

# Ru掺杂ZnO纳米棒阵列薄膜氢气传感器性能研究

戢威, 黎勋, 谭添, 王实锋, 田战友, 高云\*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年9月12日; 录用日期: 2023年10月14日; 发布日期: 2023年10月23日

## 摘要

金属氧化物半导体氢气传感器具备可集成、高响应、长寿命等优势, 在氢能的安全制备、存储、运输和使用过程中对氢气泄露预警起着重要的作用。本文采用一步水热法制备了取向生长的Ru掺杂ZnO纳米棒阵列薄膜, 在非加热条件下获得了高响应度、选择性高的氢气气敏传感性能。通过XRD、SEM、XPS、Raman和EPR等测试方法表征样品的微结构、化学价态, 探索传感性能提升机理。高取向的纳米棒阵列降低了电子输运过程的能垒, 提供了电子快速输运通道, 有利于实现非加热式气敏响应。Ru掺杂在降低纳米棒直径的同时提升纳米棒的密度, 增加表面氧空位浓度及表面氧吸附, Ru同时还参与气敏响应氧化还原反应过程, 进一步提升了氢气气敏响应性能。

## 关键词

Ru掺杂ZnO, 氧空位, 氢气传感器, 纳米棒阵列

## Research on Performance of H<sub>2</sub> Sensor Based on Ru Doped ZnO Nanorod Array Thin-Film

Wei Ji, Xun Li, Tian Tan, Shifeng Wang, Zhanyou Tian, Yun Gao\*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Sep. 12<sup>th</sup>, 2023; accepted: Oct. 14<sup>th</sup>, 2023; published: Oct. 23<sup>rd</sup>, 2023

## Abstract

Metal oxide semiconductor hydrogen sensor has the advantages of ease of integration, high sensitivity and long life, playing an important role in fast response to hydrogen leakage in the pre-

\*通讯作者。

paration, storage and transportation of hydrogen energy. In this paper, Ru-doped ZnO nanorod array thin-films were prepared by one-step hydrothermal method. High response and unique selectivity to hydrogen were obtained under heating free condition. The microstructure, chemical states were characterized by XRD, SEM, XPS, Raman and EPR to understand the sensing mechanism. The highly oriented nanorod arrays reduce the energy barrier of the electron transport and provide the fast electron transport channel, which facilitate the heat free hydrogen sensing. Ru doping into ZnO reduces the diameter and increases the density of ZnO nanorods, increases the surface oxygen vacancy concentration, and improves the density of surface oxygen adsorption. Ru participating in the redox reaction under sensing process further improves the hydrogen sensing performance.

## Keywords

Ru Doped ZnO, Oxygen Vacancy, Hydrogen Sensor, Nanorod Array

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

氢气是一种优质的清洁能源，可以有效取代化石燃料，减少  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}_x$  以及  $\text{SO}_x$  等有害气体的排放 [1] [2] [3]。然而，氢气是无色、无味的非极性分子，密度为  $0.0899 \text{ g/L}$ ，仅为空气密度的十四分之一，在空气中的扩散系数为  $0.606 \text{ cm}^2/\text{s}$ ，在其储存和运输过程中极易发生泄露，并在其浓度达到 4% 以上容易引发爆炸。为了氢气的安全使用，必须在相关应用场所配置能够实时监测的氢气气敏传感器。因此，低功耗、非加热、能在低浓度极限快速响应的氢气气敏传感器成为现在的应用研究热点。

金属氧化物半导体能对常规的氧化性和还原性气体产生电阻变化响应，具有高灵敏度、低成本、短响应时间、宽目标气体范围等优点，并易于集成在芯片中，成为主流的气敏传感器 [4]。目前研究较多的用于氢气气敏的金属半导体材料包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等 [5]-[10]。其中  $\text{ZnO}$  由于易合成、价格低廉和具有稳定的化学结构以及高比表面积等特点被视为是具有优秀应用前景的氢敏氧化物半导体材料之一。目前常用的  $\text{ZnO}$  传感器多为粉末材料，其材料内存在较高的缺陷态密度以及晶界，需要加热到  $200^\circ\text{C}$ ~ $400^\circ\text{C}$  条件下才能具备良好的气敏响应，这不利于传感器的安全使用。因此，改变气敏层的微结构，提高  $\text{ZnO}$  在非加热条件下的气敏响应，是实现更可靠更安全的氢气传感器的关键。

贵金属在金属氧化物表面修饰是降低气敏响应所需的温度，实现非加热条件下的氢气响应的有效途径之一。研究表明， $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pt}$  等贵金属在  $\text{ZnO}$  表面修饰均可以显著提高  $\text{ZnO}$  对氢气的气敏性能 [11] [12] [13]。采用过渡金属替代贵金属，有利于进一步降低传感器的制备成本，提高核心竞争力。金属  $\text{Ru}$  的外围电子排布是  $4d^75s^1$ ，具有多价态特征，并具备优异的催化性能。金属氧化物表面的氧空位，是对空气中的氧进行化学吸附的活性位点，对气敏响应性能有重要的作用 [14]。多价态  $\text{Ru}$  离子在  $\text{ZnO}$  中掺杂，有利于大量的氧空位的形成，对氢气的气敏响应将起积极作用 [15]。

在导电基底表面制备取向生长的纳米棒阵列薄膜，有效避免了电子在纳米颗粒间传输的能量势垒，促进了载流子的输运，有利于进一步降低传感器的工作温度，提高非加热条件下气体传感性能。本工作采用水热法制备取向生长  $\text{Ru}$  掺杂  $\text{ZnO}$  纳米棒阵列，获得了高性能室温氢气气敏响应，通过研究掺杂浓度对微结构、表面缺陷的影响及与气敏性能的关联，明确气敏响应机理。

## 2. 实验与表征

### 2.1. 实验试剂与药品规格

本实验中所使用的试剂与药品详见表 1，所有试剂与药品购买后未经二次提纯直接使用。整个实验过程均在室温大气常压下进行。

**Table 1.** Reagents and their specifications involved in the work

**表 1.** 实验药品及规格

药品	纯度	厂家
无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
六次甲基亚胺( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
氯化钌( $\text{RuCl}_3$ )	分析纯	上海阿拉丁生化科技有限公司

### 2.2. Ru 掺杂 ZnO 纳米棒阵列薄膜的制备

1) 籽晶层的制备：将铝掺杂氧化锌(AZO)玻璃衬底在管式退火炉中空气气氛下进行退火，制备所需要的 ZnO 籽晶层。退火炉的升温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，退火温度  $550^\circ\text{C}$ ，退火时间 30 min。

2) 前驱体溶液的配制：① 将 0.005 M 的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和六次甲基亚胺(HMT)分别加入到装有 50 mL 去离子水的烧杯中，用搅拌器中进行搅拌 20 min 至完全溶解。② 将两溶液倒入一个烧杯后继续搅拌 20 min 至均匀混合，得到 0.025 M 的前驱体溶液。③ 将前驱体中加入不同剂量的  $\text{RuCl}_3$  溶液，按照添加进去 Ru 的含量，其原子百分数为 0~0.05 at%，分别制备了一定梯度浓度的含 Ru 的前驱液。

3) 纳米棒阵列薄膜的制备：将两片退火后的 AZO 玻璃基片，籽晶面朝下呈 V 字型靠在 200 mL 水热反应釜的聚四氟乙烯内衬里。将配置的不同 Ru 含量的前驱体溶液沿内壁倒入聚四氟乙烯内胆，并将反应釜密封后放入烘箱中在  $90^\circ\text{C}$  反应 4 h，反应完成后自然冷却至室温。将玻璃基片取出，用去离子水清洗并浸泡 4 h，在  $60^\circ\text{C}$  的恒温干燥箱里干燥，然后用快速退火炉在空气中  $400^\circ\text{C}$  条件下退火 30 min，得到 Ru 掺杂的 ZnO 纳米棒阵列薄膜。将 0~0.05 at% 范围不同 Ru 掺杂浓度薄膜样品依次命名为 ZnO、0.01 Ru-ZnO、0.025 Ru-ZnO、0.05 Ru-ZnO。

### 2.3. 材料表征方法

**Table 2.** Test instrument model and content

**表 2.** 测试仪器型号与内容

仪器名称	仪器型号	测试内容
场发射扫描电镜	Sigma 500	形貌、粒径及元素分布
X 射线衍射仪	D8Advance	X 射线衍射谱图
拉曼光谱仪	LabRAMHR	拉曼光谱
电子顺磁共振波谱仪	EMX Plus	氧空位
X 射线光电子能谱	ESCALab 250xi	X 射线光电子结合能谱
电化学工作站	CHI660E	莫特肖特基曲线

测试所用到的仪器见表 2，使用场发射扫描电子显微镜结合能量色散 X 射线谱(EDXs)，对薄膜样品的薄膜厚度、微观结构、元素组成、元素含量以及元素分布进行测试分析；使用 X-射线衍射仪测试纳米

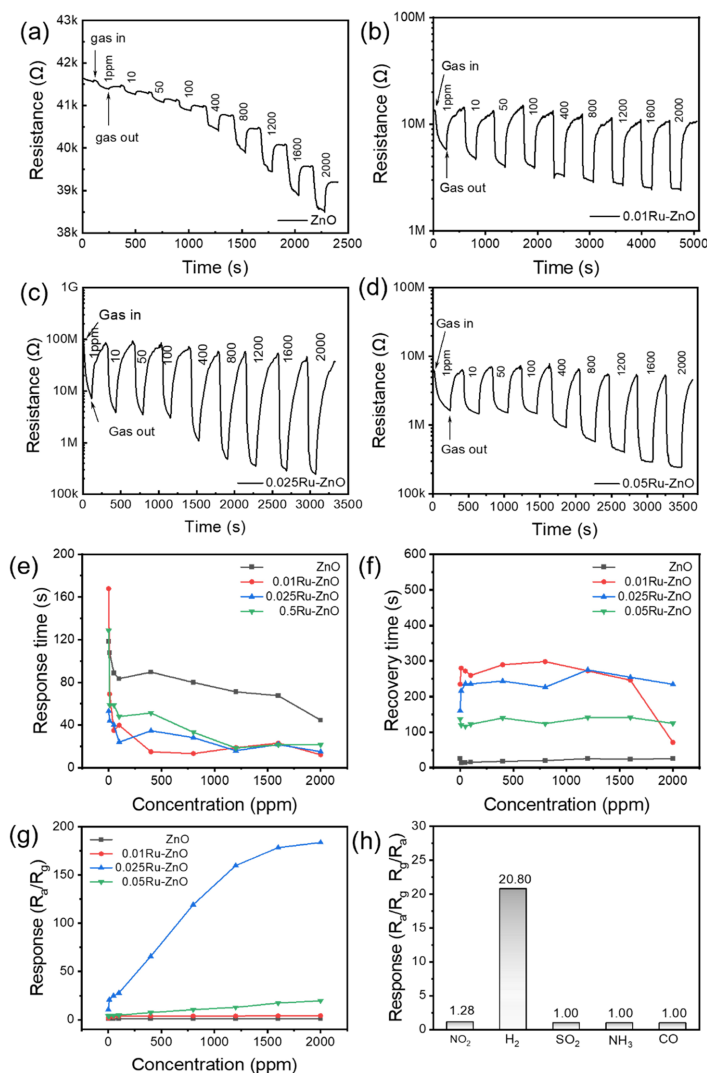
棒薄膜的晶体结构，确定晶相；使用拉曼光谱仪分析样品化学键之间的特征振动、转动；使用 EPR 分析样品中的氧空位形成特征；X 射线光电子能谱仪用于得到各元素电子结合能等信息。

### 2.4. 气敏传感器件的制备与性能表征

用磁控溅射方法在制备的纳米棒阵列薄膜表面沉积叉指 Pt 电极。在溅射腔的本底真空达到  $7 \times 10^{-4}$  Pa 以下后以 14.4 sccm 的流速通入氩气，控制腔体气压为 0.5 Pa，采用直流溅射，功率 40 W，溅射时间 5 min。将制备的叉指电极用导线引出，采用静态测试模式在不同的气氛条件下进行传感性能的检测。

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. 器件的氢气气敏响应性能表征



**Figure 1.** The response of Ru doped samples with different concentrations. (a) ZnO; (b) 0.01 Ru-ZnO; (c) 0.025 Ru-ZnO; (d) 0.05 Ru-ZnO; Contrast curve of different samples under different hydrogen concentration; (e) responsiveness; (f) response time; (g) Response time; (h) Selectivity comparison of 0.025 Ru-ZnO samples for different gases at 100 ppm concentration  
**图 1.** 不同浓度 Ru 掺杂样品的动态响应曲线。(a) ZnO; (b) 0.01 Ru-ZnO; (c) 0.025 Ru-ZnO; (d) 0.05 Ru-ZnO; 不同样品在不同氢气浓度下的对比曲线; (e) 响应度; (f) 响应时间; (g) 回复时间; (h) 0.025 Ru-ZnO 样品对 100 ppm 浓度下不同气体的选择性比较

图 1 为不同 Ru 掺杂浓度的 ZnO 样品在室温(25℃)非加热条件下测得的动态气敏响应曲线。纯 ZnO 对氢气呈现 n 型响应, 响应度随气体浓度升高而增大, 在 2000 ppm H<sub>2</sub> 浓度下响应度仅为 1.02, 响应后基线向下漂移, 难以恢复到初始电阻, 如图 1(a)所示。Ru 掺杂 ZnO 样品的氢气响应有明显的提升(图 1(b)~(d))。Ru 掺杂样品的初始电阻值上升了三个数量级, 即由 40 kΩ 上升到 10~100 MΩ。掺杂后的样品对氢气均为典型 n 型响应, 气敏响应后能够恢复到初始阻值, 基线稳定性明显提升。

图 1(e)和图 1(f)分别是样品在不同浓度下的气敏响应时间和回复时间。Ru 掺杂有效的降低了气敏响应的的时间, 在 50~2000 ppm 的范围内, 掺杂样品的响应时间均低于 30 s。然而, 所有 Ru 掺杂样品的回复时间在 100~300 s 范围, 均高于纯 ZnO 样品的回复时间(~30 s)。

图 1(g)对比了不同 Ru 浓度样品的气敏响应度, 气体的响应度随 Ru 掺杂浓度增大呈先增大后减少的趋势。当 Ru 掺杂浓度为 0.025 at%时, 样品具有最高的氢气气敏响应, 在 10 ppm 时响应度为 20.8, 在 2000 ppm 时响应度为 183.6, 分别是纯 ZnO 薄膜样品在相同气体浓度下的 21 倍和 180 倍。在多种气体混合的情况下, 有效区分气体种类是气敏器件抗干扰防误报的关键, 因此气体的选择性同样是气体传感器的重要指标之一。

图 1(h)为最优化样品 0.025 Ru-ZnO 的气体选择性比较图。通过对比在 100 ppm 条件下对 NO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 气体的响应度, 可以看到, 样品对氢气的响应度比其他对比气体高 20 倍以上, 这说明 Ru 掺杂样品具备优异的氢气气体选择分辨性和抗干扰性。

### 3.2. 气敏层的微结构表征

对气敏层进行微结构分析, 有利于了解 Ru 掺杂引起氢气气敏传感性能增强的机理。图 2 为不同 Ru 掺杂浓度的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。所有的样品均在 34.5°位置附近具有高强度的衍射峰, 对应 ZnO 的(002)晶面, 说明表面 ZnO 沿(002)晶轴方向择优取向生长。图 2(b)为局部放大的(002)晶面衍射峰, 衍射峰最高峰位随掺杂浓度增加而向高角度偏移。0.025 Ru-ZnO 样品的偏移角度最大。根据布拉格方程, ZnO 为六方纤锌矿结构

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{1}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{2}$$

其中为 d 晶面间距,  $\theta$  为衍射角,  $\lambda$  为入射光的波长。h, k, l 为晶面指数, a 和 c 为晶格常数。

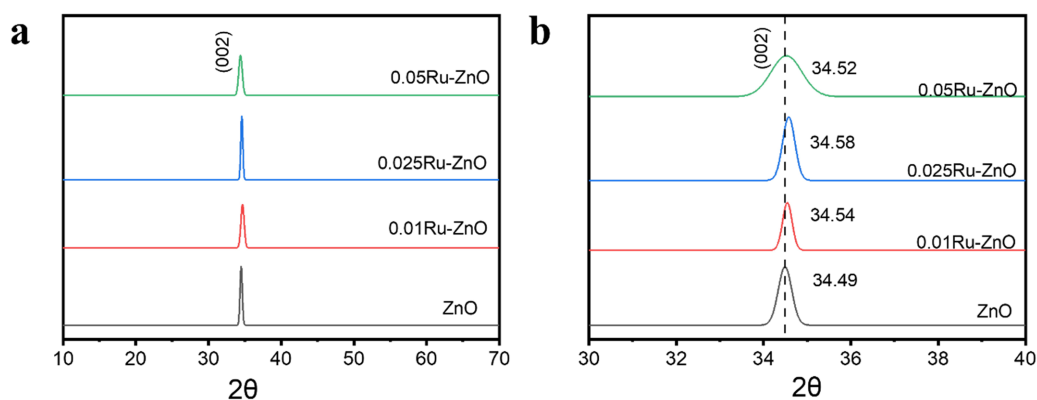


Figure 2. (a) XRD pattern and (b) (002) crystal plane diffraction peak amplification of samples with different Ru doping concentrations

图 2. 不同 Ru 掺杂浓度样品的(a) XRD 图谱和(b) (002)晶面衍射峰放大图

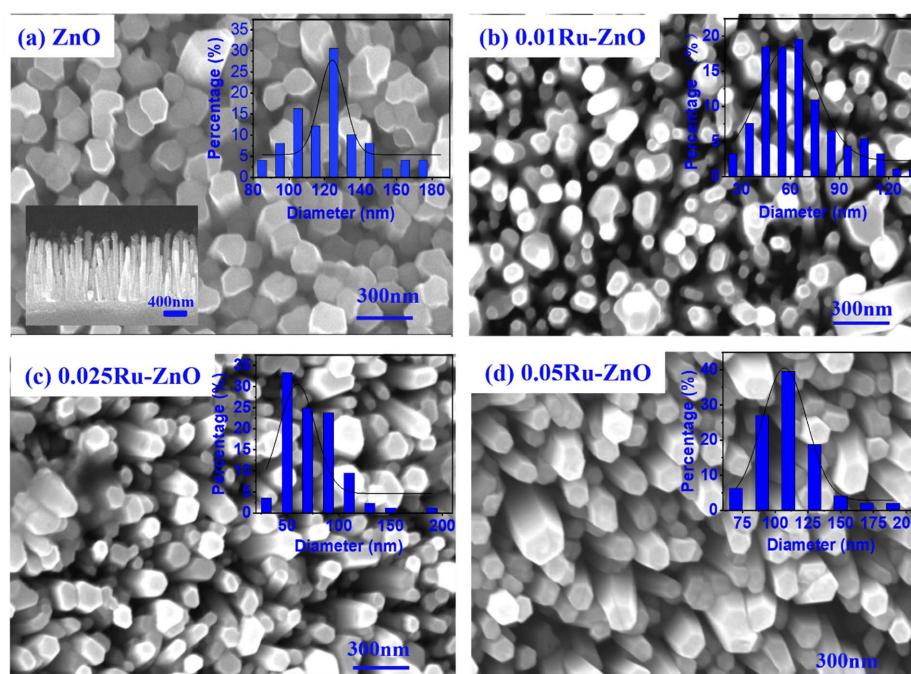


不同浓度 Ru 修饰样品的晶面间距和晶格常数如表 3 所示。Zn 离子半径为 0.074 nm，Ru 离子半径为 0.068 nm，因此小的离子掺杂会引起 c 轴晶格常数减少，相应(002)晶面衍射峰向高角度偏移。这说明当 Ru 原子在低浓度时可以实现有效的替位掺杂。当 Ru 浓度达到 0.05 时，衍射峰位又回复到较低的角度。这能是过量 Ru 引起 Ru 氧化物的生成析出，从而降低 ZnO 晶格畸变。

**Table 3.** Crystal plane spacing and lattice constant of samples with different Ru doping concentration  
**表 3.** 不同 Ru 掺杂浓度样品对应的晶面间距和晶格常数

Sample	$2\theta$	d	c
ZnO	34.49	0.26007	0.520141
0.01 Ru-ZnO	34.54	0.259705	0.519411
0.025 Ru-ZnO	34.58	0.259414	0.518828
0.05 Ru-ZnO	34.52	0.259851	0.519702

图 3 为不同浓度 Ru 掺杂的样品的扫描电镜(SEM)图。图 3(a)为纯 ZnO 样品的表面和截面形貌。ZnO 纳米棒垂直基底阵列式取向生长，纳米棒呈六棱柱结构，分布均匀，排列致密。ZnO 籽晶层厚度约为 227 nm，ZnO 纳米棒阵列平均直径约为 165 nm，长度约为 800 nm。图 3(b)~(d)为不同浓度 Ru 掺杂样品的 SEM 表面形貌图。纳米棒的直径随 Ru 掺杂而先减小后增大。0.025 Ru-ZnO 样品具有最小的平均纳米棒直径和最大的纳米棒密度。这说明有效比表面积在掺杂后得到有效的提升，有利于更大量的气体在表面吸附，从而提升气敏响应度。



**Figure 3.** SEM images of Ru modified samples with different concentrations of (a) pure ZnO surface and cross section (illustration); (b) 0.01 Ru-ZnO; (c) 0.025 Ru-ZnO; (d) 0.05 Ru-ZnO

**图 3.** 不同浓度 Ru 修饰样品的 SEM 图片(a) 纯 ZnO 的表面和截面(插图); (b) 0.01 Ru-ZnO; (c) 0.025 Ru-ZnO; (d) 0.05 Ru-ZnO

半导体的气敏性能与其表面氧空位浓度密切相关。电子顺磁共振(EPR)能有效的提供表面氧空位相关

的信息。图 4 比较了 ZnO、0.025 Ru-ZnO 和 0.05 Ru-ZnO 样品 EPR 谱图。其中  $g = 2.00$  所对应的峰对应于 ZnO 中的氧空位。当 Ru 掺杂的浓度为 0.025 at% 时，峰值最强，相应氧空位浓度最高。

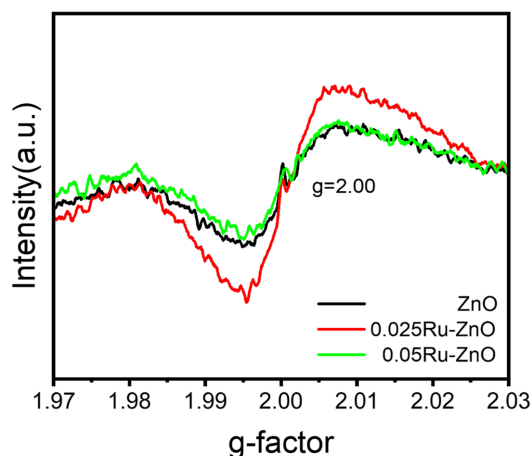


Figure 4. EPR spectra of ZnO, 0.025 Ru-ZnO, and 0.05 Ru-ZnO samples  
图 4. ZnO、0.025 Ru-ZnO 和 0.05 Ru-ZnO 样品的 EPR 图谱

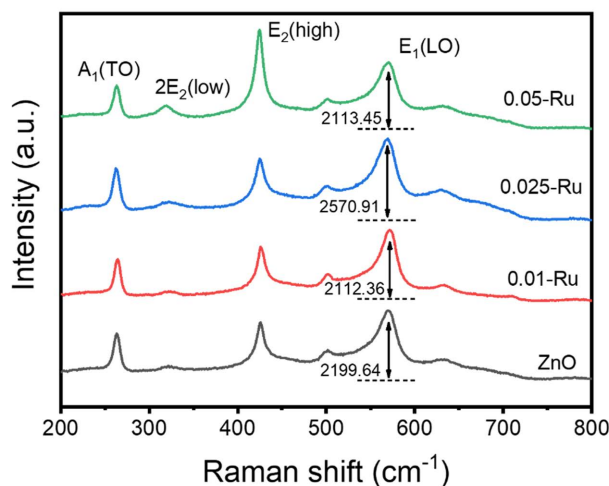


Figure 5. Raman spectra of Ru modified samples with different concentrations  
图 5. 不同浓度 Ru 修饰样品的拉曼图谱

图 5 比较了 ZnO、0.025 Ru-ZnO 和 0.05 Ru-ZnO 三个样品的拉曼光谱，进一步分析 Ru 掺杂对样品的微结构的影响。以 532 nm 波长的激光为激发光源，纯 ZnO 样品的特征拉曼峰所对应的拉曼振动模式如下： $A_{1g}(TO)$  ( $281\text{ cm}^{-1}$ )， $2E_2(\text{low})$  ( $330\text{ cm}^{-1}$ )、 $E_2(\text{high})$  ( $436\text{ cm}^{-1}$ )， $E_{1g}(LO)$  ( $587\text{ cm}^{-1}$ )。其中， $A_{1g}(TO)$  是 Zn-O 原子沿晶格 c 轴方向的振动； $E_2(\text{low})$  模的频率主要来源于较重的 Zn 子晶格的振动； $E_2(\text{high})$  模的频率主要来源于晶格中氧原子的振动，与 c 轴取向生长直接相关，为 ZnO 纳米棒形貌的典型特征峰。 $E_{1g}(LO)$  在完美晶格中是禁止模式，拉曼峰的出现是来源于表面的缺陷态电场激活产生。其他的特征峰的出现是由于在激光的激发下 ZnO 的  $A_1$  和  $E_1$  两种极性震动模式导致晶胞内正负电荷的中心不重合，在晶体内部形成了极性电场。极性电场导致纵光学声子 - 横光学声子(LO-TO)分裂的出现[16]。在 ZnO 晶体中，1 LO 声子的频率峰值在  $574\text{ cm}^{-1}$  处对应  $A_1(LO)$  声子，当纤锌矿 ZnO 的 c 轴平行于样品表面时产生；1 LO 声子的频率峰值在  $582\text{ cm}^{-1}$  处对应  $E_1(LO)$  声子，当纤锌矿 ZnO 的 c 轴垂直于样品表面时产生[17]。这里

所有样品测得  $E_{1g}$  (LO)均在  $587\text{ cm}^{-1}$  附近, 进一步说明 ZnO 纳米棒的  $c$  轴垂直于衬底表面生长。0.025 Ru-ZnO 样品的  $E_1$  (LO)具有最高的峰高, 说明其相应的表面的缺陷态浓度最高。这些表面缺陷氧空位的形成是由于低温水热反应过程中在碱性环境中生成的  $\delta\text{-Zn(OH)}_2$  经过相转变生成 ZnO 纳米结构的过程中产生[18] [19]。

图 6 比较了 ZnO 和 0.025 Ru-ZnO 样品的 X 射线光电子能谱(XPS), 所有谱图都通过 C 1s 峰的 284.8 eV 进行校正。图 6(a)为 Zn 2p 轨道的 XPS 谱, 在纯 ZnO 样品中两个峰位 1021.71 eV 和 1044.71 eV 分别对应于 Zn  $2p_{3/2}$  和 Zn  $2p_{1/2}$  的结合能。在 Ru 掺杂样品中, 相应 Zn  $2p_{3/2}$  峰位向高能方向蓝移了 0.12 eV, 这说明 Ru 掺杂引起 Zn 原子局域电子浓度的降低。图 6(b)为 O 1s 轨道的 XPS 谱, 可以拟合三个峰, 530.39 eV 的峰位对应为晶格氧( $O_L$ ), 531.81 eV 对应为氧空位缺陷( $O_V$ ), 533.23 eV 对应为表面氧的吸附( $O_A$ )。表 4 为三个 O 峰对应的面积百分比。纯 ZnO 中氧空位的面积百分比为 30.4%。当添加了 0.025at% 的 Ru 后样品中氧空位的面积百分比增加到 38%。利用 XPS 分析, Ru 掺杂后其中对应空位氧的相对浓度增加。这与 EPR 和 Raman 测量结果相一致。氧空位为表面氧化学吸附的主要位点。在气敏反应过程中, 氢气与表面化学吸附负氧离子反应, 生成水, 并将电子注入 ZnO, 引起电阻降低, 从而产生气敏响应。反应方程如下:



因此, Ru 掺杂样品 ZnO 纳米棒具备更高的表面吸附氧浓度, 相应气敏响应度增强。

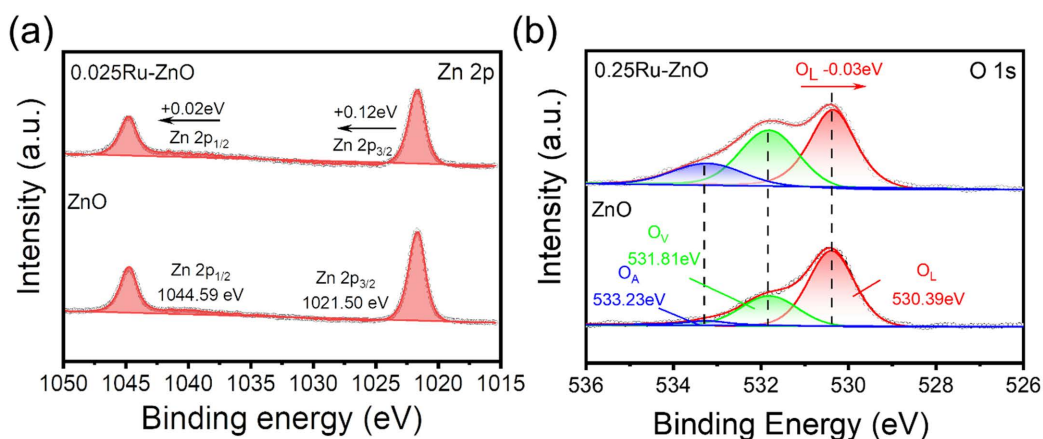


Figure 6. High resolution XPS spectra of ZnO and 0.025-Ru samples (a) Zn 2p; (b) O 1s

图 6. ZnO 和 0.025-Ru 样品的高分辨 XPS 光谱(a) Zn 2p; (b) O 1s

Table 4. The peak corresponding ratio of XPS O 1s before and after Ru modification

表 4. Ru 修饰前后样品 XPS O 1s 峰对应比例

Sample	ZnO	0.025 Ru-ZnO
$O_L$ ratio	62.1%	45.2%
$O_V$ ratio	30.4%	38%
$O_A$ ratio	7.5%	16.8%

图 7 为 ZnO 和 0.25 Ru-ZnO 样品的莫特肖特基曲线。Mott-Schottky 方程描述了半导体的空间电荷层微分电容  $C_{sc}$  与半导体表面对于本体的电势  $\Delta\phi$  的关系, 样品的载流子浓度和平带电压可以通过(4)和(5)计算莫特肖特基曲线斜率得出。



$$C = -\frac{1}{2\pi z'' \times 10^3} \quad (4)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0qN_d} \left( E - E_{FB} - \frac{kT}{q} \right) \quad (5)$$

其中 C 为界面电容， $z''$  为阻抗虚部， $\varepsilon$  为相对介电常数， $\varepsilon_0$  为真空介电常数， $q$  为基本电荷。

经计算得出 ZnO 的载流子浓度  $N_d$  为  $2.28 \times 10^{19}$ ，而掺杂后的样品 0.25 Ru-ZnO 的载流子浓度  $N_d$  为  $1.19 \times 10^{18}$ 。ZnO 的载流子浓度来源于本征氧空位，完美金属氧化物的原子配位饱和，无法通过化学吸附来活化氧分子。而氧空位缺陷的产生有助于电子从金属氧化物向表面氧分子转移，促进氧在表面的化学吸附。Ru 是多价态元素，在氢气响应过程中会参与到气敏响应的氧化还原反应中。Ru 的电负性为 2.2，远高于 Zn 的 1.6，Ru 与 O 的键能比 Zn 与 O 的键能更弱，更容易在周围形成氧空位，吸附更多氧分子，引起电阻升高。这与气敏响应中掺杂样品电阻升高的结果相一致。在氢气气氛下， $Ru^{3+}$  会被还原成低价  $Ru^{2+}$  或  $Ru^0$ ，同时吸附氧与氢气反应生成  $H_2O$  和电子，电子注入 ZnO 中引起电子的降低。而当暴露于空气中时低价态  $Ru^{2+}$  或  $Ru^0$  又会被表面吸附的  $O_2$  氧化成  $Ru^{4+}$ ，氧空位和低价态的 Ru 都成为化学吸附氧的活性位点，增加了表面氧的吸附密度，促进电阻回到初始值。因此，Ru 掺杂不仅能有效提升气敏响应，还能保证器件响应后回到初始电阻值，增加了器件的稳定性。

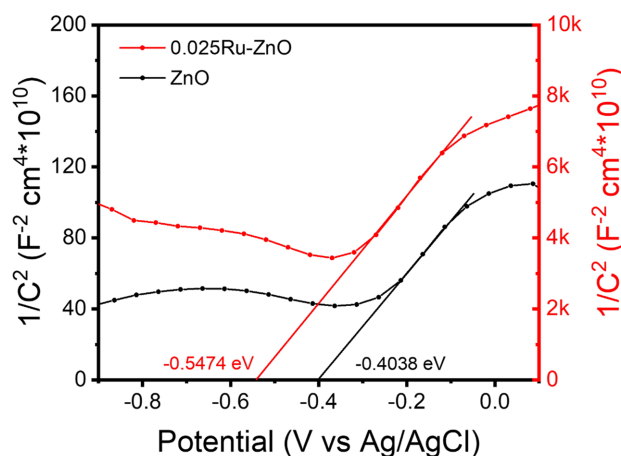


Figure 7. Mott-Schottky curves of ZnO and 0.25 Ru-ZnO  
图 7. ZnO 和 0.25 Ru-ZnO 的莫特肖特基曲线

#### 4. 结论

本文通过一步水热法成功在 AZO 衬底上制备了(002)择优取向生长的致密 Ru 掺杂 ZnO 纳米棒阵列薄膜，并将其应用于氢气气敏传感器。研究表明，掺杂 Ru 样品具备优异的非加热式室温氢气气敏响应特征，不仅有效解决了样品的电阻基线漂移的问题，而且极大地提升了氢气的响应度。Ru 掺杂量为 0.025 at% 的样品性能最优，对 2000 ppm 的氢气灵敏度高达 183.6，为纯 ZnO 纳米棒薄膜的 80 倍。机理分析表明，Ru 掺杂 ZnO 不仅可以增加表面氧空位，提高表面负氧分子化学吸附浓度，而且 Ru 参与气敏过程的氧化还原反应，进一步提升了气敏响应性能。

#### 参考文献

- [1] Zhu, L., Li, Y. and Zeng, W. (2017) Enhanced Ethanol Sensing and Mechanism of Cr-Doped ZnO Nanorods: Experimental and Computational Study. *Ceramics International*, **43**, 14873-14879.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.003>
- [2] Sharma, B., Sharma, A. and Kim, J.-S. (2018) Recent Advances on H<sub>2</sub> Sensor Technologies Based on MOX and FET Devices: A Review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **262**, 758-770. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.212>
- [3] Devi, G.S., Reddy, P.S.P. and Ramya, K. (2016) Sol-Gel Derived ZnO: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanocomposite as Selective Hydrogen (H<sub>2</sub>) Gas Sensor. *Materials Today: Proceedings*, **3**, 224-229. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.061>
- [4] Gao, X. and Zhang, T. (2018) An Overview: Facet-Dependent Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **277**, 604-633. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.129>
- [5] Ayesh, A.I. (2016) Metal/Metal-Oxide Nanoclusters for Gas Sensor Applications. *Journal of Nanomaterials*, **2016**, Article ID: 2359019. <https://doi.org/10.1155/2016/2359019>
- [6] Şennik, E., Alev, O. and Öztürk, Z.Z. (2016) The Effect of Pd on the H<sub>2</sub> and VOC Sensing Properties of TiO<sub>2</sub> Nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **229**, 692-700. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.089>
- [7] Bai, H., Guo, H., Tan, Y., *et al.* (2021) Facile Synthesis of Mesoporous CdS/PbS/SnO<sub>2</sub> Composites for High-Selectivity H<sub>2</sub> Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **340**, Article ID: 129924. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129924>
- [8] Cai, L., Zhu, S., Wu, G., *et al.* (2020) Highly Sensitive H<sub>2</sub> Sensor Based on PdO-Decorated WO<sub>3</sub> Nanospindle p-n Heterostructure. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 31327-31340. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.109>
- [9] He, Y., Tao, L., Li, J., *et al.* (2023) Atomic-Level Insights into Selective Adsorption of H<sub>2</sub> and CO on SnO<sub>2</sub>/CoO Heterojunctions. *Materials Today Nano*, **22**, Article ID: 100334. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2023.100334>
- [10] Park, S., Sun, G.-J., Kheel, H., *et al.* (2016) Hydrogen Gas Sensing Performance of Networked TeO<sub>2</sub> Nanobelt Sensors Enhanced by Functionalization with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Materials Research Bulletin*, **82**, 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.02.028>
- [11] Kovalenko, M., Bovgyra, O., Dzikovskyi, V., *et al.* (2020) A DFT Study for Adsorption of CO and H<sub>2</sub> on Pt-Doped ZnO Nanocluster. *SN Applied Sciences*, **2**, Article No. 790. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2591-9>
- [12] Agarwal, S., Kumar, S., Agrawal, H., *et al.* (2021) An Efficient Hydrogen Gas Sensor Based on Hierarchical Ag/ZnO Hollow Microstructures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **346**, Article ID: 130510. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130510>
- [13] Kumar, G., Li, X., Du, Y., *et al.* (2019) UV-Light Enhanced High Sensitive Hydrogen (H<sub>2</sub>) Sensor Based on Spherical Au Nanoparticles on ZnO Nano-Structured Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, **798**, 467-477. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.227>
- [14] Al-Hashem, M., Akbar, S. and Morris, P. (2019) Role of Oxygen Vacancies in Nanostructured Metal-Oxide Gas Sensors: A Review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **301**, Article ID: 126845. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126845>
- [15] Tian, R., Gao, Z., Lang, R., *et al.* (2022) Ru-Functionalized Ni-Doped Dual Phases of  $\alpha/\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanosheets for an Optimized Acetone Detection. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **13**, 577-589. <https://doi.org/10.1007/s40097-022-00475-4>
- [16] Alim, K.A., Fonoberov, V.A. and Balandin, A.A. (2005) Origin of the Optical Phonon Frequency Shifts in ZnO Quantum Dots. *Applied Physics Letters*, **86**, Article ID: 053103. <https://doi.org/10.1063/1.1861509>
- [17] Zhang, R., Yin, P.-G., Wang, N., *et al.* (2009) Photoluminescence and Raman Scattering of ZnO Nanorods. *Solid State Sciences*, **11**, 865-869. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.016>
- [18] Wang, J., Hu, C., Xia, Y., *et al.* (2021) Mesoporous ZnO Nanosheets with Rich Surface Oxygen Vacancies for UV-Activated Methane Gas Sensing at Room Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **333**, Article ID: 129547. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129547>
- [19] Wang, J., Wang, Z., Huang, B., *et al.* (2012) Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 4024-4030. <https://doi.org/10.1021/am300835p>