变化大等优点, 采用纳米薄膜材料制作气敏传感器可显著降低 TiO<sub>2</sub> 半导体内部电阻, 提高灵敏度, 降低工作温度<sup>[13]</sup>。

本文利用溶胶-凝胶法在叉指型微带阵列电极表面上制备出不同厚度的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜微阵列电极, 利用精密电阻仪测定了不同提拉次数制备的薄膜微阵列电极在无紫外光照、紫外光照下电阻随温度的变化特性。

## 2 实验

### 2.1 试剂与主要测试仪器

钛酸四正丁酯, 化学纯, 无锡飞达化工厂, 其它试剂均为分析纯。

溶胶粒子粒径在 N4-PLUS 型激光光散射粒度分析仪上测定, 薄膜形貌分析在本原 CSPM4000 型扫描探针显微镜上采用轻敲模式进行, 薄膜的厚度在 JDS-1 型接触式干涉仪上测量。薄膜微阵列电极电阻在大气环境中, 采用 TH2683 型和 TH2512 型智能电阻测试仪完成。

### 2.2 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜微阵列电极的制备

将规格为线间距 50μm, 线宽×电极长×电极对数为 50μm×10mm×25 对的叉指型微阵列电极阵列铜电极基片, 分别用去离子水、丙酮、乙醇清洗 3 次, 再用电风吹干, 将洁净的电极基片浸入到按文献<sup>[14]</sup>制备好的 TiO<sub>2</sub> 纳米溶胶中约 5min, 然后以 5cm/min 的速度垂直向上提拉, 将浸涂有溶胶的基片在空气中静置 15min, 使溶胶在空气中随溶剂的蒸发而向凝胶转变, 在基片上形成一定厚度的湿凝胶。膜厚由重复浸涂次数来控制。将涂敷有纳米 TiO<sub>2</sub> 湿凝胶的微阵列电极在红外灯下微热烘烤干燥后, 再放入马弗炉中在 450℃退火 30min, 最后自然冷却至室温, 即得到纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜微阵列电极。

### 2.3 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜微阵列电极电阻测试

将纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜微阵列电极放置在自制的电阻加热台上, 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜微阵列电极引线连接到 TH2683 型和 TH2512 型智能电阻测试仪。电阻加热台上方与电极片垂直间距 20cm 处安置一功率 10W 的紫外灯, 薄膜电阻测量在大气环境中, 分别在无紫外光和有紫外光辐照下进行。电极电阻与温度变化测定, 以 0.5℃/min 的速度

\* 基金项目: 甘肃省有色金属新材料重点实验室开放基金资助项目 (SKL05004)

收到稿件日期: 2007-02-28

通讯作者: 林志东

作者简介: 林志东 (1970-), 男, 湖北黄冈人, 教授, 博士, 研究方向: 纳米材料制备与应用。

升温,每隔 5℃记录一次纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜微阵列电极电阻。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜粒径与形貌

纳米薄膜的原子力扫描显微 (AFM) 图 (图1) 表明,薄膜在退火前表面平整,颗粒边界模糊,是由于薄膜处于凝胶态。在450℃退火30min后,二氧化钛薄膜内残留的溶剂 (主要是水) 挥发,二氧化钛粒子结晶化,AFM图中薄膜粒子轮廓分明,表面平整,粒子高度起伏较小,最大高度差100nm。图中二氧化钛粒子形貌清晰,粒子尺寸在30nm左右,且存在团聚。与原溶胶粒子平均粒径8nm相比,450℃退火30min后,薄膜中二氧化钛粒子明显增大,这与纳米粒子高温生长和粒子的失水团聚有关。纳米粒子的表面能高,在高温下,易于迁移生长成为大颗粒而失去纳米粒子的优点。在干燥过程中,由于表面张力作用,失水使得凝胶网络结构逐渐崩塌,导致粒子团聚,在气敏薄膜制备过程中要尽量保持凝胶原有的网络结构,避免粒子团聚。薄膜的网络有利于气体的传输,可减小敏感元件的反应时间。干涉法测定单次提拉制备的薄膜厚度为120nm,两次提拉制备的薄膜厚度200nm。

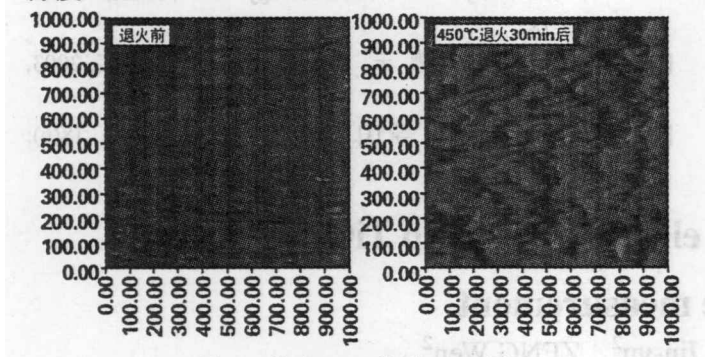


图1 纳米TiO<sub>2</sub>薄膜AFM图

Fig 1 AFM image of nano TiO<sub>2</sub> films

#### 3.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜微阵列电极的电阻特性

常规的TiO<sub>2</sub>是高阻值的半导体,即使是纳米TiO<sub>2</sub>薄膜,其电阻值也是远超出普通电阻测试仪的量程。本文中的纳米TiO<sub>2</sub>薄膜采用了叉指型微阵列电极,由于纳米效应和叉指微阵列电极的电流收集-放大效应的共同作用,纳米TiO<sub>2</sub>薄膜微阵列电极的电阻值进入了电阻测试仪的测量量程。影响薄膜微阵列电极电阻的主要因素有:微电极阵列的线宽,间距,电极对数目,薄膜纳米粒子的粒径,晶型以及比表面积,温度等。本文研究温度、紫外光照对在相同的条件制备的TiO<sub>2</sub>薄膜微阵列电极电阻的影响。

图2是提拉法制备的TiO<sub>2</sub>薄膜微阵列电极电阻值随温度的变化曲线。单次提拉膜,220℃时,薄膜电极电阻为26.1MΩ,随着温度的升高薄膜电阻逐渐减小,温度达到315℃时,薄膜电极电阻1.86 MΩ,薄膜电阻的减小与温度升高不成线性关系。微阵列纳米TiO<sub>2</sub>薄膜电阻

随温度的变化,呈现半导体特性。这是因为微电极的铜金属层与TiO<sub>2</sub>薄膜层发生了界面电子转移,使得纳米TiO<sub>2</sub>薄膜形成半导体<sup>[15]</sup>。与其它TiO<sub>2</sub>膜电极相比,微阵列薄膜电极的电阻小,电流讯号易于精确检测。

当辅助紫外光照时,薄膜低温电阻率显著增大,220℃时,电阻8.4 MΩ,与无紫外光照相比,表现出明显的紫外光敏特性。紫外光照下薄膜电阻随温度的变化特性与无光照时类似,随温度的升高,电阻逐步减小,但薄膜电阻变化率减小。无-有紫外光照下微阵列薄膜的电阻比值随着温度的升高逐渐减小,电阻比值从220℃时3.1 (26.1MΩ/8.4MΩ),降到315℃时的1.1 (1.86MΩ/1.71MΩ)。紫外光照下,薄膜电阻增加的主要原因是,纳米二氧化钛粒子在光照下产生电子-空穴对,在大气环境中,纳米薄膜中电子-空穴没有及时的清除,通过扩散作用,使得薄膜电极整体电阻下降。而当薄膜处于还原性气体环境时,薄膜中光生电子-空穴参与还原性气体的氧化-还原反应,迅速地被消耗,使薄膜内电流显著增加,这使得薄膜电极整体显著电阻下降,从而可作为气体敏感元件。

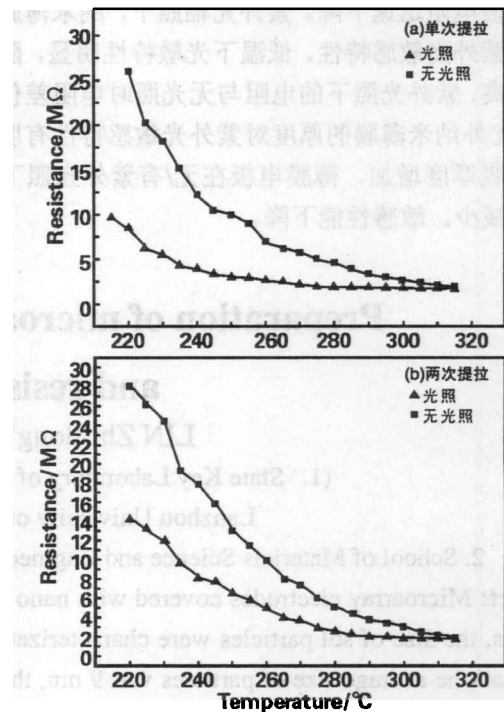


图2 TiO<sub>2</sub>薄膜微阵列电极电阻值随温度的变化曲线

Fig 2 The resistance of electrode changed with temperature

与单次提拉得到薄膜相比,两次提拉制备的薄膜膜厚较大(单次120nm,两次200nm),薄膜电阻受紫外光照的影响较小(图2(b)),薄膜电极在紫外光照下的电阻与无光照的电阻差值减小(220℃时薄膜在无/有紫外光照下电阻比值2.0)。这是由于纳米薄膜厚度增加,紫外光被表层的二氧化钛纳米粒子吸收,其产生的电子-空穴在到达电极前部分已复合而被消耗掉,从而削弱了光生电子-空穴对薄膜电极电阻的影响。表明纳米厚度

的薄膜具有较高的敏感特性,在气敏元件的研究中,如要提高紫外光的辅助敏感作用,需要控制纳米TiO<sub>2</sub>层厚度。避免光生电子-空穴对在迁移过程中的复合。表1给出了部分温度下单次提拉与两次提拉薄膜在紫外光照和无光照下的电阻值。

表 1 不同提拉次数的薄膜在紫外光辐照有无的情况下电阻随温度变化

Table 1 The film resistance changed with temperature of different coatings number in UV-light

薄膜温度 /℃		315	300	280	260	240	220
单次提拉薄膜 (120nm) 电阻 (MΩ)	紫外光照	1.71	1.77	1.86	2.6	3.9	8.4
	无光照	1.86	2.67	4.6	6.91	12.2	26.1
两次提拉薄膜 (200nm) 电阻(MΩ)	紫外光照	1.83	1.87	2.52	4.9	8.2	14.1
	无光照	1.96	3.01	5.1	9.8	17.9	28.1

#### 4 结 论

采用纳米二氧化钛粒子涂层的叉指型微电极阵列电极电阻特征具有半导体电阻特性,随着温度的升高,薄膜电极电阻迅速下降。紫外光辐照下,纳米薄膜电极表现出紫外光敏感特性。低温下光敏特性明显,随着温度的升高,紫外光照下的电阻与无光照时电阻差值逐步减小。此外纳米薄膜的厚度对紫外光敏感特性有明显影响,薄膜厚度增加,薄膜电极在无/有紫外光照下的电阻差值减少,敏感性能下降。

#### 参考文献:

- [1] Hagfeldt A, Grätzel M. [J]. Chem Rev, 1995, 95: 45-57.
- [2] Regan B O, Grätzel M. [J]. Nature, 1991, 353: 737-739.
- [3] Cahen D, Hodes G, Grätzel M. [J]. J Phys Chem B, 2000, 104: 2053-2059.
- [4] 田立强, 潘国峰. [J]. 传感器世界, 2002, 8(7): 7-10.
- [5] 潘海波, 陈耐生. [J]. 功能材料与器件学报, 2001, 7(1): 101-106.
- [6] Zakrzewska K. [J]. Vacuum, 2004, 74, 335-338.
- [7] Skubal L R, Meshkov N K, Vogt M C. [J]. J Photochemistry and Photobiology A: Chem, 2002, 148: 103-108.
- [8] Ruiz A M, Sakaib G, Cornet A, et al. [J]. Sensors and Actuators B, 2004, 103: 312-17.
- [9] Ruiz A M, Cornet A, Morante J R. [J]. Sensors and Actuators B, 2004, 100: 256-260.
- [10] Kim Y C, Sasaki S, Yano K. [J]. Anal. Chim Acta, 2001, 432: 59-66.
- [11] Lee S W, Yang D H, Kunitake T. [J]. Sensors and Actuators B, 2005, 104: 35-42.
- [12] 张继东, 陈俊水, 刘梅川, 等. [J]. 化学传感器, 2003, 23(2): 18-26.
- [13] Hidaka H, Nagaoka H, Nohara K, et al. [J]. J Photochemistry and Photobiology A: Chem, 1996, 98: 73-78.
- [14] 林志东, 刘黎明, 郭云, 等. [J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(1): 64-67.
- [15] 顾广瑞, 李英爱, 等. [J]. 无机材料学报, 2003, 18(6): 1381-1384.

## Preparation of microarray electrode of nano TiO<sub>2</sub> film and resistance measurement

LIN Zhi-dong<sup>1,2</sup>, LÜ Jin-yu<sup>2</sup>, ZENG Wen<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology Lanzhou 730050, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

**Abstract:** Microarray electrodes covered with nano TiO<sub>2</sub> film were prepared by sol-gel, the morphology and thickness of the films, the size of sol particles were characterized, and the resistance of the electrodes was measured in air. The result show that the average size of particles was 9 nm, the thickness of the film was 120 nm by once coating, 200 nm by twice coating. The resistance of microarray electrode covered with nano TiO<sub>2</sub> film shows character of semiconductors. When the microarray electrodes were exposed to UV light in air, the resistance of electrodes was decrease at low temperature, which show the sensitivity of UV light. The resistance differences between irradiated by UV light and no irradiation were reduced while the temperature was increased.

**Key words:** nano TiO<sub>2</sub> film; microarray electrode; UV light; resistance