文章编号：1009－038X(2000)03－0255－05

硼掺杂对 α-Fe_2O_3-K_2O 湿敏半导体陶瓷结构与性能的影响*

莫茂松[1]，阙立志[2]，王银海[3]，汪 云[1]，陈小萍[1]，王 弘[3]
(1. 无锡轻工大学化学与材料工程学院，江苏无锡 214036； 2. 无锡轻工大学计算科学与信息传播系，江苏无锡 214036； 3. 中国科技大学材料科学与工程系，安徽合肥 230026)

摘 要：用硬脂酸凝胶法工艺合成不同配比的 α-Fe_2O_3-K_2O-B_2O_3 复合氧化物超微粉，经液相烧结法制得多孔陶瓷材料. 采用 XRD 技术、Archimede 排水法及压汞法等研究了材料物相、晶粒度及微孔结构；电导测试实验表明，B_2O_3 掺杂相可能以非晶态均匀包覆在主晶相晶粒表面及晶界处，K^+ 被吸收包埋在 B_2O_3 非晶相中；湿敏特性测试结果表明，硼掺杂 5 %(摩尔分数)左右，全湿区内材料阻-湿特性曲线线性关系良好，且感湿灵敏度较高、湿滞小，改变掺杂配比，可获得不同湿敏转变点的阻-湿特性曲线；初步探讨了材料多孔结构与湿敏性能之间的关系，得出通过硼掺杂调控材料微结构，可明显提高材料湿敏性能稳定性的结论.

关键词：掺杂；α-Fe_2O_3；复合氧化物；湿敏传感器；硬脂酸凝胶法
中图分类号：TQ174.58；TM283　　**文献标识码**：A

Effect of B_2O_3-doped on the Structure and Humidity－sensitive Properties of α-Fe_2O_3-K_2O-B_2O_3 Semiconducting Ceramics

MO Mao-song[1], QUE Li-zhi[2], WANG Yin-hai[3], WANG Yun[1], CHEN Xiao-ping[1], WANG Hong[3]
(1. School of Chemical and Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036; 2. Department of Computation Science and Information Communication, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036; 3. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: Composite oxide powders of α-Fe_2O_3-K_2O-B_2O_3 were synthesized by stearic acid-gel method, and the porous ceramic materials were detained by the liquid phase calcination method. Effect of B_2O_3-doped on phase composition, grain size, porosity and average pore size had been investigated. The results showed that doping a little amount of B_2O_3 restrained the formation of $KFe_{11}O_{17}$ and β-K_2O, accelerated the growth of grain, and changed the distribution of pore size. There was no other new phase produced in B_2O_3-doped α-Fe_2O_3-K_2O system. The conductance-temperature experiment proved that there is a layer of amorphous B_2O_3 on the α-Fe_2O_3 grain surface and grain boundary, and K^+ is possibly buried in the amorphous layer of B_2O_3. The resistence-humidity experimental results showed that through controlling B_2O_3-doped amount, α-Fe_2O_3-K_2O-B_2O_3 ceramics might not only exhibit an optimum sensitivity, a good stability and small hysteresis, but also switch property with differ-

* 收稿日期：1999－07－09；修订日期：2000－03－03.
基金项目：国家自然科学基金资助项目(NO. 29571026).
万方数据
作者简介：莫茂松(1967 年 8 月生)，男，江苏东台人，理学硕士，讲师.

ent humidity-sensitive change-over point. Furthermore, the factors effecting hysteresis and stability of the materials were discussed.

Key words: doping; α-hematite; composite oxide; humidity-sensitive sensor; stearic acid-gel method

近期研究表明，α-Fe_2O_3 作为湿敏元件基材，具有烧结性能好、理化性能稳定、测量量程宽、成本低廉等优点，但其本征阻值较高，感湿灵敏度不够理想[1,2]. 掺杂碱金属氧化物感湿剂，虽降低了材料固有阻值，改善了其湿敏特性，但又带来湿滞大、性能稳定性差及一致性欠佳等不利影响[3]. 如何提高敏感材料的性能稳定性已成为学者们十分关注的一个重要课题. 为此，笔者曾进行了深入研究[4,5]，结果表明，掺入合适的添加剂，是提高和改善铁-钾二元体系湿敏特性的有效途径之一. Y. Yokomizo 等报道[6]，在 $ZnCr_2O_4$ 主晶相晶粒表面包裹一层 $LiZnVO_4$ 玻璃相，显著提高了 $ZnCr_2O_4$ 系湿敏陶瓷的性能稳定性. 基于这一调控材料性能的微结构设计思想，作者用低熔点氧化物 B_2O_3 作为掺杂剂，用硬脂酸凝胶法合成不同配比的 α-Fe_2O_3-K_2O-B_2O_3 复合氧化物超微粉，经液相烧结法制成湿敏陶瓷元件，侧重研究了掺硼 α-Fe_2O_3-K_2O 湿敏体系的结构与性能，取得了一些规律性认识.

1 材料与方法

1.1 掺硼 α-Fe_2O_3-K_2O 复合氧化物超微粉料的制备

硬脂酸、硝酸铁、碳酸钾、硼酸，均为分析纯. 将硝酸铁、碳酸钾及硼酸按一定摩尔比，依次加入熔融的硬脂酸中，加热搅拌 3 h，脱水冷却至形成棕色凝胶，将凝胶置于马弗炉中，500 ℃灼烧，即得复合氧化物超微粉料.

1.2 湿敏元件的制备及性能测试

将不同配比的复合粉料经球磨、压片（直径 1 cm、厚度 1 mm）、烧结、抛光、超声清洗、涂敷银极、焊上 Pt-Ir 引线等工序制成湿敏元件. 采用动态脉冲装置测试元件在不同温度下的电导值. 用饱和盐溶液作湿度源，湿敏电阻测试在 HP4274A 型 LCR 分析仪上进行，测试条件 频率 500 Hz、电压 2 V.

1.3 物相与结构表征

用日本理学 D/max-rA 型转靶 X-射线衍射仪（Cu 靶 K_α 辐射，石墨弯晶单色器滤波，工作条件为：管压 40 kV，管流 100 mA，扫描角度 $2\theta = 10 \sim 70°$，扫描速度 2°/min）确定材料物相，Debye-Scherrer 法估算材料的平均晶粒度；以 Archimede 排水煮沸法测定材料孔隙率，压汞法测定材料平均孔径.

2 结果与讨论

2.1 掺杂硼对 α-Fe_2O_3-K_2O 湿敏陶瓷物相及平均晶粒度影响

图 1 是不同配比样品（850 ℃、3 h）的 XRD 谱图. 表明：各样品主晶相均为 α-Fe_2O_3 刚玉结构；随硼掺杂量增加，$KFe_{11}O_{17}$、β-K_2O 等杂相趋于消失，而主晶相 α-Fe_2O_3 各衍射峰强度逐渐增大，其半高宽越来越小，尤其是促进了（006）、（202）等新出现晶面峰的迅速生长及（300）晶面峰由单峰劈裂成双峰，这说明掺杂 B_2O_3 后，主晶相 α-Fe_2O_3 粒子的结合状态发生变化，出现了一定的定向性；有趣的是

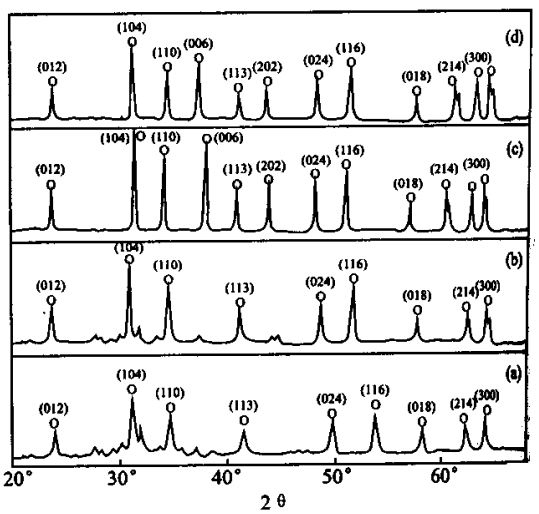


图 1 不同硼掺杂样品（850℃、3h）的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the various B_2O_3-doped Fe_2O_3-K_2O specimens calcined at 850 ℃ for 3 h

(a) $r(Fe):r(K)=95:5$；(b) $r(Fe):r(K):r(B)=94:5:1$；(c) $r(Fe):r(K):r(B)=90:5:5$；(d) $r(Fe):r(K):r(B)=85:5:10$

○—Fe_2O_3 ×—$KFe_{11}O_{17}$ ▲—K_2O

掺硼 10%（摩尔分数）时，谱图中各峰又明显弥散变宽，这可能是较多非晶态 B_2O_3 弥散分布在主晶相晶粒之间所致. 未观察到其它新相出现. 利用 Scherrer 公式计算不同硼掺杂体系的平均晶粒尺寸表 1 表明，掺杂 B_2O_3 明显促进了主晶相晶粒生长.

万方数据

上述现象可从 B_2O_3 液相烧结得到较好解释. 850 ℃烧结时,一方面,熔融液相 B_2O_3 在毛细管力作用下发生粘滞流动,促进了主晶相 α-Fe_2O_3 晶粒重排及晶界移动;另一方面,晶粒表面物质溶于相浸润的液相 B_2O_3,其溶解度随晶粒表面曲率增加而增大,结果,因产生浓度梯度,表面物质借助液相 B_2O_3 不断从曲率较大的表面扩散到晶粒颈部等曲率较小的地方析出,从而加快表面物质扩散速率,促进了晶粒与晶界生长. 另外,烧结后,掺杂的 B_2O_3 以一薄层非晶玻璃相包覆在晶粒表面及晶界处,K^+ 很可能被吸收包埋在此非晶玻璃薄层中,故抑制了 $KFe_{11}O_{17}$、β-K_2O 等杂相的生成和晶化. 无疑,B_2O_3 液相烧结技术对湿敏元件生产中降低能耗、节约成本具有重要意义.

表 1　硼掺杂量对材料相结构及气孔结构影响

Tab.1　Effect of B_2O_3-doped amount on the grain size, porosity and average pore size of α-Fe_2O_3-K_2O-B_2O_3 humidity-sensitive ceramics

B_2O_3 掺杂量/ %	平均晶粒度/ nm	孔隙率/ %	平均孔径/ nm
0	51.2	47	32
1	52.7	45	35
5	66.3	37	41
10	/	39	89

2.2　掺杂硼对 α-Fe_2O_3-K_2O 湿敏陶瓷孔隙率及平均孔径影响

材料孔隙率测定结果见表 1,随着硼掺杂量增加,材料孔隙率逐渐降低;硼掺杂量在 5 %(摩尔分数)以内,孔隙率随硼掺杂量增加降幅较快,掺杂量大于 5%时,材料孔隙率略增大. 另外,从表 1 还可以看出,随硼掺杂量增加,材料平均孔径向大尺寸方向移动,李楠等[7]在 α-Al_2O_3 与 CaO-Al_2O_3-B_2O_2 系玻璃复合材料等速升温烧结研究一文中也曾报道过这一现象. 笔者认为,该变化规律可能与 B_2O_3 液相烧结有关,即因为毛细凝聚作用,液相 B_2O_3 优先进入小孔,从而加快了小气孔的排除速率;同时,液相 B_2O_3 具有润滑作用,促进了主晶相 α-Fe_2O_3 晶粒重排和晶界的快速移动,造成晶界与气孔运动速度的不相般匹,可能导致更多大气孔的产生与小气孔的排除. 总体看来,掺硼摩尔分数在 10 % 以内,材料为大孔增多的多孔烧结体结构.

2.3　掺杂硼对 α-Fe_2O_3-K_2O 湿敏陶瓷半导体性影响

图 2 为不同硼掺杂 α-Fe_2O_3-K_2O 湿敏陶瓷(850 ℃、3h)的电导-温度关系曲线. 由图可见,(1)随硼掺杂量增加,材料电导降低;(2) 各样品电导随温度升高而增大,表现出正温度系数的特性.

一般认为,α-Fe_2O_3 多孔烧结体是含有一定量氧空位的 n 型半导体材料(α-Fe_2O_{3-x}). 通常情况下,环境中氧分子易俘获材料导带中电子而吸附在晶粒表面($O_2 + 2e = 2O^-$, $O^- + e = O^{2-}$),吸附氧(α氧)的产生,使晶界附近形成电子耗尽层,材料电导主要由表面耗尽层电导贡献. 掺杂 B_2O_3,因液相烧结,促进了晶粒与晶界生长,导致主晶相 α-Fe_2O_3 比表面积降低,材料电导增大;此外,适量掺杂 B_2O_3,主晶相 α-Fe_2O_3 表面 Fermi 能级有所升高,导致氧附氧键能降低,这有利于吸附氧释放所俘获的电子,使得表面耗尽层厚度减少,晶界电导增大. 按上述分析推断,材料的宏观电导应随硼掺杂量增加而增大. 事实上,图 2 所示的变化走向正与此相反,这说明掺硼后,材料表面电导中一定有 B_2O_3 非导电相的贡献,即(1)B_2O_3 以非晶相弥散分布在主晶相晶粒边界层中,一定程度上造成主晶相晶粒连通断裂;(2) B_2O_3 非晶薄层可能将 K^+ 吸收包埋起来,抑制其沿着活化能较低的界面通道扩散传输,故材料电导减小. 这进一步证实了前文中关于 XRD 分析的合理性.

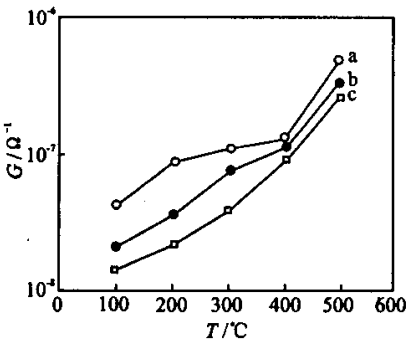


图 2　不同硼掺杂样品的电导—温度曲线

Fig.2　Conductance—temperature characteristics of B_2O_3-doped Fe_2O_3-K_2O humidity-sensitive ceramics

(a)　$r(Fe):r(K) = 95:5$;　(b)　$r(Fe):r(K):r(B) = 90:5:5$;　(c)　$r(Fe):r(K):r(B) = 85:5:10$

2.4　掺杂硼对 α-Fe_2O_3-K_2O 湿敏陶瓷阻-湿特性影响

图 3 给出不同硼掺杂 α-Fe_2O_3-K_2O 湿敏陶瓷元件(850 ℃、3 h)的阻-湿特性曲线. 由图可以看出:(1)随硼掺杂量增加,材料低湿电阻增大,这与材料电导随硼掺杂量增加而降低的走向吻合. (2)掺硼摩尔分数在 10 % 以内,全湿范围内材料电阻值变化达 3 个数量级以上,即材料感湿灵敏度较高. (3)掺

万方数据

硼 1%，中、低湿区内材料感湿灵敏度较好，曲线陡峭，高湿区湿敏性能变逆，在中、高湿区之间出现湿敏转变点；掺硼 5%，全湿区内材料阻-湿特性呈良好的线性关系，且感湿灵敏度较高；掺硼 10%，材料低湿区湿敏性能较弱，但中、高湿区感湿灵敏度较高，即在低、中湿区之间出现湿敏转变点. 材料的这些湿敏特征可能与其微气孔结构有关. 当掺硼 1% 时，材料中的中、小气孔较多，大气孔相对较少，故中、低湿区内材料感湿灵敏度较高；掺硼 5% 时，材料中的大、中、小气孔分布比较均匀，相应，全湿区范围内材料阻-湿特性曲线线性关系较好；当掺硼量达 10% 时，材料中的中、小气孔，尤其是小气孔因 B_2O_3 液相烧结被优先排除，同时产生较多大气孔，导致材料低湿区湿敏性能变逆，而中、高湿区呈现较好的感湿灵敏度. 此外，掺硼后，材料湿敏电阻升高，可能系主晶相晶粒表面及晶界处存在 B_2O_3 非导电相所致. 而 B_2O_3 非晶薄层中包埋有 K^+，很可能是材料保持较高灵敏度的重要原因.

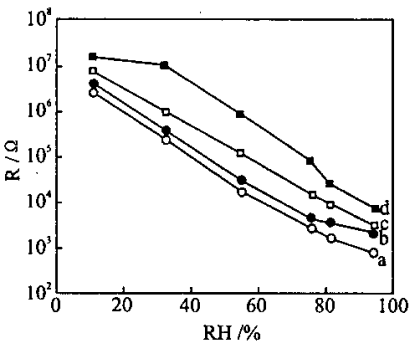


图 3 不同硼掺杂样品的电阻-湿度特性曲线

Fig. 3 Resistance-humidity characteristics of B_2O_3-doped $Fe_2O_3-K_2O$ ceramics

(a) $r(Fe):r(K)=95:5$； (b) $r(Fe):r(K):r(B)=94:5:1$； (c) $r(Fe):r(K):r(B)=90:5:5$；
(d) $r(Fe):r(K):r(B)=85:5:10$

2.5 掺杂硼对 α-Fe_2O_3-K_2O 湿敏陶瓷湿滞及稳定性影响

表 2 给出不同硼掺杂量与材料湿滞关系. 随硼掺杂量增加，材料湿滞减小. 图 4 为掺硼前后材料稳定性考察曲线. 由图 4 可以看出，掺硼后，无论是在空气中长期工作，还是在高温高湿恶劣环境下长时间老化，元件稳定性良好，性能可靠.

文献[3]报道，α-Fe_2O_3-K_2O 湿敏陶瓷产生湿滞的一个重要原因，是烧结时生成 $KFe_{11}O_{17}$ 及 β-K_2O 等杂相. 作者分析后认为，除此外还有一个因素，即材料内部孔径分布不均匀，小孔过多，小孔具有毛细凝聚作用，吸附水不易迅速脱附，因而产生湿滞.

表 2 B_2O_3 掺杂量对材料湿滞影响

Tab. 2 Effect of B_2O_3-doped Amount on the Humidity Hysteresis of Fe_2O_3-K_2O Ceramics

B_2O_3 掺杂量/%	材料湿滞/%
0	8
1	5
5	3
10	2

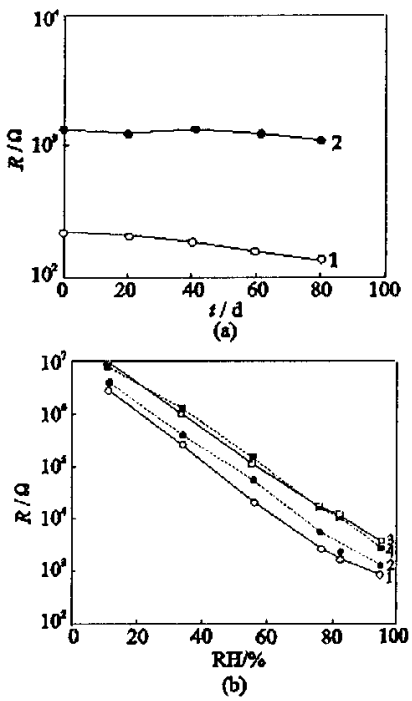


图 4 掺硼前后样品长期电稳定性考察曲线

Fig. 4 The long-term stability investigation curves of the specimens of Fe_2O_3-B_2O_3-K_2O ceramics

(a) Relationship between resistance and time of aging at 60 ℃ and under 95% RH
1. $r(Fe):r(K)=95:5$； 2. $r(Fe):r(K):r(B)=90:5:5$
(b) Relationship between resistance and relative humidity (RH%) after and before aging for eight months in air 1 and 2. $r(Fe):r(K)=95:5$； 3 and 4. $r(Fe):r(K):r(B)=90:5:5$

掺杂 B_2O_3 后，主晶相 α-Fe_2O_3 晶界及晶粒表面处形成 B_2O_3 非晶包覆层，大量 K^+ 被吸收包埋在此非晶包覆层内，故抑制了 $KFe_{11}O_{17}$ 及 β-K_2O 等杂相的晶化，这一点已由 XRD 及电导测试实验初步证实. 这样在一定程度上避免了金属钾离子与水分子直接相互作用而引起的化学吸附，水分子只能在非晶层表面按 $K\text{-}O(H_2O)_n$ 模式进行可逆吸—脱附. 同时，因 B_2O_3 液相烧结作用，材料平均孔径增大，大尺寸气孔有利于水分子迅速达到吸—脱附平衡. 故掺硼

万方数据

后材料湿滞明显减小.

类似地,高温高湿老化后,α-Fe_2O_3-K_2O 陶瓷湿敏性能不够稳定,也缘于 K^+,即由于 K^+ 在主晶相 α-Fe_2O_3 晶粒表面向化学位较低的晶界处偏析富集,以及 β-K_2O 与水反应生成易溶于水的 KOH 等[8],从而引起材料电阻值发生变化. 掺硼后,因 K^+ 被包埋,其迁移或与水直接化学作用受到限制,材料性能稳定性得到改善. 空气中自然老化试验说明,影响材料稳定性的因素,除 K^+ 在晶粒表面向晶界处缓慢偏析外,可能还有晶粒表面及晶界处发生的化学吸附. 即由于 K^+ 半径很大($R_{K^+}=0.133$ nm, $R_{Fe^{3+}}=0.0645$ nm),材料烧结时,K^+ 主要弥散分布在主晶相 α-Fe_2O_3 晶粒表面及晶界处,从而抑制了主晶相晶粒生长,导致材料表面能升高,易与空气中的污染物化学吸附而稳定下来[9],结果使材料湿敏阻值增大. 掺杂 B_2O_3,由于 K^+ 被包埋及主晶相晶长大等,造成材料表面活性降低,抗污染能力增强,相应元件稳定性提高.

3　结　论

采用硬脂酸胶凝胶法工艺制备了掺硼 α-Fe_2O_3-K_2O 复合氧化物陶瓷. XRD 分析表明,掺杂 B_2O_3 促进了主晶相晶粒成长,抑制了 $KFe_{11}O_{17}$ 及 β-K_2O 等杂相的生成和晶化;气孔结构研究表明,掺杂 B_2O_3 在 10%(摩尔分数)以内,材料孔隙率下降,平均孔径向大尺寸方向移动;湿敏特性测试发现,在一定范围内,调节 B_2O_3 掺杂量,可获得全湿区内阻-湿特性曲线线性度良好、湿滞小、稳定性高的湿敏材料,也可以制成在不同湿度区具有开关转变特性(即“0”、“1”特性)的新型湿敏材料. 主晶相晶粒表面及晶界处被包覆 B_2O_3 非晶层可能是材料湿滞减小及稳定性提高的主要原因.

参考文献

[1] CANTALINI C, PELINO M. Microstructure and humidity-sensitive characteristics of Si-doped α-Fe_2O_3 Ceramics sensor[J]. **J Am Ceram Soc**, 1992(3): 546～551

[2] PELINO M, COLELLA C, CANTALINI C, et al. Microstructure and electrical properties of an α-hematite ceramic humidity sensor[J]. **Sensors and Actuators B**, 1992(7): 464～469

[3] 阴卫华,刘博华,沈瑜生. 碱金属掺杂的铁系陶瓷湿敏材料特性研究[J]. 功能材料,1992,23(1): 37～39

[4] 王弘,储向峰. 添加剂对 α-Fe_2O_3 系湿敏陶瓷性能的影响[J]. 中国科学技术大学学报,1995,25(4): 499～502

[5] 储向峰,刘杏芹,王弘. α-Fe_2O_3-K_2O 复合氧化物体系结构与湿敏性能[J]. 应用化学,1998,15(2): 115～116

[6] YOKOMIZO Y, UNO S. Microstructure and humidity-sensitive properties of $ZnCr_2O_4$-$LiZnVO_4$ ceramic sensors[J]. **Sensors and Actuators**, 1983(4): 375～380

[7] 李楠,李永全. α-Al_2O_3 与 CaO-Al_2O_3-B_2O_3 系玻璃复合材料的等速升温烧结[J]. 材料研究学报,1994,8(5): 477～480

[8] 刘博华,阴卫华,丛秀云等. 铁系陶瓷湿敏材料掺杂改性与稳定性研究[J]. 无机材料学报,1993,8(2): 181～187

[9] YAMAMOTO T. Some considerations on stability of electrical resistance of the TiO_2/SnO_2 ceramic moisture sensor[J]. **IEEE Trans**, 1982,5(2): 238～241

(责任编辑:朱　明)

万方数据