

掺铂 TiO_{2-x} 氧敏薄膜的制备和性能*

郑嘹赢 徐明霞 徐廷献

(天津大学材料科学与工程学院 天津 300072)

摘要 以钛酸丁酯和无水乙醇分别为原料和溶剂, 添加适量稳定剂制成稳定溶胶, 用浸涂法在 Al_2O_3 基片上制备 TiO_2 薄膜, 经 $1000\text{ }H_2$ 气氛下还原制得 TiO_{2-x} 薄膜, 最后在氯铂酸-甲醛溶液中浸泡得到掺铂薄膜. 实验结果表明掺铂薄膜在 $800\text{ }^\circ C$ 下具有良好的氧敏感性和重复性, 薄膜在 N_2 气氛下具有良好的电阻-温度特性. 本文分析了铂在薄膜中的作用原理.

EEACC: 7230L, 2520, 2550E, 2530D

1 引言

半导体气敏传感器由于具有灵敏度高、响应快、体积小、结构简单、使用方便、价格低廉等优点^[1], 所以一出现就受到了人们的关注.

在汽车用空燃比传感器(即 A/F 传感器)方面, 目前已投入使用的电阻型氧敏传感器主要是以 TiO_2 为主的材料. TiO_2 材料测量范围较宽, 具有耐铅中毒的能力, 已在许多方面得到了广泛的应用^[2~4]. 但是 TiO_2 电阻型氧传感器材料电阻随温度变化较大, 这会影响其测量精度, 需要用复杂的补偿电路. 近年来国内外纷纷研究用于 A/F 测量和控制的新型材料和氧传感器^[5~7].

在钛-氧系统中, TiO_{2-x} ($x = 0 \sim 0.5$) 作为一种非化学计量化合物, 内部含有大量的氧空位, 准自由电子浓度较高, 电阻对温度不敏感而对氧气敏感, 是一种较好的氧敏材料^[8]. 本文研究了掺铂的 TiO_{2-x} ($x = 0 \sim 0.5$) 氧敏薄膜的一些相关性能.

2 实验过程

采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 薄膜: 以钛丁醇($Ti(OC_4H_9)_4$) 为原料, 无水乙醇为溶剂, 添加适量稳定剂得到钛的稳定澄清溶胶. 经过多次提拉、干燥、热处理($600\text{ }^\circ C$ 左右)在 Al_2O_3 基片上得到具有一定厚度的 TiO_2 薄膜. 再将 TiO_2 薄膜经过 $1000\text{ }^\circ C\text{ }H_2$ 环境下还原而制得

* 天津自然科学基金(批准号: 29706048)和国家“863”高技术计划新材料领域基金(批准号: 715-012-0150)资助

郑嘹赢 男, 1974 年出生, 博士, 目前从事半导体气敏传感器的研究

徐明霞 女, 副教授, 目前从事半导体气敏传感器的研究, 本文联系人

徐廷献 男, 教授, 博士生导师, 目前从事多方面功能材料研究

1998-06-02 收到, 1998-08-27 定稿

TiO_{2-x} 薄膜 将 TiO_{2-x} 薄膜在氯铂酸-甲醛溶液中浸泡一定时间后干燥得到掺铂薄膜

实验测试了薄膜样件的氧敏感性、重复性和 N_2 气氛下的电阻-温度特性 测试设备和电路如图 1 所示,用流量计来控制各气体的组成

3 结果与讨论

3.1 掺铂 TiO_{2-x} 薄膜样件的性能

薄膜样件的氧敏感性能测试(图 1)用薄膜在气氛变化时的电阻变化来表示(以 N_2 为载气, H_2/N_2 气氛为还原气氛, O_2/N_2 气氛为氧化气氛). 掺铂 TiO_{2-x} 薄膜在 800°C 下的氧敏感性曲线如图 2 所示 图 2 横坐标 0 表示中性气氛,在实验中用高纯氮气模拟, 1, 2 表示氧化气氛,用 O_2 和 N_2 混合气体模拟, 氧气在氮气中分别占 1% 和 2% (摩尔比), - 1, - 2 表示还原气氛,用 H_2 和 N_2 混合气体模拟, 氢气在氮气中分别占 1% 和 2% (摩尔比). 可以看到薄膜在理论空燃比附近有一个电阻的突变,变化量约在 3.4 个数量级左右

薄膜样件在气氛反复变化下的重复性在 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ 和 O_2/N_2 气氛变化中利用具有数模转换电路的微机记录薄膜两端的电压变化测得($\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ 和 O_2/N_2 的摩尔比为 3%, 薄膜两端最大电压 5V). 一次通气循环为 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ 120s, N_2 120s, O_2/N_2 120s, N_2 120s, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ 120s 掺铂薄膜在 800°C 下的重复性能如图 3 所示 从图中可以看到,薄膜的重复性较好. 在四次重复后,输出信号未见明显衰减

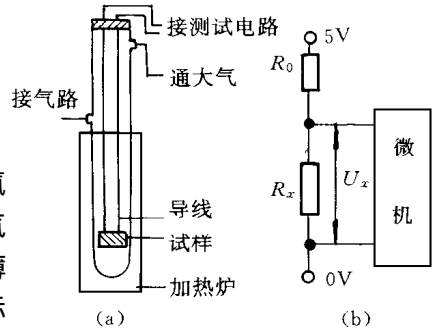


图 1 薄膜性能测试装置 (a)检测装置图, (b)测试电路图

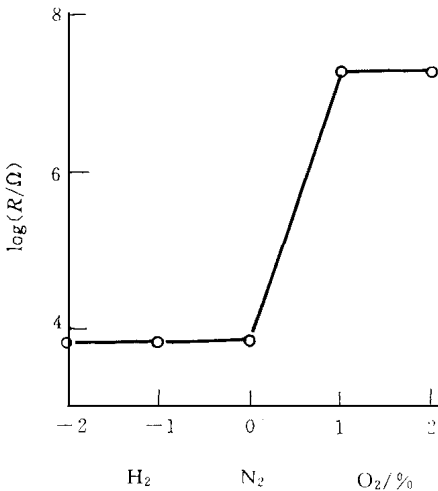


图 2 掺 Pt 薄膜元件的氧敏感性 (800°C)

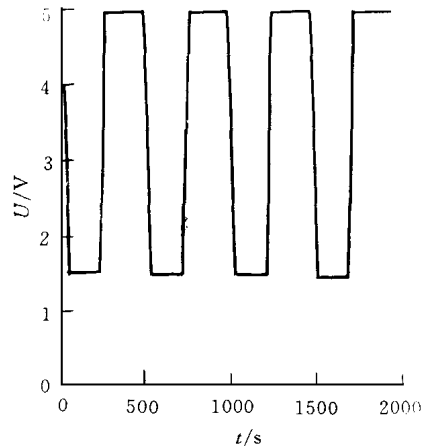


图 3 掺 Pt 薄膜元件的重复性 (800°C)

实验还测试了薄膜在 N_2 下的电阻-温度特性 如图 4 所示,掺铂薄膜从 $200\sim 800^\circ\text{C}$, 其电阻从 $10\text{k}\Omega$ 变化到 $7\text{k}\Omega$, 电阻温度系数 $\Delta\alpha = (R_{\text{MAX}} - R_{\text{MN}}) / (R_{\text{MN}} \Delta T) = 7.2 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$.

3.2 薄膜材料的电导激活能

根据点缺陷模型和质量作用定律, 材料的电导率与氧分压的关系符合:

$$\sigma = A_0 \exp(-\Delta E/kT) P_{O_2}^{1/m} \tag{1}$$

其中 A_0 为一常数; ΔE 为材料的电导激活能; m 为一与材料有关的系数; n 型材料取“-”号, p 型材料取“+”号

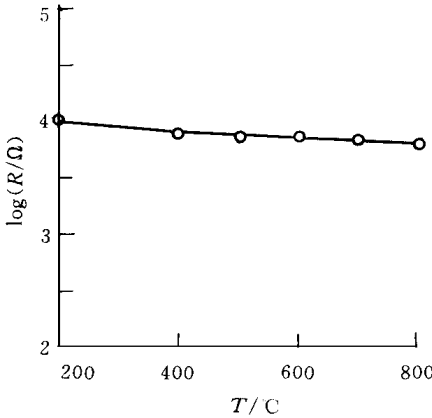


图 4 掺 Pt 薄膜在 N₂ 气氛下的电阻-温度特性

对上式取对数, 得 $\lg \sigma = -\Delta E/kT + B$. 根据 $\lg \sigma$ 与 $1/T$ 之间的线性关系可得其斜率即为 ΔE , 掺铂薄膜的电导激活能通过计算约为 0.009eV, 可以看到材料中载流子的激活能很小 因此, 薄膜元件具有很好的电阻-温度特性

3.3 Pt 在薄膜中作用机理探讨

Pt 在薄膜中的掺入是通过在氯铂酸-甲醛溶液中浸泡而得的, 因此可以认为铂基本均匀分布在薄膜晶粒表面 铂的功函数为 $W_m = 5.63\text{eV}$ ^[9], 而 TiO₂ 的功函数为 $W_{TiO_2} = 3.87\text{eV}$ ^[10], 禁带宽度为 $E_g = 3.05\text{eV}$. 由能带理论, TiO_{2-x} 材料的费米能级比 TiO₂ 的费米能级位置相应更高一些 (由于施主能级影响), 更靠近导带底位置, 即 TiO_{2-x} 材料的功函数比 TiO₂ 更小一些 由金属-半导体接触理论, 铂微粒与 TiO_{2-x} 材料晶粒之间形成肖特基势垒, 势垒高度决定着整个薄膜的电导率 ($\sigma = n = A \exp(-q\Phi_{MS}/kT)$). 而势垒高度与接触界面上的电荷陷阱浓度 N_t 有关 在不考虑由于气体吸附而引起的晶格氧浓度的变化时, 即界面处的施主浓度 N_d 不变的情况下, 势垒高度^[11]:

$$e\Phi_{MS} = (eN_t)^2 / (2\epsilon N_d) \tag{2}$$

其中 $N_t = [O_2^-] + [O^-] + [O^{\cdot-}]$; ϵ 是材料的介电常数; N_d 是接触界面处的氧空位浓度 当薄膜处于氧气氛中时, Pt 吸附氧:



Pt 表面氧的吸附使 N_t 增大, Pt 与 TiO_{2-x} 薄膜晶粒之间的势垒升高, 材料电导率下降 氧吸附浓度越高, Pt 的费米能级降低量越大, 界面势垒就越高, 材料电导率越低

在 H₂ 条件下, 发生如下反应:



由于氧吸附被氢吸附所取代, N_t 减小, 使 Pt 与 TiO_{2-x} 薄膜晶粒之间的势垒降低, 材料的电导率升高

根据这个模型, Pt 在 TiO_{2-x} 薄膜中与晶粒之间存在着电子交换, 起着对气体吸附的催化作用 由于氧在 Pt 表面解离吸附调节活化能低, 速度快, 吸附浓度高, 因此, 掺 Pt 薄膜表现出比掺杂前^[8]好的氧敏感性和响应性

4 结论

Pt 在薄膜表面可以形成肖特基势垒, 势垒高度随着气氛的改变而发生变化, 从而使薄膜的电阻发生改变, 使薄膜表现出氧敏感性能。掺铂薄膜元件具有好的氧敏感性和重复性, 在 N_2 气氛下具有很好的电阻-温度特性。

参 考 文 献

- [1] 邹志刚, 仪表材料, 1987, **18**(2): 91~ 96
- [2] H. Kondo, H. Takahashi *et al* , Proc 3rd Sensors Symposium, Tsukuba, Japan, 1983(6): 185~ 190
- [3] N. Yamazoe and Y. Shimizu, Sensors and Actuators, 1986(10): 379~ 398
- [4] Yasuhiro Shimizu, Kazushi Fukuda *et al* , Sensors and Actuators, 1993(13~ 14): 623~ 624
- [5] 彭军, 等, 材料研究学报, 1997, **11**(1): 110~ 112
- [6] L. E. Depero *et al* , Sensors and Actuators B, 1996(31): 19~ 24
- [7] A. D. Colrin *et al* , Sensors and Actuators B, 1993(12): 83~ 90
- [8] 郑嘹赢, 1998 年, 天津大学硕士论文, 25~ 32
- [9] E. H. 罗德里克, 金属与半导体接触, 北京: 科学出版社, 1984
- [10] V. Samsonov, The Oxide Handbook, Second Edition, Institute of Problems in Materials Science Academy of the Ukrainian SSR, Kiev, U.S.S.R. , 1982
- [11] 姚红军, 等, 传感技术学报, 1997, **10**(1): 30~ 34

Preparation and Property of Pt-Doped TlO_{2-x} Film as Oxygen Sensor

Zheng Liaoying, Xu Mingxia, Xu Tingxian

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Received 2 June 1998, revised manuscript received 27 August 1998

Abstract The TlO_2 films on Al_2O_3 substrates have been prepared by dip-coating method. The tetrabutyl titanate and absolute ethanol was used as raw material and solvent, respectively. Some stabilizing agents are added in solution to obtain stable sols. The TlO_{2-x} films are gained by reducing TlO_2 films in H_2 atmosphere at 1000 °C. Then the Pt-doped TlO_{2-x} films are made of immersing the TlO_{2-x} film in $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-HCHO}$ solution for some hours. The experiment results show that Pt-doped TlO_{2-x} films have good oxygen sensitivity and reproducibility of oxidizing-reducing atmosphere at 800 °C and excellent resistance-temperature stability in N_2 atmosphere. The roles of Pt in the film are also discussed.

EEACC: 7230L, 2520, 2550E, 2530D