

研究与发展 TiO₂ 薄膜氧敏元件

田立强 潘国峰 赵彦晓 王静 孙以材

文章编号：1006-883X(2002)07-0007-04

一、引言

TiO₂ 氧敏材料由于其工作温度低、性能好、制备简单等优点^[1]使得它在汽车尾气检测、食品保鲜,以及工业炉燃烧气氛的控制和空气净化方面有着越来越广泛的应用,TiO₂已成为近年来人们研究和应用中最为广泛的氧敏材料之一。

TiO₂ 具有金红石(Rutile)、锐钛矿(Anatase)和板钛矿(Brookite)三种晶体结构,其中金红石结构是最为稳定的晶型,不但具有最为稳定的物理、化学性能,而且在金红石结构中,晶格中氧空位的迁移率较高^[2],因而 TiO₂ 金红石结构气敏响应效应较好,从而使金红石结构 TiO₂ 氧化物材料成为氧敏传感器的首选材料之一。该种结构的 TiO₂ 在低温到熔点的升温过程中,没有晶相转变,不需要参比气,结构简单。这种传感器,由于使用灵活、安装方便,而且

摘要: 综述了 TiO₂ 氧敏传感器的发展概况、氧敏机理,并对以不同方法制备的 TiO₂ 氧敏器件性能进行了比较,分析了如何提高氧传感器的性能,并对 TiO₂ 氧敏传感器今后的发展和研究提出了几点建议。

关键词: 氧敏传感器、薄膜、TiO₂、制备方法、发展

文章编号：1006-883X(2002)07-0007-04 文献标识码：A

生产成本低,并有耐铅中毒的能力,因而广泛用于汽车上。

在 TiO₂ 之前,最早的氧敏传感器是 ZrO₂ 电解质传感器,在 1977 年由日本丰田汽车公司应用于汽车尾气中的有害气体检测^[3],但由于存在着烧结温度高、结构复杂、贵金属催化剂易失效,价格昂贵等缺点,使其发展受到了限制。

TiO₂ 材料电导率对氧气的敏感特性,最早是由 Gopel 等人研究 TiO₂ (110) 单晶的氧敏性后提出的^[2]。从此之后,人们开始研制薄膜型和体型纯 TiO₂ 氧敏传感器。以 TiO₂ 为代表的半导体型氧敏传感器,以其灵敏度高、结构简单、价廉、易集成等优点,逐渐占据了氧敏传感器

的市场。

如今,TiO₂ 可用作多种传感器材料,既可作为湿敏^[4]和压敏元件^[5],也可用于检测多种气体,例如 H₂、CO^[2]和 O₂^[6,7],特别是用作汽车尾气传感器。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碳氢化合物及一氧化碳、氧化氮(NO_x)等有害气体并且达到节省汽油的目的,同时也可以提高汽车发动机的效率。

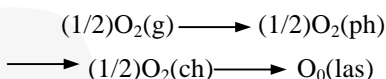
二、TiO₂ 的氧敏机理

关于 TiO₂ 氧敏导电机理^[8],公认的看法是作为施主中心的氧空位随外界氧分压的变化而变化,从而引起了材料电阻率的变化。氧空位的变化无疑是通过

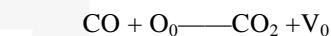
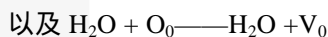
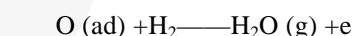
http://sensorworld.com.cn

表面作用而实现的。当然，高温时，TiO₂ 体内的氧空位也会随外界氧化分压变化。

TiO₂ 洁净表面对氧气的吸附过程可表述为下式：



气态氧(g)首先物理吸附于TiO₂表面(ph)，然后过渡到化学吸附(ch)，当遇到还原性气体如H₂，CO时就发生如下反应(ad表示吸附)：



氧空位在高温时向亚表面及深处扩散。在以上过程中，施主电子浓度增大，因而TiO₂的电阻率下降。

半导体TiO₂是缺氧型氧化物，在氧分压低的介质气体中由于氧缺位而构成电子传导型半导体^[9]。图1为对应于二氧化钛烧结体的电阻变化^[10]，在氧分压低的领域显示了n型半导体特性，在氧分压高的领域显示了p型半导体特性。图2是添加Pt催化剂和不添加Pt催化剂的TiO₂在400℃时电导率与空气过剩系数的关系^[10]。

TiO₂材料的电阻R_x与氧分压P有如下关系：

$$R_x = A \cdot \exp(E/kT) \cdot P^n$$

其中：A—常数；

E—导电活化能；

k—波尔兹曼常数；

T—温度；

n—敏感材料与气氛相平衡时主导缺陷所决定的常数，在n型半导体中为负，即电阻随分压升高而下降。

从TiO₂氧敏公式可以看出，当温度保持恒定时，氧敏阻值只依赖于气体中的氧浓度，这是TiO₂氧传感器不同于ZrO₂氧传感器的一个优点。ZrO₂传感器虽研制较早、使用准确性高、性能稳定，但制造成本较高、工艺复杂，人们为了避免ZrO₂氧传感器的缺点，如烧成温度高(1800℃)、结构复杂，贵金属催化剂易受铅毒(车用汽油多含四乙苯)等而致力于TiO₂系氧传感器开发。

TiO₂材料中掺杂少量贵金属Pt、Pd可以增进其氧敏性^[11]。在表面上，Pt和TiO₂的费米能级形成肖特基势垒。在多孔界面上，吸附的O₂在TiO₂的禁带中，引入了分立能级，而俘获大量的电子，形成O₂⁻或O⁻离子状态，使肖特基的势垒高度上升，耗尽层的电子浓度降低，引起电导率的变化。另外，贵金属催化剂可以提高选择性和缩短相应时间。

三、TiO₂氧敏薄膜制备方法与器件结构

TiO₂氧敏薄膜的制备主要有固相烧结、湿化学法、沉积法等方法。从TiO₂氧敏元件的结构上分，又有烧结体、厚膜和薄膜

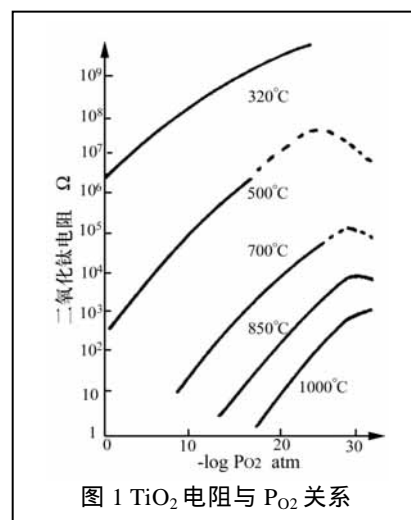


图1 TiO₂电阻与P_{O₂}关系

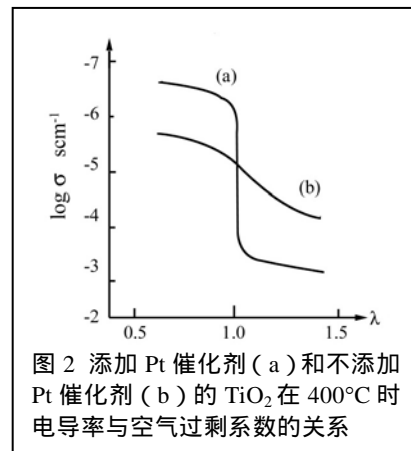


图2 添加Pt催化剂(a)和不添加Pt催化剂(b)的TiO₂在400℃时电导率与空气过剩系数的关系

3种构成方式。其制备方式与性能如表1所示。

对表1结果，可以看出^[12]，无论采用那种制备方法和元件形式，均需在高温烧结(900℃)下获得了金红石相(氧敏相)，同时工作温度也较高(300℃)，用沉积法的工作温度虽然较低，但灵敏度和响应效应较差，就其选择性方面，尚未见文献报道。为进一步提高传感器的气敏性、选择性和稳定性，可对TiO₂薄膜进行掺杂，并改进制备工艺，以改其性能和应用范围。

表 1 TiO₂ 氧敏粉体制备方法、元件结构及性能比较^[12]

| 制备方法 | 固相烧结 | | 湿化学法 | | 沉积法 | |
|------------------------|---------|-------------------------------------|--|--------------------|---------|--|
| | 草酸盐法 | 固相合成 | Sol-gel 法 | 水解 - 沉淀法 | ICB | MOCVD |
| 先驱物 | 草酸钛 | TiO ₂ | Ti(OC ₄ H ₉) ₄ | TiOSO ₄ | Ti | Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ |
| 掺杂种类 | Pt | Cr ⁻³ , Nb ⁺⁵ | Pt, Mo ⁺⁶ | — | — | — |
| 元件结构 | 体型 | 体型 | 厚膜 | 薄膜 | 薄膜 | 薄膜 (p-n 结) |
| 烧结温度 (°C) | 1350 | 1300 | 1000 (H ₂) | 1000~1250 | — | 900~1100 |
| 晶相 | 金红石 | 金红石 | 金红石 | 金红石 | 金红石 | — |
| 灵敏度 K=R/R ₀ | ~0.13 | ~247, ~240 | ~200 | ~125 | ~2.5 | ~0.5(电压比) |
| 工作温度 (电流) | 800°C | 700°C, 550°C | 800°C | 800°C | 300°C | 20 (μA) |
| 测量状态 | 1000ppm | 1000ppm | A/F | A/F | 2000ppm | 10% |
| 响应时间(s) | — | 3.3 | 12 | — | — | ~120(恢复时间) |

薄膜型 TiO₂ 氧敏传感器的结构如图 3 所示^[13]。先在 Al₂O₃ 管状基体上用氯铂酸涂制 Pt 电极层, 在其上制备 TiO₂ 薄膜, 再从 TiO₂ 薄膜上引出另一电极, 用两根铂丝作为两个电极的引线。图 4^[14]为 TiO₂ 厚膜氧敏元件的结构, 图 5^[14]为对应的 TiO₂ 厚膜氧敏元件的阻 - 气特性图, 图 5 中, 中性气氛对应于空/燃比 λ=1, 还原性气氛对应于 λ<1, 氧化气氛对应于 λ>1。图 5 表明, 当由还原性气氛转变成氧化性气氛时, 阻值发生变化。在各种不同的工作温度下, 阻值都突变 2~4 个数量级。

低工作温度的传感器是目前各国科学家追求的目标, 也是在 TiO₂ 氧敏传感器走向产业化

过程中需优先解决的^[12]。目前, TiO₂ 氧敏传感器的工作温度是各类氧敏传感器中最低的一种, 有报道称^[16], 研究中 TiO₂ 厚膜型氧敏传感器的最低工作温度为 250°C。尽管此工作温度较低, 但当其应用在家用电器、环境监测、以及工作环境中的缺氧检测时, 仍显太高, 在如此高的温度下工作, 易产生材料结构的变化, 导致性能衰减。所以综合考虑到功耗、防爆、结构等因素, 除检测高温氧量的情况外, 理想的工作温度应控制在更低范围内。有报道称^[12], 已成功研制了工作温度低于 100°C 的纳米级 TiO₂ 基氧敏传感器。

四、存在的问题与解决措施

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。目前, TiO₂ 氧敏传感器还存在着诸如工作温度偏高、选择性^[15]和稳定性差等缺陷。

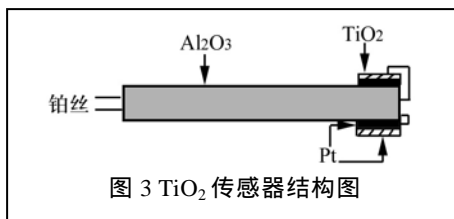


图 3 TiO₂ 传感器结构示意图

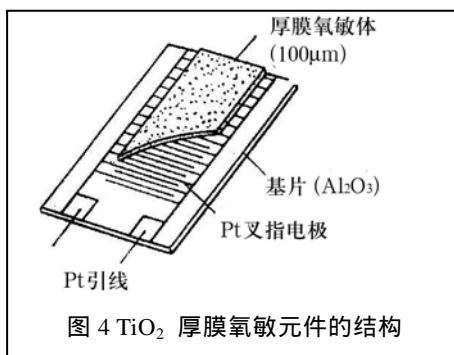


图 4 TiO₂ 厚膜氧敏元件的结构

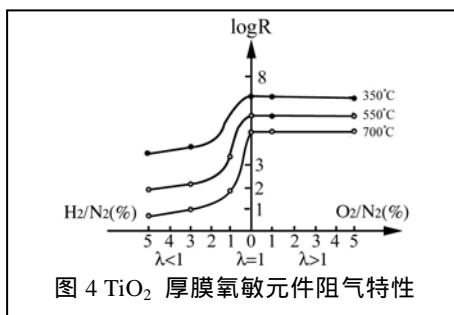


图 4 TiO₂ 厚膜氧敏元件阻气特性

为进一步提高薄膜传感器的气敏性、选择性和稳定性, 可对 TiO₂ 薄膜进行掺杂, 以改善其性能和应用范围。根据 TiO₂ 气体传感器用途, 选用不同掺杂物, 如掺杂 Pt、Pd 或 Nb₂O₅ 可提高其氧敏性能, 掺杂碱金属离

子可提高其湿敏性能等。可选择易挥发、无腐蚀性源物质,控制其挥发温度,用氧气作氧化剂并兼载气,在 10~30Pa 压和高频辉光下反应 20min,即可生成掺杂的 TiO₂ 薄膜。

五、发展趋势

近年来,TiO₂ 氧传感器发展主要着重于两个方面^[17]。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。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。

TiO₂ 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^[18],这是发展趋势。

参考文献

- [1]XU Y L, Zhou X H, Sorensen O Toft.[A]. *Technical digest of the 7th international meeting on Chemical Sensors* [C]. Beijing:1998,426.
- [2]Gopel W, Rocker G, Feierabend R. [J]. *Physical Review* B,1983, 28(6):3427.
- [3]北原凉哉. [J]. *资源(日)*, 1991, 3(5): 14.

[4]Katayama K, Akiba T. *Chemical Sensors*. 1983,434.

[5]田雨霖. *硅酸盐通报*, 1994,6:32~34,57.

[6]Gibbous E F, Meitzler A H, Foot L R, et al. *SAE Automotive Engineering Congress*, Paper No.750024, Fevruary 1975, Detroit, Michigan, U.S.A.

[7]Esper M J, Logothesis E M, Chu J C. *SAE Automotive Engineering Congress*, Paper No. 7900140, February 1979, Detroit, Michigan, U.S.A.

[8]方湘怡、吴文超、郑彦升、武明堂,厚膜 TiO₂ 氧敏传感器研究,云南大学学报(自然科学版)1997,19(2): 135.

[9]森村正直等著,黄香泉译. *传感器技术*. 北京:科学出版社出版,1988, 310.

[10]吴红忠、范福康,氧化物半导体氧敏材料的发展,火花塞与特种陶瓷,1996(3): 27.

[11]Wu M T, et al. *Sensors and Actuators*,1993,B13-14:491.

[12]潘海波、陈耐生等,TiO₂ 基氧化物半导体氧敏传感器的研究开发进展,功能材料与器件学报,2001,1(7): 101.

[13]陈玉峰、李懋强,溶胶-凝胶方法制备薄膜型 TiO₂ 氧敏传感器,中国建材科技,1995,4(3): 19.

[14]武明堂、袁战恒等,汽车空燃比控制用的 TiO₂ 系厚膜氧化传感器,传感器技术,1993,4: 6.

[15]姜涛、吴一平、乔学亮等,TiO₂ 薄膜型气体传感器研究进展[J]. *传感器技术*, 1996,(2): 31.

[16] Atashbar M Z, Wlodarski W, Chantasala M K,et al, [A]. *Technical digest of the 7th international meeting on chemical Sensors* [C]. Beijing:1998,449.

[17]周伟、孙文成、杨芝洲,TiO₂ 氧敏元件的研究和发展概况,无机材料学报,1998,3(13): 275.

[18] Takeuchi T. *Sensors and Actuators*,1988,14:109-124.

Research and Development of the Oxygen Sensors with TiO₂ Thin Films

Abstract This paper briefly

describes the development of TiO₂ gas sensors and its oxygen-sensing mechanism. The different characteristics of oxygen sensors based on different TiO₂ thin film preparing methods and how to improve them are discussed. Some suggestions for the further research and development of TiO₂ oxygen sensors are proposed.

key words: Oxygen Sensors, Thin Films, TiO₂ Preparation Methods, Development

作者简介:

田立强:河北工业大学在读硕士,从事敏感器件与薄膜研究
通信地址:天津河北工业大学 466#, 邮编:300130
电话:022-26564424

e-mail:tlq2001@eyou.com

潘国锋:河北工业大学硕士,从事敏感器件与薄膜研究

赵彦晓:河北工业大学硕士,从事传感器及微机自动控制研究

王静:河北工业大学硕士,从事微区探针测量研究

孙以材:河北工业大学教授、博士生导师,从事半导体测量与传感器研究

读者服务卡编号 002