

镁掺杂对 In_2O_3 电导和气敏性能的影响*

葛秀涛^{a**}, 倪受春^b

(滁州师范专科学校 a 化学系, b 物理系, 滁州 239012)

摘要: 用共沉淀法制备了 Mg^{2+} 掺杂的 In_2O_3 纳米粉, 研究了镁掺杂对 In_2O_3 电导和气敏性能的影响. 结果表明: MgO 和 In_2O_3 间可形成有限固溶体 $\text{In}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.40$); Mg_{In}^+ 电离的空穴对材料导带电子的湮灭, 使掺镁纳米粉的电导变得很小; $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{In}^{3+}) = 1:2$ 共沉淀物于 900°C 下热处理 4 h, 用所得的纳米粉制作的传感器在 $320 \sim 370^\circ\text{C}$ 下, 对 $45 \mu\text{mol/L}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度达 102.5, 为相同浓度干扰气体 Petrol 的 12 倍多.

关键词: Mg^{2+} ; $\text{In}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$; 电导; 酒敏传感器

中图分类号: O649.4 **文献标识码:** A

1 引言

n 型半导体氧化物 In_2O_3 广泛用于低浓度氧化性气体 O_3 和 NO_2 的检测^[1-5]. 而用于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等还原性气体的报道甚少. 基于适量镁有提高酒精在材料表面气体灵敏度的作用^[6-7], 我们用化学沉淀法制备了 Mg^{2+} 掺杂 In_2O_3 纳米粉, 并系统地研究了其材料的相组成、电导和气敏性能. 发现 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{In}^{3+}) = 1:2$ 共沉淀物于 900°C 下热处理 4 h 所得纳米粉制作的传感器对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 有良好的气敏性.

2 实验部分

取适量蒸馏水将粉状分析纯 In_2O_3 (中国医药上海化学试剂公司) 调成糊状, 按稍过量于化学计算量加入浓 HNO_3 (AR 级, 南京化学试剂厂) 溶解稀释成 0.1 mol/L , 与 0.1 mol/L 分析纯 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液按 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{In}^{3+}) = 0:1, 1:9, 2:8, 1:2.5, 1:2, 1.5:2$ 和 $1:0$ 配成 7 个混合溶液. 磁力搅拌下加入适量 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (AR 级) 和少许分析纯浓氨水, 至 $\text{pH} = 11.5 \sim 12.5$ 沉淀完全. 沉淀物经洗涤、烘干、研细后, 在空气气氛下置马福炉中于 900°C 热处理 4 h.

热处理所得的微粉用日本理学公司的 D/Max - γ A 转靶 X 射线衍射仪表征.

准确称取一定量纳米粉与适量 PVA 粘合剂充分研磨并均匀涂敷于长 8 mm、内外径分别为 1.6 和 2 mm 的陶瓷管芯表面上, 空气气氛中于马福炉里 300°C 预烧 1 h, 600°C 热处理 2 h, 450°C 下老化 7 天. 分别用动、静态配气法测其电导和气敏性能^[8-9]. 灵敏度 S 定义为材料在空气中所具有的电阻 R_0 与在还原性气体中电阻 R_g 之比, 即 $S = R_0/R_g$.

3 结果与讨论

3.1 微粉的 XRD 分析

不同 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{In}^{3+})$ 沉淀物在 900°C 下热处理 4 h, 所得微粉的 XRD 见图 1.

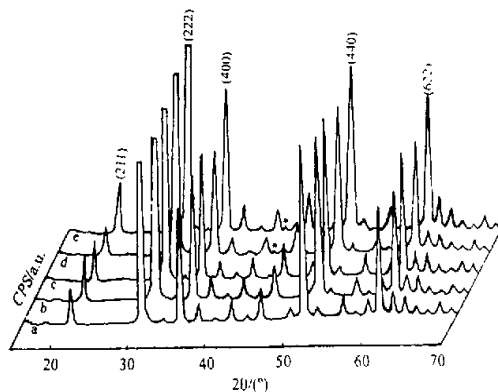


图1 不同 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{In}^{3+})$ 沉淀物在 900°C 热处理 4 h 的 XRD 图
a-e: $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{In}^{3+}) = 0:1, 1:9, 2:8, 1:2.5, 1:2$; ∇ : MgO

Fig. 1 The XRD patterns of different $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{In}^{3+})$ precipitation powder sintered at 900°C for 4 h

* 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(2001kj183).

** 通讯联系人, E-mail: gxt59228@mail.cz.ah163.net

收稿日期: 2001-10-17; 修回日期: 2002-02-02.

由图1可见,当 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})=1:2.5$ 时,体系中出现 MgO 杂相,而 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})\leq 2:8$ 时,都为单相 $\text{In}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$,这说明,在此条件下只有当 $0\leq x\leq 0.40$ 时,才能形成 $\text{In}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ 固溶体; x 值的增加,衍射峰向小角度方向发生了位移。

表1列出了从XRD的(211)、(400)、(440)和(622)衍射峰用布拉格方程算出的平均晶格常数和由谢乐公式 $D=0.78\lambda/\beta\cos\theta$ (β 是以弧度为单位的衍射峰的半峰宽)计算出的平均粒径。

表1 不同 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})$ 沉淀物在900℃热处理4h的晶格常数和粒径

Table.1 Lattice constant and particle size of different $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})$ precipitation powder sintered at 900℃ for 4 h

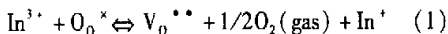
$n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})$	a/nm	$V/10^{-3}\text{nm}^3$	D/nm
0:1	1.00915	1027.70	33.64
1:9	1.01067	1032.25	32.65
2:8	1.01128	1034.22	31.76
1:2.5	1.01128	1034.22	29.41
1:2	1.01128	1034.22	28.66

由表1可见,随 x 值的增加晶格常数变大.这可能与半径相近的 Mg^{2+} (0.080 nm)取代 In_2O_3 晶体中半径为0.081 nm的 In^{3+} 后,阴阳离子间的吸引力大大降低^[10]有关. $x\geq 0.40$ 后,晶格常数保持不变,表明 Mg^{2+} 不能进入 In_2O_3 晶格只能以 MgO 形式包裹在 $\text{In}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ 内外表面^[11];晶粒粒径随镁掺杂量的增加而减小,这表明第二相 MgO 有控制主相粒子长大的作用。

3.2 传感器元件的电导-温度特性

图2是纯的 In_2O_3 、 $\text{In}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{In}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$ 、 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})=1:2$ 和纯 MgO 传感器元件的电导-温度($G\sim T$)特性曲线.在 $G\sim T$ 图上,除纯 MgO 电导几乎为零外,其余物相的电导峰分别发生在320、320、280和280℃,均显示具有n型半导体材料表面电阻控制特征^[10].随 Mg^{2+} 掺杂量的增加,各物相的电导迅速下降。

从室温至320℃,随温度升高,由于900℃热处理过程中反应生成了大量氧空位 $V_o^{\bullet\bullet}$



在室温时对其周围价带电子捕获形成的电中性氧空位 V_o^{\times} 的电离

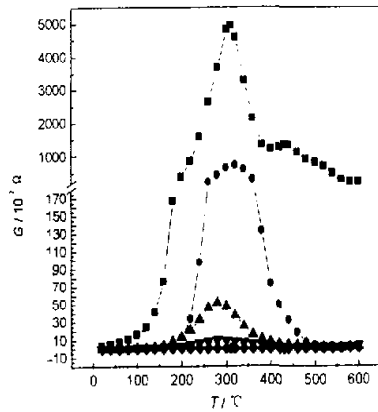
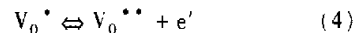
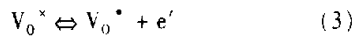
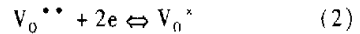


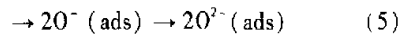
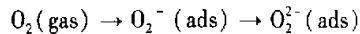
图2 传感器的电导-温度特性

■ - pure In_2O_3 , ● - $\text{In}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$, ▲ - $\text{In}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_3$, ▼ - $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})=1:2$, ◆ - pure MgO

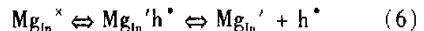
Fig.2 Conductance-temperature behaviors of the sensors in air



因此,随温度升高,纯相 In_2O_3 元件电导急剧上升.高于320℃时 G 达最高值后,由于吸附氧从材料导带获取电子而发生价态转换



材料电导呈整体下降; $\text{In}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ 电导相对纯 In_2O_3 较小,且 x 值越大电导下降的越多.这可能与大量 $\text{Mg}_{\text{In}}^{\times}$ 的存在有关,因为随温度升高,该缺陷也会像氧空位一样发生电离



这些新生成的正空穴可湮灭(3)、(4)式产生的电子



使进入导带的电子数剧减,宏观上则表现为电导的变小; $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})=1:2$ 样品的电导比纯 In_2O_3 低得多,则可能是式(6)、(7)和电导低的 MgO 掺入所致。

2.3 传感器的气敏性能

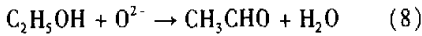
表2描述了不同 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})$ 沉淀物在900℃下热处理4h所得纳米粉制作的传感器,在320℃下对45 μmol/L不同还原性气体的灵敏度.由表2可知, $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})=1:2$ 样品传感器元件在320℃下,对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度最高;纯 In_2O_3 和其它 Mg^{2+} 掺杂元件对测定的Petrol、 C_2H_2 、LPG和CO的灵敏度均很小, MgO 无任何气敏性.这说明尽管 MgO 本身不是气敏材料,但其在合适条件下适

表2 不同 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})$ 沉淀物在 900°C 下热处理 4 h 所得样品对 $45\ \mu\text{mol/L}$ 还原性气体的灵敏度

Table 2 Sensitivity of sample of different $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})$ precipitation powder sintered at 900°C for 4 h to $45\ \mu\text{mol/L}$ reducing gases

Reducing gases	$n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+})$						
	0:1	1:9	2:8	1:2.5	1:2	1.5:2	1:0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	13.9	27.1	41.0	72.3	102.5	79.5	1.0
Petrol	3.2	3.3	3.0	4.3	8.0	9.5	1.0
C_2H_2	10.4	7.7	5.5	13.7	17.7	15.5	1.0
LPG	2.2	2.4	2.5	5.5	4.7	4.5	1.0
CO	1.9	2.3	2.5	6.5	5.8	5.5	1.0

量存在时,亦有促进 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在钨氧化物表面脱氢成醛 $\text{CH}_3\text{CHO}^{[21]}$



提高材料对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 灵敏度的作用.

$n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+}) = 1:2$ 沉淀物在不同温度下热处理 4 h 所得微粉制作的传感器,在 320°C 下,对 $45\ \mu\text{mol/L}$ 还原性气体的灵敏度如图 3 所示. 由图 3 可以看出,仅 900°C 下热处理 4 h 所得纳米粉对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 有较高的灵敏度,而其它热处理温度下所得纳米粉对所测定的还原性气体的灵敏度都较小.

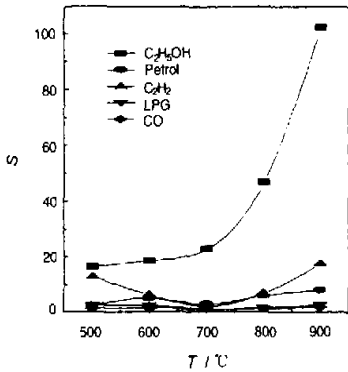


图3 热处理温度与灵敏度的关系

Fig. 3 Relationship between sintered temperature and sensitivity

图 4 是 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{In}^{3+}) = 1:2$ 沉淀物在不同温度下热处理 4 h 所得纳米粉制作的传感器对还原气体灵敏度与工作温度间的关系. 从图 4 可以看出,不同温度下元件对 Petrol、 C_2H_2 、LPG 和 CO 的灵敏度较小;随温度的升高,元件对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度迅速增加,当在 $320 \sim 370^\circ\text{C}$ 达最大值后,温度再升高灵敏度则下降. 对 $45\ \mu\text{mol/L}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度高达 102.5,对 $4.5\ \mu\text{mol/L}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度仍 29.1,为高浓度 ($45\ \mu\text{mol/L}$) 干扰气体 Petrol 灵敏度 8.0 的

3.6 倍多. 这说明该材料可在较宽工作温度范围内,对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 保持较高的灵敏度和良好的选择性. 由图 5 可见,我们所制作的传感器元件在 320°C 下对

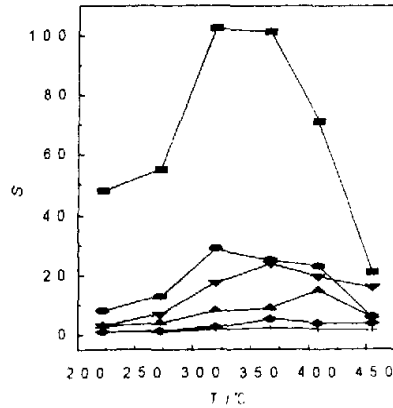


图4 元件灵敏度与操作温度间的关系

■ $45\ \mu\text{mol/L}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ● $4.5\ \mu\text{mol/L}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
▲ $45\ \mu\text{mol/L}$ Petrol, ▼ $45\ \mu\text{mol/L}$ C_2H_2 ,
◆ $45\ \mu\text{mol/L}$ LPG, + $45\ \mu\text{mol/L}$ CO

Fig. 4 Relationship between sensitivity and operating temperature

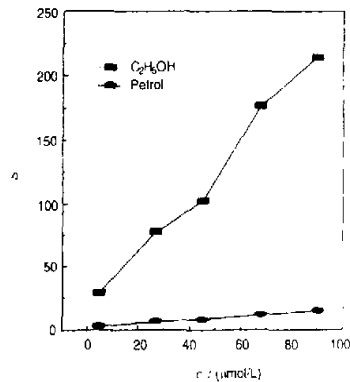


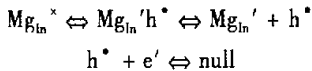
图5 元件灵敏度与气体浓度间的关系

Fig. 5 Relationship between sensitivity and gas concentration

C₂H₅OH 和干扰气体 Petrol 的灵敏度与浓度呈良好的线性关系,且 Petrol 对 C₂H₅OH 的检测几乎无干扰。此外,对 45 μmol/L C₂H₅OH 的响应-恢复时间分别为 20 和 75 s。表明 C₂H₅OH 及其氧化产物 CO₂ 和 H₂O 在该材料表面上有较快的吸脱附速率。

3 结论

用共沉淀法制备了 In_{2-x}Mg_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.40) 及其与 MgO 掺杂纳米晶微粉;由于 Mg_{In}^x 电离出的空穴 h^{*} 对导带电子的湮灭



随 x 值增大,固溶体电导迅速降低;电阻很大的 MgO 在 In_{2-x}Mg_xO₃ 材料表面的包裹,导致了其样品 n(Mg²⁺):n(In³⁺) = 1:2 的电导几乎与纯 MgO 相当;900℃ 下热处理 4 h 所得的 n(Mg²⁺):n(In³⁺) = 1:2 样品在 320℃ 下对 45 μmol/L C₂H₅OH 的灵敏度达 102.5,即使对 4.5 μmol/L C₂H₅OH 的灵敏度仍为 29.1,为高浓度(45 μmol/L)干扰气体 Petrol 灵敏度的 3.6 倍多;在 320~370℃ 时,对 C₂H₅OH 有较高的灵敏度和良好的选择性。且灵敏度 S 与 C₂H₅OH 和 Petrol 浓度呈良好的线性关系。有望开发为一类新型酒敏材料。

参 考 文 献

- [1] Gurlo A, Barsan N, Ivanovskaya M, Weimar U, Gopel W. *Sensors and Actuators B*, 1998, **47**: 92
 [2] Romanovskaya V, Ivanovskaya M, Bogdanov P. *Sensors and*

Actuators B, 1999, **56**: 31

- [3] Gurlo A, Ivanovskaya M, Barsan N, Schweizer - Berberich M, Weimar U, Gopel W, Dieguez A. *Sensors and Actuators B*, 1997, **44**: 327
 [4] Ivanovskaya M, Bogdanov P. *Sensors and Actuators B*, 1998, **53**: 44
 [5] Bogdanov P, Ivanovskaya M, Comini E, Faglia G, Sberveglieri G. *Sensors and Actuators B*, 1999, **57**: 153
 [6] Ge Xiutao (葛秀涛), Chu Xiangfeng (储向峰), Liu Xingqin (刘杏芹). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 349
 [7] Zhang Tianshui (张天舒), Shen Yusheng (沈瑜生), Zhang Ruifang (张瑞芳). *Journal of Functional Materials* (功能材料), 1995, **26**: 294
 [8] Ge Xiutao (葛秀涛), Gao Feng (高峰), Liu Xingqin (刘杏芹). *Journal of University of Science and Technology of China* (中国科学技术大学学报), 2000, **30**: 92
 [9] Ge Xiutao (葛秀涛), Li Yonghong (李永红), Liu Xingqin (刘杏芹), Shen Yusheng (沈瑜生). *Acta Chimica Sinica*, (化学学报), 2001, **59**: 311
 [10] Nitta M, Otani S, Haradone M. *J. Electro. Mater.*, 1980, **9**: 727
 [11] Wang Ying (王英), Chun Yuan (淳远), Zhu Jianhua (朱建华), Zhu Haiyan (朱海燕), Qin Yu (秦玉), Xu Qinhua (须沁华). *Chin. J. Catal.* (催化学报), 1999, **20**: 409
 [12] Shigenori Matsushima, Tomoki Maekawa, Jun Tamaki, Norio Miura, Noboru Yamazoe. *Chem. Lett. Jap.*, 1989, **845**

Effect of MgO Doping on the Conductance and Gas-sensing Properties of In₂O₃*

Ge Xiutao^{***}, Ni Shouchun^b

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

Abstract Micro-powder of In₂O₃ doped with MgO is prepared by chemical coprecipitation, effects of Mg²⁺ on the conductance and gas-sensing properties of In₂O₃ was investigated. The results demonstrated that limited solid solution In_{2-x}Mg_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.40) can be formed between MgO and In₂O₃. Positive protons produced in the ionization process of Mg_{In}^x can null the electrons in the conductive gap and this decrease the electrical conductance of the micro-powder significantly. The sensor based on the n(Mg²⁺):n(In³⁺) = 1:2 chemical coprecipitation raw powder sintered at 900℃ for 4 h, to 45 μmol/L C₂H₅OH can be 102.5 at 320~370℃. This is twelve times more than that of same concentration petrol.

Key words Mg²⁺, In_{2-x}Mg_xO₃, Conductance, Ethanol-sensing sensor

* Project supported by the National Natural Science Foundation of Anhui Education (2001kj183).

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: gxt59228@mail.cz.ah163.net