



用闪锌矿制备 ZnS-ZnO 异质结及其 NO₂ 气敏特性

殷尧禹¹, 卢瑞¹, 李昂¹, 韩聪¹, 魏德洲¹, 沈岩柏¹, 张云海²

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110819;

2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628)

摘要: 将闪锌矿纯矿物通过焙烧工艺制备成 ZnO 前驱体, 随后添加 Na₂S·9H₂O 实现对 ZnO 前驱体的硫化, 从而制备出 ZnS-ZnO 异质结材料, 采用 XRD、SEM、FTIR 等检测手段对其进行结构表征。结果表明, 制备出的 ZnS-ZnO 异质结材料呈颗粒状, 尺寸在 80 nm 左右, 且具有较大的比表面积。ZnS-ZnO 异质结材料对 NO₂ 气体具有良好的响应和恢复特性, 并在工作温度 250 °C 时获得最大灵敏度, 且灵敏度与 NO₂ 气体浓度符合指数函数关系。在相同检测条件下, 与单一 ZnO 材料相比, ZnS-ZnO 异质结材料呈现出工作温度低、灵敏度高、响应和恢复时间短等优异特性。在 ZnS 与 ZnO 晶界处所形成的 n-n 型异质结结构是改善气敏特性的关键因素。

关键词: 闪锌矿; ZnS-ZnO 异质结; 二氧化氮; 气体传感器

文章编号: 1004-0609(2020)-02-0383-09

中图分类号: TN304.92

文献标志码: A

二氧化氮(NO₂)是工业生产过程中极易产生的一种危化气体, 它不但会危害着人们的身体健康, 还是产生光化学污染以及酸雨的主要因素之一^[1-5]。为了检测环境中 NO₂ 的含量, 高性能 NO₂ 气体传感器的研发受到了越来越多科研工作者的关注。在众多类型的传感器中, 半导体氧化物型气体传感器因其灵敏度高、稳定性强、响应-恢复速率快等优点已得到工业应用。ZnO 是一种 n 型半导体材料, 常温下禁带宽度为 3.37 eV, 具有优良的透光性、电子迁移率、光催化活性、气体敏感等特性, 广泛应用于紫外探测器^[6]、光伏电池^[7]、气体传感器^[8]等领域。不同结构的 ZnO 如量子点^[9]、薄膜^[10]、纳米花^[11]、纳米阵列^[12]的气敏特性已得到考察。然而, 具有优异气敏特性的传感器研发设计仍然遇到很多限制。

虽然向半导体材料中进行贵金属或稀有金属(如 Pt^[13]、Au^[14]、Pd^[15]、Ag^[16]、In^[17]和 W^[18])掺杂可以显著提升其气敏特性, 但成本高、工艺复杂仍是阻碍该类气体传感器大规模使用的主要限制因素。而多组分混合半导体的制造通常需要一个复杂的过程, 即使在实验室中, 对化学计量和相种类的精确控制也极具挑

战性^[19]。为了在经济和技术上具有竞争力, 民用领域的半导体气体传感器必须具有高灵敏度、低工作温度、快速响应、制造工艺简单、适于批量生产等特点。闪锌矿(ZnS)是一种天然半导体矿物, 在地球上储量量大, 其价格远低于贵金属和稀有金属^[20], 这为低成本和大规模批量生产气体传感器提供了一种新的气敏原材料。

不同材料结合时会在晶界处产生异质结, 近年来一些科研工作者已经开始研究基于异质结结构的气体传感器。已有结果表明, 基于异质结的气体传感器具有比单一结构气体传感器更好的气敏性能^[21]。ZnS 的带隙为 3.68 eV, 与 ZnO 的带隙比较接近, 因此硫化锌和氧化锌具有类似的性质。当 ZnO 与 ZnS 组合后, 它们晶粒之间的晶界处会形成异质结^[22], 该结构具有每种组分半导体材料的本体特征, 同时又因为材料之间的相互作用, 每一部分的性质也会受到其他组分的调控, 进而得到更丰富独特的性质。这为设计具有优异气敏性能的基于 ZnS-ZnO 异质结的气体传感器提供了理论依据。

本研究采用焙烧法先将闪锌矿纯矿物氧化生成

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674067, 51422402); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N180102032, N180408018, N170106005); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助(BGRIMM-KJSKL-2019-12); 辽宁“百千万人才工程”培养经费资助(201892127)

收稿日期: 2019-01-23; 修订日期: 2019-04-23

通信作者: 沈岩柏, 教授, 博士; 电话: 024-83687381; E-mail: shenyanbai@mail.neu.edu.cn

ZnO 前驱体,而后通过对 ZnO 前驱体进行硫化制备出 ZnS-ZnO 异质结,再通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)等检测手段对制备产物的物相组成、微观结构及官能团进行表征和分析,并采用静态配气法对 ZnS-ZnO 异质结的 NO₂ 气敏特性进行研究。依据 ZnS 和 ZnO 晶界处所形成的 n-n 型异质结结构,对气敏特性提升和气敏机理进行分析和探讨。本研究提供了一种使用简单工艺将闪锌矿制备成拥有优异气敏特性气体传感器的有效方法。

1 实验

1.1 实验原料

试样所使用的闪锌矿矿样取自广西省桂林市,矿石经过破碎、磨矿、筛分后得到粒度为 1~2 μm 的样品。闪锌矿样品的化学组分和 XRD 谱结果分别如表 1 和图 1 所示。结果表明,所获样品的 ZnS 品位为 95.05%,满足闪锌矿纯矿物的要求。NaOH 和 Na₂S·9H₂O 等化学药剂购买于天津科密欧化学试剂有限公司,均为化学纯试剂。

表 1 闪锌矿矿样的化学组分分析结果

Table 1 Chemical analysis results of sphalerite samples (mass fraction, %)

Zn	S	Fe	Pb	SiO ₂
63.4	32.9	1.67	1.30	0.70

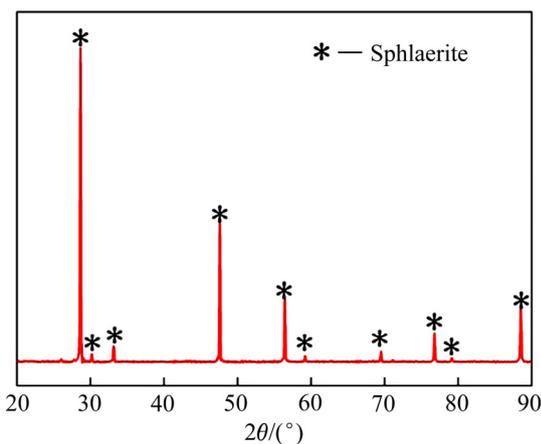


图 1 闪锌矿矿样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of sphalerite samples

1.2 制备方法

图 2 所示为 ZnS-ZnO 异质结的制备流程图。首先称取 2 g 闪锌矿样品放入瓷舟中,并将瓷舟置于真空管式炉内并加热至 600 °C 保温 6 h 以获得 ZnO 前驱

体;随后分别称取 0.8 g 的 ZnO 前驱体、1.2 g 的 Na₂S·9H₂O 和 0.4g 的 NaOH,将其置于盛有 55 mL 去离子水的烧杯中,磁力搅拌 30min 后获得悬浊液;将悬浊液密封并放置在烘箱中于 40 °C 保温 6 h 后在室温条件下进行冷却,随后将反应产物用无水乙醇和去离子水各洗涤 3 次;将所获产物置于烘箱中在 70 °C 干燥 6 h,最后于管式炉中在 400 °C 热处理 4 h,得到最终 ZnS-ZnO 异质结产品。

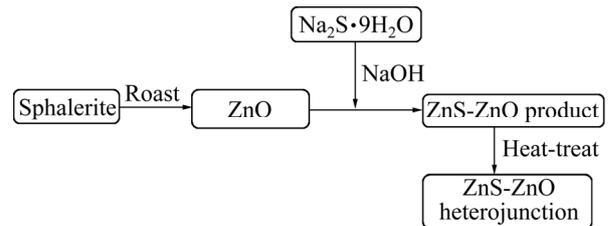


图 2 ZnS-ZnO 异质结的制备流程图

Fig. 2 Preparation process of ZnS-ZnO heterojunctions

1.3 结构表征

采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相结构,测量管电压为 40 kV,管电流为 40 mA;采用配有 X 射线能谱仪的 Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品的表面形貌和元素含量进行观察和分析,测量加速电压为 20 kV;采用 NICOLET 380 型傅里叶变换红外光谱仪对样品的化学官能团进行检测,波数在 4000~500 cm⁻¹ 范围内。

1.4 气敏元件制备及气敏特性测定

取适量的 ZnS-ZnO 异质结粉末于玛瑙研钵中,加入少量的去离子水将其混合研磨均匀呈糊状,用毛刷将样品均匀涂至平面电极上形成气敏涂层,再将电极和加热电阻导线焊接到底座上制备成气敏元件,并将其放置在空气中干燥 30 min。为了改善气敏元件的稳定性,将其固定在老化台上于 350 °C 老化 24 h。本试验中的气敏性能检测采用静态配气法利用 WS-30A 气敏测试系统进行检测。用注射器将一定体积的 NO₂ 注入到配气箱中,开启风扇使 NO₂ 与空气混合均匀形成所需浓度的被检测 NO₂ 气体。在本研究中,气敏元件对 NO₂ 的气体灵敏度定义为 $S=R_g/R_a$,其中 R_g 和 R_a 分别为气敏元件在 NO₂ 和在空气中的电阻值。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

图 3 所示为焙烧产物 ZnO 前驱体和 ZnS-ZnO 异

质结的 XRD 谱。从图 3 中可以看出, 焙烧产物图谱上的所有衍射峰与 ZnO 标准图谱 JCPDS PDF #36-1451 相吻合, 表明所获产物为六方相 ZnO 晶体结构。由于试验中闪锌矿纯矿物的品位非常高, 其他杂质元素含量极小, 因此在 XRD 图谱中并未发现其他杂质元素相关的衍射峰, 表明闪锌矿已转变为 ZnO, 且获得 ZnO 材料的纯度高、晶型单一。通过与 ZnO 标准图谱 JCPDS PDF #36-1451 以及 ZnS 标准图谱 JCPDS PDF #05-0566 相对比, 发现 ZnO 先驱体进行硫化后所获产物的衍射峰与上述标准图谱的各衍射峰位置相吻合, 表明获得了高纯度的 ZnS-ZnO 异质结。

图 4(a)~(c)所示分别为闪锌矿、焙烧产物 ZnO 以及 ZnS-ZnO 异质结的 SEM 像。由图 4 可知, 经过

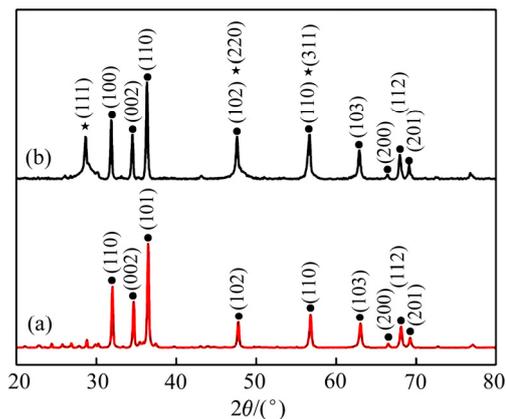


图 3 焙烧产物和硫化产物的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of roasting and sulfuration products: (a) ZnO; (b) ZnS-ZnO

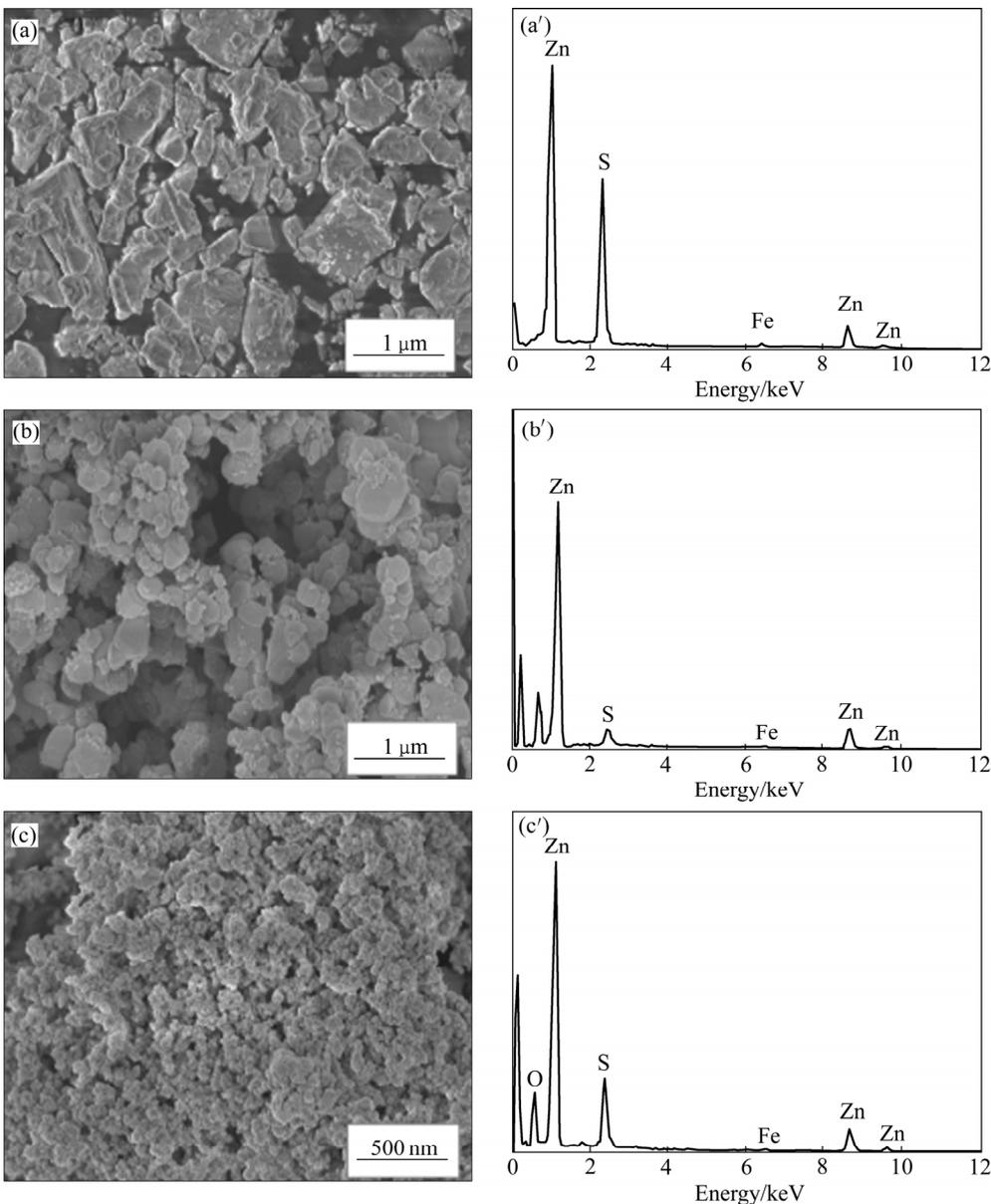


图 4 不同样品的 SEM 像和 EDS 谱
Fig. 4 SEM images and EDS spectra of different samples: (a), (a') Sphalerite; (b), (b') Roasting ZnO; (c), (c') ZnS-ZnO heterojunctions

焙烧后样品的形貌和尺寸发生较大变化, 颗粒尺寸从 1~2 μm 降低到 500 nm 左右, 且形貌从无规则向有规则转变。对 ZnO 前驱体进行硫化后(见图 4(c)), 产物颗粒尺寸进一步缩小至 80 nm 左右, 比表面积显著增加, 所提供的活性反应位点将使 ZnS-ZnO 异质结的气敏性能比单一 ZnO 样品更加优异。图 4(a')~(c')所示为闪锌矿、焙烧产物 ZnO 和 ZnS-ZnO 异质结相对应的 EDS 谱。从图谱中仅观察到了 Zn、O、S、Fe 元素, 表明闪锌矿中存在微量的 Fe 元素, 在焙烧后仍然保留了少量的 S 元素, 这可能是因为在焙烧过程中少量的 S 转变成 SO_4^{4-} 无法从矿中脱离所致。

图 5 所示为焙烧产物 ZnO 和 ZnS-ZnO 异质结的红外光谱。对于焙烧产物 ZnO 样品, 在 458.80 cm^{-1} 处为 Zn—O 振动引起的吸收峰; 在 1124.59 cm^{-1} 处为闪锌矿焙烧制备 ZnO 过程中残存的 SO_4^{2-} 所带的 S—O 振动引起的吸收峰; 在 3504.09 cm^{-1} 和 1618.62 cm^{-1} 处是由于 O—H 的伸缩振动引起的吸收峰。对于 ZnS-ZnO 异质结样品, 在 439.71 cm^{-1} 处是由 Zn—O 振动引起的吸收峰; 在 611.35 cm^{-1} 处为 Zn—S 振动引起的吸收峰; 在 1124.78 cm^{-1} 处为 S—O 振动引起的吸收峰。这表明产物中生成了 ZnS-ZnO 异质结, 这两个基团将在气敏反应过程中起到重要作用。值得注意的是, 在焙烧产物 ZnO 样品的红外光谱中还发现了 881.35 cm^{-1} 处的吸收峰, 这是因为空气中的氧吸附而产生的^[23], 而在 ZnS-ZnO 异质结样品的红外光谱中没有发现该峰的存在, 说明 ZnO 表面会吸附更多空气中的氧并可能导致其具有更大的初始电阻。此外, 红外光谱中并未发现与其他杂质元素相关的化学基团, 说明矿物本身自带的杂质元素并未给 ZnS-ZnO 异质结带来新的官能团。

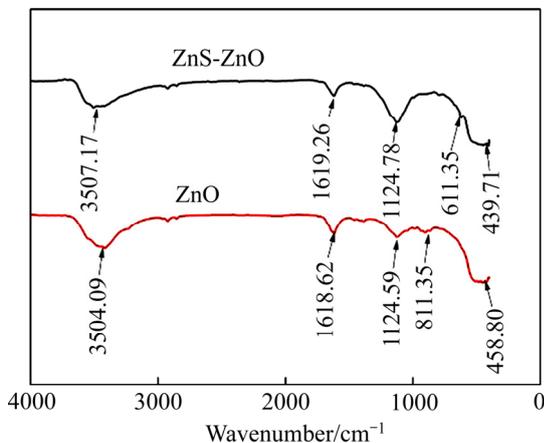


图 5 焙烧产物 ZnO 与 ZnS-ZnO 异质结的红外光谱
Fig. 5 FTIR spectra of roasting ZnO and ZnS-ZnO heterojunctions

2.2 NO_2 气敏特性

图 6(a)和(b)所示为 ZnS-ZnO 异质结以及焙烧产物 ZnO 在不同工作温度下对 NO_2 气体(体积分数 10×10^{-6}) 的响应-恢复曲线。从图 6(a)和(b)可以看出, 两种气敏材料均表现出 n 型半导体性质, 即随着 NO_2 气体的通入, 其电阻上升。当 NO_2 气体排出后, ZnS-ZnO 异质结的电阻可恢复至其初始值, 表现出良好的恢复特性, 而焙烧产物 ZnO 则基本不能恢复, 而且在工作

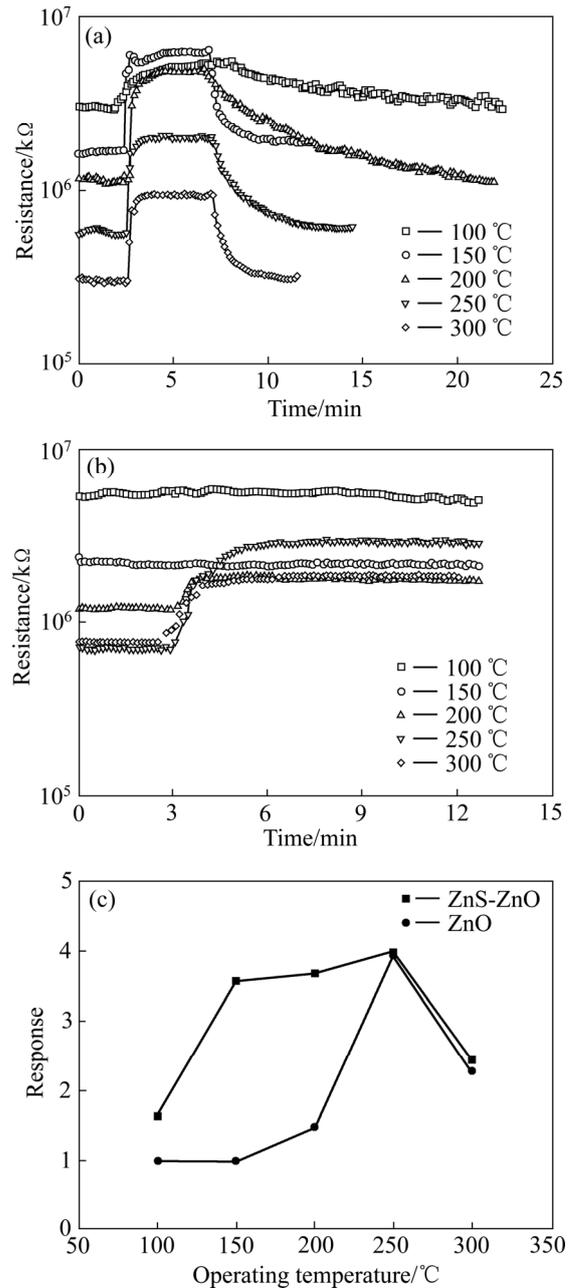


图 6 ZnS-ZnO 异质结和焙烧产物 ZnO 在不同工作温度下对 10×10^{-6} NO_2 气体的响应-恢复曲线及其灵敏度
Fig. 6 Response-recovery curves of ZnS-ZnO heterojunctions (a) and roasting ZnO (b) and their responses to 10×10^{-6} NO_2 gas at different operating temperatures (c)

温度 100 °C 和 150 °C 时, 焙烧产物 ZnO 对 NO₂ 气体基本没有响应。图 6(c)所示为两种气敏材料在不同工作温度下对 10×10⁻⁶ NO₂ 气体的灵敏度变化曲线。从图 6(c)可知, 两种气敏材料对 NO₂ 的灵敏度均先随着工作温度的升高而增大, 并在工作温度 250 °C 时获得最大气体灵敏度; 而后随着工作温度的继续升高, 气体灵敏度迅速下降。这主要是因为材料的气敏特性与材料本身性质以及气体在材料表面的吸附与解吸速率有很大的关系^[24]。在较低的工作温度下, 材料表面可提供的吸附位点相对较少, 参与反应的 NO₂ 气体浓度较低, 因此灵敏度较小; 随着工作温度的升高, 材料表面提供吸附位点逐渐增多, 参与气敏反应的 NO₂ 气体浓度升高, 使得气体灵敏度随着工作温度的升高而增大。而当工作温度过高时, NO₂ 气体在材料表面发生的气敏反应过快, 解吸速率增大, 使得气体在材料内部的扩散受阻, 导致气体灵敏度迅速下降, 因此出现了获得最大灵敏度的工作温度。从图 6(c)还可以看

出, 在 100~300 °C 的工作温度范围内, ZnS-ZnO 异质结对 NO₂ 气体的灵敏度明显大于焙烧产物 ZnO 对 NO₂ 的灵敏度。在低工作温度下, 焙烧产物 ZnO 对 NO₂ 气体没有响应, 而 ZnS-ZnO 异质结则对 NO₂ 气体表现出相对优异的响应和恢复特性, 这主要是由于 ZnS-ZnO 异质结界面附近产生的附加电子耗尽层所致。

图 7 所示为 ZnS-ZnO 异质结在不同工作温度下对 10×10⁻⁶ NO₂ 气体的响应时间和恢复时间变化曲线。当工作温度从 100 °C 上升到 300 °C 时, 响应时间和恢复时间分别从 185 s 和 602 s 下降至 8 s 和 82 s; 当工作温度低于 200 °C 时, 响应时间和恢复时间随着工作温度的升高其下降幅度非常明显, 而随着工作温度的继续升高其下降趋势开始变缓。

图 8(a)所示为 ZnS-ZnO 异质结在工作温度 250 °C 时对不同浓度 NO₂ 气体的响应-恢复曲线。由图 8(a)可知, ZnS-ZnO 异质结表现出典型的 n 型半导体特性, 随着通入 NO₂ 气体浓度的增加, 其电阻变化也呈上升

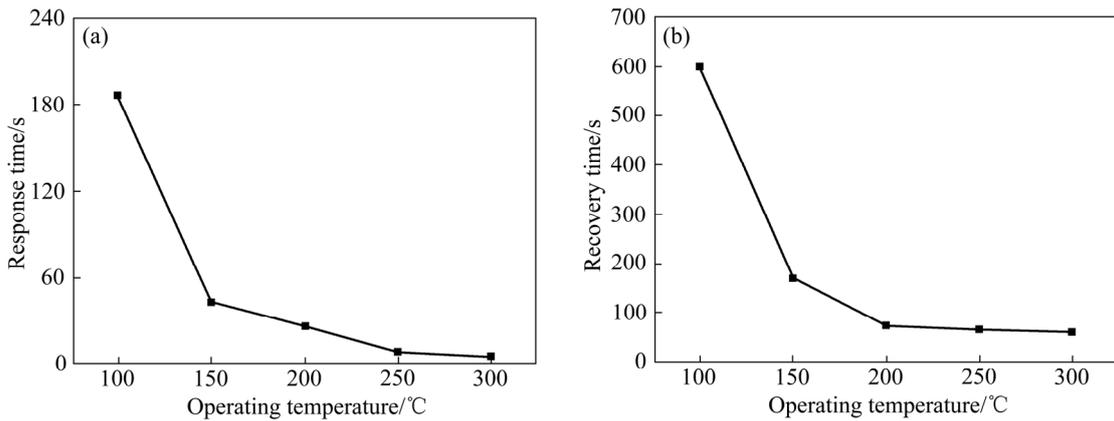


图 7 ZnS-ZnO 异质结在不同工作温度下对 10×10⁻⁶ NO₂ 气体的响应时间和恢复时间

Fig. 7 Response time(a) and recovery time(b) of ZnS-ZnO heterojunctions to 10×10⁻⁶ NO₂ gas at different operating temperatures

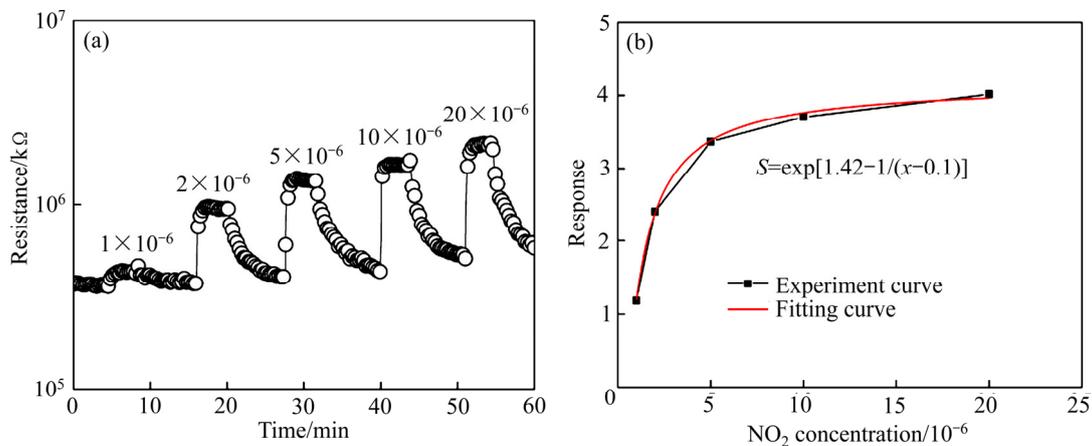


图 8 ZnS-ZnO 异质结在工作温度 250 °C 时对不同浓度 NO₂ 气体的响应-恢复曲线以及 ZnS-ZnO 异质结对 NO₂ 气体的灵敏度与 NO₂ 气体浓度之间的关系

Fig. 8 Response-recovery curves of ZnS-ZnO heterojunctions to NO₂ with different concentrations at an operating temperature of 250 °C (a) and relationship between NO₂ response of ZnS-ZnO heterojunctions and NO₂ concentration(b)

趋势;在排出 NO₂ 气体后,其电阻恢复到其初始值,表明 ZnS-ZnO 异质结具有良好的反应可逆性。ZnS-ZnO 异质结对 NO₂ 气体的灵敏度与 NO₂ 气体浓度之间的关系如图 8(b)所示。由图 8(a)可知,ZnS-ZnO 异质结对 1×10⁻⁶、2×10⁻⁶、5×10⁻⁶、10×10⁻⁶、20×10⁻⁶ NO₂ 气体的灵敏度分别为 1.2、2.4、3.4、3.8、4.0,即随着 NO₂ 气体浓度的增加,二者呈现指数函数增加关系,可用如下公式进行表示:

$$S = \exp \left[a - \frac{b}{x+c} \right] \quad (1)$$

式中: S 是气体传感器对 NO₂ 气体的灵敏度; x 是 NO₂ 气体的浓度(体积分数);通过计算 a 、 b 和 c 三个常数分别为 1.42、1 和 -0.1。可以看出,拟合曲线与实际曲线的吻合度较高,表明通过该模型的灵敏度值可以预测 NO₂ 气体的浓度。

为了考察气体传感器在实际工作环境中的稳定性,考察了 ZnS-ZnO 异质结对 NO₂ 气体的检测重现性(见图 9)。在工作温度为 250 °C 时,ZnS-ZnO 异质结对 10×10⁻⁶ NO₂ 气体的 3 次循环检测结果表明,通入相同浓度的 NO₂ 气体之后,该气敏元件皆表现出良好的响应-恢复特性,且电阻变化基本一致,表明所获 ZnS-ZnO 异质结对 NO₂ 气体的检查重现性良好,可以满足实际应用中的连续检测。

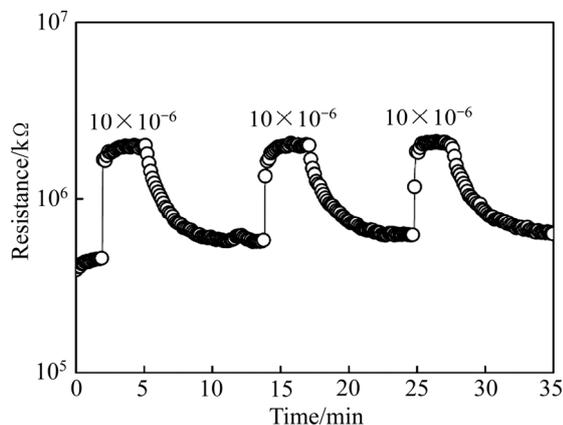


图 9 ZnS-ZnO 异质结在工作温度 250 °C 时对 10×10⁻⁶ NO₂ 气体的 3 次响应-恢复循环曲线

Fig. 9 Three reversible response-recovery cycles of ZnS-ZnO heterojunctions to 10×10⁻⁶ NO₂ at an operating temperature of 250 °C

2.3 NO₂ 气敏机制探讨

电子耗尽理论已被广泛用于解释基于金属氧化物半导体材料型气体传感器的气敏机理。ZnO 属于 n 型半导体材料,当暴露于空气中时,空气中的氧分子会吸附在 ZnO 表面上,并从材料导带中获取电子,形成

带负电子的氧离子如 O²⁻、O⁻ 和 O₂⁻ [12], 导致 ZnO 表面区域形成电子耗尽层,从而使材料的电阻增大,具体反应如式(2)~(5)所示:



当 ZnO 气敏材料转移至 NO₂ 环境中时,NO₂ 会占据 ZnO 晶粒额外的表面态,促使 ZnO 导带电子更多被 NO₂ 气体俘获并形成氮氧类离子,具体反应如式(6)~(8)所示,导致 ZnO 的电阻值继续升高。如果电阻变化明显,则可以使用此气敏材料检测这些气体,并且可以通过增加其电阻变化来提高传感器的灵敏度。ZnO 的气敏机理如图 10(a)所示。



基于 ZnS-ZnO 异质结的气体传感器与基于单一 ZnO 的气体传感器相比,前者电阻变化显著增强,这主要是由于带隙和功函数的不同,导致在 ZnO 核和 ZnS 壳之间的界面处形成具有势垒的异质结 [25]。ZnS 的导带位于 ZnO 之上,因此 ZnS 导带中的电子将转移到 ZnO 导带中,直至它们的费米能级平衡(见图 11),降低了原本 ZnO 吸附空气氧分子形成的势垒高度,这与红外光谱检测结果相一致,即只在单一 ZnO 材料中发现空气氧振动吸收峰。ZnS-ZnO 异质结的传感机理如图 10(b)所示。

材料的表面电导可以通过表面势垒来确定,其数学公式通常如公式(9)所示 [26]:

$$R_i = R_0 \exp \left(\frac{qV}{kT} \right) \quad (9)$$

式中: R_0 为材料固有电阻; V 为势垒; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。

对于基于 ZnS-ZnO 异质结的气体传感器,异质结界面的势垒由于 NO₂ 气体的吸附而增加,使得电阻增大。由于初始势垒较低,使得异质结气体传感器的势垒变化幅度大于 ZnO 气体传感器的,进而使得 ZnS-ZnO 气体传感器表现出更优异的气敏特性。在高温下,氧分子吸附物的覆盖率较高可以降低由于吸附氧捕获电子所引起的异质结效应,这使得 ZnS-ZnO 异质结在低工作温度下与单一 ZnO 相比表现出更加优异的 NO₂ 响应 [27]。同时由于 NO₂ 气体和 ZnO 之间存

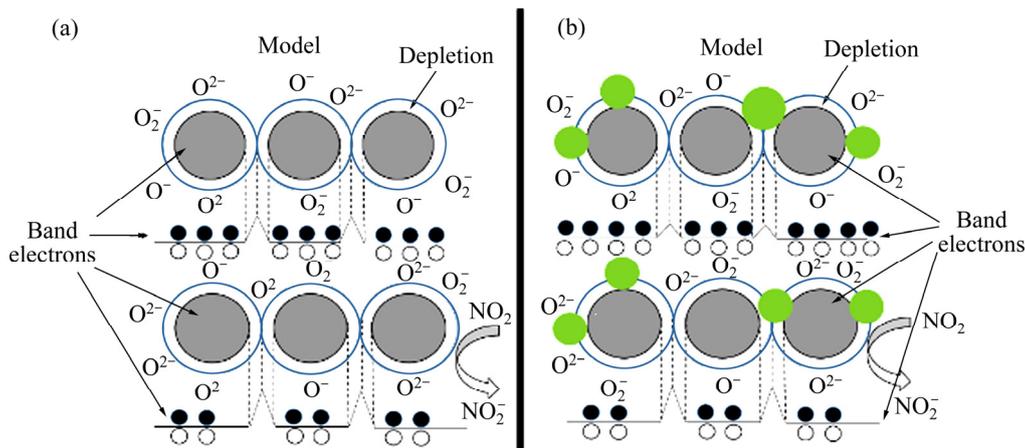


图 10 焙烧产物 ZnO 和 ZnS-ZnO 异质结对 NO₂ 气体的气敏反应机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of NO₂ sensing mechanism of roasting ZnO(a) and ZnS-ZnO(b) heterojunctions

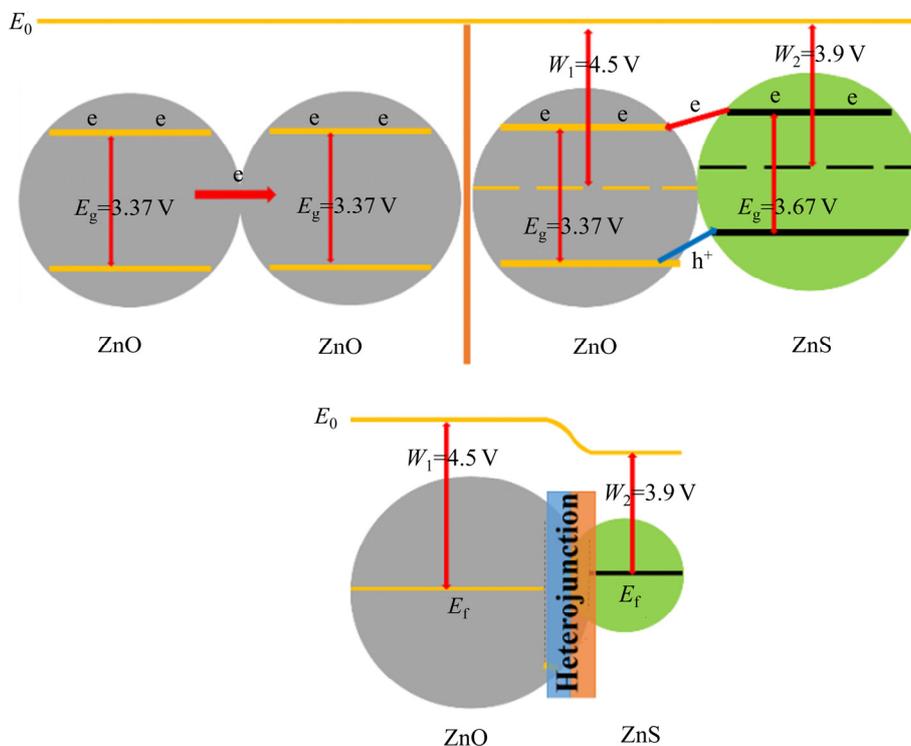


图 11 焙烧产物 ZnO 和 ZnS-ZnO 异质结的能带结构示意图

Fig. 11 Energy band structure of roasting ZnO and ZnS-ZnO heterojunctions

在强烈的电子交换, 使得吸附的 NO₂ 分子难以快速解吸^[28], 因此在所形成的异质界面处发生了更为有效的电子转移, 使得 NO₂ 分子更快地从材料中释放。

3 结论

1) 以闪锌矿纯矿物作为原材料, 通过焙烧法制备纳米 ZnO 前驱体, 而后通过硫化法对 ZnO 前驱体进

行硫化而生成 ZnS-ZnO 异质结。结构表征结果表明, ZnS-ZnO 异质结与焙烧产物 ZnO 相比, 晶粒较小, 且具有更大的比表面积。

2) 气敏特性研究结果表明, ZnS-ZnO 异质结对 NO₂ 气体具有良好的响应-恢复特性; 在工作温度 250 °C 时对 NO₂ 气体的灵敏度最高; 在相同检测条件下, ZnS-ZnO 异质结的气敏特性显著优于单一焙烧产物 ZnO 的。

3) 在 ZnS 与 ZnO 晶界处所形成的 n-n 型异质结结构是改善气敏特性的关键因素。

REFERENCES

- [1] SHEN Y, BI H, LI T, ZHONG X, CHEN X, FAN A, WEI D. Low-temperature and highly enhanced NO₂ sensing performance of Au-functionalized WO₃ microspheres with a hierarchical nanostructure[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434(1): 922–931.
- [2] THIRUMALAIRAJAN S, GIRIJA K, MASTELARO V R, PONPANDIAN N. Surface morphology-dependent room-temperature LaFeO₃ nanostructure thin films as selective NO₂ gas sensor prepared by radio frequency magnetron sputtering[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 13917–13927.
- [3] BARTH WAL S, SINGH B, SINGH N B. ZnO-SWCNT nanocomposite as NO₂ gas sensor[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(7): 15439–15444.
- [4] 赵思凯, 钟祥熙, 周鹏飞, 沈岩柏. 基于 NiO 纳米薄膜的 NO₂ 传感器[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(12): 1769–1773.
ZHAO Si-kai, ZHONG Xiang-xi, ZHOU Peng-fei, SHEN Yan-bai. NO₂ gas sensor based on NiO nanofilms[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2018, 39(12): 1769–1773
- [5] 沈岩柏, 张宝庆, 曹先敏, 魏德洲, 刘文刚, 高淑玲. 基片温度对 WO₃ 薄膜的微观结构和 NO₂ 气敏特性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(3): 740–746.
SHEN Yan-bai, ZHANG Bao-qing, CAO Xian-min, WEI De-zhou, LIU Wen-gang, GAO Shu-ling. Effect of substrate temperature on microstructure and NO₂ sensing properties of WO₃ thin films[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(3): 740–746.
- [6] CHUNG K, LEE C H, YI G C. Transferable GaN layers grown on ZnO-coated graphene layers for optoelectronic devices[J]. *Science*, 2010, 330(6004): 655–657.
- [7] REPINS J, CONTRERAS M A, EGAAS B, DEHART C, SCHARF J, PERKINS C L, TO B, NOUFI R. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2008, 16(3): 235–239.
- [8] 宣天美, 尹桂林, 葛美英, 林琳, 何丹农. 纳米 ZnO 气敏传感器研究进展[J]. *材料导报*, 2015, 29(1): 132–136.
XUAN Tian-mei, YIN Gui-lin, GE Mei-ying, LIN Lin, HE Dan-nong. Research progress on nano-ZnO gas sensors[J]. *Materials Reports*, 2015, 29(1): 132–136.
- [9] WU T, WANG Z, TIAN M, MIAO J, ZHANG H, SUN J. UV excitation NO₂ gas sensor sensitized by ZnO quantum dots at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 259(1): 526–531.
- [10] BOYADJIEV S I, GEORGIEVA V, YORDANOV R, RAICHEVA Z, SZILÁGYI I M. Preparation and characterization of ALD deposited ZnO thin films studied for gas sensors[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387(1): 1230–1235.
- [11] 熊静芳, 肖佩, 吴强, 王喜章, 胡征. 氧化锌多孔微米花的制备及其气敏性能研究[J]. *化学学报*, 2014, 72(1): 433–439.
XIONG Jing-fang, XIAO Pei, WU Qiang, WANG Xi-zhang, HU Zheng. Synthesis and gas-sensing properties of ZnO porous microflowers[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(1): 433–439.
- [12] CHEN X, SHEN Y, ZHANG W, ZHANG J, WEI D, LU R, ZHU L, LI H, SHEN Y. In-situ growth of ZnO nanowire arrays on the sensing electrode via a facile hydrothermal route for high-performance NO₂ sensor[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435(1): 1096–1104.
- [13] 毕洪山, 李亭亭, 李国栋, 魏德洲, 方萍, 沈岩柏. Pt 掺杂 WO₃ 微米球对丁基黄药的气敏特性[J]. *金属矿山*, 2017, 46(12): 174–178.
BI Hong-shan, LI Ting-ting, LI Guo-dong, WEI De-zhou, FANG Ping, SHEN Yan-bai. Xanthate sensing properties of Pt-doped WO₃ microspheres[J]. *Metal Mine*, 2017, 46(12): 174–178.
- [14] GUO J, ZHANG J, ZHU M, JU D, XU H, CAO B. High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 199(1): 339–345.
- [15] CHEN X, SHEN Y, ZHOU P, ZHAO S, ZHONG X, LI T, HAN C, WEI D, MENG D. NO₂ sensing properties of one-pot-synthesized ZnO nanowires with Pd functionalization[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 280(1): 151–161.
- [16] UDDIN A I, PHAN D T, CHUNG G S. Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 207(A): 362–369.
- [17] WAITZ T, WAGNER T, SAUERWALD T, KOHL C D, TIEMANN M. Ordered mesoporous In₂O₃: Synthesis by structure replication and application as a methane gas sensor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(4): 653–661.
- [18] SHEN Y, WANG W, CHEN X, ZHANG B, WEI D, GAO S, CUI B. Nitrogen dioxide sensing using tungsten oxide microspheres with hierarchical nanorod-assembled architectures by a complexing surfactant-mediated hydrothermal route[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(4): 1345–1352.
- [19] LI Y, LI Y, YIN Y, XIA D, DING H, DING C, WU J, YAN Y, LIU Y, CHEN N, WONG P K, LU A. Facile synthesis of highly efficient ZnO/ZnFe₂O₄ photocatalyst using

- earth-abundant sphalerite and its visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226(1): 324–336.
- [20] SCOTT S D, BARNES H L. Sphalerite geothermometry and geobarometry[J]. *Economic Geology*, 1971, 66(4): 653–669.
- [21] 揭小琴, 曾大文, 张 剑. WO₃/氮掺杂石墨烯复合材料的制备及室温气敏研究[J]. *化学与生物工程*, 2015, 32(8): 19–22.
- JIE Xiao-qin, ZENG Da-wen, ZHANG Jian. Study on preparation and room-temperature gas sensing properties of WO₃/N-GR composite[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2015, 32(8): 19–22.
- [22] SHAMI Z, SHARIFI-SANJANI N. A well-designed three-dimensional ternary hierarchical co-axial ZnO@ZnS heteroarchitecture decorated electrospun carbon hollow tube nanofibrous mat: improved ultraviolet-light photocatalytic performance[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(5): 910–921.
- [23] JAIN A, PANWAR S, KANG T W, JEON H C, KUMAR S, CHOUBEY R K. Effect of zinc oxide concentration in fluorescent ZnS:Mn/ZnO core-shell nanostructures[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25(4): 1716–1723.
- [24] ZHANG W, SHEN Y, ZHANG J, BI H, ZHAO S, ZHOU P, HAN C, WEI D, CHENG N. Low-temperature H₂S sensing performance of Cu-doped ZnFe₂O₄ nanoparticles with spinel structure[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470(1): 581–590.
- [25] CHUNG J, MYOUNG J, OH J, LIM S. Synthesis of a ZnS shell on the ZnO nanowire and its effect on the nanowire-based dye-sensitized solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(49): 21360–21365.
- [26] JIANG D, WEI W, LI F, LI Y, LIU C, SUN D, FENG C, RUAN S. Xylene gas sensor based on α -MoO₃/ α -Fe₂O₃ heterostructure with high response and low operating temperature[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(49): 39442–39448.
- [27] ZHANG W, WANG S, WANG Y, ZHU Z, GAO X, YANG J, ZHANG H X. ZnO@ZnS core/shell microrods with enhanced gas sensing properties[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(4): 2620–2629.
- [28] ZHU L, ZENG W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, 267(1): 242–261.

Preparation and NO₂ sensing properties of ZnS-ZnO heterojunctions based on sphalerite

YIN Yao-yu¹, LU Rui¹, LI Ang¹, HAN Cong¹, WEI De-zhou¹, SHEN Yan-bai¹, ZHANG Yun-hai²

(1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China)

Abstract: ZnS-ZnO heterojunctions were prepared by roasting pure sphalerite to ZnO precursor and subsequently adding Na₂S·9H₂O to complete sulfuration process. The structural characterizations were carried out by means of XRD, SEM, and FTIR. The results show that the ZnS-ZnO heterojunctions with particle size of about 80 nm has a high specific surface area. The ZnS-ZnO heterojunctions have excellent NO₂ sensing properties. The maximum response of the ZnS-ZnO heterojunctions is obtained at an operating temperature of 250 °C with fast response and recovery speeds, and there is an exponential function relationship between the sensor response and NO₂ concentration. Comparing with single ZnO materials, ZnS-ZnO heterojunctions have outstanding sensing properties such as lower peak operating temperature, higher response, and shorter response and recovery times. The formation of n-n heterojunction structure at the grain boundary of ZnS and ZnO is the key factor to improve the gas sensing properties.

Key words: sphalerite; ZnS-ZnO heterojunction; NO₂; gas sensing properties

Foundation item: Projects(51674067, 51422402) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects(N180102032, N180408018, N170106005) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China; Project(BGRIMM-KJSKL-2019-12) supported by the Open Foundation of State Key Laboratory of Mineral Processing, China; Project(201892127) supported by the Liaoning BaiQianWan Talents Program, China

Received date: 2019-01-23; **Accepted date:** 2019-04-23

Corresponding author: SHEN Yan-bai; Tel: +86-24-83687381; E-mail: shenyanbai@mail.neu.edu.cn

(编辑 王 超)