

钒酸锶 ($\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$) 氧敏电阻特性的研究*

陈永生 张祖仁 刘振祥

(中国科学院物理所 北京 100080)

摘 要

通过钒酸锶电阻特性的研究, 评估其作为电阻型氧敏传感器的可能性. 实验中测量了不同温度下钒酸锶陶瓷片的体电阻和不同温度、不同氧压下的表面电阻, 对实验数据进行数学处理后, 得到钒酸锶材料的一些性质: 相变对其电阻特性的影响很小; 体电阻和面电阻的激活能分别为 1.31eV 和 1.91eV; 表面电阻的氧敏因子 $m=6$, 温度系数相对较大. 所以钒酸锶要作为尾气传感器材料, 需考虑进行表面改性.

关键词 钒酸锶, 氧敏, 电阻特性, 陶瓷

分类号 TN 304

1 引言

为了减少汽车尾气的污染, 近年来, 投入了很多的力量来研究开发高温汽车尾气传感器和尾气催化剂 (工作温度在 600~1100°C). $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 具有很好的吸放氧特性^[1], 并已用作尾气催化剂来转化 NO, 但是, V_2O_5 的熔点 (690°C) 不高, 所以希望能从含有元素钒的二氧化物中寻找具有较佳的高温吸放氧特性的高熔点化合物. 本文着重研究了 Sr-V-O 系中的 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 面电阻特性.

Sr-V-O 系的化合物很多, 性质多种多样, 大量的文献进行了报道^[2,3], 但对于 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 氧敏性质的研究, 报道得很少. Jinfan Huang 和 Arthur W. Sleight 等制备了 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 单晶, 详细研究并报道其结构和基本性质^[4]. 熔点 1120°C, 存在高温的 α 相和低温的 β 相, 相变点为 645°C 左右. α 相属于三斜晶系, 其晶格常数为: $a=7.09\text{\AA}$, $b=12.99\text{\AA}$, $c=7.05\text{\AA}$, $\alpha=93.8^\circ$, $\beta=90.88^\circ$, $\gamma=99.45^\circ$. β 相属单斜系, 晶格常数和密度与 α 相相差无几. 本文用固相反应的方法制备了多晶 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 陶瓷样品, 通过面电阻特性的研究, 探讨其作为电阻型尾气传感器材料的可能性.

2 实验

$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 样品通过固相反应制备. SrCO_3 与 V_2O_5 以 2:1 的摩尔比混合, 在玛瑙研钵上研细并混合均匀. 混合物置于氧化铝坩埚中, 在 800°C、空气气氛下烧 24h 得到疏松的淡黄色固状物, 将其研细后压成直径 1cm、厚度 0.8mm 的薄片, 再在 1000°C 下烧结 12h 即得

* 1997-11-10 收到初稿, 1997-12-05 收到修改稿

福特 - 中国发展研究基金 (09415106) 资助课题

到有陶瓷光泽的样品, X 光衍射分析证明为 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$. 在样品的两面烧上铂电极和金导线后, 测量了 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的面电阻和体电阻.

3 实验结果与讨论

电阻测量的电极布置与尺寸见图 1. 表 1 给出了体电阻的测量值, 并给出了相应的电导率值. 利用图 1 中测量面电阻的布置, 我们测量了氧压为 500Pa 和 4Pa 时不同温度下两电极间的电阻 (表 2).

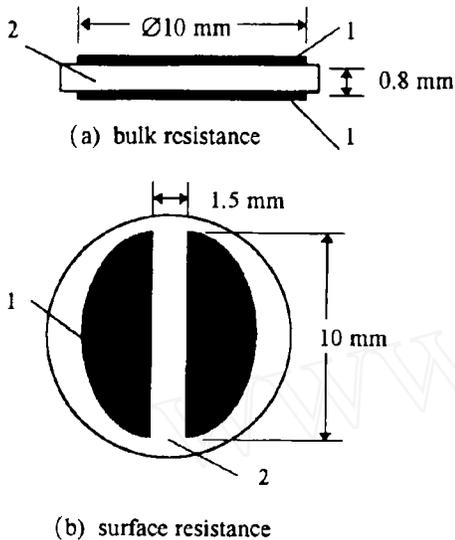


图 1 测量 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 电阻特性的电极布置及尺寸
Fig. 1 Electrode dimensions for measuring bulk and surface resistance of ceramic $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$

1. Pt electrodes; 2. $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ceramics

3.1 体电阻

半导体的电导可以用下式来表示:

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum n_i \mu_i q_i \quad (1)$$

其中, σ 为总电导, σ_i 为对电导有贡献的各载流子的电导; n_i 为载流子的浓度, μ_i 为载流子的迁移率, q_i 单个载流子的电荷. 在只有一种载流子的导电或有一种载流子占主要作用时, 总电导将由该种载流子的电导所决定, 上式可化简为:

$$\sigma = n \mu q \quad (2)$$

因 q 是常数, 并且在一定的温度范围内, μ 变化不大, n 与温度间存在指数关系, 电导与温度的关系为:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_{C_b}/kT) \quad (3)$$

表 1 不同温度下 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的体电阻及体电导
Table 1 Bulk resistance and conductivity of $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ at different temperatures

Sample temp. $t/^\circ\text{C}$	Resistance $R/\text{k}\Omega$	Conductivity $\sigma/10^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
400	13178	0.773
450	4006	2.543
500	676	15.07
550	204	49.93
600	60.6	168.1
650	28.4	358.7
700	13.62	747.9
750	6.28	1623
800	3.42	2978

其中, σ_0 为电导常数, E_{C_b} 为激活能, k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度. 对 (3) 式两边取自然对数, 得:

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - (E_{C_b}/k) \cdot 1/T \quad (4)$$

对表 1 的数据进行直线拟合, $\ln\sigma$ 和 $1/T$ 之间有很好的线性关系 (图 2), 拟合的结果是:

$$\ln\sigma = 8.5156 - 15238 \cdot 1/T \quad (5)$$

对比 (4)、(5) 两式, 可以得到对应于 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 体电导的激活能 $E_{C_b}=1.31\text{eV}$.

因为 $\ln\sigma$ 和 $1/T$ 之间满足线性关系的温度区间跨越了 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的相变点, 可见相变的存在对其电导性质没有很大的影响. 可能的原因是相变前后的晶格常数变化很小, 因而对载流子的作用变化不大.

表 2 不同温度和不同氧压下表面两电极间的电阻 $R_t(\text{M}\Omega)$

Table 2 Resistance ($\text{M}\Omega$) between two surface electrodes at different temperatures and oxygen partial pressures

Sample temp. $t/^\circ\text{C}$	Oxygen partial pressure p_{O_2}/Pa	
	500	4
550	18.770	19.692
600	13.784	16.384
650	6.558	10.894
700	2.334	4.133
750	0.8567	1.408
800	0.3152	0.5705

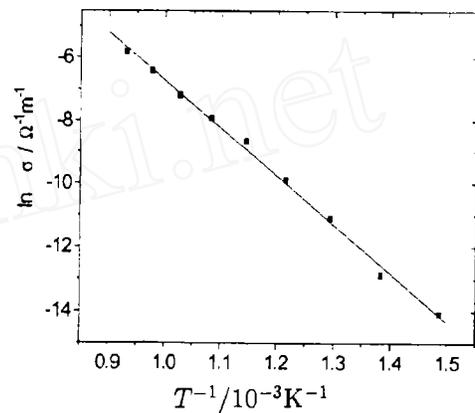


图 2 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 体电阻的测量值及拟合直线 (黑点为测量值)

Fig. 2 Bulk resistance of $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ measurement (square solid dots) and the linear fitting

3.2 面电阻

由于不是薄膜样品, 表 2 列出的电阻应该是面电阻和体电阻并联的阻值, 因为样品有一定的厚度, 而表面仅点了很小的一部分. 由于载流子在表面和体内所处的环境差别很大, 使载流子的迁移率及产生载流子所需的能量很不相同, 可以通过数学处理将表面电阻从总的阻值中分离出来.

氧敏材料面电阻的大小, 既随氧压又随温度的变化而变化; 而对于并联的体电阻而言, 温度的影响大大超过了氧压变化带来的影响, 由此, 考虑体电阻时, 我们忽略了氧压的影响, 认为其大小只和温度有关. 电阻的并联关系为,

$$\frac{1}{R_{ti}} = \frac{1}{R_{bi}} + \frac{1}{R_{si}} \quad (6)$$

其中 R_t 为总电阻, R_b 为体电阻, R_s 为面电阻, 下标 $i=1$ 和 2 , 分别对应着氧压 500Pa 和

4Pa. 由 (6) 式, 下面两式同时成立:

$$\frac{1}{R_{t1}} = \frac{1}{R_{b1}} + \frac{1}{R_{s1}} \quad (7)$$

$$\frac{1}{R_{t2}} = \frac{1}{R_{b2}} + \frac{1}{R_{s2}} \quad (8)$$

基于上面的假设, $R_{b1} = R_{b2}$, (7)、(8) 两式相减得:

$$\frac{1}{R_{t1}} - \frac{1}{R_{t2}} = \frac{1}{R_{s1}} - \frac{1}{R_{s2}} \quad (9)$$

对于面电阻 R_s 与温度、氧压等的关系, 可以用下式表示^[5]:

$$R_s + R_{s0} \cdot \exp(E_{cs}/kT) \cdot P_{O_2}^{-1/m} \quad (10)$$

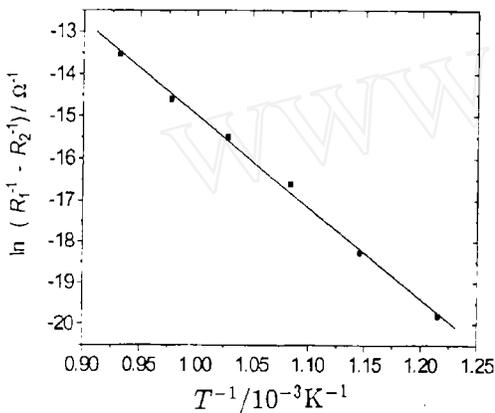


图 3 不同氧压下的电阻倒数差与温度关系曲线
Fig. 3 Difference of the reciprocal of resistance at two different oxygen partial pressures (square solid dots) and the linear fitting

式中 R_{s0} 为电阻常数, E_{cs} 是表面电阻激活能, P_{O_2} 为样品周围的氧压, m 是氧敏常数, 其大小可反应不同的导电机理. 将 R_{s1} 和 R_{s2} 的具体形式 (类似于 (10) 式) 代入 (9) 式得:

$$\frac{1}{R_{t1}} - \frac{1}{R_{t2}} = c \cdot \exp(-E_{cs}/kT) \quad (11)$$

其中 $c = R_{s0}^{-1} \cdot [P_{1O_2}^{1/m} - P_{2O_2}^{1/m}]$, 是和 T 无关的数. 对 (11) 式两边取自然对数得:

$$\ln\left(\frac{1}{R_{t1}} - \frac{1}{R_{t2}}\right) = \ln c - (E_{cs}/k) \cdot 1/T \quad (12)$$

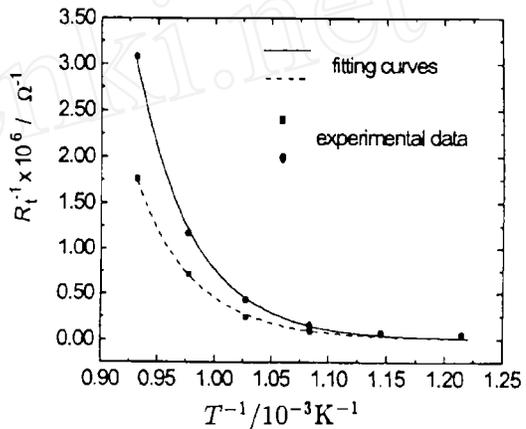


图 4 不同温度和不同氧压下面电阻以双指数拟合的效果
Fig. 4 Two exponential decay fitting of experimental data at different temperatures and oxygen partial pressures

Solid line: $P_{O_2} = 500 \text{ Pa}$; Dashed line: $P_{O_2} = 4 \text{ Pa}$

Solid line: $P_{O_2} = 500 \text{ Pa}$; Dashed line: $P_{O_2} = 4 \text{ Pa}$

Solid line: $P_{O_2} = 500 \text{ Pa}$; Dashed line: $P_{O_2} = 4 \text{ Pa}$

可见, $\ln(\frac{1}{R_{t1}} - \frac{1}{R_{t2}})$ 和 $1/T$ 之间存在着线性关系. 将表 2 中所有的点依据 (12) 式进行直线拟合, 发现两者间确实存在很好的线性关系, 见图 3. 拟合的结果是:

$$\ln\left(\frac{1}{R_{t1}} - \frac{1}{R_{t2}}\right) = 7.117 - 22102 \cdot 1/T \quad (13)$$

由 (12)、(13) 两式, 可得 $E_{cs}=1.91\text{eV}$.

3.3 面电阻特性

体电阻 R_b 有一个类似于 (10) 式的形式:

$$R_b = R_{b0} \cdot \exp(E_{cb}/kT) \quad (14)$$

那么, 总电阻 R_{ti} 可用下式表达:

$$\frac{1}{R_{ti}} = c_{i1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{cb}}{1/T} + c_{t2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{cb}}{kT}\right)\right) \quad (15)$$

其中, C_{t1}, C_{t2} 为常数, $i=1, 2$, 分别代表不同的氧压, 且有 $c_{11} = c_{21}$. 对表 2 数据进行拟合, 得到如下结果:

$$\frac{1}{R_1} = 0.762 \cdot \exp\left(-\frac{E_{cb}}{kT}\right) + 2260 \cdot \exp\left(-\frac{E_{cs}}{kT}\right) \quad (16)$$

$$\frac{1}{R_2} = 0.762 \cdot \exp\left(-\frac{E_{cb}}{kT}\right) + 1020 \cdot \exp\left(-\frac{E_{cs}}{kT}\right) \quad (17)$$

R_1 、 R_2 分别是 $P_{\text{O}_2}=500\text{Pa}$ 和 4Pa 时的电阻值, 拟合的效果见图 4.

由 (10) 式及 (16)、(17) 式中表面电阻分量的大小, 可以得到: $(500/4)^{-1/m}=1020/2260$, $m=6.70$. 由缺陷化学的分析, $m=6$ 对应于负二价离子或空位的导电^[5], 所以我们认为 $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的表面导电载流子很可能是 O^{2-} .

3.4 温度系数

表面电阻的大小与温度及氧压有关. 电阻型氧敏传感器通过测量一定温度下的表面电阻值来推测氧压的大小, 因此, 温度不可避免的波动, 而引起的表面电阻值的变化将会被误认为氧压发生了变化. 所以, 为了减少这种干扰, 我们希望在温度变化幅度一定时, 表面电阻的变化越小越好, 也就是希望传感器材料有一个小的温度系数. (18) 式对温度 T 取微分:

$$\frac{\Delta R_s}{\Delta T} = -\frac{R_{s0} \cdot E_{cs}}{kT^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{cb}}{kT}\right) \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/m} \quad (18)$$

上式为绝对的温度系数. 以 (10) 式去除 (18) 式, 得相对温度系数, 即:

$$\frac{\Delta R_s}{R_s \cdot \Delta T} = -\frac{E_{cs}}{kT^2} \quad (19)$$

相对温度系数与激活能成正比, 而与温度的平方成反比. 表 3 列出了一些氧敏材料的表面电导激活能和 800°C 时的相对温度系数^[5], 相对而言, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的温度系数还比较大, 所以要应用于尾气传感器, 必须考虑表面改性以提高其氧敏程度和降低温度系数.

表 3 一些氧敏材料的表面电导激活能和 800°C 时的相对温度系数

Table 3 Surface conductance activation energies and relative temperature coefficient at 800°C for some oxygen sensitive materials

Material	Activation energy/eV	Relative temperature coefficient/%
TiO ₂	1.5	1.51
SrTiO ₃	1.24	1.25
G ₂ O ₃	1.9	1.91

4 结论

1. 相变的存在对电阻特性的影响很小.
2. 体电阻和面电阻的激活能分别为 1.31eV 和 1.91eV.
3. 表面电阻的氧敏因子 $m=6$. 电阻的温度系数相对较大, 要作为尾气传感器材料, 须考虑进行表面改性.

参 考 文 献

- 1 Liu Zhenxiang, Lin Zhangda, Fan Hanjie, *et al. Appl. Phys.* 1988, **A 45**: 159-164
- 2 Suzuki N, Noritake T, Yamamoto N, *et al. Mat. Res. Bull.*, 1991, **26**, 1-9
- 3 TANAKA Shigenori, *et al. Physica C* 1991, **185-189**: 709-710
- 4 Huang Jinfan, Sleight W. Arthur, *Mat. Res. Bull.*, 1992, **27**: 581-590
- 5 Sbervglieri G. *Sensors and Actuators*, 1995, **B 23**: 103-109

Oxygen Sensitive Resistance Properties of Sr₂V₂O₇

CHEN Yong-Sheng ZHANG Zu-Ren LIU Zhen-Xiang

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences Beijing 100080 China)

Abstract

The possibility of Sr₂V₂O₇ to be a resistive oxygen-sensitive material was evaluated by studying its electrical properties, bulk and surface resistances of ceramic Sr₂V₂O₇ at different temperatures and/or oxygen partial pressures were measured experimentally. After mathematical process of the data, some properties of Sr₂V₂O₇ were achieved. Phase transformation has little influence on the electrical properties; the activation energies for surface and bulk conductances are 1.91eV and 1.31eV respectively; It has an oxygen sensitive factor $m=6$ and a relative high temperature coefficient. Sr₂V₂O₇ needs surface modification if it serves as a potential exhaust gas sensor material.

Key words strontium vanadium oxide, oxygen sensitivity, electrical properties, ceramics