

## Effect of La Partial Substitution for Ba on the Properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Oxygen Sensor

ZHAO Yu<sup>1\*</sup>, ZHANG Xian-tu<sup>2,3</sup>, HAO Haoshan<sup>3</sup>, HU Xing<sup>3</sup>

1. Department of Computer Science, Zhoukou Normal University, Zhoukou Henan 466001, China;

2. Department of physics and electronic engineering, Zhoukou Normal University, Zhoukou Henan 466001, China;

3. School of physical engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

**Abstract:**  $YBa_{2-x}La_xCu_3O_{7-x}$  ( $0 < x < 0.15$ ) thick films on  $Al_2O_3$  substrate were prepared and the effect of La partial substitution for Ba on the properties of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  oxygen sensor was investigated. The recovery time is remarkably reduced due to La doping, but the sensitivity is also reduced. The relationship of resistance with oxygen partial pressure and temperature for  $x = 0.1$  sample was also obtained, and using the equation one can calculate the oxygen partial pressure at a temperature.

**Key words:** oxygen sensor;  $YBa_{2-x}La_xCu_3O_{7-x}$ ; recovery time; sensitivity

EEACC:7230L

## La 部分替代 Ba 对 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 氧传感器性能的影响

赵宇<sup>1\*</sup>, 张献图<sup>2,3</sup>, 郝好山<sup>3</sup>, 胡行<sup>3</sup>

1. 周口师范学院计算机科学系, 河南 周口 466001;

2. 周口师范学院物理与电子工程系, 河南 周口 466001;

3. 郑州大学物理工程学院, 郑州 450052

**摘要:** 在  $Al_2O_3$  衬底上制备了  $YBa_{2-x}La_xCu_3O_{7-x}$  ( $0 < x < 0.15$ ) 厚膜, 研究了 La 部分替代 Ba 对  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  氧传感器性能的影响。La 掺杂显著减小了恢复时间, 但灵敏度稍有下降。进一步研究得到了  $x = 0.1$  样品的电阻随氧分压和温度的变化关系, 利用此关系可以来计算某一温度下的环境氧分压。

**关键词:** 氧传感器;  $YBa_{2-x}La_xCu_3O_{7-x}$ ; 恢复时间; 灵敏度

**中图分类号:** TH142.8; TP212

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-1699(2008)01-0014-03

氧传感器广泛地应用于冶金、电力、交通、医疗、环保和国防等行业。其中较为常用的电阻型氧传感器的工作原理是: 环境氧分压的变化会造成金属氧化物吸附或者脱附氧, 从而导致材料电导率的变化。反过来, 可以根据电导率的变化来检测环境氧分压。此类传感器具有灵敏度高, 响应速度快, 制作简单, 价格低廉等优点。

高温超导氧化物  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBCO) 的氧含量与温度和环境氧分压有密切关系。高于 400 时, 温度升高、氧分压降低会使 YBCO 的氧含量减少; 温度降低、氧分压提高会使氧含量增大<sup>[1-2]</sup>。氧的吸附与脱附使得 YBCO 的电阻率随之发生显著

变化<sup>[3]</sup>。利用这一性质, Li<sup>[4]</sup> 以及朱志立<sup>[5]</sup> 等人研究了 YBCO 电阻型氧传感器的性能。在 600 ~ 680 之间, YBCO 的氧吸附速率大于脱附速率, 恢复时间(从有氧状态切换到纯氩气状态电阻平衡时所用时间) 明显大于响应时间(从纯氩气状态切换到有氧状态电阻平衡时所用时间)<sup>[4]</sup>。较长的恢复时间限制了 YBCO 作为氧传感器的使用。因此, 进一步缩短恢复时间有可能使 YBCO 成为具有使用价值的新型氧传感器材料。本文中, 我们在  $Al_2O_3$  陶瓷衬底上制备了四种 La 掺杂的  $YBa_{2-x}La_xCu_3O_{7-x}$  ( $0 < x < 0.15$ ) 厚膜, 研究了 La 部分替代 Ba 对 YBCO 氧传感器性能的影响。先前的研究表明, 当  $x$

0.2 时,La 仅替代 Ba 位置, YBCO 的正交相结构无较大畸变,氧含量基本保持不变。La<sup>3+</sup> 离子替代 Ba<sup>2+</sup> 离子造成的电价不平衡主要由 Cu 离子价位的降低来补偿<sup>[6-7]</sup>。

### 1 实验方法

用固态反应法制备块材样品。取 99.9% 的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO 按 YBa<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15) 摩尔比分别称重,在玛瑙研钵中充分混合研磨后,放入氧化铝坩埚,在高温炉中以 5 /min 的升温速率加热至 950 ,保温 10 h。然后再次研磨,用压片机压制成片,在 980 再次烧结 15 h,自然冷却至室温。厚膜的制备采用旋涂法,把烧结后的块材研磨成粉状,用适量的乙二醇调和成糊状涂液,用匀胶机把涂液均匀旋涂在 10mm ×10mm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上,先在 965 烧结 4 h,然后在 500 氧气氛下保持 5 h,让样品充分吸氧。利用 X 射线衍射仪 (XRD, X'tert Pro system) 确定样品的相成分与结构。电阻的测量采用标准的四端引线方法。把接好银线的样品放进石英管中,然后把球形 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒填入石英管空隙以降低气氛变换所需时间。把石英管置于管式炉的中部,纯度为 99.999% 氧气和氮气通过气体质量流量计 (中流 D07 型) 与石英管连接以改变样品的环境气氛。环境气氛氧分压由氮气纯度自动分析仪 (泰戈 DFY-4 型) 来确定。

### 2 结果与讨论

图 1 给出了厚膜样品的 XRD 图谱。结果表明四个样品都为纯相且具有正交结构,样品的衍射峰可根据 39-0486 PDF 卡标定。

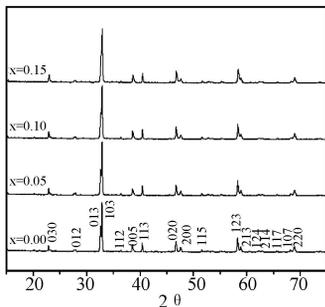
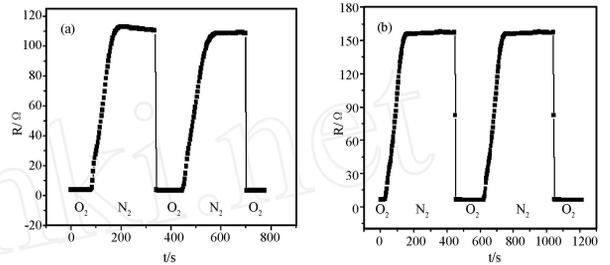


图 1 YBa<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 厚膜样品的 XRD 图谱

图 2 给出了 700 时 x = 0.0 和 0.1 样品在氧气—氮气变换时电阻随时间的变化关系,其它组份的样品具有类似的图像。从图 2 可以看出:当环境气氛从 O<sub>2</sub> 切换到 N<sub>2</sub> 后,样品的电阻由于脱氧开始逐渐升高,大约几分钟后才能达到平衡值,恢复时间较长;当环境气氛从 N<sub>2</sub> 切换到 O<sub>2</sub> 后,样品的电阻

由于吸氧开始下降,在 3~6 s 内就能达到新的平衡值,响应时间较短。这与先前的研究一致<sup>[4-5]</sup>,说明 La 掺杂样品保持了 YBCO 的基本性质,即氧的吸附速率大于脱附速率。对比两样品的响应曲线可以看出,La 掺杂样品的恢复时间明显缩短。在 700 工作时,x = 0.1 样品的恢复时间为 150 s,而 YBCO 样品的恢复时间为 450 s,是 x = 0.1 样品的 3 倍。



(a) x = 0.0 (b) x = 0.1

图 2 YBa<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 在 700 氧气—氮气变换时电阻随时间的变化关系

表 1 YBa<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 样品在 650 和 700 时的恢复时间 t (单位:秒)和灵敏度 S

温度	x = 0.00		x = 0.05		x = 0.10		x = 0.15	
	t	S	t	S	t	S	t	S
650	980	62	468	34	246	42	312	39
700	450	47	204	21	150	26	170	24

表 1 给出了 650 和 700 各样品的恢复时间 t 和灵敏度 S (S = RN/RO, 定义为 N<sub>2</sub> 中的电阻的平衡值与 O<sub>2</sub> 中电阻平衡值的比值)。表 1 显示,与 YBCO 样品相比,La 掺杂样品的恢复时间明显变短,但灵敏度有所降低。考虑到当 x = 0.2 时,La 掺杂对样品的氧含量影响很小,La<sup>3+</sup> 离子替代 Ba<sup>2+</sup> 离子造成的电价不平衡主要靠 Cu 价位的降低来补偿<sup>[6-7]</sup>。因此,更多的低价位的 Cu 离子的存在使得 La 掺杂样品在 N<sub>2</sub> 中可失去的氧量减少<sup>[8]</sup>,这可能造成脱氧时间相应变短,即恢复时间变短。氧含量变化范围的变小造成电阻变化范围变小,因此导致 La 掺杂样品的灵敏度有所降低。

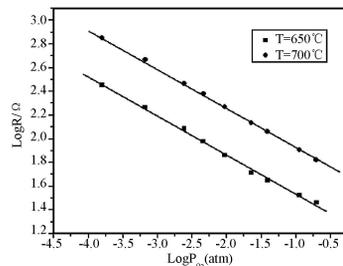


图 3 650 和 700 时 x = 0.1 样品电阻与氧分压关系 (直线是线性拟合的结果)

一般来说,金属氧化物的电阻与氧分压之间的

关系可以用下面的方程来表达<sup>[4]</sup>

$$R = R_0 P_{O_2}^c \quad (1)$$

其中 $c$ 的值取决于氧化物在氧气中的性质。图3给出了650和700时 $x=0.1$ 样品的电阻值( $\lg R$ )与氧分压( $\lg PO_2$ )的关系。两条等温线都呈现非常好的线性关系,相关系数分别为0.9984和0.9998,表明该材料电阻与氧分压的关系满足方程(1)。另外,两条拟合线相互平行表明常数 $c$ 与温度无关。根据斜率可以得到常数 $c$ 等于-0.33。

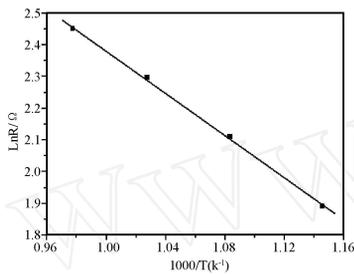


图4 氧气中 $x=0.1$ 样品电阻与温度的关系(直线是线性拟合的结果)

图4是 $x=0.1$ 样品在 $O_2$ 气氛中650~750之间的电阻对数值 $\ln R_0$ 与温度的倒数 $1/T$ 的关系。对 $\ln R_0$ 和 $1/T$ 进行直线拟合,它们之间有很好的线性关系(相关系数为0.9995),满足方程<sup>[4]</sup>

$$R_0 = A \exp[-E/kT] \quad (2)$$

其中 $A$ 为指前因子, $E$ 为活化能, $k$ 为玻尔兹曼常数, $T$ 为绝对温度。图像处理后可得到氧气中样品的电阻与温度的关系为 $R_0 = 304.9 \exp[-\frac{3338.8}{T}]$ 。

结合方程(1)与(2)的结果,可以得到 $x=0.1$ 样品的电阻与氧分压和温度的关系为

$$R = 304.9 P_{O_2}^{0.33} \exp[-\frac{3338.8}{T}] \quad (3)$$

其中 $R$ ,  $P_{O_2}$ ,  $T$ 的单位分别为欧姆,大气压和绝对温度。利用此公式可以用 $x=0.1$ 样品的电阻值来计

算某一温度下的环境氧分压。

### 3 结论

与YBCO氧传感器相比,La部分替代Ba显著缩短了恢复时间,但灵敏度有所降低。La掺杂减少了样品在 $N_2$ 中失氧量,这可能是导致灵敏度和恢复时间的变化的原因。通过对电阻和氧分压以及电阻和温度之间实验数据的处理,推导出了 $x=0.1$ 样品的电阻与氧分压和温度之间的关系。

### 参考文献:

- [1] 杨德林,孟令启,李志成,胡行,郭益群,高之爽. YBaCu3O7-x的高温氧呼吸性能[J]. 低温与超导, 2001, 29(1): 48-50.
- [2] 宋红章,杨德林,卢红霞,李国星,郭益群,胡行. 暂态热重法分析混合导电材料YBa2Cu3O7-的透氧性能[J]. 低温与超导, 2003, 31(4): 34-38.
- [3] Fiory A T, Gurvitch M, Cava R J, Espinosa G P, Effect of Oxygen Desorption on Electrical Transport in YBa2Cu3O7- [J], Phys. Rev. B, 1987, 30: 7262-7265.
- [4] Li N, Tan T C, A High Temperature Metallic Oxide Resistive Oxygen Sensor [J], Sensors and Actuators B, 1992, 9: 91-96.
- [5] 朱志立,赵安庆,杨德林,李国星,郭益群,高之爽,胡行. YBa2Cu3O7-x对氧的检测灵敏度和响应速度[J]. 低温与超导, 2002, 30(3): 12-16.
- [6] Cava R J, Batlogg B, Fleming R Met al., Ba2-xLaxYCu3O7- Perovskite Compounds: Crystal Chemistry [J], Phys. Rev. B, 1988, 37: 5912-5915.
- [7] Wu X S, Gao J, The Influence of La Substitution for Ba in YBa2Cu3Oy Cuprates [J], Physica C, 1999, 315: 215-222.
- [8] Kini N S, Umarji A M, Thermal Analysis and Thermal Expansion Studies on High Density YBa2-xLaxCu3O7-, 0 < x < 0. 2 [J], Solid State Sci., 2003, 5: 1451-1457.



赵宇(1973-),男,汉族,河南周口人,2007年毕业于华中科技大学,获硕士学位,讲师职称,现任周口师范学院计算机科学系教师,先后发表论文多篇,主要从事计算机系统结构和材料物理方面的研究,zkzczy@163.com



张献图(1962-),男,汉族,河南周口人,2007年毕业于华中科技大学,获硕士学位,讲师职称,现任周口师范学院计算机科学系教师,先后发表论文多篇,主要从事计算机系统结构和材料物理方面的研究,zkzczy@163.com