

TiO₂ 氧敏元件的研究和发展概况*

周 伟 孙成文 杨芝洲

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

TiO₂ 材料作为氧传感器具有广泛的应用. 本文介绍了 TiO₂ 氧传感器的工作原理和制作过程中采用的三种工艺, 即陶瓷烧结体、厚膜和薄膜技术. 并对如何提高氧传感器的性能进行了探讨.

关 键 词 二氧化钛氧传感器, 陶瓷烧结体, 厚膜, 薄膜

分 类 号 TN 304

1 引言

TiO₂ 是一种多功能材料, 纯 TiO₂ 呈白色 (钛白), 自然界中以红色或金黄色形式存在 (金红石). TiO₂ 具有金红石 (Rutile)、锐钛矿 (Anatase) 和板钛矿 (Brookite) 三种晶型, 在一定温度和压力下可发生晶型转变^[1]. TiO₂ 可作为多种传感器材料, 不仅可以用于湿敏^[2] 和压敏元件^[3], 也可用于检测多种气体, 例如 H₂、CO^[4] 等可燃性气体和 O₂^[5,6], 特别是用作汽车尾气传感器^[7]. 通过测定汽车尾气中氧气的含量, 可以控制和减少汽车尾气中的 CO 和 NO_x 的污染, 同时也可提高汽车发动机的效率. 为此, 科学家们开发应用了两种不同类型的氧传感器. 一种是电动势型 ZrO₂ 电化学氧传感器^[8], 另一种则是电阻型 TiO₂ 半导体氧传感器^[9]. 由于后者不需要参比气体电极, 故体积小、结构简单、价格较低, 因而日益受到重视.

2 工作原理

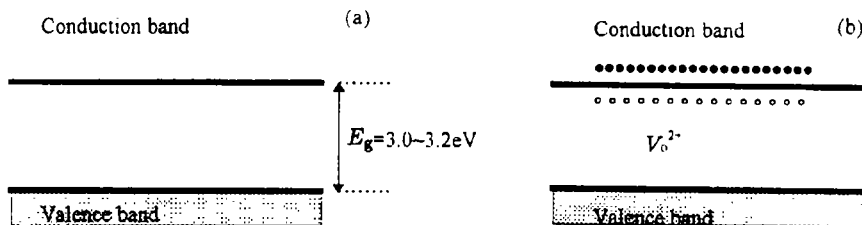
纯化学计量比 TiO₂ 的导带中并无电子, 导带与全充满的价带间的能级距离 (即禁带宽度) 为 3.2^[10] ~ 3.0^[11] eV (图 1(a))^[10], 因此在室温下, TiO₂ 具有很高的电阻率. 当温度升高时, TiO₂ 容易失去氧离子而成为缺氧型, 禁带宽度变窄 (图 1(b)). 在环境氧分压较低时, 一些氧离子从 TiO₂ 中逃逸至气相, 形成氧空位 (或钛间隙)^[12,13]:



其中, O₀ 代表位于正常晶格的氧位置, V_O^{z+} 代表氧空位, z 是氧空位电荷离解度.

这些晶格缺陷作为施主, 使电子进入导带, 随着氧缺陷增加, 产生越来越多的氧空位, 导带中的电子浓度增加, 从而降低 TiO₂ 的电阻率.

* 1997-05-16 收到初稿, 1997-06-04 收到修改稿

图 1 TiO_2 能带图Fig.1 Band diagram of (a) stoichiometric, and (b) oxygen-deficient TiO_2

当达到热力学平衡, 根据质量作用定律, 从式 (1) 可以得到:

$$P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{z+}] \cdot n^z = k(T) \quad (2)$$

其中, n 是电子浓度, $[\text{V}_{\text{O}}^{z+}]$ 是空位浓度, $k(T) = k_0 e^{-w/kT}$, w 是氧空位的生成能.

由于 TiO_2 是电中性的, 因此正负电荷总量相同, 即:

$$n = z \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{z+}] \quad (3)$$

由 (2) 和 (3), 可得:

$$n = k_1 P_{\text{O}_2}^{-1/2(z+1)} e^{-w(z+1)/kT} \quad (4)$$

其中, $k_1 = (zk_0)^{1/(z+1)}$

$$\text{电导率} \quad \sigma = n \cdot e \cdot \mu = k_1 \cdot e \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2(z+1)} \cdot e^{-w(z+1)/kT} \cdot \mu \quad (5)$$

其中, μ 代表电子迁移率, 与温度有关, 对于小极化子的跳跃, $\mu(T) = \mu_0 e^{-w_p/kT}$ [14]

$$\text{由 (5) 简化, 可得:} \quad \sigma = \sigma_0 \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/m} \quad (6)$$

式中 $m = 2(z+1)$, 转换成电阻表示, 即

$$R_t = A \cdot \exp(-E/kT) \cdot (P_{\text{O}_2})^{1/m} \quad (7)$$

其中, A 是常数; E 是活化能, 与晶格缺陷的形成成有关; k 为 Boltzmann 常数.

(7) 式说明, 如果外界温度保持不变, TiO_2 的电阻只与氧分压有关. 由于氧空位生成能 w 的值较大, 因此温度是影响 TiO_2 电阻的重要因素, 当温度变化范围较大时, 要对传感器进行温度补偿. 根据 (1) 式, $z=2$, 因此 m 应为 6, 而实际测量 $m=4$. 可能是因为杂质的存在能够改变缺陷平衡, 导致氧空位浓度相对较高, 可以认为, 氧空位浓度不随外界氧分压的变化而改变. 根据上述分析可得 $m=2z=4$ [17]. 300~1000°C 范围下, 多孔 TiO_2 陶瓷的电阻对氧分压 P_{O_2} 的关系示于图 2. 在低氧分压时, 二氧化钛表现出 n 型半导体特性, R 与 $P_{\text{O}_2}^{1/4}$ 成正比; 当氧分压超过一个最大值, 由于较高氧含量, 电子浓度较低, 使得材料转变成具有 p 型半导体特性, R 与 P_{O_2} 的关系和材料中杂质含量有关, 一般来说 R 与 $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ 成正比.

3 TiO_2 氧敏元件制作工艺

TiO_2 氧敏元件是半导体敏感元件, 在低氧浓度下仍可具有较高的灵敏度. TiO_2 氧敏元件有陶瓷体、薄膜和厚膜三种构成方式.

3.1 陶瓷烧结体氧传感器

1975 年, 福特汽车公司的科研人员 T. Y. Tien 及其同事将 TiO_2 球状微粒烧结成薄片, 内置两根作为加热器和电极用的铂引线, 及用于温度控制的铂 - 铂铑热电偶 [18]. 此后, 有许多关于这种传感器的研究报告 [19~22]. 近年来国内也开始了这方面的研究 [23,24].

将一定配比的 TiO_2 粉料与分散剂、粘合剂 (例如 PVA 等) 制成粘度适宜的浆料, 注入预置加热丝和信号比的模具内或涂在铂电极上, 在 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 烧结而成 [25]. 这种工艺制作简单, 但往往因烧结不充分, 使元件机械强度低. 另外, 这类元件参数分散性也比较严重, 不适宜批量生产 [26].

3.2 厚膜型氧传感器

采用丝网印刷工艺制成的厚膜 TiO_2 元件, 具有良好的机械强度, 元件特性比较均匀, 适于批量生产 [27~29].

TiO_2 厚膜氧敏元件采用 Al_2O_3 陶瓷基片, 先将 Pt 导电浆料印制或涂覆在 Al_2O_3 基片上, 在 800°C 左右烧结, 做成元件电极. 再在铂电极上按一定形状印制厚膜, 在 $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ 之间烧结 [30]. TiO_2 厚膜浆料是由 TiO_2 粉料加适量的分散剂、玻璃料 (提高厚膜的机械强度) 和粘结剂均匀搅拌而成, 配料时要注意排除气泡. 图 3 表明了 TiO_2 厚膜的制作工艺流程. 图 4 是一片氧化钛厚膜元件的扫描电镜图, 较多的开气孔可提高元件的响应性能.

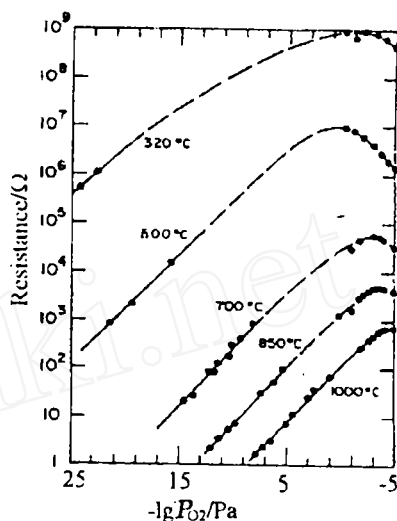


图 2 多孔 TiO_2 陶瓷的电阻与 P_{O_2} 的关系

Fig.2 Dependence of the resistance of TiO_2 ceramics on oxygen partial pressure P_{O_2}

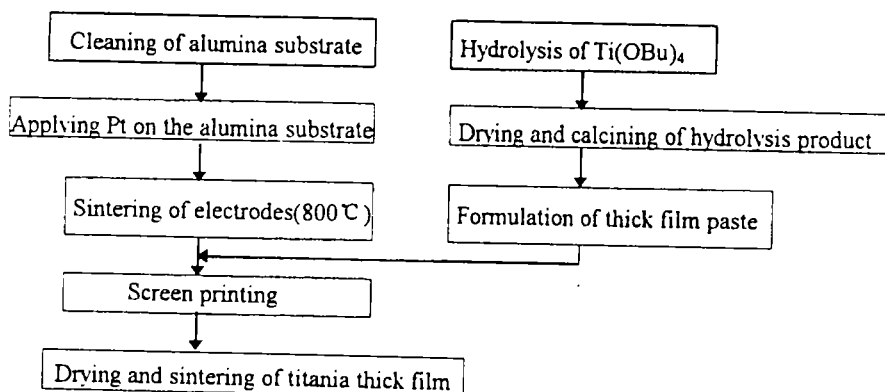


图 3 TiO_2 厚膜的制作工艺

Fig.3 Technological process of titania thick film

在 TiO_2 厚膜浆料中掺加少量 Pt、Pd 等贵金属粉, 可提高 TiO_2 的氧敏性能^[31,32]. Gentry 等人分析了 Pt、Pd 和 Ag 等催化剂对厚膜传感器性能的影响^[33~35].

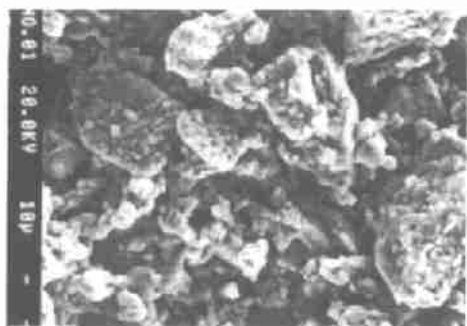


图 4 TiO_2 厚膜的 SEM 图

Fig.4 SEM image of titania thick film

3.3 薄膜型氧传感器

薄膜元件是把 TiO_2 金属氧化物蒸镀或喷镀到石英基片上, 烧结而成, 厚度一般 $<10\mu\text{m}$. 薄膜制作工艺严谨、元件可靠性好、灵敏度较高.

TiO_2 氧敏薄膜制作方法较多, 采用原料也不尽相同. 化学气相沉积法 (CVD)^[36,37] 和溶胶-凝胶法 (Sol-Gel)^[38] 采用 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 或 TiCl_4 作前驱体; 射频共溅射法 (r. f. cosputtering) 直接将 Pt 和 Ti 在氧化气氛中热沉积在石英基片上^[39], 射频溅射法^[40]、直流三极管溅射法^[41] 和离子束增强沉积法^[42] 以 TiO_2 为原料.

表 1 列出了上述三种氧敏器件的最佳性能比较.

表 1 TiO_2 陶瓷体、厚膜和薄膜氧敏器件的性能比较
Table 1 Properties of TiO_2 ceramic, thick film and thin film

	Technological process	Film thickness/ μm	Working temperature/ $^\circ\text{C}$	Sensitivity	Response time/ms	Properties
Ceramic	Simple	—	300~700	Medium	200~500	Not good
Thick film	Medium	<100	350~800	Medium	100	Good
Thin film	Complex	<10	300~1000	High	60	Excellent

4 氧敏元件技术特性及其影响因素

4.1 性能指标

传感器的性能指标主要包括灵敏度、响应时间、选择性、可靠性和稳定性.

阻抗型灵敏度 G_s 可用元件在纯净空气中的电阻值和在一定浓度 O_2 中的电阻值之比表示, 即 $G_s = R_{\text{air}}/R_{\text{O}_2}$ ^[43]. 为提高 TiO_2 氧敏元件的灵敏度, 常采用贵金属 Pt、Pd 等催化剂^[44], 也可加入 Nb_2O_5 ^[45,46]、 Ta_2O_5 ^[47] 等五价氧化物来提高材料的灵敏度.

响应时间表征氧传感器对气体组成变化反应的快慢, 可用从氧传感器接触被测气体到达到 $90\%R_{\text{O}_2}$ 时的时间表示. 响应时间随温度的升高而缩短, 使用贵金属催化剂亦可缩短传感器的响应时间^[48].

选择性指在混合气体中, TiO_2 氧敏元件只对 O_2 具有较高的灵敏度, 不受其它气体的干扰, 控制传感器工作温度、采用特殊吸附剂和滤过膜可提高元件的选择性^[49].

元件的可靠性可用一批氧传感器的平均寿命来表征^[50]. 采用多元贵金属作为元件的稳定剂, 可提高元件的稳定性和可靠性^[51]. 表 2 是厚膜氧敏器件的设计要求以及对性能的影响.

表 2 TiO_2 厚膜氧传感器设计要求及其对性能的影响

Table 2 Design criteria of thick film titania oxygen sensor and effects on its properties

Design criteria		Properties being effected
Macrostructure	Titania thick film on the substrate	Mechanic strength
Microstructure	Pore diameter	Response time
	Pore volume	Response time
	Distribution of noble metal catalyst	Response time, Sensitivity, Stability
Chemical structure	Impurity control	Sensitivity

4.2 原料的影响

采用不同的起始物质 (例如钛酸丁酯、四氯化钛等)、不同的制备方法 (例如金属有机物水解法、Sol-Gel 法等) 和不同的 pH 值对 TiO_2 的活性、相变温度和氧敏性能等都有影响^[52~54]. 原料中杂质的存在也会对元件的氧敏性能产生影响, 例如, TiO_2 中含有 Al^{3+} 会提高元件的电阻, 而 Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 的存在, 则能降低氧传感器的电阻率. 因此, 可采用掺加 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 来提高 TiO_2 氧敏元件的灵敏度.

4.3 低温元件的研究

低温下, Pt/TiO_2 和 Pd/TiO_2 具有肖特基二极管特性^[55], 元件的 $I-V$ 特性曲线表现出正向电压的大幅度可逆偏移, 这种偏移与氧分压有关^[40]. 根据此原理制成的氧传感器, 在电压恒定时具有相当高的灵敏度, 但测量范围比较狭窄, 而且只能在低温下使用, 因为温度升高时, Pt/TiO_2 界面的肖特基特性将变得不可逆.

5 发展动向

近年来, TiO_2 氧传感器发展主要着重于两个方面. 一是采用多种离子掺杂和贵金属掺杂以提高氧敏元件的灵敏度、缩短响应时间. 二是引进薄膜技术和微加工技术. 由于纳米技术的发展、使得超微粒子薄膜的研究成为可能, 超微粒子薄膜呈多孔性针状或海绵状结构, 在不掺加 Pd、Pt 等贵金属催化剂时, 也具有比陶瓷体和厚膜器件更好的灵敏度和选择性^[56]. 当应用于汽车尾气氧含量测定时, 这种结构形式的传感器可具有更长的寿命, 因为汽油中铅的存在容易使陶瓷体和厚膜器件中的贵金属催化剂失效. 这方面的技术仍在发展中.

TiO_2 氧传感器将逐步朝着集成化、多功能化 (例如氧、湿敏合一的传感器) 方向发展^[57].

参 考 文 献

- 1 Levin E M, McMurdie H F. *Phase Diagram for Ceramists, Volume III, Specific Diagrams b: Metal-Oxide Systems*, American Ceramic Society Inc., 1975
- 2 Katayama K, Akiba T. *Chemical Sensors*. 1983. 434
- 3 田雨霖. 硅酸盐通报, 1994, **6**: 32-34, 57
- 4 Gopel W, Rocker G, Feierabend R. *Physical Review (B)*, 1983, **28 (6)**: 3427-3438
- 5 Gibbons E F, Meitzler A H, Foot L R, et al. *SAE Automotive Engineering Congress*, Paper No. 750224, February 1975, Detroit, Michigan, U. S. A.
- 6 Esper M J, Logothetis E M, Chu J C. *SAE Automotive Engineering Congress*, Paper No. 790140, February 1979, Detroit, Michigan, U. S. A.
- 7 高见昭雄. セラミックス, 1988, **23 (11)**: 1056-1060
- 8 Dueker H, Friese K H, Haecker W E. *SAE Automotive Engineering Congress*, Paper No. 750233, February 1979, Detroit, Michigan, U. S. A.
- 9 Logothetis E M. *J. Solid State Chem.*, 1975, **12**: 331
- 10 Logothetis E M. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, May-June, 1980, **1**: 281- (Proceedings of the 8th Automotive Materials Conference, November 29, 1979)
- 11 Sorantin P I, Schwarz K. *Inorganic Chemistry*, 1992, **31**: 567
- 12 Kofstad P. *Nonstoichiometry. Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*. New York, Wiley Intersci., 1972
- 13 Blumenthal R N, Baukus J, Hirthe W M. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114**: 172-176
- 14 Bosman A J, vanDaal H J. *Adv. Phys.*, 1970, **19**: 1
- 15 Alcock C B. *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**: 3-17
- 16 Takami A. *Ceramics Bulletin*, 1988, **67 (12)**: 1956-1960
- 17 Pribat D, Velasco G. *Sensors and Actuators*, 1988, **13**: 173-194
- 18 Tien T Y, Stadler H L, Gibbons E, et al. *Ceramic Bulletin*, 1975, **54 (3)**: 280-282, 285
- 19 Takahashi H, Takeuchi T, Igarashi J. *Oxide Semiconductor Oxygen Sensors*. Preprint, 27th conf. *Japan Soc. Appl. Phys.*, 1980. 717
- 20 Takaim A, Matsuura T, Sekiyn T, et al. *SAE Automotive Engineering Congress*, Paper No. 850381, February 1985, Detroit, Michigan, U. S. A.
- 21 Pfeifer J L, Libsch T A, Wertheimer H P. *SAE Automotive Engineering Congress*, Paper No. 840142, February 1984, Detroit, Michigan, U. S. A.
- 22 Micheli A L. *Ceramic Bulletin*, 1984, **63 (5)**: 694-698
- 23 黎修祺, 黄慧明. 科技通讯, 1994, **(4)**: 21-25
- 24 Peng J, Liu D. *Proceedings of the Second East Asia Conference on Chemical Sensors*, 1995. 20-22
- 25 孙良彦. 化学传感器, 1987, **7 (3)**: 9-16, 27
- 26 徐同举. 新型传感器基础. 北京: 机械工业出版社, 1987. 第六章
- 27 易惠中. 传感器技术, 1992, **(1)**: 1-7
- 28 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册. 北京: 机械工业出版社, 1991, 第十四章
- 29 Prudenziati M. 第四届国际固态传感器会议论文集 (下), 1988. 813-818
- 30 周 靖, 方 政. 传感器技术, 1993, **(2)**: 27-30

- 31 Wu M T, *et al. Sensors and Actuators*, 1993, **B13-14**: 491
- 32 Xu Y, *et al. Sensors and Actuators*. 1993, **B13-14**: 492-494
- 33 Gentry S J, Jones T A. *Sensors and Actuators*, 1986, **10**: 141-163
- 34 Yamazoe N, Kurolawa Y, Seiyama. *Sensors and Actuators*. 1983, **4**: 283-289
- 35 Martinelli G, Carotta M C. *Sensors and Actuators*, 1995, **B23**: 157-161
- 36 Logothetis E M, Kaiser W J. *Sensors and Actuators*. 1983, **4**: 333-340
- 37 Chen Z, Derking A. *J. Mater. Chem.*, 1993, **3 (11)**: 1137-1140
- 38 包定华, 顾豪爽, 黄桂玉等. 功能材料, 1995, **26 (6)**: 528-531
- 39 Ono H, Moriski H, Horiike A, *et al. Japanese Journal of Applied Physics*, 1990, **29 (6)**: 1157-1158
- 40 Kirner U, Schierbaum K D, Gopel W. *Sensors and Actuators*, 1990, **B1**: 103-107
- 41 Tang H, Prasad K, Sanjines R, *et al. Sensors and Actuators*, 1995, **B26-27**: 71-75
- 42 Zhu J, *et al. Proceedings of the Second East Asia Conference on Chemical Sensors*, 1995. 30-33
- 43 周东洋, 潘晓光. 电子材料与元器件测试技术. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994
- 44 Takami A, Matsuura T, Miyata S, *et al. SAE Automotive Engineering Congress*, Paper No. 870290, February 1987, Detroit, Michigan, U. S. A.
- 45 Peng J, Ohtaki M, Eguchi K, *et al. 13th Chem. Symp. Jpn. Ass. Chem. Sensor*, 1991, **7**: 149-152
- 46 Ohtaki M, Peng J, Eguchi K, *et al. Sensors and Actuators*, 1993, **B13-14**: 495-496
- 47 Hasegawa S, Sasaki Y, Matsuhara S. *Sensors and Actuators*, 1993, **B13-14**: 509-510
- 48 陈玉峰, 李懋强. 传感器技术, 1995, **(3)**: 16-19
- 49 Morrison S R. *Sensors and Actuators*, 1987, **12**: 425-440
- 50 王天荣, 周 真, 王丽杰. 传感器技术, 1995, **(3)**: 14-15, 19
- 51 林化新, 范淑华, 孙金凤. 化学传感器, 1993, **13 (2)**: 14-19
- 52 沈瑜生, 吴以成, 黄 炯等. 化学传感器, 1987, **7 (2)**: 66-70
- 53 Doeuff S, Henry M, Sanchez C, *et al. Journal of Noncrystalline Solids*, 1987, **89**: 84-97
- 54 Doeuff S, Henry M, Sanchez C, *et al. Journal of Noncrystalline Solids*, 1987, **89**: 206-216
- 55 Yamamoto N, Tonomura S, Matsuoka T, *et al. Surface Science*, 1980, **92**: 400-406
- 56 中野内幸雄, 矶部满夫. センサ技术, 1988, **8 (8)**: 46-48
- 57 Takeuchi T. *Sensors and Actuators*, 1988, **14**: 109-124

Research and Development of Titania Oxygen Sensors

ZHOU Wei SUN Cheng-Wen YANG Zhi-Zhou

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

TiO₂ oxygen sensors are widely used. The oxygen-sensing mechanism and ceramic, thick film and thin film techniques used for manufacturing the sensors were presented. The ways of improving the properties of TiO₂ oxygen sensors were also discussed.

Key words titanium dioxide oxygen sensor, ceramic, thick film, thin film