

文章编号: 1000-324X(2004)04-0943-05

Nb⁵⁺ 掺杂与热处理对 TiO₂ 基材料气敏特性的影响

裴素华, 孙海波, 王 强, 孙振翠, 石礼伟

(山东师范大学物理与电子科学学院半导体研究所, 济南 250014)

摘 要: TiO₂ 是响应三甲胺(TMA)气体最佳的金属氧化物半导体材料, 为保持 TiO₂ 基 TMA 旁热式气敏器件具有较高灵敏度和较低空气阻值(R_a), 相应降低器件加热功率 P_H , 本文通过 N₂ 气氛高温退火、高价 Nb⁵⁺ 掺杂和长时间烧结等方法, 提高 TiO₂ 基敏感材料电导率获得成功. 实验与理论证明: 降低氧分压可增强 TiO₂ 自身半导化程度; 掺入 10% 左右 Nb₂O₅, Nb⁵⁺ 替代 Ti⁴⁺ 形成固溶体, 可使 TiO₂ 得到最佳半导化效果; 采用长时间的烧结处理, 促使 Ti³⁺ 转化为 Ti⁴⁺, 进一步提高材料电导率和器件稳定性, 从而为制造低阻、高灵敏度、高选择性动物食品测鲜传感器开辟了一条新途径.

关 键 词: TiO₂; N₂ 退火; Nb⁵⁺ 掺杂; 长时效烧结;

中图分类号: TN 304 **文献标识码:** A

1 引言

1988 年日本 M.Egashira 等人^[1]选择 TiO₂ 为基质, 掺入贵金属铟(In)、钌(Ru)制成旁热式 In/TiO₂、Ru/TiO₂ 气敏器件, 通过响应 TMA 气体(鱼、贝、虾等动物死后储存过程中腐败变质放出的主要气体)浓度来判断鱼类新鲜度引起人们的关注. 随后 Y.Shimizu、Y.Takao 等人^[2]分别对 TiO₂ 基 TMA 敏感材料进行验证和改善, 一致认为利用 TiO₂ 基气敏传感器判断鱼类鲜度是一种非破坏性、即时性、灵敏度较高的检测手段. 但暴露出的突出问题是器件在空气中的阻值 R_a ($10^{10} \sim 10^{12} \Omega$) 偏高, 难以与整机匹配(整机要求器件阻值在 10 M Ω 以下). 近年来国内外学者围绕降低 TMA 气敏阻值做了大量实验, 利用烧结式、MOCVD、PECVD 等方式, 对 TiO₂ 基进行掺杂、制成薄膜、双层膜, 但敏感器件的阻值仍停留在 $10^8 \Omega$ 数量级^[3~6], 仍然阻碍该类气敏器件向常温、微结构、集成化、智能化方向发展. 进一步实现 TiO₂ 基 TMA 敏感材料的低阻化是摆在人们面前的重要课题.

本文根据 TiO₂ 化学结构和能带结构特点, 试图通过氮气气氛下高温退火、Nb⁵⁺ 的均匀掺杂和长时效烧结工艺来实现其低阻化.

2 实验

2.1 气敏器件制备与性能测试

三甲胺(TMA)气敏器件制备采用旁热式结构, 选用内、外径为 0.8、1.2 mm, 长度为 4 mm 的 Al₂O₃ 陶瓷管为载体, 在其上面烧结好两个 Au 电极和四根 Pt 导线, 在两个 Au 电极之间涂敷敏感材料, 对于不同的敏感材料均使用玛瑙研钵先后经过干磨—湿磨—调成

收稿日期: 2003-07-03; 收到修改稿日期: 2003-09-22

作者简介: 裴素华(1946-), 女, 教授. E-mail: peisuhua@sdsu.edu.cn.

稀稠适中的浆料,滴涂在两个 Au 电极之间,形状呈纺锤形,自然环境下充分晾干后,放入马弗炉中烧结成气敏素子,然后在 Al_2O_3 管内串入加热丝(其阻值为 35Ω),将加热丝和 Pt 导线焊在管座上,再封上二层不锈钢网的管帽,制成完整的气敏器件.经上述工艺流程制备的气敏器件在 $5\text{V}\times 150\text{mA}$ 的条件下电老化 10 昼夜,采用 RQ-1 型气敏元件测试仪进行阻值和灵敏度测试.测试按照《金属氧化物半导体气敏元件测试方法》GB/T15653-1995 进行,三甲胺气体浓度是按静态配气法所配制的容积比.

2.2 TiO_2 基材料的不同处理与配置

2.2.1 TiO_2 自身半导化实验

选用分析纯 TiO_2 粉末,在高温管式炉中分别在 $\text{N}_2(600\text{mL/min})$ 和 $\text{O}_2(600\text{mL/min})$ 气氛下 1000°C 高温退火 6h,退火后分别加入同样比例的苏州土作粘合剂,其重量比分别为: $\text{TiO}_2(\text{N}_2)$: 苏州土 = 1:2wt%、 $\text{TiO}_2(\text{O}_2)$: 苏州土 = 1:2wt%,按 2.1 所述的步骤形成气敏素子,然后在温度为 800°C 、烧结时间为 60h 制备成气敏器件,其编号分别为 11、12.经老化后,用 RQ-1 测试仪测量其在空气中的阻值 (R_a).

2.2.2 Nb_2O_5 掺杂效果的实验

借鉴国内外有关文献 [1,3,7] 的报道,In 作为增感剂效果明显,因此在未掺杂 Nb_2O_5 之前,首先完成 In 的掺杂.按 $\text{In}:\text{TiO}_2=0.02$ 重量比计算,将 N_2 气氛高温热处理后的 TiO_2 浸泡在 InCl_3 的水溶液中均匀搅拌, 80°C 烘箱干燥后置于 400°C 管式炉中,在 $\text{H}_2(500\text{mL/min})$ 气氛中恒温 4h 后备用.按照不同的重量比掺杂 Nb_2O_5 ,其具体配置为 (TiO_2+In) : 苏州土: $\text{Nb}_2\text{O}_5=1:0.02:x$ ($x=0.01$ 、 0.02 、 0.05 、 0.08 、 0.10 、 0.15 、 0.30).制得不同含量的敏感材料,均按 2.1 所述的工艺流程在同一烧结条件下(温度为 800°C ,烧结时间 60h)制成器件,对应的样品编号为 Nb_1 、 Nb_2 、 Nb_5 、 Nb_8 、 Nb_{10} 、 Nb_{15} 、 Nb_{30} .在测试箱中对元件响应 TMA 灵敏度 ($K=R_a/R_g$) 和阻值 R_a 进行对比测试.

2.3 长时间烧结工艺实验

优选出样品 Nb_{10} 的敏感材料配方,同样按照 2.1 的工艺流程制成气敏素子,经充分晾干后,打破了金属氧化物不能长时间烧结的传统理念(烧结时间 $>3\text{h}$,因过分氧化降低器件灵敏度的说法),在固定烧结温度 800°C 不变,进行不同时间烧结对比实验,分别为 10、20、40、60、80、100、120h,制备出烧结时间不等的器件样品,相应编号为 t_{10} 、 t_{20} 、 t_{40} 、 t_{60} 、 t_{80} 、 t_{100} 、 t_{120} .

同样对器件的阻值和灵敏度做测试对比.

3 结果和讨论

3.1 不同气氛退火对 TiO_2 自身半导化影响

对于两种气氛退火后的 TiO_2 材料做成 11、12 两类器件,用 RQ-1 型气敏元件测试仪再在加热丝上施加 $6\text{V}\times 185\text{mA}$ 加热功率,分别测得在空气中的阻值 (R_a),其测试结果见表 1:(若降低加热功率, R_a 的阻值超出仪器测量范围 $100\text{M}\Omega$)

从表 1 中测试结果可以看出,在 N_2 气氛中退火后的 TiO_2 基气敏器件,其 R_a 的阻值在 $18.0\sim 26.3\text{M}\Omega$ 范围,而在 O_2 气氛中退火后的 TiO_2 基气敏器件,其阻值在 $53\sim 100\text{M}\Omega$ 范围,两者的差值 $>26\text{M}\Omega$,由此说明,通过控制气氛,可调整 TiO_2 自身半导化程度.

TiO_2 是一种非化学计量比弱 N 型氧化物.由于 TiO_2 中存在大量的点缺陷,使化学组成偏离化学计量比,不同粒径中氧与钛的比值大约在 1.61:1~1.62:1 之间 [8],表明在 TiO_2 中偏

离化学计量比表现为氧空位. 通过控制氧化物半导体化学计量比偏离可改变其电导率, 与 O_2 气氛相比, N_2 气氛下退火由于严重氧不足, 在晶体中可能出现两种情况: 一是产生氧空位, 二是产生金属间隙原子, 都是增强化学计量比的偏离. 按氧化物半导体理论, 无论那种情况都在禁带中形成施主能级, 这些施主能级中的电子在某一条件下激发到导带中去参与导电, 使原弱 N 型向 N 型转变, 从而降低 TiO_2 材料阻值. 实验结果正是证明了这一点.

表 1 不同气氛退火后器件阻值对比

Table 1 Resistance comparison of elements after annealing in different ambience

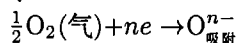
| Annealing condition | Number | Heating power | R_a /M Ω | Annealing condition | Number | Heating power | R_a /M Ω |
|--|--------|---------------|-------------------|--|--------|---------------|-------------------|
| N_2 600mL/min 100°C 6h | 11-1 | 6V×185mA | 18.0 | O_2 600mL/min 100°C 6h | 12-1 | 6V×185mA | 53.5 |
| | 11-2 | 6V×185mA | 26.3 | | 12-2 | 6V×185mA | >100 |
| | 11-3 | 6V×185mA | 25.8 | | 12-3 | 6V×185mA | 58.2 |
| | 11-4 | 6V×185mA | 24.6 | | 12-4 | 6V×185mA | 52.8 |
| | 11-5 | 6V×185mA | 26.3 | | 12-5 | 6V×185mA | 77.5 |
| | 11-6 | 6V×185mA | 26.3 | | 12-6 | 6V×185mA | 53.1 |

3.2 Nb^{5+} 掺杂对 TiO_2 基敏感材料特性影响

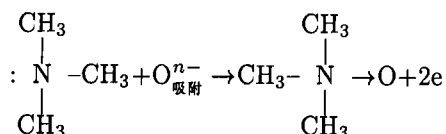
对于 Nb_2O_5 不同掺杂比样品的灵敏度 K 、阻值 R_a 的测试结果见图 1.

从图 1 可以看出, TiO_2 基敏感材料在空气中阻值 (R_a) 随 Nb_2O_5 掺杂量的增加明显降低. 当掺杂量达到 10% 左右时, 阻值基本趋于稳定; 而响应 TMA(300ppm) 灵敏度在掺杂量 <10% 时随掺杂量的增加而上升, 当掺杂量 >10% 后灵敏度有所下降.

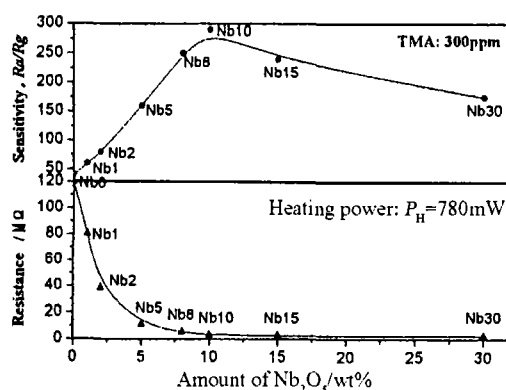
对 TiO_2 敏感机理解释如下: TiO_2 基气敏器件在相应加热状态下, 对洁净空气中的 O_2 有很强的吸附力, O_2 由物理吸附变化为化学吸附, 同时进行电子交换, 吸附在表面的 O_2 从半导体表面获得电子:



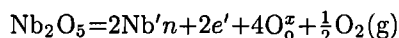
形成吸附态氧 O_2^- 、 O^- 、 O^{2-} , 结果使得对 N 型 TiO_2 来说电子减少, 形成电子势垒, 使电导率下降, 器件呈现一个较高阻值 R_a ; 当气敏器件置于三甲胺气体中, TMA 与吸附氧发生如下反应:



反应结果使吸附氧密度减小, 降低电子势垒, 电导率增加, 从而使器件呈现一个较小阻值 R_g , 通过 $K = R_a/R_g$ 反映器件的灵敏度. 单纯 Nb_2O_5 电阻率比 TiO_2 低得多, 氧空位的

图 1 传感器阻值和灵敏度随 Nb_2O_5 添加量的变化关系Fig. 1 Variation in resistance and sensitivity of sensors with amount of Nb_2O_5

扩散系数比 TiO_2 的大. Nb^{5+} 半径 (0.70\AA) 与 Ti^{4+} 离子半径 (0.68\AA) 基本相等, 掺入 Nb_2O_5 后, Nb^{5+} 很容易替代 Ti^{4+} 发生如下缺陷反应:



式中 Nb' 表示占据 Ti 格点位置的电离施主, 晶粒中电子浓度 $n=[\text{Nb}'_n]$, 随 Nb_2O_5 掺杂量的增加, 电子浓度增加, 从而材料电阻率随之下降. 从复合氧化物形成理论分析, Nb_2O_5 掺入 TiO_2 烧结处理后可形成复合氧化物, 在复合过程中, 由于其它成分的添加, 可以形成固溶体, 形成固溶体的过程中引入缺陷, 改变氧化物的结合状态, 在半导体禁带中引入新的复合中心, 形成附加能级, 对电导起作用; 并且这种固溶体是缺氧性的, 也就是氧化物中含有氧空位或金属间隙原子从而偏离化学计量比的 $\text{NbO}_{2.5-x}$, 同样这些缺氧结构可形成施主能级, 提高 TiO_2 材料的电导率.

但是在器件烧结过程中, Nb_2O_5 容易形成柱状微晶体, 烧结粒子间的颈部变粗, 削弱了表面电导的调制作用^[3], 影响了其对 TMA 的灵敏度, 故掺杂量太大必会影响器件的灵敏度, 图 1 中掺杂量超过 10% 后灵敏度有所下降也证明了这一点. 实验中综合电阻和灵敏度, 我们得出 Nb_2O_5 掺杂量在 10wt% 左右时达到最佳效果.

3.3 长时效烧结对敏感材料阻值及灵敏度的影响

对于不同烧结时间样品的测试结果见图 2.

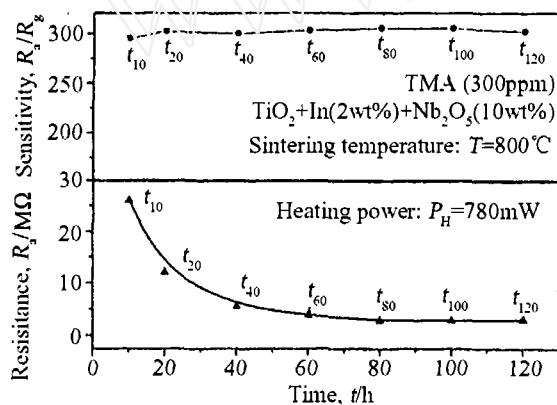


图 2 不同烧结时间对阻值和灵敏度的影响

Fig. 2 Effects of different sintering time on resistance and sensitivity

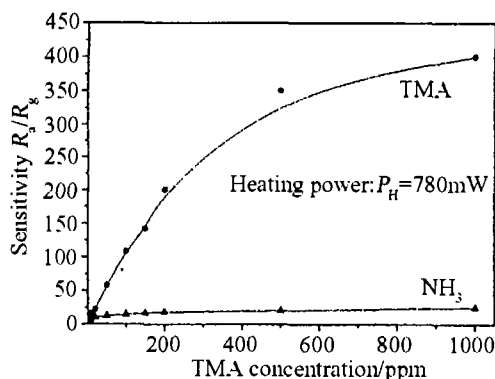
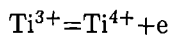


图 3 器件灵敏度和选择性曲线

Fig. 3 Sensitivity and selectivity of elements

通过图 2 可以看出, TiO_2 基敏感材料阻值 R_g 随烧结时间的增加明显降低, 而响应三甲胺的灵敏度基本不变.

TiO_2 是弱 N 型氧化物半导体材料, 其本征缺陷有 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Vo . 在空气气氛中高温长时间烧结热处理, 一方面, 借助热应力使各种添加剂颗粒的分布进行平衡自律, 使掺杂剂和基体敏感材料更加均匀地溶为一体, 以便使掺杂剂能充分地发挥其半导化作用; 另一方面, 空气气氛中高温处理有助于 Ti^{3+} 发生如下变化:



随着时间的增加, 绝大部分 Ti^{3+} 转化为 Ti^{4+} , 从而提供更多的电子, 对 N 型半导体而言, 增加电导率, 从而降低了敏感材料阻值. 从这两方面分析, 长时间烧结热处理有助于 TiO_2 基敏感材料阻值的降低. 在综合器件的热稳定性、敏感层的机械强度、生产效率诸方面的因素后, 在 800°C 温度下, 烧结时间在 60~120h 之间即可.

最后对烧结 80~100h 的器件做响应 TMA 灵敏度和选择性实验结果见图 3.

从图中可以看出, 研制的 TiO_2 基敏感器件对 TMA 气体灵敏度高和对共存气体 NH_3 选择性好, 为进一步应用于非破坏性鱼类食品鲜度检测奠定了基础.

4 结论

1. N_2 气氛中高温退火可在 TiO_2 中造成氧不足, 引入氧空位或金属间隙原子, 可增强 TiO_2 自身半导化程度, 从而提高 TiO_2 材料的电导率.

2. TiO_2 基敏感材料中掺入 10% Nb_2O_5 , Nb^{5+} 替代 Ti^{4+} 形成固溶体, 引入缺陷能级, 增加缺氧结构, 提高基体材料的电导率.

3. 采用长时间烧结处理可以使掺杂剂与基体敏感材料更加均匀的溶为一体, 促使 Ti^{3+} 转化为 Ti^{4+} , 从而进一步提高材料电导率.

最终为制造低阻、高灵敏度、高选择性、高可靠性动物食品测鲜传感器开辟了一条新途径.

参考文献

- [1] Egashira M, Shimizu Y, Takao Y. *Chem. Lett.*, 1988. 389-392.
- [2] Takao Y, Shimizu Y, Egashira M. *Denki Kagaku*, 1989, **57**: 257-258.
- [3] Takao Y, Miya Y, Tachiyama Y, et al. *Denki Kagaku*, 1990, **58**: 1162-1168.
- [4] Kwon Tae-Ha, Park Sung-Hyum, Ryu Jee-Youl, et al. *Sensors and Actuators*, 1998, **B 46**: 75-79.
- [5] Wei P H, Li G B, Zhao S Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146** (9): 3536-3537.
- [6] 童茂松, 戴国瑞, 何秀丽, 等. 传感器技术, 2000, **19** (4): 5-6, 10.
- [7] Gashira M, Shimizu Y, Takao Y. *Sensors and Actuators*, 1990, **B 1**: 108-112.
- [8] 李新勇. 中国科学院兰州化学物理研究所博士学位论文, 1996, 第三部分.

Effects of Heat Treatment and Doping of Nb^{5+} on Sensitivity Properties of TiO_2 -based Material

PEI Su-Hua, SUN Hai-Bo, WANG Qiang, SUN Zhen-Cui, SHI Li-Wei
(Institute of Semiconductor, Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China)

Abstract: Titanium is a premium metal-oxide material sensitive to trimethylamine (TMA) gas. To obtain high sensitivity and low power of elements, annealing in N_2 , doping with Nb^{5+} and long-time sintering were applied to improve the conductivity of TiO_2 -based sensitive materials. It is concluded that low oxygen pressure can enhance self-semiconductorization. Doping with 10% Nb^{5+} that substitutes for Ti^{4+} and long-time sintering that promotes conversion from Ti^{3+} to Ti^{4+} can improve conductivity of material and stability of elements. As a result, a new method is procured to make low-resistance sensor with high sensitivity and good selectivity.

Key words TiO_2 ; annealing in N_2 ; doping with Nb^{5+} ; long-time sintering