

掺镁 YFeO_3 固溶体的电导和气敏性能研究*

葛秀涛^a 储向锋^b 刘杏芹^{b**}

(a. 滁州师范专科学校化学系 滁州 239012)

(b. 中国科学技术大学材料科学与工程系 合肥 230026)

摘要: 用化学共沉淀法制备了复合氧化物 YFeO_3 镁掺杂固溶体 $\text{Y}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$ 气敏半导体材料, 并对其相组成、电导和气敏性能进行了研究, 结果表明: Mg^{2+} 在 YFeO_3 的 A 位固溶范围为 $0 \leq x \leq 0.8$; 电导测量显示, 该 p 型固溶材料电导突变温度较纯相 YFeO_3 低 100°C 以上; 900°C 下灼烧 4 h 所得的 $\text{Y}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{FeO}_3$ 粉料制作的元件在 257°C 时对乙醇灵敏度最高, 对 $4.5 \mu\text{mol/L}$ 乙醇的灵敏度高达 44; 选择性较好, $4.5 \mu\text{mol/L}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度是 $45 \mu\text{mol/L}$ Petrol 的 4.0 倍。

关键词: Mg^{2+} 掺杂; YFeO_3 ; 气敏性能; 乙醇

中图分类号: O649.4

文献标识码: A

1 前言

铁酸钇 (YFeO_3) 是近年来所发现的一种新的 p 型半导体气敏材料, 对乙醇有一定的灵敏度和选择性, 但同时也发现它存在着电阻较高、响应恢复较慢等不足。为降低材料电阻, 改善材料表面状态^[1-3], 进一步提高元件对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 气体分子的灵敏度和选择性, 缩短响应恢复时间。考虑到 Mg^{2+} 半径 (0.8 \AA) 与 Y^{3+} 半径 (0.93 \AA) 相近, 并可提高催化剂对乙醇转化为二氧化碳和水的选择性^[4, 5]。我们选用镁对 YFeO_3 的 A 位进行了固溶掺杂, 并对其相组成、电导和气敏性能作了研究。本文将报道其有关结果。

2 实验部分

以分析纯硝酸溶解 Y_2O_3 所得的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和分析纯 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 按 $\text{Y}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$ 化学式的量之比配成混合溶液。以适当速率加入 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 并磁力搅拌至 $\text{pH} = 8.5 \sim 9.0$ 。沉淀经洗涤、抽滤、烘干、研细后, 在 900°C 下灼烧 4 h, 相组成用 XRD 表征。

将制得的粉料加适量粘合剂, 研磨、调浆, 涂成旁热式厚膜气敏元件。通电老化一周, 测其电导-温度曲线, 并用静态配气法测气敏效应。

3 结果与讨论

3.1 材料的物相组成和微结构

* 国家自然科学基金项目 (29571026)、安徽省教委自然科学基金资助项目 (99J10158)。

** 通讯联系人, Email: xqliu@ustc.edu.cn

收稿日期: 1999-02-05; 修回日期: 1999-10-26。

图 1 是不同 Mg^{2+} 含量掺杂产物的 XRD 图, 从图可以看出: Mg^{2+} 掺杂达 10% 时, 材料中将出现少量 $MgFe_2O_4$ 峰, 而小于等于 8% 时无任何杂相. 说明, 只有当镁掺杂量低于 8% 时, 才能形成单一固溶体 $Y_{1-x}Mg_xFeO_3$; 镁的掺入使衍射峰向大角度方向位移. 表 1 列出了用公式

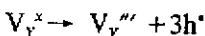
$$d = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2}$$

计算得出的不同镁掺杂材料的晶格常数, 并用算出的晶格常数再进一步计算得出的晶胞体积. 从表中可看出, 随着镁掺杂的增加, 固溶体的晶格常数和晶胞体积逐渐减小; 当镁掺杂量 6% 时, 固溶体 $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ 的晶格常数和晶胞体积分别从 $YFeO_3$ 的 5.284 Å, 5.589 Å, 7.605 Å, 224.593 Å³ 缩小到 5.269 Å, 5.572 Å, 7.590 Å, 222.834 Å³. 表 1 中所列粒径是根据 XRD

图由 $D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$ 算出的, 不难看出, 粒径也是随着镁掺杂量的增加而减小. 纯相 $YFeO_3$ 平均粒径达 33.9 nm, 而掺 6% Mg^{2+} 时降为 28.6 nm, 8% 时只有 26.8 nm. 表明半径小的 Mg^{2+} 取代 $YFeO_3$ 中半径大的 Y^{3+} 形成 $Y_{1-x}Mg_xFeO_3$ 时, 晶格虽畸变缩小, 但其钙钛矿型的稳定结构并未因此而发生任何变化.

3. 2 元件的电导-温度曲线

图 2 是纯相 $YFeO_3$ 和 $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ 固溶体元件在空气中升温速率为 35 °C/min 时测得的电导-温度曲线. 由图可知, 掺 Mg^{2+} 固溶体 $Y_{1-x}Mg_xFeO_3$ 的电导-温度曲线形状与 $YFeO_3$ 比较相似, 只是同温下前者电导要比后者高得多, 电导突变温度也从 $YFeO_3$ 的 470 °C 降为 $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ 的 360 °C. $YFeO_3$ 的导电性是由钇空位引起的^[1],



Mg^{2+} 取代 Y^{3+} 会形成 $Mg^{\bullet}Y$ 缺陷和空穴,

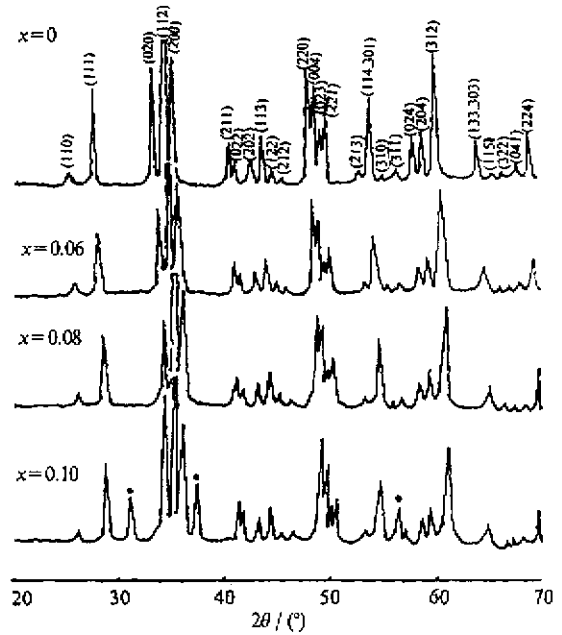
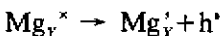


图 1 $Y_{1-x}Mg_xFeO_3$ 材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $Y_{1-x}Mg_xFeO_3$ materials

表 1 掺杂量对材料晶格常数和粒径的影响

Table 1 The effect of x value on the lattice constant and particle size of materials

x	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å ³	D/nm
0.00	5.284	5.589	7.605	224.593	33.9
0.06	5.269	5.572	7.590	222.834	28.6
0.08	5.254	5.555	7.575	221.084	26.8

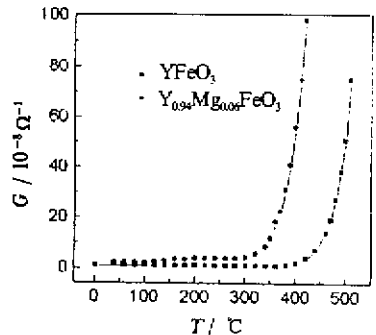
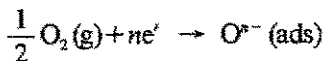


图 2 $YFeO_3$ 和 $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ 在空气中的电导-温度曲线

Fig. 2 The conductance-temperature curves of $YFeO_3$ and $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ in air

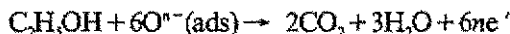
而镁掺入是大量的，产生的缺陷和空穴的数目远高于 V_Y^{\times} 电离所产生的空穴。加之 $Y_{1-x}Mg_xFeO_3$ 比 $YFeO_3$ 更易吸附氧：



导致 $Y_{1-x}Mg_xFeO_3$ 表面空间电荷层内空穴 h^{\cdot} 浓度比 $YFeO_3$ 增加的多，所以，出现图 2 那样的电导-温度曲线。

3.3 元件的气敏效应

图 3 是在 257 °C 下镁固溶量对不同气体灵敏度影响的关系曲线，从图中可看出工作温度为 257 °C 时，镁的掺入对汽油 (Petrol)、液化石油气 (LPG)、CO、 C_2H_2 灵敏度影响不大，而乙醇的灵敏度，随 x 增加迅速增大，这可能与镁离子掺入促进乙醇在材料表面的催化氧化反应^[4, 5] 密切相关。同时从表 1 可看出，随镁含量增加粉料粒径变小，导致材料表面积增大，从而表面吸附氧 $O^{2-}(ads)$ 量增加，反应



将加速，产生更多 e' ，空穴减少，使 R_0 增加，所以 $S(R_0/R_0)$ 变大。至于 $x=0.06$ 灵敏度达最大 S_{max} 后， x 再增加， S 反而下降，机理非常复杂，目前尚不清楚，我们正在研究，但推测其原因可能是当 $x>0.06$ 时，镁含量过大，催化作用更强，粒径更小，氧化反应更加剧烈，吸附氧与 C_2H_5OH 分子间的反应放热使元件表面将因局部受热升温而部分抵消 R_0 的增加，反而可能使灵敏度变小。图 4 是不同掺杂量时元件对乙醇的灵敏度与工作温度的关系曲线，从图可看出，随掺 Mg^{2+} 量的增加，达最大灵敏度 S_{max} 所对应的工作温度已从 $YFeO_3$ 的 220 °C 增加到 257 °C 左右，说明 Mg^{2+} 的掺入使材料表面的氧化学吸附的活化能升高了。

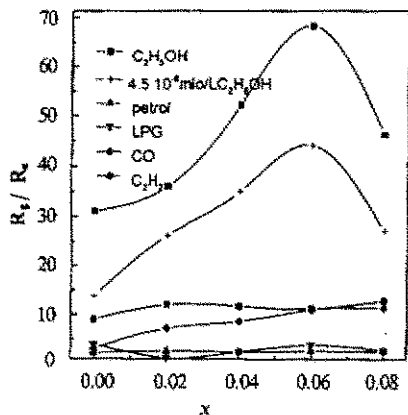


图 3 掺杂量对材料灵敏度的影响 (45 μmol/L, 257)
Fig. 3 The effect of x value on the sensitivity of materials (45 μmol/L, at 257)

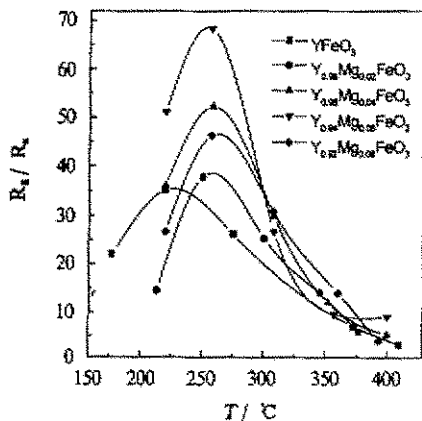


图 4 元件灵敏度 (45 μmol/L C_2H_5OH) 与温度的关系
Fig. 4 The relationship between the sensitivity (45 μmol/L C_2H_5OH) and operating temperature

图 5 是 $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ 元件对不同气体的灵敏度-温度曲线，由图可看出，虽然 Mg^{2+} 掺杂显著提高了元件对 C_2H_5OH 气体的灵敏度，但是几乎没有改变对 Petrol、LPG、 C_2H_2 和 CO 等气体的灵敏度。对 4.5 μmol/L C_2H_5OH $S_{max}=44$ ，接近对 45 μmol/L Petrol 灵敏度的 4.0 倍，对 C_2H_5OH 有较高的选择性。这充分表明 Mg^{2+} 增强了 C_2H_5OH 在材料表面氧化成 CO_2 和 H_2O 的能力。

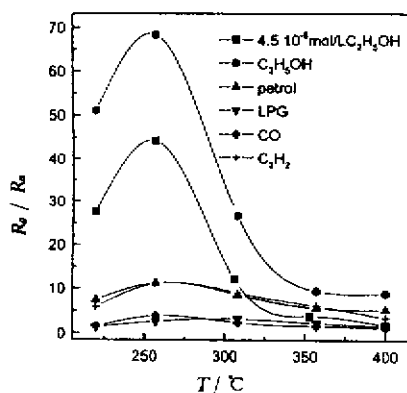


图 5 $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ 对不同气体灵敏度与工作温度的关系
Fig. 5 The effect of operating temperature on the sensitivity of $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ to gases

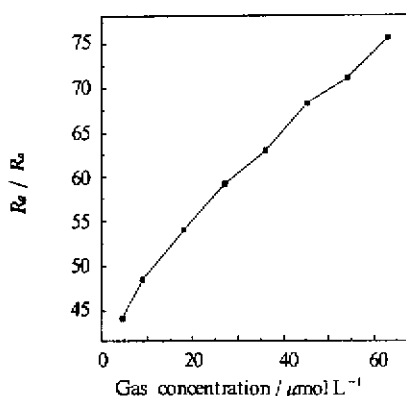


图 6 $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ 在 257 °C 灵敏度与乙醇浓度间关系
Fig. 6 Relationship between the sensitivity and C_2H_5OH concentration

图 6 是 $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ 在 257 °C 灵敏度与 C_2H_5OH 气体浓度间的关系曲线, 从图可以看出, 曲线呈良好的线性关系。此外, 对 $45 \mu\text{mol/L}$ C_2H_5OH 来说, $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ 元件在 S_{max} 对应的 257 °C 下达 S_{max} 的时间不足 1 s, 恢复到 90% R_0 时间是 144 s。而未掺 Mg^{2+} 的纯相 $YFeO_3$ 在 220 °C 下达 $S_{\text{max}}=35$ 为 2 s, 但恢复时间竟高达 10 min 以上。由此可见, Mg^{2+} 掺杂不仅极大地提高了元件对 C_2H_5OH 的灵敏度和选择性, 而且亦缩短了恢复响应时间, 为应用开发该类酒敏材料奠定了基础。

4 结 论

采用化学共沉法, 通过镁掺杂固溶, 当 $0 \leq x \leq 0.8$ 时可得复合氧化物 $YFeO_3$ 固溶体 $Y_{1-x}Mg_xFeO_3$, 固溶体电导远大于同温度下的纯相铁酸钇, $x=0.06$ 的固溶体材料所制成元件的电导突变温度已下降到 360 °C, 比纯相低 100 °C。导电机理是材料的本征激发和 Mg^{2+} 束缚的 h^+ 电离及化学吸附氧使表面空间电荷层 h^+ 浓度增加的综合效应; 900 °C 下灼烧 4 h 的 $Y_{0.94}Mg_{0.06}FeO_3$ 粉料制作的元件在 257 °C 下对 $4.5 \mu\text{mol/L}$ 乙醇的灵敏度达 44, 是 $45 \mu\text{mol/L}$ Petrol 的 4.0 倍, 有良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Lingbing Kong, Yusheng Shen. *Sensors and Actuators*, 1996, B(30): 217
- [2] Zeng Huanxing (曾桓兴), Wang Hong (王 弘), Shen Yusheng (沈瑜生), Xiang Shaoyun (向少云). *Materials Science Progress* (材料科学进展), 1989, 3: 215
- [3] Fang Guojia (方国家), Liu Zuli (刘祖黎), Zhang jie (张 杰), Yao Kailun (姚凯伦). *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), 1997, 11: 357
- [4] Wiley R J, et al. *Journal Materials Research*, 1987, 28: 1418
- [5] Zhang Tianshu (张天舒), Shen Yusheng (沈瑜生), Zhang Ruifang (张瑞芳), *Journal of Functional Materials* (功能材料), 1995, 26: 294

Studies on Conductance and Gas-sensing

Properties of $\text{Y}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$

Ge Xiutao^a Chu Xiangfeng^b Liu Xingqin^{b*}

(a. Department of Chemistry, Chuzhou Normal College, Chuzhou 239012)

(b. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The paper reports the preparation and the gas-sensing properties of $\text{Y}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$, prepared by chemical co-precipitation method. Y_2O_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and HNO_3 were used as starting materials. Y_2O_3 was dissolved in HNO_3 and mixed with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution according to intended ratio, the $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution was dropped into the mixed solution to make Fe^{3+} , Mg^{2+} and Y^{3+} coprecipitate. The coprecipitate were washed by distilled water, filtered, dried at 100°C , milled and calcined at 900°C for 4 h. Mg^{2+} doping decreases the lattice constants and size of the material. When $x \leq 0.8$, the curie temperature of $\text{Y}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$ is 100°C than that of YFeO_3 and the conductivity of the sensor based on $\text{Y}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$ is higher than that of the sensor based on YFeO_3 . The reason for it is that Mg^{2+} doping forms many holes which can be indicated by the equation: $\text{Mg}_Y^x \rightarrow \text{Mg}_Y' + h^\bullet$. The sensitivity to $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ of the sensor based on $\text{Y}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$ is higher than that of sensor based on YFeO_3 , but the sensitivity to other gases of the sensor based on $\text{Y}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$ is almost equal to that of sensor based on YFeO_3 which may be because Mg^{2+} play a catalytic role in the reaction of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oxidation. The sensor based on $\text{Y}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{FeO}_3$ exhibits highest sensitivity to $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ at 257°C , and $S_{4.5 \mu\text{mol/L C}_2\text{H}_5\text{OH}}/S_{45 \mu\text{mol/L Petrol}} \approx 4.0$. It is a promising gas-sensing material.

Key word Mg^{2+} doping, YFeO_3 , Gas sensing property, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Education Committee of Anhui province (99J10158).

** To whom correspondence should be addressed.