

文章编号:1671-9352(2007)03-0036-04

# Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 纳米材料的 甲烷气体气敏性研究

黄善兴,秦宏伟,刘 杏,张 瑞,胡季帆,蒋民华

(山东大学 物理与微电子学院, 山东 济南 250100)

**摘要:**采用 Sol-gel 法制备出 Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ( $x=0, 0.04, 0.08, 0.2$ ) 粉体. XRD 图谱表明 Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 粉体为正交钙钛矿结构,产物为纳米级颗粒(16~17.5 nm),平均粒径随  $x$  的增大有所减小. 用 Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 纳米粉体制成气敏元件,测试了材料对甲烷气体的气敏特性. 测试结果表明 Zn 的适量掺入可提高对甲烷的灵敏度. 其中以 Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> 对甲烷的灵敏度最大,在最佳工作温度200 °C下对  $4 \times 10^{-6}$  mol/L 的甲烷气体灵敏度最大值为3.87,对  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 的甲烷气体中灵敏度最大值为16. Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> 还表现出了极好的响应恢复时间特性,工作温度200 °C时对  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 的甲烷响应、恢复时间分别为25 s和45 s.

**关键词:**溶胶凝胶法;钙钛矿结构;纳米材料;气敏特性

**中图分类号:**TG146.4 **文献标识码:**A

## The CH<sub>4</sub> gas sensing properties of Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> nano-materials

HUANG Shan-xing, QIN Hong-wei, LIU Xing, ZHANG Rui, HU Ji-fan and JIANG Min-hua

(School of Physics and Microelectronics, Shandong Univ., Jinan 250100, Shandong, China)

**Abstract:** Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ( $x=0, 0.04, 0.08, 0.2$ ) powders with an orthogonal perovskite structure were prepared using the sol-gel method. The average grain sizes of powders are 16~17.5 nm. The addition of Zn can decrease the grain size. The CH<sub>4</sub> gas-sensing properties of Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> nano-powders were studied. Among all the investigated materials, Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> show maximum sensitivity to CH<sub>4</sub> gas. The sensitivity  $S$  of Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> at optimal working temperature 200 °C is 3.87, and 16 for  $4 \times 10^{-6}$  mol/L and  $2 \times 10^{-5}$  mol/L CH<sub>4</sub> respectively. The response and recovering time under  $2 \times 10^{-5}$  mol/L CH<sub>4</sub> for Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> at 200 °C are 25 s and 45 s respectively.

**Key words:** sol-gel method; perovskite structure; nano-materials; gas sensing

## 0 前言

随着改革开放的深入,我国社会经济发展继续保持良好的增长势头,对煤炭需求总量保持高速增长.在巨额利润的驱使下许多煤矿安全观念薄弱、超负荷生产致使多次发生瓦斯爆炸事故.如何检测、控制瓦斯已成为煤炭行业安全生产急需关注的重要问题.甲烷作为一种可燃性气体,是瓦斯中的

重要组分,具有极强的爆炸性.目前应用于甲烷检测的氧化物半导体主要有:氧化锡<sup>[1]</sup>, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup>以及Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[3]</sup>等,但主要还是以氧化锡为主,该气敏元件具有响应速度快,生产成本低等优点,但也有稳定性差的缺点<sup>[1]</sup>,并且其对甲烷灵敏度不是很大,在  $4 \times 10^{-5}$  mol/L 气氛中其对甲烷的灵敏度只有6左右,即便是 Lucio de Angelis<sup>[4]</sup>等人研制的氧化锡薄膜对  $4 \times 10^{-3}$  mol/L 甲烷—空气的灵敏度也只有10左右.钙钛矿结构的复合氧化物(ABO<sub>3</sub>)是一种非常重要的

无机材料,通过对 A, B 位的掺杂可以改善其气敏性质<sup>[5,6]</sup>.  $\text{NdFeO}_3$ <sup>[7]</sup>,  $\text{LaFeO}_3$ <sup>[8]</sup>,  $\text{YFeO}_3$ <sup>[9]</sup> 对某些有毒有害气体均具有良好的气敏性能,但是电阻较大<sup>[8,9]</sup> 导致在实验过程中不易准确测量,应用受到限制. 但这种高电阻值可以通过 A 位掺杂而降低. 本文采用 Sol-gel 法用 Zn 对  $\text{NdFeO}_3$  A 位进行掺杂制得  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$  纳米粉体,并制备了气敏元件,测量了其对于甲烷的气敏特性. 实验发现, Zn 的掺入增大了气敏元件的电导率,提高了气敏元件对甲烷的气敏性能,  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  对  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 的甲烷气体灵敏度达到了 16.

## 1 实验

### 1.1 $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ 纳米粉体的制备和表征

按比例称取分析纯级的三氧化二钕,硝酸锌,硝酸铁,并溶于一定量的去离子水中,加入适量柠檬酸,将该溶液放入水浴中加热. 搅拌并加入少量的聚乙二醇生成溶胶,继续搅拌至凝胶状态. 将所得凝胶放入烘箱中干燥,再在 200 °C 的条件下灼烧得到原粉,研磨,最后在 800 °C 的条件下热处理 2 h,得到金属氧化物粉体  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ . 采用 D/Max-rB 型 X-射线粉末衍射仪,利用 Cu-K $\alpha$  辐射 ( $\lambda = 1.5405 \times 10^{-10}$  m),进行物相定性和结构分析.

### 1.2 气敏性能测试

将得到的氧化物粉末制成气敏元件,采用静态配气法测试其气敏特性. 通过测试气敏元件在空气中的电阻值  $R_{\text{air}}$  和在一定浓度的甲烷中的电阻值  $R_{\text{CH}_4}$ , 求其灵敏度  $S = R_{\text{CH}_4} / R_{\text{air}}$ . 测试工作温度从 80 ~ 400 °C, 待测甲烷的浓度为  $4 \times 10^{-6}$  mol/L,  $8 \times 10^{-6}$  mol/L,  $1.6 \times 10^{-5}$  mol/L,  $2 \times 10^{-5}$  mol/L.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米粉体晶相结构

图 1 显示的是样品  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$  的 XRD 谱图. 从图中可以看出 Zn 的掺入并未改变  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$  的钙钛矿结构,当  $x = 0.2$  时  $\text{Nd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{FeO}_3$  粉末仍然保持正交钙钛矿结构. 利用 Scherrer 公式

$$D = \frac{0.89\lambda}{\sqrt{\beta_m^2 - \beta_s^2} \cos\theta} \quad (1)$$

计算晶粒大小. 式中  $\lambda$  为 X 射线的波长 0.154 05 nm,  $\beta_m$  是测量峰的半高宽,  $\beta_s$  是仪宽,  $\theta$  为衍射角. 计算得样品的晶粒尺寸见表 1. 从表 1 中可以看到

样品的粒径随  $x$  的增大而减小.

图 1  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$  的 X 射线图谱

Fig. 1 The XRD diffraction and phase identification of  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$   
(a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.04$ , (c)  $x = 0.08$ , (d)  $x = 0.2$

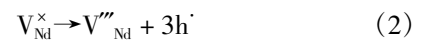
表 1  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$  的晶粒度  
Table 1 Crystal sizes of  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$

$x$ 值	平均粒径 $D$ (nm)
0.00	17.27
0.04	17.06
0.08	16.82
0.20	16.05

### 2.2 纳米粉体 $\text{NdFeO}_3$ 和 $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ 的导电机制

#### 2.2.1 $\text{NdFeO}_3$ 的导电机制

$\text{NdFeO}_3$  是 p 型半导体,利用 Kroger-Vink 缺陷符号,其载流子主要是由 Nd 空位  $V_{\text{Nd}}^{\times}$  的电离



产生的空穴  $h^{\cdot}$ ,随着温度的升高空穴  $h^{\cdot}$  越来越多,材料  $\text{NdFeO}_3$  的电阻迅速降低. 从图 2 可以看出  $\text{NdFeO}_3$  完全体现了半导体随温度变化的导电特性.

#### 2.2.2 Zn 的掺入对 $\text{NdFeO}_3$ 的导电性质的影响

$\text{NdFeO}_3$  中掺杂 Zn 后,部分  $\text{Zn}^{2+}$  取代  $\text{Nd}^{3+}$  形成  $\text{Zn}_{\text{Nd}}^{\times}$  点缺陷,  $\text{Zn}_{\text{Nd}}^{\times}$  电离会产生空穴,由于  $\text{Zn}_{\text{Nd}}^{\times}$  电离产生的空穴数目远高于  $V_{\text{Nd}}^{\times}$  的电离产生的空穴数目,因此  $\text{Zn}^{2+}$  取代  $\text{Nd}^{3+}$  后导致空穴的数目增加,致使  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$  和  $\text{NdFeO}_3$  相比电导增大、电阻减小,从图 2 我们很容易可以看出这一特点. 类同  $\text{NdFeO}_3$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.04, 0.08, 0.2$ ) 也是 p 型半导体.

### 2.3 纳米粉体 $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ 对甲烷的气敏特性

首先我们关注 Zn 含量对  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$  的甲烷气敏性能的影响. 图 3 是在最佳温度 200 °C 下不同

Zn 含量对  $4 \times 10^{-6}$  mol/L 甲烷的灵敏度  $S$  的影响, 由图 3 可以看出,  $x = 0$  时即 NdFeO<sub>3</sub> 对甲烷的灵敏度  $S$  只有 1.49, 随着 Zn 含量增加, 灵敏度  $S$  变大,  $x = 0.08$  时样品对甲烷反应最为灵敏并且灵敏度为 3.87. 随 Zn 含量进一步增加, 灵敏度  $S$  转而变小.

如下的变化:

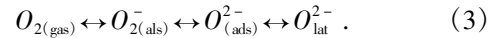


图 2 Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 基气敏元件电阻 - 温度曲线

Fig.2 The resistance-temperature curves of Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-based gas sensor

图 3 在最佳温度 200 °C 锌含量对  $4 \times 10^{-6}$  mol/L 甲烷灵敏度的影响

Fig.3 The influence of Zn content on the sensitivity of the gas sensors for  $4 \times 10^{-6}$  mol/L CH<sub>4</sub> gas at the optimal temperature 200 °C

进而我们研究了 Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> 对不同浓度的甲烷的气敏性质. 图 4 是样品 Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> 对甲烷的灵敏度随浓度的变化关系曲线. 其中浓度分别为  $4 \times 10^{-6}$  mol/L,  $8 \times 10^{-6}$  mol/L,  $1.6 \times 10^{-5}$  mol/L,  $2 \times 10^{-5}$  mol/L. 从图 4 可以看出, 随甲烷浓度的升高, 灵敏度逐渐增大, 在甲烷浓度为  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 时灵敏度达到了 16.

我们知道在气敏材料的晶粒表面吸附氧有多种形态, 随着温度的变化吸附氧的多种形态之间发生

图 4 Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> 对甲烷的灵敏度随浓度的变化关系曲线

Fig.4 The sensitivity curves of Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> at different CH<sub>4</sub> concentration

当遇到还原性气体后吸附氧与还原性气体反应释放电子. 如果半导体材料的电阻变小则该材料为 n 型半导体, 反之则为 p 型半导体. 从图 3 可以知道 Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 是 p 型半导体. 由于 Zn<sup>2+</sup> 的掺入使 Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 的粒径随  $x$  的增大而减小, 因而使材料的比表面积增大, 从而晶粒表面的吸附氧随  $x$  的增大而增多, 因此表面吸附氧能够捕获更多晶粒内部的电子, 当遇到还原性气体甲烷时表面的吸附氧与甲烷反应释放电子, 但 Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 表面的吸附氧比 NdFeO<sub>3</sub> 表面的吸附氧多, 因此释放的电子多, 所以从吸附在材料表面的氧含量这一方面考虑, 在同样的甲烷浓度下, Nd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 对甲烷的灵敏度应比 NdFeO<sub>3</sub> 的较大. 但是当 Zn 含量  $x$  达到 0.2 后, 晶粒内部氧空位数目进一步增多, 为保持电中性在晶粒表面甲烷不再与吸附氧发生反应因此晶粒内部释放电子反而减少, 这使得 Nd<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> 的电导比 Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> 的大, 即电阻比 Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> 的小, 因而灵敏度减小. 当然 Zn 的掺杂将影响材料表面能态, 表面能态的改变与气敏特性的变化紧密相关, 深入的微观解释将有待于能带计算方面工作.

从图 4 我们已经知道 Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> 对甲烷有很高的灵敏度, 但这只是说明 Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> 具备了能用来作为检测甲烷的浓度的其中一个因素. 气敏元件能否用来检测某种气体还必须具有良好的选择性. 图 5 是 Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> 对浓度分别为  $4 \times 10^{-6}$  mol/L 的二甲苯, 氢气, 丙酮以及甲烷在空气中随温度变化的曲线. 从图中可以看出 Nd<sub>0.92</sub>Zn<sub>0.08</sub>FeO<sub>3</sub> 对

甲烷的灵敏度最大,更为重要的是最佳温度在 200 °C,这远低于  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  对其他三种气体的最佳温度. 因此  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  对甲苯,氢气,丙酮具有抗干扰性.

图5 浓度为  $4 \times 10^{-6}$  mol/L 的不同气体在空气中,  
 $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  灵敏度随温度变化的曲线

Fig.5 Temperature dependence of the sensitivity of the  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  to various gases with the concentration of  $4 \times 10^{-6}$  mol/L in air

为了研究  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  的稳定性,我们在 200 °C 的温度下连续 100 小时测定了它的电阻变化情况. 从图 6 可以看出在整个测量过程中样品的阻值变化很小大约为,因此我们可以说该气敏元件具备了良好的稳定性.

图6 在 200 °C 的温度,空气中  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  的  
电阻稳定性曲线

Fig.6 Resistance stability of  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$ -based gas sensor at 200 °C in air

我们知道,是否具备快速的响应恢复时间是衡量一个气敏元件优劣的另一个重要标准,从图 7 可以看出  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  气敏元件在最佳工作温度 200 °C 时的响应和恢复时间分别约为 25 s 和 45 s,由此可见  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  的响应恢复时间非常理想,适合快速检验甲烷气体.

图7 在 200 °C 的温度下  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  对  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 的  
甲烷气体的响应恢复时间特性

Fig.7 The response and recovery time of  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  to  $2 \times 10^{-5}$  mol/L  $\text{CH}_4$  gas at 200 °C

### 3 结语

综上所述我们得到了以下结论:

(1)用 Sol-gel 法制备出气敏材料  $\text{Nd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ , 该纳米粉体为正交钙钛矿结构,具有小的粒径、较小的电阻.

(2) $\text{NdFeO}_3$  的灵敏度较低,在  $4 \times 10^{-6}$  mol/L 的甲烷气体中只有 1.49.  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  对甲烷气体具有良好的气敏. 在  $4 \times 10^{-6}$  mol/L 的甲烷中灵敏度达到了 3.87,对  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 甲烷气体灵敏度达到了 16.

(3) $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  对甲烷气体良好的选择性性能.

(4) $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  具有良好的稳定性和快速的响应恢复时间(在最佳温度响应恢复时间分别为 25 s, 45 s).

由此可知  $\text{Nd}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{FeO}_3$  对甲烷具有较高的灵敏度,快速的响应恢复时间和很高的稳定性有利于快速准确的检测甲烷气体,适合作为检测甲烷的气敏元件.

#### 参考文献:

- [1] F Quaranta, R Rella, P Siciliano, et al. A novel gas sensor based on  $\text{SnO}_2/\text{Os}$  thin film for the detection of methane at low temperature[J]. Sensors and Actuators B, 1999, 58(1-3): 350~355.
- [2] 余萍,王欢,杨志华,等.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  基纳米陶瓷气敏元件稳定性研究[J]. 功能材料,2005,36(6):915~917.

(下转第 43 页)

(上接第 39 页)

- [3] M Fleischer, H Meixner. Sensitive, selective and stable  $\text{CH}_4$  detection using semiconducting  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films[J]. *Sensors and Actuators B*, 1995, 26(1-3):81 ~ 84.
- [4] Lucio de Angelis, Roberto Riva. Selectivity and stability of a tin dioxide sensor for methane[J]. *Sensors and Actuators B*, 1995, 28(1):25 ~ 29.
- [5] 徐庆,黄瑞平,陈文,等.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  钙钛矿复合氧化物的结构与电学性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(2):132 ~ 135.
- [6] 涂峰,夏正才,张国度,等. 高阻相对  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  低场磁电阻效应的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(2):193 ~ 195.
- [7] 牛新书,杜卫民,杜卫平,等.  $\text{NdFeO}_3$  纳米晶的合成及气敏性能[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(5):550 ~ 553.
- [8] N N Toan, S Saukko, V Lantto. Gas sensing with semiconducting perovskite oxide  $\text{LaFeO}_3$  [J]. *Physica B*, 2003, 327(2-4): 279 ~ 282.
- [9] 葛秀涛,冯剑,侯长平,等.  $\text{YFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  半导体气敏材料的制备和性能研究[J]. *无机材料学报*, 2002, 17(3): 526 ~ 530.

(编辑:孙培芹)

