

半导体材料 γ -Fe₂O₃ 超细粉的制备与改性 *

陶善文 刘杏芹 沈瑜生

(中国科技大学材料科学与工程系 合肥 230026)

摘要 以 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 为源物质,乙二醇为溶剂,用 Sol-gel 法制备了平均粒径为 10nm 的 γ -Fe₂O₃ 和掺 Y₂O₃ 的 γ -Fe₂O₃ 超细粉,并同时对样品的热稳定性、物相、微结构和气敏性能作了分析和测定。结果表明,掺入适量 Y₂O₃ 后能使 γ -Fe₂O₃ 的相变温度提高到 775℃,这将使 γ -Fe₂O₃ 基气敏元件的稳定性得到改善。两种超细粉制成的旁热式厚膜气敏元件对 H₂ 和 CO 几乎不敏感,而对 C₂H₅OH、C₂H₂、液化石油气(LPG)和汽油则有较高的灵敏度。

PACC: 8120, 6470K, 8280T, 7280

1 引言

自从 1977 年日本中谷吉彦发现 γ -Fe₂O₃ 的气敏效应后,人们对它的气敏性能作了大量的研究^[1~3]。 γ -Fe₂O₃ 的相变温度较低(一般为 370℃左右),而半导体气敏元件的工作温度一般在 200~400℃之间,所以在较高温度的工作环境时,往往由于 γ -Fe₂O₃ 相变为电导率较低的稳定相 α -Fe₂O₃,而使元件的体电阻漂移,同时元件的灵敏度也下降,从而限制了 γ -Fe₂O₃ 气敏元件的应用。

提高 γ -Fe₂O₃ 的相变温度,防止工作温度下 γ -Fe₂O₃ 的相变,是提高元件稳定性的一种有效方法。我们用 Y₂O₃ 作掺杂剂,用溶胶凝胶(Sol-gel)法制备了掺杂和未掺杂的 γ -Fe₂O₃,并对其物相、结构、热稳定及气敏性能作了较系统的研究,本文详细报道了其结果。

2 实验

以分析纯 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 为源物质,乙二醇为溶剂,搅拌使 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 溶于乙二醇中,控制一定的摩尔比,在 70℃回流一定时间制得溶胶,然后在 80℃蒸馏得凝胶,将凝胶进一步干燥得干凝胶,将干凝胶预烧,经 300℃两小时处理后得 γ -Fe₂O₃ 超细粉。制备掺 Y₂O₃ 样品时,先将 Y₂O₃ 溶于稀硝酸中,生成 Y(NO₃)₃ 溶液,在烘箱中经 80℃烘干,然后按化学计量加入 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 和乙二醇即可。

* 国家自然科学基金资助项目

陶善文 男,1967 年生,博士研究生,从事无机功能材料的合成和表征及应用研究

刘杏芹 女,1945 年生,副教授,从事陶瓷化学和敏感材料研究

1996 年 9 月 24 日收到初稿,1996 年 12 月 17 日收到修改稿

用日本产 PTC-10A 型热分析仪分析超细粉的升温特性,用 D/MAX- γ A 旋转阳极 X 衍射仪分析其物相,用日立 H-800 透射电镜观擦粒子大小、形貌和粒径分布。用传统工艺制成旁热式厚膜气敏元件,用静态法测试元件的气敏特性。

3 结果分析与讨论

3.1 成胶条件

用 Sol-gel 法制备 α -Fe₂O₃ 相对较为容易,而采用 Sol-gel 法直接制备 γ -Fe₂O₃,目前报道还不多。实验中发现,源物质在三颈瓶中 70℃ 回流时有棕色并有刺激性气味的气体放出,用湿润的 pH 试纸检验,该气体显示强酸性。根据体系中物质的元素组成,可判定为 NO₂ 气体。由于铁和钇的硝酸盐的分解温度远高于 70℃,所以体系中可能发生了如下反应:



其中 M=Fe, Y; x 为相应的盐的结晶水的数目。生成的硝酸分解而放出 NO₂ 气体。随着回流的进行,反应生成的铁(和钇)的醇盐发生部分水解,进而缩合成具有链状(或网状)结构的溶胶,进一步在 80℃ 蒸馏,除去部分过量的乙二醇而缩合成含有铁(钇)离子的凝胶。为了制得纯的 γ -Fe₂O₃,必须严格控制硝酸盐与乙二醇的摩尔比在 1/36~1/15 之间。当乙二醇量太多时,不利于乙二醇铁(钇)间的缩合,因此,不易形成溶胶和凝胶;而当乙二醇的量太少时,由于反应(1)进行得不完全,而使最终产物中含有剩余的 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 分解生成的 α -Fe₂O₃,从而使产物不纯。

回流温度对形成稳定的溶胶也有影响。温度过高使反应(1)的反应速度很快,三颈瓶中沸腾并放出大量的 NO₂,同时使体系中温度持续上升,反应速度过快,不易形成均匀稳定的胶体;若温度太低,则反应不明显,所以回流温度选择在 70℃ 为宜。

3.2 γ -Fe₂O₃超细粉的微结构和热稳定性研究

图 1 是未掺杂(a)和掺杂 12.4 mol% Y₂O₃(b)的干凝胶的热重-差热(TG-DTA)曲线。由

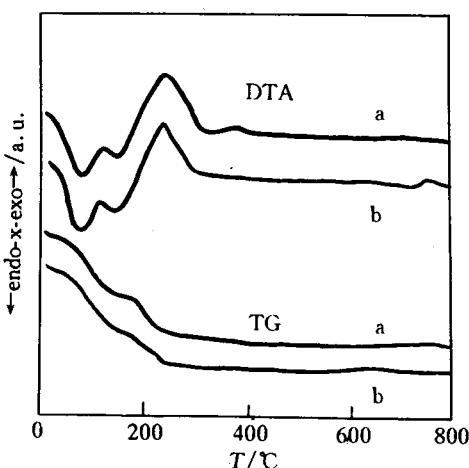
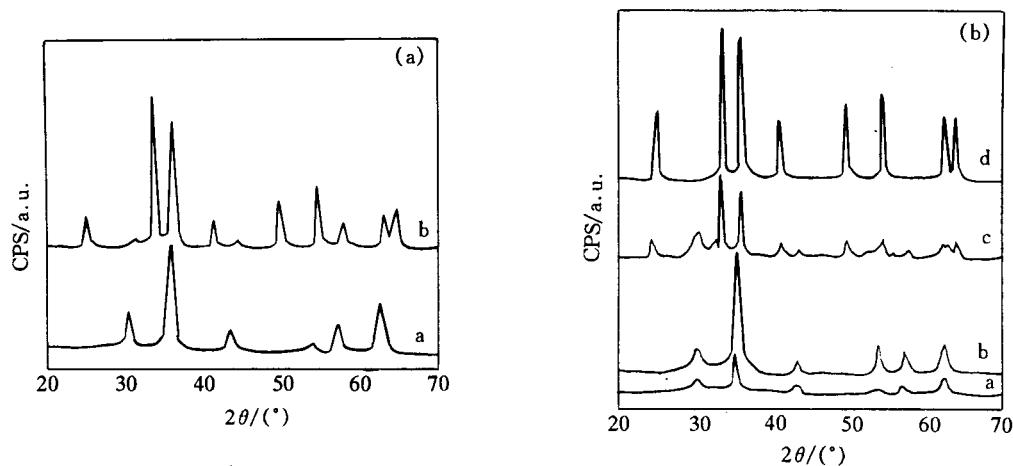


图 1 干凝胶的热重-差热分析

(a) 未掺杂; (b) 掺杂 12.4 mol% Y₂O₃

图 1 中 a 可见,在 200℃ 前有两个吸热峰,相应的失重是样品中吸附的水和 HNO₃ 等的脱附,DTA 曲线上在 250℃ 有一大的放热峰,这是样品中有有机物的分解所致。在 390℃ 有一小的放热峰,结合 XRD 物相分析,可知为 γ -Fe₂O₃ 相变为 α -Fe₂O₃ 所致。掺杂 12.4 mol% Y₂O₃ 的干凝胶的 TG-DTA 曲线与图 1 曲线 a 相似,不同的是标志 γ -Fe₂O₃ 相变的小放热峰由 390℃ 提高到了 775℃。可见掺杂 Y₂O₃ 能使 γ -Fe₂O₃ 的相变温度大大提高。

图 2 是未掺杂(a)和掺杂 12.4 mol% Y₂O₃(b)的样品的 XRD 谱,与 JCPDS 卡相对照,其物相分析结果及用 Scherrer 公式计算的平均粒径列于表 1 中。

图 2 未掺杂及掺杂 12.4mol% Y₂O₃ 样品在不同温度下处理时的 XRD 谱

(a) 未掺杂, 其中曲线 a 300°C, 2h, 曲线 b 450°C, 2h;
 (b) 掺杂 12.4mol% Y₂O₃, 其中曲线 a 300°C, 2h, 曲线 b 750°C, 2h, 曲线 c 775°C, 2h, 曲线 d 800°C, 2h.

表 1 不同温度下处理的样品的物相和平均粒径

热处理温度		300°C	450°C	750°C	775°C	800°C
未掺杂样品	物相	γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃			
	平均粒径/nm	10.3	32.6			
掺杂 12.4mol% Y ₂ O ₃ 样品	物相	γ -Fe ₂ O ₃		γ -Fe ₂ O ₃	γ - + α -	α -Fe ₂ O ₃
	平均粒径/nm	10.3		13.8	13.8(γ), 29.3(α)	29.3

由表 1 可见, 用这种方法制备的未掺杂的 γ -Fe₂O₃ 的相变温度在 300~450°C 之间。结合图 1(a), 约为 390°C。而掺杂 12.4mol% Y₂O₃ 的 γ -Fe₂O₃ 的相变温度提高至 775°C。对于掺 Y₂O₃ 样品, 在 300°C 到 750°C 之间, 其平均粒径从 10.3nm 长大到 13.8nm, 说明 Y₂O₃ 掺杂不但提高了 γ -Fe₂O₃ 的相变温度, 还抑制了粒子的生长。在掺杂 12.4mol% Y₂O₃ 的不同温度处理各样品中, 均未发现 Y₂O₃ 的衍射峰, 说明 Y₂O₃ 进入了 γ -Fe₂O₃ 晶格或以非晶的形式存在于 γ -Fe₂O₃ 晶粒之间。

用日立 H-800 透射电镜对经 300°C/2h 处理的两种超细粉进行了观察, 发现两种样品的平均粒径都是 10nm 左右, 粒子大小较为均匀, 但团聚现象较为严重。

3.3 掺杂 Y₂O₃ 量对元件气敏性质的影响

表 2 列出了用纯的及掺 Y₂O₃ 的 γ -Fe₂O₃ 超细粉制成的气敏元件对 C₂H₂、H₂、CO、LPG、C₂H₅OH 和汽油的灵敏度, 其中 R_a 是元件在洁净空气中的电阻, R_g 是元件在所测气体中的电阻。所有气体的浓度都是 1.0×10^{-3} 体积分数。

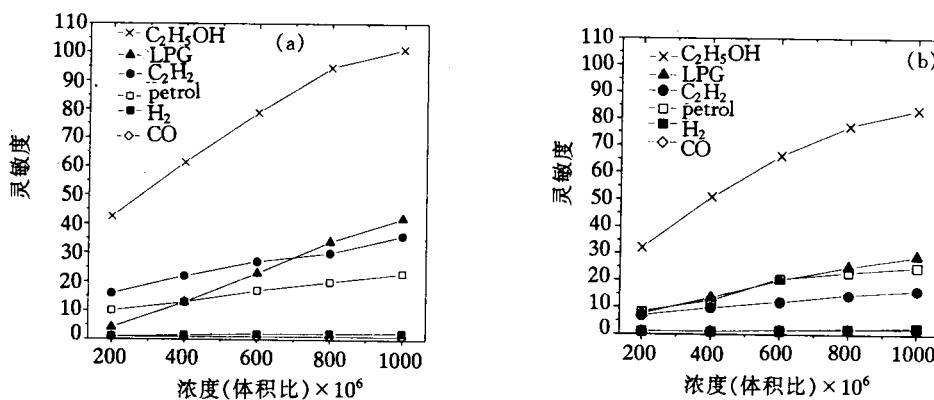
表 2 掺杂不同量 Y_2O_3 后元件的灵敏度 ($S = R_s/R_g$)

	C_2H_2	H_2	CO	LPG	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	汽油
纯 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	36	2.4	1	42	101	23
掺 6.6mol%	6	1	1	6.5	27	12.5
掺 12.4mol%	16.2	2.5	2	29	83	25
掺 17.5mol%	1	1	1	4.5	29	27
掺 37.8mol%	1	1	1	1	1	1

纯 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件, 尽管其灵敏度最高, 但由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相变温度低而难以实用化。为了提高 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相变温度, 增加元件的稳定性, 通常采用掺杂的方法加以改性。但掺杂后, 由于杂质与体材料间可能会发生固溶、固相反应等, 引起材料组成变化, 从而对元件的气敏性质发生很大影响。从表 2 可见, 在掺杂的样品中, 以掺杂 12.4mol% Y_2O_3 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的灵敏度最高, 最接近于纯 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件。而掺杂 37.8mol% Y_2O_3 的样品已没有气敏效应, 这可能是 Y_2O_3 过多, 不能进入 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格的那部分 Y_2O_3 以非晶的形式“包裹”在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 外面, 影响空气中 O_2 在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面上的吸附, 当元件暴露在还原性气氛中时, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电阻变化很小, 因此不显示气敏特性。

3.4 两种元件的气敏特性

图 3 是用纯 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) 和掺杂 12.4mol% Y_2O_3 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) 气敏元件的浓度-灵敏度曲线。可见, 两种元件具有相似的选择性。元件对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 C_2H_2 、LPG 和汽油的灵敏度较高, 而对 H_2 和 CO 的灵敏度很小, 对酒精有较好的选择性。

图 3 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及掺杂 12.4mol% Y_2O_3 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的气敏特性(a) 未掺杂; (b) 掺杂 12.4mol% Y_2O_3 。

4 结论

1. 用 Sol-gel 法制备了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及掺不同量 Y_2O_3 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粉。经 300℃热处理 2 小时, 平均粒径约为 10nm。
2. Y_2O_3 的掺入可将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相变温度从 390℃提高到 775℃, 同时可抑制 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

粒子的长大。由于相变温度的提高，可望提高气敏元件的稳定性。

3. 当 Y₂O₃ 掺杂量为 12.4mol% 左右时，元件的气敏性能相对最好，Y₂O₃ 量多或量少都会使元件的灵敏度下降。

4. 掺杂 12.4mol% Y₂O₃ 的 γ -Fe₂O₃ 气敏元件与纯 γ -Fe₂O₃ 气敏元件有相似的选择性。

参 考 文 献

[1] Y. Nakatani and M. Matshita, Jpn. J. Appl. Phys., 1983, **22**: 233~239.

[2] D. Lee and D. Choi, Sensors and Actuators, 1990, **B1**: 231~235.

[3] K. Hara and N. Nishida, Sensors and Actuators, 1994, **B20**: 181~186.

Preparation and Modification of Semiconductor Material γ -Fe₂O₃ Ultra-Fine Powders

Tao Shanwen, Liu Xingqin and Shen Yusheng

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Received 24 September 1996, revised manuscript received 17 December 1996

Abstract Ultra-fine powders of γ -Fe₂O₃ and 12.4mol% Y₂O₃ doped γ -Fe₂O₃ with average particle size of 10nm have been prepared by a polymeric Sol-gel process. The study of material thermal stability, phases, micro-structure and gas-sensing properties of γ -Fe₂O₃ doped with Y₂O₃ shows that the phase transition temperature is 775°C, which is much higher than that of the undoped sample(390°C). This indicates that the existence of Y₂O₃ improves the stability of gas-sensing material. The sensors made of γ -Fe₂O₃ and 12.4mol% Y₂O₃ doped γ -Fe₂O₃ powders exhibit high sensitivity to C₂H₅OH, C₂H₂, LPG and petrol, but are almost insensitive to H₂ and CO.

PACC: 8120, 6470K, 8280T, 7280