

中文摘要:

高抗湿性 NiO 基丙酮气体传感器的研究

随着数字化和信息化的高速发展,传感器作为感知和收集信息的主要方法与手段,成为现代化生产的基础,在人们的生活中不可或缺。其中,金属氧化物半导体(MOS)气体传感器其以价格适中,可靠性高,功耗低,操作简单等优点而受到了研究者们广泛关注。尽管基于MOS的气体传感器具有众多优势,但是湿度大大降低了这类传感器在实际使用环境中的检测精度,致使其主要用于定性与半定量的场景,限制了应用范围和领域。一般来说,p型MOS具有较高的氧吸附能力,在高湿度条件下具有良好的稳定性,可用于设计具有高抗湿性的气体传感器。由于传导方式的限制使得p型氧化物半导体的灵敏度低于具有相同形貌的n型MOS气体传感器,需要通过掺杂改性或其它手段提高其灵敏度,从而满足不同浓度气体检测的要求。本文主要通过异价金属离子掺杂与异质结构筑的方法改善p型氧化物半导体材料NiO气敏性能,构建抗湿性好,灵敏度高的丙酮气体传感器,具体的研究内容如下:

利用水热法合成具有花状微球结构的NiO材料,并通过不同比例的 Ru^{3+} 掺杂对NiO进行改性处理。气敏特性测试结果表明,基于0.5 at%的Ru掺杂的NiO材料表现出最佳的气敏特性,对100 ppm的丙酮气体的响应值为12.56,是基于纯的NiO花状微球的气体传感器响应值的10倍。同时,Ru掺杂有效地改善了器件对丙酮气体的选择性。尤为重要的是,在不同的湿度条件下,气体传感器的基线电阻和对丙酮气体的响应值基本保持不变,展现出优异的抗湿特性。气敏特性的提升主要归因于Ru掺杂剂的化学敏化与电子敏化作用,及掺杂改性后表面富含氧缺陷。

利用异质结构的电子转移功能及高催化材料与高电阻材料的引入,通过共沉淀法并结合高温煅烧的方法一次性合成了不同Ni/Fe比例的NiO/NiFe₂O₄复合结构的材料。材料表征的结果表明所制备的材料为纳米方块结构的NiO/NiFe₂O₄复合材料,每个方块的尺寸在70 nm左右,具有较好的均匀性和分散性。气敏特性的测试结果表明,投入的Ni/Fe比例为1.5:1时所获得的NiO/NiFe₂O₄复合材料对丙酮表现出最高的灵敏度,在最佳工作温度下对100 ppm丙酮的响应值为20.1,响应恢复时间分别为2s与3s,且当丙酮浓度低至200 ppb时也有明显的响应,并且在高湿度条件下仍有较好的稳定性。

关键词:

NiO 气体传感器, 改性, Ru^{3+} 掺杂, NiO/NiFe₂O₄, 抗湿性

Abstract

Acetone gas sensors with high anti-humidity properties based on NiO gas material

With the rapid development of digitization and information technology, sensors, as the main method and means of sensing and collecting information, have become the basis of modern production and are indispensable in people's life. The gas sensor based on metal oxide semiconductor (MOS) has been widely concerned by researchers because of its advantages such as moderate price, high reliability, low power consumption and simple operation. Although MOS-based gas sensors have many outstanding advantages, the influence of humidity on MOS-based gas sensors remains a huge challenge to further expand their application fields. Generally speaking, the p-type oxide semiconductor has high oxygen adsorption capacity and good stability under high humidity conditions, which can be used to design a gas sensor with high moisture resistance. However, due to the limitation of its conduction mode, the sensitivity and selectivity of p-type oxide semiconductors are generally lower than that of n-type oxide semiconductors. Therefore, the modification of p-type oxide semiconductor has become very significant. Therefore, in this paper, the representative p-type oxide semiconductor material NiO was modified by doping with different valent metal ions and constructing heterojunction to construct a gas sensor with high humidity resistance and high sensitivity. The specific research contents of this paper are as follows:

NiO materials with flower-like microsphere structure were synthesized by hydrothermal method and modified by adding different proportions of Ru^{3+} into NiO. NiO samples with different Ru^{3+} doping ratios were characterized and gas sensitive properties were tested. The test results show that the NiO material doped with 0.5 at% Ru has the best gas sensitive properties. Its sensitivity for acetone gas at 100 ppm is 12.56, about 10 times that of the gas sensor based on pure NiO flower-like microspheres. And its selectivity to acetone gas is also improved. In addition, under different humidity conditions, the baseline resistance and the response value of the gas sensor to acetone gas remain basically unchanged, providing excellent anti-humidity properties. The change of carrier concentration in NiO, the increase of relative percentages of O_c and O_v and the catalytic effect of Ru are the reasons for the improvement of gas sensitivity of the sensor.

Besides, due to the incorporation of Ru^{3+} , the surface of the sensitive material is rich in defect states, which is the reason for the anti-humidity properties of the sensor.

Due to the strong oxygen adsorption capacity of NiO, it has a certain moisture resistance, combined with the ability of regulating carrier concentration of heterojunction. We synthesized NiO/NiFe₂O₄ composite materials with different Ni/Fe ratios by co-precipitation method. It is found that the morphology of NiO/NiFe₂O₄ composite is nano cube, and the size of each cube is about 70 nm, which has good uniformity and dispersion. According to the gas sensitivity test results, the NiO/NiFe₂O₄ composite with a Ni/Fe ratio of 1.5 has the best gas sensitivity to acetone gas, with a sensitivity of 20.1~100 ppm, a lower response-recovery time (2s and 3s) and a lower detection limit of 200 ppb, and still has good stability under high humidity conditions. According to the analysis of material structure and gas sensitive characteristics, one of the important cause of the improvement of gas sensitive characteristics of gas sensor is the large specific surface area of NiO/NiFe₂O₄ with a Ni/Fe ratio of 1.5, the formation of p-p heterojunction and the catalytic ability of NiFe₂O₄ materials to acetone gas.

Key words:

NiO gas sensor, modified, Ru^{3+} doped, NiO/NiFe₂O₄, anti-humidity properties

目录

中文摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 金属氧化物半导体气体传感器.....	1
1.2.1 金属氧化物半导体气体传感器概述及分类.....	1
1.2.2 金属氧化物半导体气体传感器性能参数.....	3
1.2.3 金属氧化物半导体气体传感器敏感机理及改性方法.....	4
1.2.4 湿度对金属氧化物半导体气体传感器的影响机制及研究近况.....	6
1.3 NiO 敏感材料介绍.....	10
1.4 本论文的主要研究内容.....	11
第二章 基于 Ru 掺杂花状微球结构的 NiO 高抗湿性气体传感器.....	11
2.1 引言.....	11
2.2 实验部分.....	11
2.2.1 纯的 NiO 和 Ru 掺杂的 NiO 花状微球的合成.....	11
2.2.2 敏感材料的表征方法.....	12
2.2.3 气体传感器的制作与测试.....	12
2.3 结果与讨论.....	13
2.3.1 材料的表征与分析.....	13
2.3.2 气敏特性测试与分析.....	16

2.3.3 敏感机理分析.....	22
2.4 本章小结.....	24
第三章 基于 NiO/NiFe ₂ O ₄ 异质复合结构的抗湿性气体传感器.....	26
3.1 引言.....	26
3.2 实验部分.....	26
3.2.1 NiO/NiFe ₂ O ₄ 复合材料的制备.....	26
3.2.2 敏感材料的表征方法与传感器的制作与测试.....	27
3.3 结果与讨论.....	27
3.3.1 材料的表征与分析.....	27
3.3.2 气敏特性测试与分析.....	30
3.3.3 敏感机理分析.....	34
3.4 本章小结.....	36
第四章 总结与展望.....	38
参考文献.....	41
作者简介及科研成果.....	49
致谢.....	50

第一章 绪论

1.1 引言

随着人工智能、云计算与万物互联网等技术的发展,生活信息化是当今时代发展的大势所趋。而传感器作为感知和收集信息的主要方法与手段,成为现代化生产的基本需求。气体传感器可以感知气体种类以及浓度的变化,在人们的生产和生活中有着至关重要的作用。例如汽车尾气排放的 NO_x 气体、室内装修装饰材料、家具等释放的 VOCs 气体等严重影响着人们的身体健康的同时,对大气环境也造成了严重的损害与威胁。在工业生产领域,工作环境中有毒气体的泄露会对人体健康产生危害,而易燃易爆的气体如若缺少有效地监测与预警将会有发生爆炸的危险。在医疗诊断领域,胸肺疾病以及呼吸生理的重要检查项目之一就是胸肺功能检查,通过对呼出气体的监测快速对胸肺功能做出诊断。由此可见,气体传感器在大气环境检测、工业生产以及室内环境监控与医疗诊断等领域有着举足轻重的作用^[1-6]。目前在气体传感器领域已经有许多深入的研究,但是随着人们生活水平,知识文化水平的不断的提高以及工业化智能化数字化的不断发展,人们对气体传感器性能的要求也日益增强,尤其需要其在高湿度条件下仍然具有较好的稳定性,这也是气体传感器能够可靠地应用到实际生活中的关键。因此,提高气体传感器的灵敏度、选择性、长期稳定性与抗湿性,同时减少响应恢复时间是气体传感器领域必须要面临的挑战和难题。针对上述问题,需要选择恰当的敏感材料,并针对性的进行改性处理与结构调控提升传感器的气敏性能,实现高性能传感器的构筑,最终实际应用于生产生活,大气环境,工业生产以及医疗诊断等领域。

1.2 金属氧化物半导体气体传感器

1.2.1 金属氧化物半导体气体传感器概述及分类

与各种传统分析系统相比,传感器已被认为是探测和定量检测生物组成,化学成分,矿物质等的有效工具。传感器是传感材料与信号转换器耦合而成的一种可以感知信号和转换信号的设备。这些设备通过选择性的与化合物发生作用,从而产生信号(如声、力、电、热或光输出信号),并将这些信号通过转换器转换为数字信号以便于进行下一步的处理。由于需要检测的气体种类繁多以及不同的气体之间特性差异较大,从而衍生出了很多不同种类的气

体传感器。如图 1.1 所示，根据气体传感器的结构特性及其工作原理，气体传感器的种类可大致分为半导体式、固体电解质式、催化燃烧式、石英振荡式和表面波式等。

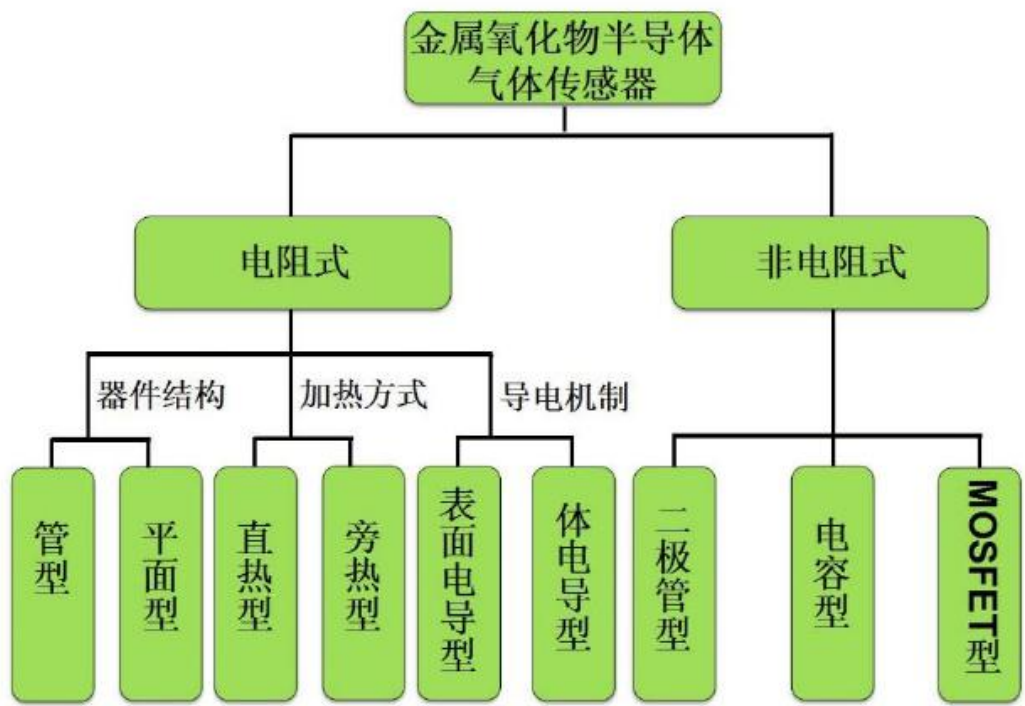


图 1.1 金属氧化物半导体气体传感器的分类

其中，半导体式气体传感器研究的最为广泛。半导体式气体传感器又分为电阻式和非电阻式气体传感器两种类型。电阻式气体传感器是通过对比半导体气敏材料在初始气体和目标气体中电阻值的变化来工作的。而非电阻式是通过感知一些电学参数的变化直接或者间接检测目标气体。金属氧化物半导体气体传感器（MOS）属于电阻式气体传感器。金属氧化物半导体气体传感器具有体积小、价格适中、功耗低、可靠性高、操作简单方便、可在线操作及与微电子处理兼容性强等优点，是固体化学传感器中最有潜力和发展前景的传感器之一^[7]。根据金属氧化物半导体气体传感器器件结构和工作原理的差异可以将其主要分为三种类型：烧结型、薄膜型和厚膜型。薄膜型金属氧化物半导体气体传感器难以进行改性，而厚膜型金属氧化物半导体气体传感器功耗大，因此烧结型金属氧化物半导体气体传感器的研究备受关注。烧结型金属氧化物半导体气体传感器首先将气体敏感材料涂覆在加热元件上，然后通过高温煅烧使气体敏感材料在高温下定型得到。根据气敏元件加热方式的不同，烧结型金属氧化物半导体气体传感器可分为如图 1.2 所示的直热式和旁热式两种类型。直热式气体传感器是将气体传感器的敏感材料直接涂覆在加热电极上，具有制作简单与成本低等优点。由于敏感材料与加热电极直接接触，导致加热电路对敏感材料具有很强的干扰，造成测试结果

不稳定。而旁热式气体传感器是将气敏材料涂覆在空心的陶瓷管上，陶瓷管上具有 Au 电极和 Pt 引线，通过调整穿过陶瓷管中心 Ni-Cr 加热丝的电流大小控制器件的工作温度。由于气敏材料与加热部分分离，有效地改善了器件稳定性与可靠性，从而其相关的研究备受关注。

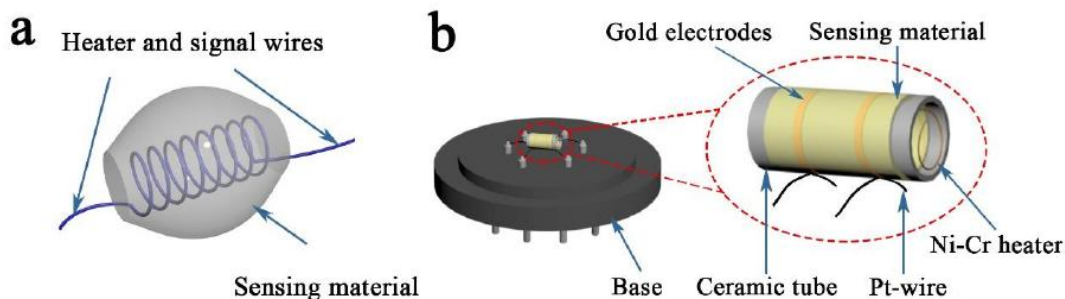


图 1.2 (a) 直热式器件和 (b) 旁热式器件的结构示意图

1.2.2 金属氧化物半导体气体传感器性能参数

金属氧化物半导体气体传感器的气敏特性评定主要考察以下几个指标：

(1) 响应值

响应值是衡量气体传感器气敏特性好坏最重要的参数之一。对于金属氧化物半导体气体传感器，响应值反映了气体传感器在空气中和待测气体中电阻值的变化程度，通常用传感器在空气中阻值 (R_a) 和在目标气体中阻值 (R_g) 的比值表示。对于还原性气体，基于 n 型氧化物半导体气体传感器的响应值用 $S=R_a/R_g$ 表示，基于 P 型的氧化物半导体气体传感器则用 $S=R_g/R_a$ 表示，而氧化性气体的响应值则与还原性气体的情况相反。

(2) 选择性

选择性代表了气体传感器对除了目标气体以外其他气体的抗干扰能力。用定量的方式可以表示为传感器对目标气体的响应值和对其它干扰气体响应值的比值。一般来说，这个比值越大代表气体传感器的选择性越好，对其他气体的抗干扰能力越强。

(3) 响应/恢复时间

响应时间和恢复时间分别表示气体传感器从接触目标气体和脱离目标气体后，传感器的电阻值达到稳定不再变化的时间，一般指的是阻值变化 90%所需要的时间。气体传感器的响应-恢复时间越短代表该器件的响应恢复特性越好，测试时所需要的时间越短。

(4) 长期稳定性

气体传感器在一段时间内易受到外界环境温度、湿度、以及长时间内敏感体微观结构的

变化等因素影响,气敏性能会发生劣化。而长期稳定性是衡量连续工作的气体传感器的电阻值以及其灵敏度变化的情况。一般来说气体传感器的电阻值和灵敏度变化越小且持续时间越长,代表器件具有越好的长期稳定性。

(5) 抗湿性

湿度对金属氧化物气体传感器的性能有很大的影响,由于实际环境中不可避免的存在水分子,因此湿度对气体传感器影响的研究不可或缺。气体传感器的抗湿性是用来衡量由于待测气体中相对湿度的高低变化而引起的气体传感器电阻值以及灵敏度变化程度。气体传感器在高湿条件下和低湿条件下相比,电阻值以及对于待测气体响应值的变化程度越小,则气体传感器的抗湿性越好。

1.2.3 金属氧化物半导体气体传感器的敏感机理及其改性方法

诸多因素影响金属氧化物半导体气体传感器的气敏特性,因此气体传感器的敏感机理非常的复杂,涵盖众多的领域和理论,比如半导体能带理论、气体分子传输动力学理论、材料表面缺陷状态、气体分子吸附脱附等等^[7,8]。本文涉及的表面电导型气体传感器的敏感机理主要有以下两种类型:

(1) 空间电荷层模型

在电阻式 MOS 气体传感器中,将金属氧化物沉积在电极上并通过加热元件给金属氧化物提供不同的工作温度。当传感器置于待测气体中时,通过电极来测量该种金属氧化物的电阻变化。氧化物的电阻值在暴露于目标气体时增加或者减少,取决于载流子的种类和与表面相互作用的气体类型。以 n 型半导体为例,如 In_2O_3 ,当将其置于空气中时,会有大量的氧吸附在 In_2O_3 表面,由于氧气具有较高的电子亲和势,吸附在表面的氧原子从 In_2O_3 材料表面捕获电子形成氧离子来完成键合,而形成的氧离子的存在形态与敏感材料的工作温度密切相关。n 型材料被夺取电子后能带将向上弯曲并形成了电子耗尽层(图 1.3),最终导致 n 型氧化物的电阻增加^[9,10]。若此时将 n 型材料暴露于还原性气体中,还原性气体会和 n 型材料表面吸附的氧离子发生反应,并将其从氧化物表面抽取的电子归还给 n 型材料。若为 p 型半导体材料,氧气也会吸附在 p 型材料的表面,在不同的工作温度下形成不同的氧负离子种类。此时 p 型材料中的多数载流子空穴会受到静电力的作用移动到表面,在 p 型材料表面形成一个空穴积累层且能带向上弯曲引起材料电阻的减小。如果引入还原性气体,环境中的还原性气体同样会和表面吸附的氧离子反应,并将将氧离子束缚的电子释放给 p 型材料,引

起 p 型材料阻值的增加。也正是由于 n 型和 p 型氧化物半导体材料的载流子类型的不同，造成基于 n 型和 p 型氧化物半导体气体传感器的气敏特性有较大的差异。

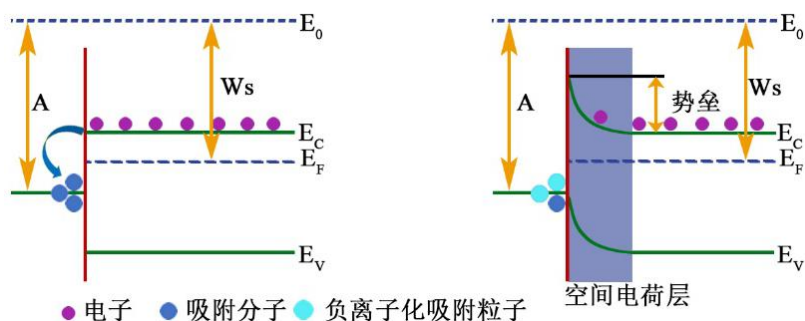


图 1.3 N 型半导体负电荷吸附能带示意图

(b) 晶界势垒模型

氧化物半导体是由许多单晶颗粒组成的聚集体，同样以 n 型氧化物材料为例，其多数载流子为电子。众多单晶颗粒相互接触时，在接触面会形成晶界势垒，器件的电阻大小的变化受到晶界势垒的影响。将气体传感器置于还原性气体中时，n 型氧化物材料得到电子使晶界势垒减小，为电子的流动提供了便利，从而使器件的电阻减小^[11,12]；当将器件置于氧化性气体中时，n 型氧化物材料失去电子使晶界势垒增加，电子的流动受到阻碍，从而使器件的电阻增加。P 型氧化物材料的过程与之相反，这里不再赘述。

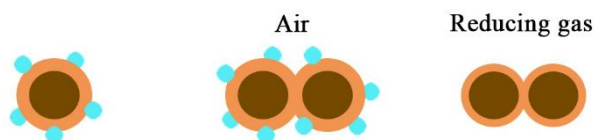
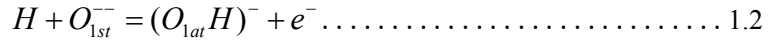
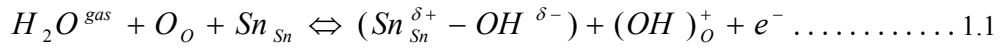


图 1.4 N 型半导体的晶界势垒示意图

提高金属氧化物半导体气体传感器的气敏特性可以从调整器件的结构和对敏感材料进行改性处理等方面进行。根据相关文献的研究结果，影响气体传感器的敏感因素主要有三类：识别功能，转化功能和敏感体利用率^[13,14]。识别功能是指敏感材料感知、识别目标气体的能力，通常与敏感材料表面的活性位点、敏感材料的比表面积及敏感材料表面的酸碱度等因素有关^[15,16]。转换功能就是敏感材料将化学信号转化成电信号的能力，主要与敏感材料的晶粒尺寸、晶界势垒等有关^[17]。敏感体利用率是指敏感材料在和目标气体反应的过程中参加反应的部分占总体的比例，与气体分子在敏感体中的扩散深度有关^[18]。依据这三要素，研究人员设计开发了一系列对敏感材料的改性的方法，主要包括金属离子掺杂、异质结构筑和催化剂表面担载等方法。

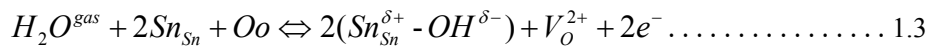
1.2.4 湿度对金属氧化物半导体气体传感器的影响机制及研究近况

在 100°C 到 500°C 的温度变化范围，水汽主要以水分子和羟基两种形式吸附在氧化物表面。研究表明，当温度超过 200°C 时，水分子将完全脱附，水汽以羟基的形式吸附在氧化物的表面^[19]。这种羟基的形成是通过水分子中的羟基和路易斯酸（金属原子）共享电子对以及氢离子和路易斯碱位点（晶格氧）或吸附氧的反应产生。水汽对金属氧化物的影响机制主要分为三种：其中有两种直接机制和一种间接机制。以 SnO₂ 材料为例，第一种直接机制可以用公式 1.1 表示：



H_2O^{gas} 代表环境中的水汽分子， O_O 和 Sn_{Sn} 分别代表 SnO₂ 材料中的 O 晶格和 Sn 晶格，水分子在氧化物表面分解以羟基的形式吸附在 Sn 的晶格上，氢原子与晶格氧结合释放出一个电子（公式 1.2）。最后形成的氢氧根有两种形式，分别为与 Sn 结合的氢氧根（ $Sn_{Sn}^{\delta+} - OH^{\delta-}$ ）称为孤立的羟基，以及游离的羟基 $(OH)_O^+$ 。水分子形成的这种孤立的氢氧根吸附态（ $Sn_{Sn}^{\delta+} - OH^{\delta-}$ ）可以改变半导体氧化物表面的电子亲和势，而 $(OH)_O^+$ 则对氧化物的亲和势没有贡献^[19]。

第二种直接机制如公式 1.3 所示：



在该机制中，氢原子和 SnO₂ 中的 O 晶格反应形成氢氧根并束缚在 Sn 晶格上形成（ $Sn_{Sn}^{\delta+} - OH^{\delta-}$ ），由此而形成了氧空位离子会在此过程中释放两个电子^[20]。

间接机制由 Morrison、Henrich 与 Cox 提出。他们认为水汽分子的羟基或者氢原子与氧化物表面的路易斯酸位点（金属原子）或路易斯碱位点（晶格氧）发生反应，由于这些位点具有受主能级态，发生反应后将释放电子改变电子亲和势^[21]。

关于湿度对金属氧化物气体传感器特性影响的研究，Zhu 等人合成了不同 Al 掺杂比例的 NiO 多孔纳米线，并研究了湿度对气体响应值的影响（图 1.5）^[22]。他们发现，随着湿度的增加气体传感器的响应值先增加后减小，在 45% RH 时达到最大值。他们将这一现象归因于水汽和氧化物表面反应会产生氧空位，所以在 45% RH 时，对乙醇有最高的灵敏度是由

于氧化物表面的羟基较少，不会限制乙醇气体的吸附，并且产生的氧空位将提供更多的活性位点增加了氧吸附，从而响应值提高；当湿度上升到 75% RH 时，气体敏感性开始降低，这是由于更多的羟基吸附将限制乙醇的吸附，并且产生的活性位点被羟基覆盖。

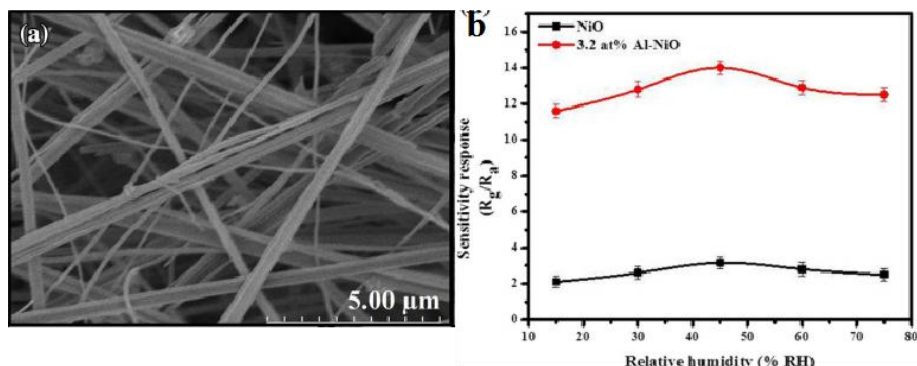


图 1.5 (a) Al 掺杂的 NiO 纳米线的 SEM 图 (b) 基于 3.2 at% 的 NiO 纳米线气体传感器对乙醇的响应值随湿度的变化关系图^[22]

Lee 和 Barson 等人通过将 p 型 NiO 掺杂到 SnO₂ 球中，制造出了对相对湿度变化具有稳定性的出色的气体传感器（图 1.6），并且在干燥和 25% RH 的空气中，气体传感器的响应值和电阻几乎没有变化^[23]。他们证明了 NiO 可以充当强力吸湿剂，保护 SnO₂ 不受湿度的影响。但是，该工作缺乏有关在不同相对湿度下气体传感器气敏特性的数据。

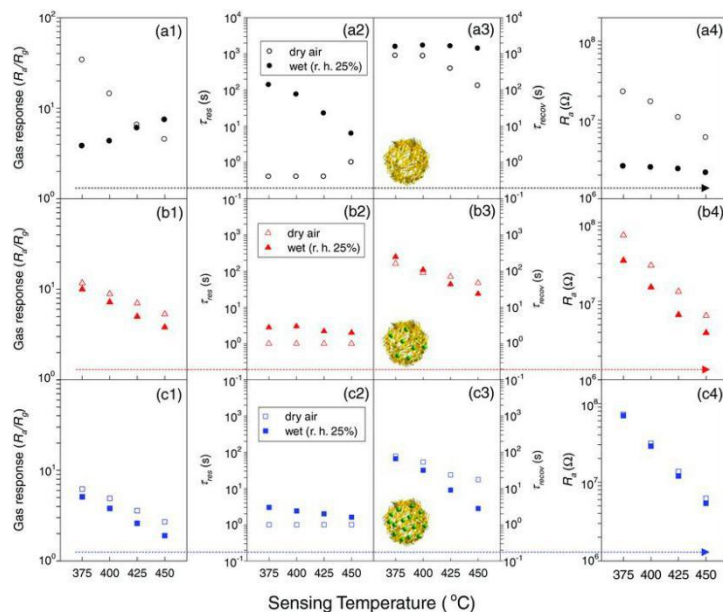


图 1.6 纯的 SnO₂, 0.64NiO-SnO₂ 和 1.27NiO-SnO₂ 等级球体在干燥大气和 25% RH (气体: 50ppm CO) 的气敏特性气体响应 (R_a/R_g)^[23]

Gao 等人合成了不同 Sn²⁺ 掺杂比例的 NiO 微球^[23]。测试结果表明，湿度对基于 1.5 at% Sn²⁺ 掺杂的 NiO 样品的气体传感器的气体响应值、选择性、电阻、检测限和响应恢复性能的影响较小（图 1.7），即 1.5 at% Sn²⁺ 掺杂 NiO 气体传感器表现出较好的抗湿性^[24]。它们将较

好的抗湿性归因于由于 Sn^{2+} 的掺入造成 NiO 敏感材料富含缺陷。

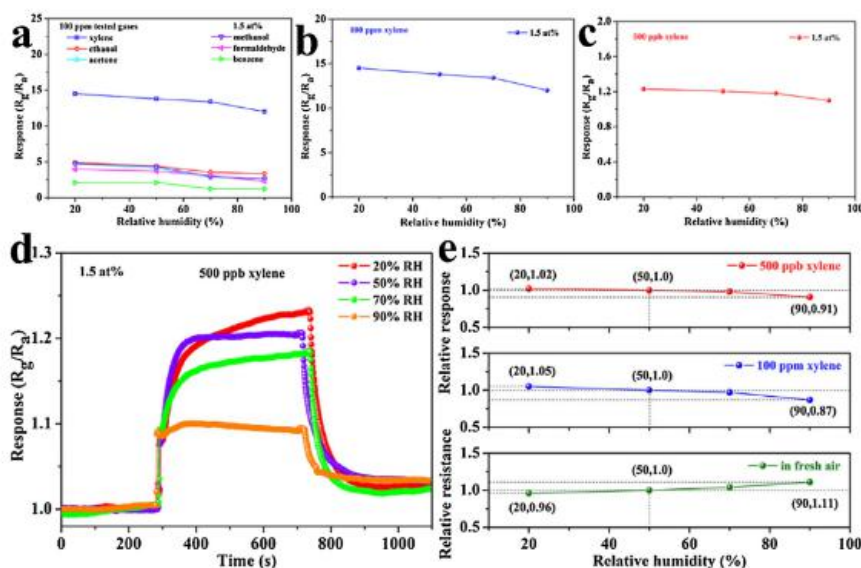


图 1.7 湿度对 1.5 at% Sn^{2+} 掺杂的 NiO 样品的气体传感器的响应值和基线电阻影响的关系图

[24]

Li 等人合成了 In_2O_3 - SnO_2 纳米纤维结构的气敏材料，同时使用 p 型 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 这种对湿度几乎没有依赖性的材料来改善 In_2O_3 - SnO_2 气体传感器的抗湿性^[25]。如图 1.8a 所示， In_2O_3 - SnO_2 纳米纤维材料在 30% RH 和 50% RH 的湿度条件下的对气体灵敏度差异较大，而当使用 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 对 In_2O_3 - SnO_2 纳米纤维进行包覆后，这种差异减小，提高了气体传感器的抗湿能力。即使减少了湿度影响，传感器仍然显示出随着相对湿度的增加响应明显降低的现象。

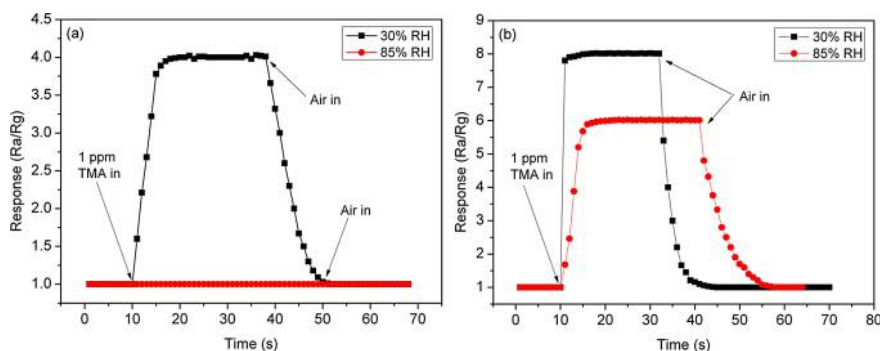


图 1.8 (a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 包覆前 (b) 包覆后的 In_2O_3 - SnO_2 纳米纤维在 30% RH 和 50% RH 下对 1 ppm 的 TMA 的响应恢复曲线^[25]

可见，具有高抗湿性材料的开发仍需要更加深入的研究

1.3 NiO 敏感材料介绍

Lee 等人指出,敏感材料的形态以及尺寸相同并检测相同浓度同一种气体时, p 型 MOS 响应值约等于 n 型 MOS 响应值的平方根^[26],从而使有关基于 p 型 MOS 气体传感器的研究相对较少^[27]。然而, n 型 MOS 气体传感器的选择性较低,并易受到湿度的干扰出现基线电阻及灵敏度不稳定等缺点^[28-30]。p 型 MOS 有丰富的吸附氧,在不同的相对湿度下器件的基线电阻变化小,选择性也优于 n 型 MOS 气体传感器,并具有快速恢复的特性^[15]。虽然 p 型 MOS 传感器的灵敏度较低,但可以通过掺杂改性与异质结构筑的手段有效提高其灵敏度,在高性能传感器的制作方面有不可忽视的潜力。

常见的 p 型 MOS 氧化镍 (NiO) 具有 NaCl 型晶体结构,如图 1.9 所示。其禁带宽度较宽 ($E_g=3.6-4.0\text{ eV}$),在高温工作时结构稳定、缺陷丰富、并具有较强的氧吸附能力,掺杂改性后具有较高的灵敏度而备受关注^[31-34]。前期的研究工作表明, NiO 具有很好的吸湿特性,使敏感材料在高温工作时在较低的湿度环境下对羟基达到吸附饱和,从而实现当材料在低湿环境下与高湿环境下转换时,材料表面的羟基吸附量基本保持不变,具有较为稳定的基线电阻。充分利用这一特性,并结合材料改性的手段进一步提高材料表面的催化活性,在提升材料响应值的同时也保持了器件在不同相对湿度下对目标气体的响应值,从而实现高抗特性高灵敏度传感器的制作^[36, 37]。

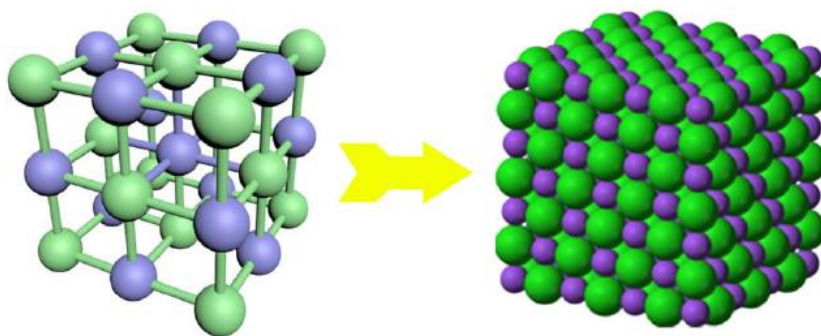


图 1.9 NaCl 型 NiO 的晶体结构

1.4 本论文的主要研究内容

本论文以制作具有高抗湿性的 NiO 基气体传感器为出发点, 兼顾改善器件的灵敏度、选择性、稳定性和响应恢复时间, 构筑高性能的 NiO 基气体传感器。利用材料微观结构的优势, 结合异价金属离子掺杂或构建异质结构, 最终实现丙酮气体的高性能检测。本文的研究内容主要分为以下四个章节:

第一章介绍了金属氧化物气体传感器的研究背景和现状,着重对表面电导型金属氧化物气体传感器的敏感机理进行详细介绍,阐述了湿度对金属氧化物气体传感器的几种影响机制以及研究近况,最后总结了 NiO 敏感材料的基本性质,说明了 NiO 敏感材料在气体传感器领域中潜在的应用价值。

第二章研究对 NiO 材料进行异价金属离子掺杂的改性处理,合成了 Ru 掺杂的 NiO 花状微球,并研究了不同掺杂量的 Ru 对 NiO 形貌的改变及对气敏特性的影响。最后根据载流浓度,表面吸附氧的种类及比例和掺杂前后表面缺陷的数量的变化等方面探讨了气敏特性的提高的敏感机理。

第三章介绍了采用异质结复合的方法合成具有高抗湿能力的敏感材料,制备了 NiO/NiFe₂O₄ 复合结构的纳米方块敏感体,探究了复合结构对丙酮气体的气敏性能,着重研究了湿度变化对气敏特性的影响。最后根据材料的形貌结构,复合材料中形成的 p-p 异质结讨论了传感器的敏感机理。

第四章是对本论文的总结。

第二章 基于 Ru 掺杂花状微球结构的 NiO 高抗湿性气体传感器

2.1 引言

基于 MOS 气体传感器因其成本低廉, 可靠性高, 功耗低, 操作简单等突出优点而被广泛应用于有毒和爆炸性气体检测、医疗诊断、食品和军事安全等领域^[38-40]。在实际应用当中存在水汽并与半导体氧化物的表面有强烈的作用。与干燥气氛相比, 不但器件电阻随着湿度的不同而发生的剧烈变化, 灵敏度也随着湿度的增加而明显改变。

N 型 MOS 气体传感器具有较高的灵敏度, 对丙酮, 乙醇, 甲苯和甲醛等一些典型的挥发性有机气体具有较高的响应。代表性的 n 型 MOS 有 SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , WO_3 和 Fe_2O_3 等^[41-45]。但是, N 型 MOS 气体传感器的响应恢复时间较长, 且湿度对器件的影响较大, 灵敏度随着湿度的升高而快速降低。P 型 MOS 的表面具有大量的吸附氧, 缺陷丰富等特点, 使器件在相对湿度发生变化时具有较为稳定的基线电阻, 但是器件的灵敏度较低, 难以满足实际检测的需求。针对这一问题, 通过掺杂改性可有效地改变 P 型 MOS 表面的催化活性, 调整敏感体的载流子浓度, 从而提高器件的响应值。其中, 典型的 P 型 MOS-NiO 具有很好的吸湿特性, 在较低的湿度范围内对水汽的吸附便达到饱和, 从而基线电阻与器件的灵敏度在低湿与高湿的范围内变化时较为稳定。但是, 纯的 NiO 材料的灵敏度较低, 需要掺杂改性提升器件的气敏特性。本章讨论采用水热的方法, 通过 Ru 掺杂的手段, 提高器件对丙酮气体的灵敏度, 并考察器件的抗湿性与稳定性。

2.2 实验部分

2.2.1 纯的 NiO 和 Ru 掺杂的 NiO 花状微球的合成

所有相关化学药品均为分析纯, 无需进一步纯化即可直接使用。首先, 利用一步水热法合成了纯的 NiO 花状微球结构的材料。将 1.163 g 硝酸镍六水合物 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 0.782 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 溶解在 23 ml 去离子水和 23 ml 1,2-丙二醇的混合溶液中。接下来, 在连续搅拌的条件下将 0.2 g 尿素和 0.2 g 聚乙二醇 (PEG-2000) 添加到上述溶液中。在室温条件下搅拌 30 分钟后, 将混合溶液转移至 100 ml 的高压反应釜中, 并在

180°C 的固定温度下反应 24 小时。反应釜自然冷却至室温后, 收集沉淀物, 并分别使用去离子水和乙醇交替离心清洗 3 次。最后, 将沉淀物在烘箱中 80 °C 干燥 24 小时, 然后用马弗炉以 2°C /min 的升温速率在 600°C 下退火煅烧 4 小时得到 NiO 材料。掺杂 Ru 的 NiO 花状微球材料的合成方法与上述过程一致。稍微不同的是, 在添加硝酸镍六水合物 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 之后, 分别向反应混合物中添加了三氯化钌 ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (分别为 0.004 mmol、0.02 mmol、0.04 mmol 和 0.06 mmol)。Ru / Ni 的比例分别设定为 0、0.1 at%、0.5 at%、1 at% 和 1.5 at%。

2.2.2 敏感材料的表征方法

使用 Rigaku D / Max X 射线衍射仪和 Cu Ka 辐射的 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析收集纯的样品和 Ru 掺杂样品的相关晶体信息, 运行电压 40 kV, 电流 200 mA, 2θ 中的 θ 的范围为 20° 到 80°。扫描步长和速度分别为 0.02° 和 10° min⁻¹。为了更好地看清峰的位移, 同时也使用了减小的扫描步长 (0.0184°) 和速度 (1° min⁻¹) 扫描了一遍。通过使用 JSM-700F (JEOL) 显微镜的场发射扫描电子显微镜 (FESEM), 透射电子显微镜 (TEM) 和使用 JEM 的高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 对所制备材料的微观结构和尺寸进行表征 -2200FS (JEOL)。在 TEM 附件上获得了能量色散 X 射线光谱 (EDS) 图像。使用 MgK α X 射线源 (1253.6 eV Specs XR50) 进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究。

2.2.3 气体传感器的制作与测试

图 2.1 (a) 是制作的气体传感器示意图, 这里将气体传感器的制造过程大致分为了四个步骤: 首先, 将合成后的粉末与乙醇混合获得均匀的浆料。之后, 使用小毛笔将浆料涂布在氧化铝陶瓷管壁上 (外径: 1.2mm, 内径: 0.8mm, 长度: 4mm)。然后, 将涂覆完敏感材料的陶瓷管在马弗炉中于 300°C 的条件恒温下烧结 3 小时。穿过陶瓷管安装镍铬合金加热丝, 通过给加热丝加不同的电流提供给气体传感器不同的加热温度。最后, 将所得元件焊接在六角底座上。在实验室条件下 (20°C, 50% RH), 将制作的传感器老化 7 天, 老化电流设置为 90 mA, 通过如图 2.1b 所示的静态测试系统对气体传感器进行测试。

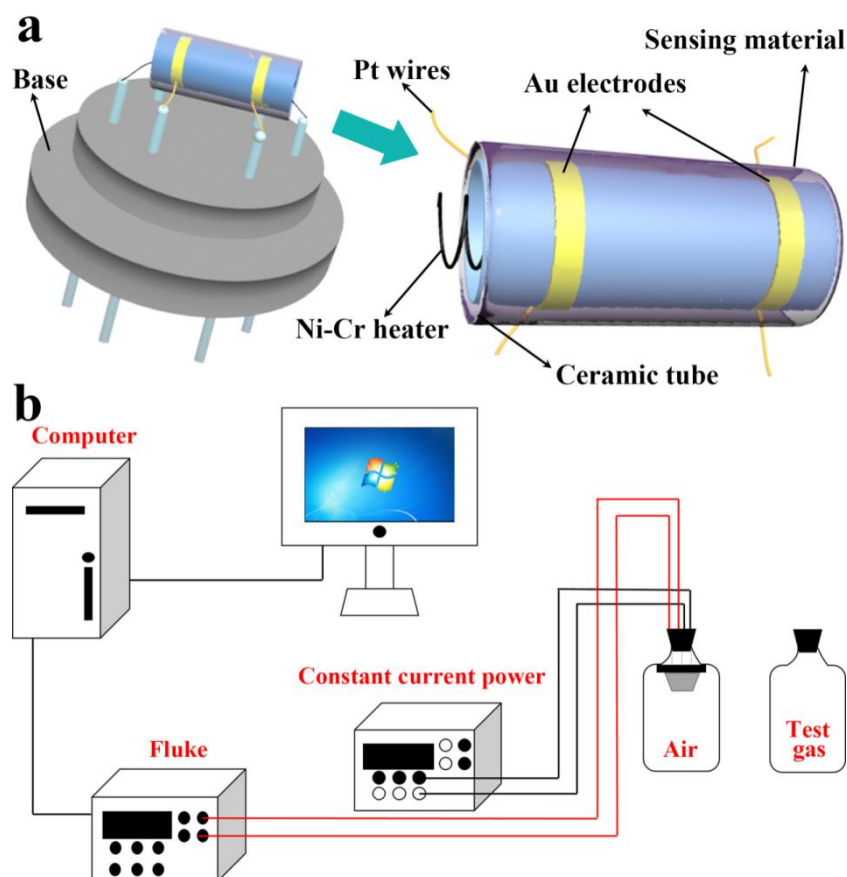


图 2.1 (a) 气体传感器 (b) 静态测试系统的示意图

2.3 结果与讨论

2.3.1 材料的表征与分析

图 2.2 给出了纯 NiO 和 Ru 掺杂 NiO 粉末的 XRD 图谱。显然，所有样品的衍射峰都与面心立方结构的 NiO 的标准卡片 (JCPDS NO.44-1159) 相匹配。并且在 0.1-1.5 at% Ru 掺杂的 NiO 样品的图谱中没有出现与 Ru 化合物或任何杂质有关的其他衍射峰。图 2.2b 显示了纯的和 Ru 掺杂 NiO 样品的 (200) 和 (220) 峰的放大图谱。显然，Ru 掺杂后的 NiO 样品的峰向大角度有很小的偏移，并且随着 Ru 掺杂量的增加，偏移变大，这样的结果说明 Ru 成功地掺入了 NiO 晶格中。这可以归因为 Ru^{3+} 离子半径 (0.068 nm) 比 Ni^{2+} 半径 (0.069 nm) 小^[46,47]。另外，通过 Scherrer 公式 ($D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$) 计算纯的，0.1 at%，0.5 at%，1 at% 和 1.5 at% Ru 掺杂的 NiO 样品晶粒尺寸分别约为 31.9 nm、28.6 nm、26.7 nm、25.6 nm 和 23.7 nm。

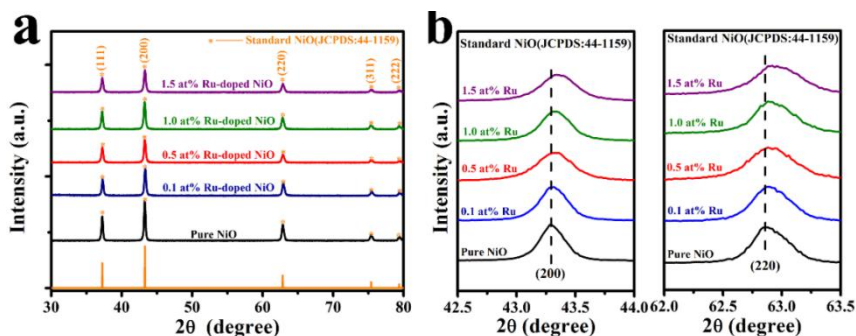


图 2.2 纯的, 0.1 at%、0.5 at%、1.0 at%、1.5 at% Ru 掺杂的 NiO 花状微球的 (a) XRD 图谱 (b) (200) 和 (220) 峰的放大图

纯的和 Ru 掺杂的 NiO 样品的 SEM 图如图 2.3 所示。可以发现, 纯的 NiO 样品展现出由交织的纳米片组成的花状微球的形貌, 具有良好的均匀性和分散性 (图 2.3a)。当仅向样品中掺入少量 Ru (0.1 at%) 时, 样品的形貌没有明显的改变 (图 2.3b)。当 Ru 的掺杂量达到 0.5 at% 时, 花状微球的花瓣变得更薄, 更致密 (图 2.3c)。随着 Ru 掺杂量达到 1 at% 时, 花状微球趋于聚集在一起 (图 2.3d)。当 Ru 掺杂量进一步增加到 1.5 at%, 花状形态将被破坏成纳米颗粒。在图 2.3f-i 中显示了纯的和 Ru 掺杂 NiO 花状微球粉末的单个微球的 SEM 图像。图 2.3f-i 的插图显示了对应于每个微球的纳米片的一部分。显然, 花状微球的花瓣由许多纳米颗粒组成, 并花瓣上可明显观察到很多的微孔。

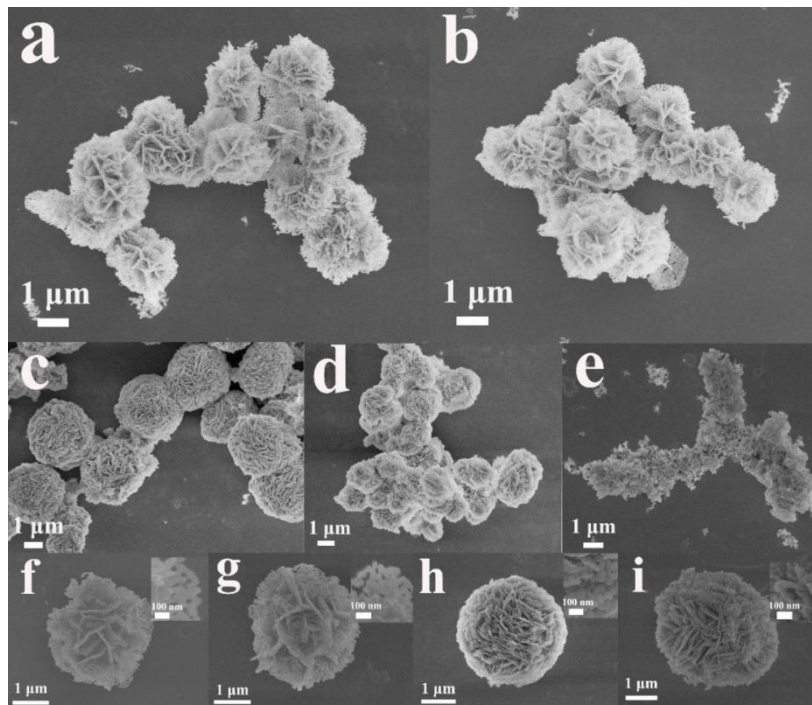


图 2.3 (a-e) 纯的 NiO 和掺杂 Ru 的 NiO 花状微球 (原子百分比为 0.1 at%、0.5 at%、1.0 at%、1.5 at%) 的 SEM 图 (f-i) 纯的, 0.1 at%、0.5 at%、1.0 at% 的 Ru 掺杂 NiO 的单个花状微球的 SEM 图像

TEM 和 HRTEM 用于进一步观察纯的和 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 样品的结构信息(图 2.4a-f)。如图 2.4a 和图 2.4d 所示, 纯的和 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 尺寸和形态与 SEM 图像的结果相一致。图 2.4b 和 2.4e 显示了纯的和 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 高放大倍率图像。图中用矩形标记的区域表明花状微球的花瓣是纳米片并且是由许多纳米粒子组成的 2D 网络。图 2.4c 和 2.4f 中显示了纯的和 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 样品的 HRTEM 图像, 从中可以清晰地观察到晶格间距为 0.147 nm 和 0.127 nm 的晶格, 分别对应于面立方 NiO (110) 和 (113) 晶面。图 2.4g-j 提供了单个微球的 EDS 图谱。显然, 所有元素 (Ni, O 和 Ru) 都被检测到, 并且沿着花状微球的形状均匀分布。同时发现, Ru 的信号比 Ni 的信号弱得多, 这表明 Ru 掺杂到 NiO 样品中的比例很小。

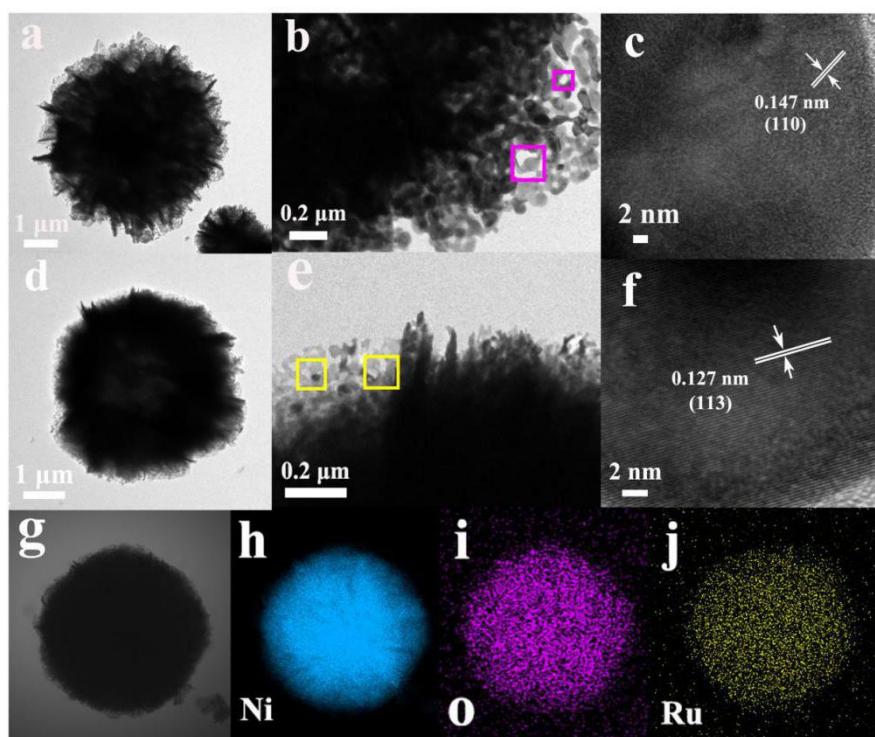


图 2.4 (a, b) 纯 NiO 的 TEM 图像和 (c) 纯 NiO 的 HRTEM 图像 (d, e) 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 的 TEM 图像和 (f) 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 的 HRTEM 图像 (g-j) 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 样品的扫描 TEM (STEM) 图像和相应的元素映射图像

XPS 用于进一步测试分析所有样品的表面或近表面的化学成分。图 2.5a 是纯的和 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 样品的 XPS 总图谱。图 2.5b 显示了 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 的 Ru 3d XPS 光谱, 其中位于 282.1 eV 处的峰对应 $\text{Ru}^{3+} 3d_{5/2}$, 表明 Ru 成功地掺杂进了 NiO 的晶格中^[48-50]。Ni 2p 的高分辨率扫描如图 3.5c-d 所示, 其中在 855.4 eV 处的峰与 Ni 2p_{2/3} 吻合^[51]。如图 2.5g-i 所示, O 1s 的峰是不对称的, 位于 529.3±0.6 eV, 530.1±0.4 eV 和 532.4±0.3 eV^[52,53] 的峰分别对应晶格氧 (O_L), 缺陷氧 (O_D) 和化学吸附氧 (O_C)。不同 Ru 掺杂比例的 NiO 样品的

三种氧的比例对气敏特性的影响在 2.3.3 敏感机理部分进一步进行详细讨论。

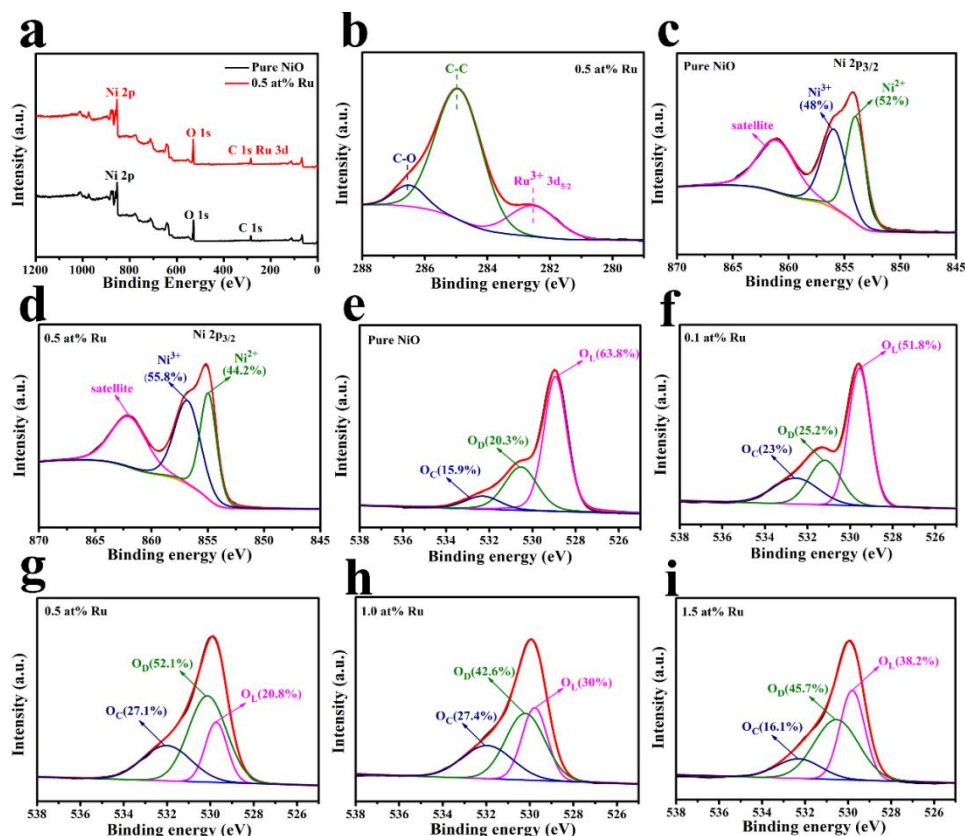


图 2.5 (a) 纯的 NiO 和 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 的 XPS 总图谱 (b) 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 花状微球的 Ru^{3d} 的 XPS 图谱 (c, d) 纯的 NiO 和 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 的 Ni 2p_{3/2} 图谱 (e-f) 纯的 NiO 和掺杂 Ru (0.1 at%、0.5 at%、1.0 at%、1.5 at%) 的 NiO 花状微球的 O_{1s} XPS 图谱

2.3.2 气敏特性测试与分析

所有气敏特性测试（湿度测试除外）均在实验室条件（50% RH, 20°C）下进行，并由大型空调机控制和维持。工作温度是影响气敏特性的重要因素，与敏感体的载流子浓度、气体分子的吸附和脱附过程密切相关^[53]。在实验室条件下，基于纯的和 0.1 at%-1.5 at% Ru 掺杂 NiO 样品的气体传感器对 100 ppm 丙酮的响应值与工作温度之间的关系如图 2.6 所示。显然，响应值-工作温度曲线呈现火山的形状。同时，0.1-1.5 at% Ru 掺杂 NiO 样品的最佳工作温度为 200°C，而纯 NiO 样品的最佳工作温度为 225°C，这表明 Ru 的掺入可以有效降低最佳工作温度。此外，基于未掺杂、0.1 at%、0.5 at%、1 at% 和 1.5 at% Ru 掺杂的 NiO 样品在各自的最佳工作温度下对 100 ppm 丙酮的响应值分别为 1.3、3.0、12.6、7.4 和 6.8。

很显然,基于 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 样品的传感器对 100 ppm 丙酮气体的响应值最高(12.6),这比基于纯 NiO 样品的气体传感器的响应值高约 9.6 倍。以上结果表明,金属 Ru 的掺杂是提高 NiO 基丙酮气体传感器响应值的有效方法。

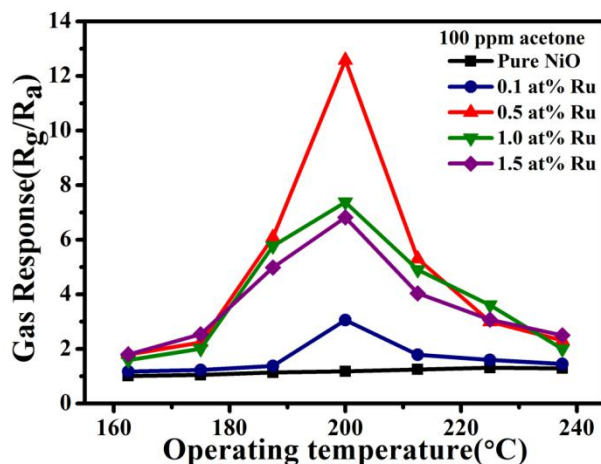


图 2.6 基于纯的 NiO 和 0.1 at%、0.5 at%、1.0 at% 和 1.5 at% Ru 掺杂 NiO 样品的传感器对于 100 ppm 丙酮气体的响应值与工作温度的关系。

选择性是气体传感器在实际应用的重要指标之一^[54]。基于未掺杂、0.1 at%、0.5 at%、1.0 at% 和 1.5 at% Ru 掺杂 NiO 气体传感器对 100 ppm 不同目标气体（丙酮，乙醇，甲醇，甲醛和苯）的响应值测试结果如图 2.7 所示。显然，通过 Ru 的掺杂可以明显提高对所有测试气体的响应值。此外，与其他干扰气体相比，所有传感器对丙酮气体的响应值都最高。其中，基于 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 气体传感器对 100 ppm 丙酮显示出最高响应值，约为其它目标气体的 1.8-6.3 倍，但是基于纯 NiO 的传感器的比例仅约为 1.03-1.17，表明通过 Ru 掺杂能够改进 NiO 基气体传感器对丙酮气体的选择性。

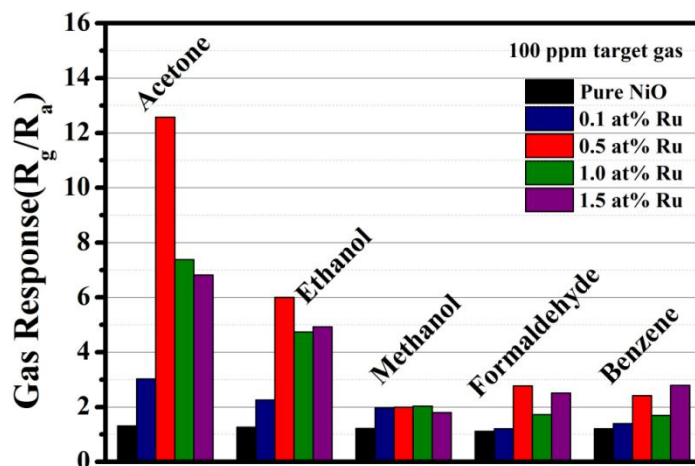


图 2.7 基于纯的和 0.1 at%、0.5 at%、1.0 at%、1.5 at% Ru 掺杂 NiO 样品的传感器对 100 ppm 各种目标气体（丙酮，乙醇，甲醇，甲醛，苯）的气体响应值

图 2.8a 显示了基于纯的和 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 气体传感器在其最佳工作温度 200°C 下对 5-500 ppm 丙酮的动态曲线。结果表明,两种传感器的响应值都随着丙酮浓度的增加而逐步增加,并且 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 基传感器对不同浓度丙酮的响应值要始终高于纯 NiO 基传感器。此外,两种传感器都具有良好的响应/恢复特性和重复性。两种传感器在其各自的最佳工作温度下对不同浓度丙酮的响应值随丙酮浓度的变化如图 2.8b 所示。可以发现,0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 基气体传感器的响应值在低丙酮浓度范围内(从 5 ppm 到 70 ppm)随着丙酮浓度的增加而迅速增加。然而,当暴露于高浓度的丙酮(从 100 ppm 到 500 ppm)中时,响应值随着丙酮浓度的增加开始变得缓慢,但是并没有明显的趋于饱和。这些结果表明,0.5 at% Ru 掺杂 NiO 基传感器具有较宽的浓度测试范围,是实时监测丙酮气体有希望的候选者。

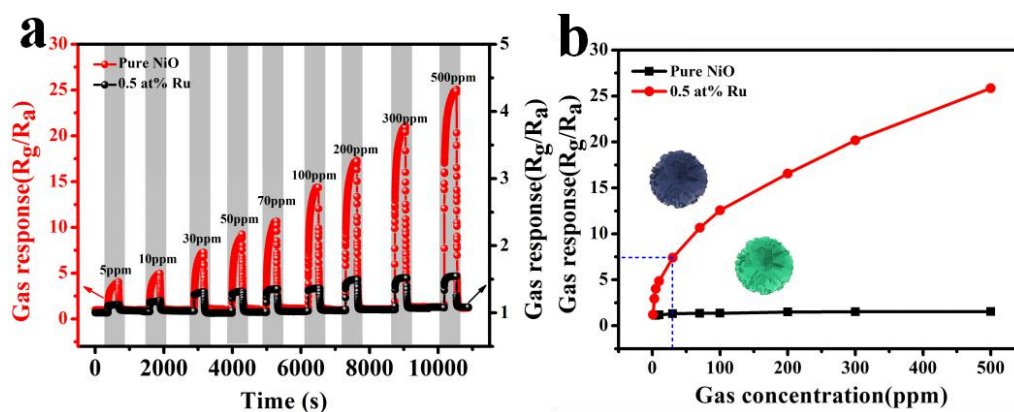


图 2.8 (a) 基于纯的 NiO 和 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 样品的气体传感器的动态响应曲线 (b) 基于纯的 NiO 和 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 样品的传感器的响应值在 200°C 下随丙酮浓度的变化

图 2.9a 中给出了在 200°C 下基于 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 传感器对 100 ppm 丙酮的连续四个响应恢复曲线。显而易见,当暴露于丙酮气体中时器件的电阻值立即增加并迅速趋于稳定。当暴露于空气中时,器件的电阻值将很快地恢复到初始值,这一现象符合 p 型 MOS 气体传感器的典型特征。由这四条曲线计算出的 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 基气体传感器的响应时间和恢复时间分别为 72 s、72 s、70 s、68 s 与 22 s、25 s、21 s、24。因此,通过计算可得该气体传感器的平均响应时间和平均恢复时间分别为 71s 和 23s。图 2.9b 显示了在 200°C 下基于 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 传感器对 100 ppm 丙酮响应恢复曲线的五个可逆循环。显然,响应值没有明显降低,这证明了 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 基传感器具有出色的可重复性。图 2.9c 显示了在不同工作温度下,基于纯的和 0.1-1.5 at% Ru 掺杂 NiO 气体传感器在空气中电阻值的变化。所有传感器的电阻都随着工作温度升高而降低,这一现象体现了半导体的特性。此外,

在相同的工作温度下,电阻会随着 Ru 含量的增加而增加。在 14 天之内进行了基于 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 的气体传感器对 100 ppm 丙酮的稳定性测试,结果如图 2.9d 所示。可以看出,在空气中的基线电阻值和响应值仅在很小的范围内略有变化,平均电阻值和响应值约为 1.4 MOhm 和 11.6。这说明掺有 0.5 at% Ru 的 NiO 的气体传感器具有良好的长期稳定性,在实际应用中至关重要。

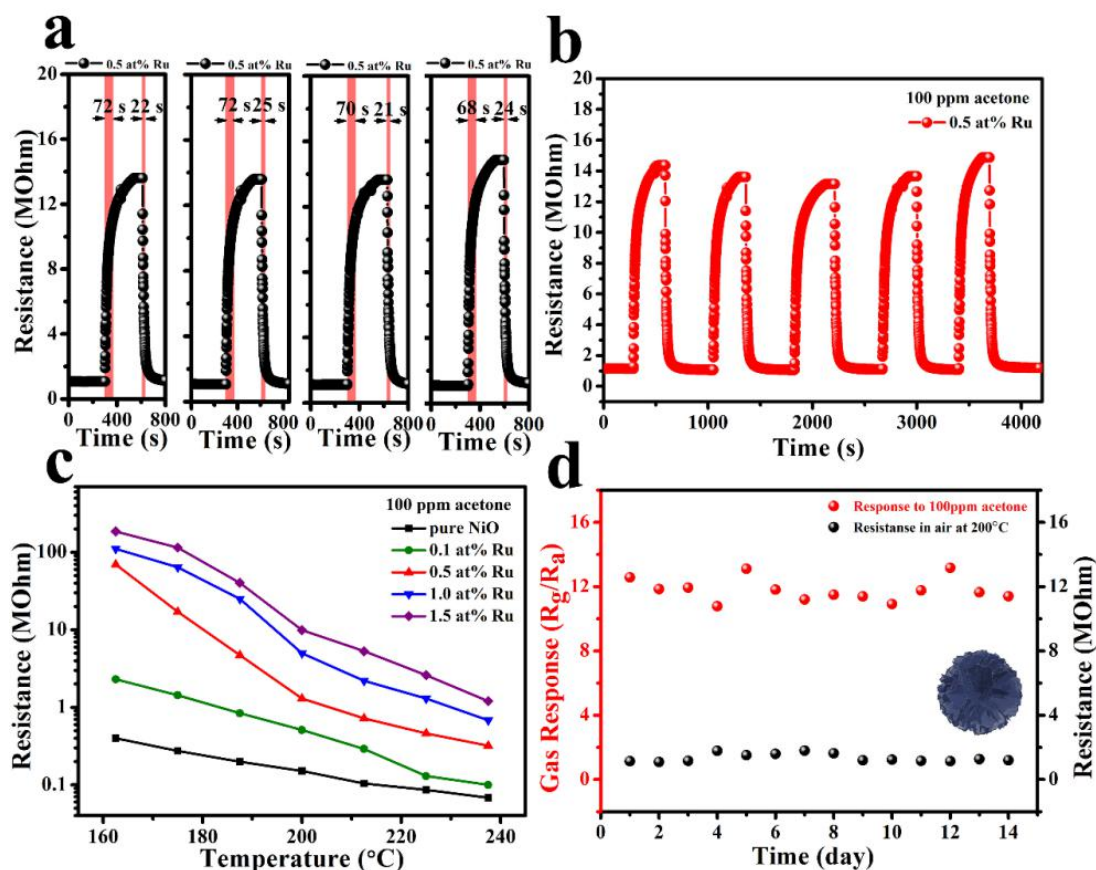


图 2.9 (a) 基于 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 样品在 200°C 下对 100 ppm 丙酮气体的四个响应和恢复曲线 (b) 在 200°C 下, 掺有 0.5 at% Ru 的 NiO 气体传感器对 100 ppm 丙酮的 5 条动态响应曲线。 (c) 在不同温度下所有样品在空气中电阻值的变化 (d) 在 200°C 下进行的 14 天测试中, 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 气体传感器的电阻值和对 100 ppm 丙酮的响应值随时间的变化

由于湿度的变化会影响气体传感器传感的性能,因此测试了传感器在不同的相对湿度下的气敏特性。通过使用在恒定温度(20°C)下工作的湿度箱(上海 ESPC 环境设备公司, 中国)为 1 L 测试箱生成不同的相对湿度空气。图 2.10a 显示了在 15%、30%、50%、60%和 90% RH 下, 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 基气体传感器对 100 ppm 丙酮的动态响应-恢复曲线。显然, 尽管相对湿度不同, 传感器的实时电阻在测试 100 ppm 丙酮时都会迅速增加, 之后在暴

露于空气气氛中时会迅速下降并快速回到初始电阻。在不同湿度条件下, 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 基传感器对 100 ppm 不同目标气体 (丙酮, 乙醇, 甲醇, 甲醛和苯) 的响应值如图 2.10b 所示。显然, 在不同的湿度条件下基于 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 的气体传感器对所有这些待测 VOC 气体的响应值几乎没有变化, 并且在测试的这几种 VOC 气体中, 气体传感器仍然对丙酮拥有最高的响应值, 这个结果表明在不同的湿度条件下基于 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 的气体传感器仍具有稳定的选择性。在图 2.10c 中绘制了在 200°C 下 0.5 at% 的 Ru 掺杂的 NiO 基传感器在不同的湿度条件 (15%、30%、50%、60%与 90% RH) 下对 100 ppm 丙酮的响应值和电阻值。在 15%、30%、50%、60%和 90%RH 下的响应值分别为 11.26、12.35、12.58、11.28 和 11.55。可以看到, 在各种不同的相对湿度下, 响应值和空气中的基线电阻值的变化都可以忽略。总之, 相对湿度的变化几乎不会影响气体传感器的响应值、基线电阻、选择性以及响应恢复特性, 表明 0.5 at% 的 Ru 掺杂 NiO 基气体传感器具有较好的抗湿性。

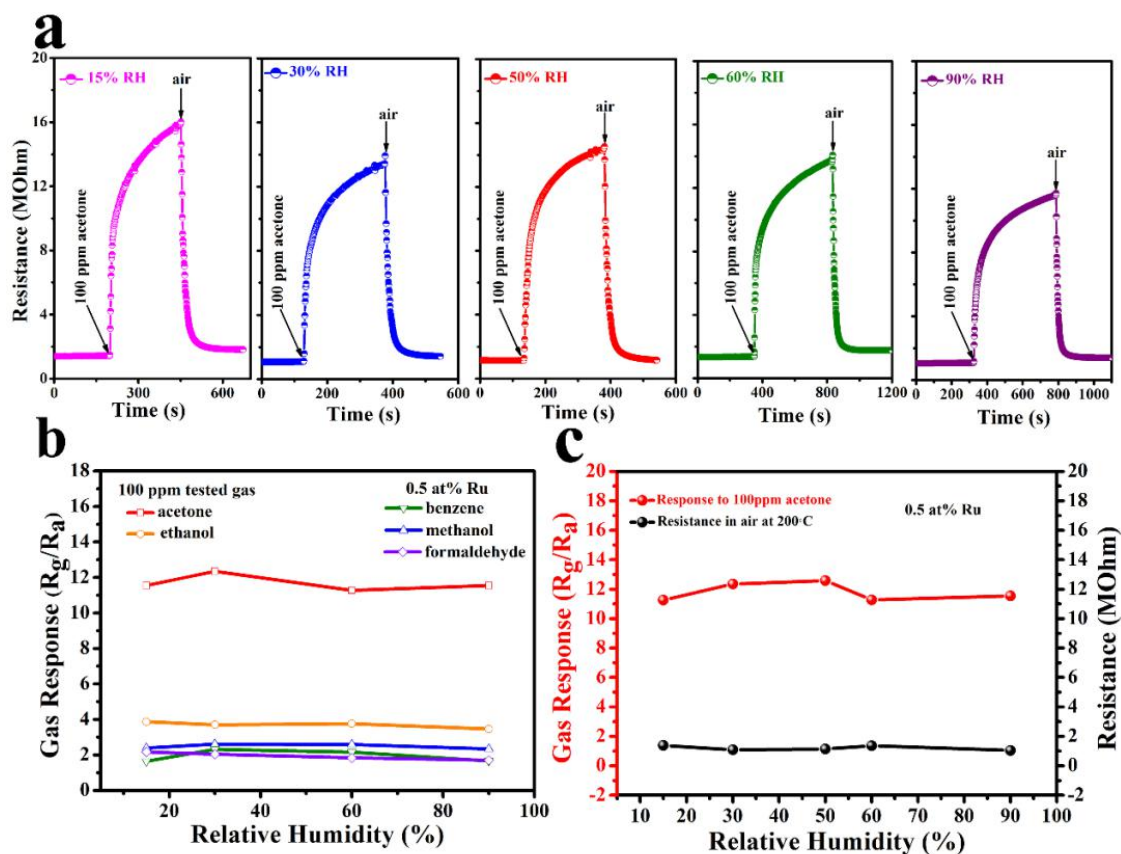


图 2.10 (a) 基于 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 的气体传感器在 200°C 下在各种湿度 (15-90% RH) 条件下的动态响应曲线 (b) 在 200°C 下, 基于 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 的气体传感器对于 100 ppm 各种目标气体 (丙酮, 乙醇, 甲醇, 甲醛, 苯) 的响应值与相对湿度的关系 (c) 基于 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 的气体传感器对于 100 ppm 丙酮气体在不同的相对湿度下基线电阻和响应值的变化

表 1 比较了这项工作的气体传感器和其它文献中的用于检测丙酮气体的气体传感器的气敏特性^[55-63]。显然, 基于本论文中的 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 气体传感器在相对较低的最佳工作温度下显示出更高的响应值。较低的工作温度可减少功耗而更有利于实际应用。此外, 在高湿度条件下和低湿度条件下的气体响应之比可以反映湿度对传感性能的影响。在这项工作中, 基于 0.5 at% Ru 掺杂的 NiO 的气体传感器的比值为 0.97, 表明湿度的影响可以忽略不计。因此, 可以得出适量 Ru 掺杂 (0.5 at% Ru) 的 NiO 基气体传感器在较低工作温度下具有较高的响应值, 较强的抗湿性和较好的选择性。

表 2.1 各种丙酮气体传感器的比较

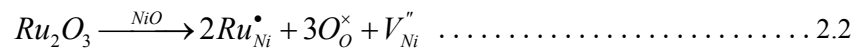
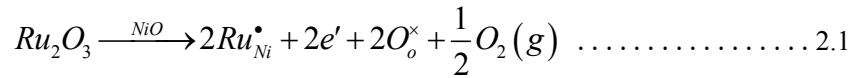
Sensing Materials	T (°C)	Conc. (ppm) &RH (%)	RH (%) test range	R _g /R _a or R _a /R _g	S _{H%} RH/ S _{L%} RH	Improved Ratio	Ref.
Pd-ZnO NSs	340	100&-	-	70	-	1.87	55
Al-doped ZnO NPS	450	10&Dry	Dry-90	245	0.10(S _{90% RH} / S _{Dry})	19	56
23 wt% C-doped WO ₃	300	2&18	18-90	7.5	0.41(S _{90% RH} / S _{18% RH})	-	57
1 wt% Ru-loaded WO ₃	300	1.5&-	-	7.3	-	5	58
NiO/SnO ₂ hierarchical structures	300	50&-	-	20.18	-	3.3	59
0.25 at% Au/In-ZnSnO ₃	200	50&23	23-75	19.3	0.68(S _{75% RH} / S _{23% RH})	2	60
2 at% Sb-doped In ₂ O ₃	240	50&-	-	64	-	5	61
Fe ₃ O ₄ -ZnO hierarchical structures	475	50&-	-	47	-	2.4	62
10 at% Si-doped WO ₃	400	0.6&Dry	Dry-90	4.6	0.33(S _{90% RH} /S _{Dry})	-	63
0.5 at% Ru-doped NiO	200	100&50	15-90	12.58	0.97(S _{90% RH} / S _{15% RH})	9.6	This work

S_{H%} RH/S_{L%} RH: 在高湿度条件下和低湿度条件下气体传感器对目标气体响应值的比值

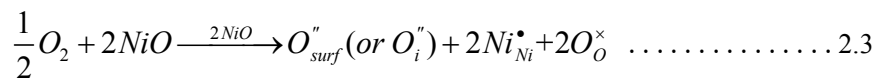
Improved Ratio: 气体传感器灵敏度提高的倍数。

2.3.3 敏感机理分析

对于 MOS 电阻式气体传感器，普遍接受的传感机制是表面化学吸附氧与目标气体之间的化学反应引起敏感体电导率的变化^[64]。Ru³⁺在 Ni²⁺处的取代可以通过两种不同的电荷补偿机制来表示：电子补偿和离子补偿^[65,66]。两种电荷补偿机制的方程如下：



如公式 2.1 中所示，在电子补偿机制中 Ru³⁺取代 Ni²⁺位置产生电子，将中和 NiO 中的空穴导致 R_a 的增加。这与图 2.9c 所示的结果一致。如果电荷补偿机制为离子补偿（如公式 2.2 所示），则空穴浓度不会发生太大变化。因此，通过 Ru 掺杂气体传感器的电阻值增加的测试结果来看电子补偿机制更合理。由 XPS 的测试结果可以算出，纯 NiO 和 0.5 at% Ru 掺杂 NiO 样品的 Ni³⁺ / Ni²⁺ 比分别为 0.92 和 1.26（如图 2.5c 和 2.5d 所示）。根据文献^[67-68]，Ni³⁺ 可以由 NiO 表面的带负电荷的氧或过量的带负电荷的间隙氧（O_i）形成。因此，导致 Ni³⁺ / Ni²⁺ 比例的增加可归因于公式 2.3 中反应生成的氧分子在晶格表面或内部转化为带负电荷的氧。



空气中氧化物半导体的载流子浓度是影响传感器响应值的关键要素之一^[69]。气体响应值可以用公式 2.4 表示，其中 R_g、R_a 和 p_g、p_a 分别是是目标气体和空气中气体传感器的电阻值和空穴浓度^[65-70]。显然，对于 p 型 MOS，在空气中较低的空穴浓度（p_a）可以获得更高的响应值。Ru 掺杂到 NiO 的晶格中的示意图如图 2.11 所示，Ru³⁺取代了 Ni²⁺的位点，由于 Ru³⁺的化合价比 Ni²⁺的化合价高，在取代的过程中可以释放电子（公式 1）。因此，由于 Ru 掺杂到 NiO 晶格中 Ru³⁺取代 Ni²⁺位置，从而导致了空气中空穴浓度（p_a）的降低，从而有效提高了传感器的响应值。

$$S = \frac{R_g}{R_a} = \frac{p_a}{p_g} = \frac{\Delta p}{p_a - \Delta p} + 1 \dots\dots\dots 2.4$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/015200124020011241>