

研究金奈米粒子吸附氧化鋅奈米結構之甲醇氣體感測器特性

Investigation and Characterization of Methanol Gas Sensor for the ZnO Nanostructures with Adsorbed Au Nanoparticles

朱彥霖、李韋宏、楊勝州

Yen-Lin Chu、Wei-Hong Li、Sheng-Joue Young

在氧化錫玻璃基板上生長高密度且排列良好之氧化鋅奈米結構和吸附金奈米顆粒被用作氣感材料，通過簡單的水熱法，在不同的直流濺鍍系統沉積時間 (0 s、30 s)，金奈米顆粒吸附的奈米柱陣列成功地在基板上生長，製作為氣體感測元件。透過儀器的分析 [掃描式電子顯微鏡、能量色散 X 射線譜、X 射線繞射儀、光致發光儀、穿透式電子顯微鏡圖]，觀察其奈米結構的表面型態、材料的結晶度、光學特性以及元素含量的分布，證實金奈米粒子成功吸附在奈米結構上，在元件的部分，有無金奈米粒子吸附的氧化鋅奈米柱對甲醇 1000 ppm 響應值分別為 63% 與 41%，並且在工作溫度 150 °C 和甲醇濃度為 1000 ppm 下呈現出良好的特性，進一步證實金奈米粒子不但可以有效的提升感測器的靈敏度也增強了對感測元件的穩定度。

High-density and well-aligned zinc oxide (ZnO) nanostructures and adsorbed gold (Au) nanoparticles grown on indium tin oxide (ITO) glass substrates were used as gas materials. Through a simple hydrothermal method and at different deposition times of the DC sputtering system (0 s、30 s), the nanorod (NR) arrays adsorbed by Au nanoparticles were successfully grown on the substrate to produce gas-sensing devices. Through instrument analysis [scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL), transmission electron microscopy (TEM)], the surface morphology of nanostructure, crystallinity of the material, optical property, and distribution of element content were observed, confirming the successful adsorption of Au nanoparticles on the nanostructure. In the device section, the response values of ZnO nanorods with or without Au nanoparticles adsorption to 1000 ppm methanol were 63% and 41%, respectively, and showed good characteristics at operating temperature of 150 °C and methanol concentration of 1000 ppm. This further confirms that Au nanoparticles can not only effectively improve the sensitivity of the sensor but also enhance the stability of the sensing device.

一、研究動機

在日常生活或工業生產中，大多數氣體是無色無味的，在實驗室、工廠、公司和家庭中都觀察到了不確定性。就人類的嗅覺而言，人體的感官無法區分氣體，所以應使用氣體感測器來檢測暴露於危險環境時潛在的嚴重影響，醇類一般屬於揮發性有機化合物，通常沸點低、反應活性高，且常與干擾氣體混合，因此，需要開發一種低溫工作、高靈敏度、高選擇性的揮發性感測器。⁽¹⁾

甲醇 (methanol, CH_3OH) 是一種重要的化工原料，廣泛應用於工業和許多家用產品，如藥品、香水、防凍劑等，也可用作車輛的替代品 (燃料) 在周圍環境中，是無色透明的，易燃、有毒、高揮發性液體，會對人體造成傷害，例如，當人們吸入或吸收甲醇時，會造成皮膚、不可逆的組織損傷，尤其是眼睛和神經系統，可能會導致死亡，如圖 1 和圖 2 所示。⁽²⁻³⁾

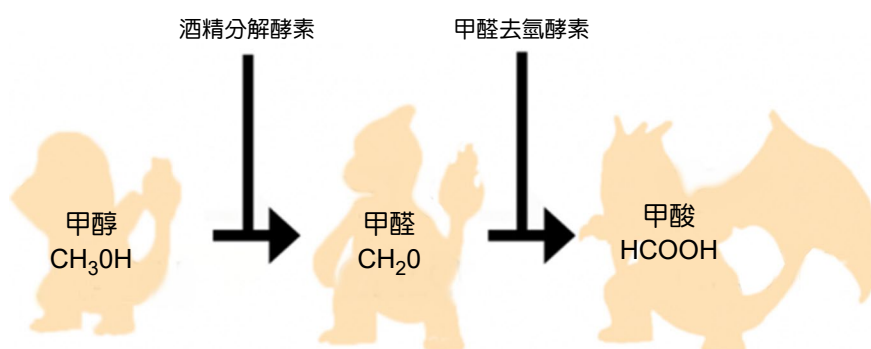


圖 1. 為人體內甲醇到甲酸之代謝過程⁽⁴⁾。

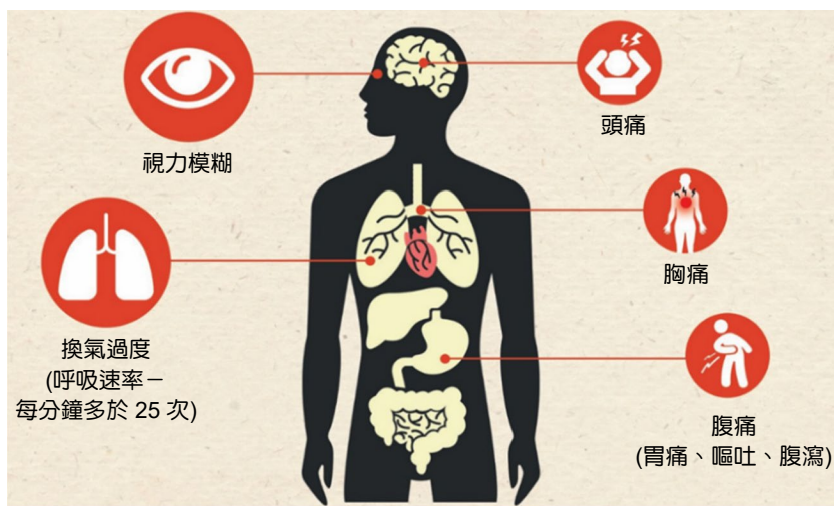


圖 2. 為甲醇中毒的情況⁽⁴⁾。

近年來，許多研究團隊漸漸地開始使用金屬奈米粒子去吸附在氧化鋅奈米結構上，吸附的金屬奈米粒子可以提高導電特性之外，也可增加樣品載子濃度，而目前為了提高感測器的靈敏度以及選擇性，會在感測器上添加貴金屬觸媒粒子或三族元素等等材料。⁽⁴⁾

二、介紹

奈米科技為材料創新提供了一個新途徑，這些新材料不僅更強韌、更具彈性，且材料本身又具有高靈敏度、多功能、智慧化等特性。隨著科技技術的進步，我們從微米時代進入了奈米時代，所謂的奈米材料是指 1–100 奈米之間的微小物質，廣泛的定義為三維空間中至少有一維處於奈米尺度的範圍內，此處的三維即物體的長、寬、高，若按維度的數目來區分，基本上奈米材料可分成零維、一維、二維，零維奈米材料是指三維尺度都在奈米尺度內，形狀近似點狀，例如：奈米粒子、量子點等等，一維奈米材料是指三維中的寬與高存在於奈米尺度，形狀為長條狀，例如：奈米針、奈米柱、奈米管、奈米線等等，二維奈米材料則是僅有高度存在於奈米尺度，形狀有如平面，例如：奈米片、奈米花等等。⁽⁴⁾

目前，金屬氧化物半導體用於氣體感測器的製造，其中，氧化鋅因其合成簡單、成本低廉、無毒、對揮發性有機氣體特別是甲醇氣體具有高響應性和穩定性，是近年來最流行的半導體材料之一，氧化鋅具有非中心對稱的六方纖鋅礦結構和室溫下的直接寬帶隙 (3.37 eV)，氧化鋅在 n 型半導體和 II-VI 族中具有 60 meV 的激子結合能，也具有較高的化學穩定性和熱穩定性，廣泛用於技術或商業應用，例如：紫外光電檢測器、pH 感測器、場發射器件和氣體感測器，成長一維氧化鋅奈米結構的方法，例如：濺鍍法、化學氣相沉積法、溶膠-凝膠法、熱蒸鍍法、脈衝雷射蒸鍍法、電漿輔助化學氣相沉積系統、電化學沉積法、分子束磊晶、有機金屬化學氣相磊晶法、水熱法。在不同的生長方法中，通常使用水熱法，其因設計簡單、成本低廉且可以在低溫下合成，此外，目前人們也已經進行了一些嘗試，例如使用元素摻雜劑 (In、Ga、Al) 和貴金屬顆粒 (Pd、Pt、Ag、Au) 來增強氧化鋅的氣體響應，這些經過不同處理的氣體感測器表現出了良好的氣感性能。⁽⁴⁾

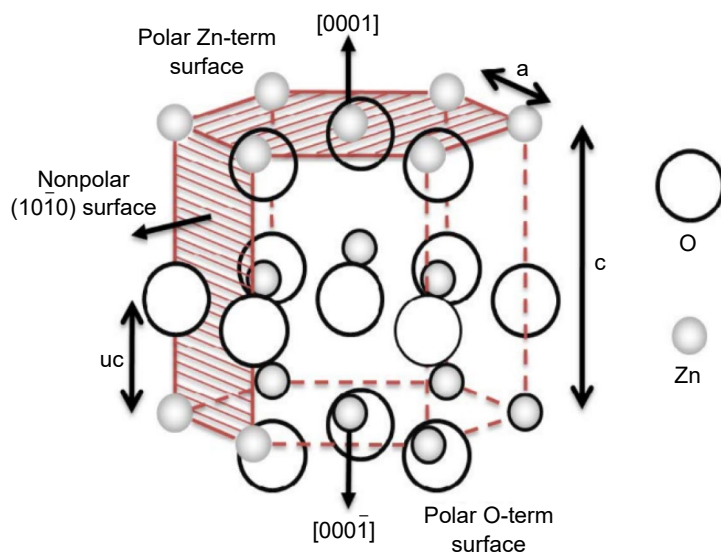


圖 3. 為氧化鋅的晶格結構示意圖⁽⁴⁾。

三、實驗部分

圖 4 為製作金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱之實驗流程圖，以射頻濺鍍系統 (RF magnetron sputter) 沉積氧化鋅晶種層 (ZnO seed layer) 於氧化銦錫 (indium tin oxide, ITO) 玻璃

基板 (1 cm × 0.5 cm) 上，接著使用水熱法合成氧化鋅奈米柱，並利用直流濺鍍系統 (direct current sputtering) 濺鍍金奈米粒子於氧化鋅奈米柱上完成元件 (濺鍍時間為 30 s)，用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)、能量色散 X 射線譜 (energy-dispersive spectroscopy, EDS)、X 射線繞射儀 (X-ray diffraction, XRD)、光致發光儀 (photoluminescence, PL)、穿透式電子顯微鏡圖 (transmission electron microscopy, TEM) 進行樣品的表面形貌分析，以及使用銀電極來當作氧化鋅奈米柱元件的接觸電極，去做氣體感測器量測分析。⁽⁴⁾

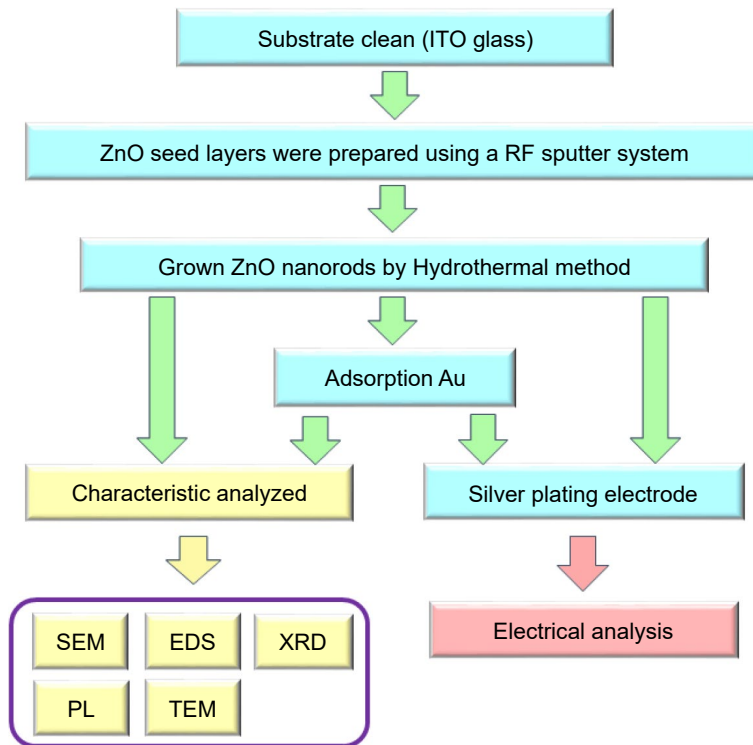


圖 4. 為製作金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱氣體感測器之流程圖與結構量測圖⁽⁴⁾。

四、實驗結果

1. 材料分析

圖 5 為氧化鋅晶種層塗覆的氧化銦錫 (indium tin oxide, ITO) 玻璃基板上生長 1 維奈米結構的掃描式電子顯微鏡，圖 5(a)-(d) 所示，製備奈米結構的側視圖和俯視圖表明奈米柱是相互交織，並且大部分垂直於基板表面取向，均勻性良好，氧化鋅奈米柱的長度和直徑分別為 1.71 μm 和 59 nm，而金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱的長度和直徑分別為 1.75 μm 和 54 nm，此外，也很明顯看到金奈米粒子成功地吸附於氧化鋅奈米柱上。⁽⁴⁾

圖 6 是利用 X 射線繞射儀分析兩個樣品之繞射圖譜，在結果中，兩個樣品都具有 (002)、(102)、(103) 峰值，其中 (002) 峰值強度是最強的，這一現象表明，奈米結構優先沿 c 軸方向生長，並具有六方纖鋅礦晶體的特徵，垂直生長於基板上 (JCPDS Card No. 36-1451)，此外，對於金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱而言，發現到多出了(111) 峰值，這表明金奈米粒子沉積在奈米柱表面上 (JCPDS Card No. 89-3697)。⁽⁴⁻⁵⁾

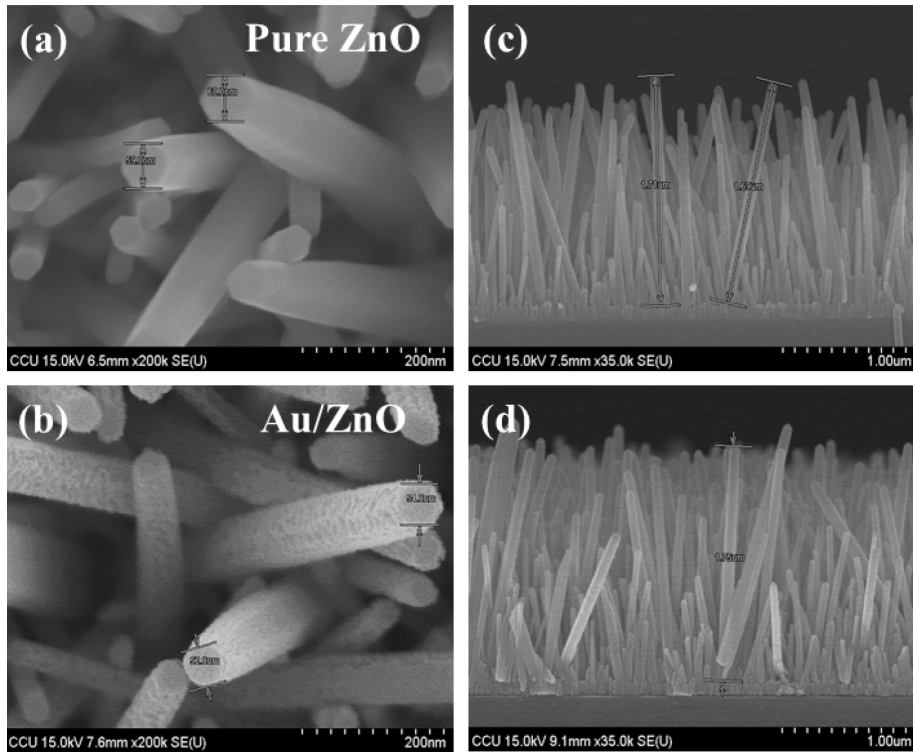


圖 5. 為兩個樣品之 SEM 圖⁽⁴⁾。

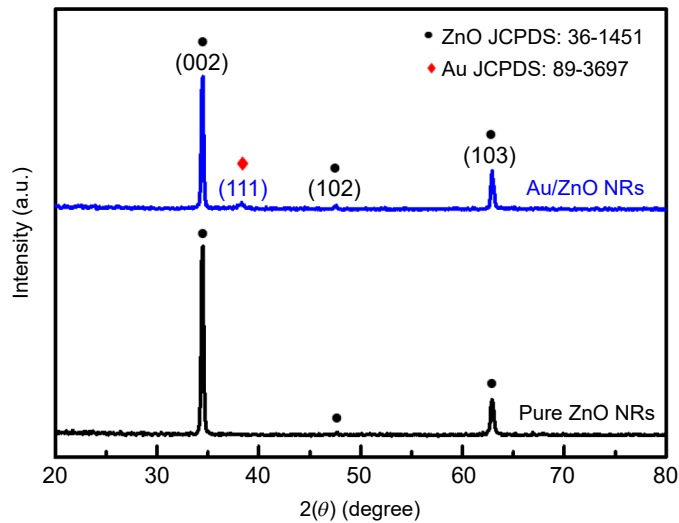


圖 6. 為兩個樣品之 XRD 圖⁽⁴⁾。

圖 7 為金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱之穿透式電子顯微鏡圖，圖 7(a) 可以明顯發現單根氧化鋅奈米柱的表面上有吸附金奈米粒子，在圖 7(b) 中可觀察到氧化鋅奈米柱與金奈米粒子之晶格間距，分別為 0.266 nm 以及 0.24 nm，其氧化鋅奈米柱與金奈米粒子主要生長方向為 (002) 方向和 (111) 方向，在圖 7(c) 為金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱之選擇區域電子衍射圖 (selected area electron diffraction, SAED)，從圖中證明了一維氧化鋅奈米柱為單晶結

晶排列且為纖鋅礦的結構，圖 7(d)-(f) 為金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱的穿透式電子顯微鏡 mapping 圖，可以看出鋅、氧、金元素均勻分布在單根奈米柱上，圖 7(g) 為能量色散 X 射線譜 (energy-dispersive spectroscopy, EDS)，其鋅、氧、金原子百分比為 50.36 at%、47.20 at%、2.44 at%。(4)

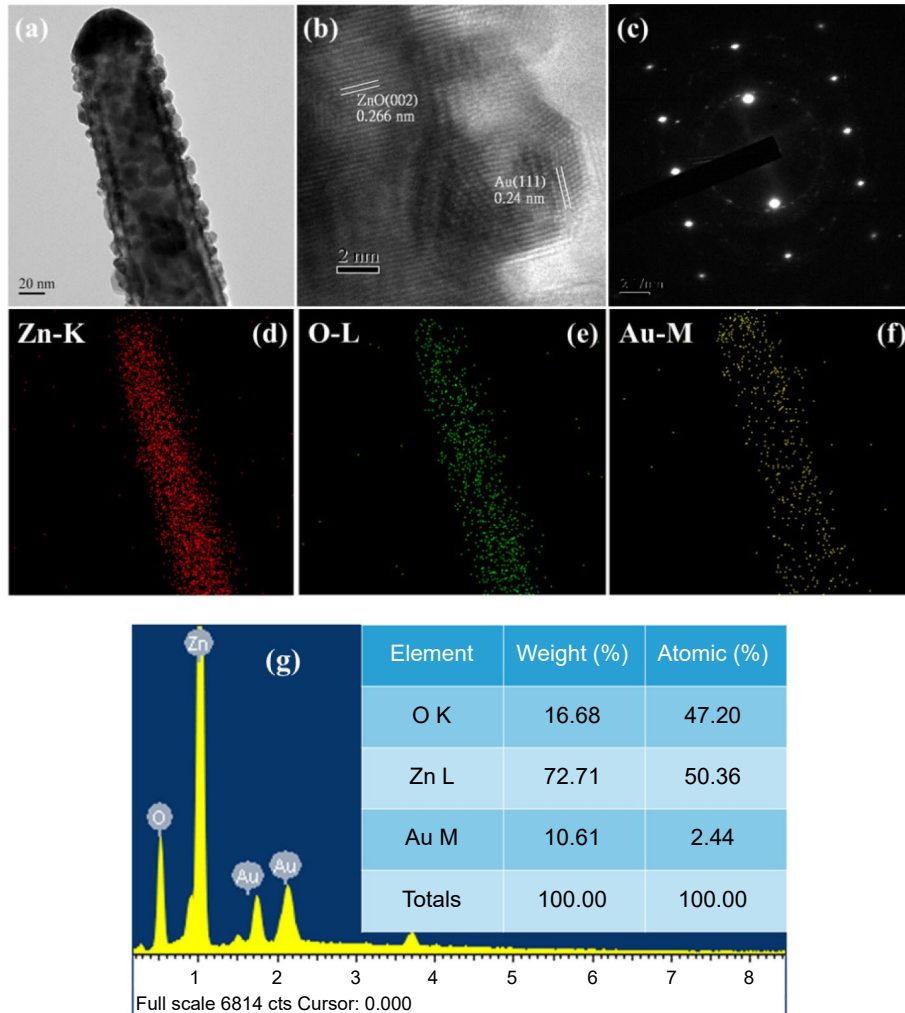


圖 7. 為兩個樣品之 TEM 圖和 EDS 圖(4)。

圖 8 顯示了通過 He-Cd laser (325 nm 波長) 激發的兩個樣品之光致發光儀光譜，一般來說，氧化鋅奈米結構主要產生兩個發射區域，第一個是近帶邊緣發射，這是由於與 ~380 nm 紫外光區域的自由激子復合所致，二是寬帶深能級發射，這是由於氧化鋅的本徵缺陷所致 (500–700 nm)，結果顯示，氧化鋅奈米柱的紫外光強度高於金奈米粒子吸附於氧化鋅奈米柱，而金奈米粒子吸附於氧化鋅奈米柱材料的本徵缺陷強度在可見光區域逐漸降低，這一結果可以歸因於兩個原因：(1) 激發電子移動進入導帶中的金奈米粒子，導致電子-電洞複合能力降低，(2) 貴金屬可以改善紫外線發射和氧空位。(4,6)

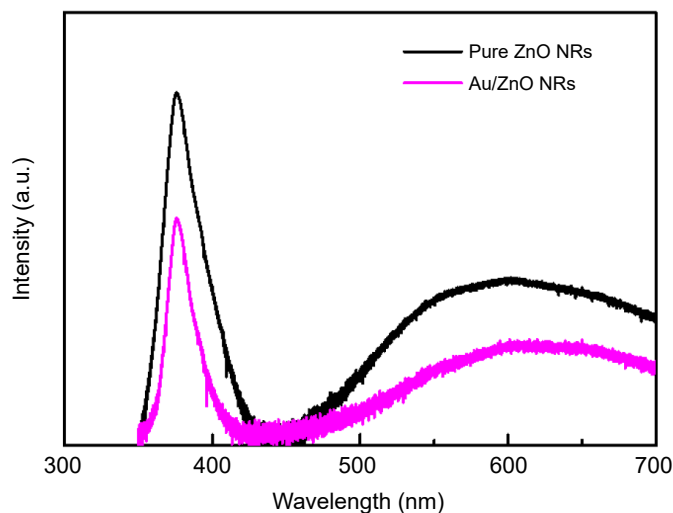


圖 8. 為兩個樣品之 PL 圖⁽⁴⁾。

2. 電性分析

此實驗為使用氧化鋅奈米柱與金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱對揮發性有機化合物進行氣體量測分析，氣體量測的容器與載台是使用高真空量測系統之 10 L 腔體與圓形加熱盤，並搭配 Keithley 2410 系統進行元件的氣體感測之電性分析。^(4,7)

氣體感測器之響應值公式如下：^(4,8)

$$\text{Response (\%)} = (R_{\text{air}} - R_{\text{gas}} / R_{\text{air}}) \times 100\%$$

如圖 9 和圖 10 所示，為氧化鋅奈米柱與金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱在不同溫度下對 1000 ppm 甲醇的響應圖與線性圖，可以明顯看到工作溫度從 100–200 °C，氧化鋅奈米柱和金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱對氣體的響應在 150 °C 時響應值有最大值，當操作溫度達到一定值時，會使固體材料的表面化學吸附的數量達到最大，而超過特定的溫度時，材料可能造成缺陷使得對氣體的吸附數量不能達到最大，造成熱衰退，接下來我們將會以 150 °C 作為最佳工作溫度量測氣體感測元件。^(4,9)

圖 11 和圖 12 是氧化鋅奈米柱和金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱在工作溫度為 150 °C 下對不同濃度之甲醇的響應圖與線性圖，當甲醇氣體通入腔體時，金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱的響應值從 200 ppm–1000 ppm 分別為 42%、49%、52%、56%、63%，而氧化鋅奈米柱的響應值從 200 ppm–1000 ppm 分別為 26%、30%、34%、37%、41%，可以明顯的看出金奈米粒子不但能有效提升氧化鋅奈米柱對氣體的響應，還有效的加快了氣體與氧化鋅奈米柱的反應。^(4,10)

如圖 13 顯示氧化鋅奈米柱與金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱在工作溫度為 150 °C 下對不同氣體之 1000 ppm 的量測分析，所使用的氣體包含了甲醇、乙醇、丙酮、異丙醇等揮發性有機化合物氣體，可以明顯的看到氧化鋅奈米柱與金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱對於甲醇的響應最佳，表示其感測元件具有很高的氣體選擇性。^(4,11)

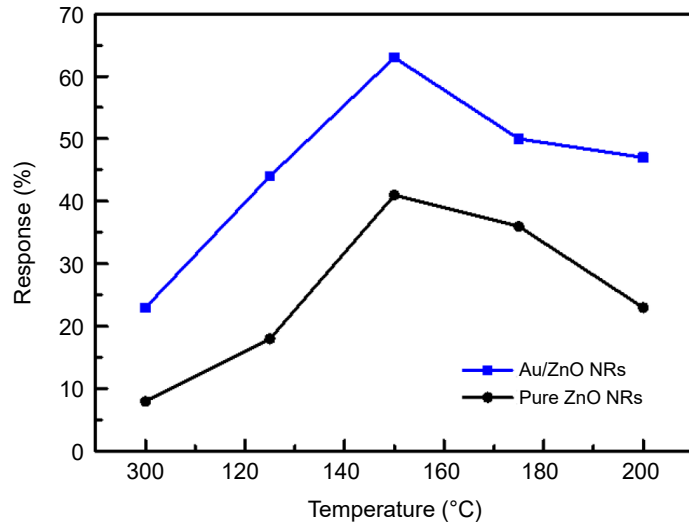


圖 9. 為兩個樣品在不同工作溫度下對甲醇的響應線性圖⁽⁴⁾。

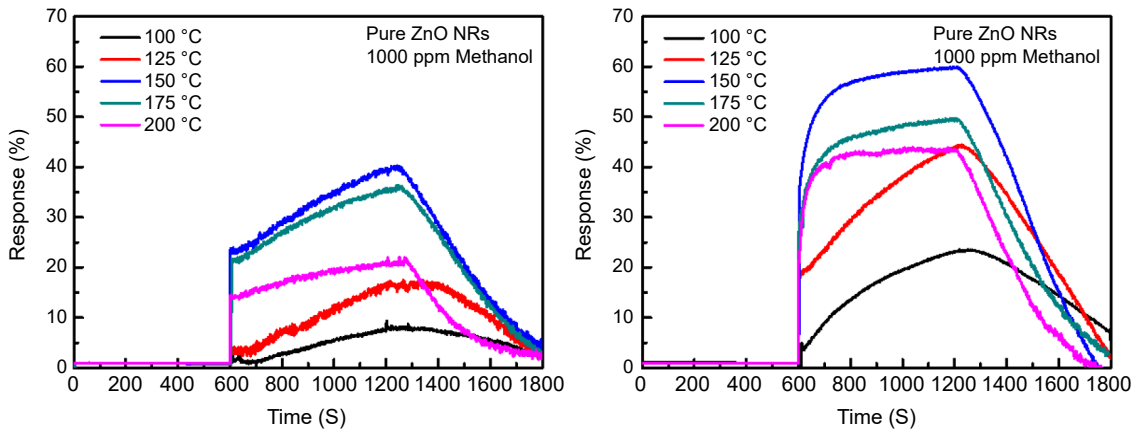


圖 10. 為兩個樣品在不同工作溫度下對甲醇的響應圖⁽⁴⁾。

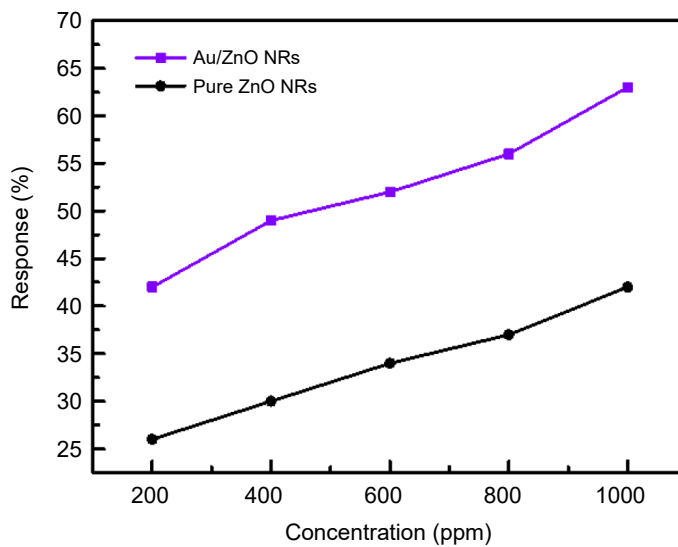


圖 11. 為氧化鋅奈米柱與金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱不同濃度的甲醇線性圖⁽⁴⁾。

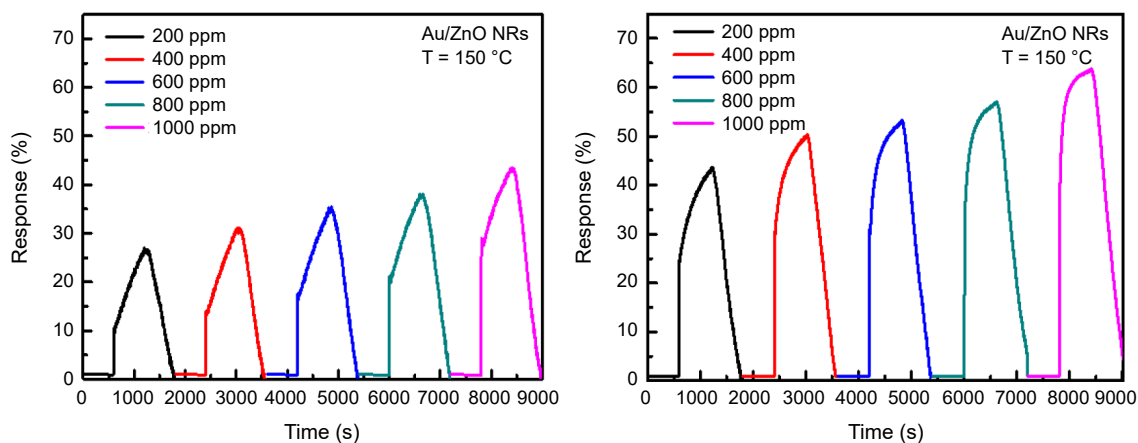


圖 12. 為兩個樣品在不同濃度的甲醇響應圖⁽⁴⁾。

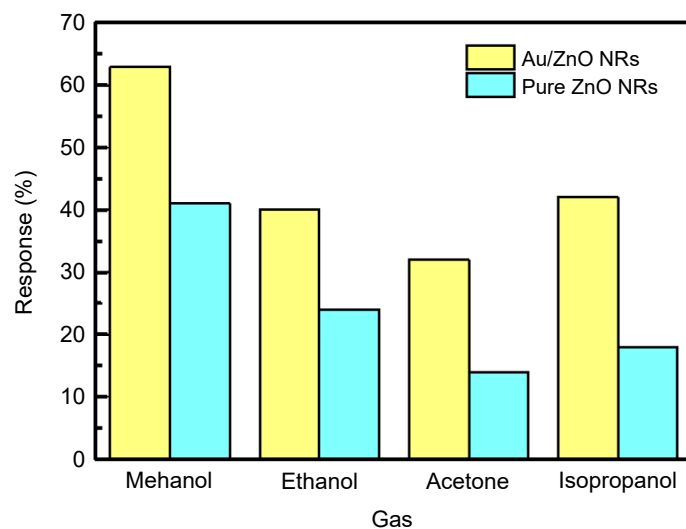


圖 13. 在 150 °C 下，對 1000 ppm 的各種氣體之響應圖⁽⁴⁾。

圖 14 為氧化鋅奈米柱和金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱在工作溫度為 150 °C，對 1000 ppm 濃度之甲醇測量氣體感測器再現性，從氧化鋅奈米柱的響應圖可以觀察到氧化鋅奈米柱在連續三次通入 1000 ppm 甲醇時，其響應值為 41%，而在金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱於連續三次通入 1000 ppm 甲醇時，其響應值都保持在 63%，因此證明金奈米粒子可以幫助氧化鋅奈米柱對於感測甲醇有著良好的響應與再現性。⁽⁴⁾

根據以上感測器測量結果，可以發現氧氣吸附在甲醇氣體感測的氧化鋅奈米柱的電性傳輸中起著相當重要的作用，如圖 15(a) 所示，當氣體感測器置於環境空氣中時，氧分子通常會被吸附於奈米柱的表面，並藉由捕捉氧化鋅中的電子將其離子化為 O^- 、 O^{2-} 、 O_2^- 等氧離子，從而在氧化鋅區域的表面上形成厚的電子空乏區，從而導致電子遷移率的下降，感測器的電阻上升，電子的傳輸路徑沿垂直軸方向，最有利於在氧化鋅表面發生感測反應，而吸附在感測器表面的氧氣會經歷以下不同階段的反應：^(4,12)

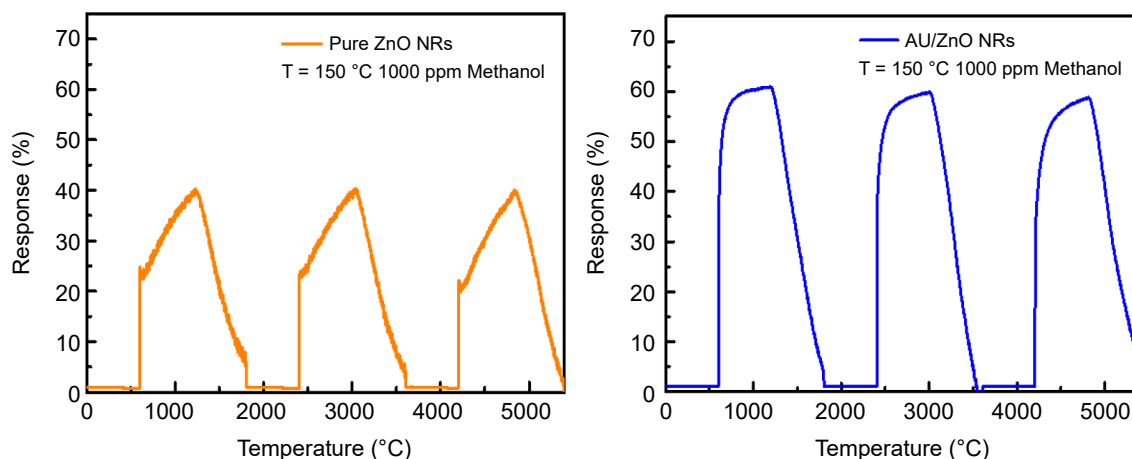
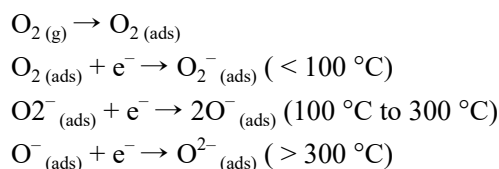
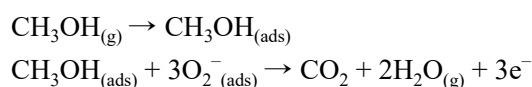


圖 14. 為兩個樣品在甲醇環境下的再現性響應圖⁽⁴⁾。



其中 (gas) 表示為氣體於空氣中，而 (ads) 表示為氣體已吸附於表面，當感測器置於甲醇氣體中，氣體分子會分散並容易與吸附的氧離子結合，並將被氧氣捕獲的電子釋放回導電帶中，如圖 15(b) 所示，這種現象可以形成薄的空間電荷層並降低晶界處的勢壘，進一步達到降低感測器阻抗，在感測器於工作溫度下， $2O^-$ 作為主要的氧物種會與甲醇分子產生反應，可以使用以下方程式描述受測氣體 (甲醇) 可能發生的反應：^(4, 13-15)



而在另外一方面，添加的貴金屬元素也有助於材料的氣體性質，可以從兩個因素來解釋：(1) 以金奈米粒子的功函數高於氧化鋅的功函數，這代表氧化鋅的費米能階 (Fermi level) 比金的能階來的更高，此現象歸因於金奈米粒子與氧化鋅材料之間的電子相互作用，另外也會導致氧化鋅表面上形成大量的微小蕭特基 (Schottky) 界面，使得電子空乏區變寬，(2) 金奈米粒子由於其催化作用而促進吸附與激活更多氧分子，活化的氧分子隨後通過溢出版效應移動到氧化鋅奈米柱的表面，從而加速了氧離子化的過程，如圖 15(c) 所示，與氧化鋅奈米柱相比，金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱中捕捉了更多的電子，並形成厚電子空乏區，在圖 15(d) 中，金奈米粒子有利於在氧化鋅表面上進行氣體反應之後的氣體解吸附過程，上述化學和電子其反應可協同改善金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱的氣體特性，因此，金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱感測器顯示出比氧化鋅奈米柱感測器更高響應。^(4, 13-15)

此外，將金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱樣品與其他氣體材料做比較，更進一步發現，我們設計的樣品具有良好的氣體響應，如表 1 所示。⁽¹⁶⁻²⁰⁾

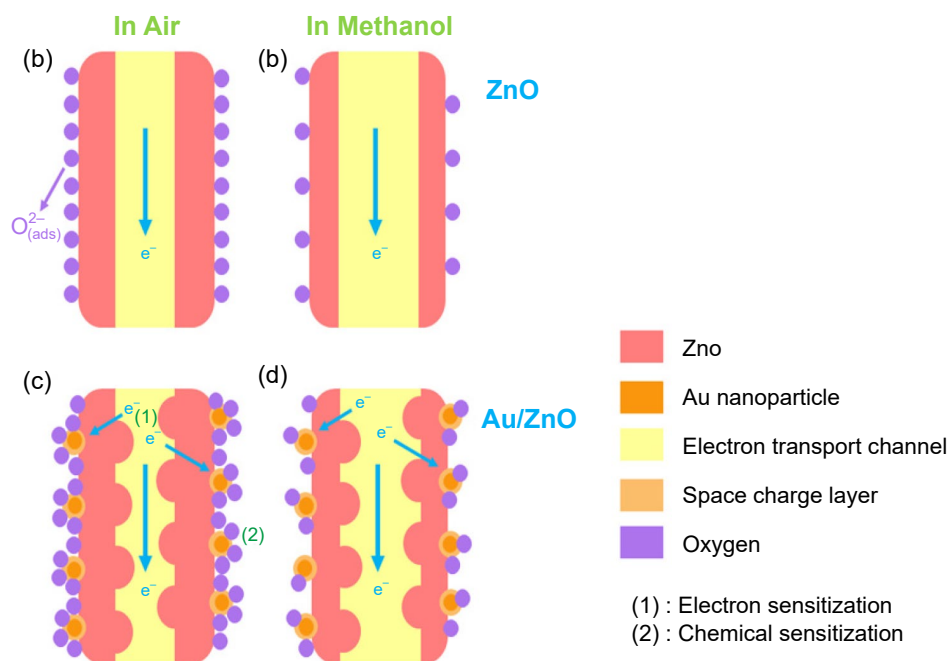


圖 15. 為氧化鋅奈米柱與金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱之氣體感測機制圖⁽⁴⁾。

表 1. 為 Au/ZnO 樣品與其他感測材料比較之結果⁽¹⁶⁻²⁰⁾。

材料	甲醇濃度 (ppm)	溫度 (°C)	響應值 (%)	參考文獻
Al/ZnO	500	275	44	(16)
Pt/WO ₃	1012	275	2.13	(17)
CuO	200	370	9.32	(18)
CuO	100	200	4.25	(19)
ZnO	500	340	16	(20)
Au/ZnO	1000	150	63	This work

五、結論

通過簡單的水熱法過程與直流濺鍍系統，成功製備出金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱於氧化銻錫 (indium tin oxide, ITO) 玻璃基板上，以掃描式電子顯微鏡圖、能量色散 X 射線譜 (energy-dispersive spectroscopy, EDS) 圖、穿透式電子顯微鏡圖 (transmission electron microscopy, TEM) 圖中，可以發現奈米柱的表面上有著明顯的金顆粒形狀和金的含量，且所合成的樣品都具有六方纖鋅礦之結構，X 射線繞射儀 (X-ray diffraction, XRD) 和光致發光儀 (photoluminescence, PL) 而言，其峰值皆有符合氧化鋅奈米柱與金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱之結構的特徵，在進行氣體量測的分析上，氣體感測器在最佳工作溫度 150 °C 顯示出對甲醇氣體的最大響應，氧化鋅奈米柱和吸附金奈米粒子的氧化鋅奈米柱對不同甲醇濃度皆呈現出線性的響應，也發現金奈米粒子除了有效的提升氣體感測元件之響應值，響應值從原本的 41% 提升至 63%，此外，對甲醇氣體也有良好的選擇性以及穩定性。

參考文獻

1. M. C. Horrillo, J. Getino, J. Gutierrez, L. Ares, J. I. Robla, C. Garcia, and I. Sayago, *Sens. Actuators B: Chem.*, **43** (1), 193 (1997).
2. J. Getino, M. C. Horrillo, J. Gutierrez, L. Ares, J. I. Robla, C. Garcia, and I. Sayago, *Sens. Actuators B: Chem.*, **43** (1), 200 (1997).
3. N. G. Patel, P. D. Patel, and V. S. Vaishnav, *Sens. Actuators B: Chem.*, **96** (1), 180 (2003).
4. 李韋宏, “探討金奈米粒子吸附氧化鋅奈米柱之氣體感測元件特性分析”, 國立虎尾科技大學電子工程系所碩士論文, (2021).
5. L. Su, and N. Qin, *Ceram. Int.*, **41** (2), 2673 (2015).
6. Y. L. Chu, Y. H. Liu, T. T. Chu, and S. J. Young, *IEEE Sens. J.*, **22** (6), 5644 (2022).
7. S. J. Young, and L. T. Lai, *IEEE Trans. Electron Devices*, **67** (1), 304 (2020).
8. Y. L. Chu, S. J. Young, L. W. Ji, T. T. Chu, K. T. Lam, Y. J. Hsiao, I. T. Tang, and T. H. Kuo, *J. Electrochem. Soc.*, **167** (11), 117503 (2020).
9. X. P. Shen, L. J. Guo, G. X. Zhu, C. Y. Xi, Z. Y. Ji, and H. Zhou, *RSC Adv.*, **5** (79), 64228 (2015).
10. S. J. Young, and Y. L. Chu, *IEEE Trans. Electron Devices*, **68** (4), 1886 (2021).
11. Q. Tan, J. Fang, W. Liu, J. Xiong, and W. Zhang, *Sensors*, **15** (11), 28502 (2015).
12. J. Ding, J. W. Zhu, P. C. Yao, J. Li, H. P. Bi, and X. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54** (36), 8947 (2015).
13. X. Liu, J. Zhang, L. Wang, T. Yang, X. Guo, S. Wu, and S. Wang, *J. Mater. Chem.*, **21** (2), 349 (2011).
14. A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, and M. Moskovits, *Nano Lett.*, **5** (4), 667 (2005).
15. J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, D. Ju, H. Xu, and B. Cao, *Sensor. Actuator B: Chem.*, **199**, 339 (2014).
16. P. P. Sahay, and R. K. Nath, *Sensor. Actuator B: Chem.* **134** (2), 654 (2008).
17. I. P. Liu, C. H. Chang, T. C. Chou, and K. W. Lin, *Sensor. Actuator B: Chem.*, **291**, 148 (2019).
18. A. Umar, A. A. Alshahrani, H. Algarni, and R. Kumar, *Sensor. Actuator B: Chem.*, **250**, 24 (2017).
19. W. C. Geng, Z. Y. Ma, Y. J. Zhao, J. H. Yang, X. W. He, L. B. Duan, F. Li, H. Hou, and Q. Y. Zhang, *Sensor. Actuator B: Chem.*, **325**, 128775 (2020).
20. F. Xu, C. T. Zhou, and H. P. Ho, *J. Alloys Compd.*, **858**, 158294, (2021).

作者簡介

朱彥霖先生為國立虎尾科技大學光電工程系光電與材料科技所博士，現為日月光半導體製造股份有限公司工程中心主任工程師

Yen-Lin Chu received his Ph.D. in the Department of Electro-Optical Engineering & Institute of Electro-Optical and Materials Science at National Formosa University. He is currently a Supervisor in the Department of Central Engineering from Advanced Semiconductor Engineering (ASE), Inc.

李韋宏先生為國立虎尾科技大學電子工程系碩士

Wei-Hong Li received his M.S. in the Department of Electronic Engineering from National Formosa University.

楊勝州先生為國立成功大學微電子所博士，現為國立聯合大學電子工程學系教授

Sheng-Joue Young received his Ph.D. in the Institute of Microelectronics from National Cheng Kung University. He is currently a Professor in the Department of Electronic Engineering at National United University.