



铁掺杂多孔氧化铟的NO₂传感特性

刘志福 李培 程铁栋 黄文

NO₂ sensing properties of porous Fe-doped indium oxide

Liu Zhi-Fu Li Pei Cheng Tie-Dong Huang Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 248101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200956

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200956>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化钨纳米线气敏传感器的制备及其室温NO₂敏感特性

Tungsten oxide nanowire gas sensor preparation and P-type NO₂ sensing properties at room temperature

物理学报. 2018, 67(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172236>

基于银纳米线电极-rGO敏感材料的柔性NO₂气体传感器

Flexible nitrogen dioxide gas sensor based on reduced graphene oxide sensing material using silver nanowire electrode

物理学报. 2020, 69(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191390>

硅基底石墨烯器件的现状与发展趋势

Research status and development graphene devices using silicon as the substrate

物理学报. 2017, 66(21): 218102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.218102>

水合肼还原的氧化石墨烯吸附NO₂的实验研究

Adsorption of NO₂ by hydrazine hydrate-reduced graphene oxide

物理学报. 2019, 68(11): 118102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182242>

二维材料WTe₂用于气体传感器的性能研究

Sensing performance of two-dimensional WTe₂-based gas sensors

物理学报. 2019, 68(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190642>

Mn掺杂Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃单晶微米尺度压电阵列的制备与铁电畴结构研究

Preparation and ferroelectric domain structure of micro-scale piezoelectric array fabricated by Mn doped Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystal

物理学报. 2020, 69(18): 187701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200544>

铁掺杂多孔氧化铟的 NO₂ 传感特性*

刘志福¹⁾ 李培¹⁾ 程铁栋^{1)†} 黄文²⁾

1) (江西理工大学电气工程与自动化学院, 赣州 341000)

2) (电子科技大学电子科学与工程学院, 成都 610054)

(2020年6月21日收到; 2020年8月2日收到修改稿)

研究 NO₂ 传感器材料特性和工作机理, 对监测大气污染及人体健康保护有重要意义. 本文采用水热法合成了铁掺杂的多孔 In₂O₃ 纳米颗粒, 并基于上述纳米颗粒制备了 NO₂ 传感器. 运用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和比表面积测试对所制备的纳米颗粒进行微观形貌表征, 同时对传感器性能包括温度特性、响应-恢复特性、选择性和稳定性等进行研究. 研究发现, 当 In 和 Fe 摩尔比为 9:1 时, 由铁掺杂多孔 In₂O₃ 纳米颗粒制作的传感器对 NO₂ 气体具有优秀的选择性和较短的响应-恢复时间. 在 260 °C 的工作温度下, 传感器对浓度为 50 ppm (1 ppm = 1 mg/L) 的 NO₂ 气体的灵敏度值为 960.5, 响应时间和恢复时间分别为 5 和 6 s. 形貌测试结果表明, 采用 Span-40 做活性剂制备的铁掺杂 In₂O₃ 纳米颗粒为边长 50—200 nm 的方形结构, 其中分布大量细小孔洞, 这是导致大的比表面积和高灵敏度的主要原因之一. 同时, 从空间电荷、内建势垒和掺杂前后能带变化等理论出发, 对所制备传感器的传感机理进行了分析.

关键词: 铁掺杂 In₂O₃, 多孔, NO₂, 传感器**PACS:** 81.07.-b, 81.07.Bc, 81.16.-c**DOI:** 10.7498/aps.69.20200956

1 引言

伴随经济和人口增长, 环境污染问题日趋严峻. 其中, 由于汽车尾气排放、燃料燃烧、工业生产等引起的空气污染问题引起了越来越多人的重视. NO₂ 作为其中一种重要的污染源, 是一种有毒有害气体, 会造成光化学烟雾、酸雨和地面臭氧等污染^[1-4], 对环境和人类都有直接或间接的危害. 因此, 研发出一种轻便而又灵敏的 NO₂ 气体传感器有必要的社会经济价值.

氧化铟 (In₂O₃) 作为一种制备简单、成本低、长期稳定性良好的半导体材料, 目前在检测 NO₂ 方面已得到广泛的研究^[5-8]. 研究发现, 增强 In₂O₃ 材料传感特性的一种有效方法就是增大 In₂O₃ 材料的比表面积^[9,10], 例如 Yang 等^[11] 通过柯肯达尔

效应和退火的方法制备了一种表面多孔的立方结构 In₂O₃ 纳米材料. 也有科研工作者尝试通过改变 In₂O₃ 的纳米结构来获取比晶体更大的比表面积, 如纳米棒、纳米线、纳米球等^[12-15]. 另一种改善传感特性的方法是对 In₂O₃ 进行掺杂^[16], 如 Sabry 等^[17] 通过水热法制备了一种用于检测 NO₂ 气体的银掺杂 In₂O₃ 传感材料, 但是文中没有报道银的最佳掺杂量也没有分析该传感器的气体选择性; Lee 和 Tseng^[18] 通过蒸汽输送和化学湿法沉积以及热处理的方法制备出一种 NiO/In₂O₃ 复合纳米材料, 也能明显提升材料对 NO₂ 的气体灵敏度. 但大量研究同时表明, 仅仅通过增大半导体材料的比表面积或者掺杂会出现传感器稳定性较差、工作温度高或者响应、恢复时间慢等问题. 为有效解决此类问题, 本文提出在较大比表面积的多孔纳米材料的基础上对材料进一步掺杂处理, 以结合比表面积

* 国家自然科学基金 (批准号: 61971108, 61804023) 和江西省教育厅科学技术研究项目 (批准号: GJJ180485) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chengtiedong@126.com

和掺杂这两方面优势.

本文采用水热法制备了 Fe 掺杂多孔 In_2O_3 纳米材料, 并基于该材料制备了传感器. 首先利用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM)、透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 和比表面积测试对所制备的纳米材料进行微观形貌表征与分析, 然后对该纳米材料制备的传感器进行性能研究, 包括温度特性、响应-恢复特性、选择性和稳定性.

2 实验

2.1 材料与制备

实验采用的原材料包括分析纯 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 Span-40, 购于国药集团化学试剂有限公司, 使用前未进一步纯化. 制备过程首先称取 0.5729 g (1.5 mmol) 的 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.6030 g (1.5 mmol) 的 Span-40 混合溶于 30.0 mL 去离子水中, 室温下磁力搅拌. 溶解后, 加入不同质量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌 30 min. 然后将溶液转入不锈钢高压釜中, 利用水热炉进行加热, 反应温度为 180 °C, 反应时间为 24 h. 自然冷却到室温, 得到灰色沉淀物. 用离心机将沉淀物分离后用无水乙醇清洗至 pH 值呈中性, 然后在 80 °C 下烘干, 最后在马弗炉中 500 °C 下煅烧 2 h, 即可获得不同 Fe 掺杂的多孔 In_2O_3 材料. 根据 Fe 的掺杂量不同, 制备了 6 种样品, 每种样品的编号、组成及用量如表 1 所列.

2.2 表征

实验采用荷兰菲利普分析仪器公司的 X'Pert PRO 衍射仪做结构分析 (衍射实验条件为 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 加速电压 40 kV, 电流 35 mA, 扫

描角度 $10^\circ - 80^\circ$); 用日本电子公司的 JSM-6701F 型 SEM 对样品的表面形貌进行微观检测; 采用英国牛津公司生产的 X-MaxN 80T 型能量色散 X 射线光谱 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 分析仪确定样品中的元素成分和含量; 采用美国 Hillsboro 公司的 Tecnai G² F30 型 TEM 观察样品的内部微观形貌; 采用北京金埃谱公司生产的 V-Sorb 2800P 型全自动物理吸附/化学吸附分析仪检测样品的比表面积, 然后采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法^[19] 进行计算.

2.3 传感器的制作和测量方法

实验过程首先将 2.1 节中得到的掺杂 In_2O_3 纳米粉体和 α -松油醇混合并搅拌成糊状, 然后将其均匀涂覆在内径 2 mm、外径 4 mm、长度 10 mm 的氧化铝陶瓷管表面, 陶瓷管两端镀有金电极, 并由铂线引出作为传感器的两个电极引脚. 陶瓷管中穿入一根镍铬合金线, 用来对传感器进行加热. 传感器在 60 °C 下干燥后, 放入马弗炉中 500 °C 烧结 2 h. 为了提高稳定性, 将传感器在 300 °C 温度下老化 240 h. 最终得到的传感器结构图如图 1(a) 所示.

传感测试系统的结构原理如图 1(b) 所示, 由一个透明测试箱、一个控制板和一台个人电脑 (personal computer, PC) 组成. 测试时传感器样品被置入测试箱中和精度为 1% 的金属膜电阻串联. 通过控制板设定、控制加热温度和对采样电压进行模数转换, PC 用来接收由控制板发来的数据并进行处理和存储. 传感器的电阻值根据金属膜电阻上的电压间接计算得出. 当测试箱中通入待测气体后, 传感器阻值发生变化, 定义传感器的灵敏度值为 R_g/R_a , 其中 R_g 和 R_a 分别为传感器在待测气体和空气中的阻值. 测试时同种样品制成 3 个元件进行 3 次测试以减少实验偏差.

表 1 样品原材料组成表

Table 1. Composition of sample raw materials.

样品编号	组成及用量/g			In/Fe摩尔比
	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Span-40	
样品1 (S1)	0.5729	0	0.6030	—
样品2 (S2)	0.5729	0.1212	0.6030	5:1
样品3 (S3)	0.5729	0.0866	0.6030	7:1
样品4 (S4)	0.5729	0.0673	0.6030	9:1
样品5 (S5)	0.5729	0.0505	0.6030	12:1
样品6 (S6)	0.5729	0.0404	0.6030	15:1

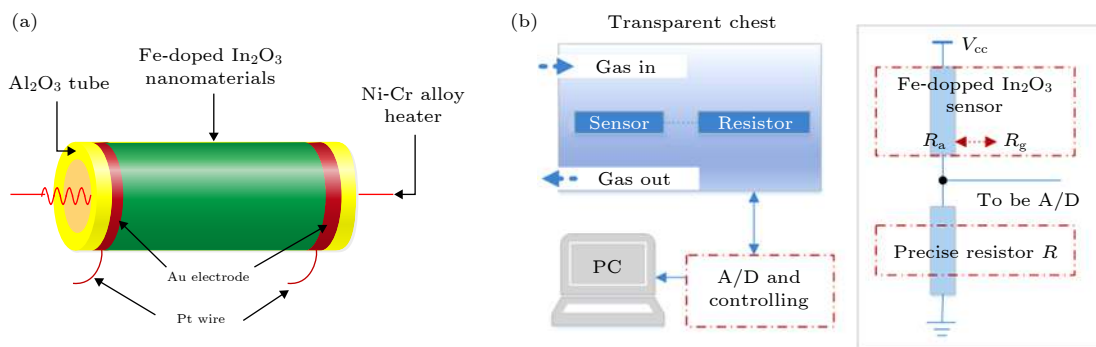


图 1 传感器灵敏度测量示意图 (a) 传感器结构图; (b) 传感测试系统

Fig. 1. Diagram used to measure the sensitivity of sensor: (a) Structure of sensor; (b) sensor test system.

3 结果与讨论

3.1 微观形貌

图 2 为制备的 6 种样品的 XRD 图谱. 通过与标准图谱 (JCPDS No. 06-0416) 对照, 发现所有 In_2O_3 衍射峰都与立方晶系结构的 In_2O_3 的 XRD 标准谱线相符合, 属于 $la-3(206)$ 点群. 图谱中没有检测出任何 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 和 InOOH 的衍射峰; 除样品 2 之外, 样品也不包含 Fe 或铁化合物的衍射峰. 与无掺 Fe 样品 1 比较, 其余掺杂样品的衍射峰角度随 Fe 含量的增加而有一定程度的增加, 图 2 中插图所示的是 $32^\circ-34^\circ$ 之间衍射峰 (321) 放大后的图谱. 这表明 Fe 原子进入了 In_2O_3 的晶格. 因为当 In 原子被 Fe 原子所替代时, 晶格常数的变化会使得衍射峰发生移动 [20].

图 3(a)–(f) 是制备的 6 个 In_2O_3 样品的 SEM 形貌图. SEM 形貌图清晰地显示出样品的微观结

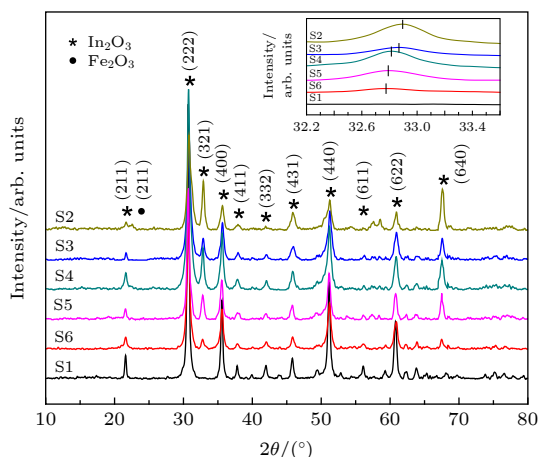


图 2 Fe 掺杂 In_2O_3 的 XRD 图谱

Fig. 2. XRD patterns of Fe-doped In_2O_3 .

构由大量分散的不规则分布的立方体或长方体组成, 立方体边长约 50–200 nm 不等. 从图 3 还可以观察到这些立方体结构中间分布着大量细小的孔洞及不规则的裂纹.

图 4(a) 是样品 4 的 TEM 图, 清晰地表明观察到的立方体结构由均匀的更小的纳米颗粒堆砌生长而成. 对上述的同一区域进行 EDS 和选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 图像分析, 结果见图 4(b). 样品的 EDS 分析结果说明 Fe 掺杂 In_2O_3 的元素组成包括 In, Fe, O 三种元素, 其摩尔比约是 $\text{In}:\text{Fe}:\text{O}=18.01:2.1:48.58$, 这和样品 4 的原始化学组分一致. 图 4(b) 中插图为样品 4 的 SAED 光斑.

图 5 分别为样品 1 与样品 4 的 N_2 吸附/脱附曲线和孔径分布图. 从图 5(a) 和图 5(c) 可以看出两种样品脱附所需的能量都高于吸附所需的能量, 根据 IUPAC 分类 [21], 两种样品相似的 N_2 吸附/脱附曲线表现出具有滞回效应的电流-电压型特征曲线, 表明这两种样品都是有孔结构, 这通过图 3 的 SEM 图像和图 4 的 TEM 图像也能观察到. 对比图 5(a) 和图 5(c) 可以看出, 在相对气压较高的情况下, 样品 4 的 N_2 吸附量为 $81.58 \text{ cm}^3/\text{g}$, 多于样品 1 的 N_2 吸附量 ($39.61 \text{ cm}^3/\text{g}$), 这说明样品 4 具有更大的比表面积.

从图 5(b) 和图 5(d) 的孔径分布可以看出, 无 Fe 掺杂的 In_2O_3 样品 1 和 Fe 掺杂的 In_2O_3 样品 4 孔径分布都集中在 2–10 nm, 均表现为介孔结构, 而且具有较小的孔径分布和均匀的孔结构. 根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 算法可得到, 无 Fe 掺杂的 In_2O_3 样品 1 和 Fe 掺杂的 In_2O_3 样品 4 的 BJH 累积孔体积分别为 0.0667 和 $0.0947 \text{ cm}^3/\text{g}$, BJH 累积孔面积分别为 31.27 和 $78.34 \text{ m}^2/\text{g}$. 这充

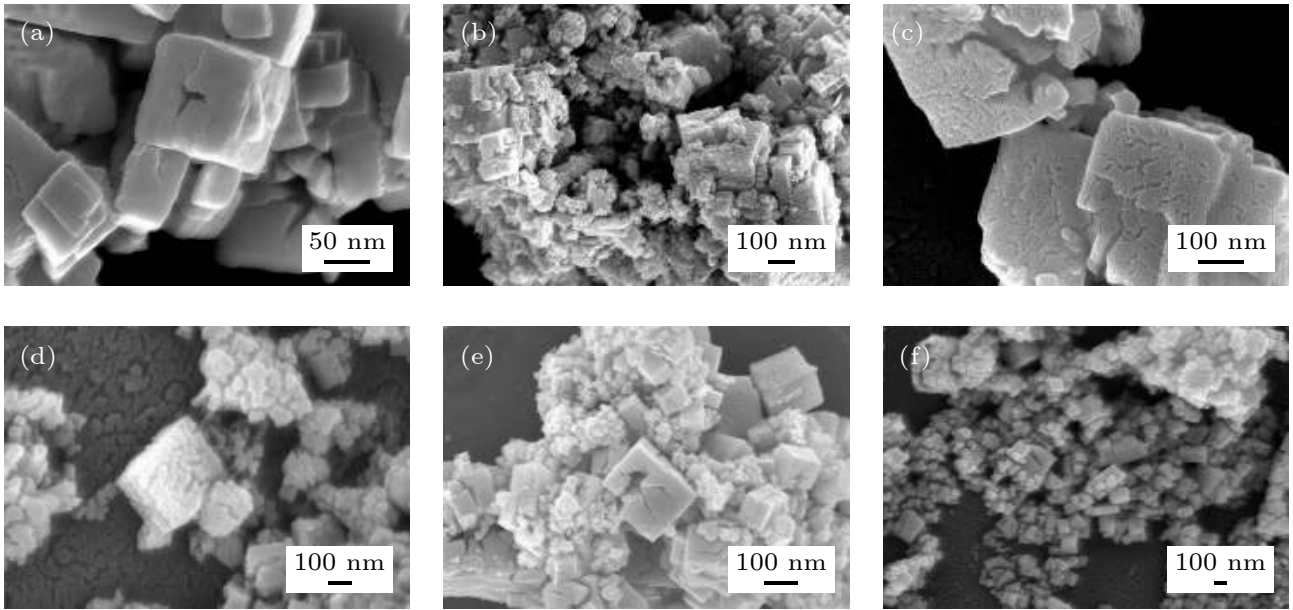


图 3 SEM 图像 (a) 样品 1; (b) 样品 2; (c) 样品 3; (d) 样品 4; (e) 样品 5; (f) 样品 6
Fig. 3. SEM images: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4; (e) S5; (f) S6.

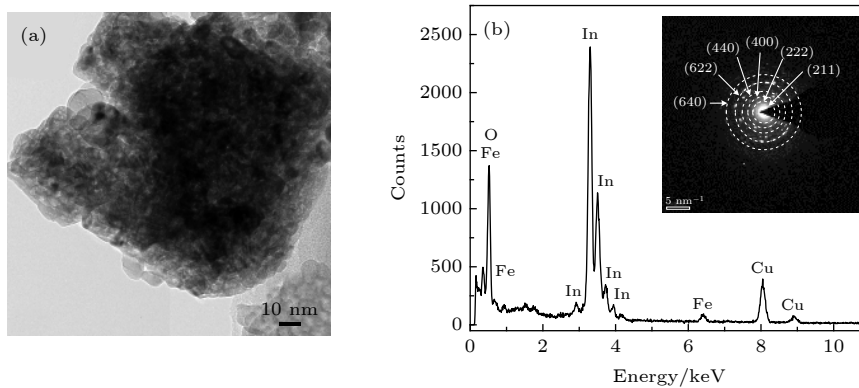
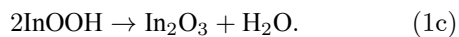
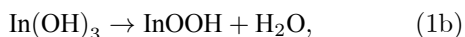


图 4 (a) 样品 4 的 TEM 图像; (b) 样品 4 的 EDS 光谱和 SAED 图案
Fig. 4. (a) TEM image of S4; (b) EDS spectroscopy and SAED pattern taken from S4.

分说明了这两种样品材料分布着大量介孔。

3.2 形貌生成机理

在 Fe 掺杂多孔 In_2O_3 材料的制备过程中, In_2O_3 由以下化学反应得到:



用水热法制备 In_2O_3 时, 原材料 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$ 中的 In^{3+} 会水解成 $\text{In}(\text{OH})_3$ ((1a) 式), 在煅烧过程中, $\text{In}(\text{OH})_3$ 先脱水生成 InOOH ((1b) 式), 而后生成最终产物 In_2O_3 晶体 ((1c) 式)。机理形成过程如图 6 所示, 由于 In_2O_3 为体心立方晶体结构,

对于体心立方结构的 In_2O_3 晶体在 $\{0\ 0\ 1\}$ 晶面的表面能和生长速率最低, $\{0\ 0\ 1\}$ 晶面包含 3 个等价平面 $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$ 和 $(0\ 0\ 1)$, 它们分别对应于 3 个方向 $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$ 和 $[0\ 0\ 1]$ 。 In_2O_3 晶体在这 3 个方向上以相同的速率生长, 从而较容易获得由 $\{0\ 0\ 1\}$ 晶面形成的立方形貌 In_2O_3 纳米颗粒。

由 SEM 和 TEM 图像及比表面积测试结果可以看出, 得到的 Fe 掺杂 In_2O_3 为多孔结构, 介孔的直径为 2—10 nm。此实验中, Span-40 的加入是介孔结构形成的关键: Span-40 是一种非离子表面活性剂, 能很好地溶解在水中或有机溶剂中。此外, 与离子表面活性剂相比, Span-40 不存在双电层, 因此具备很高的表面活性和稳定性, 常作为乳化剂、润滑剂、分散剂等使用。本实验中, Span-40 作

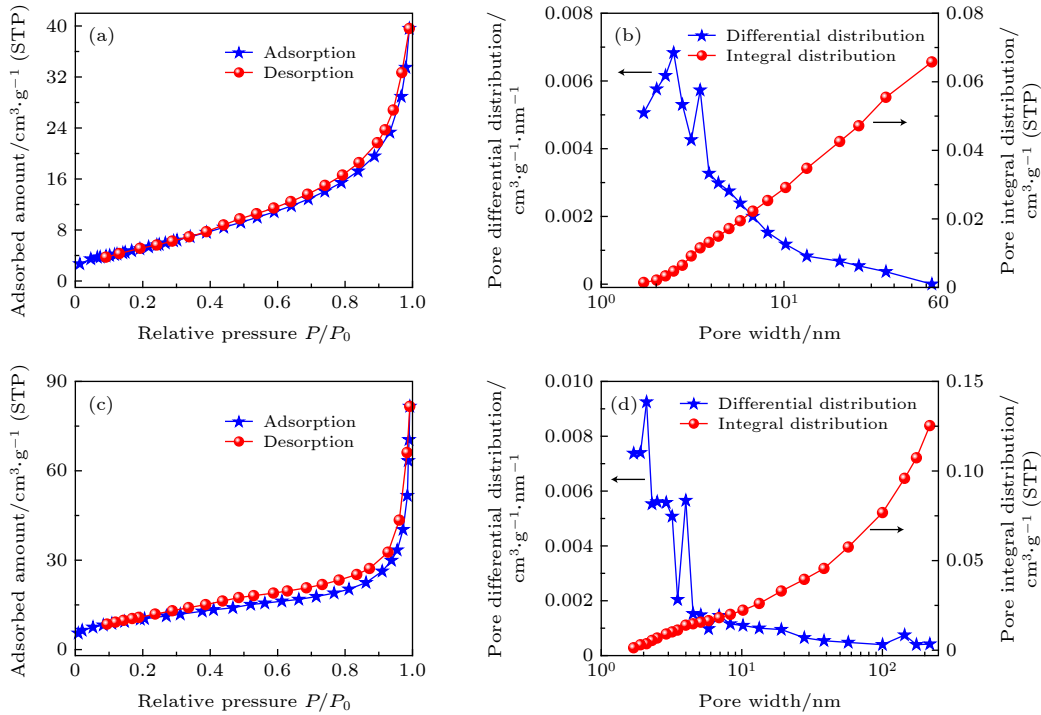


图 5 (a) 样品 1 的 N_2 吸附/脱附曲线; (b) 样品 1 的孔径分布; (c) 样品 4 的 N_2 吸附/脱附曲线; (d) 样品 4 的孔径分布
 Fig. 5. N_2 adsorption/desorption curves of (a) S1 and (c) S4; the pore size distribution of (b) S1 and (d) S4.

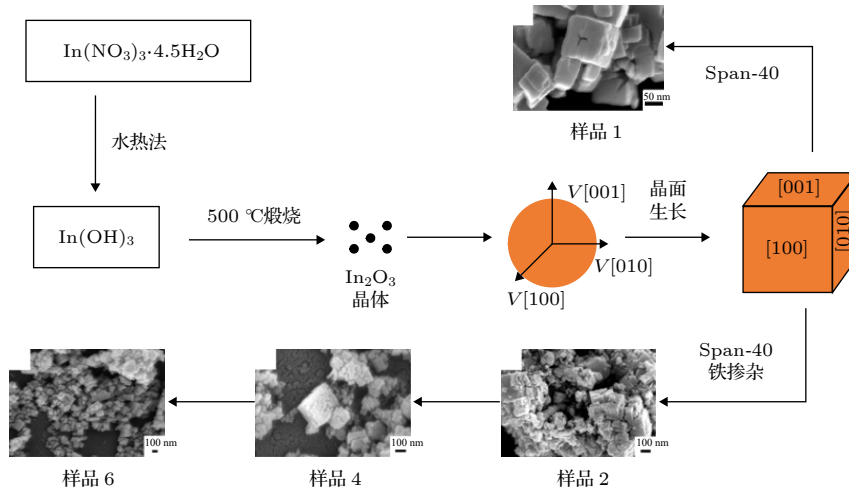


图 6 掺杂 In_2O_3 结构形成机理图

Fig. 6. Schematic illustrating the formation mechanism of the doped In_2O_3 structures.

为吸附剂使用, In_2O_3 晶体生长过程中, Span-40 作为非离子表面活性剂很容易就吸附在 In_2O_3 晶粒上一起生长, 经过煅烧之后, 吸附于 In_2O_3 的有机物 Span-40 分解成氧气和水蒸气从表面逸出, 因此在 In_2O_3 内部及表面原来 Span-40 占据的位置就变得疏松多孔, 多孔结构有效增大了 Fe 掺杂 In_2O_3 材料的比表面积, 增加了与气体的接触面也就提高对气体的灵敏度.

3.3 传感特性

图 7(a) 给出了 6 种样品制备的传感器灵敏度值在工作温度为 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 时随 NO_2 气体浓度变化的关系曲线. 从图 7(a) 可以看出, 所有样品的灵敏度值都随着 NO_2 气体浓度的增加而增大. 在所有样品中未进行 Fe 掺杂的样品 1 传感性最差, 样品 4 的传感性最佳, 样品 4 在 5 ppm (1 ppm = 1 mg/L), 10 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 100 ppm 对应的灵敏度

值分别为 59.5, 118.2, 399.4, 960.5, 1144.6. 图 7(b) 所示的是 6 种样品的比表面积, 其中, 未进行 Fe 掺杂的样品 1 的比表面积最小, 为 $16.95 \text{ m}^2/\text{g}$, 样品 4 的比表面积最大, 为 $50.03 \text{ m}^2/\text{g}$. 对比图 7(a) 和图 7(b) 容易发现, 样品的比表面积越大, 气体灵敏度越高. 因此, 接下来选择样品 4, 即 In, Fe 摩尔比为 9:1 的样品作为研究对象, 对 Fe 掺杂多孔 In_2O_3 材料的传感性能进行研究.

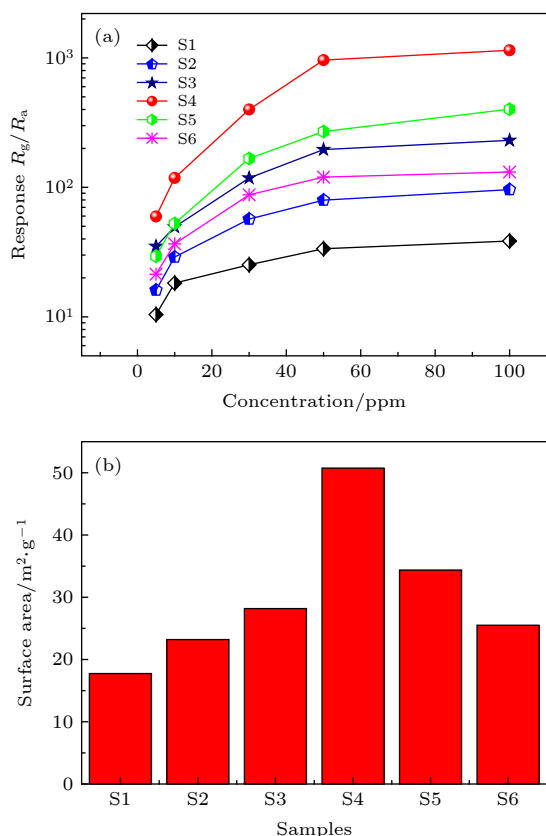


图 7 (a) 6 种传感器在温度为 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 时放置在浓度为 5—100 ppm 的 NO_2 下的气体响应; (b) 样品 1—样品 6 的比表面积

Fig. 7. (a) Gas response of the 6 sensors exposed to NO_2 at concentrations ranging from 5 ppm to 100 ppm at $260 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) surface area of S1—S6.

图 8 为样品 4 制作的传感器在 $80\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的工作温度范围内对 50 ppm NO_2 气体的响应-恢复曲线和灵敏度值. 从图 8(a) 可以看出, 随着工作温度的升高, 传感器在空气中的电阻值 R_a 呈降低的趋势. 但是, 当传感器置于 NO_2 气体中的时候, 其电阻值 R_g 随温度升高而增加. 从图 8(b) 可以更直观地看出, 随着工作温度的升高, 传感器对 50 ppm 浓度的 NO_2 气体灵敏度值逐渐增大, 当温度升至 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 灵敏度值达到最大值 960.5. 当温度进

一步上升时, 灵敏度值有减小的趋势. 造成这种情况的原因可能是当温度逐渐升高时传感器的物理吸附逐渐转变为化学吸附, 而且吸附态的离子 (如 O^- , O^{2-} , OH 等) 随着温度上升不断增加, 从而进一步改善了吸附反应. 但由于吸附反应是放热反应, 因此当温度不断升高时, 吸附与脱附反应会在某一温度 ($260 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右) 达到平衡 [22,23]. 如果温度继续升高 (如达到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$), 气体的脱附反应将会强于吸附反应, 使得该传感器的气体响应降低. 因此, 对于 Fe 掺杂多孔 In_2O_3 (样品 4), 最佳工作温度为 $260 \text{ }^\circ\text{C}$, 后续所有的测试也都是在 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 工作温度下进行的.

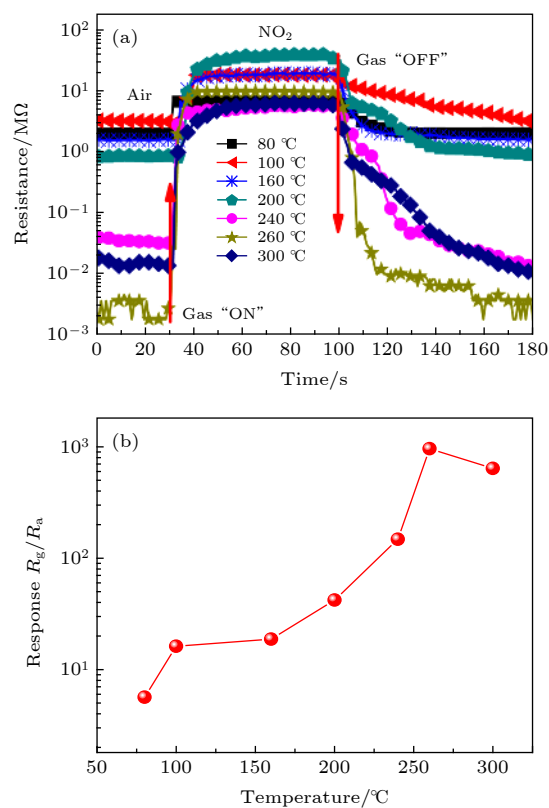


图 8 样品 4 气体响应随温度的变化 (a) 不同工作温度下的典型响应和恢复曲线; (b) 不同温度下对 50 ppm NO_2 的气体响应

Fig. 8. Gas response of S4 as a function of temperature: (a) Typical response and recovery curves at different working temperatures; (b) gas response to 50 ppm NO_2 at different working temperatures.

为测试 Fe 掺杂多孔 In_2O_3 传感器 (样品 4) 在不同浓度 NO_2 气体中的响应及恢复特性, 实验过程中往测试箱中通入不同浓度的 NO_2 气体. 图 9 所示为传感器在 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 工作温度下对浓度分别为 5, 10, 30, 50 和 100 ppm 的 NO_2 气体的响应-恢复

曲线. 将传感器上升或下降总阻值变化量的 90% 所需的时间分别定义为响应时间和恢复时间. 图 9(a) 给出了传感器随时间变化的响应-恢复特性, 可以看出元件在整个测试浓度范围内都有很好的响应, 说明该材料具有很大的浓度测试范围. 当 NO₂ 气体浓度为 5 ppm 时, 传感器有较大响应, 说明制备的传感器可用于检测低浓度的 NO₂ 气体. 图 9(b) 则更为清晰地反映了 260 °C 时传感器在气体浓度为 50 ppm 环境中的响应和恢复特性. 在通入 NO₂ 气体时, 传感器的响应时间在 5 s 左右; 关断气体时, 传感器的恢复时间为 6 s 左右. 这说明该传感器的响应-恢复时间极短, 性能较好.

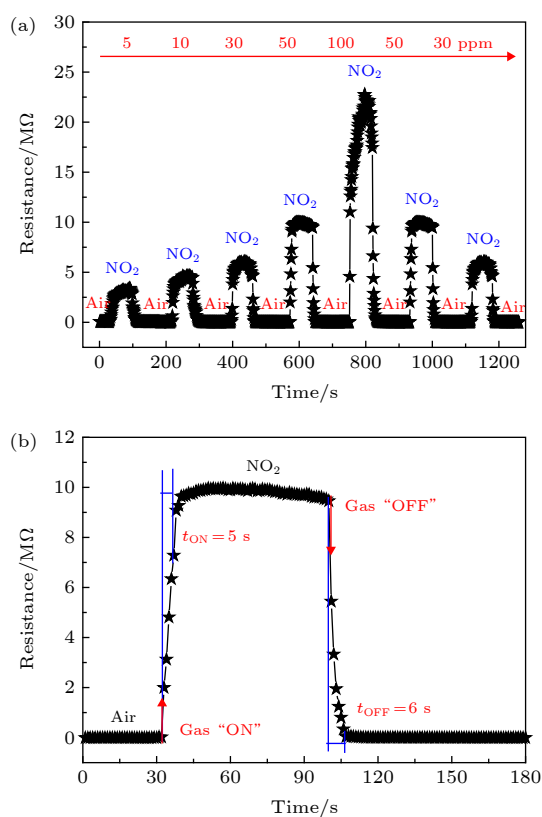


图 9 基于样品 4 制作的传感器在 260 °C 时对 NO₂ 气体的响应-恢复曲线 (a) 气体浓度范围为 5—100 ppm; (b) 气体浓度为 50 ppm

Fig. 9. Gas response-recovery of the sensor based on S4 exposed to NO₂ at 260 °C: (a) Gas concentrations ranging from 5 ppm to 100 ppm; (b) gas concentration is 50 ppm.

一种实用的传感器必须具有显著的选择性, 即在多种气体中只对某一种气体具有相对很强的响应, 用以表现传感器的交叉干扰特性. 图 10 为 Fe 掺杂多孔 In₂O₃ (样品 4) 传感器放置在浓度同为 50 ppm 的几种常见干扰气体中表现出来的响应情况, 被测气体包括汽油、甲醛、硫化氢、二氧化氮、

氯气、氨气、丙酮和甲苯. 由图 10 可得该传感器对 NO₂ 气体的灵敏度值最高, 远远高于其他气体, 元件对氨、丙酮和甲苯三种气体几乎无响应, 可见制备的 Fe 掺杂 In₂O₃ 对 NO₂ 气体具备优秀的选择性.

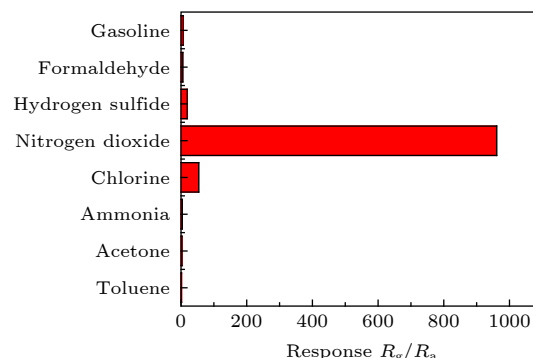


图 10 在 260 °C 时样品 4 对浓度为 50 ppm 不同试验气体的灵敏度

Fig. 10. Selectivity of S4 to different test gases with a concentration of 50 ppm at 260 °C.

最后, 对由 Fe 掺杂多孔 In₂O₃ 制备的传感器 (样品 4) 进行了为期 90 d 的稳定性测试, 分别在第 1, 3, 7, 15, 30, 60 和 90 d 时进行了多次测试, 所得结果如图 11 所示. 测试过程中发现传感器的灵敏度随时间有降低的趋势, 可以看出, 即使在 90 d 之后, 该传感器对 NO₂ 气体仍保持很高的灵敏度值, 表明该传感器具有良好的稳定性.

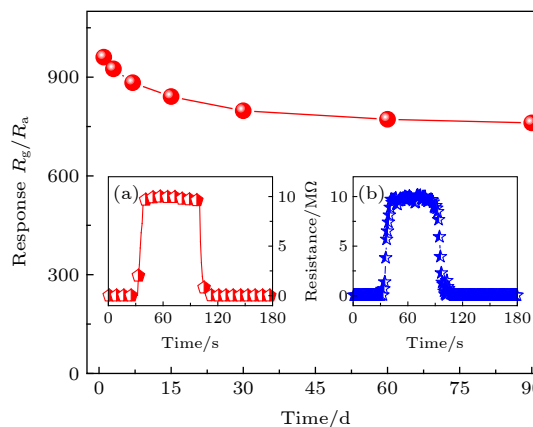


图 11 在 260 °C 时 Fe 掺杂 In₂O₃ 传感器 (S4) 对浓度为 50 ppm 的 NO₂ 的稳定性测试 (插图分别为 S4 在 (a) 第 1 天和 (b) 第 90 天的气体响应)

Fig. 11. Stability of the Fe-doped In₂O₃ structures (S4) sensor to NO₂ with a concentration of 50 ppm at 260 °C (inset: gas response of S4 for (a) the first day and (b) the 90th day).

3.4 传感机理

In₂O₃ 的传感机理通常认为和材料表面的化学

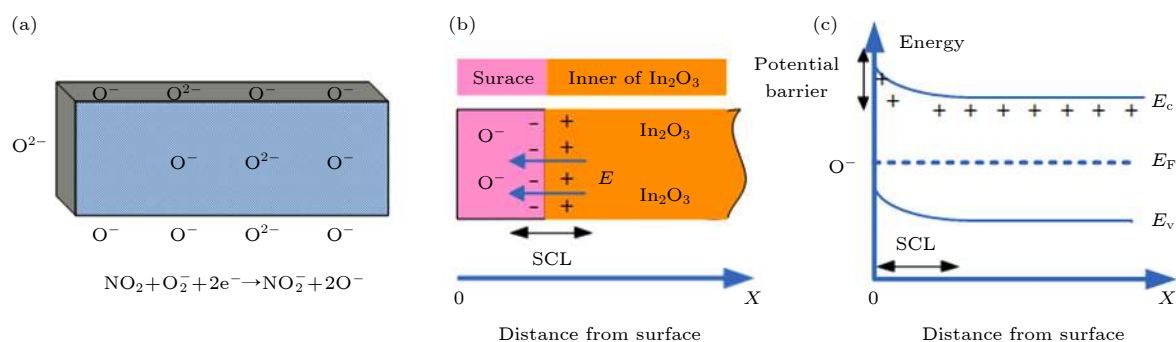
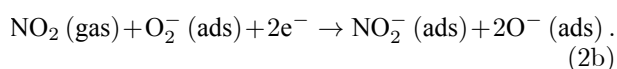


图 12 (a) 反应示意图; (b) 传感机理图; (c) 能带图

Fig. 12. (a) Schematic diagram; (b) gas sensing mechanism; (c) the band diagram.

反应相关^[24,25]. 作为 N 型半导体材料的 In_2O_3 , 掺铁后会使其内部有更多的氧空位和金属原子等点缺陷, 从而增加了能导电的自由电子. 传感器在待测气体中电阻值发生变化是传感的基本机理, 而其阻值变化主要是由气体分子在传感器表面的吸附/脱附反应引起的. 当掺铁 In_2O_3 纳米晶粒刚开始暴露于空气之中时, 空气中的氧分子和传感器材料表面的自由电子结合形成氧离子^[5,26], 如图 12(a) 和图 12(b) 所示, 这些带负电离子在晶粒表面形成一层薄的耗尽层, 增加了势垒高度, 进而增加了传感器的表面电阻. 当传感器表面暴露在测试箱中的 NO_2 气体环境中时, 亲电子的 NO_2 分子附着在样品表面并俘获更多 In_2O_3 导带中的电子从而在靠近表面区域形成更厚的耗尽层, 这使得样品表面的电阻率进一步增加, 这一机理的具体反应式如下^[27–29]:



元件制备时添加的 Span-40 使传感器形成大量介孔结构, 这样极大地增加了元件表面积, 而更大的表面积样品上自由电子更多, 从而可以提供更多的电子被 NO_2 气体俘获, 实现更大的电阻值变化. 随着 NO_2 浓度增加, 耗尽层中形成的负离子和 In_2O_3 中的正离子形成空间电荷增宽和内建电场 E 升高, 表现在能级上则是势垒 (potential barrier) 进一步阻止内部自由电子向表面扩散并使得样品表面呈现出更大电阻, 如图 12(b) 和图 12(c) 所示. 当 NO_2 浓度足够高致使负离子和自由电子内建电场达到平衡时, 传感器样品将表现为电阻值不随浓度的增加而增加.

除样品的表面积之外, 另外一个影响传感特性

的主要因素是 Fe 掺杂. Fe 的加入除了引起缺陷外还可能会导致 In_2O_3 禁带宽度变化, 继而影响自由电子数量, 最终引起表面电阻值变化. Fahed 等^[30] 通过 Fe 掺杂得到的 $\text{In}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ 和 $\text{In}_{1.78}\text{Fe}_{0.22}\text{O}_3$ 的禁带宽度分别为 0.44 和 0.5 eV, 远小于 In_2O_3 的禁带宽度 2.8 eV, 这表明 Fe 的掺杂导致 In_2O_3 的能隙禁带宽度降低. 而较小的禁带宽度意味着电子更容易从价带跃迁到导带成为自由电子. 在测量时, NO_2 气体和更多的自由电子结合的概率增加并引起材料阻值发生更大变化, 从而使得传感器灵敏度增强.

4 结 论

本文采用水热法制备了 6 种 Fe 掺杂 In_2O_3 样品, 并测试了它们对 NO_2 气体的传感性能. 研究发现, 当 In_2O_3 中的 In 和 Fe 的摩尔比为 9:1 时, 其气体传感性能最好, 以此摩尔比制作的样品 4 传感器在 260 °C 工作温度下对 50 ppm 的 NO_2 气体灵敏度达到最佳, 灵敏度值高达 960.5, 对 NO_2 气体的响应时间和恢复时间分别为 5 和 6 s, 且具备极佳的单一气体选择性和长期工作稳定性, 有很好的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Xu X M, Zhang H J, Diao Q, Zhu Y S, Yang G 2019 *Mater. Res. Express* **6** 17
- [2] Bo Z, Guo X Z, Wei X, Yang H C, Yan J H, Cen K F 2019 *Physica E* **109** 156
- [3] Borgohain R, Das R, Mondal B, Yordsri V, Thanachayanont C, Baruah S 2018 *IEEE Sens. J.* **18** 7203
- [4] Zhao B S, Qiang X Y, Qin Y, Hu M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 058101 (in Chinese) [赵博硕, 强晓永, 秦岳, 胡明 2018 物理学报 **67** 058101]
- [5] Zhou P F, Shen Y B, Lu W, Zhao S K, Li T T, Zhong X X,

- Cui B Y, Wei D Z, Zhang Y H 2020 *J. Alloys Compd.* **828** 154395
- [6] Hung N M, Hieu N M, Chinh N D, Hien T T, Quang N D, Majumder S, Choi G, Kim C, Kim D 2020 *Sens. Actuators, B* **313** 128001
- [7] Chen K X, Lu H, Li G, Zhang J N, Tian Y H, Gao Y, Guo Q M, Lu H B, Gao J Z 2020 *Sens. Actuator, B* **308** 127716
- [8] Nam B, Ko T K, Hyun S K, Lee C 2019 *Nano Converg.* **6** 40
- [9] Shen Y B, Zhong X X, Zhang J, Li T T, Zhao S K, Cui B Y, Wei D Z, Zhang Y H, Wei K F 2019 *Appl. Surf. Sci.* **498** 143873
- [10] Pawar K K, Shaikh J S, Mali S S, Navale Y H, Patil V B, Hong C K, Patil P S 2019 *J. Alloys Compd.* **806** 726
- [11] Yang W, Chen H T, Li C L, Meng H 2020 *Mater. Lett.* **271** 127782
- [12] Park B G, Reddeppa M, Kim Y H, Kim S G, Kim M D 2020 *Nanotechnology* **31** 335503
- [13] Zhao S K, Shen Y B, Zhou P F, Hao F L, Xu X Y, Gao S L, Wei D Z, Ao Y X, Shen Y S 2020 *Sens. Actuator, B* **308** 127729
- [14] Bi H S, Shen Y B, Zhao S K, Zhou P F, Gao S L, Cui B Y, Wei D Z, Zhang Y H, Wei K F 2020 *Vacuum* **172** 109086
- [15] Cheng M, Wu Z P, Liu G N, Zhao L J, Gao Y, Li S, Zhang B, Yan X, Lu G Y 2020 *Sens. Actuator, B* **304** 127272
- [16] Ri J S, Li X W, Shao C L, Liu Y, Han C H, Li X H, Liu Y C 2020 *Sens. Actuator, B* **317** 128194
- [17] Sabry R S, Agool I R, Abbas A M 2019 *Silicon* **11** 2475
- [18] Lee O H, Tseng W J 2019 *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **30** 15145
- [19] Inyawilert K, Channei D, Tamaekong N, Liewhiran C, Wisitsoraat A, Tuantranont A, Phanichphant S 2016 *J. Nanopart. Res.* **18** 40
- [20] Yoo Y K, Xue Q Z, Lee H C, Cheng S F, Xiang X D, Dionne G F, Xu S F, He J, Chu Y S, Preite S D, Lofland S E, Takeuchi I 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 042506
- [21] Sreethawong T, Chavadej S, Ngamsinlapasathian S, Yoshikawa S 2008 *Microporous Mesoporous Mater.* **109** 84
- [22] Cao M H, Wang Y D, Chen T, Antonietti M, Niederberger M 2008 *Chem. Mater.* **20** 5781
- [23] Jia X, Fan H 2010 *Mater. Res. Bull.* **45** 1496
- [24] Wetchakun K, Samerjai T, Tamaekong N, Liewhiran C, Siriwong V, Kruefu V, Wisitsoraat A, Tuantranont A, Phanichphant S 2011 *Sens. Actuator, B* **160** 580
- [25] Bai S L, Zhang K W, Luo R X, Li D Q, Chen A F, Liu C C 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 12643
- [26] Xiao B X, Zhao Q, Wang D X, Ma G S, Zhang M Z 2017 *New J. Chem.* **41** 8530
- [27] Zhao J, Yang T L, Liu Y P, Wang Z Y, Li X W, Sun Y F, Du Y, Li Y C, Lu G Y 2014 *Sens. Actuator, B* **191** 806
- [28] Han D M, Zhai L L, Gu F B, Wang Z H 2018 *Sens. Actuator, B* **262** 655
- [29] Hu J, Liang Y F, Sun Y J, Zhao Z T, Zhang M, Li P W, Zhang W D, Chen Y, Zhuiykov S 2017 *Sens. Actuator, B* **252** 116
- [30] Fahed C, Qadri S B, Kim H, Piqué A, Miller M, Mahadik N A, Rao M V, Osofsky M 2010 *Phys. Status Solidi C* **7** 2298

NO₂ sensing properties of porous Fe-doped indium oxide*

Liu Zhi-Fu¹⁾ Li Pei¹⁾ Cheng Tie-Dong^{1)†} Huang Wen²⁾

1) (*School of Electrical Engineering and Automation, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China*)

2) (*School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610054, China*)

(Received 21 June 2020; revised manuscript received 2 August 2020)

Abstract

It is of great significance to study the characteristics and working mechanism of NO₂ sensor material for monitoring air pollution and protecting human health. As a metal oxide semiconductor material with simple preparation, low cost and good long-term stability, In₂O₃ has been widely studied in the detection of NO₂. In order to explore the influence of Fe content on the gas sensing properties of porous In₂O₃ material, porous Fe-doped In₂O₃ nanoparticles are synthesized by the hydrothermal method, and the NO₂ sensor is fabricated by using the above nanoparticles. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy and specific surface area measurement are used to characterize the micro morphology of the prepared nanoparticles in this paper, while the sensor performance is studied, including temperature, response recovery, selectivity and stability. In most samples, Fe atoms are completely doped into the In₂O₃ lattice as indicated by the XRD results. The SEM results show that the Fe-doped In₂O₃ nanoparticles prepared with Span-40 as activators are square in size of 50–200 nm, and a large number of small pores are distributed in it, which are also observed in the N₂ adsorption/desorption experiment, this is one of the main reasons for the large specific surface area and high sensitivity of the nano materials. Studying the performance of the sensor, we find that when the molar ratio of In:Fe is 9:1, the sensor made of porous Fe-doped In₂O₃ nanoparticles has an excellent selectivity and short response recovery time for NO₂ gas. The sensitivity of the sensor to 50-ppm-concentration (1 ppm = 1 mg/L) NO₂ can reach 960.5 at 260 °C, and the response time and recovery time are 5 s and 6 s respectively. Based on the theory of space charge and the knowledge of built-in barrier and energy band change before and after doping, the mechanism of the sensor is analyzed.

Keywords: Fe-doped In₂O₃, porous, NO₂, sensor

PACS: 81.07.-b, 81.07.Bc, 81.16.-c

DOI: 10.7498/aps.69.20200956

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61971108, 61804023) and the Science and Technology Research Program of the Education Department of Jiangxi Province, China (Grant No. GJJ180485).

† Corresponding author. E-mail: chentiedong@126.com