

基于 ZnO 微型多功能传感器的制备及性能研究

郑宇, 牛文斌*, 赵凯, 王云朋, 张淑芬

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:以二乙基锌(DEZ)和水(H₂O)为前驱体,采用原子层沉积方法在玻璃微球基底上沉积 ZnO 薄膜,得到核壳结构的 ZnO 包覆微球。以该微球为核心构筑传感器件,研究了器件的紫外、温度响应特性。由于 ZnO 固有的光电效应以及对 O₂ 的吸附和解吸作用,该器件显示出较为灵敏的紫外响应特性;由于 ZnO 独特的热释电效应,该器件能够灵敏地响应温度变化,电流变化率的灵敏度为 7.80%/°C。进一步将其应用于人体呼吸的实时检测,实现了对不同人体热活动状态的区分与监测,可广泛应用于医疗和健康领域。

关键词:多功能传感器;氧化锌;原子层沉积;紫外探测;呼吸监测

中图分类号:TN23;O472

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)11-0122-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.11.025

Preparation and properties of ZnO-based multifunctional microsensor

ZHENG Yu, NIU Wen-Bin*, ZHAO Kai, WANG Yun-peng, ZHANG Shu-fen

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: ZnO-coated microspheres with a core-shell structure is prepared through depositing ZnO thin film on glass microspheres matrix by atomic layer deposition (ALD) method using diethyl zinc (DEZ) and water as precursors. A multifunctional sensor device is made up of ZnO-coated microspheres and its UV/temperature sensing capabilities are characterized. This device shows a sensitive response property to UV because ZnO has intrinsic photoelectric effect, and the abilities to adsorb and desorb oxygen. Besides, this device can response sensitively to temperature changes due to the pyroelectric effect of ZnO, and its sensitivity is 7.80%/°C. Furthermore, this device can be applied in real-time breath monitoring of human body, realizing the monitoring of different human thermal activities, which can be widely used in medical and health fields.

Key words: multifunctional sensor; ZnO; atomic layer deposition; UV detector; breath monitoring

多功能传感器能够对多个参数进行检测并转换成可以接收和处理的信号,进而简化器件结构、降低成本和节约空间,具有良好的应用前景^[1-3]。目前用于构筑多功能传感器的材料主要包括金属、石墨烯、有机物、碳纳米管、金属氧化物等。其中,ZnO 材料具有宽带隙(3.336 eV)、低介电常数、大激子束缚能(60 meV)、低成本、性质稳定等优点,是制备多功能传感器的理想材料,广泛应用于温度传感^[4]、紫外探测^[5]、pH 传感^[6]、压力传感^[7]以及气体传感^[8]等领域。

目前 ZnO 材料的制备方法主要包括水热法^[7]、溅射法^[9]、化学沉淀法^[10]、化学气相沉积法^[11]、原子层沉积法(ALD)^[8]等。与其他方法相比,ALD 法具有良好的保形性和均匀性;并且由于在沉积过程

中基底表面发生的化学反应存在自限制性^[12-13],ALD 法能够通过调节循环数精确地控制 ZnO 层的厚度,是一种制备 ZnO 材料的理想方法。Guo 等^[14]通过 ALD 法在嵌段共聚物表面沉积 ZnO 层,经过煅烧后得到具有较多孔隙的 ZnO 三维网状结构,并将其应用于检测乙醇气体。Chaaya 等^[5]使用静电纺丝技术制备出聚丙烯腈纤维,之后通过 ALD 法在纤维表面沉积 ZnO 层,得到具备紫外响应能力的传感器。Jakob 等^[6]通过 ALD 法在柔性衬底上沉积 ZnO 薄膜,经后续刻蚀和封装处理后制成了基于 ZnO 薄膜的场效应晶体管,并将其应用于 pH 检测。尽管上述传感器具备优异的检测气体、紫外光或 pH 的能力,然而目前已报道的通过 ALD 法制备的基于 ZnO 的传感器通常只能检测单一参数。与只具备单

收稿日期:2020-01-18;修回日期:2020-09-13

基金项目:国家自然科学基金(21506023);辽宁省自然科学基金(20180550501);国家自然科学基金重点项目(21536002)

作者简介:郑宇(1993-),男,硕士研究生,研究方向为原子层沉积技术构筑光子晶体及传感器件,zhengyudut@163.com;牛文斌(1984-),男,博士,副教授,研究方向为可穿戴拉伸光子器件及基于原子层沉积(ALD)器件构筑与应用,通讯联系人,niuwb@dlut.edu.cn。

一功能的传感器相比,多功能传感器具备检测多个参数的能力,能够有效节约空间、降低成本和降低能耗,具有广阔的应用前景。

因此,笔者提出了一种基于通过 ALD 法制备的 ZnO 包覆微球的紫外/温度多功能传感器。由于光电效应以及 O₂ 的吸附和解吸作用,该器件具有灵敏的紫外响应特性。ZnO 薄膜的紫外响应灵敏度与厚度密切相关^[15],通过控制 ALD 循环数能够在纳米尺度上精确控薄膜厚度,从而调节器件对紫外光的响应效果,进而制备出高灵敏度紫外光探测器。除具备光电响应特性外,ZnO 同时具有热释电效应,可应用于温度检测。通过检测人体呼吸时的微小温度变化,该器件能够进一步实现对呼吸的实时监测,在医疗以及健康领域具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

PCE-6 等离子清洗机,沈阳科晶自动化设备有限公司生产;LabNanoTM 9100/9200/9300 型原子层沉积系统,北京英作纳米科技有限公司生产;SU8220 型冷场发射扫描电镜,日本日立高新技术公司生产;Smartlab 9 X-射线衍射仪,日本理学公司生产;KEYSIGHT 34410A 高性能数字万用表,德国 Keysight 公司生产;直流稳压电源,上海山杰电气有限公司生产;紫外灯,上海精科实业有限公司生产。

二乙基锌,质量分数为 99.999 9%,南京爱牟源科技器材有限公司生产;去离子水,实验室自制;丙酮,分析纯,天津富宇精细化工有限公司生产;氮气,质量分数为 99.999%,大连光明特种气体有限公司生产;导电银胶,江苏圣格鲁新材料科技有限公司生产。

1.2 传感器的制备

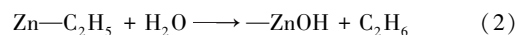
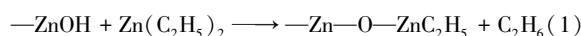
1.2.1 基底的表面活化

将玻璃微球(直径约为 200 μm)分别放置于丙酮和去离子水中超声清洗,然后放入烘箱干燥。烘干水分后用等离子清洗机对微球进行活化处理,目的是在玻璃微球表面上引入活性基团,如—OH 和—COOH。这些活性基团有利于薄膜的均匀生长,并且能够增强基底附着力^[16-17]。

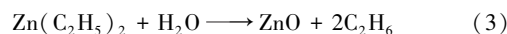
1.2.2 ZnO 包覆微球的制备

原子层沉积过程在 LabNanoTM 9100/9200/9300 型原子层沉积系统(北京英作纳米技术有限公司生产)中进行。选取的前驱体为二乙基锌(DEZ)和水(H₂O),载气为氮气(N₂),反应温度设置为

170℃。将经过等离子清洗预处理的玻璃微球均匀铺在带有丝网的扁平夹具中,该容器由铝合金制成,可以防止微球在反应腔中被载气吹走。在制备过程中,具体反应方程式如下:



总方程式为:



首先通入前驱体 DEZ,使其与玻璃表面的活性基团发生反应,形成—O—Zn—(CH₂CH₃)₂。之后通入 N₂ 进行吹扫,去除残留的前驱体和反应副产物 C₂H₆。随后脉冲另一前驱体 H₂O,与 Zn—CH₂CH₃ 基团反应生成 Zn—OH 基团。之后再次通入 N₂ 进行吹扫。具体沉积配方为:脉冲 DEZ(0.02 s)、N₂ 吹扫(10 s)、脉冲 H₂O(0.02 s)、通入 N₂ 吹扫(10 s)。这是一个完整的 ALD 循环,重复若干个循环后即可在微球表面生长一层 ZnO 薄膜。

1.2.3 基于 ZnO 包覆微球的微传感器的组装

利用注射器将导电银胶涂覆到玻璃片上,之后放置于烘箱中固化,并在银胶完全固化前取出。用手术刀将导电银胶截断,将微球放置到断面中固定。将银胶两端与导线连接后进行传感性能测试。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 形貌结构及组分表征

利用 SU8220 型冷场发射扫描电镜(日本日立高新技术公司生产)进行微观形貌和结构分析;利用 Smartlab 9 X-射线衍射仪(日本理学公司生产)以 10°/min 的扫描速度在 2θ 为 10~80° 的范围内测试 X 射线衍射图。

1.3.2 传感性能测试

利用 KEYSIGHT 34410A 高性能数字万用表(德国 Keysight 公司生产)和直流稳压电源(上海山杰电气有限公司生产)测量传感器的电信号。用功率 12 W 的紫外灯(上海精科实业有限公司生产)提供波长 365 nm 的紫外光源。

2 结果与讨论

2.1 结构与成分表征

沉积循环数 600 次的 ZnO 包覆微球的扫描电镜(SEM)图如图 1 所示。

由图 1(a)可以看出,沉积后的 ZnO 包覆微球具有均匀对称的球形结构。由图 1(b)可以看出,玻璃基底表面生长了一层均匀致密的 ZnO 薄膜,薄膜的表面有许多微小的晶粒,并且能观察到一些类似

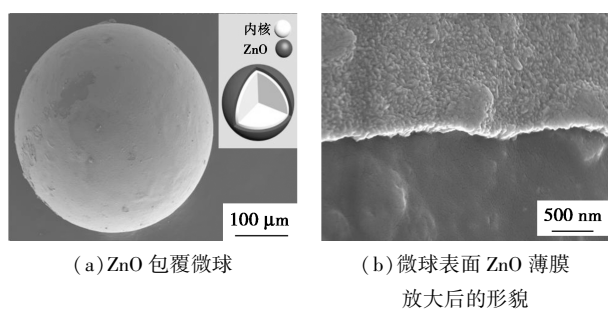


图 1 ZnO 包覆微球的扫描电镜图

玻璃基底表面的突起,这也证明了 ALD 法具有优异的保形性。

微球的 X 射线衍射图(XRD)如图 2 所示。由图 2 中可以看出,在衍射角分别为 31.6(100)、34.1(002)、36.0°(101)处出现的衍射峰与六方纤锌矿结构 ZnO(JCPDS No. 36-1451)的晶面衍射峰对应,证明沉积得到的 ZnO 为纤锌矿结构。

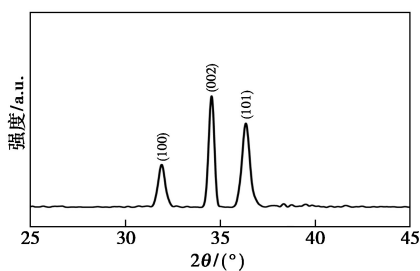


图 2 ZnO 包覆微球的 X 射线衍射谱图

通过 ALD 技术在玻璃微球表面沉积 ZnO 薄膜,ZnO 薄膜厚度可通过改变循环次数精确控制。为测试 ZnO 的生长速率,通过 ALD 法在玻璃片表面沉积不同循环数的 ZnO。利用扫描电镜(SEM)拍摄不同样品表面 ZnO 薄膜的截面照片并使用 nanomeasure 软件测量 ZnO 层的厚度。得到数据后绘制拟合曲线,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,ZnO 薄膜生长速率为拟合直线(斜率为 0.208, $R^2 = 0.999$)。ZnO 薄膜厚度与沉积循环数呈正比例关系,根据拟合结果可知,ZnO 每次循环的平均生长速率为

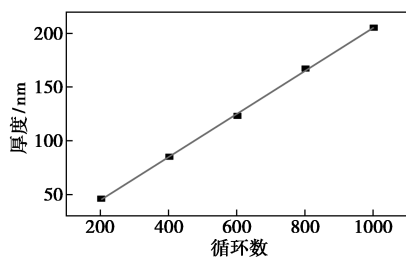


图 3 微球表面 ZnO 薄膜厚度与 ALD 循环数的关系

0.208 nm,这与文献[9]中报道的生长速率十分接近。

2.2 基于 ZnO 包覆微球的传感器的传感性能

2.2.1 紫外响应

以 ALD 法制备的 ZnO 包覆微球为核心,通过导电银胶连接后组装成微传感器。向传感器两端施加电压,将电压从 0 V 增大到 5 V,在这一过程中使用数字万用表测量电路中电流。绘制出的电流(I)—电压(U)曲线如图 4 所示。其拟合方程为 $I = 41.1U, R^2 = 0.999$,二者呈线性正相关,证明传感器为欧姆接触。

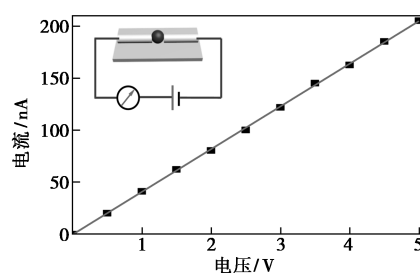
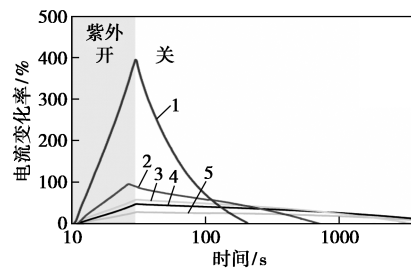


图 4 传感器的电流—电压曲线

利用紫外光照射器件,电路中的电流会迅速上升,停止紫外光照后电流会缓慢恢复到初始值。这一现象可以由光电效应和氧气的吸附/解吸效应来解释^[5,18]。

为了提升传感器的灵敏度、缩短恢复时间,首先考察了灵敏度与 ZnO 薄膜厚度的关系。将沉积不同循环数的 ZnO 微球组装为传感器,检测电压设置为 3 V,利用波长为 365 nm 的紫外灯(照射时间为 20 s)测试不同器件对紫外光的响应,结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,随着 ZnO 薄膜厚度由 21 nm 增加到 167 nm(循环数从 100 增加到 800),受紫外光激发后的电流变化率由 400%降低到 27%,并且恢复时间也逐渐延长。即在一定厚度范围内,经紫外光照射后更薄的 ZnO 薄膜具有更高的电流变化率以及更短的恢复时间。Sun 等^[19]建立



1—21 nm;2—38 nm;3—85 nm;4—123 nm;5—167 nm

图 5 ZnO 薄膜厚度对传感器紫外响应特性的影响

模型并通过耗尽层理论来解释这一现象。当 ZnO 层的厚度大于耗尽层厚度时,其厚度越薄,紫外响应过程中的电流变化率越大。通过控制 ALD 循环数,能够精确调控 ZnO 薄膜的厚度,进而调节紫外响应的灵敏度和恢复时间。

以沉积 21 nm(100 循环) ZnO 的微球为核心构筑器件,测试了传感器对紫外光的重复响应(电压为 3 V,紫外光波长为 365 nm,照射时间为 20 s),结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出,传感器在多次响应和恢复中表现出良好的重复性。当紫外光开启时,传感器的电流迅速增大,在 20 s 的响应时间内电流变化率达到 400%;当紫外光关闭后,经过约 200 s 的恢复,电流可以回落到初始值。经 6 次循环试验后,传感器的电信号数值仍十分稳定,表现出良好的重复性。

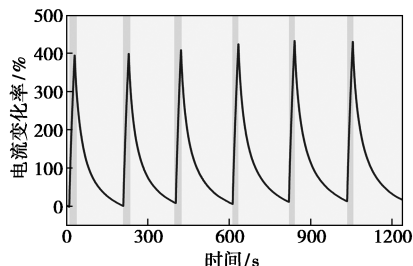


图 6 传感器对紫外光的周期性响应

2.2.2 温度响应

六方纤锌矿型 ZnO 具有热释电效应^[20]。ZnO 晶胞的正负电荷中心不重合,导致晶体的自发极化。温度上升时,ZnO 晶体会发生形变,晶胞中正负电荷中心的间距发生改变,从而导致极化率的变化,会使电荷被释放出来并产生极化电场。此时,在外加电压的作用下,电路中的电流会增大。

将检测电压固定为 3 V,分别测试不同温度下传感器的电流(I)。以室温 25℃ 下的电流(I_0)为基础分别计算不同温度下的电流相对变化率($\Delta I/I_0$),并做出拟合曲线,如图 7 所示。拟合方程为 $\Delta I/I_0 = 7.80 \times T - 190$, $R^2 = 0.998$,其中 $\Delta I = I - I_0$ 。

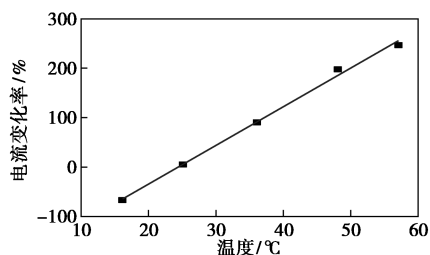


图 7 传感器在不同温度下的相对于 25℃ 的电流变化率

由图 7 中可以看出,该传感器的灵敏度为 7.80%/℃,性能优于近期报道的许多温度传感器(0.25%/℃ ~ 1.34%/℃)^[21-23],表明该传感器具有很高的灵敏度。测试温度取值范围为 16~57℃,能够满足医学诊断所需的温度范围。为了证明传感器具有良好的可重复性,将其交替暴露在室温 25℃ 和 50℃(由真空干燥箱提供)的环境中,测量读数稳定后的电流变化率,结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出,当温度在 25℃ 和 50℃ 之间交替变化时,传感器的电流变化率在 0% 和 200% 附近交替变化,基本符合根据拟合方程计算得到的结果。由此可以看出,传感器具有良好的热稳定性,经过 5 次循环变温测试后,其数值仍维持在稳定的范围内。

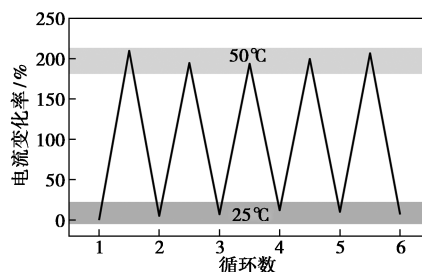


图 8 温度在 25~50℃ 之间交替变化时传感器的电流变化率

凭借灵敏的温度响应性能,基于 ZnO 包覆微球的微传感器可通过微小的温度变化来检测生理信号。呼吸是反映身体健康状况的重要指标,对呼吸频率和深度的实时监测可用于治疗呼吸暂停综合征、睡眠监测等领域^[24-25]。当使用鼻或口腔呼吸时,气流中携带的热量能够引发 ZnO 传感器的电学信号的变化,进而得到呼吸信号。被检测者使用鼻子呼吸时传感器的电信号变化如图 9 所示。由图 9 中可以看出,当被检测者处于放松状态时,能够检测到平稳且重复性良好的电信号;在进行了剧烈运动后,由于深呼吸引起更大的温度变化,产生了更密集、变化率更高的信号峰。值得注意的是,当进行高频呼吸时,电信号不会恢复到原始状态,这是由于呼

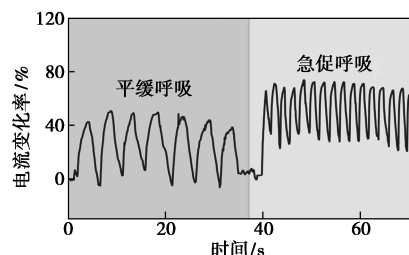


图 9 传感器对平缓呼吸和急促呼吸的检测信号

吸间隔时间小于传感器恢复所需要的时间。当被检测者停止呼吸后电信号恢复到原点。结果表明,该可传感器具有实时的、高灵敏度的呼吸监测能力,可广泛应用于医疗和健康领域。

3 结论

以 ALD 制备的 ZnO 包覆微球为核心构筑了具有温度/紫外双重响应的微型多功能传感器。该传感器具备紫外敏感特性。通过调节 ZnO 薄膜的厚度为 21 nm,得到响应灵敏、恢复时间快的紫外传感器件,在紫外探测器领域具有广阔的应用前景。利用 ZnO 具有的独特热释电效应,该传感器的电流变化率对温度变化的灵敏度为 7.80%/°C,通过检测呼吸时的温度变化,能够实现实时的、高灵敏度的呼吸监测。由于体积小、灵敏度高,基于 ZnO 包覆微球的传感器也可以与柔性可穿戴器件进一步集成,从而应用于医学诊断与健康领域。

参考文献

- [1] Liao X, Liao Q, Zhang Z, *et al.* A highly stretchable ZnO@ fiber-based multifunctional nanosensor for strain/temperature/UV detection [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26 (18): 3074-3081.
- [2] Menzel A, Subannajui K, Güder F, *et al.* Multifunctional ZnO-nanowire-based sensor [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(22):4342-4348.
- [3] Hsieh H H, Hsu F C, Chen Y F. Energetically autonomous, wearable, and multifunctional sensor [J]. *ACS Sens*, 2018, 3 (1): 113-120.
- [4] Sui C, Xia J, Wang H, *et al.* Optical temperature sensor based on ZnO thin film's temperature-dependent optical properties [J]. *Rev Sci Instrum*, 2011, 82 (8): 084901.
- [5] Chaaya A A, Bechelany M, Balme S, *et al.* ZnO 1D nanostructures designed by combining atomic layer deposition and electrospinning for UV sensor applications [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2 (48): 20650-20658.
- [6] Jakob M H, Gutsch S, Chatelle C, *et al.* Flexible thin film pH sensor based on low-temperature atomic layer deposition [J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2017, 11 (7): 1700123.
- [7] Yin B, Liu X, Gao H, *et al.* Bioinspired and bristled microparticles for ultrasensitive pressure and strain sensors [J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1):5161.
- [8] Boyadjiev S I, Georgieva V, Yordanov R, *et al.* Preparation and characterization of ALD deposited ZnO thin films studied for gas sensors [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387:1230-1235.
- [9] Lim S J, Kwon S, Kim H. ZnO thin films prepared by atomic layer deposition and sputtering as an active layer for thin film transistor [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(7):1523-1528.
- [10] Lupan O, Chow L, Shishiyau S, *et al.* Nanostructured zinc oxide films synthesized by successive chemical solution deposition for gas sensor applications [J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(1):63-69.
- [11] Llin R Z, Cheng K Y, Pan F M, *et al.* Selective deposition of multiple sensing materials on Si nanobelt devices through plasma-enhanced chemical vapor deposition and device-localized joule heating [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9 (46): 39935-39939.
- [12] Vervuurt R H, Karasulu B, Verheijen M A, *et al.* Uniform atomic layer deposition of Al₂O₃ on graphene by reversible hydrogen plasma functionalization [J]. *Chem Mater*, 2017, 29 (5): 2090-2100.
- [13] Niu W, Li X, Karuturi S K, *et al.* Applications of atomic layer deposition in solar cells [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(6):064001.
- [14] Guo L, Zhong Z, Wang Y. Atomic layer deposition on block copolymer membranes with gyroidal nanopores toward periodically nanostructured vapor sensors: Nanotubes versus nanorods [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(16):1600017.
- [15] Ng S, Kuberský P, Krbal M, *et al.* ZnO coated anodic 1D TiO₂ nanotube layers: Efficient photo-electrochemical and gas sensing heterojunction [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20 (2): 1700589.
- [16] Elliott S D, Dey G, Maimaiti Y, *et al.* Modeling mechanism and growth reactions for new nanofabrication processes by atomic layer deposition [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(27):5367-5380.
- [17] Chen F, Yang H, Li K, *et al.* Facile and effective coloration of dye-inert carbon fiber fabrics with tunable colors and excellent laundering durability [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10):10330-10336.
- [18] Li Q H, Gao T, Wang Y G, *et al.* Adsorption and desorption of oxygen probed from ZnO nanowire films by photocurrent measurements [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(12):123117.
- [19] Sun C, Zhang J, Gao S L, *et al.* Achieving higher strength and sensitivity toward UV light in multifunctional composites by controlling the thickness of nanolayer on the surface of glass fiber [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(27):23399-23405.
- [20] Yang Y, Guo W, Pradel K C, *et al.* Pyroelectric nanogenerators for harvesting thermoelectric energy [J]. *Nano Lett*, 2012, 12 (6): 2833-2838.
- [21] Trung T Q, Ramasundaram S, Hwang B U, *et al.* An all-elastomeric transparent and stretchable temperature sensor for body-attachable wearable electronics [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(3):502-509.
- [22] Harada S, Kanao K, Yamamoto Y, *et al.* Fully printed flexible fingerprint-like three-axis tactile and slip force and temperature sensors for artificial skin [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12):12851-12857.
- [23] Harada S, Honda W, Arie T, *et al.* Fully printed, highly sensitive multifunctional artificial electronic whisker arrays integrated with strain and temperature sensors [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4):3921-3927.
- [24] Liao F, Zhu Z, Yan Z, *et al.* Ultrafast response flexible breath sensor based on vanadium dioxide [J]. *J Breath Res*, 2017, 11 (3): 036002.
- [25] Noriah Y, Saad N H, Nabipoor M, *et al.* Ultra-sensitive breath sensor device for sleep disorder monitoring and clinical studying [J]. *Materials Science Forum*, 2016, 3813:484-489. ■