

原位生长与非原位生长的 α -Fe₂O₃纳米阵列制备及气敏特性研究

贺晓丽

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2023年2月27日; 录用日期: 2023年3月24日; 发布日期: 2023年3月31日

摘要

本文主要采用水热法,用无水氯化铁和无水硫酸钠制备出在陶瓷管基底上原位生长的 α -Fe₂O₃纳米棒阵列和无基底非原位生长的 α -Fe₂O₃粉末纳米棒。利用扫描电子显微镜、X射线衍射、X射线光电子能谱镜等方法对制备所得的 α -Fe₂O₃材料进行了形貌、元素组成等表征。通过气敏测试结果,表明原位生长气敏特性灵敏度值要高于非原位生长非原位生长,且都对丙酮气体具有最好的气敏特性,响应恢复时间短,稳定性好。说明原位生长的 α -Fe₂O₃纳米阵列整齐有序,可提高材料气敏特性。

关键词

原位生长, 纳米阵列, 氧化铁

Preparation and Gas-Sensitive Properties of α -Fe₂O₃ Nano-Arrays Grown *in Situ* and Non-Situ

Xiaoli He

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: Feb. 27th, 2023; accepted: Mar. 24th, 2023; published: Mar. 31st, 2023

Abstract

In this paper, α -Fe₂O₃ nanorods arrays grown *in situ* on ceramic tube substrate and α -Fe₂O₃ powder nanorods grown *in situ* without substrate were prepared by hydrothermal method using anhydrous ferric chloride and anhydrous sodium nitrate. The morphology and elemental compo-

sition of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ materials were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The gas-sensitive test results show that the sensitivity value of *in situ* growth is higher than that of non-*in situ* growth and non-*in situ* growth, and both have the best gas-sensitive characteristics to acetone gas, short response recovery time and good stability. These results indicate that the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoarrays grown *in situ* are orderly and can improve the gas-sensitive properties of the materials.

Keywords

In Situ Growth, Nano-Array, Iron Oxide

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

随着纳米传感器和纳米加工技术的发展,有序纳米阵列技术引起了研究者的广泛关注。这些有序结构将激发各种耦合光学效应,如异常光传输、范诺共振、光子等离子体共振、表面增强拉曼散射、导模共振等。与无序的纳米材料相比,所有这些效应都将进一步加强物质相互作用,降低辐射损失,从而提高基于这些原理的传感器的性能。此外,有序纳米阵列技术引起具有更高的集成化和小型化程度。金属半导体纳米棒由于其优异的电子和光学性能以及相对简单、可控和可扩展的自底向上生长过程,已成为一类在许多技术领域具有巨大应用潜力的强大材料[1] [2]。垂直排列的有序半导体纳米棒在过去的二十年中得到了极大的关注,因为它们已经成为光学[3] [4] [5]、电子学[6] [7] [8]、能源[9] [10] [11]、集成光子学[12] [13]、传感[14] [15] [16]和生命科学[17] [18]等多个研究领域的有前途的平台。

作为常见的金属半导体材料,关于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒阵列的报道很多,以 Vayssieres 等研究最早,可通过改变时间或者温度来控制纳米棒的直径大小和纳米棒的长度,之后的研究大多以此为基础进行改善。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的制备主要有原位生长和非原位生长两种方式,原位生长是指在研究的位点反应并沉积,主要通过使用热液生长或使用催化剂在 CVD 室中原位生长在柔性基底上的材料生长。热液生长主要用于碳纳米管和金属氧化物。热液生长包括将具有金属氧化物种子层的衬底浸入含有前驱体的高压灭菌器中高温溶液。非原位生长是指先反应沉积后再转移到研究位点。常用的气敏测试仪器 CGS-8 智能气敏分析系统所用气敏元件多数是非原位生长制备的。而相较于非原位生长,原位生长制备的元件传感材料与传感器基底间的稳定性、附着力和电接触会更强。

2. 实验部分

2.1. 陶瓷管的清洗

在实验前,要对陶瓷管基底进行清洗,本实验中所用的陶瓷管由外表面带有 2 个分立的环形金电极的 Al_2O_3 绝缘陶瓷管,使用之前采用异丙醇,乙醇,去离子水分别依次超声 30 min,取出后在 70℃ 的鼓风干燥箱中干燥,备用。

2.2. 实验方案

磁力搅拌下,将 0.162 g 无水氯化铁和 0.14 g 的无水硫酸钠均匀溶解在 20 ml 的去离子水中。在聚四

氟乙烯内胆中放置带陶瓷管的置物架,将该溶液缓慢倒入其中将陶瓷管淹没,随后移入到反应釜不锈钢外套中,在烘箱内 120℃反应 6 h。反应结束后,将水热釜自然冷却至室温。将陶瓷管拿出,用去离子水和无水乙醇冲洗数次,60℃下干燥 3 h。最后,在 500℃环境下以 2℃/min 的速度保温 1 h 煅烧得原位生长的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品;剩余溶液用去离子水和无水乙醇多次离心清洗后,在同样条件下处理后得非原位生长的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品。

3. 结构表征与讨论

3.1. SEM 形貌分析

由 SEM 测试结果图 1 可知,在同等的生长条件下,不同的生长方式使氧化铁纳米材料的表面形貌发生变化。从图 1 的(a)、(b)图可以看出原位生长的沉积方式可以在水热条件下在陶瓷管基底表面生长出整齐有序的纳米棒阵列,而(c)、(d)图则说明在同等的湿热环境下,没有基底的氧化铁纳米材料只能生长成海胆状的刺球形貌。

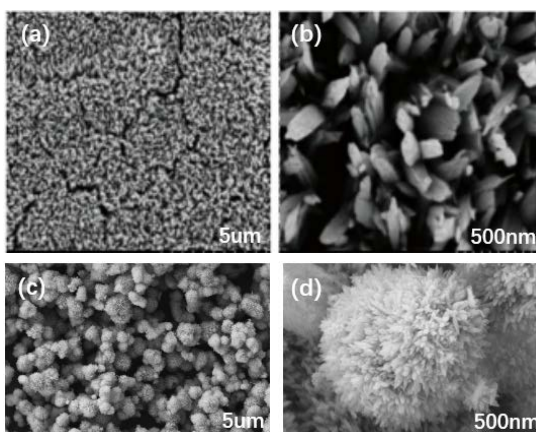


Figure 1. SEM images of products obtained by different growth modes. (a) and (b) are *in situ* growth. (c) (d) is an out-of-situ growth

图 1. 不同生长方式得到产物的 SEM 图。(a)、(b)为原位生长; (c)、(d)为非原位生长

3.2. XRD 分析

从图 2 样品的 XRD 图可以看出水热合成的材料为纯相的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。由于在陶瓷管基底原位生长的纳米棒阵列样品过小,本次测试中我们只测试非原位生长的氧化铁纳米材料。通过 XRD 表征 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶体结构进行分析并将所得到的图谱结果与标准 JCPDS 卡片(JCPDS NO.33-0664)进行比对,粉末的 XRD 的峰位与标准卡片基本吻合,看到(012)、(104)、(110)、(116)等几个主要特征峰与图 2 标准卡片相对应,(012)对应的 2θ 为 24.1380,(104)对应的 2θ 为 33.1520,(110)对应的 2θ 为 35.6110,(113)对应的 2θ 为 40.8540,(024)对应的 2θ 为 49.4790,(116)对应的 2θ 为 54.0890,(214)对应的 2θ 为 62.4490,(300)对应的 2θ 为 63.9890,属于六方晶系赤铁矿型材料。说明水热合成的材料为纯相的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

3.3. XPS 分析

x 射线电子能谱(XPS),利用 x 射线辐射材料,激发出电子后做出电子能谱图,进而分析材料的相关信息。氧化铁纳米材料的 XPS 测量光谱如图 3(a)所示。它揭示了 Fe, O 的存在。图 3(b)中 Fe 2p 高分辨

XPS 谱中 724.1 和 710.8 eV 处的结合能峰及其对应的 732.3 和 718.7 eV 处的卫星峰分别属于 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2}, 证明了铁元素的化学状态为 Fe³⁺。在 O 1s 高分辨谱中可观察到两个明显的峰 XPS 光谱如图 3(c) 所示, 结合能分别为 529.2 和 530.7 eV。529.2 eV 处的峰与氧化铁中的晶格氧原子有关, 530.7 eV 处的峰与氧化铁表面的化学吸附氧原子有关。图 3(c) 中化学吸附氧化物种的大峰面积意味着氧化铁纳米材料体表面上有许多化学吸附氧基团。说明水热合成的材料为纯相的 α -Fe₂O₃。

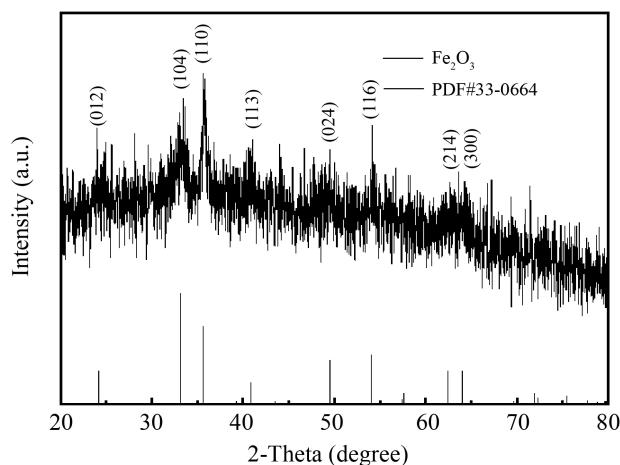


Figure 2. XRD pattern of α -Fe₂O₃ nanomaterials
图 2. α -Fe₂O₃ 纳米材料 XRD 图

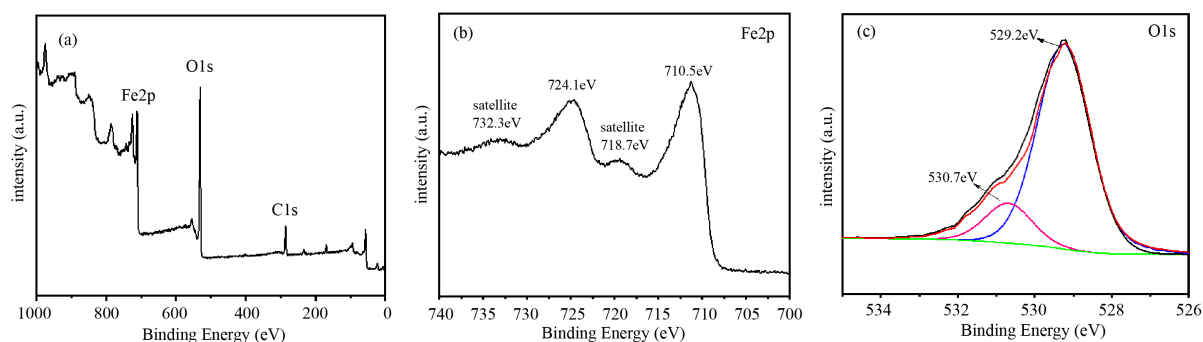


Figure 3. XPS of α -Fe₂O₃ nanomaterials
图 3. α -Fe₂O₃ 纳米材料 XPS 图

4. 气敏测试结果

以陶瓷管为基底的原位生长的氧化铁纳米棒阵列可直接加 Ni-Cr 合金电阻丝进行焊接、老化制备成气敏传感器器件。非原位生长的氧化铁纳米材料需在研磨杵里与水或无水乙醇混合研磨后, 用刷子涂覆在陶瓷管表面, 待其干燥后, 与 Ni-Cr 合金电阻丝进行焊接、老化制备成气敏传感器器件。对不同的样品进行一系列的气敏测试, 主要包括最佳工作温度、选择性、浓度 - 灵敏度关系、响应 - 恢复时间、循环稳定性等几个大指标的测试。

如上, 图 4 是不同生长方式下所制备器件的气敏性能图, 其中图 4(a) 为气敏元器件在 100 ppm 的丙酮气体中不同工作温度的灵敏度, 可以看出原位生长的纳米棒阵列气敏特性要好于非原位生长的海胆状的粉末纳米材料。图 4(b) 为在最佳工作温度 220℃ 下, 测试气体采用乙醇、氨水、甲醇、甲醛、丙酮、甲

苯、二甲苯, 气体浓度采用 100 ppm, 测试了气敏元件对不同气体的选择性。可以看出原位生长与非原位生长的氧化铁纳米材料都对丙酮的选择性最好, 原位生长的氧化铁纳米棒阵列灵敏度可达 5.5 左右, 非原位生长的氧化铁纳米材料灵敏度在 3 左右。可得原位生长的纳米棒阵列整齐有序, 具有的高比表面、高效的电子传输特点, 使原位生长的气敏元器件的气敏性能优于非原位生长的气敏元器件。并且通过刷涂方式将制备的氧化铁纳米材料涂覆在气敏电极上, 但这不可避免地会造成材料的团聚, 也会减少有效表面积的暴露, 影响气敏材料的气敏性能。

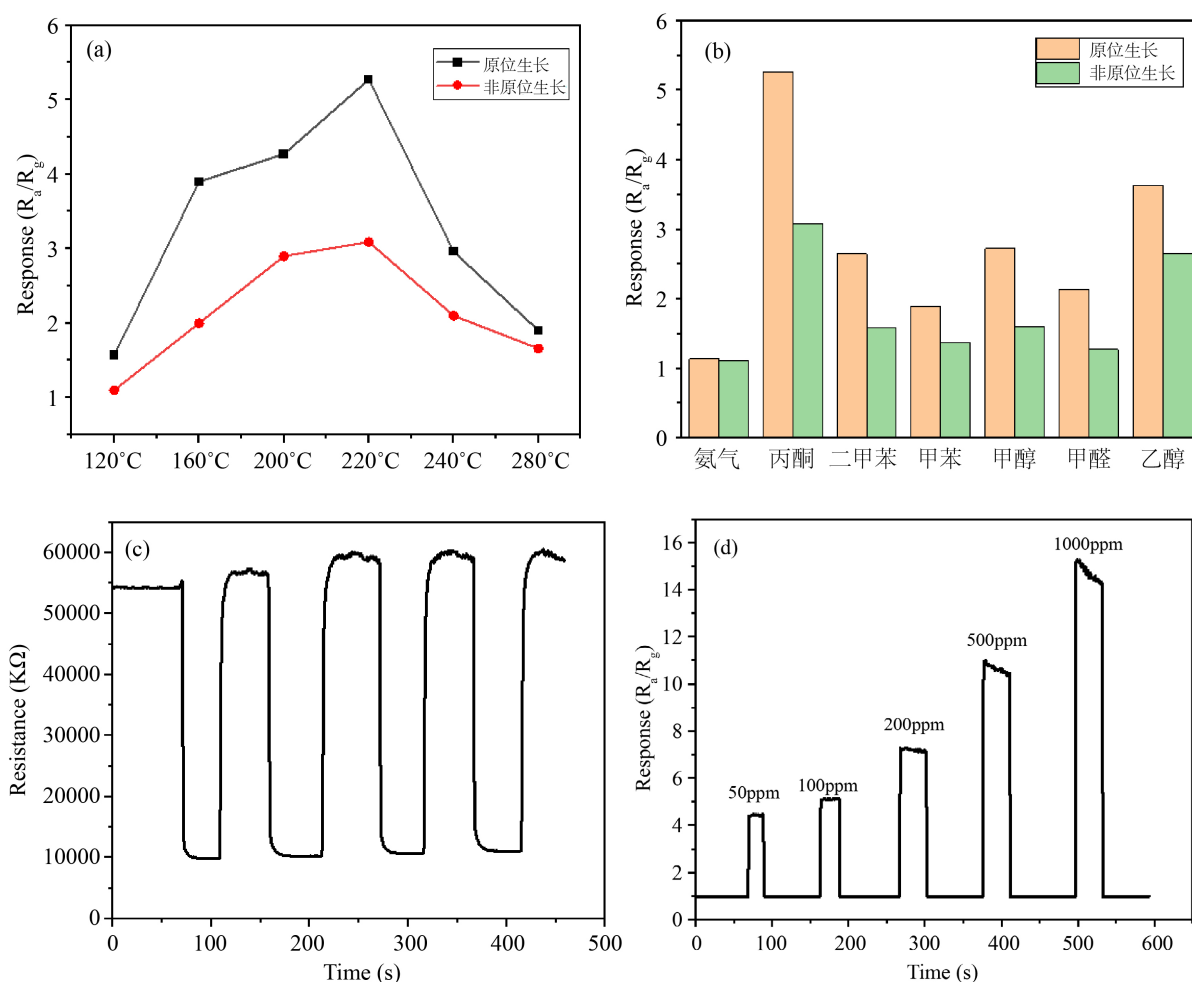


Figure 4. Gas sensitive characteristics of *in situ* and non-situ growth

图 4. 原位生长与非原位生长的气敏特性

已知原位生长的纳米棒阵列气敏性能要优于非原位生长的海胆状形貌, 图 4(c)为原位生长的气敏元器件稳定性测试, 在经过不间断的四个循环测试后, 器件依旧保持良好的性能, 说明稳定性良好。图 4(d)为原位生长的气敏元器件不同浓度丙酮测试图, 表明器件灵敏度随着气体浓度增加而增大, 且呈线性关系。器件从 50 ppm 到 1000 ppm 的一个浓度范围内均有响应, 表明器件对丙酮浓度的探测范围较宽。

响应时间和恢复时间作为评价气敏传感器的两个基本参数是快速准确获得测试结果的前提。由 4 图中可以看出不同生长方式的气敏元器件其响应恢复时间都很快, 响应时间大概为 5 s 左右, 恢复时间大概为 10 s 左右。且在重复测试时其响应恢复时间基本不变, 比较稳定。

从图 4(a)中可以看出。在 100 ppm 的丙酮气体中, 氧化铁纳米棒阵列气敏元件的灵敏度随着工作温度的升高而变大, 工作温度升到 220℃时, 气敏元件的灵敏度达到峰值, 之后灵敏度有下降的趋势, 这说明所生成的氧化铁纳米柱阵列的最佳工作温度为 220℃。

5. 结论

在本章中, 采用水热法在陶瓷管上原位生长氧化铁纳米棒阵列和非原位生长制备出海胆状的氧化铁纳米材料。通过一系列的表征手段对所制备的氧化铁气敏材料进行物相、成分和微观形貌分析, SEM 结果表明在以 FeCl_3 为铁源, 在生长温度为 120℃生长 6 h 时能在陶瓷管上原位生长出形貌优良、排列规则、分布均匀的氧化铁纳米棒阵列, 非原位生长可制备出海胆状的多级结构形貌。将所制备的氧化铁纳米材料制备成气敏器件并进行气敏测试。结果表明, 有序整齐的纳米棒阵列具有最好的气敏性能, 即在 220℃对 100 ppm 丙酮的灵敏度可达到 5.5。实验结果表明, 有序的纳米棒阵列所具有的高比表面、高效的电子传输特点使原位生长的气敏元器件的气敏性能优于非原位生长的气敏元器件。同时, 阵列材料的抗干扰能力强和性能稳定。这由此可证明通过原位生长所制备出的氧化铁纳米棒阵列是一种良好的气敏材料, 但是存在工作温度高、灵敏度较小等缺点, 所以可通过一系列方法对以上缺点进行改善。同时, 阵列结构的优异性能, 为开发高效的气敏材料用于气敏传感器提供了新的选择。

参考文献

- [1] Güniat, L., Caroff, P., Fontcuberta, I. and Morral, A. (2019) Vapor Phase Growth of Semiconductor Nanowires: Key Developments and Open Questions. *Chemical Reviews*, **119**, 8958-8971. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00649>
- [2] LaPierre, R.R., Robson, M., Azizur-Rahman, K.M. and Kuyanov, P. (2017) A Review of III-V Nanowire Infrared Photodetectors and Sensors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50**, Article ID: 123001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5ab3>
- [3] Lin, S.Y., Chow, E., Hietala, V., Villeneuve, P.R. and Joannopoulos, J.D. (1998) Experimental Demonstration of Guiding and Bending of Electromagnetic Waves in a Photonic Crystal. *Science*, **282**, 274-276. <https://doi.org/10.1126/science.282.5387.274>
- [4] Fan, Z., Kapadia, R., Leu, P.W., Zhang, X., Chueh, Y.-L., Takei, K., Yu, K., Jamshidi, A., Rathore, A.A. and Rubeusch, D.J. (2010) Ordered Arrays of Dual-Diameter Nanopillars for Maximized Optical Absorption. *Nano Letters*, **10**, 3823-3827. <https://doi.org/10.1021/nl1010788>
- [5] Demontis, V., Marini, A., Floris, F., Sorba, L. and Rossella, F. (2020) Engineering the Optical Reflectance of Randomly Arranged Self-Assembled Semiconductor Nanowires. *AIP Conference Proceedings*, **2257**, Article ID: 020009. <https://doi.org/10.1063/5.0023675>
- [6] Larriau, G. and Han, X.L. (2013) Vertical Nanowire Array-Based Field Effect Transistors for Ultimate Scaling. *Nanoscale*, **5**, 2437. <https://doi.org/10.1039/c3nr33738c>
- [7] Thelander, C., Agarwal, P., Brongersma, S., Eymery, J., Feiner, L.F., Forchel, A., Scheffler, M., Riess, W., Ohlsson, B.J., Goesele, U., et al. (2006) Nanowire-Based One-Dimensional Electronics. *Materials Today*, **9**, 28-35. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71651-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71651-0)
- [8] Chandra, N., Tracy, C.J., Cho, J.H., Picraux, S.T., Hathwar, R. and Goodnick, S.M. (2015) Vertically Grown Ge Nanowire Schottky Diodes on Si and Ge Substrates. *Journal of Applied Physics*, **118**, Article ID: 024301. <https://doi.org/10.1063/1.4923407>
- [9] Garnett, E. and Yang, P. (2010) Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells. *Nano Letters*, **10**, 1082-1087. <https://doi.org/10.1021/nl100161z>
- [10] Goktas, N.I., Wilson, P., Ghukasyan, D., Wagner, D., McNamee, S. and LaPierre, R.R. (2018) Nanowires for Energy: A Review. *Applied Physics Reviews*, **5**, Article ID: 041305. <https://doi.org/10.1063/1.5054842>
- [11] Kelzenberg, M., Boettcher, S., Petykiewicz, J., Turner-Evans, D.B., Putnam, M.C., Warren, E.L., Spurgeon, J.M., Briggs, R.M., Lewis, N.S. and Atwater, H.A. (2010) Enhanced Absorption and Carrier Collection in Si Wire Arrays for Photovoltaic Applications. *Nature Materials*, **9**, 239-244. <https://doi.org/10.1038/nmat2635>
- [12] Gibson, S.J., van Kasteren, B., Tekcan, B., Cui, Y., van Dam, D., Haverkort, J.E.M., Bakkens, E.P.A.M. and Reimer, M.E. (2019) Tapered InP Nanowire Arrays for Efficient Broadband High-Speed Single-Photon Detection. *Nature Na-*

-
- notechnology*, **14**, 473-479. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0393-2>
- [13] Kim, H., Lee, W., Farrell, A.C., Morales, J.S.D., Senanayake, P., Prikhodko, S.V., Ochalski, T.J. and Huffaker, D.L. (2017) Monolithic InGaAs Nanowire Array Lasers on Silicon-on-Insulator Operating at Room Temperature. *Nano Letters*, **17**, 3465-3470. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00384>
- [14] Yan, R., Gargas, D. and Yang, P. (2009) Nanowire Photonics. *Nature Photonics*, **3**, 569-576. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.184>
- [15] Liao, Y.L. and Zhao, Y. (2020) Ultra-Narrowband Dielectric Metamaterial Absorber with Ultra-Sparse Nanowire Grids for Sensing Applications. *Scientific Reports*, **10**, 1480. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58456-y>
- [16] Patolsky, F. and Lieber, C.M. (2005) Nanowire Nanosensors. *Materials Today*, **8**, 20-28. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)00791-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)00791-1)
- [17] Offermans, P., Crego-Calama, M. and Brongersma, S.K. (2010) Gas Detection with Vertical InAs Nanowire Arrays. *Nano Letters*, **10**, 2412-2415. <https://doi.org/10.1021/nl1005405>
- [18] Elnathan, R., Kwiat, M., Patolsky, F. and Voelcker, N.H. (2014) Engineering Vertically Aligned Semiconductor Nanowire Arrays for Applications in the Life Sciences. *Nano Today*, **9**, 172-196. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.04.001>