

摘 要

通过对钙钛矿型复合氧化物偏锡酸锌 ZnSnO_3 气敏性能的测试和研究,发现 ZnSnO_3 制备的气敏传感器对乙醇具有良好的气敏性能。本文以 ZnSnO_3 为主要研究对象,分别对这种材料的制备新工艺、气敏性能、掺杂改性等方面进行了试验研究,并对其气敏机理进行了初步的探究。

用离子置换低温烧结法对 ZnSnO_3 粉末进行了制备,并对其制备的气敏传感器进行了气敏测试。测试结果表明:由反应物离子间直接置换制备得到的前驱体 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, 500°C 煅烧 24 小时制备的 ZnSnO_3 粉末所制得的烧结型气敏传感器在工作温度为 250°C 时,对 1000ppm 的乙醇气敏的灵敏度达 17.593,且选择性较好。XRD 图谱分析表明:用新工艺制得的 ZnSnO_3 粉末中未检测到其它相,说明 ZnSnO_3 粉末为纯相;EDS 分析结果表明前驱体中无杂质元素;TEM 分析结果表明新工艺合成的 ZnSnO_3 粉末粒度达到纳米级尺寸。

分别选用贵金属系列和 TiO_2 、 La_2O_3 对 ZnSnO_3 粉末进行了掺杂改性,结果发现: La_2O_3 或 TiO_2 能大幅提高气敏传感器对乙醇的灵敏度;在有其它气体存在的情况下,对乙醇保持较好的选择性。掺入 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器具有良好的稳定性和可重复性;掺入 La_2O_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器的响应时间达 9s,恢复时间达 10s;掺入 TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器的响应时间达 7s,恢复时间达 12s。利用 SEM 对敏感层表面分析表明:气敏特性和表面的气孔率、显微裂纹分布和晶粒大小有一定关系。

ZnSnO_3 的研究主要局限在酒敏性能方面。在 ZnSnO_3 中掺杂贵金属 PdCl_2 后发现其对 H_2 有较高的灵敏度,试验确定 5wt% 为其最佳掺杂量。对掺 5wt% PdCl_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器进行了气敏测试,结果表明:在 1500ppm 的氢气气氛下,灵敏度可以达到 50.785,且对 LPG、氨气、乙炔和甲醇的抗干扰能力较强;在工作温度为 280°C 时,气敏传感器的灵敏度将达最大值;掺 5wt% PdCl_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器的回复-响应时间足够实际应用。有望能成为一种新型氢敏传感器。

ZnSnO_3 是 N 型表面电阻控制型氧化物半导体气敏材料。当两种以上气体存在时,根据气体表面覆盖度的不同,就产生了优先吸附的现象,这是选择性的原因;并说明了掺杂剂的作用机理。

关键词:偏锡酸锌,制备工艺,掺杂,气敏特性,气敏机理

ABSTRACT

Through the testing and research on gas sensitive effect of ZnSnO_3 , which is a kind of perovskite-type metal oxide semiconductors, it is found that gas sensors made from these ZnSnO_3 powders show a high sensitivity to ethanol gas. Gas sensitive material based ZnSnO_3 is viewed as the primary subject investigated in this paper. The experimental investigation with nano-sized powder preparation, gas sensitive properties and doping vario-property of ZnSnO_3 has been carried out, and the gas-sensitive mechanics of ZnSnO_3 have been studied simply.

The nano-sized powder of ZnSnO_3 was prepared by the new technology. Gas sensitive characteristics have been investigated mainly by means of HW-30A gas sensitivity detector. The precursors $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ was prepared by reactant ion exchange. Sensors that is manufactured from powders, prepared by the technology heat treated at 500°C for 24h having excellent sensitivity($S=17.593$ at the $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ concentration of 1000 ppm) and selectivity to ethanol. Powders prepared by different preparation technology have been analyzed, through X-ray diffraction. The results showed: the ZnSnO_3 powders prepared by new technology was pure. Energy spectrum analysis indicated that there have been impurity elements in the precursors powder. TEM analysis indicated that the powders by the new technology have been achieved the nanometer.

ZnSnO_3 powders were doped with noble metals, TiO_2 or La_2O_3 . The results showed: sensitivity of gas sensors to ethanol can be enhanced prominently by TiO_2 or La_2O_3 addition. The sensors with TiO_2 or La_2O_3 addition still has a strong selectivity to ethanol when other gases exist at the same time, as well as excellent stability. The response time and the recovery time of ZnSnO_3 with La_2O_3 addition are 9s and 10s; The response time and the recovery time of ZnSnO_3 with TiO_2 addition are 7s and 12s. SEM analysis about sensitive layer indicated that pore and micro crack size distribution and grain size have all significant influences on gas-sensitive characteristic.

The ZnSnO_3 is usually used to be the ethanol gas sensor. As our research, the gas sensor made up of ZnSnO_3 and PdCl_2 addition have a high sensitivity to H_2 and the optimum addition amount of PdCl_2 is 5wt%. We have an experiment for the gas sensitive properties, the sensitivity value of the sensor can reach to 50.785(1500ppm),

selectivity to hydrogen and excellent interference rejection to LPG, Ammonia, Acetylene and Methanol. The highest sensitivity to hydrogen of gas sensor can be reached at working temperature 280°C. Moreover, the response and recovery time is excellent, The ZnSnO_3 gas sensor with PdCl_2 addition could be the new hydrogen gas sensor.

ZnSnO_3 has been recognized to be a N-type surface-control type semiconductor and complex oxide gas material. There being two distinct gases in environment, on the basis of the differentiation coverage of variant gases the phenomenon of priority adsorption come into being, so it appears selectivity to gas. Two mechanisms have been proposed for the catalyst in gas sensor.

Keywords: ZnSnO_3 , preparation techniques, addition, gas sensitive properties, gas sensitive mechanism

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得重庆大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：刘佳

签字日期：2007年6月1日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解重庆大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权重庆大学可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

保密（ ），在____年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密（☒）。

（请只在上述一个括号内打“√”）

学位论文作者签名：刘佳

导师签名：刘书权

签字日期：2007年6月1日

签字日期：2007年6月3日

1 气敏传感器概述

1.1 传感器及其气敏传感器

1.1.1 传感器及其气敏传感器的重要性

传感器^[1]又称变送器、换能器、发送器。它能将各种被测量和控制对象的非电量信息转换为与之有确定对应关系的电信号输出，以满足信息的传输、处理、变换和控制等要求。

传感器一般由敏感元件、传感元件、测量电路和辅助电源等组成，如图 1.1 所示。

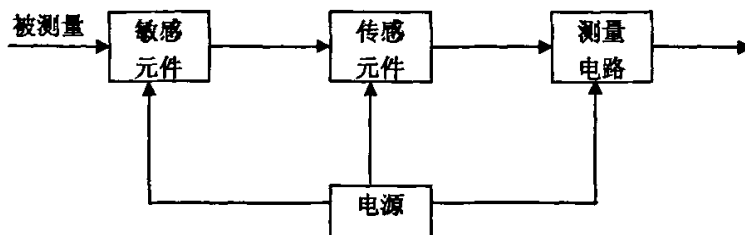


图 1.1 传感器的组成

Fig.1.1 The structure of gas sensor

当今，世界已进入信息技术的时代，作为获得信息主要工具的传感器，在工业发达国家受到高度重视，并被列为优先发展的高技术之一。传感器技术、通信技术和计算机技术统称为现代信息技术的三大主要支柱。传感器在工业自动化、农业自然灾害预防，交通运输、安全生产、医疗诊断、环境监测、家用电器等各个方面都得到广泛地应用，在国防、科学试验及高科技领域更占有重要地位。美国人把航天飞行器看成是高性能传感器的集合体。人造卫星依靠各种各样的传感器，保证它在正确轨道上运行，并接收空间中的大量信息传送到地球上。在科学试验中，其测试数据的精确度与可靠性在很大程度上取决于传感器的性能。

现今，传感器早已渗透到诸如工业生产、宇宙开发、海洋探测、环境保护、资源调查、健康管理、生物工程、甚至文物保护等等极其广泛的领域。可以毫不夸张的说，从茫茫太空到浩瀚的海洋，以至各种复杂的工程系统，几乎每一个现代化项目都离不开各种各样的传感器。

气敏传感器是传感器领域的一个重要分支，它可感受外界气氛信息并按一定规律转换成可用信号。气敏传感器有着广泛的应用前景，应用领域也越来越广泛，如图 1.2 所示。大气监测、汽车尾气的快速实时测定、有毒气体的检测、特定火

灾现场的气氛监测、安全检查（食品安全、爆炸物和毒品）、航空航天、军事国防等。特别是近年来，随着人们生活水平的提高，人们对自身健康也越来越关注，呼吸诊断是医用诊断无损化的重要方向之一，从酒精检测到人体代谢疾病的检测，已经取得了很多成果。利用呼出气体进行疾病诊断正成为目前科学研究和应用的热点^[1]。正如所述，气体传感器在我们的生产生活的各大领域中都将大有用武之地。

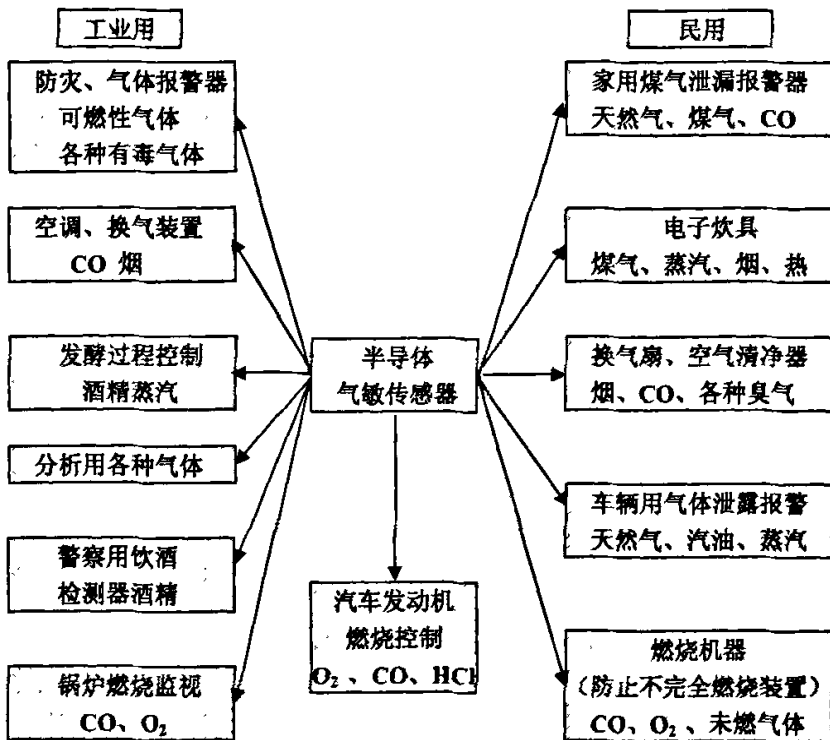


图 1.2 半导体气敏传感器用途

Fig.1.2 The main application of semiconductor gas sensitive sensors

1.1.2 半导体气敏传感器的分类和主要特性

对气体的检测方法有电化学方法、光学方法、电学方法等十几种方法。其中光学法是最古老的方法，其装置复杂、使用和维修难度大、成本高。电化学方法虽然也是老方法、但目前仍有较多的使用，且有一定发展。电学方法中的半导体气敏传感器是较新的方法，它以其高灵敏度、结构简单、不需要放大电路、使用方便、价格便宜等优点，因此得到了迅速发展。目前检测气体中有一大半使用该种办法。

半导体气敏传感器的分类方法很多。按照使用的基本材料来分，可分为金属

氧化物系、有机高分子半导体系、固体电解质系等；按被检测气体对象可分为：氧敏传感器、酒敏传感器、氢敏传感器等；按制作方法和结构形式可分为：烧结型、薄膜型、厚膜型等气敏传感器；按工作机理可分为：电阻型、非电阻型，如表 1.1 所示。

表 1.1 半导体气敏传感器的分类
Table 1.1 The classify of semiconductor gas sensors

		所利用的特性	气敏器件示例	工作温度	代表性被检测气体
电 阻 型	电 阻	表面电阻控制型	$\text{ZnSnO}_3, \text{SnO}_2, \text{ZnO}$	室温~450℃	可燃性气体
		体电阻控制型	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	300~450℃	乙醇, 可燃性气体
			TiO_2 CoO-MgO	700℃以上 700℃以上	O_2 O_2
非 电 阻 型		表位电位	Ag_2O	室温	硫醇
		二极管蒸管特性	Pd/TiO_2	室温~200℃	$\text{H}_2, \text{CO}, \text{乙醇}$
		晶体管特性	Pd-MOSFET	150℃	$\text{H}_2, \text{H}_2\text{S}$

大部分半导体气敏传感器是电阻型和非电阻型。现在商品化的是用 SnO_2 、 ZnO 等氧化物半导体材料的传感器，利用其阻值的变化可测知被测气体的浓度。作为传感器的结构来说主要是烧结体，目前市场出售的大部分是多孔型烧结体。现在除了传统的 SnO_2 、 ZnO 和 Fe_2O_3 三大类外，又研究开发了一批新型材料，包括单一金属氧化物材料、复合金属氧化物材料以及混合金属氧化物材料。

非电阻型是利用半导体器件的其他电学参数来检测气体的，如利用肖特基二极管的伏安特性的变化或 Pd-MOSFET 阈值电压的变化。目前这类气敏传感器只限于 H_2 、 CO 等有限气体的检测。

1.1.3 国、内外气敏传感器的研究现状和存在问题

1931 年, P.Brauer^[2]发现了 Cu_2O 的电导率随水蒸汽的吸附而改变的现象, 1948 年, T.J.Grag 又发现了 CuO 薄膜的电阻在 200℃时随环境气氛的变化而变化的现象。从四十年代末到五十年代研究者着重开展了以半导体材料对气体吸附现象为中心的基础研究工作, 到六十年代之后, 才开始转向以应用为重点, 以实用化为目的的研究阶段。前期的基础部分研究工作主要是欧美研究者进行的, 而后期的应用部分研究工作主要是日本的研究者进行的。纵观半导体气体传感器的发展历程, 大致经历了以下四个阶段:

第一阶段：1962 年以前是气体传感器研究的孕育阶段。在此阶段，人们通过对氧化物半导体表面特性的深入研究，发现了氧化物半导体对气体具有敏感性。

第二阶段：1962 年到 1968 年，是气体传感器发展的探索阶段。1962 年，日本九州工业大学的清山哲郎等人对 ZnO 及 SnO_2 薄膜的气敏特性进行了开创性的研究，从此气体传感器开始发展起来。1967 年，美国 P.J.Shaver 利用贵金属 Pt、Pd 激活 WO_3 气体传感器，使气体传感器的检测灵敏度显著提高，为半导体气体传感器的实用化奠定了基础。

第三阶段：1968 年到 1978 年，是气体传感器发展的实用化阶段。1968 年日本费加罗公司首先在市场上推出了掺有 Pd、Pt 的 SnO_2 气体传感器，在这以后，市场上出现了各种各样的气体传感器，并开始广泛应用于各个方面。

第四阶段：在实用化基础上的发展提高阶段。1978 年后，气体传感器的实用化促使人们去寻找新的气敏材料，并探讨提高气体传感器性能的途径，对已实用化的气体传感器材料进行了深入的研究。

经过多年的发展，现在在工业发达的国家，如美国、日本、德国、英国等，气体传感器均已发展成为品种系列齐全、技术综合发展的高新技术产业。

目前，国外气敏传感器发展的现状和特点^[3~4]是：

1) 产品系列化，生产规模化

国外气体传感器品种齐全，已成系列。已实用化的气敏传感器有广谱型可燃性气体敏感传感器、选择性气体敏感传感器。可检测的气体有国外气体传感器品种齐全，已成系列。可检测的气体有烃类如甲烷、丙烷气体；有毒有害气体如 CO 、 H_2S 、 SO_2 、 NO_2 、 HCl 等；有机蒸气甲醇、乙醇、苯、甲苯、二甲苯、丙酮、甲醛等；常见气体如 H_2 、 O_2 以及其他环境气体如 CO_2 等。各类气体传感器的生产工艺成熟，需求量大的各种传感器均已批量化生产。如日本的费加罗公司的烧结型气体传感器、英国的 Capteur 的厚膜型气体传感器、城市技术公司的电化学气体传感器，还有日本的新宇宙公司，德国的德尔格公司等也都形成了产业化生产规模，产品已供销世界各地。

2) 工艺技术先进，结构形式多样

国外生产气敏元件的工艺技术得到不断优化。传统的烧结型工艺实现了产业化，接触燃烧式工艺和结构已经成熟应用，半导体厚膜工艺已经用于批量生产，电化学气体传感器工艺已经有定电位电解式、原电池式、固体电解质式等多种结构形式，此外气体传感器还有光学式、半导体有机薄膜式、场效应管式等。近年来，半导体集成电路工艺应用于气敏传感器，缩小了传感器的体积，提高了元件性能。如美国 Detcon 公司采用集成工艺，在 4 英寸的硅片上，制成了 950 个 H_2S 气体传感器。

3) 应用电路先进,应用范围广泛

为了推动气敏元件的广泛应用,适应经济发展和人们生活舒适安全需求,设计了多种气敏传感器的应用电路,从开始只进行简单的气电信号的转换作用,到现在已经设计了具有标准信号输出的变送器,并实现了数字化遥控制和磁调制,直接与二次仪表和微机相连接,广泛用于报警监控。气体传感器技术与计算机技术相结合,使气体检测监控技术实现了多功能化,智能化。

4) 气体传感器向低功耗、多功能、集成化方向发展

目前,气体传感器的发展趋势集中表现为:一是提高灵敏度和工作性能,降低功耗和成本,缩小尺寸,简化电路,与应用整机相结合,这也是气体传感器一直追求的目标。如日本费加罗公司推出了检测 $(0.1 \sim 10) \times 10^{-6}$ 硫化氢低功耗气体传感器,美国 IST 提供了寿命达 10 年以上的气体传感器,美国 FirstAlert 公司推出了生物模拟型(光化反应型)低功耗 CO 气体传感器等。二是增强可靠性,实现元件和应用电路集成化,多功能化,发展 MEMS 技术,发展现场适用的变送器和智能型传感器。如美国 GeneralMonitors 公司在传感器中嵌入微处理器,使气体传感器具有控制校准和监视故障状况功能,实现了智能化;还有前已涉及的美 IST 公司的具有微处理器的“MegaGas”传感器实现了智能化、多功能化。

由于我国对半导体气体传感器的研究起步较晚,所以与国外的半导体气敏传感器发展相比,还存在一定的差距,主要是产品制造技术、产业化及应用等方面的差距,与日本比较仍要落后 10 年。我国的半导体气敏传感器发展现状是:

1) 烧结型气敏元件仍是生产的主流,占总量 90% 以上;接触燃烧式气敏元件已具备了生产基础和能力;电化学气体传感器有了试制产品。

2) 在工艺方面引入了表面掺杂、表面覆膜以及制作表面催化反应层和修隔离层等工艺,使烧结型元件由广谱性气敏发展成选择性气敏;在结构方面研制了补偿复合结构、组合差动结构以及集成化阵列结构;在气敏材料方面 SnO_2 和 Fe_2O_3 材料已用于批量生产气敏元件,新研究开发的 Al_2O_3 气敏材料、石英晶体和有机半导体等也开始用于气敏材料。

3) 低功耗气敏元件(如一氧化碳,甲烷等气敏元件)已从产品研究进入中试。

4) 国内气敏元件传感器产量已超过“九五”初期的 400 万支。产量超过 20 万支的主要厂家有 5 家,黑龙江敏感集团、太原电子厂、云南春光器材厂、天津费加罗公司(合资)、北京电子管厂(特种电器厂),其中前四家都超过 100 万支,据行业协会统计,1998 年全国气敏元件总产量已超过 600 万支。

目前,国内主要生产检测可燃性气体的气敏传感器,选择性^[5]、稳定性和可靠性方面还存在一些问题,如灵敏度有余、稳定性不足等等。许多厂家都是手工

生产,没有形成规模经济,有的工艺能做出样品,但却不适合大批量生产,反应到传感器元件上,一致性、重复性、稳定性差,可靠性低,成品率不高,制作成本高,缺乏在国际市场上的竞争性。在产品种类方面,主要为检测可燃性气体的传感器,产品结构较单一。

1.1.4 气敏传感器的研究发展方向

气体传感器的研究涉及面广、难度大,属于多学科交叉的研究领域。要切实提高传感器各方面的性能指标需要多学科、多领域研究者的协同合作。气敏材料的开发和根据不同原理进行传感器结构的合理设计一直受到研究人员的关注。在综合气体传感器的国内外的研究未来气体传感器的发展也将围绕这两方面展开工作,主要内容为:

1) 气敏材料的进一步开发:一方面寻找新的添加剂对已开发的气敏材料的敏感特性进一步提高,尤其是通过选择不同的添加剂来改善同一基质材料对不同气体的选择性;另一方面充分利用纳米薄膜等新材料制备技术使气敏材料各方面的性能均得到大大改善,譬如:纳米器件比表面积大,有利于提高其灵敏度,大大降低使用温度,易于器件集成化,降低成本,便于使用。

2) 新型气体传感器的开发和设计:根据气体与气敏材料可能产生的不同效应设计出新型气体传感器是气体传感器未来发展的重要方向和后劲,近年来表面声波气体传感器、光学式气体传感器、石英谐振式气体传感器等新型传感器的开发成功进一步开阔了设计者的视野,目前仿生气体传感器也在研究中,警犬的鼻子就是一种灵敏度和选择性都非常好的理想气敏传感器,结合仿生学和传感器技术研究类似狗鼻子的“电子鼻”将是气体传感器发展的重要趋势和目标之一^[6]。

3) 气体传感器传感机理的研究:新的气敏材料和新型传感器层出不穷,需要在理论上对它们的传感机理进行深入研究。传感机理一旦明确,设计者便可有据可依地针对传感器的不足之处加以改进,也将大大促进气体传感器的产业化进程。

4) 气体传感器的智能化:生产和生活日新月异的发展变化对气体传感器提出了更高的要求,气体传感器智能化是其发展的必由之路。纳米、薄膜技术等新材料制备技术的成功应用为气体传感器集成化和智能化提供了很好的前提条件^[7],气体传感器将在充分利用微机械与微电子技术、计算机技术、信号处理技术、电路与系统、传感技术、神经网络技术、模糊理论等多学科综合技术的基础上得到发展。研制能够同时监测多种气体的全自动数字化的智能气体传感器将是以后该领域的重要研究方向^[8~9]。

5) 气体传感器的微型化智能化和集成化:由于薄膜技术的发展,使得在很小的衬底上制备响应多种不同气体的气体元件成为可能,薄膜型气敏传感器因而在近几年中迅速发展起来,有利于气敏传感器的微型化低工能集成化和智能化,从

而解决了气体传感器的一致性和批量生产。另外, 氢敏晶体管气敏晶体管量热式气体传感器声表面波器件(SAWD)气体传感器以及 Pd 栅 MSFET 和 Pd-TiO₂ 等二极管的出现, 也为半导体气体传感器实现集成化多功能化和智能化提高气体传感器的选择性和可靠性创造了有利条件, 具有广阔的发展前景。

1.2 ABO₃ 钙钛型矿复合氧化物气敏材料的研究

1.2.1 ABO₃ 钙钛矿型的结构特性

对于氧化物功能材料, 钙钛矿及钙钛矿相关结构是特别重要的晶体结构, 其原因是新发现的功能材料大多属于这一范畴^[10~12]。钙钛矿复合氧化物具有独特的晶体的结构, 尤其经掺杂后形成的晶体缺陷结构和性能, 被应用于高温超导材料、电介质材料、磁性材料、发光材料、热敏材料、压敏材料、气敏材料、固体电解质材料、燃料电池的阴极材料、催化剂等广泛应用于各个领域。成为化学、物理和材料等领域的研究热点^[13~15]。钙钛矿形成的金属氧化物显示出多种性能和功能。这实际上是关系到下列特点:

1) 在钙钛矿相关结构中, 金属正离子几乎可以不受数量的限制进行复合, 还原/再氧化产生非化学计量, 即通过控制有序氧空位的数量可实现高氧离子可动性或者改变电和磁的特性。

2) 对含有钙钛矿基本构成单元(不同厚度的钙钛矿片)复合结构系统的设计, 能对电学性能和磁学性能进行调整。

3) 不同的拼合方法, 特别是化学方法用于合成纳米相和功能材料。

为了理解材料的功能, 例如超导、铁磁体、铁电体、磁阻、离子导体、介电特性, 研究者对揭示钙钛矿结构有着浓厚的兴趣, 对其结构的认识是功能材料研究的基础, 它能引导我们发现新的具有超级性能和独特功能的材料。

钙钛矿型复合氧化物是结构常以通式 ABO₃ 表示^[16], 在其结构中, A²⁺和 O²⁻共同构成近似立方密堆积, 每个 A²⁺有 12 个氧配位, O²⁻同时属于 8 个 BO₆ 八面体, 每个 O²⁻有 6 个阳离子(4A 和 2B)连接, B²⁺有 6 个氧配位, 占据着由 O²⁻形成的全部氧八面体空隙。各离子半径间满足关系式: $(R_A + R_O) = \sqrt{2} (R_B + R_O)$, 其中 R_A、R_B 和 R_O 分别表示 A, B 和 O²⁻的半径。但也存在不遵循该式的结构, 可由容差因子 t (Goldschmidt, 1926) 来度量:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (1.1)$$

当 t 在 0.77~1.1 时, 以钙钛矿结构存在; $t < 0.77$ 时, 以铁钛矿结构存在; $t > 1.1$ 时以方解石或文石结构存在。

在钙钛矿结构中, 当 $t = 1.0$ 时, 形成对称性最高的立方晶格; 当 $0.96 < t < 1$ 时, 晶格为菱面体(Rhombohedral)结构; 当 $t < 0.96$ 时, 对称性转变为正交(Orthorhombic)

结构。例如,在 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ^[17] 中。当 $0.5 \leq x \leq 0.8$ 时,晶格属立方晶系, NdMnO_3 ^[18]、 LaFeO_3 ^[19]、 LaRuO_3 ^[20]、 LaCoO_3 ^[21]、 NdCoO_3 ^[22] 为正交结构, LaNiO_3 ^[23]、 LaCuO_3 ^[24]、 LaAlO_3 ^[25] 为三方结构。而 $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-1.5x}$ ($x > 0$)^[26]、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Al}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ ^[27] 为赝立方结构,制备条件不同时,产物的晶相也会发生相应的变化^[28]。

1.2.2 ABO₃ 钙钛矿型复合氧化物的气敏性质和应用

1972 年, Wiswanathan 对钙钛矿型氧化物进行了系统的评述^[29-30]。在众多的气敏材料中,由于 ABO₃ 钙钛矿型复合氧化物因其灵敏度高,选择性好,操作时可逆变化强等在气敏材料中占有重要的地位。

ABO₃ 钙钛矿型复合氧化物对一些气体,特别是有毒有害,易燃易爆气体如 NO、NO₂、CO、CO₂、O₂、H₂、乙醇、汽油、液化石油气等很敏感。

ABO₃ 钙钛矿型复合氧化物制成气体传感器后可被应用到许多方面,像农业,生物工艺过程,建筑业,环境保护如监测汽车尾气,监测室内空气质量等,也用在医疗卫生,交通管理如检查、监视司机是否饮酒等。

用 BaTiO₃-CuO 掺 La₂O₃ 制得的气敏传感器可有效探测 CO₂ 气体^[31]; NiSnO₃ 制得的传感器可有探测乙醇、汽油等气体^[32]; Mg 掺杂 SrTiO₃ 制备 O₂ 传感器^[33]; SmCoO₃^[34]、LaFeO₃^[35] 和 ZnSnO₃^[36] 制备的酒敏传感器; SrSnO₃-WO₃ 添加 Pt 制备的气敏传感器探测 NO 气体^[37]等, ABO₃ 钙钛矿型复合氧化物作为气敏材料,制成的传感器灵敏度高、抗干扰性强、响应速度快、具有相当好的电阻值稳定性以及与之相关的测量准确性,具有良好的发展前景。

1.2.3 影响 ABO₃ 钙钛矿型复合氧化物气敏性能的因素

ABO₃ 钙钛矿型材料对气体的吸附及由此引起的物性变化多与钙钛矿结构晶体中的缺陷有关,由于气敏元件自身特性的多样性和环境的复杂性,因此影响 ABO₃ 钙钛矿型气敏特性的因素很多,主要有以下几点:

1) 氧空位的影响: ABO₃ 中常有氧空位,氧空位不与过渡金属离子配位,阴离子不足会引起晶体结构畸变。氧空位能吸附/解吸大量的氧,吸附氧与阳离子结合比晶格氧要弱,提高了低温下对 CO 等气体的氧化活性^[38]。亚锰酸盐,钴酸盐及铜酸盐钙钛矿,它们的气敏性能与氧空位有密切联系。

2) A、B 阳离子的影响: 该类酒敏材料一般都是表面控制型半导体气敏材料。材料的半导体化对气敏性能有较大的影响。易于 n 型或者 p 型半导体化的材料,表面及界面处易形成施主或受主表面态,有利于气体吸附。氧缺位和 B 位离子变价是使 ABO₃ 氧化物呈 n 型导电的原因。A 位离子半径大、B 位离子变价还原能力强的材料,如 BaTiO₃、BaSnO₃ 通过施主掺杂或还原气氛烧结,易得到 n 型半导体。相反,如 SrTiO₃、CaTiO₃、BaZrO₃ 实现 n 型半导体化较为困难^[39]。

3) 晶粒特性的影响: 相同条件下, 同种材料晶粒粒度越小, 分布越均匀, 形状越规则, 表现出的灵敏度和稳定性就越好。纳米颗粒的比表面积大, 晶界密度较大, 有利于表面气体的吸附, 因此比微米粒子材料有更好的气敏特性。

4) 膜特性的影响: 由溶胶凝胶法制备的烧结膜其结构疏松, 多孔, 气体吸附较多, 气敏性能较好, 而且工艺简单, 成本较低, 应用较为普遍。溅射膜较致密, 气敏性能不如溶胶凝胶法制备的相同厚度的薄膜。但是其制作精细, 可用于硅片集成, 是今后发展的趋势。另外, 膜的厚度对气敏性能也有影响。膜太厚时, 表面层电导率的变化对整个电导率的变化影响较小, 灵敏度不高; 膜太薄时, 导电膜的电阻过大。因此, 膜的厚度根据实验条件确定。

5) 掺杂或晶粒表面改性的影响: 掺杂或晶粒表面改性是提高其灵敏度和选择性常用的一种方法。该方法主要有通过对 A 位或 B 位离子替代, 或在制备好的材料中掺入金属氧化物或起催化作用的贵金属离子等, 或者在表面涂一层起催化或过滤作用的材料。例如本实验组^[40]发现 ZnSnO_3 掺入 5% 的 TiO_2 对酒精气体的选择性和灵敏度都有较大提高。掺杂和晶粒表面改性对气敏的影响较复杂, 确切的机理还不清楚。

除以上因素外, 基底的选择、传感器的尺寸以及传感器的工作原理^[41]等都能对气敏性产生影响。

1.2.4 ABO_3 钙钛矿型复合氧化物的制备

① 机械球磨法

机械球磨法属于固相法的一种, 其通常做法是按化合物组成计量比例投入相应的碳酸盐、乙酸盐或者对应的硝酸盐以及适量草酸在球磨机中研磨, 充分反应得前驱体, 移出干燥处理后经煅烧即得样品。机械球磨法可在常温下进行, 这主要由于粉末在钢球的积压、剪切作用下, 粉末变形、破碎的过程反复进行, 导致反应组元以新鲜原子接触, 且接触距离很短, 甚至可达至晶格常数的量级, 使这些原子反应所需的扩散距离缩短, 从而降低反应温度^[42]。反应温度的降低克服了高温固相法的一系列问题, 使得粉体不会由于晶粒长大而导致比表面积降低, 因此此法制备的催化剂粉末具有大的比表面积和独特的表面特性^[43]。同时球磨可以使晶体产生大量缺陷, 有利于催化性能的提高。Kaliaguines 等^[43~44]研究发现, 通过机械球磨法制备的催化剂粉体比表面积均在 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

② 共沉淀法

共沉淀法是通过使溶液中已经均匀的各个组分按化学计量比共同沉淀出前驱物, 再把它煅烧分解制备出超细粉体。共沉淀法可得到均匀分散的前驱体沉淀颗粒, 所制备的钙钛矿粉末具有较高的比表面积和反应活性。由于加入沉淀剂后阳离子形成单一化合物或单相固溶体的反应较少, 有很多是生成混合共沉淀物, 因

此, 沉淀剂的种类和数量的选择和 PH 的控制很重要。一般应考虑配位反应、沉淀溶解、沉淀不同步等问题。沉淀剂的选择主要有 NaCO_3 、 NaOH 、 KOH 、氨水、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、尿素、草酸等。相关文献^[45]表明, 利用共沉淀法制备稀土钙钛矿型复合氧化物, 其沉淀母样只需要在 600°C 条件下烧结 2h, 即可生成较为完整的钙钛矿结构。薛丽红等^[46]用改进的化学共沉淀法制备了 PLZST 前驱体, 与固相法合成条件比较具有纯度高、组分均匀、合成温度低等特点。

③ 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法也是制备超微颗粒的一种湿化学方法。此法一般采用有机金属醇盐为原料, 通过水解、聚合、干燥等过程得到固体的前驱物, 最后经适当热处理得到纳米材料。由于该法在制备 ABO_3 粉末时能保证 A 和 B 严格的化学计量比, 而且, 在热处理后所有反应物的阴离子都被除去, 不会引入杂质。溶胶里的离子一般比沉淀的粒子小。溶胶—凝胶法在制备 ABO_3 气敏材料时, 由于醇盐较贵, 一般采用硝酸盐, 醋酸盐。络合剂有柠檬酸、硬脂酸、酒石酸、醋酸、EDTA 等。有时也加入聚乙烯醇等表面活性剂和助剂作为凝胶剂。与前面几种制备方法相比, 溶胶-凝胶法具有产品纯度高、粒度均匀细小烧结温度低、反应过程易于控制等特点。李志杰等^[47]采用溶胶-凝胶法合成 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}(\text{BZY})$ 、 $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}(\text{BCZY})$, 将其用于固态质子传导电池中, 在常压下以氮气和氢气为原料合成氨气, 氨的比产率可达 $2.93 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

采用溶胶-凝胶法制备钙钛矿氧化物的工艺中, 胶凝剂的总类及加入的量对产物的性能影响很大。总体来说, 由于采用了湿法混料的方式, 此方法易于制备纳米级的粉末, 在合成掺杂类化合物时, 也能得到结构单一、性能稳定的化合物, 同时要求的焙烧温度较低。但是此方法也存在着干燥时体积收缩大, 易烧结等缺点; 由于工艺复杂, 此方法亦很难产业化。

④ 微乳液法

微乳液(microemulsion)是由两种互不相溶的液体形成的、热力学稳定、各向同性、外观半透明的分散体系。其颗粒大小通常在 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 之间。由于微乳液属热力学稳定体系, 在一定条件下胶束具有保持稳定小尺度的特性, 即使破裂也能重新组合, 这类似于生物细胞的一些功能如自组织性、自复制性, 因此又被称为智能微反应器。而且这样的稳定状态不会引起纳米颗粒不必要的“凝聚”。也正是这些特征使得微乳液法制备的超微颗粒具有颗粒分散性好、粒度均匀以及表面活性高、可长期保存等诸多优点。

不同于共沉淀法的直接混合和快速沉淀工艺, 微乳液法中的反应物是以高度的分散状态供给, 因此, 有望从分子规模来控制颗粒的大小、形态、结构以及物性等, 同时, 此法有效地防止了反应物的局部过饱和现象, 使微粒的成核与长大

过程能均匀进行。微乳液法制备的颗粒具有超细粒度和超高的比表面积。但由于使用大量表面活性剂,成本较高,水量少,产量低,所以应用较少。徐鲁华等^[48]的研究充分证明了这一特征,同时还发现,微乳液法制备的钙钛矿型复合氧化物具有比共沉淀法更优越的催化活性。

⑤ 水热法

水热法是指在较高温度(100~300℃)、高压下,使无机或有机化合物在水溶液或水蒸气中进行化学反应制备纳米粉体的方法。该法的特点是水溶性条件下,均匀性好;高温高压下化学反应速度快,形核率大,制备的晶粒细、均匀;水热条件下,晶粒按其结晶习性生长,容易形成理想的晶粒。例如卢周广^[49]用水热法在较低温度下合成了单分散的,各种规则形状的钙钛矿结构的锡酸盐(ASnO_3 , $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$)和锆酸盐(BaZrO_3)。

⑥ 其他合成方法

M.Meunier 等^[50]运用脉冲激光沉积法(PLD)制备出用于固体氧化物燃料电池阴极材料的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM),通过控制沉积条件可以得到较低的表面粒子密度,同时在室温下也有较好的离子电导率。

Shao 等^[51]发现一种改性的纤维素吸附法,利用纤维素、有机酸、金属盐等固态复合物的热解作用合成出 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_{3-\delta}$ ($\text{B}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$, $x=0.0, 0.1, 0.2$),通过改变实验条件使前驱物的溶液系统具有更好的均相性,金属盐和有机物质发生螯合作用,而不仅仅是简单的化学吸附。最后产物的比表面积大约为 $8\sim 30\text{m}^2/\text{g}$,且具有良好的烧结稳定性,非常适合于致密陶瓷膜的制备。

黄云辉等^[52]用阴极还原电化学沉积的方法,在 Pt 电极上制备自掺杂非整比化合物 $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ 。该方法因电子参加反应,产物纯度较高,并可通过调节电位或电流密度控制组成及颗粒大小。

1.2.5 ABO_3 钙钛矿型复合氧化物传感器气敏膜的制备方法

为了提高材料的气敏性质,人们不断改变气敏材料的粒度、表面形貌等物理性质。氧化物半导体气敏传感器一般分为烧结型,薄膜型,厚膜型,多层薄膜型和混合厚膜型传感器。气敏膜的制备技术对传感器气敏性能的影响很大。将材料制备成薄膜是一个主要的发展方向。下面简述几种常用的气敏薄膜制备方法。

1) 传统厚膜的制备:传统厚膜的制备是将所制得的 ABO_3 钙钛矿粉末与有机粘合剂均匀混和涂覆在基质上后,热处理以除去有机杂质,随后再涂上电极,加上引线,烧干。该法工艺简单,成本低,但是涂覆的膜比较厚,涂覆不容易均匀。传统旁热式烧结型气敏膜一般用此法制成。

2) 溶胶-凝胶法制备薄膜:随着功能材料薄膜和复合薄膜的发展,薄膜产品的应用越来越广泛。Lu xuchen^[53]等人发现薄膜气体传感器比对应的厚膜传感

器有更高的气敏性和更快的响应性。对多层氧化物薄膜的研究也表明其具有良好的敏感性能。

溶胶-凝胶法制备薄膜时, 其前驱体溶胶的制备与用溶胶-凝胶法制备粉末时前驱体溶胶的制备方法相同。用甩胶、离心制膜机、浸渍提拉等方法将溶胶涂覆在石英玻璃或 Al_2O_3 等基片上。热处理后, 再涂以电极, 加上引线。赵善麒、徐宝琨等^[54]用分析纯的硝酸铁、氧化镧、柠檬酸和乙二醇按一定的化学计量比制成透明溶胶, 用甩胶法将其涂到已制备好的衬底上。制得了 LaFeO_3 气敏膜。祁志美^[55]用浸渍涂布法制备了 $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ 薄膜。

3) 筛网印花(丝漏印刷)技术制备膜: 对于制造传感器来说, 筛网印花技术非常诱人, 它使生产一些综合功能和再生性质的敏感元件成为可能, 它与传统的制备厚膜方法一样, 只是在涂膜时使用筛网技术。Hong Zheng^[56]等人用筛网印花技术制造的 Mg 掺杂 SrTiO_3 综合氧敏传感器表现出了良好的氧敏性能及快的响应行为, 且结构简单, 容易操作。

4) 溅射法制备膜: 以 Chiu 等人制备的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ 。钙钛矿膜为例^[57]。以化学计量比混合氧化物经球磨, 干燥, 烧结等步骤制备出钙钛矿相 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ 。将烧结后的粉末磨碎, 过筛, 然后压在 Al_2O_3 基片上作为靶材。溅射过程中靶材用 25°C 水冷却, 溅射气氛用氩和氧比率为 2:1 的高纯气体, 在一定总溅射气压下, 先预溅射而后溅射制膜。该方法制得的膜与浸渍法相比, 比浸渍膜致密, 气敏性也不如浸渍法高。

1.3 课题的选取及研究内容

近年来, 新型的气敏材料及气敏技术有了很大的发展, 研究的焦点集中在发展新的气敏材料, 以提高其气敏性、选择性和传感器的稳定性、以及发展先进的制造技术以降低其成本, 同时确保其可靠性、安全性和重复性。钙钛矿型复合氧化物 ABO_3 是一类重要的无机非金属材料, 将其作为气敏材料近年来颇受关注。在查阅大量国内外文献后, 因 ZnSnO_3 钙钛矿型复合氧化物具有很大的科研价值和投入生产实践的潜力, 本课题组决定采用其为课题研究对象。

对一个完美的 ZnSnO_3 气敏传感器来说, 都必须具备以下的基本条件:

- 1) 能选择地检测某种单一的气体, 而对共存的其他气体不响应或低响应。
- 2) 对被测气体具有较高的灵敏度, 能有效地检测允许范围内的气体浓度。
- 3) 长期工作稳定性好, 不随着环境湿度的变化而变化。
- 4) 使用寿命长。
- 5) 成本低, 使用与维护方便。
- 6) 具有宽的响应范围。在被测气体浓度较低时有足够大的响应信号, 同时在

被测气体浓度较高时, 有较好的线性响应值。

7) 对检测信号响应快, 重复性好。

在前期本课题组对 ZnSnO_3 粉末主要制备工艺和气敏特性等方面进行了研究。得出了一系列的结论和现象。对传统制备 ZnSnO_3 粉体的共沉淀法进行了改进, 引入了超声波振荡分散和低温陈化等新工艺, 制备出了纳米 ZnSnO_3 粉体, 通过 XRD 分析可看出通过此方法所得粉末为纯度较高的 ZnSnO_3 相。当掺入 La_2O_3 时, 1500ppm 乙醇时灵敏度提高到 35.639, 比纯的 ZnSnO_3 的灵敏度提高了一倍, 并且选择性和稳定性也比较好, 对乙醇气体的检测具有很重要的现实意义。此外, 建立了表面态陷阱模型和化学吸附过程模型, 提出了 Fermi 能钉扎理论。这些为进一步弄清楚 ZnSnO_3 气敏材料表面的能带情况, 从而更好的为以后的掺杂和表面改性打下一定的基础。

本阶段的研究内容基于前阶段的实验和理论基础上, 通过新工艺的探索和改进制备出了 ZnSnO_3 粉末, 对制备出的粉末进行掺杂和气敏测试, 力求开发出实用性较强的 ZnSnO_3 气敏传感器。具体的研究内容如下:

1.3.1 纯净 ZnSnO_3 粉末的制备

采用离子置换低温烧结法制备了 ZnSnO_3 粉末, 对其制备条件进行了实验研究, 并与传统的草酸-氨水共沉淀法制备的 ZnSnO_3 粉末的气敏性能进行了比较。

1.3.2 纯 ZnSnO_3 粉末的气敏测试

对制备出的 ZnSnO_3 粉末制备的气敏传感器进行了气敏测试。内容包括: 在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 H_2 、LPG、 NH_3 、 CH_3OH 不同气氛下对传感器进行了选择性实验; 在不同浓度的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 气氛下进行了灵敏度测试; 对其电压的特性曲线进行了分析, 得出了传感器的响应-恢复时间; 并对气敏传感器的长期工作稳定性进行了测试。

1.3.3 ZnSnO_3 粉末进行贵金属系列掺杂和气敏测试实验

在前期实验基础上选择掺杂剂对 ZnSnO_3 粉末进行掺杂实验。掺杂物选择了前期实验对提高 ZnSnO_3 粉末酒敏性能较好的 La_2O_3 和 TiO_2 , 以及本实验阶段选择的贵金属系列分别对 ZnSnO_3 粉末进行了掺杂实验, 并对加入不同掺杂剂的传感器进行了气敏测试。

1.3.4 ZnSnO_3 粉末掺杂 PdCl_2 制备的氢敏传感器的研究

在实验中发现 ZnSnO_3 粉末掺杂 PdCl_2 对氢气表现出了较高的灵敏度和良好电压特性曲线, 以此为点展开了对 ZnSnO_3 粉末掺杂 PdCl_2 制备氢敏传感器的气敏性能的研究。并研究了 PdCl_2 掺入量对传感器灵敏度的影响, 确定了 PdCl_2 的最佳掺入量。有望能开发出一种供实际应用的新型氢敏传感器。

1.3.5 ZnSnO_3 气敏传感器最加工作温度的研究

对纯 ZnSnO_3 和掺入 La_2O_3 、 TiO_2 的气敏传感器在乙醇气氛下的最佳工作温度

进行了实验研究;对掺入 PdCl_2 所制成的 ZnSnO_3 气敏传感器在氢气气氛下的最佳工作温度进行了实验研究。

1.3.6 表征分析

利用 XRD 和能谱仪对制备的 ZnSnO_3 粉末和其前驱体物相和成分进行了分析。用 TEM 对 ZnSnO_3 粉末粒径进行分析并用 DSC-TG 对离子置换低温烧结法制备的前驱体进行全程跟踪分析。利用 SEM 对纯 ZnSnO_3 传感传感器、掺入各种添加剂的 ZnSnO_3 气敏传感器敏感层进行表面形貌观察。

1.3.7 气敏机理研究

在前人的实验基础上,对 ZnSnO_3 的导电机理、表面反应过程和掺杂机理构建了模型框架进行解释说明,为以后气敏材料的制备、气敏传感器的掺杂改性实验起到了理论指导作用。

2 离子置换低温烧结法制备 ZnSnO_3 及其气敏性能研究

2.1 序言

ZnSnO_3 作为一种新型气敏材料, 其制备方法和对其气敏性能研究文献已有报道^[58~60]。由于制备方法和制备过程中不用的工艺对 ZnSnO_3 的敏感性影响较大, 所以不同的制备方法下的 ZnSnO_3 气敏性能差异很大。而且, 室温下, ZnO-SnO_2 复合氧化物体系中有两种相存在^[61]: ZnSnO_3 和 Zn_2SnO_4 。由于 Zn_2SnO_4 的气敏性能较差, 是不希望得到的产物。 Zn_2SnO_4 是在高温下得到的产物, 所以在制备 ZnSnO_3 时要控制其烧结温度, 防止其转变为 Zn_2SnO_4 和 SnO_2 。

在本文中, 作者用 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 离子置换, 制备出纯净的前驱体 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, 低温烧结制备出 ZnSnO_3 粉末, 由于此工艺制备出的前驱体是 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, 所以制备出的 ZnSnO_3 纯度较高, 气敏性能也较好。与文献报道的 ZnO 和 SnO_2 固相反应法, 锌盐和锡盐共沉淀制备 ZnSnO_3 相比, 此工艺不仅能耗小而且简单易操作, 为制备 ZnSnO_3 气敏传感器实用化打下了基础。为了与新制备方法进行对比, 实验组采用了现在制备 ZnSnO_3 比较常用的氨水共沉淀法与新方法进行了对比。

2.2 实验

2.2.1 高纯 ZnSnO_3 粉体的制备

表 2.1 实验药品和检测设备

Table 2.1 Reagent chemicals and detection devices

名称	分子式	规格	产家
锡酸钠	$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国营重庆无机化学试剂厂
四氯化锡	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海化学试剂有限公司
硫酸锌	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海化学试剂有限公司
硝酸银	AgNO_3	分析纯	重庆川东化工厂
铂(王水溶)	Pt	分析纯	上海久山化工有限公司
氧化镧	La_2O_3	分析纯	重庆川东化工厂
氯化钯	PdCl_2	分析纯	重庆川东化工厂
草酸	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海化学试剂总厂
氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯	国营重庆无机化学试剂厂
仪器名称		厂家	

恒温水浴磁力搅拌器	北京市长风仪器仪表公司
QuanX—射线荧光能谱仪	美国动能公司
NETZSCHSTA449C 热分析仪	德国耐驰公司
D/MAX—1200 型 X 射线衍射仪	日本理光
透射电子显微镜	荷兰飞利浦公司
KYKY - 1000 B 扫描电镜	中科院科学仪器厂

① 离子置换低温烧结法 (low temperature ion exchange, 简称 L 法): 分别配制一定量的分析纯的 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液, 混合后进行磁力搅拌, 搅拌两小时使其充分混合。然后将所得的悬浮液在常温陈化 15h, 用去离子水反复冲洗抽滤, 然后在真空干燥箱中 100°C 下干燥 24 小时得到前驱体。将前驱体分为重量相等的两部分, 一部分在 700°C 煅烧 24 小时。充分研磨, 得 ZnSnO_3 粉末, 记为 L (700C); 另一部分在 500°C 煅烧 24 小时。充分研磨, 得 ZnSnO_3 粉末, 记为 L (500C)。

② 草酸-氨水共沉淀法 (coprecipitation of oxalic acid and ammonia, 简称 C 法): 分别配制一定量的分析纯 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 混合后进行磁力搅拌, 加入草酸, 充分搅拌, 缓慢加入氨水使其 $\text{PH}=7$ 。常温陈化 15h, 用去离子水反复冲洗抽滤, 然后在真空干燥箱中 100°C 下干燥 24 小时得到前驱体。将前驱体在 600°C 煅烧 30 小时。充分研磨, 得 ZnSnO_3 粉末。

2.2.2 气敏传感器元件的制备

根据实验要求和实验条件本课题选用厚膜型元件, 这种元件与其它类型的元件相比具有相同的灵敏度, 并且机械强度高, 适于批量生产。同时, 其制作所需设备较薄膜法简单易行。整个制作工艺流程如图所示。

具体过程如下:

- 1) 配方称量: 分别称取适量的 ZnSnO_3 粉体和适量的有机粘接剂, 放入小研钵混合;
- 2) 湿研: 在小研钵中加入少量去离子水, 研磨直至混合均匀;
- 3) 瓷管准备: 将瓷管清洗干净, 涂两端涂上 Au 电极, 接上 Pt 引线烧结;
- 4) 材料涂覆: 把研磨好的糊状材料用小毛笔均匀地涂在准备好的瓷管上;
- 5) 烘干: 将涂有气敏材料的瓷管放入干燥箱中进行干燥;
- 6) 烧结: 将干燥后的元件放入电炉中, 在 400°C 烧结 2 小时; 制成烧结型旁热式气敏传感器。
- 7) 加加热丝: 在瓷管当中穿入加热丝;
- 8) 焊接: 把瓷管上的四根 Pt 电极和加热丝引线分别焊接在树脂材料底座上

的镍管脚上；

- 9) 封装：盖上防爆帽，插入测试电路板；
- 10) 老化：通加热电流，元件按规定老化；
- 11) 进行测试。

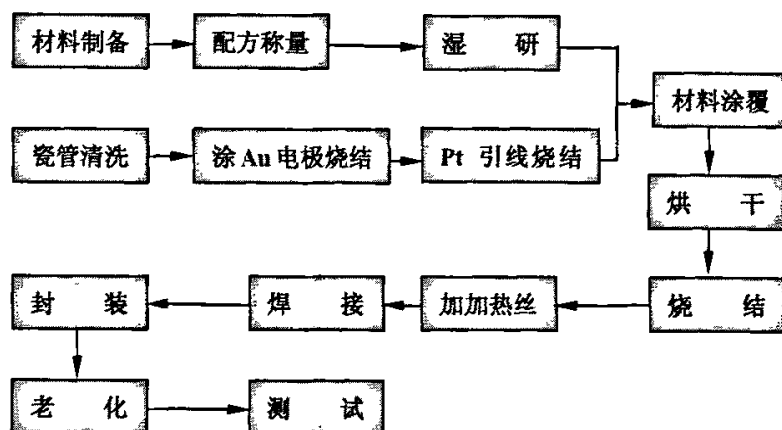


图 2.1 元件制作工艺流程图

Fig 2.1 Flow chart of elements fabricated

本实验中制备的 ABO_3 型气敏传感器属于烧结型，元件采用旁热式结构，如图 2.2 所示。

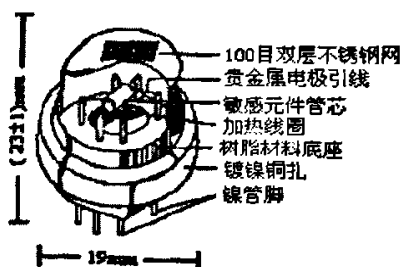


图 2.2 烧结型气敏元件的示意图

Fig.2.2 Schematic representation of a thick-film sensor element

在上述结构中，我们以陶瓷管作为管芯，管内放入高阻加热丝，管外涂梳状电极作为测量极，两端栓上金丝作为电极引脚。金电极外涂敷气敏材料。这种结构的优点在于，测量极与加热丝分离，加热丝不与气敏材料直接接触，避免了测量回路与加热回路之间的相互影响。并且，器件热容量大，降低了环境气氛对加热温度的影响。

2.2.3 表征

前驱体的成分是由 QuanX—射线荧光能谱仪进行分析；粉末的 XRD 分析是在 D/MAX-1200 型 X 射线衍射仪上进行的，其实验条件为：Cu 靶、 K_{α} 、石墨单色器、管流 30mA、扫描速度 $2^{\circ}/\text{min}$ ；粉末的粒度、形貌及元素测定用带有能谱

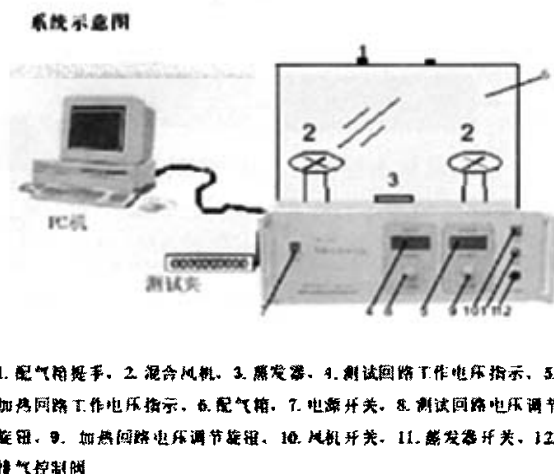


图 2.3 气敏元件测试仪

Fig.2.3 The testing instrument of gas sensor elements

分析的透射电镜测得；气敏传感器的表面敏感层形貌用扫描电镜测得。实验在 HW-30A 汉威气敏元件测试系统图 2.3(河南汉威电子有限公司)上完成。

该系统采用电流电压测试法，基本测试电路原理见图 2.4，提供气敏元件加热电源 V_h ，回路电源 V_c ，通过测试气敏元件串联的负载电阻 R_l 上的电压 V_{out} 来反映气敏元件的特性，元件的加热电压可在较大范围内调节，负载电阻为可换插卡式。定义元件的灵敏度 $S=R_a/R_g$ ，其中： R_a 、 R_g 分别为元件在空气中和被测气体中的电阻值。

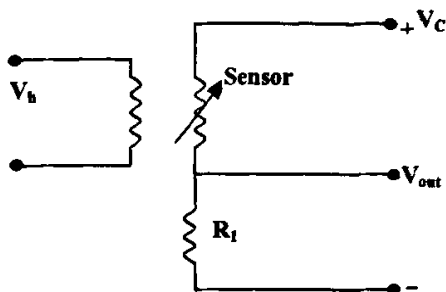


图 2.4 气敏元件测试电路图

Fig.2.4 Schematic circuit diagram of gas sensor element

本实验中，气体浓度的确定由下式确定：

$$v = \frac{273 + T_K}{273 + T_B} V \times C \times 10^{-6} \quad (2.1)$$

式(2.1)中， v 为应注气体的体积(ml)， V 为配气箱的容积(ml)， C 为所需气体的浓度(ppm)， T_K 为室温($^{\circ}\text{C}$)， T_B 为配气箱内温度($^{\circ}\text{C}$)。当探测液体时，注入液体转换为气体浓度(体积百分比)时，转换的气体浓度可由(2.2)确定：

$$v = \frac{(273 + T_B) \times V \times C \times 10^{-9} \times m}{(273 + T_B) \times 22.4 \times d \times p} \quad (2.2)$$

式(2.2)中， m 为分子量(g)， d 为液体密度(g/cm^3)， p 为液体纯度，并假定在测试条件下，1mol的液体完全转换为22.4升的气体。这样，由注入测试定容器中的液体毫升数，就可以转换为相应的气体体积比(ppm)。

2.3 结果和讨论

2.3.1 粉末物相分析

分别对L法制备的前驱体和三种方法制备出的粉末进行了X射线衍射分析其结果如下：

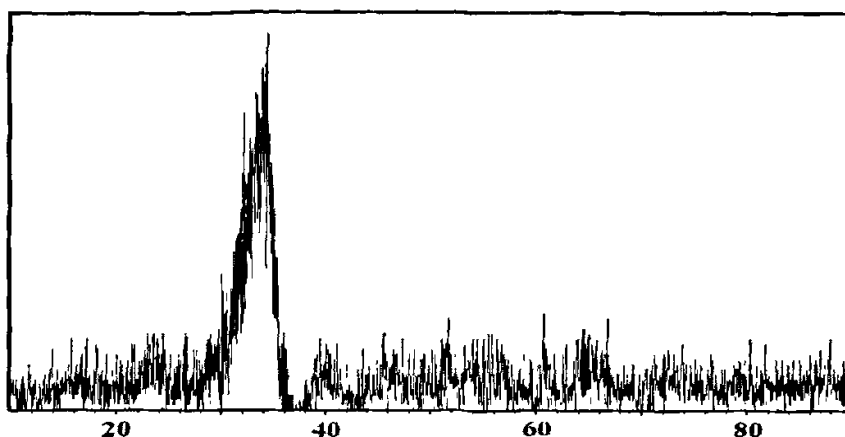


图 2.5 L (700C) 工艺, 烧结时间 6 小时制备的 ZnSnO_3 粉末的 XRD 图
Fig.2.5 XRD pattern of ZnSnO_3 powders prepared by L (700C) technology, heat treated for 6 hours

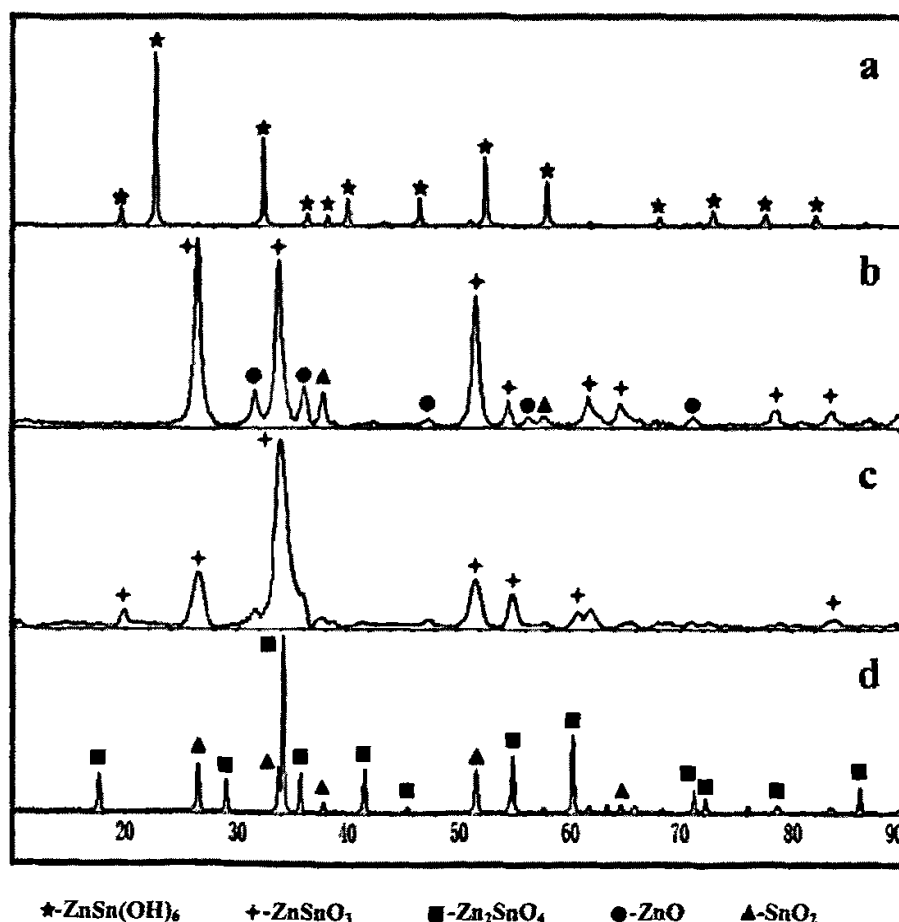
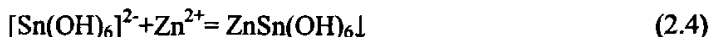
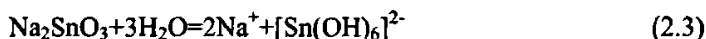


图 2.6 不同实验条件下所得产物的 XRD 图
Fig.2.6 XRD patterns of powders on different experimental condition

从图 (a) 我们可以看出 L 法制备的前驱体为纯净的 ZnSn(OH)_6 ，这是因为反应物 Na_2SnO_3 也可以用 $\text{Na}_2[\text{Sn(OH)}_6]_2$ 表示，在溶液中以 $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ 离子存在，在水溶液中 Na_2SnO_3 会水解生成 α -锡酸凝胶，使溶液呈碱性。 Zn^{2+} 直接置换 Na_2SnO_3 中的 Na^+ ，生成前驱体 ZnSn(OH)_6 ，反应式如下：



所以这个 ZnSn(OH)_6 前驱体在加热煅烧时，不用发生固相反应，直接失去水分子，生成 ZnSnO_3 。所以从理论上分析其产物会比较纯净。C 法制备的粉末中，含有少量的 SnO_2 和 ZnO 。而 L (500℃) 法制备出的粉末为纯相的 ZnSnO_3 ，衍射峰有宽化现象，说明粉末晶粒细小。L (700℃) 法中生成的是 Zn_2SnO_4 和 SnO_2 ，这可能是因为高温下 ZnSnO_3 极其不稳定易转化为 Zn_2SnO_4 ，而且热处理时间过长也是导致 ZnSnO_3 向 Zn_2SnO_4 转变的一个重要因素^[62]。在实验中，将 L 法的前驱体在 500℃ 煅烧 6 小时，700℃ 煅烧热处理同样时间，发现其没有晶化，为非晶如图 2.5 所示。所以将热处理时间定为 24 小时，使其晶化完全。

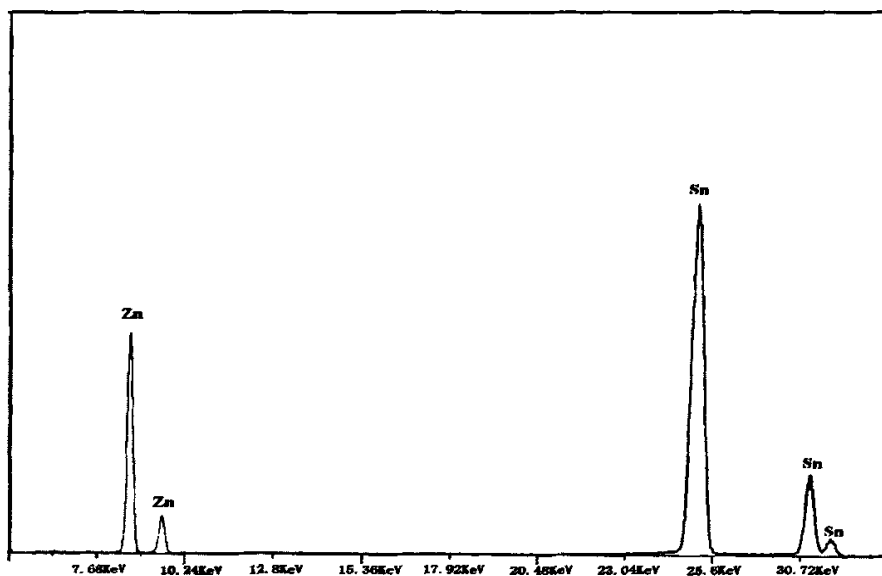


图 2.7 粉体的能谱分析图

Fig.2.7 The energy spectrum pattern of powders

为了进一步检验前驱体粉末的纯净度，对 L 法的前驱体粉末进行了能谱分析，结果如图 2.7 所示。从图中我们可以看出，有 Sn、Zn 两种元素。由于 H、O 元素是属于元素表前六位元素，所以能谱仪不能对其进行识别，没有观察到 Na、S 等

杂质元素。因此前驱体为纯净的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 粉末。

2.3.2 L 法制备的前驱体的 DSC-TG 分析结果

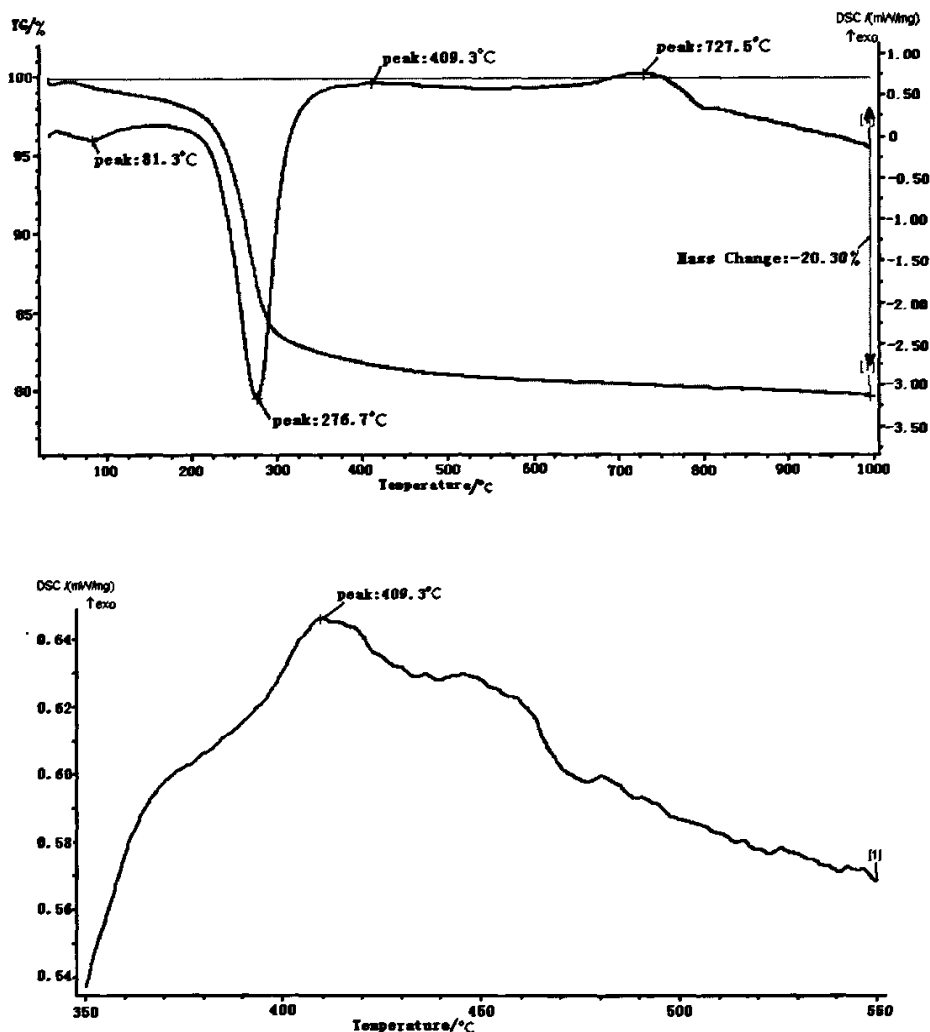
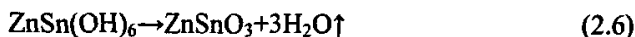
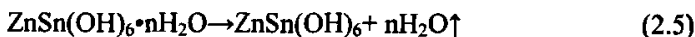


图 2.8 DSC-TG 分析曲线

Fig.2.8 The curve of DSC-TG analyze

为了更好的了解 L 法反应的全过程，我们对 100°C 下干燥后得到的前驱体进行了 DSC-TG 分析从而来确定生成 ZnSnO_3 的最佳温度。从图 2.8 中的 DSC-TG 曲线我们可以看出：在 81.3°C 时，前驱体样品开始脱去吸附水时产生吸热效应，在曲线上表现为一个较小吸热峰，在 276.7°C 时，样品开始脱去结晶水，在曲线上表现为一个较大的吸热峰，此时样品伴随出现大幅度的失重现象。100°C~400°C 吸热过程较为明显，也是由前驱体 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 大量分解引起的。在 409.3°C 时，

开始大量生成 ZnSnO_3 ，反应的方程式为：



在整个反应的过程中，样品一直处于失重状态，总量达 20.30%。409.3℃后吸热和失重开始向平缓趋势发展。在 727.5℃时出现一个放热峰，这是由于 ZnSnO_3 开始向 Zn_2SnO_4 转变，由于前驱体为纯净的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ，所以在 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 脱去结晶水后，直接分解为 ZnSnO_3 。分别定 500℃和 700℃为其生成 ZnSnO_3 的温度，然后比较得其最佳生成温度。

2.3.3 不同制备方法对灵敏度的影响

将 L (700C)，L (500C) 和 C 法制备出的 ZnSnO_3 粉末制备成不同的气敏传感器。在不同的乙醇浓度下 (200ppm 到 1500ppm)，对气敏传感器进行了灵敏度测试。从图中我们可以看出。由 L (500C) 制备出的粉末对乙醇有较高的灵敏度，而且与现在制备 ZnSnO_3 粉末较普遍的 C 法相比，其制备过程简单易行。

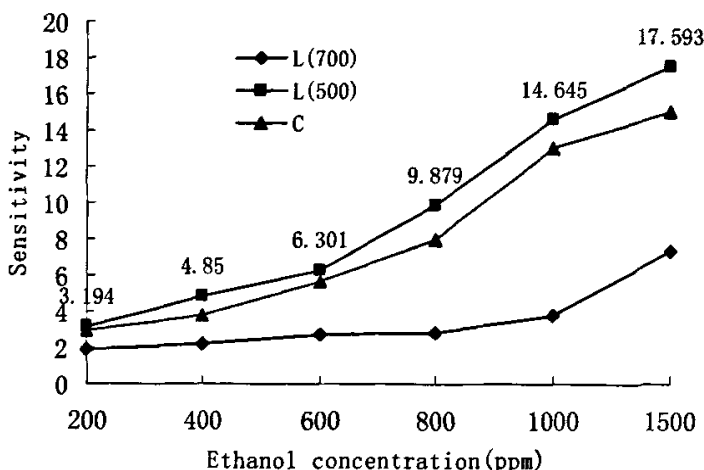


图 2.9 不同制备方法制备的 ZnSnO_3 粉末对乙醇气体浓度的灵敏度关系图

Fig.2.9 The relationship between sensitivity and concentration of ethanol vapor in ZnSnO_3 on different experimental condition

2.3.4 加热工作温度和对气体选择性的测定

ZnSnO_3 气敏传感器属于化学敏感传感器，因此需要创造一个适当高的温度条件，传感器才能正常工作。所以工作温度是气敏传感器的一个重要的性能指标，降低其工作温度也是研究内容之一。分别选择 1500ppm 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 H_2 、LPG、 NH_3 、 CH_3OH 五种气体，工作温度从 150℃到 400℃对 L (500C) 法制备的 ZnSnO_3 气敏传感器进行加热工作温度和气体选择性的测试。从图中可以看出气敏传感器

对 C_2H_5OH 有较好的灵敏度而且选择性也很好，在工作温度为 $250^\circ C$ ，其气敏性

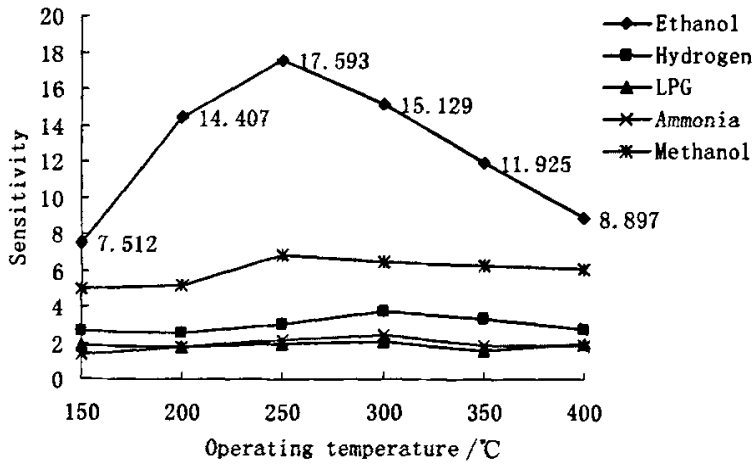


图 2.10 气敏传感器的工作温度和灵敏度的关系

Fig.2.10 Graph of a relation of sensitivity-operating temperature

能最佳为 17.593。另外， $ZnSnO_3$ 对甲醇也有一定灵敏度，对其它气体的灵敏度均小于 3。这是由于在高温下，吸附在 $ZnSnO_3$ 表面的 O 比较容易和醇类的 α 碳上的氢原子发生氧化还原反应，所以对醇类的灵敏度很好，对于直链醇，随分子中碳原子数目的增大，灵敏度增大，所以 $ZnSnO_3$ 对乙醇的灵敏度高于甲醇^[63]。由于其对乙醇较高的灵敏度、选择性和较低的工作温度为 $ZnSnO_3$ 作为酒敏传感器的实用化打下了基础。

2.3.5 电压特性和恢复-响应时间

在室温为 $25^\circ C$ 、相对湿度为 76% 的条件下，对由 L (500C) 制备的气敏传感器进行了响应-恢复测试，向配气箱中注入乙醇气体 1000ppm，气敏检测仪每秒测试电压一次，得出测试结果图 2.11。从图中可以看出：当气敏传感器接触乙醇气体后，元件阻值降低，负载电压快速增加而且很快达到稳定状态，在移开气盖排除乙醇气体时，负载电压迅速恢复到原状态。这一响应-恢复时间都很短，分别为 8s 和 9s。

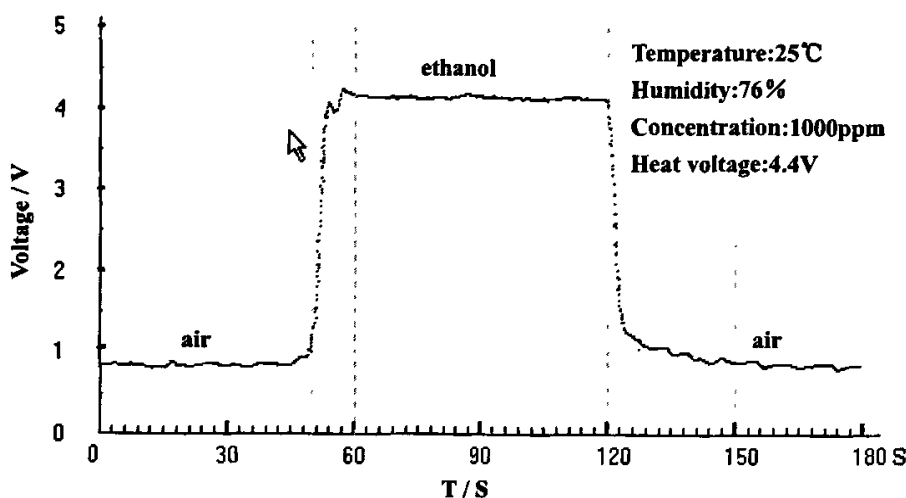


图 2.11 气敏传感器的电压特性曲线
Fig.2.11 Voltage response curve of gas sensor

烧结型 ZnSnO_3 气敏传感器是表面电阻控制型气敏元件，制备元件的气敏材料是多孔质 ZnSnO_3 的烧结体，在晶体组成上，锌、锡和氧往往偏离化学的计量比，在其晶格中存在氧空位，在这种情况下，在 ZnSnO_3 禁带靠近导带的地方形成施主能级，这些施主能级上的电子，很容易被激发到导带而参与导电。在金属氧化物表面又存在大量的悬空键，活性非常强，由于氧吸附能力也较强，因此， ZnSnO_3 气敏传感器在空气中放置时，其表面上总是会有吸附氧^[64]，其状态可以是 O_2^- 、 O^- 和 O^{2-} ，均是负电荷吸附状态。这对 N 型半导体来说，形成电子势垒，使传感器阻值升高，当传感器接触乙醇等还原性气体时，被测气体将和吸附氧发生反应，吸附氧释放电子，导致其势垒降低，所以传感器阻值将减小^[65]。

2.3.6 长期工作稳定性

在实际的应用中，气敏传感器的长期工作稳定性也是一个重要的特性参数。为确保 ZnSnO_3 气敏传感器是否能长期稳定的工作，在乙醇浓度为 600ppm 时，对样品 L (500C) 进行了 720 小时稳定性实验，由图可知：在 720 小时中，传感器电阻变化较小，灵敏度有一定的降低，这可能是由于 ZnSnO_3 在长时间的加热工作温度下，可能粉末粒径有一定程度的长大，导致其表面积和表面活性有所降低，但是这个趋势较小。关于长期工作稳定性还在进一步的研究当中。

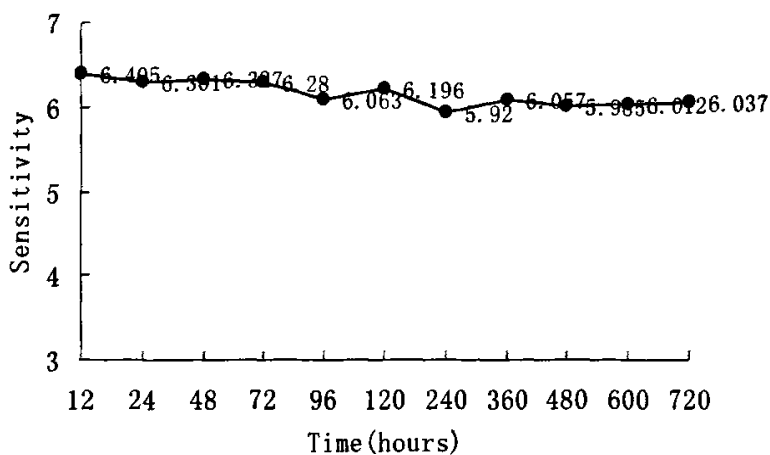


图 2.12 灵敏度和工作周期之间的关系

Fig.2.12 The relationship between sensitivity and operating period

2.3.7 SEM 分析

应用 SEM 对 L (500C) 的敏感层进行了观察分析, 从图中我们可以观察在 1000 倍下, 在较致密的敏感层上, 有很多孔结构和微裂纹。3000 倍下清晰可见其敏感层上的表面颗粒尺寸均匀, 孔结构也较均匀的分布其上。

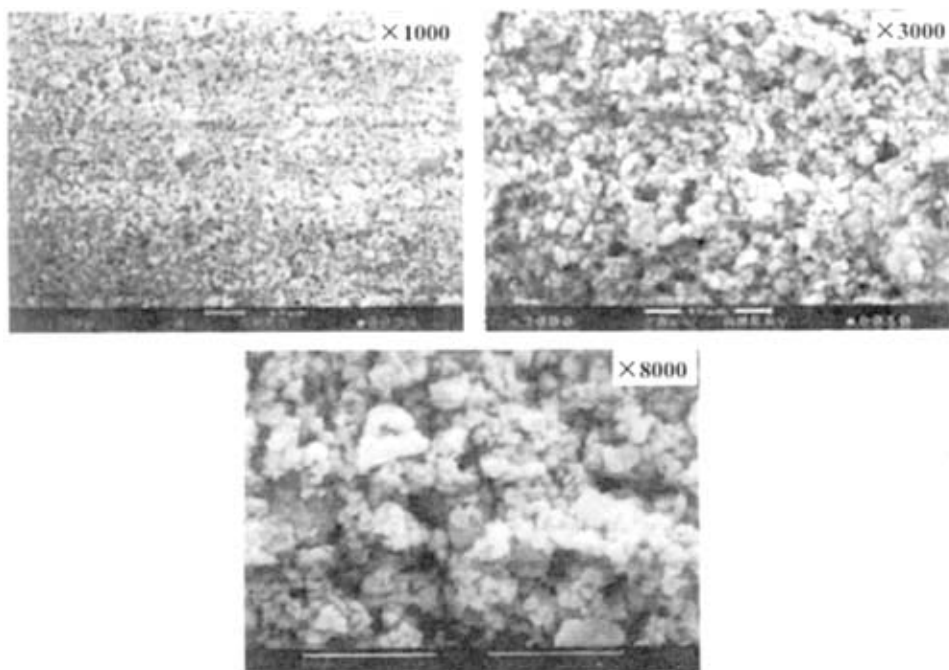


图 2.13 ZnSnO_3 粉体的 SEM 图

Fig.2.13 The SEM photograph of ZnSnO_3 powders

在 8000 倍下可见粉末比较均匀细小，有一定的团聚现象。由于颗粒尺寸细小，其较大的表面积对气体有较好的吸附性，另外，多而均匀的孔结构和微裂纹也有利于气体的吸附，提高传感器对气体的灵敏度。

2.3.8 TEM 分析

将 L (500C) 法制备出的 ZnSnO_3 粉末置于无水乙醇中，超声分散后做 TEM 分析。粒子形貌如图 2.14 所示：

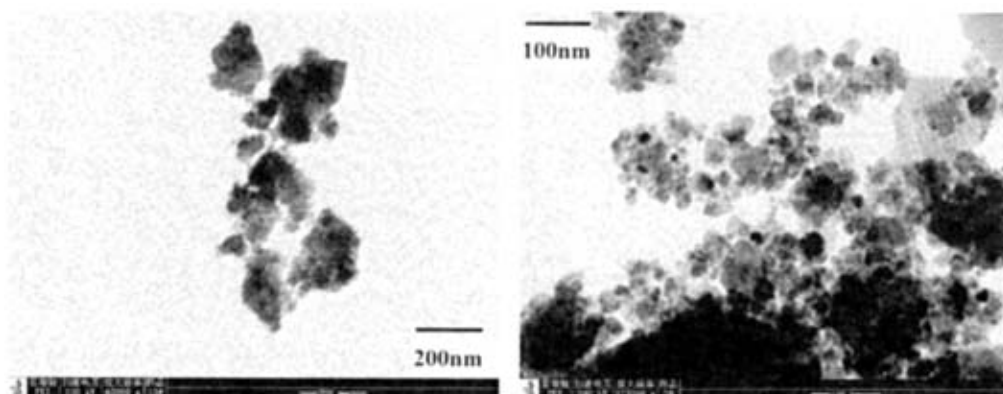


图 2.14 L (500C) 法制备的 ZnSnO_3 粉末的 TEM 照片

Fig.2.14 TEM photographs of ZnSnO_3 powders by L (500C) method

L (500C) 法制备的 ZnSnO_3 粉末达到了纳米级，由于粉体较细，分散效果不是特别理想，团聚现象较为严重。

2.4 本章结论

应用离子置换法在相对较低的烧结温度下制备出了对乙醇具有较高灵敏度和选择性的高纯 ZnSnO_3 气敏传感器。利用 X 射线衍射仪和电镜对其成分和形貌进行分析。此外，利用 DSC-TG 对此法制得的前驱体进行全程反应跟踪，并对制备的气敏传感器进行了气敏测试，通过研究可得出以下结论：

(1) 新法制备出高纯纳米级 ZnSnO_3 粉末，此法与固相反应法和传统共沉淀法相比，工艺简单，能耗少烧结温度为 500°C 。SEM 下观察其形貌，制备出的 ZnSnO_3 粒度分布均匀。利用 TEM 观察其粒径，达到了纳米级。

(2) L (500C) 法制备出的 ZnSnO_3 气敏传感器，在工作温度为 250°C 时，对 1000ppm 的乙醇气敏的灵敏度达 17.593，且对 H_2 、LPG、 C_2H_2 、 CH_3OH 干扰能力较强。响应-恢复时间分别为 8s 和 9s。为将 ZnSnO_3 开发成为性能良好的酒敏材料，用其制备实用性的酒敏传感器打下了基础。

3 掺杂 ZnSnO_3 气敏特性研究

3.1 引言

随着人们生活水平的提高和对环保的日益重视,对各种有毒、有害气体的探测,对大气污染、工业废气的监控以及对食品和人居环境质量的检测都提出了更高的要求。乙醇气体是生产、生活中的常用气体之一,人们希望监控乙醇气体以减少酒后驾车、酒后施工带来的危害。因此,乙醇气敏材料的研究相对较多,也较深入^[66~67]。目前研究较多的有 SnO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 及新型的 In_2O_3 和复合金属氧化物材料。 ZnSnO_3 是新型的复合氧化物半导体材料,作为一种 n 型金属氧化物半导体材料, ZnSnO_3 具有寿命长,灵敏度高和成本低等特点。 ZnSnO_3 作为酒敏材料的研究虽起步较晚,但已表现出良好的酒敏性能,但是在实际应用中,材料也存在一些缺点,如难于合成,阻值高,杂质的引入能降低其选择性等^[68]。为了进一步提高其气敏性能,通常在基体材料中掺杂各种催化剂,常用的有贵金属、碱土金属氧化物等。贵金属在气体传感器中应用极其广泛,贵金属在气敏材料中作为掺杂剂具有两个作用,一是提高灵敏度,二是增加选择性^[69]。课题组选用了几种有代表性的贵金属,对实验前期制备的 ZnSnO_3 粉末进行了掺杂并对其进行了气敏测试和研究。

课题组实验前期曾对草酸—氨水共沉淀法制备的 ZnSnO_3 粉末进行掺杂实验,研究结果发现:与其它金属氧化物相比,掺入氧化物 TiO_2 和 La_2O_3 ,掺杂量为 5wt% 均能改善 ZnSnO_3 的酒敏性能,掺杂后的 ZnSnO_3 传感器的灵敏度和选择性均有显著提高,工作温度都有所降低。基于上面的研究,我们选用了 TiO_2 、 La_2O_3 和贵金属系列对 ZnSnO_3 进行了掺杂改性,并且应用 SEM 观察了不同掺杂物气敏传感器的表面形貌,并对这些现象进行了解释。

3.2 实验

3.2.1 气敏传感器元件的制备

将等份的 ZnSnO_3 粉末加入少量蒸馏水,分别搅拌半小时,再把等质量的 Pt(用王水溶解后以离子形式存在)、 AgNO_3 、 PdCl_2 、 TiO_2 、 La_2O_3 (均为分析纯)分别加入 ZnSnO_3 粉末中,搅拌半小时,加入粘接剂,待搅拌均匀后,均匀涂覆到带有电极和加热丝的陶瓷管体上,干燥 24 小时,热处理 2 小时,可得所需气敏传感器元件。

3.2.2 元件表征及测试

将气敏元件焊入测试板中,元件的气敏测试都在河南汉威公司生产的

HW-30A 型气敏检测仪上完成。在引入测试气体之前，先向测试箱中引入模拟空气。 ZnSnO_3 是 n 型金属氧化物半导体材料，其灵敏度 S 可用 $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$ 来表示，其中 R_{air} 和 R_{gas} 分别表示空气中的电阻以及有被测气体存在时的电阻。应用 SEM (KYKY 1000B) 来观察传感器元件的表面形貌。

3.3 结果与讨论

3.3.1 不同的添加剂对不同气体灵敏度的影响

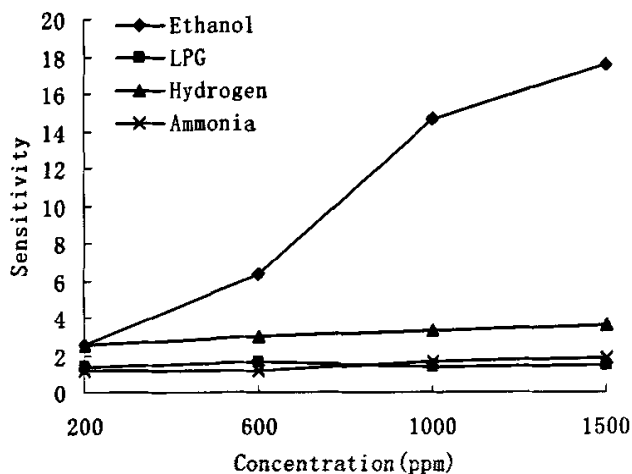
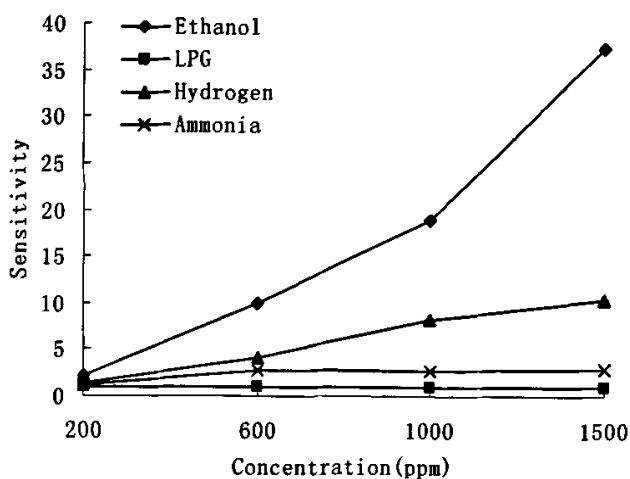


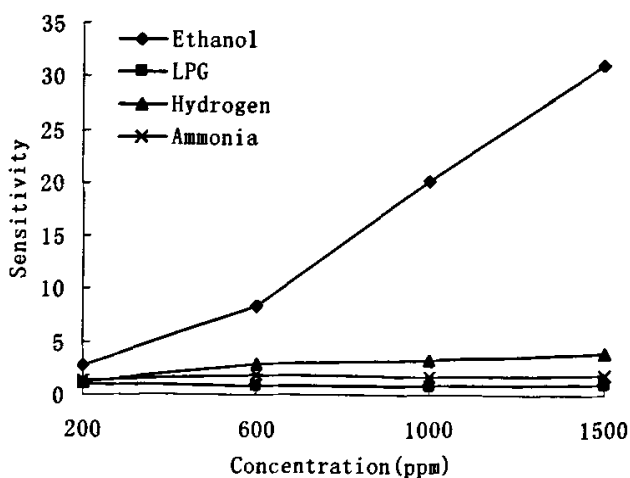
图 3.1 纯 ZnSnO_3 对不同气体的灵敏度

Fig.3.1 The relationship between pure ZnSnO_3 sensitivity and concentration of different gas

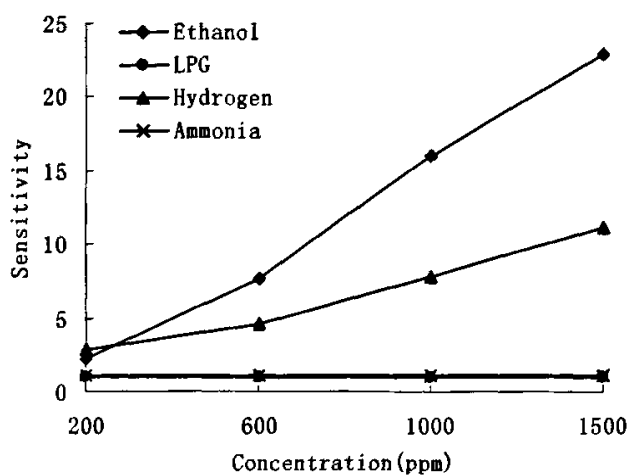
气体浓度	200ppm	600ppm	1000ppm	1500ppm
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2.546	6.301	14.645	17.593
LPG	1.411	1.645	1.376	1.424
H_2	2.49	3.016	3.327	3.601
NH_3	1.145	1.211	1.698	1.806

图 3.2 掺入 5wt% La_2O_3 的 ZnSnO_3 对不同气体的灵敏度Fig.3.2 The sensitivity of additive 5wt% La_2O_3 in ZnSnO_3 to various kinds of gases

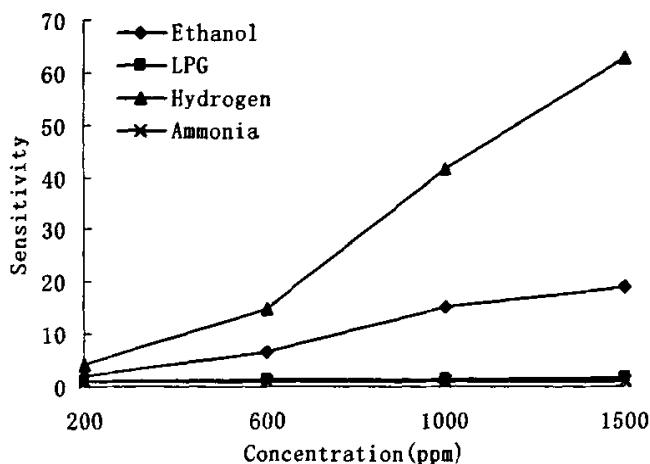
气体浓度	200ppm	600ppm	1000ppm	1500ppm
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2.087	9.962	18.973	37.342
LPG	0.962	1.062	1.059	1.01
H_2	1.298	4.108	8.194	10.408
NH_3	1.250	2.779	2.653	2.980

图 3.3 掺入 5wt% TiO_2 的 ZnSnO_3 对不同气体的灵敏度Fig.3.3 The sensitivity of additive 5wt% TiO_2 in ZnSnO_3 to various kinds of gases

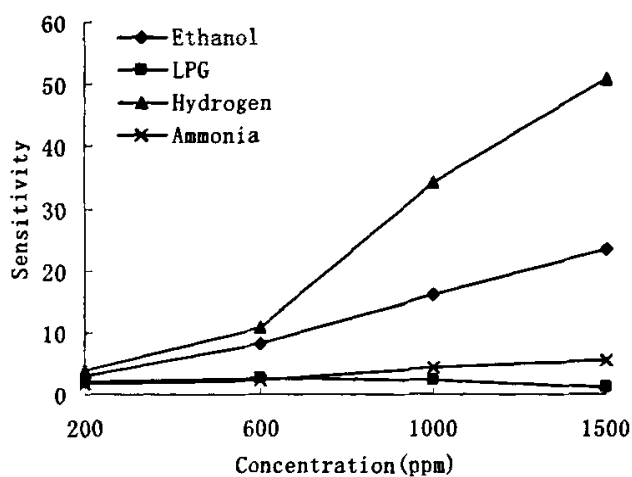
气体浓度	200ppm	600ppm	1000ppm	1500ppm
C_2H_5OH	2.762	8.426	20.183	31.012
LPG	1.008	0.923	0.914	1.090
H_2	1.009	2.853	3.211	3.853
NH_3	1.375	1.885	1.641	1.830

图 3.4 掺入 5wt%Pt 的 $ZnSnO_3$ 对不同气体的灵敏度Fig.3.4 The sensitivity of additive 5wt% Pt in $ZnSnO_3$ to various kinds of gases

气体浓度	200ppm	600ppm	1000ppm	1500ppm
C_2H_5OH	2.207	7.627	16.022	22.915
LPG	1.018	0.985	1.047	0.938
H_2	2.806	4.524	7.736	11.137
NH_3	1.100	1.119	1.123	1.055

图 3.5 掺入 5wt% AgNO_3 的 ZnSnO_3 对不同气体的灵敏度Fig.3.5 The sensitivity of additive 5wt% in ZnSnO_3 AgNO_3 to various kinds of gases

气体浓度	200ppm	600ppm	1000ppm	1500ppm
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2.167	6.412	15.337	19.102
LPG	1.105	1.456	1.443	1.579
H_2	4.318	14.958	41.709	62.775
NH_3	0.998	1.002	1.026	0.998

图 3.6 掺入 5wt% PdCl_2 的 ZnSnO_3 对不同气体的灵敏度Fig.3.6 The sensitivity of additive 5wt% PdCl_2 in ZnSnO_3 to various kinds of gases

气体浓度	200ppm	600ppm	1000ppm	1500ppm
C ₂ H ₅ OH	2.806	8.239	16.11	23.369
LPG	1.918	2.577	2.426	1.059
H ₂	3.83	10.962	34.371	50.785
NH ₃	1.816	2.309	4.527	5.548

上面几幅图分别描述了掺入不同的添加剂（基于前期的实验研究，把掺杂量定为 ZnSnO₃ 质量的 5%）制备的 ZnSnO₃ 气敏传感器在不同的气体浓度下对 C₂H₅OH、LPG、H₂、NH₃ 的灵敏度，为了比较，纯 ZnSnO₃ 制备的气敏传感器也包括在内。通过测试我们可以从上面的图中数据得出以下结论：

(1) 在 ZnSnO₃ 粉末中添加 La₂O₃、TiO₂ 和贵金属 Pt(用王水溶解后以离子形式存在)，AgNO₃、PdCl₂（均为分析纯）都能够不同程度的提高气敏传感器对乙醇的灵敏度。其中在乙醇气氛为 1500ppm 的条件下 La₂O₃ 能显著提高对乙醇的灵敏度，与纯 ZnSnO₃ 制备的气敏传感器相比，其灵敏度提高了两倍多。TiO₂ 的掺入也能够较为显著的提高 ZnSnO₃ 气敏传感器对乙醇的灵敏度。掺入贵金属系列对提高气敏传感器对乙醇的灵敏度的效果不是很明显。因掺入 La₂O₃ 和 TiO₂ 制备的 ZnSnO₃ 气敏传感器对乙醇有较高的气敏性能，所以将掺入 La₂O₃ 和 TiO₂ 制备的 ZnSnO₃ 气敏传感器对乙醇的气敏特性做进一步的研究。

(2) 在实验中发现贵金属 AgNO₃ 和 PdCl₂ 的掺入可以显著提高 ZnSnO₃ 气敏传感器对氢气的灵敏度，特别是在氢气气氛 1500ppm 下，掺入 5wt%AgNO₃ 的 ZnSnO₃ 气敏元件对氢气的灵敏度是纯 ZnSnO₃ 的 17 倍。掺入 5wt%PdCl₂ 的 ZnSnO₃ 气敏元件对氢气的灵敏度是纯 ZnSnO₃ 的 15 倍。所以对贵金属掺杂 ZnSnO₃ 制备氢敏传感器将做进一步研究。

3.3.2 掺入 La₂O₃、TiO₂ 的 ZnSnO₃ 气敏传感器对乙醇的工作温度

工作温度是衡量传感器性能的一个重要指标，降低能耗，传感器工作温度室温化也是研究目标之一^[70]。当温度过低时，半导体的阻值较大，导电能力很低，而且由于温度低表面气体吸附所需的能量不能满足，气敏性能很差；工作温度过高时，晶粒容易长大，不利于长期的稳定性。另外，存在最佳工作温度的原因比较复杂，是几种因素综合作用的结果。随着温度的升高，半导体的载流子不断激发，开始杂质激发占主导作用，达到某一温度时，杂质激发达到饱和，电流随后变化不大，随着温度的继续增大，本征激发起主要作用，电流又不断增大。但是随着温度的升高，表面吸附和解吸气体的所需的能量得到满足，使吸附和解吸的

速度都增加,但是平衡时的吸附量和气敏层的表面特性有很大关系。而且表面吸

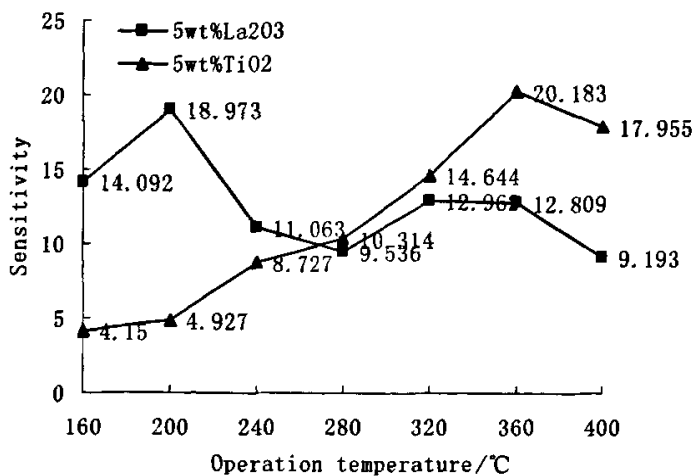


图 3.7 掺入 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器的最佳工作温度

Fig.3.7 The optimum working temperature of additive La_2O_3 or TiO_2 in ZnSnO_3

附氧和还原气体的反应确切机理还不很清楚,不同的还原气体和表面吸附氧的反应不同,即使同一种气体在不同的工作温度下,电阻的变化也不同,使得灵敏度变化也不同。气敏传感器的最佳工作温度可以由实验测出。图 3.7 是在乙醇浓度为 1000ppm 下,添加 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器工作温度和灵敏度之间的关系图。

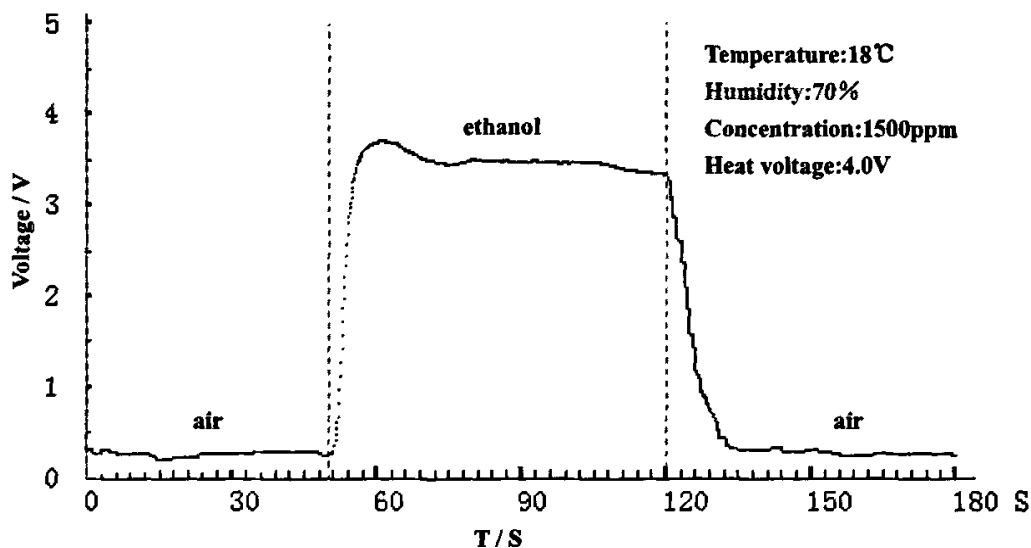
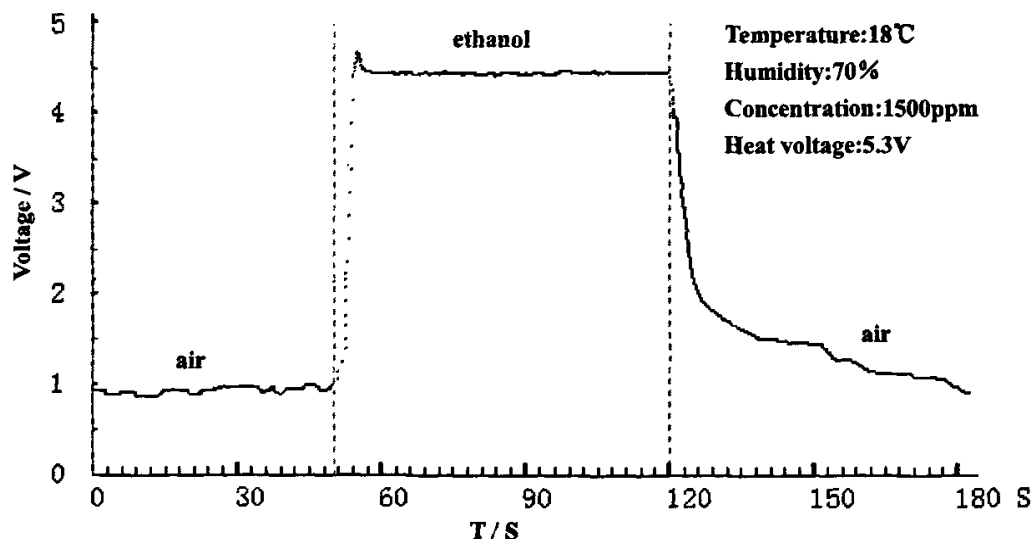
表 3.1 纯 ZnSnO_3 和掺入添加剂的传感器的最佳工作温度

Table.3.1 The optimum working temperature of both and ZnSnO_3 with additives and

Pure ZnSnO_3 (1000ppm)		
传感器	最佳工作温度	灵敏度
纯 ZnSnO_3	250°C	14.645
掺入 La_2O_3	200°C	18.973
掺入 TiO_2	360°C	20.183

由表中数据我们可知:掺入 La_2O_3 后 ZnSnO_3 气敏传感器的工作温度有所降低,其最佳工作温度为 200°C。而掺入 TiO_2 后,其工作温度有大幅度的提高,其原因正在进一步研究之中。在同等条件下,与掺入 TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器相比,掺入 La_2O_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器工作能耗低,同时又能显著提高 ZnSnO_3 气敏传感器对乙醇的灵敏度。

3.3.3 掺入添加剂的气敏传感器电压特性和响应-恢复时间

图 3.8 掺入 5wt% La_2O_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器的电压曲线Fig.3.8 Typical voltage response of additive 5wt% PdCl_2 in ZnSnO_3 图 3.9 掺入 5wt% TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器的电压曲线Fig.3.9 Typical voltage response of additive 5wt% TiO_2 in ZnSnO_3

在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 气体浓度为 1500ppm 的条件下, 气敏检测仪每秒钟取样电压一次, 掺入 La_2O_3 和 TiO_2 添加剂的气敏传感器可得出 3.8 和 3.9 的电压动态变化特性图。

从图中我们可以得出以下结论：(1) 当乙醇进入气箱时，电压快速增加，而且变化的幅度较大，这种大的电压变化有利于检测电路的探测，从而实现实际的检测目的。当打开气箱排气时，电压迅速减小，气体浓度恒定时电压恒定。(2) 掺入 La_2O_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器的响应时间达 9s，恢复时间达 10s；掺入 TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器的响应时间达 7s，恢复时间达 12s。满足实际的应用要求^[71-72]。

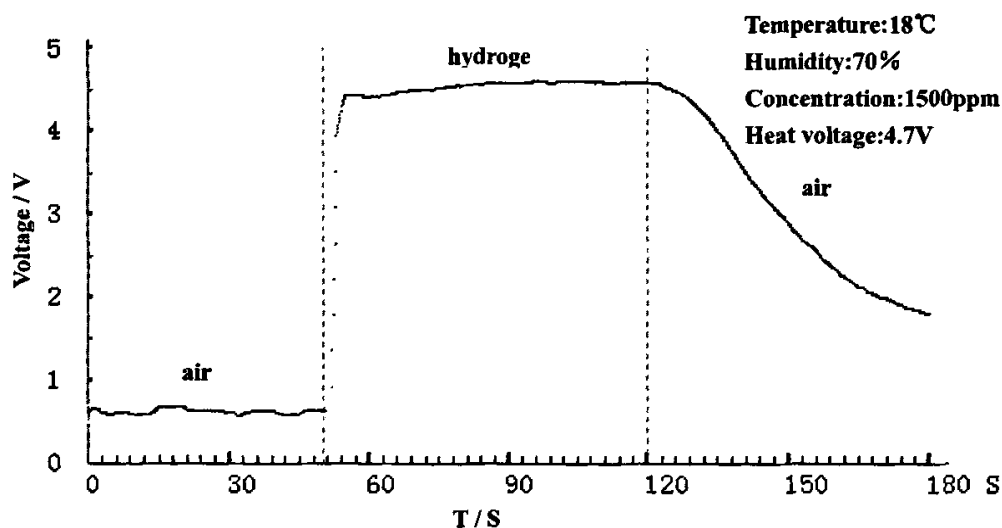


图 3.10 掺入 5wt% AgNO_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器的电压曲线
Fig.3.10 Typical voltage response of additive 5wt% AgNO_3 in ZnSnO_3

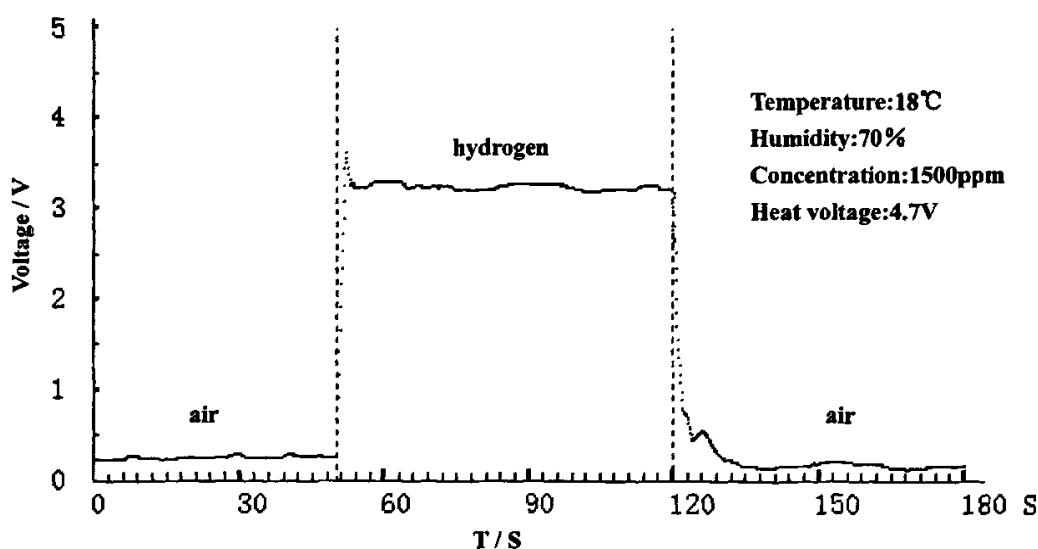
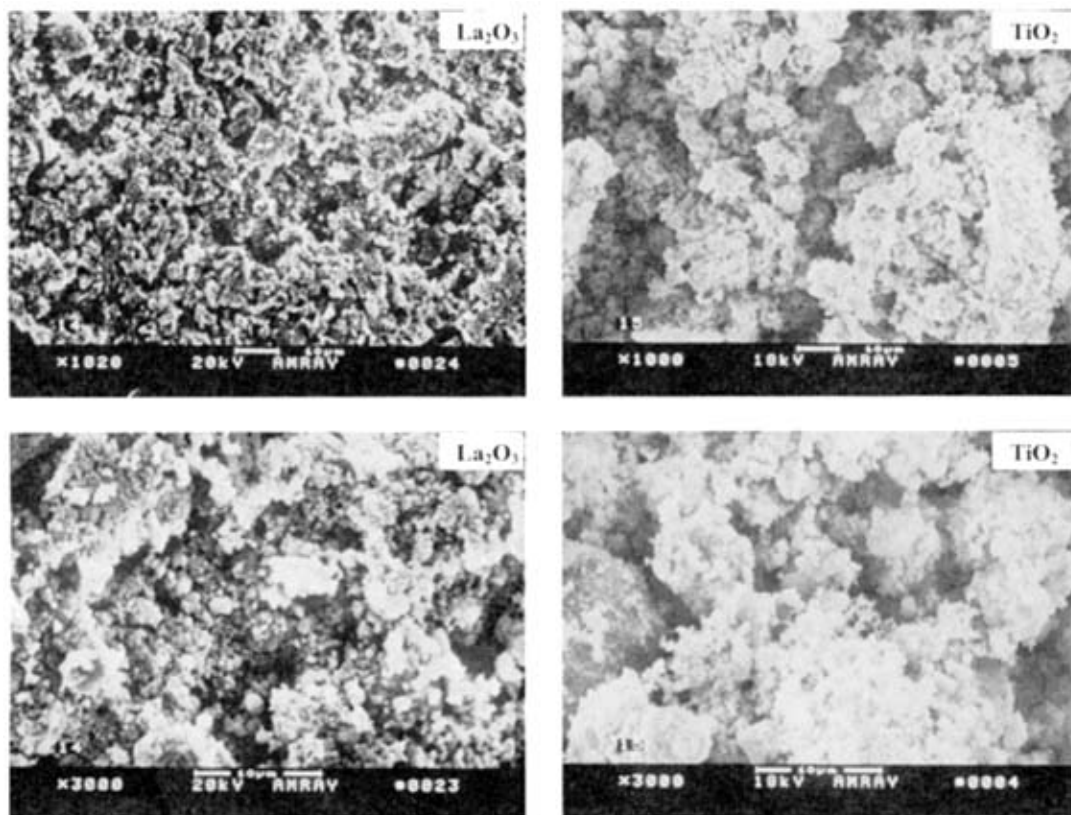


图 3.11 掺入 5wt% PdCl_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器的电压曲线
Fig.3.11 Typical voltage response of additive 5wt% PdCl_2 in ZnSnO_3

在 H_2 气体浓度为 1500ppm 的条件下,气敏检测仪每秒钟取样电压一次,掺入 AgNO_3 和 PdCl_2 添加剂的气敏传感器可得出 3.10 和 3.11 的电压动态变化特性图。从图中我们可以得出以下结论:当氢气进入气箱时,电压快速增加,而且变化的幅度较大,这种大的电压变化有利于检测电路的探测,从而实现实际的检测目的。当打开气箱排气时,掺入 5wt% AgNO_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器的解吸附能力较差,要长时间才能恢复电压稳定,说明传感器对氢气的解吸附能力较差。而掺入 5wt% PdCl_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器的电压曲线在打开气箱排气时,电压能快速恢复稳定。在实验中还发现虽然掺入 5wt% AgNO_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器对氢气的灵敏度较高,但是对气体的解吸附能力较差,可重复使用性较低,实用化价值不大。所以在下一章主要以掺入 PdCl_2 的 ZnSnO_3 制备的氢敏传感器为实验对象展开研究。

3.3.4 SEM 分析

以下分别是掺入 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3 在 1000 倍,3000 倍,8000 倍的 SEM 照片,观察照片我们可以得出以下结论:



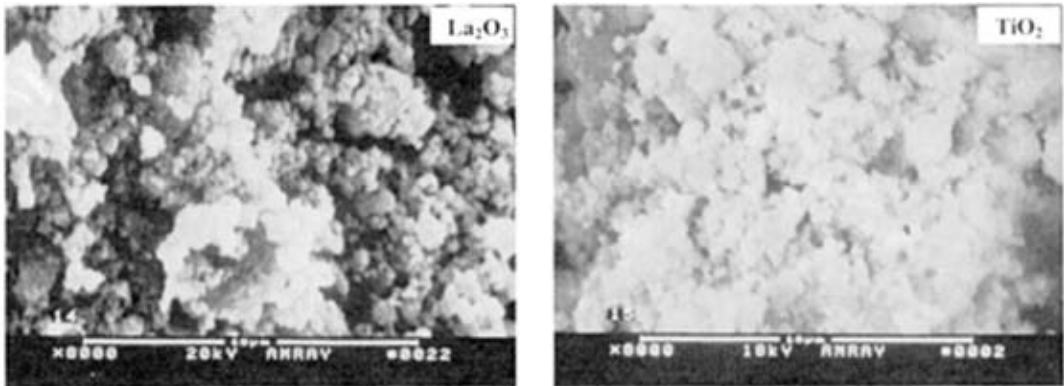
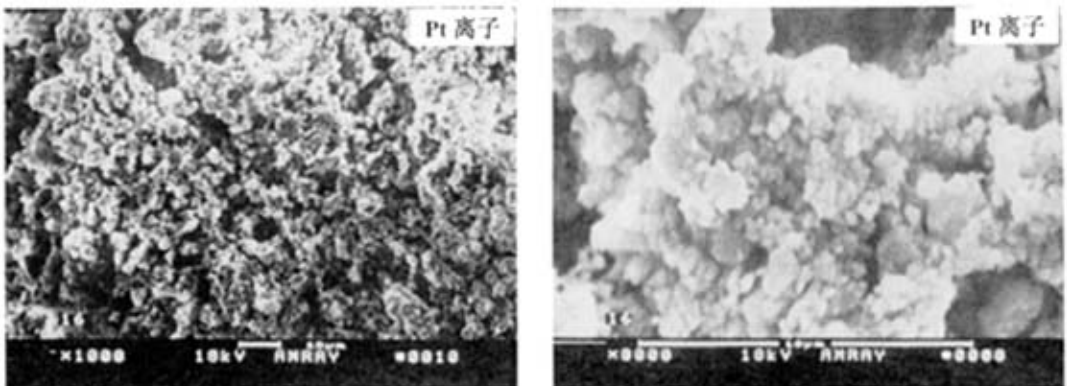


图 3.12 掺入 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3 的 SEM 照片
Fig.3.12 SEM photograph of additive La_2O_3 , TiO_2 in ZnSnO_3

(1) 掺入 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3 的晶粒都比较细小，而且晶粒也分布的较为均匀。

(2) 对比 1000 倍、3000 倍和 8000 倍的 SEM 照片掺入 La_2O_3 的 ZnSnO_3 比掺入 TiO_2 的 ZnSnO_3 敏感层表面气孔和微小裂纹较多。这些缺陷形成的活性中心有利于对气体的吸附。

(3) 掺入 TiO_2 的 ZnSnO_3 比掺入 La_2O_3 的 ZnSnO_3 晶粒均匀一些，但是其团聚现象比掺入 La_2O_3 的 ZnSnO_3 要严重些，在 8000 倍的 SEM 照片下，我们可以清晰观察到掺入 La_2O_3 的 ZnSnO_3 的表面结构相对比较疏松，这将有利于气体的有效吸附，从而提高其对气体的灵敏度。



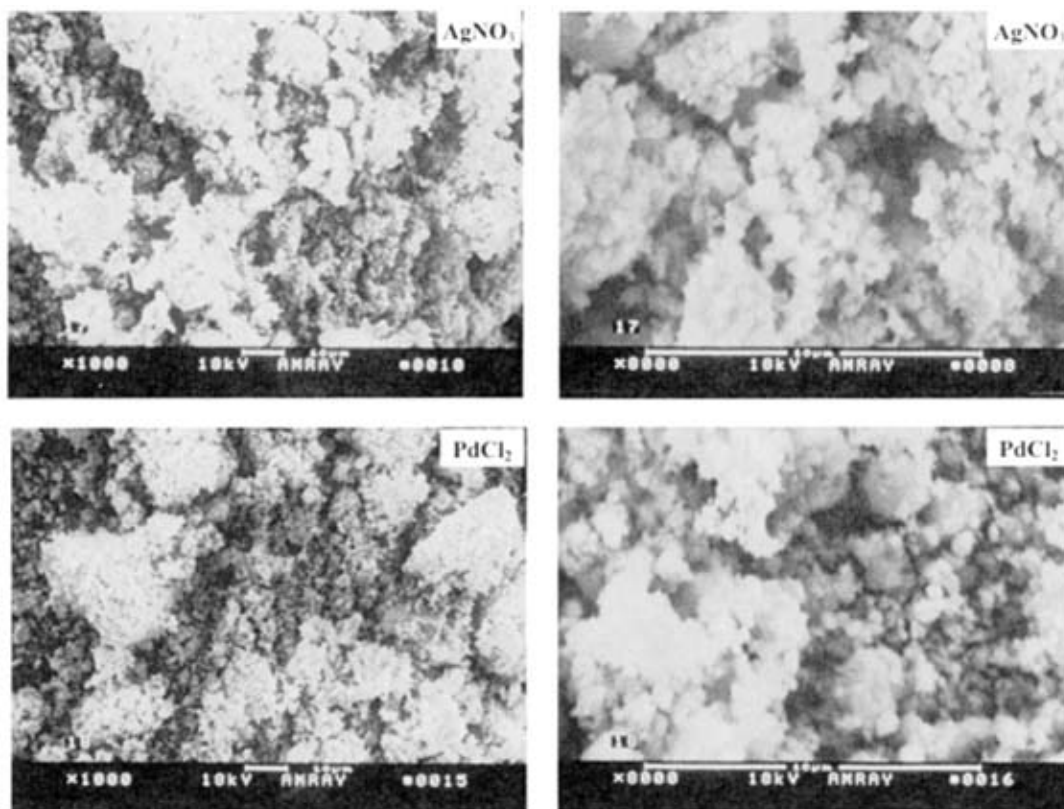


图 3.13 掺入贵金属的 ZnSnO_3 的 SEM 照片
Fig.3.13 SEM photograph of additive noble metals in ZnSnO_3

以上分别是掺入贵金属的 ZnSnO_3 在 1000 倍和 8000 倍的 SEM 照片，我们可得出以下结论：

(1) 掺入贵金属 Pt(用王水溶解后以离子形式存在)， AgNO_3 ， PdCl_2 的晶粒尺寸都较细小，而且颗粒大小较均匀。

(2) 对比它们低倍显微镜下的敏感层形貌，可见掺入贵金属 Pt(用王水溶解后以离子形式存在)的敏感层与掺入 AgNO_3 ， PdCl_2 的 ZnSnO_3 敏感层相比结构致密，从而导致其对气体的灵敏度相对较低。

(3) 在 1000 倍的 SEM 下观察到，表面有较多大的气孔，表面不规则，这些都增加了有效吸附面积。与其它掺入贵金属相比，掺入 PdCl_2 的 ZnSnO_3 的气孔结构要均匀的多，这些均匀的气孔结构对吸附和解吸附起着关键的作用，从而影响着对气体的灵敏度。

3.3.5 掺入 La_2O_3 , TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器的工作周期对乙醇灵敏度的影响

在实验中,我们将掺入 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器不断的重复暴露在浓度为 1000ppm 的乙醇气氛中。如图 3.14 所示,在 12h 到 720h 这个周期中,我们可以观察到,掺入 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3 的气敏传感器在 72h 之前对乙醇的灵敏度随着时间的变化都在呈增长趋势。到 72h 后,气敏传感器对乙醇的灵敏度基本保持稳定。据文献报道:在添加 Pd 的传感器中,不断的氧化-还原反应会使 Pd 粒子重新均匀分布,从而使得灵敏度提高^[73]。因此,掺入 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3 的气敏传感器的灵敏度的进一步提高可能是在不断吸附和解吸 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 时, La_2O_3 和 TiO_2 在 ZnSnO_3 表面的重新分布所造成的。这种均匀化分布能提高气体传感器的灵敏度。从实验可以看出,掺入 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3 的气敏传感器的使用可重复性良好。

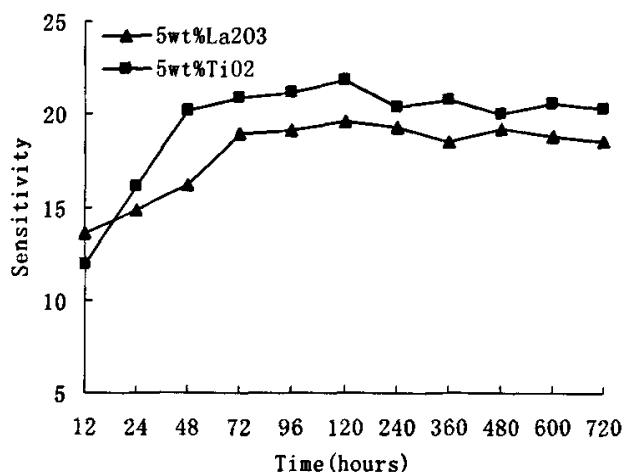


图 3.14 工作时间与灵敏度之间的关系(掺入 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3)

Fig.3.14 The relationship between sensitivity and operating period (additive La_2O_3 , TiO_2 in ZnSnO_3)

3.4 本章结论

选用了 Pt(用王水溶解后以离子形式存在)、 AgNO_3 、 PdCl_2 、 TiO_2 和 La_2O_3 (均为分析纯)对 ZnSnO_3 进行了掺杂实验。发现掺杂后均能不同程度的提高 ZnSnO_3 对乙醇的灵敏度。并用 SEM 对传感器敏感层表面形貌进行了观察,让其中的一些现象得到了合理的解释。具体结论如下:

(1) 与其它掺杂剂相比, La_2O_3 能显著提高 ZnSnO_3 传感器对乙醇的灵敏度,与纯 ZnSnO_3 制备的气敏传感器相比,其灵敏度提高了两倍多。 TiO_2 的掺入也能够较为显著的提高 ZnSnO_3 气敏传感器对乙醇的灵敏度。并且都保持了传感器对

乙醇的选择性。掺入贵金属系列的 ZnSnO_3 传感器对提高对乙醇的灵敏度的效果不是很明显。

(2) 掺入 La_2O_3 后 ZnSnO_3 气敏传感器的工作温度有所降低, 其最佳工作温度为 200°C 。而掺入 TiO_2 后, 其工作温度有大幅度的提高。在同等条件下, 与掺入 TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器相比, 掺入 La_2O_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器工作能耗低, 同时又能显著提高 ZnSnO_3 气敏传感器对乙醇的灵敏度。

(3) 掺入 La_2O_3 和 TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器具有良好的稳定性和可重复性。掺入 La_2O_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器的响应时间达 9s, 恢复时间达 10s; 掺入 TiO_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器的响应时间达 7s, 恢复时间达 12s。

(4) 贵金属 AgNO_3 和 PdCl_2 的掺入可以显著提高 ZnSnO_3 气敏传感器对氢气的灵敏度, 特别是在氢气气氛为 1500ppm 下, 掺入 AgNO_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器对氢气的灵敏度是纯 ZnSnO_3 的 17 倍。掺入 PdCl_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器对氢气的灵敏度是纯 ZnSnO_3 的 15 倍。在对其电压动态变化特性图分析时发现, 虽然掺入 AgNO_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器对氢气的灵敏度较高, 但是传感器对氢气的解吸附能力较差, 可重复使用性较低, 实用化价值不大。所以在下一章主要以掺入 PdCl_2 的 ZnSnO_3 制备的氢敏传感器为实验对象展开研究。

4 ZnSnO₃ 掺杂 PdCl₂ 制备氢敏传感器特性研究

4.1 引言

氢敏传感器在航天和其它工业中已得到广泛应用^[74]。随着氢燃料电池技术在汽车及电力供应领域应用技术的日益完善,对价格相对低廉,结构简单、性能及可靠性高的氢敏传感器的需求也更加迫切。半导体陶瓷变阻氢敏传感器是利用了半导体陶瓷在含氢气气氛中非线性电流-电压特性的变化,或称击穿电压的改变来进行工作的。目前研究的该类材料主要包括 SnO₂ 和 ZnO。在更深入的研究中发现贵金属催化剂^[75]和 Bi₂O₃、Cr₂O₃、Y₂O₃ 等添加剂的加入可以提高 ZnO 和 SnO₂ 气敏传感器对氢气的灵敏度。

钙钛矿型复合氧化物 ZnSnO₃ 是多孔半导体陶瓷材料,通过对其制备技术的完善和掺杂工艺的研究,已经制备出了高灵敏度、高选择性的气敏传感器。但文献上大多是关于其对乙醇气敏性能的报道^[36,58],ZnSnO₃ 掺杂制备的气敏传感器对 H₂ 的探测和机理研究还报道甚少,实验组对 ZnSnO₃ 进行了一系列掺杂实验,在实验结果中发现 ZnSnO₃ 粉末掺杂 PdCl₂ 制备的氢敏传感器对氢气具有较高的灵敏度和选择性,响应-回复时间短,稳定性较好,输出信号容易检测等特点。

文中还研究了不同掺杂量对传感器的影响,发现掺杂量 5wt% 为最佳掺杂量,在此掺杂量下的 ZnSnO₃ 的气敏传感器对 H₂ 有很高的灵敏度。达到了实际应用的要求。有望开发出具有实用价值的氢敏传感器。

4.2 实验

4.2.1 PdCl₂ 的掺入和传感器的制备

称量一定量的 ZnSnO₃ 粉末,取一定量粉末分别与 1wt%、5wt%、10wt% 的 PdCl₂ 均匀混合,加入一定量的粘接剂(正硅酸乙脂)和蒸馏水,用超声波震荡 5~10 分钟。将制得的浆料均匀涂在测试陶瓷管上,在 700℃ 烧结 2 小时,可得烧结型旁热式厚膜气敏传感器。

4.2.2 实验表征

将气敏元件焊入测试板中,所有的气敏测试都在 HW-30A 气敏检测仪上完成(河南汉威)。在引入 C₂H₅OH 气之前,先向测试箱中引入模拟空气。箱内的空气湿度为 50%~70%,温度大约为 18℃ 以及传感元件的工作温度可通过调节加热回路的电压变化。厚膜对乙醇的灵敏度 S 可用 $R_{air}/R_{ethanol}$ 来表示,其中 R_{air} 和 $R_{ethanol}$ 分别表示空气中的电阻以及有氢气存在时的电阻。

4.3 实验结果和讨论

4.3.1 PdCl_2 不同掺杂量对气敏传感器灵敏度的影响

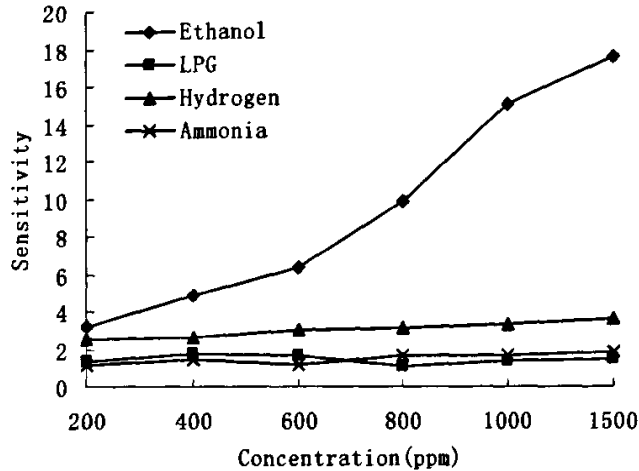


图 4.1 纯 ZnSnO_3 对不同气体的灵敏度

Fig.4.1 The relationship between pure ZnSnO_3 sensitivity and concentration of different gas

对比图 4.1 和图 4.2 可以看出掺入 5wt% PdCl_2 使 ZnSnO_3 对 H_2 的灵敏度值增大最多，在 1500ppm 的气氛下，比纯 ZnSnO_3 对 H_2 灵敏度值提高 15 倍。这可能是因为：金属氧化物 ZnSnO_3 气敏元件处于空气中时^[75,79]，其传感器表面存在不同状态的吸附氧 O_2 、 O^- 、 O^{2-} 使元件电阻升高，当这些吸附氧和空气氧分子处于动态平衡时，元件电阻达到稳定。在高温条件下当氢分子与元件表面接触时，氢分子与传感器表面吸附氧反应生成水，而使吸附氧所带电子释放到敏感层或体内并

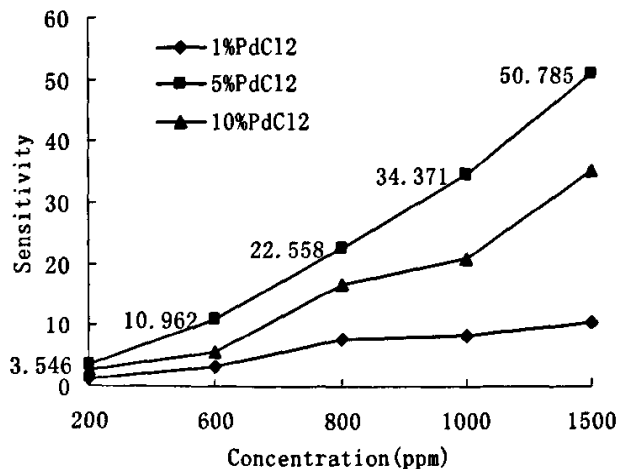


图 4.2 在不同 H_2 浓度下， PdCl_2 不同掺杂量对灵敏度的影响

Fig.4.2 The relationship between added PdCl_2 and concentration

进入导带致使传感器电阻降低, 从而引起薄膜电导率改变的机理进行工作的。反应式可示意如下:



掺入贵金属化合物 PdCl₂ 后, Pd 对 H₂ 有非常好的催化作用, 具有氧的“储存点”作用, 使其不断向气敏材料表面上提供 O⁻, 反应速度加快, 电阻变化明显, 气敏特性提高。从图 4.2 中可知: 掺入 5wt% PdCl₂ 使 ZnSnO₃ 对 H₂ 的灵敏度值提高最明显。这可能是因为 PdCl₂ 掺杂过少(1wt%)催化作用不明显; PdCl₂ 掺入过多时(10wt%), 使掺杂的 ZnSnO₃ 的阻值过大, 在通入 H₂ 前后阻值相对变化不明显。因此掺入适当的 PdCl₂ (5wt%) 对 H₂ 的灵敏度最高。掺入量 5wt% 参考了范志新的最佳掺杂量理论计算公式^[81]。

4.3.2 掺杂 5wt% PdCl₂ 气敏元件选择性的测定

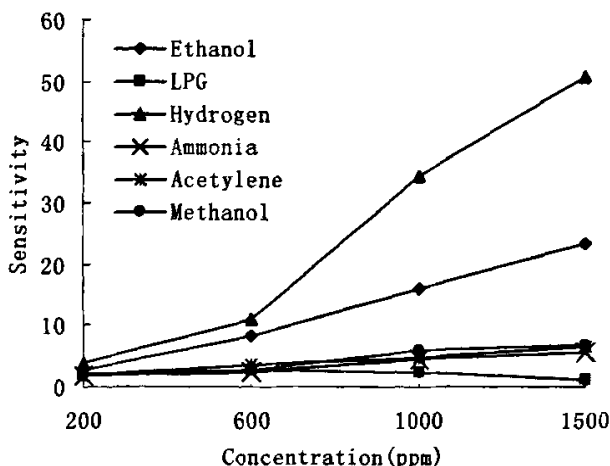


图 4.3 掺入 5wt% 的 PdCl₂ 的 ZnSnO₃ 对不同气体的灵敏度

Fig.4.3 The sensitivity of ZnSnO₃ additive with 5wt% PdCl₂ to various kinds of gases

从图 4.3 中我们可以看出掺 5wt% 的 PdCl₂ 的气敏材料对 H₂ 的选择性和灵敏度都很高, 在 1500ppm 可以达到 50.785, 对 LPG、氨气、乙炔和甲醇的灵敏度很低, 对乙醇的灵敏度好一些。这些现象可能由以下原因导致: 粘接剂正硅酸乙脂在烧结时生成 SiO₂, 可能在 ZnSnO₃ 的表面形成隔离膜^[77], SiO₂ 层为非晶状, 孔隙较小, 在表面形成一层致密的膜。而氢气分子很小^[78], 其分子直径远小于其它气体的分子直径, 氢气可以顺利的通过致密的表面膜, 与吸附氧发生反应。大分子气体 C₂H₅OH 等则不易透过致密的表面膜, 不易与吸附氧发生, 导致其灵敏度较低。其次: 对于厚膜气敏传感器^[80], 催化剂的催化作用主要决定于催化剂的性质和在载体中尺寸大小和分散度。Pd²⁺ 离子的尺寸大小为 0.086nm, 当 Pd²⁺ 离子掺入气敏材料中, Pd²⁺ 离子会均匀地吸附于晶粒表面和气孔孔壁, 吸附的 Pd²⁺ 离

子经高温热处理后, 变成纳米晶 PdO_{1-x} 晶粒, 其分散度很高而且其晶粒尺寸也非常小, 表面电子点缺陷即氧空位浓度随着晶粒的尺寸减小而增大。在这种情况下, 纳米材料的小尺寸效应、表面和界面效应变得非常明显, PdO_{1-x} 晶粒表面电子点缺陷即氧空位就会对气体的吸附特性和灵敏度产生较大的影响。为进一步解释此现象, 我们对掺 5wt% 的 PdCl_2 的气敏材料进行了 SEM 分析并观察其表面形貌。如图 4.4, 从 SEM 图上能看出敏感层有较多纳米微孔, 且分布均匀, 晶粒有一定的硬团聚现象, 但晶粒尺寸仍然比较小。可明显看到表面有较大的气孔, 这样都增加了有效吸附面积, 有利于气体吸附。较多的纳米孔使小分子 H_2 能够更容易进入敏感层, 增大了 H_2 与表面吸附氧的反应机会, 所以使气敏材料对 H_2 的选择性较好。

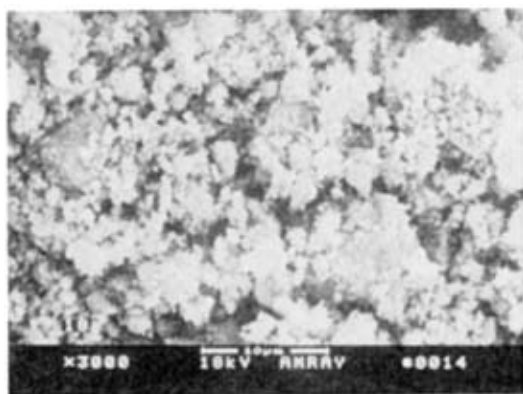


图 4.4 掺入 5wt% 的 PdCl_2 的 ZnSnO_3 的 SEM 图

Fig.4.4 SEM showing surface microstructure of ZnSnO_3 additive with 5wt%

4.3.3 最佳工作温度测定

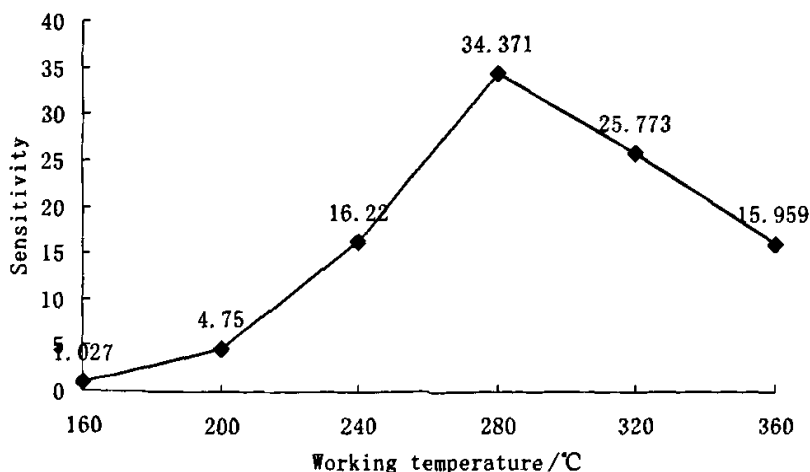


图 4.6 掺入 5wt% 的 PdCl_2 的 ZnSnO_3 传感器的最佳工作温度

Fig.4.6 Optimal working temperature of ZnSnO_3 additive with 5wt% PdCl_2

工作温度是传感器应用中另一个重要指标,在合适的加热温度下,灵敏度才比较理想^[70]。图中显示了掺杂 5wt% PdCl₂ 所制成的 ZnSnO₃ 传感器在测试气体浓度为 1000ppm 时的最佳工作温度。从测试区间 160℃到 360℃我们可以观察到,工作温度为 280℃时,气敏传感器的灵敏度将会达到最大值。工作温度的降低是气敏传感器实用化的关键,气敏传感器工作温度的进一步降低还在研究之中^[82~83]。

4.3.4 电压特性曲线和响应-恢复时间

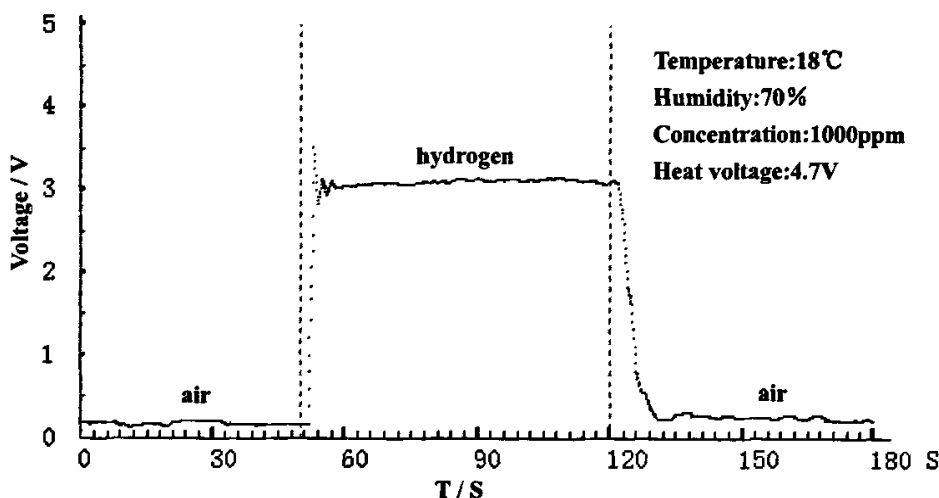


图 4.7 掺入 5wt% 的 PdCl₂ 的 ZnSnO₃ 的电压曲线

Fig4.7 Typical voltage response of ZnSnO₃ additive with 5wt% PdCl₂

从图 4.7 中可以看出:当氢气进入配气箱中,电压快速增加,并迅速达到平衡,去除气体后,电压又迅速减小,气体浓度恒定时其电压有一定波动,这可能是气敏材料表面的不规则(可由 SEM 低倍放大图 3.13 观察到),颗粒分布不均匀,使得电阻稳定性不很好,所以测得的电压特性曲线有一定波动性。此外,还可以看到响应-恢复时间都很短,响应时间为 8s,恢复响应时间为 11s 左右。

4.3.5 长期工作稳定性

在实验中对掺 5wt% 的 PdCl₂ 的 ZnSnO₃ 气敏传感器进行连续性测试(工作气氛为 1000ppm),我们发现开始时随工作时间的增长,其灵敏度有所降低,这可能是因为气敏传感器的敏感层在工作中反复加热使晶粒不断的长大^[84]; ZnSnO₃ 为表面电阻控制型,即利用还原性气体与表面吸附氧作用引起传感器阻值变化来实现检测。气敏传感器在工作加热中可能会使 Pd 离子由敏感层表面向敏感层内扩散,使表面的 Pd 离子量减小。由于膜表面的 Pd 离子的量与化学吸附氧的量有直接关系^[76],所以敏感层表面 Pd 离子的减少将导致化学吸附氧量的减少。这些原因将导致气敏元件的灵敏度降低。在以后的工作时间内,灵敏度基本保持稳定。

工作稳定性也是衡量气敏传感器性能好坏的一个重要指标,对传感器工作稳定性的研究还在进行之中。

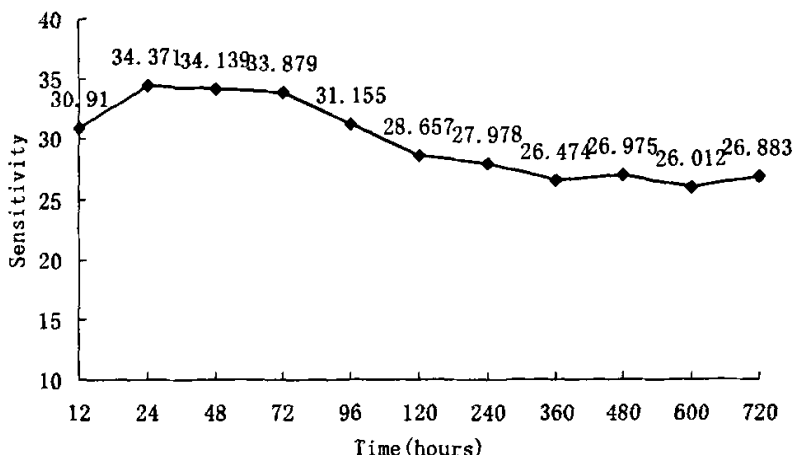


图 4.8 工作时间与灵敏度之间的关系

Fig.4.8 The relationship between sensitivity and operating period

4.4 小结

在上期实验的研究基础上,对 ZnSnO_3 粉末掺杂 PdCl_2 制备的氢敏传感器的气敏性能进行了进一步的研究。结果发现:

(1) 掺入 5wt% PdCl_2 制备的 ZnSnO_3 气敏传感器,在 1500ppm 的气氛下,对 H_2 有较高的灵敏度是纯 ZnSnO_3 的 15 倍,为 50.785。在有其它气体的干扰下,掺入 5wt% PdCl_2 制备的 ZnSnO_3 气敏传感器仍然对氢气具有较高的选择性。

(2) 在工作温度 280℃ 时,掺入 5wt% PdCl_2 制备的 ZnSnO_3 气敏传感器对氢气的灵敏度将会达到最大。气敏传感器的响应-恢复时间很短,响应时间为 8s,恢复响应时间为 11s 左右。足够实际的应用。

(3) 掺入 5wt% PdCl_2 制备的 ZnSnO_3 气敏传感器的稳定性在 96h 后有明显的波动,其工作可重复性和稳定性还在进一步研究之中。

基于以上实验,发现掺入 5wt% PdCl_2 制备的 ZnSnO_3 气敏传感器的氢敏性能良好,有望能成为一种供实际应用的新型氢敏传感器。

5 复合氧化物半导体 ZnSnO_3 传感器气敏机理研究

5.1 引言

随着现代工业的发展和人们环保意识的提高,金属氧化物半导体气敏传感器得到了广泛应用,但是人们对气敏传感器的气敏机理尚不完全清楚,对敏感机理的研究工作也落后于实际应用。主要是由于^[85]: (1)所用半导体材料为多晶而非单晶,存在着大量晶粒间界,不易进行定量描述;(2)为提高器件的气敏特性,常常要在所用半导体材料中掺入某种催化剂和添加剂,它们在基质氧化物半导体中的分布及行为比较复杂;(3)氧化物半导体气敏传感器工作温度一般在 $200^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$;在这样的温度范围内,元件表面与被测气体之间可能发生某种类似化学反应性的变化;(4)被测气体种类繁多、性质各异;(5)被测气体在半导体表面如何吸附(物理吸附还是化学吸附或者两者兼有),其影响因素较多,不易认定。

早在 20 世纪 30 年代研究者就已经发现了半导体金属氧化物与 O_2 、 CO 等气体接触时其电导及功函数会发生变化的现象,60 年代起科学家开始使用气、固界面吸附理论解释这一现象,并利用这种半导体表面现象进行气敏检测^[86]。从 80 年代初,人们在对气敏传感器的应用研究的同时,也开始研究金属氧化物半导体的表面过程和敏感机理,建立了几种能够解释钙钛矿型 ABO_3 气敏特性的气敏机理模型。

5.2 金属氧化物半导体气敏机理

5.2.1 气敏机理模型

电导控制型半导体气敏传感器分为表面电导控制型和体电导控制型两种。对于由与气体的相互作用引起电导率变化的机制,研究人员给出了以下几种定性机理模型,来说明其大概的敏感机理。这些模型主要有如下几种。

(1) 体效应控制型模型^[87~88]。又称体电阻控制理论。有一类金属氧化物半导体材料化学活性强,易被氧化还原,当它们与待测气体接触时,体原子价态会发生变化,进而导致氧化物的电阻发生变化,这种变化与气体浓度相对应,例如, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等气敏材料,它们与还原性气体接触时,材料本身发生氧化还原反应而使材料的电阻改变。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的电阻很大,而 Fe_3O_4 的结构式写为: $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})\text{O}_4$, 它表示在 Fe_3O_4 的密堆积结构中,一半 Fe^{3+} 占据四面体配位,另一半 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 占据八面体配位。一般认为, Fe_3O_4 的低电阻率是由于八面体配位中的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的电子交换而引起的。当材料发生部分还原,生成含有 $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 固溶体。 Fe^{3+} 部分被还原为 Fe^{2+} 时,材料电阻下降;材料脱离还原性气体后,

Fe^{2+} 又被氧化成 Fe^{3+} ，电阻上升，材料复原。

因此， Fe_2O_3 型气敏器件对一些还原性气体如碳氢化合物、氢气等表现了良好的气敏性能。

(2) 整体原子价控制模型^[89]。一般认为，体原子价控制理论主要适用于 ABO_3 型钙钛矿气敏材料。其气敏机理是通过 B 元素和 O 组成的三维孔状结构进行的，当该类型气敏元件与还原性气体接触时，气敏材料表面部分氧能与还原性气体发生反应，导致钙钛矿网状结构破坏，使复合氧化物的电阻显著增加从而表现出气敏性。

(3) 表面电荷层模型^[90]。半导体表面吸附待测气体时，与气体分子之间产生电子交换，造成所谓耗尽层吸附（使半导体电导率下降）和积累型吸附（使电导率上升）。耗尽层吸附是 n 型半导体上的负离子吸附（气体分子从半导体表面获得电子，成为带负电荷的离子）和 p 型半导体上的正离子吸附（气体分子向半导体表面提供电子，形成带正电荷的离子）；相反，如果在 n 型和 p 型半导体表面分别发生正、负离子吸附就称为积累型吸附。实际上，常用半导体气敏材料（不论是 n 型和 p 型）对 O_2 多发生负离子吸附，而对 H_2 、CO、碳氢化合物、酒精等气体多发生正离子吸附。如非化学当量的 SnO_{2-x} ， ZnSnO_3 是 n 型金属氧化物半导体材料。由于材料晶格中氧缺陷，在导带底边缘存在大量的施主能级，当半导体表面吸附外来原子以后，由于不同物质接受电子的能级不同，引起电子从外来原子向半导体或从半导体向外来原子的迁移。由此引起能带的弯曲，使功函数和电导率发生变化。当半导体表面吸附氧化性气体时，气体从半导体表面吸收电子成为负离子，使表面能带向上弯曲，降低了表面电子浓度，使气敏材料的电阻率增加。当半导体表面吸附还原性气体时，气体向半导体表面注入电子，降低了表面能带的弯曲，表面电子浓度增大，因而气敏材料的电阻率降低。该模型能解释气敏传感器在氧化性气体和还原性气体中电阻率变化的规律。

(4) 晶粒间势垒模型^[90]。被吸附气体在晶粒表面形成空间电荷层。根据势垒理论，由于导带与表面态之间存在着能量差，所以导带中的电子会被表面态

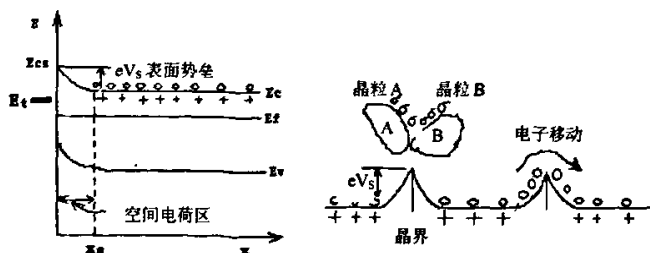


图 5.1 n 型半导体的双电层及能带图

Fig.5.1 Double layer of n-type semiconductor and energy band

俘获, 当然这些被表面俘获的电子也可以从所占据的表面态上返回到导带中, 被俘获的电子(被占据的表面态)会在表面形成一个排斥势垒, 阻止导带中电子进一步进入表面态, 一段时间后, 在导带和表面态之间会建立热力学平衡。对一些晶粒较细的氧化物半导体气敏材料而言, 它的许多电学行为都是由相邻晶面上所形成的双层肖脱基势垒所控制的, 如图 5.1 所示。在晶界处, 会形成势垒, 势垒的高度控制电导。而且:

$$I(T) = I_0(P_{O_2}, T) \exp\left(-\frac{eV_s}{KT}\right) \quad (5.1)$$

$$V_s = \frac{eN_s^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_r N_d} \quad (5.2)$$

eV_s 为表面势垒高度; N_d 为电离施主浓度; 电流的变化和表面吸附的氧离子密度 N_s 有关。

(5) 颈部沟道模型^[91]。图 a 为具有表面受主态的 N 型气敏元件的模型, 即气敏元件的敏感体部分, 图中带黑点的部分为晶粒中部载流子均匀分布的 N 型区(中性区), 晶粒内部和晶粒表面的能级图如图 b 所示, 由于晶粒内部导带载流子浓度较颈部高得多, 因此晶粒体内的费米能级 E_F 比颈部费米能级更接近导带底部, 此时载流子密度可以表示为:

$$n \propto \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{KT}\right) \quad (5.3)$$

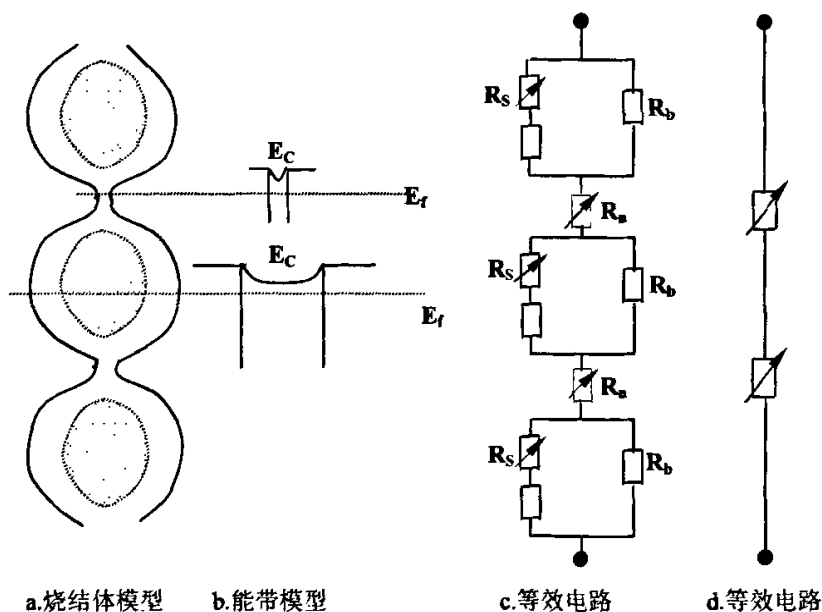


图 5.2 颈部的能带及等效电路图

Fig5.2 Energy band of bottleneck and its equivalent circuit

当颈部半径小于德拜长度（空间电荷区宽度）时，颈部电阻将比晶粒体内电阻大得多，于是三晶粒气敏元件的等效电路如图 c 所示，其中 R_n 为颈部等效电阻， R_b 为晶粒体内等效电阻， R_s 为晶粒表面等效电阻。由 R_b 和 R_s 并联，构成晶粒的等效电阻，当气敏元件吸附气体时， R_b 基本没有变化且数值较低， R_s 和 R_n 受吸附气体所形成的表面电荷层控制而变化，因此可以看成 R_s 被 R_b 短路，图 C 可以简化成图 d 所示的由颈部等效电阻串联而成的等效电路，于是气敏材料的电阻将随气体的吸附量而变化。

(6) 氧离子陷阱势垒模型^[92~93]。氧离子陷阱势垒模型理论是表面吸附机理与晶界间势垒模型的结合，是目前公认的较好的理论。如气敏材料 SnO_2 是一种多晶材料，晶粒大小约为 10^{-6}cm ，由许多小晶粒组成，在晶粒连接处形成许多晶粒间界。正是这些晶粒间界的性质决定着多晶材料的导电特性。氧离子陷阱势垒模型认为在如 SnO_2 对晶晶粒的交界处存在大量的悬挂键及失配位错，这些悬挂键和失配位错可看作氧原子的吸附中心。在高温下这些氧原子从气敏材料中俘获电子而带负电荷，形成电子势垒，相应地也在晶粒中出现电子耗尽现象，晶粒表面由于失去电子而带正电，表面吸附的氧是 O_2^- 、 O^- 、 O^{2-} 之类的负电荷，这样在晶粒间界处形成了一个附加的电子势垒，阻止载流子的运动，使电子迁移率减小。

当还原性气体分子出现时，它们与吸附态的氧离子发生反应，其反应生成物以气态方式被挥发，同时将氧所带的负电荷释放回气敏材料晶粒中，这样既增加了气敏材料中的导电电子，又减弱了晶粒间界处氧离子造成的电子运动势垒，提高了载流子的迁移率，使如 SnO_2 材料的电导率明显增加。

电子越过氧离子势垒以热激发为主，电流密度 J 为：

$$J = \left(\frac{q^2 N_o v_o}{kT} \right) \left\{ \exp \left[- \frac{\frac{1}{2} E_q + E_B - E_F}{kT} \right] \right\} V \quad (5.4)$$

式中： E_q —— 气敏材料禁带宽度；

V —— 外加电压；

E_B —— 势垒高度；

E_F —— 费米能级；

N_o —— 气敏材料导带有效状态密度；

v_o —— 电子运动速度， $v_o = \sqrt{kT / 2\pi m^*}$ ；

m^* —— 电子有效质量；

T —— 绝对温度。

根据氧离子陷阱模型,可以导出晶粒内载流子完全耗尽状态下,SnO₂多晶气敏材料的电阻率还原性气体浓度变化的关系为:

$$\rho = \rho_0 - \frac{2kT}{q^2 N_o v_o} \cdot \frac{m N_i}{L^2 N_D} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \cdot \frac{(c_1 [Rg] / 2c_2 [O_2 g])^{\frac{1}{2}}}{1 + (c_1 [Rg] / 2c_2 [O_2 g])^{\frac{1}{2}}} \quad (5.5)$$

式中: ρ_0 ——无还原性气体时,如 SnO₂ 气敏材料的电导率;

E_a ——陷阱激活能;

N_i ——晶界处氧离子陷阱密度;

m ——常数;

$[Rg]$, $[O_2 g]$ ——分别为环境气氛中还原性气体和氧气的浓度;

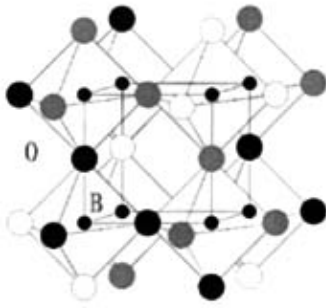
C_1 , C_2 ——反应速度常数。

此模型解释了如 SnO₂ 等 n 型半导体传感器在还原性气体中电阻率的变化规律,同时也能解释其特性与温度、氧分压的关系以及催化剂的作用。

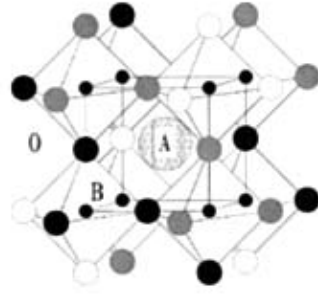
5.2.2 复合氧化物钙钛矿中的点缺陷

金属氧化物半导体的性质与它的缺陷密切相关,晶体内含有各种点缺陷^[94],这些点缺陷对氧化物的电学性质有很重要的影响。定比定律指出,化合物中元素是按一定简单整数比结合的,这种化合比称为化学计量比,按化学计量比化合的化合物叫做化学计量比化合物。然而,大量的实验表明,由于某些化合物中存在大量的点缺陷常常使化合物的化学组成偏离化学计量比,生成连续可变的非化学计量比。正是由于这种非化学计量比形成的点缺陷使之具有半导体性质,并可分为缺氧性和富氧性的半导体,例如 ZnSnO₃、SnO₂ 等都是缺氧性的氧化物或复合氧化物半导体,其相应的非化学计量的缺陷结构式为 ZnSnO_{3-x}、SnO_{2-x}。

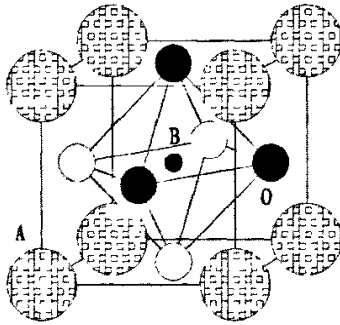
在 ABO₃ 型钙钛矿结构中, B 正离子是 4+价,通常是一种过渡族金属,它与它邻近的氧负离子形成配位数为 6 的八面体,它位于八面体中心^[95]。这八面体是这些结构的基本拼块或单元。如果八面体彼此由每个顶角相互连接,它们形成一个 3-D 网(如图 5.3a)。因为每个顶角氧与相邻的八面体共有,这种构形的组成是 BO₃,并且单位晶胞是简单立方。然而,除非 B 有+6 价,否则这种结构不存在,因为价电荷不能平衡。那么为了平衡这个区域过剩的负电荷,带 2+价的正离子必须被引进结构中。另一方面,在共顶点八面体网中,在单胞中心有一大的空位;带 2+价正离子能占据这些空位;那么单胞仍维持简单立方结构,同时成分是 ABO₃,恰好是图 5.3b 中表示的钙钛矿基本形式。因此,6 配位的八面体是基本结构和构成组块,其共顶点是为化学计算和钙钛矿结构的需要。所以我们可以得到以下启示:



a.假定在中心为缺少 A 正离子的结构



b.A 正离子存在的结构



c.A 正离子作为晶胞的顶点的 ABO_3 钙钛矿结构，表明 BO_6 八面体位于 A 正离子的立方中

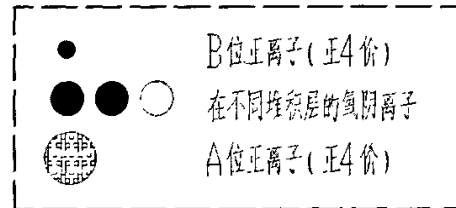


图5.3 理想的 ABO_3 钙钛矿结构

Fig.5.3 Ideal perovskite structure illustrated for ABO_3

(1) 倾向于形成 6 配位数的任何正离子能够占据 B 位置，即使它的化合价不是 4+，但是为了平衡价电荷，在 B 位置的平均化合价通常是 4+。

(2) 2+价的正离子预计有大的原子半径，因为作为一般规律，当化合价增加时，原子半径减小，反之亦然。A 正离子的配位数是 12，根据理论，配位数超过 6，表明存在着更多的离子键。这是可能的，因为在钙钛矿结构中，A 正离子通常是一种碱土金属元素。根据这种观点，我们可以说，具有比较高电离性或者较小极化的任何正离子，能够占据 A 正离子位置，虽然它不是 2+价。但为了平衡价电荷，在这位置的平均化合价是 2+。

(3) 从 (1) 和 (2) 我们能看出 B 正离子有部分共价键特征，换句话说，它比 A 正离子更容易极化，B 离子与邻近氧之间的结合键比 A 正离子更强，因为价电子轨道重叠 S_{ij} 是非零的。如果氧负离子能够被改变，它对正离子价有明显的

影响,例如,一个氧空位能使 B 正离子调整它的价电子轨道,即价态被调整, A 正离子价不容易被调整的原因是它与邻近的氧是离子键结合。因此, A 正离子价变化,周围的氧负离子必须通过产生空位来平衡价电荷,因为氧负离子仅有 2-价,为了平衡这个区域电荷,必定形成氧空位。

这些氧空位的存在影响着钙钛矿的导电机制。

5.2.3 电阻式半导体气敏传感器的空间电荷层

半导体气敏材料主要是利用半导体表面的气体吸附进行反应。因此了解半导体表面的能带结构是十分重要的。这些表面能级将作为施主或受主和半导体内部产生电子授受关系。研究发现,金属氧化物半导体表面存在各种类型的具有一定活性的表面位置。如具有未成键轨道的表面原子,未被阴离子完全补偿的表面阳离子、表面杂质、酸中心和碱中心等,通常将它们称为表面位置。当表面位置被占据时,可以形成具有局部电子能级的表面态,表面吸附离子可以形成受主或施主表面态,同时伴随着电子在表面和体内的电子转移,进而导致半导体表面能带也要发生相应的弯曲,也就是说,此时半导体表面形成了空间电荷区,如 n 型半导体表面存在受主型表面能级时,表面附近的能带往上弯曲,空间电荷层中的电子浓度比内部小,这种空间电荷层称为耗尽层。在空间电荷区中,载流子要发生显著变化,表面电导率也要发生相应的变化。

以 n 型金属氧化物为例,空气中的氧在金属氧化物半导体表面进行化学吸附的结果使电子能移到表面的受主能级中,表面出现了空间电荷区,同时在表面与体内建立起表面势垒。吸附平衡时,势垒高度为 $V_s^{[88,96]}$ (见图 5.4)。

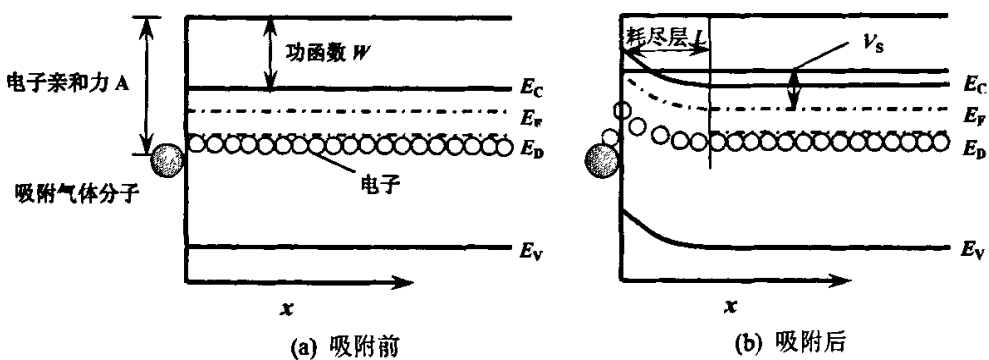


图5.4 n型半导体吸附气体能带图

Fig.5.4 Adsorbed gas of n-type semiconductor energy band

假设:

- ① 在工作温度下,杂质全部电离,满足电中性条件

$$n_b + N_A = p_b + N_D \quad (5.6)$$

式中 n_b ——半导体材料体内自由电子浓度

N_A ——半导体材料体内受主浓度

p_b ——半导体材料体内空穴浓度

N_D ——半导体材料体内施主浓度

② 电子满足 Boltzmann 分布, 则半导体材料体内自由电子浓度

$$n_b = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_F)}{kT}\right] \quad (5.7)$$

表面层内自由电子浓度 $n(x)$

$$\begin{aligned} n(x) &= N_c \exp\left[-\frac{(E_c + eV(x) - E_F)}{kT}\right] \\ &= n_b \exp\left[-\frac{eV(x)}{kT}\right] \end{aligned} \quad (5.8)$$

式中 N_c ——导带底有效态密度;

E_c ——导带能级;

E_F ——费米能级;

$V(x)$ ——表面层势垒高度;

k ——玻尔兹曼常数;

T ——温度。

类似地表面层内空穴浓度

$$p(x) = p_b \exp[eV(x)/kT] \quad (5.9)$$

Poisson 方程为

$$\begin{aligned} \frac{d^2 V(x)}{dx^2} &= \frac{1}{\epsilon} \rho(x) = \frac{e}{\epsilon} [N_D - N_A + p(x) - n(x)] \\ &= \frac{e}{\epsilon} \{N_D - N_A - n_b [\exp(-eV(x)/kT)] + p_b \exp[eV(x)/kT]\} \end{aligned} \quad (5.10)$$

式中 ρ ——体电荷密度;

ϵ ——介电常数。

并考虑到 $x \rightarrow \infty$ 时, $V(x) = 0$, $\frac{dV(x)}{dx} = 0$, 由上式得到:

$$\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)^2 = \frac{2e}{\epsilon} \left\{ (N_D - N_A)V(x) + \left(\frac{kT}{e}\right) \cdot \left[n_b \left(e^{\frac{eV(x)}{kT}} - 1 \right) + p_b \left(e^{\frac{eV(x)}{kT}} - 1 \right) \right] \right\} \quad (5.11)$$

在表面, 应用高斯定理可得:

$$\frac{dV(x)}{dx} \int_{\substack{x=0 \\ V=V_s}}^x = \frac{Q_s}{\varepsilon}$$

Q_s 单位表面上吸附电荷量, 于是有

$$Q_s^2 = 2e\varepsilon \left\{ (N_D - N_A)V_s + \left(\frac{kT}{e} \right) \cdot \left[n_b \left(e^{\frac{eV(x)}{kT}} - 1 \right) + p_b \left(e^{\frac{eV(x)}{kT}} - 1 \right) \right] \right\} \quad (5.12)$$

这就是表面电荷与表面势垒的关系。

由于 $n_b \gg p_b$, 故忽略空穴的作用, 而且认为电子浓度约为 $(N_D - N_A)$ 。在耗尽情况下, 表面电荷密度 $Q_s = (N_D - N_A) d_{sc}$, 其中 d_{sc} 为表面耗尽深度, 这相当于忽略了 Poisson 方程 (5.10) 中等式右边第二、三项, 通过简单计算, 可得到^[97]

$$V_s = \frac{eN_s^2}{2\varepsilon(N_D - N_A)} \quad (5.13)$$

式中, N_s 为单位表面吸附电荷数密度 (表面电荷数密度)。上式表明, 表面势垒高度 V_s 与表面电荷密度平方成正比。

需要指出的是, Weisz^[96]认为, 表面吸附的氧离子只能达到 10^{-3} 到 10^{-2} 层, 比晶格氧离子少得多, 晶格氧离子差不多是一整层。Weisz 限制只对 n 型氧化物半导体适用, 对 p 型氧化物半导体, 氧离子吸附起了注入空穴的作用, 产生了载流子积累层, 因而氧离子吸附覆盖度可以很高。

5.3 ZnSnO₃ 的气敏吸附机理

半导体 ZnSnO₃ 气敏材料是一种多晶体, 存在着晶粒之间的接触和颈部结合。其气敏机理和物理模型还未完善, 为此, 在前人大量实验数据和机理研究的基础上, 建立气敏作用机理和模型框架, 以 ZnSnO₃ 气敏材料为主要研究对象, 进行了初步的研究。

5.3.1 ZnSnO₃ 半导体陶瓷的导电机理

一般通过共沉淀法制得 ZnSnO₃ 的粉末, 粒度小, 晶体结构为钙钛矿型结构, 其容忍因子可以用公式 5.14 计算出来:

$$t = \frac{(R_{Zn^{2+}} + R_O)}{\sqrt{2}(R_{Sn^{4+}} + R_O)} = \frac{75 + 140}{\sqrt{2}(99 + 140)} = 0.63 \quad (5.14)$$

但是其容忍因子比较小 ($t=0.63$), 其实已经小于钙钛矿结构的容忍因子一般要求大于 0.75 的限制。这种结构在高温下, 很不稳定, 容易转变成 Zn₂SnO₄。在低温下, 其晶格畸变也比较严重, 而且, 很容易形成非化学计量比 ZnSnO_{3-x}, 氧空位周围的电子容易激发到导带, 提供导电的载流子。因此, ZnSnO₃ 是典型的 N

型半导体材料。结合实验结果，我们进一步讨论其导电性质。

① 材料电导率和温度的关系^[65, 98]

ZnSnO₃ 导电类型的测量是用热探针来完成的，测试结果为 N 型，即电子型导电。材料电导率 σ 的测量是在空气中进行。它和温度 T 的关系如图 5.5 和图 5.7 所示，图 5.5 中 a 段为低温区(室温~250℃)，电导率随温度上升而增加，近似地呈指数关系，是施主杂质和缺陷电离的结果；b 段为中温区(250℃~450℃)，电导率变化甚小，这是由于在该温区施主能级上的电子已基本电离完，而本征激发浓度又甚小于施主浓度所致；c 段为高温区，表示当温度高于 450℃后，电导率又随温度上升而指数增加，该温区内电子浓度的增加来源于禁带，即本征激发过程，由实验得热学禁带宽度 $E_g = 1.38\text{eV}$ 。由实验可见，该材料具有典型的 N 型半导体特性。在室温~650℃温区，其电导率变化范围很大，从 $10^{-3} \sim 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ 为 5 个数量级。图中 a, c 段电导率与温度的关系为 $\ln \sigma \propto 1/T$ ，其线性较好，利用此特性可开发作温敏元件；而在中温区电导率随温度变化甚小，其温度稳定性好，气敏元件常工作于此温区。从图 5.7 也看出是 ZnSnO₃ 的第一电导峰出现在 360℃，而 SnO₂、ZnO 则分别出现在 200℃及 300℃左右。对 SnO₂、ZnO 表面氧的吸附状态研究表明，这类氧化物的电导在室温~500℃范围内主要受表面化学吸附氧的状态及量所控制，随着温度的提高，吸附氧的状态按 $\frac{1}{2}O_4^- \rightarrow O_2^- \rightarrow 2O^- \rightarrow 2O^{2-}$ 改变。

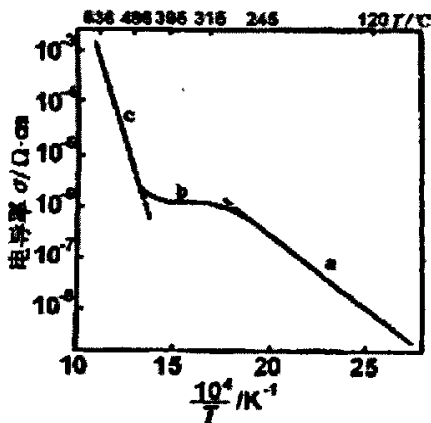


图 5.5 材料电导率与温度的关系曲线
Fig.5.5 Relative curve of conductivity and temperature

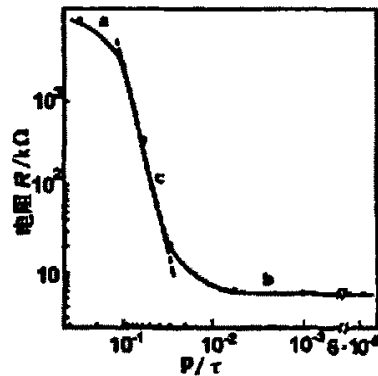


图 5.6 元件电阻和真空度的关系曲线
Fig.5.6 Relative curve of resistance and vacuiry

② 元件电阻和真空度

在真空室进行实验，真空度最高达 $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ，测试元件加热至正常工作温度，其电阻 R 和真空度 P 的关系如图 5.6 所示。由图可知，当真空度小于 13.3Pa

时, 其电阻值很大(图中 a 段); 当真空度在 $13.3\text{Pa}\sim 4.0\text{Pa}$ 时, 其电阻值随真空度上升而急剧下降, 近似呈指数关系, 即 $R \propto P^n$, $n \approx 4$, (图中 c 段), 由此可见, 随着真空度的提高, 表面吸附氧减少, 晶格氧空位也增多, 元件电阻下降; 当真空度接近和超过 1.3Pa 以后, 其电阻值基本不变(图中 b 段)

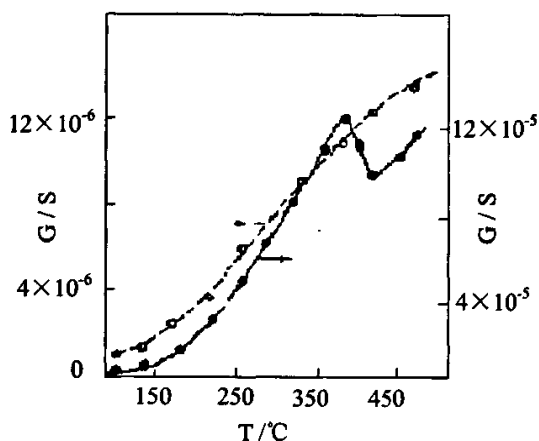


图 5.7 ZnSnO_3 基元件的电导-温度曲线

Fig.5.7 Relative curve of conductivity and temperature

③ ZnSnO_3 表面氧的吸附活化能^[98]

ZnSnO_3 基元件在惰性气氛中的电导要比在空气中大近一个数量级, 且随温度的升高, 无电导峰出现(见图 5.7)。在测试 ZnSnO_3 气敏性能时发现, 用 Ar 作载气对 LPG、乙醇、汽油、CO 等的灵敏度远不如用空气作载气时高。表明 ZnSnO_3 属表面电阻控制型气敏材料。

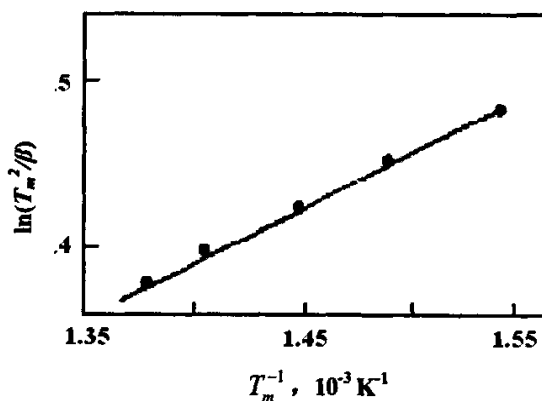


图 5.8 $\ln(T_m^2/\beta)$ 对 $1/T_m$ 的关系图

Fig .5.8 The relationship between $\ln(T_m^2/\beta)$ and $1/T_m$

氧吸附活化能用动态脉冲装置测定,按 $\ln(T_m^2/\beta) = E_a/KT_m - \ln C$ 计算。其中: E_a 为氧吸附活化能, T_m 为电导峰所对应的温度, K 为玻尔兹曼常数, β 为升温速率, C 是与升温速率和温度无关的常数。以 $\ln(T_m^2/\beta)$ 对 $1/T_m$ 作图, 见图 5.8, 从直线的斜率得到氧的吸附活化能 $E_a=0.52\text{eV}$ 。

5.3.2 ZnSnO₃ 的表面反应过程

传感器工作时发生在 ZnSnO₃ 半导体表面的过程有: 气体到固体表面的运输; 气体在固体表面的吸附; 被吸附物之间的反应; 反应产物及被吸附物的脱附; 脱附物及反应产物离开固体表面的输运以及与以上过程相关的电子过程。现根据有关物理、化学家的研究对以上部分过程作一简单论述。

吸附作用是固体表面力作用的结果,但这种表面力的性质至今未被充分了解。为了说明吸附作用,许多学者提出了多种假设或理论,但只能解释有限的吸附现象,可靠的吸附等温线只能依靠实验测定。至今,尚未得到一个通用的半经验方程。用吸附理论来描述覆盖率和气体浓度之间的关系,其中有三种理论用的最多: Langmuir、Freundlich 和 BET 吸附模型。

其中 Langmuir 模型假定条件为:

- a) 吸附是单分子层的, 即一个吸附位置只吸附一个分子;
- b) 被吸附分子之间没有相互作用力;
- c) 吸附剂表面是均匀的。

上述假定条件下的吸附称为理想吸附。

BET 模型假定条件

- a) 吸附剂表面上可扩展到多分子层吸附;
- b) 被吸附组分之间无相互作用力, 而吸附层之间的分子力为范德华力;
- c) 吸附剂表面均匀;
- d) 第一层的吸附热为物理吸附热, 第二层以上为液化热;
- e) 总吸附量为各层吸附量的总和。

Freundlich 公式对气体在中压部分与实验数据符合得很好,但在低压和高压部分则有较大偏差。对液相吸附,常能给出较满意的结果。因此,对于气敏材料表面的吸附一般选用 Langmuir 公式^[99]。

吸附速率与吸附质气体分压和吸附剂表面上吸附位置数成正比。若用 θ 表示吸附剂表面上已被吸附的位置的分率,则吸附速率为: $kp(1-\theta)$ 。已被吸附的分子会从固体表面逸出,称为脱附。显然脱附速率与已被吸附的位置数 θ 也成正比,即脱附速率为: $k'\theta$ 。吸附平衡时,吸附速率与脱附速率相等,即达到了动态吸附平衡,可表示为:

$$kp(1-\theta) = k'\theta \quad (5.15)$$

令: $k_1 = k/k'$ 则上式变为:

$$\theta = \frac{k_1 p}{1 + k_1 p} \quad (5.16)$$

若以 q 表示气体分压为 p 下的吸附量, q_m 表示所有的吸附位置被占满时的饱和吸附量, 则: $\theta = q/q_m$, 式(5.15)经整理可得:

$$q = \frac{k_1 q_m p}{1 + k_1 p} \quad (5.17)$$

式(5.16)称为朗格缪尔吸附等温线方程。

式中 q_m ——吸附剂的最大吸附量;

q ——实际吸附量,

p ——吸附质在气体混合物中的分压;

k_1 ——朗格缪尔常数。

如果有两种气体争夺表面吸附位置, 那么有

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \\ \theta_B &= \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \end{aligned} \right\} \quad (5.18)$$

可见一种气体的覆盖度会由于另一种气体的存在而减小。当 $K_A P_A \ll K_B P_B$ 时, 式 变成:

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \frac{K_A P_A}{1 + K_B P_B} \\ \theta_B &= \frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B} \end{aligned} \right\} \quad (5.19)$$

若又满足 $K_B P_B \ll 1$, 则有

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \frac{K_A P_A}{K_B P_B} \\ \theta_B &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (5.20)$$

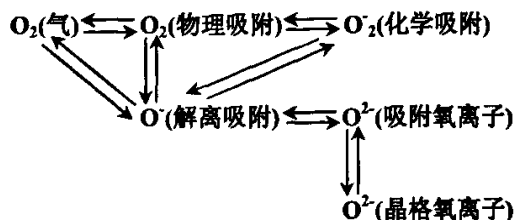
即当气体 B 的浓度增加时, 气体 A 的覆盖度 θ_A 与 P_A 成正比, 与 P_B 成反比, 而气体 B 的覆盖度趋于 1。这意味着如果器件电导取决于弱吸附的气体 A 则可测量气体 A 或气体 B 的浓度; 如果取决于强吸附的气体 B, 吸附接近饱和而使器件电导与气体浓度基本无关。

当两种吸附的气体存在反应时, 若气体 B 的反应速度比 A 气体吸附速度快, 那么气体的覆盖度趋于 0。在反应速度超过气体 B 的吸附前, θ_B 一直会增加, 同

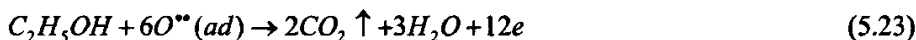
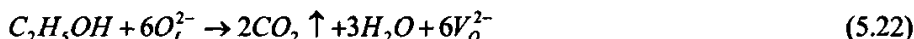
时总的反应速率将取决于气体 A 的吸附速度，氧气和乙醇在 ZnSnO_3 表面就是这样的气体。

5.3.3 ZnSnO_3 的气敏特性

当氧化反应在 ZnSnO_3 上进行时，气相氧、表面吸附氧以及体相中的晶格氧之间存在着如下的动态平衡：

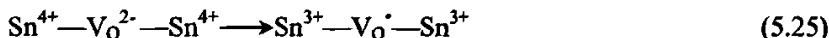
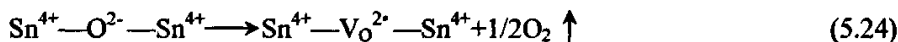


当复合氧化物 ZnSnO_3 气敏材料与乙醇接触后，可能发生下列反应：



式中 O_L^{2-} 表示晶格氧离子， $\text{O}^{**}(\text{ad})$ 表示吸附氧。

对上述反应可知，利用整体原子价控制模型解释：这些反应一方面加剧了材料中的氧离散，使氧空位增多，另一方面又向材料中注入电子，结果氧八面体导电网络遭到破坏， Sn^{4+} 数量降低，材料电阻率上升。这个过程可形象的表示如下：



当乙醇脱离材料时，又会发生下列恢复反应：



这又使得三维导电网络恢复， B^{4+} 数量增多，材料电阻下降。

乙醇的分子中含有极性很强的羟基，对于常规材料，表面活性差，反应活化能高，要求的反应温度高；对于制备的 ZnSnO_3 由于其粒度细小^[100]，表面活性强，降低了吸附活化能，另一方面，大量的活性吸附氧，使晶格网络的破坏与恢复加快，因此与常规材料相比有较短的响应恢复时间。

通过大量的实验数据研究和分析可以看出 ZnSnO_3 对乙醇具有良好的选择性。下面选择醇类对它的表面进行研究^[98]。图 5.9 为 300℃ 下测试的醇类与灵敏度的关系曲线。由图 5.9 可见：（1）对直链醇，随分子中碳原子数目的增大，灵敏度增大；（2）对碳原子数目相同的醇类，按伯、仲、叔顺序灵敏度减小，对叔丁醇的灵敏度仅为 7（正丁醇 S=321）。可以认为醇在 ZnSnO_3 表面的反应机理与其分子中有无 α 氢原子及数目有很大关系，由于羟基的作用使得 α 碳上的氢具有很大

的活性,它不仅参与醇在敏感层上的吸附,还参与醇的氧化反应,叔丁醇由于没有 α 氢原子而难以氧化,这也间接地证明在 ZnSnO_3 表面不可能发生打断碳碳键而进行的氧化反应,对叔丁醇只能在元件表面发生吸附,所以很不敏感。

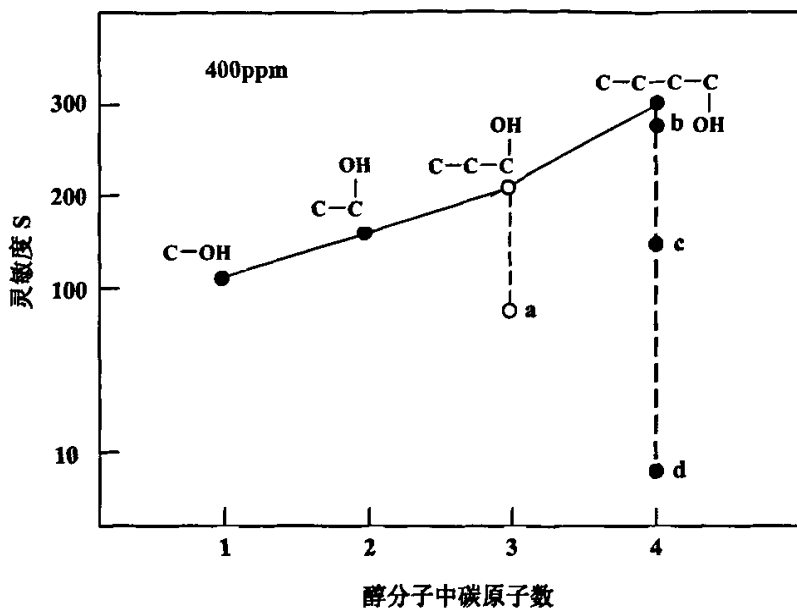
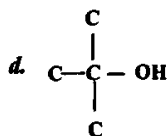
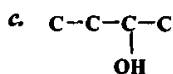
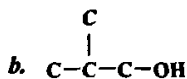
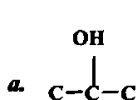


图 5.9 醇类与灵敏度的关系

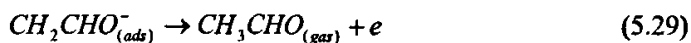
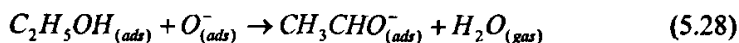
Fig.5.9 The relation of sensitivity and alcohols

注:



当传感器在一定温度 (300°C) 下工作时,必须与环境中的氧发生如前述的平衡关系, $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ 的活性很大,可以与吸附在 ZnSnO_3 上的还原性气体迅速反应。

在排除醇类直接打断碳碳键进行氧化的前提下,一般在敏感层上有两种氧化途径:一是与 α 碳上活性氢原子反应生成醛,另一种是羟基与 β 碳上的氢原子作用生成烯,显然醇在 ZnSnO_3 表面的氧化途径属前者,即吸附氧与 α 碳上的氢原子反应,失水后成醛:



表面反应过程中释放出的电子转移到导带中，成为载流子，从而引起元件电导的增加，实现了检测的目的^[101]。

5.3.4 添加剂的作用机理

在第三章掺杂的实验中，我们发现：添加 La_2O_3 、 TiO_2 和贵金属，均可以提高 ZnSnO_3 气敏传感器对乙醇灵敏度；添加贵金属 AgNO_3 和 PdCl_2 可以显著提高 ZnSnO_3 气敏传感器对氢气的灵敏度；不同的添加剂能改变 ZnSnO_3 气敏传感器对同一种气体的最佳工作温度。由于添加剂对 ZnSnO_3 的气敏特性作用机理比较复杂，现在仍属实验归纳和假设阶段，只能说明部分问题。研究者对于添加剂的作用机理，提出了两种机理模型：溢流机理和费米能控制机理。

溢流机理^[102~104](spill-over mechanism)：一种化学反应。存在于敏感体表面之添加剂微粒，对被检测气体有较大的亲和作用，“被测气体将在较低的温度下更多地在其表面附着。添加剂是镶嵌在敏感体表面的，当添加剂微粒上之附着浓度达到一定值时，被吸附气体将从添加剂上“溢出”而向敏感体表面迁移，进一步和表面吸附氧或晶格氧起反应，并产生相关的一系列电子过程。故使这种敏感体的灵敏度提高和敏感温区降低。添加剂起加剧接触燃烧的作用。温度愈高则这种反应过程愈剧烈，反应速度高到一定程度时，全部反应将在极薄的表面完成，而对势垒高度和耗尽层厚度失去影响，故使灵敏度的响应出现高温截止(cut-off)现象，这样便形成了在一定温区内出现灵敏度的峰值，而且对此峰值可因添加剂的不同而移动就不难理解了。

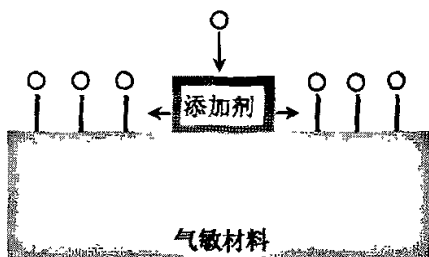


图 5.10 溢流机理

Fig .5.10 Spill-over mechanism

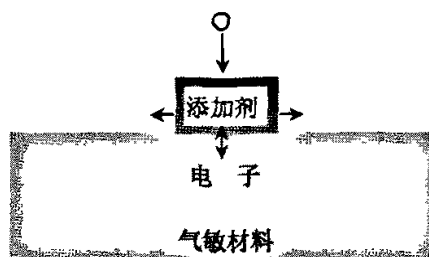


图 5.11 费米能控制机理

Fig .5.11 Fermi energy control mechanism

费米能控制机理^[102~104] (Fermi energy control mechanism)：是电子间的相互作用。添加剂金属如铂、钯等，其功函数比氧化物的功函数大（铂和钯的功函数分别为 5.4eV 和 4.8eV）。在添加物和基质物体接触后，具有大量自由电子的金属对于费米能级的高低将起到控制作用。因而控制着晶界势垒的高低和耗尽层的厚度。如果添加物的粒度足够小，而且分布均匀，则各添加物粒子周围之耗尽层宽度有可能互相重叠。而且，添加物在烧结过程中能限制晶粒的长大。因此，

添加物在表面的存在,将对敏感体的电导起控制作用。

换句话说,两种机理都是发生在氧气与金属氧化物基体的反应的基础上。在有还原性气体存在的情况下,电阻型气体传感器的电阻会随着吸附氧浓度的改变而改变。因此,研究的关键就是添加剂在金属氧化物基体上是如何影响氧气吸附的。

5.4 小结

经研究 ZnSnO_3 是 N 型表面电阻控制型氧化物半导体。由于其钙钛矿结构,存在着大量的氧空位,这些氧空位的存在影响着钙钛矿的导电机制。其导电时的载流子主要依靠掺杂和偏离化学计量比产生的附加能级激发到导带的电子。

ZnSnO_3 表面处的受主杂质,缺陷等是活性中心,有助于气体分子的吸附反应。当两种吸附的气体存在反应时,若气体 B 的反应速度比 A 气体吸附速度快,那么气体 A 的覆盖度趋于 0。在反应速度超过气体 B 的吸附前, θ_B 一直会增加,同时总的反应速率将取决于气体 A 的吸附速度,氧气和乙醇在 ZnSnO_3 表面就是这样的气体。

利用整体原子价控制模型解释了 ZnSnO_3 与气体的相互作用引起电导率变化的机制。 ZnSnO_3 是很适合于探测还原性气体的。由于吸附在 ZnSnO_3 表面的 O^- 比较容易和醇类的 α 碳上的氢原子发生氧化还原反应,且反应生成醛。所以对乙醇有较好的选择性。

对于针对添加剂作用的溢流机理和费米能控制机理,这两种机理都是发生在氧气与金属氧化物基体的反应的基础上。在有还原性气体存在的情况下,电阻型气体传感器的电阻会随着吸附氧浓度的改变而改变。

6 论文主要结论

6.1 主要结论

本论文从制备 ZnSnO_3 粉末开始, 对 ZnSnO_3 粉末掺杂制备的酒敏、氢敏传感器进行了系统的实验研究和理论分析。主要得到了以下结论:

(1) 用离子置换低温烧结法制备出了纯净的纳米级 ZnSnO_3 粉末。此法与传统共沉淀法相比: 反应物是离子之间直接置换, 所以得到的前驱体为纯净的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$; 热处理烧结温度相对较低为 500°C , 操作工艺简单并且能耗少。

(2) L (500C) 法制备出的 ZnSnO_3 气敏传感器, 在工作温度为 250°C , 对 1000ppm 的乙醇气敏的灵敏度达 17.593, 且对 H_2 、LPG、 C_2H_2 、 CH_3OH 干扰能力较强。响应-恢复时间, 分别为 8s 和 9s, 电压特性曲线图良好。

(3) 选用贵金属系列 Pt(用王水溶解后以离子形式存在)、 AgNO_3 、 PdCl_2 和 TiO_2 、 La_2O_3 (均为分析纯) 对 ZnSnO_3 粉末进行了掺杂实验并进行了气敏测试。结果发现: 在乙醇气氛为 1500ppm 的条件下 La_2O_3 能显著提高对乙醇的灵敏度, 是纯 ZnSnO_3 制备的气敏传感器对乙醇灵敏度的两倍多, 为 37.342。 TiO_2 的掺入也能够较为显著的提高 ZnSnO_3 气敏传感器对乙醇的灵敏度。贵金属 AgNO_3 和 PdCl_2 的掺入可以显著提高 ZnSnO_3 气敏传感器对氢气的灵敏度, 特别是在氢气气氛 1500ppm 下, 掺入 AgNO_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器对氢气的灵敏度是纯 ZnSnO_3 的 17 倍。掺入 PdCl_2 的 ZnSnO_3 气敏传感器对氢气的灵敏度是纯 ZnSnO_3 的 15 倍。

(4) 掺入 La_2O_3 制备的 ZnSnO_3 酒敏传感器比纯 ZnSnO_3 酒敏传感器的工作温度有所降低, 其最佳工作温度为 200°C 。而掺入 TiO_2 后, 其工作温度有大幅度的提高。掺入 La_2O_3 的 ZnSnO_3 酒敏传感器的响应时间达 9s, 恢复时间达 10s; 掺入 TiO_2 的 ZnSnO_3 酒敏传感器的响应时间达 7s, 恢复时间达 12s。满足实际的应用要求。传感器的可重复使用性和工作稳定性较好。

(5) 由于掺入 AgNO_3 的 ZnSnO_3 气敏传感器的对氢气的解吸附能力较差。所以对掺入 PdCl_2 的 ZnSnO_3 制备的氢敏传感器进行了研究。实验发现: 传感器对氢气的灵敏度较高而且选择性良好。实验发现 PdCl_2 的最佳掺入量为 5wt%。掺入 5wt% PdCl_2 制备的 ZnSnO_3 气敏传感器在工作温度 280°C 时, 对氢气的灵敏度将会达到最大。气敏传感器响应时间为 8s, 恢复响应时间为 11s 左右。传感器的工作稳定性还在进一步研究之中。

(6) ZnSnO_3 是 N 型表面电阻控制型氧化物半导体气敏材料。当多种气体存在时, 吸附在 ZnSnO_3 表面的 O^- 更容易和醇类 α 碳上的氢原子进行氧化还原反应生成醛, 所以对乙醇有较好的选择性。

6.2 论文的创新之处

(1) 用离子置换低温烧结新法制备了 ZnSnO_3 粉末, 对制备条件进行了系统的实验研究。

(2) 在前期实验基础上, 选用了贵金属对 ZnSnO_3 粉末进行掺杂, 并对掺杂的气敏传感器进行了气敏性能测试。

(3) 对 ZnSnO_3 粉末掺杂 PdCl_2 制备的氢敏传感器的气敏性能进行了系统的实验研究。

致 谢

本课题的选题和研究工作是在导师刘天模教授悉心指导和帮助下完成的。在三年的研究生学习生活期间，刘老师循循善诱的教导、不拘一格思路，严谨求实的治学态度和深厚广博的理论功底令我受益非浅；在生活中，刘老师积极乐观，机智幽默的性格深深地感染了我；同时也教会我们很多做人的道理和处世的哲理；在找工作中也给了我莫大的关心和帮助。在学术上可畏，生活中可爱的刘老师：在此向您表示最真挚的感谢和敬意！希望在以后的工作和学习中仍将听到您的教诲。

感谢材料基础教学实验中心的杨晓明老师、冯大碧老师、张力老师和唐昌发老师在实验期间给予我的无私帮助和指导。感谢电镜室的梁红老师、左汝林老师、还有在热分析和 X 衍射分析方面经验丰富的任勤老师等在实验上的指导和帮助。

在我接触课题到深入课题期间，王中长师兄和赵先锐师兄在实验实践上和理论学习上都给予了我很大帮助；感谢师妹陈爱琳和师弟甘浩宇和我共同完成了很多实验工作，减轻了我的工作量，使我能够按时完成课题！在此表示深深的谢意！

感谢三年中一直相互照顾、彼此关心的胡伟辉师兄和庞亚男师姐以及同宿舍的室友和好朋友们。谢谢你们给予我在生活和学习上的关心、鼓励、理解和快乐。

感谢王金星师兄、邓小卫师兄和周宏翼师兄，以及成丹、刘宇、姜丹、姜廷、卢立伟、彭天成、刘世宇、陈爱琳和邓博等师弟师妹们在生活和学习上给予的帮助！祝愿他们学习进步！

感谢我的爸爸妈妈，焉得谖草，言树之背，养育之恩，无以回报，你们永远健康快乐是我最大的心愿。感谢父母和亲人们给我的支持、鼓励、理解和爱护。

最后感谢各位在百忙中抽出时间来评阅、指导论文和参加我答辩的专家、教授老师们！

谨以此文献给所有在学习和工作中帮助和关心我的老师、同学、朋友和家人们。

利 佳

二 00 七年五月 于重庆

参考文献

- [1] 李冀, 姚哲刚, 王平. 呼吸气体诊断系统的最新进展[J]. 中国医疗器械杂志, 2000, 6(24): 335~341.
- [2] P.Brauer. Über eine Methode zur Lichtsummenmessung an Mischphosphoren mit gemischtem Leuchtstoff[J]. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 1939, 114:245~250.
- [3] 冯晓江, 寇云起等. 美国气体传感器及其应用技术的考察和体会[J]. 传感器世界, 1998, (4):1~5.
- [4] 寇云起. 气敏元件和传感器技术的发展现状[J]. 电子元器件应用, 2001, 3(4): 5~8.
- [5] 蔡可芬. 气敏传感器今后的研究课题[J]. 传感器技术, 1990, 6:16~18.
- [6] GARDER J W, BARTLETT C E D S P N. Sensors and sensory systems for electronic nose[M]. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [7] PASIERB P, KOMORNICKI S, GAJERSKI R. Electrochemical gas sensor materials studied by impedance spectroscopy[J]. Journal of Electroceramics, 2002, 1(8):57-64.
- [8] QUAH S, DANOWSKI K, PANTANO P. Therapeutic micro and nanotechnology Section: microwell array photoimprint lithography: micropost sensors and guidance of PC12 neurite processes[J]. Biomedical Microdevices, 2002, 3(4): 123-130.
- [9] 吴玉锋, 田彦文等. 气体传感器研究进展与发展方向[J]. 计算机测量与控制, 2003, 11(10): 732.
- [10] Yasutake Teraoka, et al. Oxygen-sorptive properties and defect structure of perovskite-type oxides[J]. Chemistry Letters, 1984: 893-896.
- [11] Ginliano Martinelli, et al. Screen-printed perovskite-type thick as gas sensors for environmental monitoring[J]. Sensors and Actuator, 1999(B55):99-110.
- [12] 伯顿 JJ, 加坦著 RL, 林西平译. 新型催化材料[M]. 北京: 石油工业出版社, 1984: 136.
- [13] M. Bursell, M. Pirjamali and Y. Kiros. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ and LaNiO_3 as bifunctional oxygen electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(10):1651~1660.
- [14] M. Takemoto, A. Katada and H. Ikawa. Effect of lattice contraction on magnetotransport properties of layered manganites $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ [J]. Solid State Communications, 1999, 109(11):693~696.
- [15] Xing Liu, Bin Cheng, Hongwei Qin, et al. Preparation, electrical and gas-sensing properties of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$ semiconductor materials[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 2:1~5.
- [16] 李言荣, 恽正中. 材料物理学概论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001: 134.

- [17] Du Shaobin, Wang Jin, Ma Futai, et al. Structure, reduction and catalytic properties of perovskite-like $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ oxides[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1993, 51(2): 415~421.
- [18] I. O. Troyanchuk.. Magnetic properties of the $\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_x$ cation-deficient manganites[J]. *Physics of the Solid State*, 2006, 48(5):898~903.
- [19] I. R. Shein, K. I. Shein, V. L. Kozhevnikov, A. L. Ivanovskii. Band structure and the magnetic and elastic properties of SrFeO_3 and LaFeO_3 perovskites[J]. *Physics of the Solid State*, 2005, 47(11):2082~2088.
- [20] Nitin K. Labhsetwar, A. Watanabe and T. Mitsuhashi. New improved syntheses of LaRuO_3 perovskites and their applications in environmental catalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 40(1):21~30.
- [21] Marta M. Natile, Elisabetta Ugel, Chiara Maccato and Antonella Glisenti. LaCoO_3 : Effect of synthesis conditions on properties and reactivity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72(3):351~362.
- [22] R. Lago, G. Bini, M. A. Peña and J. L. G. Fierro. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using LnCoO_3 Perovskites as Catalyst Precursors[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 167(1):198~209.
- [23] M. Kuras, R. Roucou and C. Petit. Studies of LaNiO_3 used as a precursor for catalytic carbon nanotubes growth[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 265(1):209~217.
- [24] A. Gupta, B. W. Hussey, A. M. Guloy, et al. Growth of Thin Films of the Defect Perovskite $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ by Pulsed Laser Deposition[J]. 1994, 108(1):202~206.
- [25] Przemysław J. Dereń. Spectroscopic characterization of LaAlO_3 crystal doped with Pr^{3+} ions[J]. *Journal of Luminescence*, 2007, (122-123):40~43.
- [26] A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti, et al. Synthesis and characterization of non-stoichiometric LaFeO_3 perovskite[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2001, 79(2):140~145.
- [27] C. Tofan, D. Klvana and J. Kirchnerova. Direct decomposition of nitric oxide over perovskite-type catalysts: Part II. Effect of oxygen in the feed on the activity of three selected compositions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 226(1-2):225~240.
- [28] 李大光, 章弘毅, 张鹤丰等. 钙钛矿复合氧化物的研究与应用进展[J]. *材料导报*, 2006, 20:296~299.
- [29] 俞守耕. 钙钛矿型氧化物在净化汽车尾气催化剂中的应用[J]. *贵金属*, 2001, 22(2):61~66.
- [30] Wiswanathan B. CO oxidation and NO reduction on perovskite oxides[J]. *Catal Rev-Sci Eng*,

- 1992, 34(4):337~354.
- [31] Min-Suk lee, Jorg-Uwe Meryer. A new process for fabricating CO₂-sensing layers based on BaTiO₃ and additives[J].sensors and Actuators B, 2000,68(1-3):293~299.
- [32] Wang Yude, Sun Xiaodan, Li yangfeng, et al. Perovskite-type NiSnO₃ used as the ethanol sensitive material [J].Solid-state Electron, 2000, 44(11):2009~2014.
- [33] Zheng Hong, Sorensen O T.Integrated sensors bases Mg-doped SrTiO₃ fabricating by screen-printing[J]. Sensors and Actuators B, 2000,65(1-3):299~301.
- [34] Ryoichi Mochinaga, Tokihisa Yamasaki, Tsuyoshi Arakawa. Ethanol-sensing properties of SmCoO₃/MO_x (M=Zn, Fe, Sn, In) having a heterojunction in wet air [J].Sensors and Actuators B,2000, 66(1-3):232~233.
- [35] 赵善麒, 徐宝琨. LaFeO₃ 栅膜 FET 气体传感器的研究[J]. 半导体学报, 1994, 15(2): 145~147.
- [36] 王中长, 刘天模, 利佳等. 高纯纳米 ZnSnO₃ 气敏材料的制备及气敏性能[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(12): 1555~1559.
- [37] Tatsumi Ishihara, Hiroki Fujita and Yusaku Takita. Effects of Pt addition for SrSnO₃-WO₃ capacitive type sensor on NO detection at high temperature [J]. Sensors and Actuators B: Chemical 52(1-2):100~106.
- [38] Stojanovic M, Haverkamp R G, Mims C A, et al. Synthesis and characterization of LaCr_{1-x}Ni_xO₃ Perovskite oxide catalysts[J]. Journal of Catalysis,1997, 166(2):315~323.
- [39] 何爱琴, 陈志雄. ABO₃ 型结构陶瓷中的半导化问题[J]. 广州师院学报(自然科学版),1992, 1: 9~14.
- [40] 王中长, 刘天模. 掺杂 ZnSnO₃ 气敏特性及实用性研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 56~59.
- [41] 张英, 张继伦. 提高乙醇气敏传感器性能的途径[J]. 传感技术学报, 2002, 3(1): 87~90.
- [42] 张昭, 彭少方, 刘栋昌. 无机精细化工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 295.
- [43] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J. E. Gallot, M. Bassir and R. Muzychuk. Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding:Part I. Preparation and characterization[J]. Applied Catalysis A: General, ,2001,209(1-2):345~358.
- [44] V. Szabo, M. Bassir, A. Van Neste and S. Kaliaguine. Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part II: Catalytic properties of LaCo_(1-x)Fe_xO₃ in VOC oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002,37(2):175~180.
- [45] Jitka Kirchnerova and Danilo Klvana. Synthesis and characterization of perovskite catalysts [J]. Solid State Ionics, 1999,123(1-4):307~317.
- [46] 薛丽红, 张一玲, 李强, 等. 共沉淀法制备复合钙钛矿结构 PLZST 的研究[J]. 无机材料

- 学报, 2004, 19(3):56
- [47] 李志杰, 王吉德, 刘瑞泉, 等. 铈、钇双掺杂钙钛矿型复合氧化物的合成及其在常压合成氨中的应用[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(1):62
- [48] 徐鲁华, 翁端, 吴晓东, 等. $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Mn}_{(0.7)}\text{Zn}_{(0.3)}\text{O}_{(3+\lambda)}$ 钙钛矿的制备及稀燃条件下氮氧化物的催化还原性能[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(4):378
- [49] 卢周广. 锡酸盐和锆酸盐的水热法制备方法研究[M]. 长沙: 中南大学 2004: 1~50.
- [50] Michel Meunier, Ricardo Izquierdo, Lahcen Hasnaoui, et al. Pulsed laser deposition of superionic ceramic thin films: deposition and applications in electrochemistry [J]. Applied Surface Science, 1998, 127-129:466~470.
- [51] Shao Zhongping, Li Guangtao, Xiong Guoxing, et al. Modified cellulose adsorption method for the synthesis of conducting perovskite powders for membrane application[J]. Powder Technology, 2002, 122(1):26~33.
- [52] 黄云辉, 王哲明, 朱涛, 等. 自掺杂锰基氧化物 $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_{(3+\delta)}$ 的电化学制备[J]. 2001, 22(1):6
- [53] Lu Xuchen, Xu Tingxian and Dong Xianghong. Preparation and characterization of LaNiO_3 A/F ratio-sensitive thin film by sol-gel process based on amorphous citrate precursors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 67(1-2):24~28.
- [54] 赵善麒, 徐宝琨. LaFeO_3 栅膜 FET 气体传感器的研究[J]. 半导体学报, 1994, 15(2): 145~147.
- [55] 祁志美, 张耀华. 浸渍涂布法制备 $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})\text{FeO}_3$ 薄膜及其气敏效应的研究[J]. 功能材料, 1994, 25(1): 59~63.
- [56] Hong Zheng, O. Toft Sørensen. Integrated oxygen sensors based on Mg-doped SrTiO_3 fabricated by screen-printing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 65(1-3):299~301.
- [57] C. M. Chiu, Y. H. Chang. Characteristics and sensing properties of dipped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ film for CO gas sensors[J]. Thin Solid Films, 1999, 342(1-2):15~19.
- [58] 徐甲强, 刘艳丽, 牛新书. ZnSnO_3 纳米粉体的合成及其气敏特性研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(3): 331~334.
- [59] X. Y. Xue, Y. J. Chen, Y. G. Wang, and T. H. Wang. Synthesis and ethanol sensing properties of ZnSnO_3 nanowires[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86:11~14.
- [60] 张天舒, 沈瑜生. ZnSnO_3 的制备工艺、物相组成对电导及气敏性能的影响[J]. 传感器技术学报, 1993, (2): 44~47.
- [61] D. Kovacheva, K. Petrov. Preparation of crystalline ZnSnO_3 from Li_2SnO_3 by low temperature ion exchange[J]. Solid State Ionics, 1998, 109: 327~332.
- [62] J.H. Yu, Current voltage characteristics and selective CO detection of ZnSnO_4 and

- ZnO/Zn₂SnO₄, SnO₂/Zn₂SnO₄ layered-type sensors[J]. Sensors and Actuators B 72 (2001):141~148.
- [63] Wu Xing-Hui, Wang Yu-De. Electrical and gas-sensing properties of perovskite-type CdSnO₃ semiconductor material[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 588~593.
- [64] Xing-Hui Wu, Yu-De Wang, Huan-Lin Liu, et al. Preparation and gas-sensing properties of perovskite-type MSnO₃ (M=Zn, Cd, Ni)[J]. Materials Letters, 2002, 56: 732~736.
- [65] 刘焕林, 吴兴惠. 偏锡酸锌气敏材料敏感机理的研究[J]. 功能材料, 1999, 30(5): 549~550.
- [66] Paraguay D F, Miki-Yoshida M, Morales J, et al. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour[J]. Thin Solid Film, 2000, 373:137~140.
- [67] Bhooloka Rao B. Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64:62~65.
- [68] 徐甲强, 李宝凤, 秦建华等. 贵金属催化剂对锡酸锌气敏特性的影响[J]. 云南大学学报(自然科学版), 1997, 19(1): 79~82.
- [69] 易惠中. 贵金属在气体传感器中的应用举要[J]. 贵金属, 1992, 13(4):63~66.
- [70] R.F. Hicks, H.Qi, M.L. Young and R.G.Lee. Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina[J]. J.Catal, 122(1990): 295.
- [71] J.H. Yu, G.M.Choi. Current-voltage characteristics and selective CO detection of Zn₂SnO₄ and ZnO/Zn₂SnO₄, SnO₂/Zn₂SnO₄ layered-type sensors[J]. Sensors and Actuators B, 2001, 72: 141~148.
- [72] G.Williams, G.S.V.Coles. The gas sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique[J]. Mater. Res. Soc. Bull, 1999, 24 (6): 25~29.
- [73] Junhua Ding, Thomas J. McAvoy, Richard E. Cavicchi, Steve Semancik. Surface state trapping models for SnO₂ based microplate sensors[J]. Sensors and Actuators B, 2001, 77: 597~613.
- [74] 李欣, 王刚. 对石化公司氢气资源化利用探讨[J]. 炼化世界, 2006, 4:24~26.
- [75] Yasuhiro Shimizu, Eiichi Kanazawa, et al. Modification of H₂-sensitive breakdown voltages of SnO₂ varistors with noble metals[J]. Sensors and Actuators B, 1998, 52:38~44.
- [76] 张天舒, 曾宇平, 沈瑜生. Pd 在 SnO₂ 薄膜上的淀积、扩散及对气敏性能的影响[J]. 功能材料, 1996, 27(4): 347~349.
- [77] 祁志美, 张耀华, 李民强等. SnO₂-SiO₂ 双层薄膜氢敏元件的特性研究. 郑州轻工业学院学报[J], 1994, 9(1): 74-78.
- [78] A. Katsuki, K. Fukui. H₂ selective gas sensor based on SnO₂[J]. Sensors and Actuators B, 1998, 52:30~37.
- [79] Takeo Hyodo, Yasuomi Baba, et al. Hydrogen sensing properties of SnO₂ Varistors loaded with

- SiO₂ By surface chemical modification with diethoxydimethylsilane[J].Sensors and Actuators B, 2000, 64:175~181.
- [80] 惠春, 徐爱兰, 陈寿田. 纳米尺度下的钨元素的催化效应及气敏机理[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(4): 315~318.
- [81] 范志新. 多种功能材料最佳掺杂含量定量理论的研究[J]. 河北工业大学学报, 2002, 31(2): 79~82.
- [82] Roopali Srivastava, R. Dwivedi et al. Development of high sensitivity tin oxide based sensors for gas/odor detection at room temperature, Sensors and Actuators B 50 (1998):175-180.
- [83] Jianqiao Hu, Furong Zhu, Jian Zhang, Hao Gong. A room temperature indium tin oxide/quartz crystal microbalance gas sensor for nitric oxide, Sensors and Actuators B 93 (2003):175-180.
- [84] 林光明, 杨华, 周岐发, 张进修. 掺杂对纳米 SnO₂ 晶化及阻温特性的影响[J]. 传感技术学报, 1996, 3(1): 50~54.
- [85] 高国伟. 气敏传感器[J]. 传感器世界, 1996,(3): 40~48.
- [86] 徐毓龙, 周晓华, 曹全喜. 氧化物半导体的表面过程与气敏机理[J]. 传感器技术, 1991, (6): 1~7.
- [87] 康昌鹤, 唐省吾. 气、湿敏感器件及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [88] 陈艾. 敏感材料与传感器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 第五章
- [89] H. Obayashi. J. Solid State Chem, 17, P299, 1976
- [90] Ihokura K. The effect of crystallite size in sintered tin dioxide on changes in electrical conductivity in deoxydisable gases[J]. Sensors Actuators, 1982, 12(50): 99~104.
- [91] 郝虎在, 田玉明, 黄平. 电子陶瓷材料物理[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2002: 第八章.
- [92] 张维新, 柳连俊. 二氧化锡材料气敏机理的研究[J]. 半导体学报, 1989, 10(2): 124~131.
- [93] Coles G S V, Gallagher K J, Watson J. Fabrication and preliminary tests on tin dioxide-based gas sensors[J]. Sensors and Actuators, 1985, 15(7): 89~96.
- [94] 徐毓龙主编. 氧化物与化合物半导体基础[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1991: 第二章, 第三章.
- [95] 王中林, 康振川著. 功能与智能材料结构演化与结构分析[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 第三章.
- [96] 徐毓龙. 金属氧化物气敏传感器(IV)[J]. 传感技术学报, 1996, 3: 72~78.
- [97] S. Roy Morrison 著, 赵璧英译. 表面化学物理[M]. 北京: 北京大学出版社, 1984, 第二章.
- [98] 张天舒, 沈瑜生, 晋传贵. ZnSnO₃ 陶瓷材料气敏特性与导电机理[J]. 应用化学, 1994, 11(2): 31~34.
- [99] 徐毓龙, 曹全喜, 周晓华. 金属氧化物半导体电阻型气敏传感器作用机理[J]. 传感技术学报, 1992, (2): 53~64.

- [100] 刘天模, 赵先锐, 利佳, 邓博等. 纳米偏锡酸锌粉末的制备及气敏性能研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24 (3): 334~336.
- [101] 栾桂冬编著. 传感器及其应用[M], 西安: 西安电子科技大学出版社.2002, 5~30.
- [102] 李标荣. 气敏半导瓷及其敏感机理(上)[J]. 电子元件与材料, 1991, 10(1): 1~6.
- [103] D.S Vlachos, C.A Papadopoulos, J.N Avaritsiotis. Characterisation of the catalyst-semiconductor interaction mechanism in metal-oxide gas sensors[J]. Sensors and Actuators, 1997, 44:458~461.
- [104] S.R.Morrison. Selectivity in semiconductor gas sensors[J], Sensors and Actuators, 1987,12:425~440.

附 录

攻读硕士学位期间发表的主要论文

- [1] 利佳, 刘天模, 赵先锐, 王中长等. Fermi 能级钉扎理论及 ZnSnO_3 气敏材料表面态测定. 重庆大学学报(自然科学版), 2006, 29(5): 55~58.
- [2] 利佳, 刘天模, 赵先锐. PdCl_2 掺杂偏锡酸锌材料的氢敏特性研究. 材料导报, 2006, 20(3A): 35~37.
- [3] 刘天模, 赵先锐, 利佳等. 纳米偏锡酸锌粉末的制备及气敏性能研究. 材料科学与工程学报, 2006, 24(3): 1~4.
- [4] 赵先锐, 刘天模, 利佳. 钙钛矿型 ABO_3 的酒敏机理及制备方法. 材料导报, 2006, 20(3A): 11~14.
- [5] 王中长, 刘天模, 利佳, 余龙等. 掺杂 ZnSnO_3 气敏特性及实用性研究. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 56~59.
- [6] 王中长, 刘天模, 利佳等. 高纯纳米 ZnSnO_3 气敏材料的制备及气敏性能. 硅酸盐学报, 2004, 32(12): 1555~1559.