

文章编号: 1000-324X(2002)03-0526-05

$\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 半导体气敏材料的制备和性能研究

葛秀涛¹, 冯 剑¹, 侯长平¹, 李永红¹, 倪受春², 刘杏芹³

(1. 滁州师范专科学校化学系, 安徽滁州 239012; 2. 滁州师范专科学校物理系, 安徽滁州 239012; 3. 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 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($0.0 \leq y \leq 0.50$) 固溶纳米晶微粉, 并对其制备条件、物相组成、微结构、电导和气敏效应作了系统研究. 结果表明: 钴 B 位掺杂铁酸钇材料呈典型的 p 型半导体导电行为, 同温下固溶体电导不仅大于纯相 YFeO_3 的电导而且随湿度增加其电阻迅速下降; 243°C 下 $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 传感器元件对乙醇有较高的灵敏度和良好的选择性. 有望开发为一类新型 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 信息敏感材料.

关 键 词: 钴掺杂; $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 固溶体; 电导; 酒敏传感器

中图分类号: TN 304 **文献标识码:** A

1 引言

复合金属氧化物半导体气敏材料广泛用于有毒有害易燃易爆气体的检测. CdFe_2O_4 ^[1]、 ZnSnO_3 ^[2]、 CdSnO_3 ^[3] 和 YFeO_3 ^[4] 对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 显示良好的气敏性, 但它们在选择性等气敏效应方面仍有待通过新工艺和掺杂改性来提高. 基于 ABO_3 钙钛矿型 YFeO_3 钴 B 位掺杂纳米晶微粉作为气敏材料的研究目前尚未见文献报道的事实. 用化学共沉淀法制备了 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, 并对其相组成、微结构、电导和气敏性能作了系统研究.

2 实验部分

以 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 分析纯 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为原料, 据 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, 按 $n(\text{Y}^{3+}) : n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{Co}^{2+}) = 1 : (1-y) : y$ 物质的量比配成一系列混合溶液, 磁力搅拌下适当速率加入 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 并控制 $\text{pH}=8.5\sim 9.0$ 至完全共沉淀. 沉淀经洗涤、过滤、 90°C 干燥并研细后, 于空气中在马弗炉里 900°C 下灼烧 4h.

产物微粉的相组成和微结构用日本理学公司的 D/Max- γ A 转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 表征.

准确称取一定量产物微粉加适量 PVA 粘合剂充分研磨并均匀涂敷于 Al_2O_3 陶瓷管上, 空气中在马福炉里 300°C 预烧 1h 后再在 600°C 热处理 2h, 400°C 老化 6 天稳定后. 分别用动、静态配气法测其电导和气敏性能. 灵敏度 S 定义为传感器在还原性气体中具有的电导 R_g 与在空气中所具有的电导 R_a 的比值.

收稿日期: 2001-06-04, 收到修改稿日期: 2001-08-29

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金 (2001kj183)

作者简介: 葛秀涛 (1959-), 男, 副教授. E-mail: gxt59228@mail.cz.ah163.net

3 结果和讨论

3.1 产物微粉相组成和微结构的 XRD 分析

不同钴含量共沉淀粉在 900°C 下热处理 4h 所得产物微粉的 XRD 谱如图 1 所示.

从图可以看出, 不同钴含量样品的主相均是正交晶系 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$; 当钴掺杂量达 60% 时, 体系中出现 CoFe_2O_4 杂相 (JDCPS 卡号为 3-864), 而不大于 50% 时都为单相. 这说明, 此条件下只有当钴掺杂量 $y \leq 0.50$ 时, 才能形成 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 固溶体、且固溶范围 $0 \leq y \leq 0.50$; 钴的掺入使衍射峰向大角度方向发生了位移. 表 1 列出了由 XRD, 用 $d = (h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)^{-1/2}$ 算出的晶格常数. 由表 1 可知, 随钴含量 y 值的增加, 固溶体的晶格常数逐渐变小. 这可能是部分 $\text{Co}^{2+}(0.074\text{nm})$ 被氧化成半径比 $\text{Fe}^{3+}(0.064\text{nm})$ 小些的 $\text{Co}^{3+}(0.063\text{nm})$ 、晶格畸变而缩小的结果 [5].

3.2 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 电导 - 温度和 $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 的电阻 - 湿度特性曲线

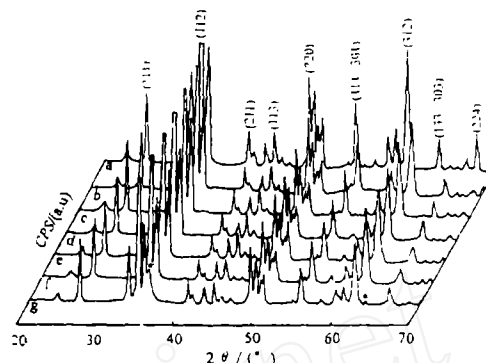


图 1 不同钴含量粉料在 900°C 下灼烧 4h 所得产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the products with different cobalt contents calcined at 900°C for 4h

a, b, c, d, e, f, g stand for $y=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$ and 0.60 , respectively. *- CoFe_2O_4

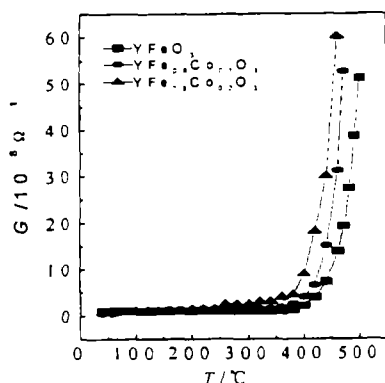
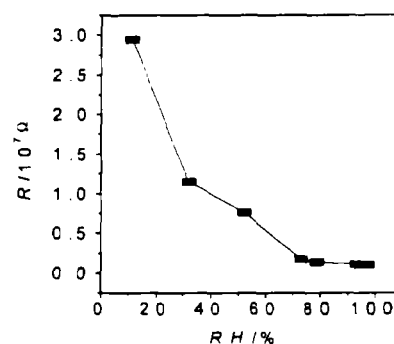
表 1 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 微粉的晶格常数和粒径

Table 1 Lattice constant and particle size of $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ powders

y	a/nm	b/nm	c/nm	$v/10^{-3}\text{nm}^3$
0.00	0.5284	0.5589	0.7605	224.54
0.10	0.5269	0.5580	0.7589	223.12
0.20	0.5263	0.5572	0.7586	222.46
0.30	0.5254	0.5555	0.7560	220.65
0.40	0.5239	0.5538	0.7545	218.91
0.50	0.5210	0.5521	0.7487	215.36

图 2 和图 3 分别描述了 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 传感器元件在空气中的电导 - 温度 ($G-T$) 和 $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 元件在 243°C 下具有的电阻与相对湿度 ($R-RH$) [6] 间的关系.

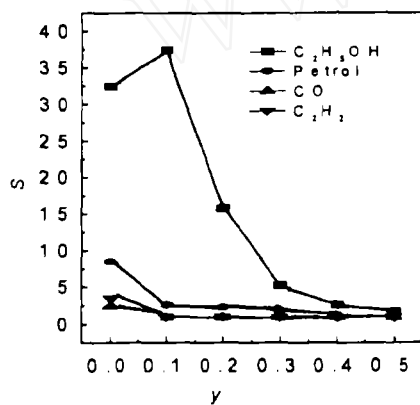
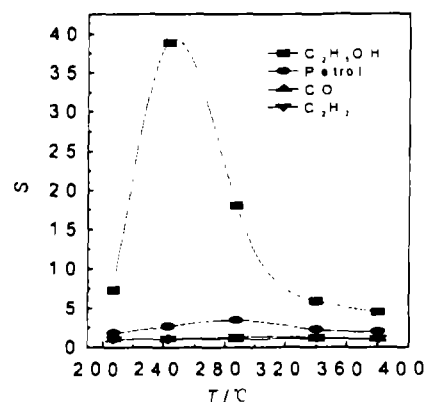
由图 2 可以看出: YFeO_3 、 $\text{YFe}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_3$ 和 $\text{YFe}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_3$ 从室温到 470 、 410 和 370°C , 随温度升高, 电导增加很少, 仅达电导突变温度 470 、 410 和 370°C 体系所获能量能克服价带与导带间能隙、载流子浓度骤增时, 电导才突然增大. 据此, 我们认为该材料与 YFeO_3 一样是典型的 p 型半导体 [4,7,8]; 同温下所测固溶体的电导随 y 值增大而增大. 其主要原因可能是 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 材料的禁带宽度变窄和 Co_{Fe}^x 缺陷电离产生的 h^\bullet 所致.

图 2 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 微粉的电导 - 温度特性Fig. 2 Conductance-temperature characteristics of $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 图 3 243°C 下 $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 的电阻 - 湿度曲线Fig. 3 Resistance-characteristics of $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ at 243°C

由图 3 可知: 同温下随空气中湿度的增加, $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$ 传感器元件的电阻迅速下降; 达 $RH \approx 75\%$ 时, 湿度再增加电阻下降缓慢. 这可能与材料晶粒间界在不同湿度下吸附水的数量和所产生的导电质子数不同有关.

3.4 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 传感器的气敏特性

图 4 描述了 243°C 操作温度下不同 y 值元件对 $45\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 不同气体的灵敏度.

图 4 243°C 下 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 对 $45\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 还原性气体灵敏度与 Co^{2+} 含量的关系Fig. 4 Influence of Co^{2+} doping amount on $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ sensitivity to some reducing gases ($45\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) at 243°C图 5 $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 对 $45\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 还原性气体灵敏度与操作温度间的关系Fig. 5 Dependence of sensitivity of $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ to some reducing gases ($45\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) on operating temperatures

由图可知: $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 元件对 Petrol、CO 和 C_2H_2 等气体的灵敏度比纯相 YFeO_3 低; $y < 0.10$ 时, 随钴含量 y 的增加, 传感元件对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度迅速增加, $y=0.10$ 达灵敏度最大值 S_{max} 后, 随 y 增加 S 又下降; $y \geq 0.20$ 时, 元件对测定的所有气体的灵敏度均很小.

$\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 对 $45\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 气体的灵敏度与操作温度的关系见图 5. 从图可以看出, 元件对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 有较高的灵敏度和良好的选择性, 随操作温度的升高, $S(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 迅速增大, 243°C 时 S_{\max} 达 39.2, 为相同浓度干扰气体 Petrol 灵敏度 2.53 的 15 倍多. 这可能与此温度下 $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 脱氢成醛并进一步氧化成 CO_2 和 H_2O 的途径有催化效应有关^[9].

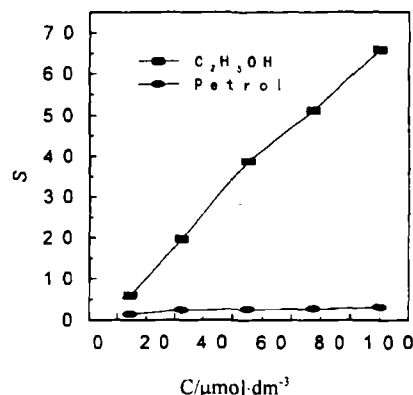


图 6 $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 灵敏度与气体浓度的关系
Fig. 6 Dependence of the sensitivity of $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ on the concentration of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and petrol

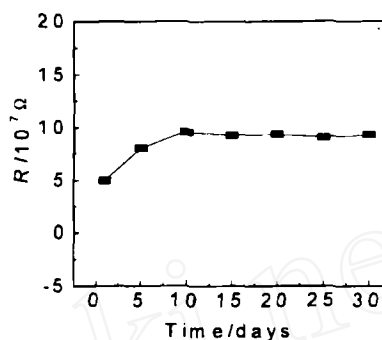


图 7 $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 在空气中的稳定性
Fig. 7 Stability of $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ in air

图 6 是 243°C 下 $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 Petrol 灵敏度与浓度间的关系. 由图可知, 曲线呈良好的线性关系, 且高浓度的 Petrol 对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 检测几乎无干扰.

$\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 传感器在空气中的电阻-时间稳定性曲线见图 7. 由图可以看出在实验测定的时间内该元件电阻具有较好的稳定性. 此外, 实验还测得该元件在空气中放置 5 个月对 $45\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度仍有 36.7.

4 结论

用化学共沉淀法制备了钙钛矿型 $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($0.0 \leq y \leq 0.50$) 固溶纳米晶微粉; 随 y 值增加禁带宽度变窄和 Co_{Fe}' 束缚的空穴 h^* 的电离, $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 的电导远大于同温下的纯相 YFeO_3 ; 随湿度增加由于晶界吸水和产生的导电质子数的增加, $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 电阻迅速下降; 243°C 操作温度下 $\text{YFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 对 $45\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度 S 达 39.2, 为相同浓度干扰气体 Petrol 灵敏度 2.53 的 15 倍多, 且其 S 与浓度呈良好的线性关系, 同时还具有较好的稳定性.

参考文献

- [1] Liu Xingqin, Xu Zhengtiang, Liu Yafei, et al. *Sensors and Actuators*, 1998, **B52**: 270-273.
- [2] Shen Yusheng, Zhang Tianshu. *Sensors and Actuators*, 1993, **B12**: 5-9.
- [3] Zhang Tianshu, Shen Yusheng, Zhang Ruifang. *Materials letters*, 1995, **23**: 67-71.
- [4] 葛秀涛, 高峰, 刘杏芹. 中国科学技术大学学报, 2000, **30** (1): 92-98.

- [5] 武明堂, 邓长霖, 李 平, 等. 传感技术学报, 1988, (2): 33-39.
- [6] 史 峰. 硕士毕业论文, 中国科学技术大学, 1993. 70-76.
- [7] 葛秀涛, 储向锋, 刘杏芹. 化学物理学报, 2000, 13 (3): 349-353.
- [8] 葛秀涛, 李永红, 刘杏芹, 等. 化学学报, 2001, 59 (3): 311-315.
- [9] Matsushima Shigenori, Maekawa Tomoki, Jun Tamaki, *et al.* *Chemistry Letters* (in Japanese), 1989. 845-848.

Preparation and Gas-sensing Properties of $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ Semiconducting Materials

GE Xiu-Tao¹, FENG Jian¹, HOU Chang-Ping¹, LI Yong-Hong¹, NI Shou-Chun², LIU Xing-Qin³

(1. Department of Chemistry Chuzhou Normal College, Chuzhou 239012, China; 2. Department of Physics Chuzhou Normal College, Chuzhou 239012, China; 3. Department of Materials Science and Engineering University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The nano-crystal powders of perovskite-type solid solution $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.50$) were prepared by chemical coprecipitation. The preparation conditions, phase constituents, conductance and gas-sensing properties were investigated. The results demonstrated that $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ shows p-type semiconducting properties and it has high sensitivity and good selectivity to $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ when $y=0.10$.

Key words cobalt doping; $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ solid solution; conductance; alcohol sensor