第 49 卷 第 3 期：990-999　　高电压技术　　Vol.49, No.3: 990-999
2023 年 3 月 31 日　　High Voltage Engineering　　March 31, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20220846

β-Ga_2O_3 (010)表面对新型环保绝缘气体 CF_3SO_2F 的气敏响应特性

韩　蓉[1]，郭宇铮[1]，高克利[2]，周文俊[1]，郑　宇[1]
（1. 武汉大学电气与自动化学院，武汉 430072；2. 中国电力科学研究院有限公司，北京 100192）

摘　要：CF_3SO_2F 作为一种新型的环保绝缘气体，有望取代绝缘气体 SF_6。考虑到 CF_3SO_2F 的生物毒性，开发用于泄漏检测的高灵敏度传感器具有重要的工程意义。为此，基于第一性原理，计算分析了本征 β-Ga_2O_3 (010)表面对 CF_3SO_2F 的气敏响应特性以及氧空位缺陷对 CF_3SO_2F 在 β-Ga_2O_3 (010)表面吸附性质的影响。CF_3SO_2F 吸附前后，本征 β-Ga_2O_3 (010)表面吸附体系的功函数发生了显著变化，且室温下的恢复时间短。此外，环境分子 O_2 和 CO_2 的存在并不影响本征 β-Ga_2O_3 (010)表面对 CF_3SO_2F 的选择性检测。因此，本征 β-Ga_2O_3 (010)表面可作为 CF_3SO_2F 潜在的场效应晶体管型气敏器件材料，且该器件具有较高的稳定性，良好的选择性，较高的灵敏度和可重复利用性。氧空位缺陷的引入使 β-Ga_2O_3 (010)表面吸附体系在环境分子 O_2 和 CO_2 存在的情况下无法对 CF_3SO_2F 气体进行选择性检测。因此，在 β-Ga_2O_3 (010)表面材料的合成过程中应尽可能避免氧空位缺陷的存在。论文从理论上证明了本征 β-Ga_2O_3 (010)表面可作为一种潜在的 CF_3SO_2F 场效应晶体管型气敏材料，对后续的实验制备气敏传感器具有指导作用。

关键词：CF_3SO_2F；β-Ga_2O_3 (010)表面；第一性原理；气敏传感器；氧空位缺陷；环境分子

Gas Sensing Response Characteristics of New Environmentally Friendly Insulating Gas CF_3SO_2F on β-Ga_2O_3 (010) Surface

HAN Rong[1], GUO Yuzheng[1], GAO Keli[2], ZHOU Wenjun[1], ZHENG Yu[1]
(1. School of Electrical Engineering and Automation, Wuhan University, Wuhan 430072, China;
2. China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China)

Abstract: CF_3SO_2F is a new environmentally friendly insulating gas with a potential to replace insulating gas SF_6. Considering the biological toxicity of CF_3SO_2F, it is of great engineering importance to develop a highly sensitive sensor for leak detection. Based on the first-principles calculation, this paper analyzes the gas sensing response characteristics of β-Ga_2O_3 (010) surface in the presence and absence of oxygen vacancy as a gas sensing material to CF_3SO_2F. The work function of the pristine β-Ga_2O_3 (010) surface system is changed significantly with and without CF_3SO_2F adsorption, and the recovery time at room temperature is short. Moreover, the presence of environmental molecules O_2 and CO_2 does not affect the selective detection of CF_3SO_2F on the pristine β-Ga_2O_3 (010) surface. Therefore, the pristine β-Ga_2O_3 (010) surface can be used as a potential field-effect transistor type gas sensing device material for CF_3SO_2F with high stability, good selectivity, high sensitivity, and reusability. The introduction of oxygen vacancy defect makes the β-Ga_2O_3 (010) surface adsorption system unable to provide effective selectivity to detect CF_3SO_2F in the presence of environmental molecular O_2 and CO_2. Therefore, oxygen vacancy defects should be avoided as much as possible during the synthesis of β-Ga_2O_3 (010) surface materials. This paper proves that pristine β-Ga_2O_3 (010) surface can be used as a potential CF_3SO_2F field-effect transistor gas sensor in theory, which can guide the subsequent experimental preparation of gas sensors.

Key words: CF_3SO_2F; β-Ga_2O_3 (010) surface; first-principle; gas sensors; oxygen vacancy defect; environmental molecule

0　引言

SF_6 具有卓越的灭弧和绝缘性能，是当前气体绝缘金属封闭开关设备(gas insulated switchgear，GIS)和气体绝缘输电管道(gas insulated transmission lines，GIL)[1]等电气设备中应用最广泛的绝缘气体[2]。然而，SF_6 的温室效应潜在值(global warming potential，GWP)和大气寿命分别高达 23 500 和 3200

基金资助项目：国家重点研发计划(2021YFB2401400)。
Project supported by National Key R&D Program of China (2021YFB2401400).

年[3]，被《京都议定书》(Kyoto Protocol)列为 6 种限制性使用的温室气体之一。因此，寻找新型的环境友好型绝缘气体，例如 C_4F_7N[5-6]、$C_5F_{10}O$[7]、$C_6F_{12}O$[8]和 CF_3SO_2F[9]等绝缘气体以替代 SF_6，对减少温室气体排放和实现“双碳目标”具有重要意义[4]。相较于 SF_6，CF_3SO_2F 的绝缘性能更强，大气寿命约为 40 年，GWP 不到 SF_6 的六分之一。在 0~0.15 MPa 下，CF_3SO_2F 的交流和直流击穿电分别压是纯 SF_6 的 1.38 和 1.4 倍[9]。研究表明，CF_3SO_2F 是有希望能够替代 SF_6 的环保绝缘气体[10-11]。然而，CF_3SO_2F 气体被归类为常见的有毒化合物[12]，CF_3SO_2F 气体的泄漏可能会对公众健康和环境造成危害。因此，必须在 CF_3SO_2F 绝缘设备区域周围进行气体浓度监测或泄漏检测。相较于气相色谱法、质谱检测法等气体检测方法，气体传感器检测法有较好的可行性，能够方便简易地监测电气设备的绝缘故障[13]。其中，电阻型气体传感器能够通过气体分子暴露前后纳米材料的电导率变化来检测环境中气体的成分和浓度[14]。场效应晶体管型传感器是通过检测吸附气体后纳米材料功函数的变化实现对气体定量检测的一类传感器装置[15]。

β-Ga_2O_3 作为一种超宽禁带半导体材料，具有良好的介电常数(11)，较高的击穿场强(8 MV/cm)、较高的 Baliga 优值(3200)以及较高的热稳定性和化学稳定。β-Ga_2O_3 优良的电学性质和良好的气体传感性使其成为合适的气体传感器候选材料[16-17]。此外，β-Ga_2O_3 高熔点的物理性质使其在高温器件的应用中具有很大潜力[18]。β-Ga_2O_3 器件的低功耗和低制造成本也进一步推进了其大规模应用。β-Ga_2O_3 气体传感器在检测氧化气体和还原气体方面具有巨大的应用潜力[19]。其中，Fleischer 等人制造了基于 Ga_2O_3 薄膜的传感器，用于监测内燃机或熔炉装置产生的热废气(CH_4，CO，NO，水蒸汽)成分[20]。Ma 等人报道了一种基于 Ga_2O_3 纳米带的 NO_2 气体传感器[21]，响应时间仅为 146 s。此外，用于检测 CO 的 Ga_2O_3 基气体传感器已经实现商业化。总之，这些结果表明，β-Ga_2O_3 具有良好的气敏传感特性，可以用来制备耐高温的气体传感器。然而，当前 β-Ga_2O_3 在绝缘环保气体检测方面的应用还处于起步的阶段。本文选择 β-Ga_2O_3 作为气敏基底材料，讨论其对 CF_3SO_2F 气体的气敏响应特性。考虑到缺陷的引入会有效改变材料的晶体结构和电子性质，从而影响气体分子在材料表面的吸附，进而改变气敏性质[22]，因此本文考虑了氧空位缺陷对 CF_3SO_2F 在 β-Ga_2O_3 (010)表面吸附性能的影响。接下来的讨论中，用 Ga_2O_3 表面代表 β-Ga_2O_3 (010)表面。为了更好地区别氧空位缺陷引入前后的 Ga_2O_3 表面，用本征 Ga_2O_3 表面或 p-Ga_2O_3 (pristine-Ga_2O_3)代表氧空位缺陷引入前的 Ga_2O_3 表面，用 V_O-Ga_2O_3 代表氧空位缺陷引入后的 Ga_2O_3 表面体系，用 CF_3SO_2F@p-Ga_2O_3、CF_3SO_2F@V_O-Ga_2O_3 分别代表 CF_3SO_2F 吸附本征 Ga_2O_3 表面体系和 V_O-Ga_2O_3 表面体系。CO_2 和 O_2 吸附构型类似。本文基于密度泛函理论(density functional theory，DFT)的第一性原理计算，分析了 CF_3SO_2F 气体在 Ga_2O_3 表面上的吸附行为，计算证实 CF_3SO_2F 吸附于本征 Ga_2O_3 表面后，体系的功函数会明显提升，并且本征 Ga_2O_3 表面能够对 CF_3SO_2F 进行选择性检测。因此，本征 Ga_2O_3 表面可作为 CF_3SO_2F 潜在的场效应晶体管型气敏器件材料，且该器件具有较高的稳定性，良好的选择性，较高的灵敏度和可重复利用性。然而，环境分子 CO_2 和 O_2 的存在使 V_{O3}-Ga_2O_3 表面无法对 CF_3SO_2F 进行选择性检测，因此在 Ga_2O_3 表面材料的合成过程中应该尽可能避免氧空位的存在。研究结果对实验制备 CF_3SO_2F 泄漏检测的高性能场效应晶体管型气敏传感器具有指导作用。

1　计算方法

本研究中所有的计算都基于 DFT 进行，由 VASP(Vienna ab-initio simulation package)程序软件包完成计算[23]，采用了平面波赝势方法进行电子波函数的展开，采用 400 eV 的平面波截断能。在结构优化部分采用了 GGA-PBE 交换关联能泛函[25]，且每个原子的力收敛标准为 0.1 eV/nm。每个原子的能量收敛标准为 10^{-5} eV。所有电子结构的计算采用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 杂化泛函(HSE)[26]，Hartree-Fock 混合参数设置为 38%，得到的体相 Ga_2O_3 带隙值与先前计算值和实验值一致[27]。经过收敛性测试，几何优化和电子结构计算均采用 4×2×1 的 k 点网格[28]。沿着垂直方向设置了 2 nm 真空层厚度避免周期性结构上下两层之间的相互作用。采用 DFT-D3 方法处理范德瓦尔斯力相互作用[29]。为了保证计算参数的一致性，本文中所建立的本征 β-Ga_2O_3 表面模型、具有氧空位缺陷的 β-Ga_2O_3 表面模型以及相对应的吸附模型均采用相同计算参数设置。

为了评估吸附体系的稳定性，根据式(1)计算吸

附能(E_{ad})[30]。

$$E_{ad} = E_{gas*} - \left(E_{*} + E_{gas}\right) \tag{1}$$

式中：E_{gas} 表示孤立的气体分子的能量；E_{*}和 E_{gas*} 分别表示气体吸附之前和吸附之后的体系能量。

根据 Bader 电荷分析法计算气体与 Ga_2O_3 表面之间的电荷转移ΔQ[31]，计算式为

$$\Delta Q = Q_{*2} - Q_{*1} \tag{2}$$

式中 Q_{*1} 和 Q_{*2} 分别表示气体分子吸附前后 Ga_2O_3 表面的电子数。

恢复时间 τ 可以根据 Arrhenius 等式计算[32]，即

$$\tau = v_0^{-1} \mathrm{e}^{\frac{-E_{ad}}{k_B T}} \tag{3}$$

式中：E_{ad} 表示吸附能；k_B 表示玻耳兹曼常数；T 表示温度；v_0 取 10^{12} Hz。

功函数 Φ[33]遵循式(4)所示的表达式。

$$\phi = E_{vac} - E_F \tag{4}$$

式中 E_{vac} 和 E_F 分别表示体系的真空能级和费米能级。

缺陷体系的形成能 E_{form}[34]计算式为

$$E_{form} = E_V - E_p + \mu_O \tag{5}$$

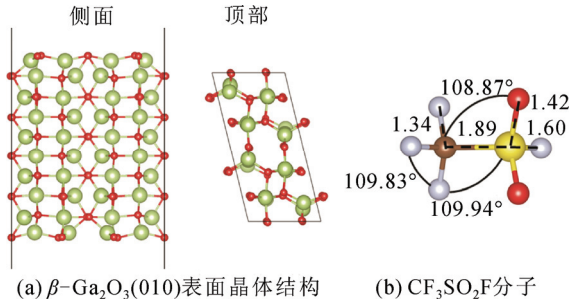
式中：E_p 和 E_V 分别表示本征 Ga_2O_3 表面和 V_O-Ga_2O_3 表面体系的能量；μ_O 代表氧原子的化学势。

2 结果与讨论

2.1 CF_3SO_2F 在本征 β-Ga_2O_3 (010)表面的吸附特性

为了验证本文采取的计算方法和计算参数的正确性，对体相 β-Ga_2O_3 进行了结构优化和电子性质的计算。计算得到β-Ga_2O_3 的晶格参数为：α=1.247 nm，b=0.309 nm ，c=0.588 nm，β=103.68º 。此外，与实验值保持一致的带隙值(E_g=4.77 eV)也证明了本文采取的计算方法和计算参数的正确性[30]。为了模拟真实状态下 β-Ga_2O_3 (010)表面对气体分子的吸附，基底材料的厚度必须足够大，以保证基底材料不会因为真空层的存在而产生极大的变形。因此，对本征 β-Ga_2O_3 (010)表面单胞的 c 轴方向进行 5 倍扩胞。建立了 1×1×5 的本征 β-Ga_2O_3 (010)面超胞模型，并在结构优化过程中使中心两层保持固定[27]。优化后本征 Ga_2O_3 表面、环保绝缘气体 CF_3SO_2F 的几何结构如图 1 所示。为了确定能量最低的吸附结构，采用蒙特卡罗退火模拟法对气体在本征 Ga_2O_3 表面的吸附位点进行全局搜索[35]。然后，进一步对各吸附构型进行结构优化，以得到最稳定的吸附结构。最后，通过电子结构的计算得到对应的吸附性能参数。

CF_3SO_2F 分子在本征 Ga_2O_3 表面稳定的单分子吸附结构如图 2 所示。CF_3SO_2F 分子以一定倾斜角度吸附于本征 Ga_2O_3 表面，CF_3 基团更靠近于本征 Ga_2O_3 表面，且分子重心位置位于 Ga—O 键上方。此外，基底材料本征 Ga_2O_3 在气体分子吸附前后并未发生明显的几何形变，这意味着这些气体分子并不会干扰基底材料的结构，从而使得气体传感材料能够重复使用。为了考察 CF_3SO_2F 分子与本征 Ga_2O_3 表面之间的相互作用，计算了 CF_3SO_2F 分子吸附体系的吸附能、吸附高度和电荷转移，结果如表 1 所示。将气体分子与 Ga_2O_3 表面之间垂直于吸附表面的最短距离定义为吸附高度(H)。根据式(1)可知，吸附能为负值时，表明气体分子吸附到基底材料的过程是放热的，可以自发进行。CF_3SO_2F 分子可自发吸附到本征 Ga_2O_3 表面，且吸附体系是稳定的。根据相互作用力，吸附可分为物理吸附和化



(a) β-Ga_2O_3(010)表面晶体结构　(b) CF_3SO_2F分子

图 1　不同分子结构示意图

Fig.1　Schematic diagram of different molecular structures

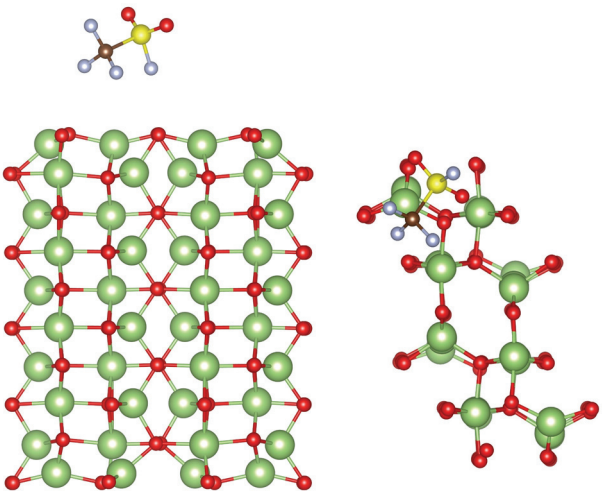


图 2　CF_3SO_2F 在本征 Ga_2O_3 表面的吸附构型

Fig.2　Adsorption structures of CF_3SO_2F on pristine Ga_2O_3 surface

表 1　气体吸附体系的吸附能、吸附高度及电荷转移

Table 1　Adsorption energy, adsorption height and charge transfer of gas adsorption systems

吸附构型	E_{ad}/eV	H/nm	ΔQ/e
CF_3SO_2F@p-Ga_2O_3	−0.484	0.007	−0.019
P1：CF_3SO_2F@V_{O3}-Ga_2O_3	−0.820	0.002	0.002
P2：CF_3SO_2F@V_{O3}-Ga_2O_3	−0.754	0.006	−0.005
P3：CF_3SO_2F@V_{O3}-Ga_2O_3	−0.443	0.006	−0.032
O_2@p-Ga_2O_3	−1.193	0.006	−0.046
O_2@V_{O3}-Ga_2O_3	−3.581	−0.002	−1.180
CO_2@p-Ga_2O_3	−0.481	0.006	−0.017
CO_2@V_{O3}-Ga_2O_3	−0.464	0.004	−0.023

学吸附 2 种类型。先前的研究表明，0.4 eV 为区分物理吸附和化学吸附的临界能量[36]。CF_3SO_2F 吸附体系的吸附能为−0.484 eV，意味着 CF_3SO_2F 气体吸附于本征 Ga_2O_3 表面后，吸附体系的化学信号可稳定转化为电信号。

除吸附能之外，吸附体系的稳定性还可以通过吸附高度和电荷转移表征。CF_3SO_2F 气体吸附本征 Ga_2O_3 表面体系的吸附高度相对较大，呈现出弱化学性的吸附。此外，通过 Bader 分析法计算了吸附体系中 CF_3SO_2F 气体与本征 Ga_2O_3 表面之间的电荷转移。计算结果表明，0.019 e 的电子从本征 Ga_2O_3 表面转移到 CF_3SO_2F 气体。根据式(3)可计算得到气体分子在气敏材料表面上的恢复(脱附)时间，气体传感元件恢复时间可以用来表征传感元件的恢复速度。太短的恢复时间会导致产生的电信号无法被准确识别；太长的恢复时间又无法实现对目标气体的快速解析与回收。CF_3SO_2F 吸附体系在室温下的恢复时间为 1.34×10^{-4} s，这表明 CF_3SO_2F 在室温下有合理的恢复时间，有利于本征 Ga_2O_3 传感元件对 CF_3SO_2F 的快速脱附和可逆传感。

电阻型和场效应晶体管型气体传感器的工作原理分别依赖于目标气体暴露前后系统电导率和功函数的可检测变化。电导率的大小与体系的电子结构密切相关。图 3 为 CF_3SO_2F 气体吸附前后本征 Ga_2O_3 表面的电子态密度图和功函数。如图 3(a)所示，深色区域表示 CF_3SO_2F 气体吸附前本征 Ga_2O_3 表面的总电子态密度图；深色区域边界线条表示 CF_3SO_2F 气体吸附后吸附体系的总电子态密度图。CF_3SO_2F 的吸附对本征 Ga_2O_3 表面费米能级附近的电子结构产生的影响很小，表明即使这 2 种气体可以稳定地

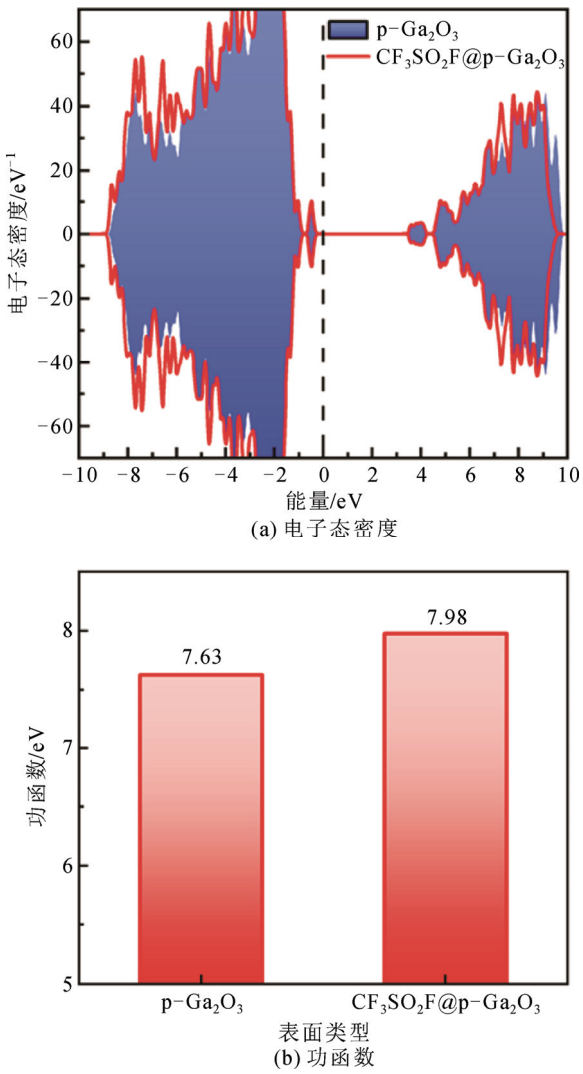


图 3　CF_3SO_2F 气体吸附前后本征 Ga_2O_3 表面的电子态密度图和功函数

Fig.3　Total electronic density of states (TDOS) and work function of pristine Ga_2O_3 surface with and without CF_3SO_2F gas adsorption

吸附于本征 Ga_2O_3 表面，也不会产生可检测的电导率变化。因此，本征 Ga_2O_3 表面不适用于作为 CF_3SO_2F 分子的电阻型气体传感材料。CF_3SO_2F 气体吸附前后本征 Ga_2O_3 表面的功函数如图 3(b)所示。计算得到的本征 Ga_2O_3 表面功函数为 7.63 eV，CF_3SO_2F 气体吸附后，体系的功函数转变为 7.98 eV。表明 CF_3SO_2F 气体吸附后，体系的功函数发生了显著变化，增幅达到 4.6%，这意味着本征 Ga_2O_3 表面对 CF_3SO_2F 气体的检测具有较高的灵敏度。上文中 CF_3SO_2F 气体吸附体系具有适中的吸附能及合理的恢复时间，这表明本征 Ga_2O_3 表面有可能成为合适的检测 CF_3SO_2F 场效应晶体管型气体传感元件材料。

2.2 氧空位缺陷对 β-Ga_2O_3 (010)表面 CF_3SO_2F 的吸附特性的影响

图 4 为 Ga_2O_3 表面 3 种氧空位缺陷的示意图。如图 4 所示，β-Ga_2O_3 包含 2 种类型的 Ga 原子和 3 种类型的 O 原子。Ga_1 为四面体配位，而 Ga_2 为八面体配位。O_1 为四配位，O_2 和 O_3 均为三配位，可根据 O 原子的配位数区别 O_1 和 O_2、O_3。O_2 和 O_3 具有相同的配位数，需要进一步通过与 O 原子成键的 3 个 Ga 原子的类型来区别。O_2 与 2 个 Ga_1 和一个 Ga_2 成键，而 O_3 与 2 个 Ga_2 和一个 Ga_1 成键。因此在这里考虑了 3 种位于氧化镓表面的氧空位缺陷对 Ga_2O_3 表面 CF_3SO_2F 吸附特性的影响。O_1、O_2 和 O_3 氧空位缺陷分别用 V_{O1}、V_{O2} 和 V_{O3} 表示。

首先讨论 3 种氧空位缺陷对 Ga_2O_3 表面晶体结构和电子性质的影响。含有氧空位缺陷的 Ga_2O_3 表面晶体结构如图 5 所示。V_{O3}-Ga_2O_3 表面的结构形变明显，V_{O3} 附近的 Ga 原子朝上表面移动 0.0019 nm，而其他 2 种缺陷结构的晶格畸变相对较小。相对较大的晶格畸变导致 V_{O3}-Ga_2O_3 缺陷体系的电子结构和功函数也发生了明显变化。如图 5 所示，阴影区域表示本征 Ga_2O_3 表面的总电子态密度图；线条表示 V_O-Ga_2O_3 表面的总电子态密度图。3 种氧空位缺陷体系的导带底位置明显向低能级部分偏移，使 Ga_2O_3 表面呈现 n 型导电特性。带隙值的减小有利于载流子的迁移，进一步导致气敏材料的电导率明显增强。相较于其他 2 种缺陷体系，V_{O3}-Ga_2O_3 缺陷体系的导带底位置向低能级偏移更加明显。如图 6(a)所示，3 种缺陷体系的功函数均呈现出不同程度的减小。V_{O3}-Ga_2O_3 缺陷体系的功函数由最初的 7.63 eV 下降至 6.51 eV，V_{O1} 和 V_{O2} 缺陷体系的功函数降幅相对较小，分别减小至 7.22 eV 和 7.1 eV。根据式(5)计算得到所有缺陷体系的形成能如图 6(b)所示，在富氧和缺氧的情况下，V_{O3}-Ga_2O_3 缺陷体系的形成能均小于其他 2 种氧空位缺陷体系，这意味着在 Ga_2O_3 表面中更容易形成 V_{O3} 缺陷。因此，本文的讨论主要关注于 V_{O3}-Ga_2O_3 缺陷体系。

V_{O3} 缺陷的引入不仅明显改变了 Ga_2O_3 表面的电子结构，提高了 Ga_2O_3 表面的电导率，还为 CF_3SO_2F 气体在 Ga_2O_3 表面的吸附提供了活性吸附位点。通过在 V_{O3}-Ga_2O_3 表面构造 CF_3SO_2F 气体不同的分子取向作为初始吸附构型，然后对所有初始构型进行充分的结构优化后获得了最稳定的吸附构型，如图 7 所示。3 种初始的分子取向分别为：C-S 平行于 V_{O3}-Ga_2O_3 表面，CF_3 和 SO_2F 基团朝向

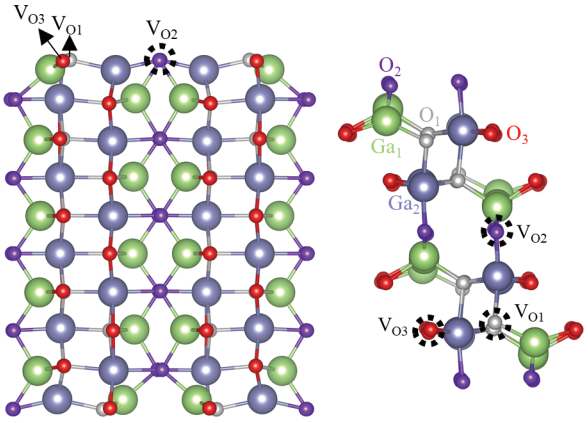


图 4 Ga_2O_3 表面 3 种氧空位缺陷的示意图

Fig.4 Schematic diagram of three oxygen vacancy defects on Ga_2O_3 surface

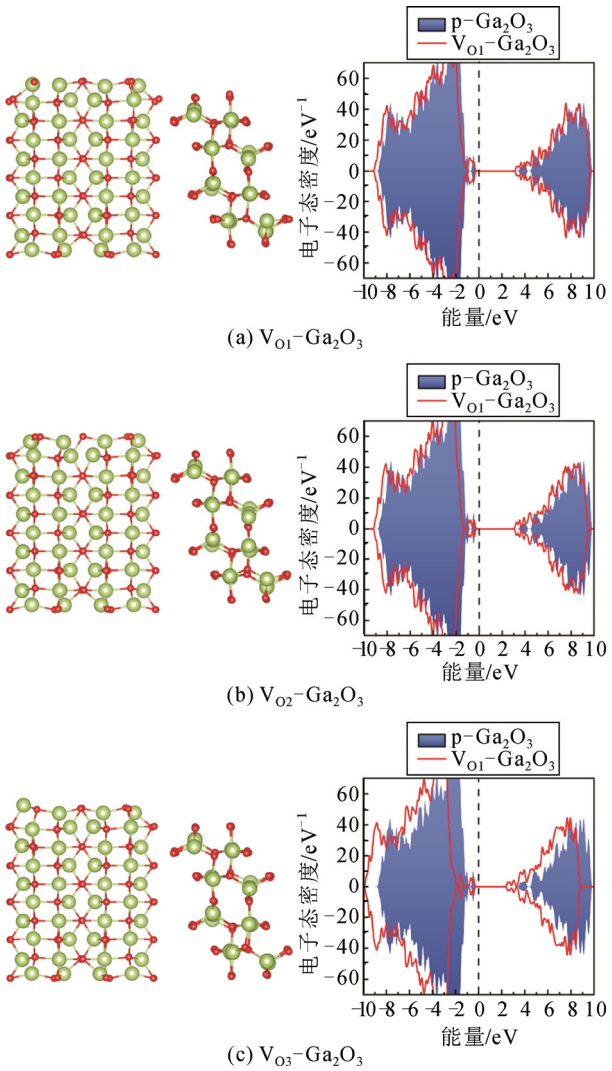


图 5 具有不同氧空位的 Ga_2O_3 表面晶格结构图和电子态密度图

Fig.5 Structures and TDOS of Ga_2O_3 surface with different oxygen vacancies

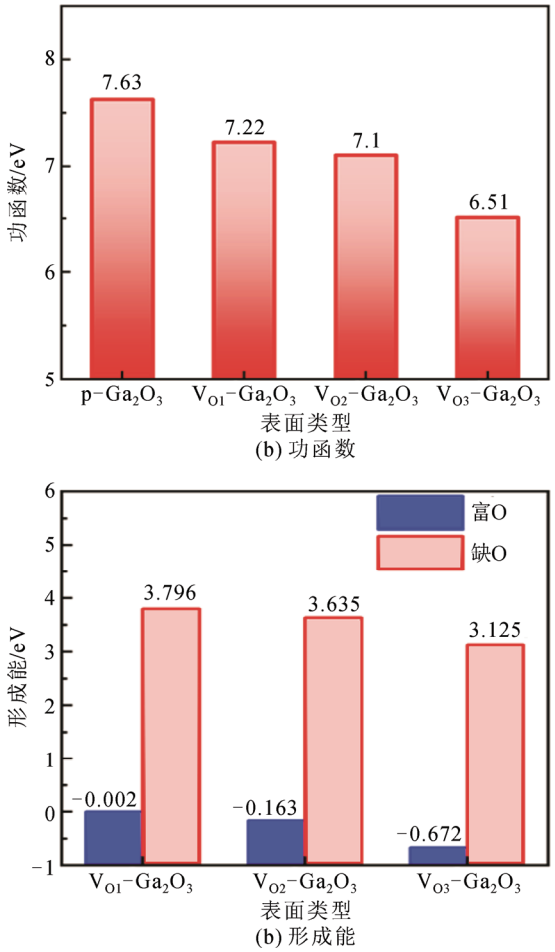


图 6　具有不同氧空位的 Ga_2O_3 表面的功函数和形成能

Fig.6　Work function and formation energy of Ga_2O_3 surface with different oxygen vacancies

V_{O3}-Ga_2O_3 表面，并分别用 P1、P2、P3 表示。

CF_3SO_2F 气体在 V_{O3}-Ga_2O_3 表面的吸附能、吸附高度和电荷转移数据如表 1 所示。考虑到 P1 吸附构型的吸附能最高，吸附结构最稳定。因此在之后的讨论中主要关注 P1 吸附体系，且在下文中 V_{O3}-Ga_2O_3 吸附构型仅仅指 P1 吸附构型。V_{O3}-Ga_2O_3 吸附构型的吸附能明显高于 CF_3SO_2F 气体在本征 Ga_2O_3 表面的吸附能，这表明 V_{O3} 的存在有利于 CF_3SO_2F 气体在 Ga_2O_3 表面的吸附。此外，V_{O3}-Ga_2O_3 吸附构型的吸附高度明显小于 CF_3SO_2F 气体在本征 Ga_2O_3 表面的吸附高度。这表明 CF_3SO_2F 气体与 V_{O3}-Ga_2O_3 表面之间的相互作用比与本征 Ga_2O_3 表面的相互作用更强。

如图 8(a)所示，阴影区域表示 CF_3SO_2F 气体吸附前，V_{O3}-Ga_2O_3 表面的总电子态密度图；线条表示 CF_3SO_2F 气体吸附后，吸附体系的总电子态密度图。根据计算结果可知，CF_3SO_2F 吸附到 V_{O3}-Ga_2O_3 表面后，导带底位置向高能级方向移动，带隙的增大会导致缺陷体系的电导率减弱。而在 CF_3SO_2F 吸附前后，本征 Ga_2O_3 表面体系的电导率并不会发生改变。相较于 CF_3SO_2F@p-Ga_2O_3 体系，CF_3SO_2F@V_{O3}-Ga_2O_3 体系相对较大的吸附能使 CF_3SO_2F 从 V_{O3}-Ga_2O_3 表面的脱附时间相对变慢 (2.75×10^{-4} s)。对气敏传感器进行温度控制是一种使目标气体脱附，从而使得气体传感材料能够重复使用有效的方式[37]。Qin 等人的研究表明，加热手段可以将稳定吸附的 SO_2 从 InP_3 表面解吸，进而达到清洁表面和使气敏材料重复使用的目的[38]。脉冲加

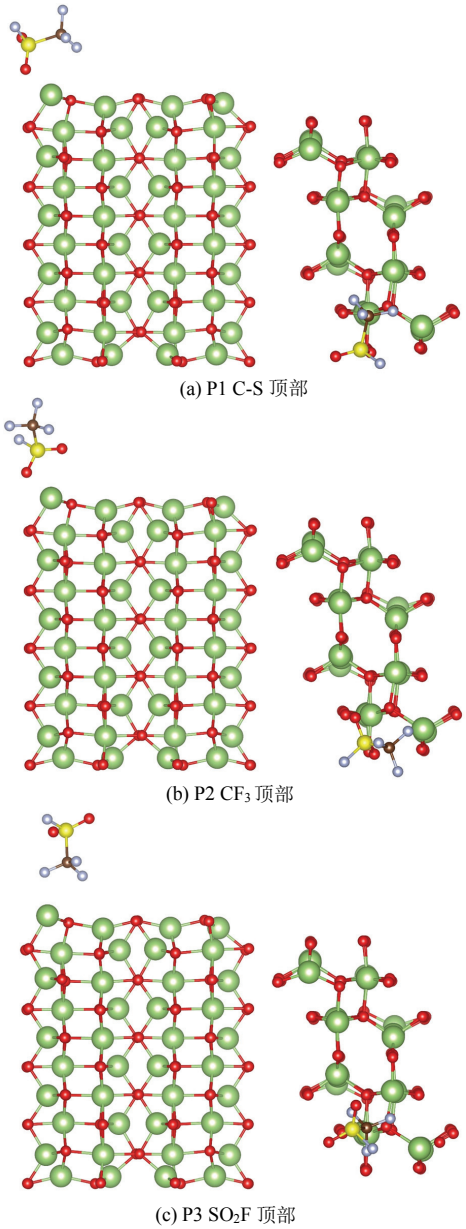


图 7　CF_3SO_2F 气体在 V_{O3}-Ga_2O_3 表面的不同吸附结构

Fig.7　Different adsorption structures of CF_3SO_2F gas on V_{O3}-Ga_2O_3 surface

热是加热手段之一，Wang 等人制造了一种附加有加热电极的碲烯基气敏传感器[39]，施加 10 s 的脉冲加热可使得 NO_2 在碲烯基气敏传感器表面的恢复时间从数千秒缩短到几秒，从而使 NO_2 及时从碲烯基气敏传感器表面解吸。因此，可以通过脉冲加热的手段缩短 CF_3SO_2F 从 V_{O3}-Ga_2O_3 表面脱附的时间。

计算 V_{O3}-Ga_2O_3 表面在 CF_3SO_2F 气体吸附前后体系的功函数，结果如图 8(b)所示。CF_3SO_2F 气体吸附前后，本征 Ga_2O_3 表面的功函数由 7.63 eV 升至 7.98 eV。而对于 V_{O3}-Ga_2O_3 表面体系，CF_3SO_2F 气体吸附前后体系的功函数由 6.51 eV 升至 6.57 eV。这表明 V_{O3} 缺陷的引入使 CF_3SO_2F 气体吸附前后，Ga_2O_3 吸附体系的功函数变化率减小，从而使得场效应晶体管型 V_{O3}-Ga_2O_3 气敏传感器无法对 CF_3SO_2F 气体及时作出响应。

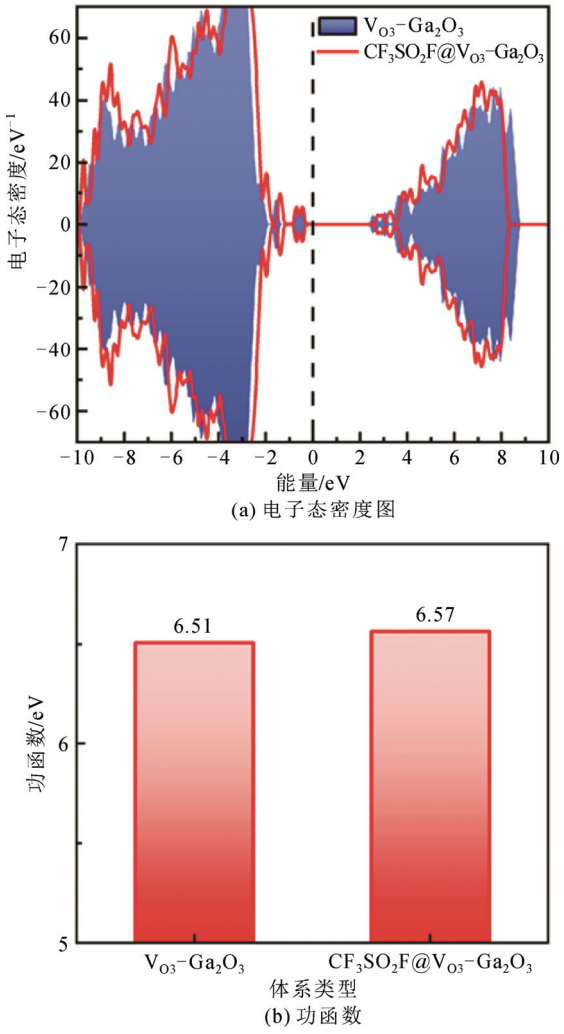


图 8 CF_3SO_2F 气体吸附前后 V_{O3}-Ga_2O_3 表面的电子态密度图和功函数

Fig.8 TDOS and work function of V_{O3}-Ga_2O_3 surface with and without the adsorption of CF_3SO_2F gas

2.3 环境分子 O_2 和 CO_2 对 β-Ga_2O_3 (010)表面气体传感的影响

为了探究环境分子 O_2 和 CO_2 对本征 Ga_2O_3 和 V_{O3}-Ga_2O_3 表面气体传感能力的影响，分析了 O_2 和 CO_2 在 Ga_2O_3 表面的吸附行为。O_2 和 CO_2 气体在本征 Ga_2O_3 和 V_{O3}-Ga_2O_3 表面的吸附结构如图 9 所示，O_2@p-Ga_2O_3、CO_2@p-Ga_2O_3 以及 CO_2@V_{O3}-Ga_2O_3

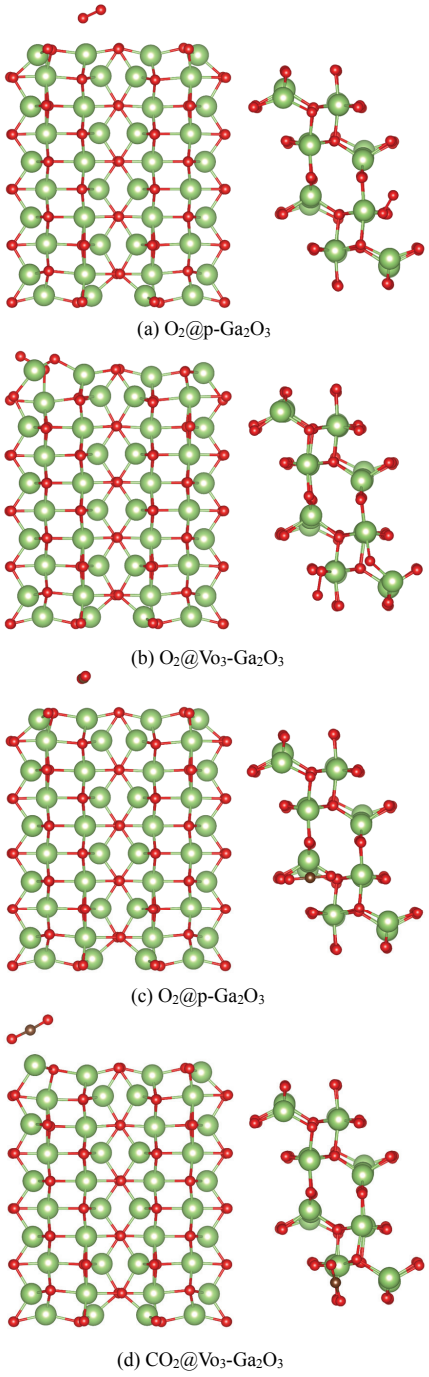


图 9 O_2 和 CO_2 气体在本征 Ga_2O_3 和 V_{O3}-Ga_2O_3 表面的吸附结构

Fig.9 Adsorption structures of O_2 and CO_2 gas on pristine Ga_2O_3 and V_{O3}-Ga_2O_3 surface

吸附构型中基底材料并未发生明显的几何形变。而 O_2@V_{O3}-Ga_2O_3 吸附构型中，基底材料中靠近于 O_2 的 O 原子明显向上移动，晶格畸变明显。如表 1 所示，O_2 在本征 Ga_2O_3 和 V_{O3}-Ga_2O_3 表面上的吸附能明显高于 CO_2 和 CF_3SO_2F 吸附构型。O_2 和 CO_2 吸附前后，本征 Ga_2O_3 和 V_{O3}-Ga_2O_3 表面的电子态密度如图 10(a)—图 10(d)所示。其中，阴影区域表示 O_2 (CO_2)气体吸附前，本征 Ga_2O_3(V_{O3}-Ga_2O_3)表面

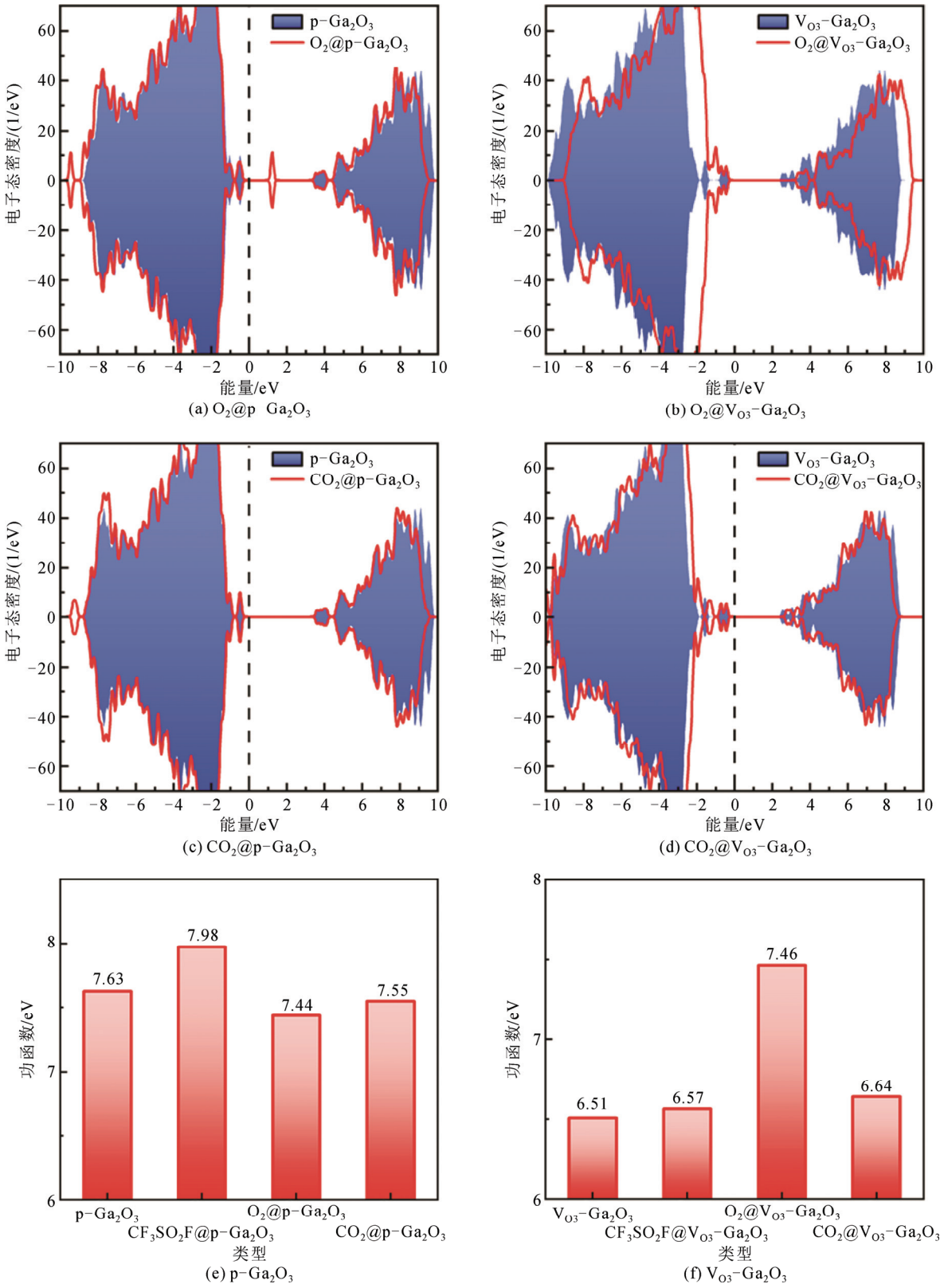


图 10　O_2 和 CO_2 气体在本征 Ga_2O_3 和 V_{O3}-Ga_2O_3 表面的吸附前后的电子态密度图和功函数

Fig.10　TDOS and work function of pristine Ga_2O_3 and V_{O3}-Ga_2O_3 surface with and without the adsorption of O_2 and CO_2 gas

的总电子态密度图；线条表示 $O_2(CO_2)$气体吸附后，本征 Ga_2O_3 (V_{O3}-Ga_2O_3)表面的总电子态密度图。O_2 吸附于本征 Ga_2O_3 后，吸附体系的带隙中出现了明显的杂质峰，极大地提升了吸附体系的电导率。而 CO_2 吸附于本征 Ga_2O_3 后，吸附体系费米能级附近的态密度并没有发生明显变化。值得注意的是，CO_2 与 O_2 吸附于 V_{O3}-Ga_2O_3 后，吸附体系的导带底均向高能级处移动，与 CF_3SO_2F@V_{O3}-Ga_2O_3 体系类似。这表明在环境分子 O_2、CO_2 与 CF_3SO_2F 同时存在的情况下，V_{O3}-Ga_2O_3 基电阻型气敏传感器并不能对 CF_3SO_2F 进行选择性检测。

CF_3SO_2F 气体的吸附使本征 Ga_2O_3 吸附体系的功函数达到 7.98 eV，增幅为 4.6%。而 O_2 和 CO_2 吸附后，本征 Ga_2O_3 吸附体系的功函数分别下降为 7.44 eV 和 7.55 eV，降幅分别为 2.5%和 1.0 %，如图 10(e)—图 10(f)所示。功函数相对较小的变化率和相反的变化趋势使环境分子 O_2 和 CO_2 的存在不会影响 p-Ga_2O_3 对 CF_3SO_2F 的选择性检测。结合 CF_3SO_2F@p-Ga_2O_3 表面吸附体系室温下极短的恢复时间，本征 β-Ga_2O_3 表面可作为 CF_3SO_2F 潜在的场效应晶体管型气敏器件材料，且该器件具有较高的稳定性，良好的选择性，较高的灵敏度和可重复利用性。

对于 V_{O3}-Ga_2O_3 吸附体系，CF_3SO_2F 和 CO_2 气体的吸附并不会导致 V_{O3}-Ga_2O_3 体系功函数的显著变化，且 CO_2@V_{O3}-Ga_2O_3 吸附体系的功函数为 6.64 eV，与 CF_3SO_2F@V_{O3}-Ga_2O_3 吸附体系的功函数类似。V_{O3}-Ga_2O_3 无法作为场效应晶体管型气敏传感器对 CF_3SO_2F 气体进行选择性检测。因此，在本征 Ga_2O_3 基场效应晶体管型气敏传感器的制造中，要尽可能避免 Ga_2O_3 晶体结构中氧空位缺陷的存在。

3 结论

1）CF_3SO_2F 在本征 Ga_2O_3 表面呈现出稳定的化学吸附。相对较大的功函数变化率表明本征 Ga_2O_3 表面的功函数对 CF_3SO_2F 敏感，合理的恢复时间保证了本征 Ga_2O_3 材料的快速恢复。环境分子 CO_2 和 O_2 吸附前后，本征 Ga_2O_3 表面体系功函数的变化并不明显。本征 Ga_2O_3 表面能够对 CF_3SO_2F 进行选择性检测。因此，本征 Ga_2O_3 表面可作为 CF_3SO_2F 潜在的场效应晶体管型气敏器件材料。

2）CF_3SO_2F、CO_2 和 O_2 吸附于 V_{O3}-Ga_2O_3 表面后，体系的电导率均发生明显变化，环境分子 CO_2 和 O_2 的存在使 V_{O3}-Ga_2O_3 表面无法对 CF_3SO_2F 进行选择性检测。因此，在本征 Ga_2O_3 表面材料的合成过程中应尽可能避免氧空位缺陷的存在。

参考文献 References

[1] 李晓璇，卿东生，刘 匀，等. 特高压换流站气体绝缘金属封闭输电线路(GIL)地震响应分析[J]. 高电压技术，2021，47(10)：3650-3656.
LI Xiaoxuan, QING Dongsheng, LIU Yun, et al. Seismic response analysis of gas insulated transmission lines in UHV converter station[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(10): 3650-3656.

[2] 毛光辉，高理迎，张 民，等. SF_6/N_2 混合气体雷电冲击放电特性及协同效应研究[J]. 高电压技术，2022，48(2)：674-680.
MAO Guanghui, GAO Liying, ZHANG Min, et al. Analysis on discharge characteristics and synergistic effect of SF_6/N_2 mixed gas under lightning impulse[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(2): 674-680.

[3] MAISS M, BRENNINKMEIJER C A M. Atmospheric SF_6: trends, sources, and prospects[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(20): 3077-3086.

[4] 肖 淞，石生尧，林婧桐，等. “碳达峰、碳中和”目标下高压电气设备中强温室绝缘气体 SF_6 控制策略分析[J]. 中国电机工程学报，2022：1-23[2023-01-12]. http：//kns. cnki. net/kcms/detail/ 11.2107. TM. 20220413.0835.002. html.
XIAO Song, SHI Shengyao, LIN Jingtong, et al. Analysis on the control strategy of the strong greenhouse insulating gas SF_6 in high-voltage electrical equipment under the goal of “Emission peak and carbon neutrality”[J]. Proceedings of the CSEE, 2022: 1-23 [2023-01-12]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2107.TM.20220413.0835.002. html.

[5] 史荣斌，秦炜淇，张 猛，等. 特高压 C_4F_7N/CO_2 混合气体 GIL 温度分布[J]. 高电压技术，2022，48(2)：698-705.
SHI Rongbin, QIN Weiqi, ZHANG Meng, et al. Temperature distribution of UHV C_4F_7N/CO_2 mixed gas GIL[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(2): 698-705.

[6] 杨 圆，高克利，毕建刚，等. 悬浮放电下微氧及气压对 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体分解特性的影响[J]. 高电压技术，2021，47(10)：3566-3580.
YANG Yuan, GAO Keli, BI Jiangang, et al. Influence of micro-aerobic and air pressure on the decomposition characteristics of $C_4F_7N/CO_2/O_2$ gas mixtures under suspended discharge[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(10): 3566-3580.

[7] 程 林，李亚龙，张晓星，等. 三元乙丙橡胶与 $C_5F_{10}O/CO_2$ 混合气体的相容性研究[J]. 高电压技术，2021，47(5)：1771-1779.
CHENG Lin, LI Yalong, ZHANG Xiaoxing, et al. Study on the compatibility of EPDM and $C_5F_{10}O/CO_2$ gas mixture[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(5): 1771-1779.

[8] 田双双，兰佳琪，饶夏锦，等. $C_6F_{12}O/N_2$ 混合气体与密封橡胶材料在不同温度下的相容性研究[J]. 高电压技术，2022，48(11)：4275-4286.
TIAN Shuangshuang, LAN Jiaqi, RAO Xiajin, et al. Study on compatibility between $C_6F_{12}O/N_2$ gas mixture and sealing rubber material at different temperatures[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(11): 4275-4286.

[9] WANG Y, GAO Z Y, WANG B S, et al. Synthesis and dielectric properties of trifluoromethanesulfonyl fluoride: an alternative gas to SF_6[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(48): 21913-21920.

[10] HU S Z, WANG Y, ZHOU W J, et al. Dielectric properties of CF_3SO_2F/N_2 and CF_3SO_2F/CO_2 mixtures as a substitute to SF_6[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(35): 15796-15804.

[11] LONG Y X, GUO L P, WANG Y, et al. Electron swarms parameters in cf_3so_2f as an alternative gas to SF_6[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(24): 11355-11358.
[12] ZHANG L, PENG R C, HUANG Y J, et al. Toxic study on the new eco-friendly insulating gas trifluoromethanesulfonyl fluoride: a substitute for SF_6[J]. Sustainability, 2022, 14(9): 5239.
[13] ARREGUI F J. Sensors based on nanostructured materials[M]. New York, USA: Springer, 2009.
[14] DONARELLI M, PREZIOSO S, PERROZZI F, et al. Response to NO_2 and other gases of resistive chemically exfoliated MoS_2-based gas sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 207: 602-613.
[15] OPREA A, BÂRSAN N, WEIMAR U. Work function changes in gas sensitive materials: Fundamentals and applications[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 142(2): 470-493.
[16] ZHANG S Y, LIU Z, LIU Y Y, et al. Electrical characterizations of planar Ga_2O_3 schottky barrier diodes[J]. Micromachines, 2021, 12(3): 259.
[17] ZHOU H, ZHANG J C, ZHANG C F, et al. A review of the most recent progresses of state-of-art gallium oxide power devices[J]. Journal of Semiconductors, 2019, 40(1): 011803.
[18] LEE C T, YAN J T. Investigation of a metal-insulator-semiconductor Pt/mixed Al_2O_3 and Ga_2O_3 insulator/AlGaN hydrogen sensor[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(8): J281.
[19] ZHAI H C, WU Z Y, FANG Z L. Recent progress of Ga_2O_3-based gas sensors[J]. Ceramics International, 2022, 48(17): 24213-24233.
[20] LAMPE U, FLEISCHER M, MEIXNER H. Lambda measurement with Ga_2O_3[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1994, 17(3): 187-196.
[21] MA L L, FAN D W, NIU X S. Preparation and NO_2-gas sensing property of individual β-Ga_2O_3 nanobelt[J]. Chinese Physics B, 2010, 19(7): 076102.
[22] VARLEY J B, WEBER J R, JANOTTI A, et al. Oxygen vacancies and donor impurities in β-Ga_2O_3[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(14): 142106.
[23] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15-50.
[24] MORTENSEN J J, HANSEN L B, JACOBSEN K W. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method[J]. Physical Review B, 2005, 71(3): 035109.
[25] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
[26] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential[J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 118(18): 8207-8215.
[27] WANG M E, MU S, VAN DE CHRIS G G. Role of Ga and in adatoms in the epitaxial growth of β-Ga2O3[J]. Physical Review B, 2020, 102(3): 035303.
[28] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188-5192.
[29] GRIMME S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. Journal of Computational Chemistry, 2006, 27(15): 1787-1799.
[30] XU S Y, YIN Y H, NIU H, et al. Adsorption and diffusion of alkali atoms on FeX2(X= Se, S) surfaces for potassium-ion battery applications[J]. Applied Surface Science, 2021, 536: 147774.
[31] TANG W, SANVILLE E, HENKELMAN G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(8): 084204.
[32] GECIM G, OZEKMEKCI M, FELLAH M F. Ga and Ge-doped graphene structures: A DFT study of sensor applications for methanol[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2020, 1180: 112828.
[33] GUO H, YIN Y, NIU H, et al. Tunable contacts and device performances in graphene/group-III monochalcogenides MX (M= In, Ga; X= S, Se) van der Waals heterostructures[J]. Journal of Applied Physics, 2021, 130(14): 144303.
[34] GUO H L, ZHANG Z F, GUO Y Z, et al. Impact of the interface vacancy on Schottky barrier height for Au/AlN polar interfaces[J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144650.
[35] MAO Z, DONG S J, LI J S, et al. Applied biaxial strain induced tunable sensing performance of green phosphorene monolayer towards small molecules: a DFT study[J]. Applied Surface Science, 2021, 536: 147759.
[36] ZHAO J L, HUANG X R, YIN Y H, et al. Two-dimensional gallium oxide monolayer for gas-sensing application[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(24): 5813-5820.
[37] LEE A P, REEDY B J. Temperature modulation in semiconductor gas sensing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, 60(1): 35-42.
[38] QIN X, LUO C C, LI Y Q, et al. InP3 monolayer as a promising 2D sensing material in SF6 insulation devices[J]. ACS Omega, 2021, 6(44): 29752-29758.
[39] WANG D W, YANG A J, LAN T S, et al. Tellurene based chemical sensor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(46): 26326-26333.



韩　蓉
1997—，女，博士生
主要从事宽禁带半导体在新型环保绝缘气体纳米传感器与光电器件中的应用研究
E-mail: hanrong@whu.edu.cn

HAN Rong
Ph.D. candidate



郭宇铮(通信作者)
1985—，男，博士，教授，博导
主要从事高电压技术与电工理论新技术的研究工作
E-mail: yguo@whu.edu.cn

GUO Yuzheng
Ph.D., Professor
Corresponding author

收稿日期　2022-05-30　修回日期　2023-01-20　　编辑　何秋萍