

半导体敏感器件及其应用丛书

气、湿敏感器件及其应用

康昌鹤 唐省吾 等 编著

科学出版社

1988

半导体敏感器件及其应用丛书

气、湿敏感器件及其应用

康昌鹤 唐省吾 等 编著

科学出版社

1988

半导体敏感器件及其应用丛书

序 言

半导体敏感技术是一门新兴技术，近几年发展较快，各种半导体敏感器件及其传感器日新月异，在国防、国民经济各部门以及人们的日常生活中得到越来越广泛的应用。

半导体敏感器件及其传感器能够把力、热、光、磁、气、湿度、射线、离子等物理、化学和生物等非电量转换成电信息，它具有体积小、精度高、灵敏度高、成本低、便于集成化、多功能化、易与微机接口等特点，从而被广泛用于国防建设、工农业生产、交通监控、灾害报警、医疗监护、自动控制和机器人、生命与宇宙科学研究，以及家用电器等各个领域。特别是作为摄取信息的功能部件，它已成为计算机检测与控制系统中不可缺少的重要组成部分，越来越受到人们的普遍重视。许多国家都把它列为八十年代的关键技术之一。

为了促进这门新兴技术的发展，电子工业部中国电子器件工业总公司于一九八三年八月召开了“全国半导体敏感器件工作会议”。会议商定集中全国部分高等院校、研究所和工厂中多年从事半导体敏感器件与传感器研究、生产和应用的专家、学者共同编写一套半导体敏感器件及其应用丛书。

为了加快编写速度，使这套丛书尽快与读者见面，在中国电子器件工业总公司领导下成立了该丛书编审组，由半导体敏感器件技术攻关组赵志刚、张博新、吕家骧、周立等人具体负责丛书编审的组织工作。编写工作是在广泛搜集国内外先

进技术资料的基础上,并结合作者们多年来积累的实践经验进行的,在编写过程中,始终贯彻百花齐放,百家争鸣的方针,力求使该丛书具有科学性、系统性、先进性和实用性。从编写大纲的确定、编写、修改、直至终审定稿,始终采用个人撰写、集体会审和专家学者终审相结合的方法,从而进一步保证这套丛书的质量。

半导体敏感器件及其应用丛书共有九册:

《力学量敏感器件及其应用》;

《光敏感器件及其应用》;

《磁敏感器件及其应用》;

《气、湿敏感器件及其应用》;

《离子敏感器件及其应用》;

《温度敏感器件及其应用》;

《传感器与微型机》;

《半导体致冷器件及其应用》;

《光电池及其应用》。

半导体敏感器件及其应用丛书编审组成员为:

陈文华、赵志刚、张博新、吕家骥、周立、刘恩科、黄得星、刘振茂、钟广学、程道喜、张澄、牛德芳、马英仁、齐丕智、康昌鹤、唐省吾、黄德培、方培生、张联铎、虞惇、陆瑞良、马德和、寇云起。

半导体敏感器件及其应用丛书

编 审 组

前 言

人类的日常生活和生产活动与周围气氛环境紧密相关。气氛的变化对人类有极大的影响。例如,气氛中缺氧,会使人感到窒息甚至昏迷致死。气氛中含有毒气体,则会给人带来更大危害。特别是近年来使用可燃性气体的家庭越来越多,可燃性气体的泄漏会引起爆炸和火灾,使人的生命和财产遭受巨大的损失。同样,气氛中水份的含量多少(即湿度)调节不好,会使人感到不适乃至引起疾病。仓库内湿度控制不当,还会使储存的粮食等物质腐烂变质。正因为气氛与人类的生命财产密切相关,所以人类很早就开始了对气氛的检测和控制方法的研究。对气体的成分和种类的检测曾是分析工作者的任务,而对湿度的测量则在 200 多年前就有了记载。随着科学技术的发展,对气氛的检测不仅要迅速和准确,而且还要求把获取的信息以电信号的形式输送出来,以便运用电子计算机进行检测和控制。此外还要求检测系统体积小,重量轻。所以传统的气氛检测方式,因上述种种原因而不能胜任。这样一来,气体敏感器件和湿度敏感器件就应运而生。由于半导体气敏和湿敏器件具有体积小,耗电低,灵敏度高并且能很方便地将被检测量转变为电信号,所以,受到人们的重视,发展很快。

《气、湿敏感器件及其应用》是半导体敏感器件及其应用丛书的一个分册。考虑到气敏器件与湿敏器件的特点,全书分为两篇。第一篇是气敏器件,第二篇是湿敏器件。在第一篇内以 SnO_2 系气敏器件为主,对气敏器件的原理、制造、特性

及应用作比较详细的介绍。在第二篇中除了介绍半导体湿敏器件外,考虑到湿敏器件的实际情况,对非半导体湿敏器件也作一些介绍。

本书最初由杨树人任主编,因他出国学习,改由康昌鹤、唐省吾任主编。第一、三、五、十一章的部分内容由杨树人执笔。第一、三、四、五章的部分内容由康昌鹤执笔。第二、六章由寇云起执笔。第四章的部分内容由刘家泰执笔。第七、八、九、十、十一、十二等章由唐省吾执笔。第十三章由马玉华执笔。其中,第十章部分内容由杜子卿执笔,第七章部分内容由骆如枋执笔。在本书编写过程中,黑龙江大学的刘双同志、中国科学院上海冶金研究所毛平天同志以及哈尔滨通江晶体管厂的张伟、吴瑞林、刘海波等同志都为本书提供了许多宝贵资料,在此向他们表示感谢。全书两篇,分别由康昌鹤和唐省吾负责整理编写,由黄得星、刘振茂负责主审,经半导体敏感器件及其应用丛书编审组审阅定稿。

由于编者水平所限,本书错误之处在所难免,恳请读者予以批评指正。

编著者

目 录

第一篇 半导体气体敏感器件

第一章 半导体气敏器件及其原理	5
1.1 半导体气敏器件	5
1.1.1 半导体气敏器件发展的历史	5
1.1.2 半导体气敏器件材料	6
1.1.3 半导体气敏器件的分类	8
1.2 氧化物半导体的物理化学性质	9
1.2.1 典型氧化物半导体的晶体结构	9
1.2.2 氧化物半导体的点缺陷	14
1.2.3 氧化物半导体电学性质的控制	17
1.3 半导体气敏器件原理	22
1.3.1 半导体表面	22
1.3.2 晶粒界面	25
1.3.3 金属与半导体接触	26
1.3.4 半导体气敏器件工作机理	28
第二章 SnO_2 系半导体气敏器件	32
2.1 概述	32
2.2 SnO_2 基本性质	33
2.3 SnO_2 制备方法	38
2.4 SnO_2 气敏器件的种类	41
2.4.1 烧结型 SnO_2 气敏器件	41
2.4.2 薄膜型 SnO_2 气敏器件	45
2.4.3 厚膜型 SnO_2 气敏器件	49
2.4.4 多层薄膜型气敏器件	51
2.4.5 混合厚膜型气敏器件	53

2.5	烧结型 SnO_2 半导体气敏器件制备工艺	57
2.5.1	工艺流程	58
2.5.2	典型工艺过程	58
2.5.3	主要工艺参数和添加剂的选择	61
2.6	SnO_2 气敏器件检测气体机理	64
2.6.1	基本模型	64
2.6.2	SnO_2 气敏器件工作原理	68
2.7	SnO_2 气敏器件特性参数及测试电路	69
2.7.1	主要特性参数	69
2.7.2	基本测试电路	73
2.8	SnO_2 气敏器件测试气氛条件和校准试验装置	79
2.8.1	测试气氛条件	79
2.8.2	SnO_2 气敏器件校准试验装置	87
2.9	烧结型 SnO_2 气敏器件基本性能	91
2.9.1	灵敏度特性	91
2.9.2	温湿度特性	94
2.9.3	加热特性	95
2.9.4	初期恢复特性	95
2.9.5	初期稳定特性	97
2.9.6	长期工作稳定性	98
第三章	Fe_2O_3 系和 Nb_2O_5 系气敏器件	99
3.1	氧化铁系气敏器件的制造方法	99
3.2	氧化铁系气敏器件的工作原理	100
3.3	氧化铁系气敏器件的特性	101
3.3.1	器件的灵敏度特性	101
3.3.2	初期稳定特性及响应特性	103
3.3.3	器件灵敏度与环境温度和湿度的关系	103
3.3.4	寿命特性	105
3.4	五氧化二铌气敏器件	106
3.4.1	氧敏器件的工作原理	108
3.4.2	氧敏器件材料的选定	110

3.4.3	器件结构	113
3.4.4	试验装置和试验方法	113
3.4.5	氧敏器件特性	115
第四章	结型和 MOS 型半导体气敏器件	119
4.1	肖特基二极管气敏器件	119
4.2	MOS 气敏二极管	120
4.3	MOSFET 气敏器件	122
4.3.1	Pd-MOSFET 氢敏器件的工作机理	122
4.3.2	Pd-MOSFET 氢敏器件性能	125
4.3.3	Pd-MOSFET 氢敏器件的制造	129
第五章	其它半导体气敏器件及其发展	138
5.1	ZnO 系半导体气敏器件	138
5.1.1	ZnO 气敏器件的制作	140
5.1.2	ZnO 气敏器件的特性	142
5.1.3	ZnO 气敏器件的改进	143
5.2	复合氧化物系气敏器件	147
5.3	V ₂ O ₅ 系半导体气敏器件	148
5.4	ZrO ₂ 系氧敏器件	149
5.5	CoO 系氧敏器件	151
5.6	有机半导体气敏器件	152
5.7	半导体气敏器件的发展	153
第六章	半导体气敏器件的应用	162
6.1	半导体气敏器件的应用分类	162
6.2	从气敏器件取出信号的种类	164
6.3	气敏器件输出信号处理方法	165
6.4	应用半导体气敏器件的辅助电路	166
6.4.1	温湿度补偿电路	166
6.4.2	防止通电初期误动作电路	167
6.4.3	稳定加热电压电路	167
6.4.4	加热器断线报知电路	168
6.4.5	多功能辅助电路	170

6.5	可燃性气体的探测和检漏	170
6.5.1	便携式气体探测器	171
6.5.2	袖珍式气体检漏仪	171
6.5.3	便携式防爆气体检漏仪	172
6.6	可燃性气体泄漏报警	172
6.6.1	家用气体报警器	172
6.6.2	城市煤气报警器	176
6.6.3	工业用气体泄漏报警器	176
6.7	火灾烟雾报警器	181
6.8	空气净化换气扇	183
6.9	酒精探测器	184
6.9.1	便携式酒精测试仪	184
6.9.2	数字式酒精探测器	186
6.9.3	酒精继电器	186
6.10	一氧化碳探测器	188
6.11	变压器故障检测	189
6.12	气体分析仪器	191
6.13	电子灶	191
6.14	混合厚膜型气敏器件的应用——新型城市煤气报警 器	193
6.15	半导体氢敏器件的应用	196
6.15.1	氢敏器件测氢基本电路	197
6.15.2	氢气探测的实用电路	198

第二篇 半导体湿度敏感器件及其应用

第七章	湿度及其有关的基本知识	205
7.1	湿度及其表示方法	205
7.2	常用湿度计	210
7.3	湿度敏感器件的特性参数	213
7.3.1	湿度量程	214
7.3.2	感湿特征量——相对湿度特性曲线	215

7.3.3	灵敏度	216
7.3.4	湿度温度系数	216
7.3.5	响应时间	217
7.3.6	湿滞回线和湿滞迥差	219
7.4	湿度敏感器件的标定及其设备	220
7.4.1	湿度敏感器件定量标定的原则	220
7.4.2	相对湿度的标定方法及设备	222
7.4.3	绝对湿度的标定方法及设备	226
第八章	烧结型半导体陶瓷湿度敏感器件	232
8.1	烧结型半导体陶瓷湿度敏感器件的工作机理	232
8.1.1	湿敏半导体陶瓷的电子过程	233
8.1.2	湿敏半导体陶瓷的离子导电理论	237
8.2	MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ 半导体陶瓷湿度敏感器件	239
8.2.1	MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ 湿敏器件的结构及制备	239
8.2.2	原材料的配比及讨论	241
8.2.3	MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ 湿敏器件的性能	245
8.3	MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ 湿-气多功能敏感器件	248
8.3.1	器件的气体吸附导电机理	248
8.3.2	器件的结构与特性	250
8.4	湿-温多功能敏感器件	253
8.4.1	BaTiO ₃ -SrTiO ₃ 半导体陶瓷器件	253
8.4.2	Mn ₂ O ₃ -TiO ₂ 半导体陶瓷器件	259
8.5	烧结型半导体陶瓷湿度敏感器件综述	263
第九章	涂覆膜型陶瓷湿度敏感器件	265
9.1	涂覆膜型 Fe ₃ O ₄ 湿敏器件的结构与感湿机理	265
9.2	涂覆膜型 Fe ₃ O ₄ 湿敏器件的制备	268
9.2.1	基片的要求与选择	269
9.2.2	金属电极的制作	270
9.2.3	Fe ₃ O ₄ 粉料的制备	271
9.2.4	感湿膜的涂覆	273
9.3	涂覆膜型 Fe ₃ O ₄ 湿敏器件的性能与主要技术指标	275
9.4	涂覆膜型 Al ₂ O ₃ 湿敏器件	279
第十章	多孔氧化物湿敏器件	284

10.1 多孔 Al_2O_3 湿敏器件	284
10.1.1 多孔 Al_2O_3 湿敏器件的结构及其感湿机理	285
10.1.2 多孔 Al_2O_3 湿敏器件的制备	292
10.1.3 多孔 Al_2O_3 湿敏器件的特性	296
10.2 硅 MOS 型 Al_2O_3 湿敏器件	307
10.2.1 硅 MOS 型 Al_2O_3 湿敏器件的设计和结构	307
10.2.2 硅 MOS 型 Al_2O_3 湿敏器件的特性	308
10.3 微型多孔 SiO_2 湿敏器件	310
第十一章 元素半导体、结型和 MOS 型湿敏器件	317
11.1 元素半导体湿敏器件	317
11.1.1 锗薄膜湿敏器件	317
11.1.2 硒薄膜湿敏器件	319
11.1.3 硅湿敏器件	321
11.2 湿敏 MOS 场效应管	323
11.3 湿敏结型器件	330
第十二章 其它感湿膜湿敏器件	336
12.1 氯化锂湿敏器件	336
12.1.1 氯化锂湿敏器件的工作机理及特性	336
12.1.2 氯化锂湿敏器件的制作和结构	343
12.2 羟乙基纤维素碳湿敏器件	354
12.2.1 羟乙基纤维素碳湿敏器件的工作机理	354
12.2.2 羟乙基纤维素碳湿敏器件的制备及特性	357
12.2.3 讨论及其它	363
12.3 高分子电解质(聚苯乙烯磺酸锂)湿敏器件	365
12.3.1 聚苯乙烯磺酸锂湿敏器件的工作机理	365
12.3.2 聚苯乙烯磺酸锂湿敏器件的制备	367
12.3.3 聚苯乙烯磺酸锂湿敏器件的特性	369
12.3.4 其它高分子电解质湿敏器件	372
第十三章 湿敏器件的测量与应用电路	373
13.1 湿敏器件的测量电路	373
13.2 湿敏器件感湿特性曲线的线性化	384
13.3 湿敏器件的应用	400
参考文献	404

第一篇 半导体气体敏感器件

随着科学技术的发展,工业生产规模逐渐扩大,产品的种类不断增多,在生产中使用的气体原料和在生产过程中产生的气体的种类和数量也不断增加。这些气体物质中有些是易燃易爆的,有些是有毒的。它们若泄漏到空气中就会严重地污染环境并有产生爆炸、火灾及使人中毒的潜在危险。

另一方面,随着生产的发展,人类的生活水平不断提高,液化石油气、城市煤气及天然气做为家庭用燃料迅速普及。由于这些可燃性气体的泄漏所引起的爆炸和火灾事故也日益增多。

为了确保安全,防患于未然,就需要对各种可燃性气体、有毒性气体进行定量分析和检测。目前实用气体检测方法有很多种,见表1和表2。

由表1和表2可见,接触燃烧法和使用半导体气敏器件的这两种检测方法具有使用方便,价格便宜并且可以把气体的浓度作为电信号取出的特点。因此,这两种方法作为可燃性气体及有毒气体的检测方法而得到了迅速发展。

接触燃烧法很早就开始用来检测煤矿中的甲烷。这种方法的原理是当白金加热丝上的催化剂与可燃性气体接触时,由于催化剂的作用使气体燃烧而引起温度上升,导致白金丝电阻增大,以此检测可燃性气体。由此得到的输出电信号是与气体的浓度成正比的。这种方法不受水蒸气影响,但由于催化剂长期使用容易劣化和中毒,使器件性能下降或失效。其电信号随可燃性气体的浓度改变的变化量比较小,需要设置

表 1 目前所采用的气体检测方法及所检测的气体

气 体 检测/方法	NO _x	CO CO ₂	SO ₂ H ₂ S	O ₃ 臭氧	H ₂ CS ₂ Cl ₂	C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ C ₄ H ₁₀ 等	C _n H _{2n} C _n H _{2n-2} C _n H _{2n-6}	NH ₃	C ₂ H ₂ N	HCN
电 学 方 法										
1 溶液导电机法	0	0	0		0			0		
2 定电位电解法	0	0	0	0	0			0		
3 原电池法	0	0	0		0			0		
4 电量法	0	0	0		0			0		0
5 隔膜电极法										
光 学 方 法 (包 括 发 光)										
6 红外线吸收法	0	0	0		0	0	0	0	0	0
7 可见光吸收光度法	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8 干涉法	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9 化学发光法	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 试验纸光电光度法										
电 学 方 法										
11 火焰离子法		0				0	0	0	0	
12 热导法		0				0	0	0	0	
13 接触燃烧法		0				0	0	0	0	
14 半导体气敏器件		0		0	0	0	0	0	0	
其 他 方 法										
15 气体色谱法	0	0	0		0	0	0	0	0	0

表 2 各种气体检测方法的特性比较

特性 检测方法	灵敏度	可靠性	选择性	响应 时间	稳定性	简易程度	是否需要 采样系统	经济性	测量范围	维修	是否需要 辅助气体
电 化 学 方 法											
1 溶液导电极法	好	好	好	好 (20-30sec)	好	简单	需要	中等价格	广泛范围	经常	需要
2 定电位电极法											
3 原电池法											
4 电量法											
5 隔膜电极法											
光 学 方 法 (包 括 发 光)											
6 红外线吸收法	稍好	好	相当好	好	好	中等复杂	需要	中等价格	相当广泛	经常	不需要
7 可见光吸收法											
8 光干涉法											
9 化学发光法											
10 试纸纸光电光度法											
电 学 方 法											
11 氢火焰离子法	相当好	好	稍好	好	稍好	中等复杂	需要	中等价格	10 ⁻⁶ ~100%	经常	需要
12 热导法											
13 接触燃烧法											
14 半导体气敏器件											
其 他 方 法											
15 气体色谱法	非常好	非常好	非常好	不好	非常好	非常复杂	需要	价格高	10 ⁻⁶ ~100%	经常	需要

(非常好>相当好>好>稍好>不好)

放大线路,从而增加了它的成本,这是它的不足之处。

半导体气敏器件是六十年代初期研制成功的,最先研制的是 ZnO 薄膜器件。它是利用加热条件下, ZnO 薄膜电阻随接触的可燃性气体浓度的增加而下降的特性,实现对可燃性气体的检测。继而又发现,在 SnO_2 烧结体中添加 Pt 或 Pd 等贵金属作增感剂对检测可燃性气体也是有效的,并采取了一些措施,克服了机械强度和稳定性等在实际应用方面的不足。1968 年在日本投入市场,从而诞生了半导体气体敏感器件。随后又研制了其它材料的半导体气敏器件,开辟了气敏器件的新天地。

半导体气敏器件灵敏度高,若在气氛中含有不到千分之一的待测气体时,器件的阻值就会产生足够大的变化,通过简单的电路就可以得到足够大的输出信号,可供检漏、报警、分析测量等方面使用。此外,它还具有结构简单、不需要放大电路、使用方便、价格便宜等优点。因此,得到了迅速的发展。

半导体气敏器件之所以能得到迅速发展,除其本身具有的优点外,还由于人们对可燃性和有毒性气体所引起灾害的日益重视,迫切要求在有可燃性和有毒性气体的场所设置报警装置。另一方面,随着科学技术的发展,气敏器件可与大规模集成电路、微处理机、计算机等结合起来,应用于各种机器的控制、公害的防止、医疗器械、汽车燃料的空燃比控制等方面,而且其应用面还在不断扩大。

半导体气敏器件在我国已有十多年的研究和生产的历史。在这十多年的时间里,我国从事气敏研制人员做了大量的工作,今后应加强基础理论研究,在开展多品种气敏器件的研制、降低价格,尤其在扩大应用方面做更多的工作,以推动我国半导体气敏器件的发展。本篇将介绍半导体气敏器件的种类、工作原理、特性及其应用。

第一章 半导体气敏器件及其原理

1.1 半导体气敏器件^[1]

1.1.1 半导体气敏器件发展的历史

半导体气敏材料及其敏感器件的研制和生产已有三十多年的历史,如表 1.1 所示。从四十年代末到五十年代着重开展了以半导体材料对气体吸附现象为中心的基础研究工作,到六十年代之后,才开始转向以应用为重点,以实用化为目的的研制阶段。前期的基础部分研究工作主要是欧美研究者进行的,而后期的应用部分研究工作主要是日本的研究者进行的。1968 年 SnO_2 系列气敏器件,1978 年 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件先后达到了实用化程度,做为商品投入市场。

表 1.1 半导体气敏器件研究的历史年代表

年 代	研究者、发明者	材 料	检 测 法
1948	T. J. Gray	Cu_2O 膜	电 阻
1954	J. Bardeen 等	Ge	表面光 电效应
1955	G. Heiland	ZnO	电 阻
1955	K. Hanff	一般半导体(理论 研究)	—
1956	Y. Kubokawa	ZnO_x ZnO-MoO_3 $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$	} 电 阻

续表

年 代	研究者、发明者	材 料	检 测 法
1957	A. Bielaski 等	ZnO, Cr ₂ O ₃ , MgO, NiO 等	电 阻
1960	多羅間公雄	<u>V₂O₅</u>	
1962	清山等	ZnO	电 阻
1962	田口尚義	SnO ₂	电 阻
1967	P. J. Sharez	WO ₃ +贵金属	电 阻
1975	一ノ瀬昇	ZnO+Pt, Pd	电 阻
1977	中谷吉彦等	γ -Fe ₂ O ₃	电 阻
1977	武田義章	SnO ₂ -ThO ₂	电 阻
1978	M. Nitta 等	SnO ₂ -ThO ₂	振 荡
1979	中谷吉彦等	α -Fe ₂ O ₃	电 阻

1.1.2 半导体气敏器件材料

1962年, ZnO 半导体气敏器件的研制成功,特别是1968年 SnO₂ 系列气敏器件的商品化,促使人们去寻找新的半导体气敏材料。表 1.2 列出已发表的各种半导体气敏材料、添加剂和器件的特性。

表 1.2 各种半导体气敏材料

母体材料	添 加 剂	被 测 气 体	使用温度(°C)
SnO ₂	PdO, Pd	CO, C ₂ H ₆ , 酒精	200—300
SnO ₂ +SnCl ₂	Pt, Pd, 过渡金属	CO, C ₂ H ₆	200—300
SnO ₂	PdCl ₂ , SbCl ₃	CH ₄ , C ₂ H ₆ , CO	300—500
SnO ₂	MgO+PdO	还原性气体	150

续表

母体材料	添加剂	被测气体	使用温度(°C)
SnO ₂	Sb ₂ O ₃ , TiO ₂	CO, 酒精, 液化气	250—300
SnO ₂	V ₂ O ₅ , Cu 及稀土金属	酒精等易燃气体	250—400
SnO ₂	Sb ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃	还原性气体	500—800
SnO ₂	过渡金属	还原性气体	250—300
SnO ₂	Bi ₂ O ₃ , WO ₃ , 陶土	碳氢化合物系还原 性气体	200—300
ZnO		还原性及氧化性气体	
ZnO	V ₂ O ₅ , Ag ₂ O	酒精, 丙酮等	250—400
ZnO	Pd, Pt	易燃性气体	
(LnM)BO ₃		酒精, CO, NO ₂	270—290
WO ₃ , MoO ₃ , CrO ₃	Pt, Ir, Rh, Pd等	还原性气体	600—900
氧化物 PN 结		还原, 氧化性气体	600—900
TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ , M ₂ O ₃ -ZrO ₂ (M=Sc, Yb, Y, Sm, La)		氧化性气体	400—800
		车辆废气等	600—900
Pb(Zr, Ti)O ₃		车辆废气等	600—900
氧化锆		车辆废气等	600—900
BaTiO ₃	SnO ₂ , ZnO, 稀土	车辆废气等	100—400
WO ₃	Pt, 过渡金属	还原性气体	
V ₂ O ₅	Ag	NO ₂	
In ₂ O ₃	Pt	可燃性气体	
C		还原性气体	
热敏铁氧体		H ₂ , 城市煤气	

续表

母体材料	添加剂	被测气体	使用温度(°C)
活性氧化铝, 硅胶沸石等	活性炭有机体	有机气体, CO, SO ₂ 等	室 温
靛蓝等有机半 导体		SO ₂ , NH ₃ , 氨	室 温
Si (Pd- MOSFET)		H ₂	150

1.1.3 半导体气敏器件的分类

半导体气敏器件的分类方法很多。按照使用的基本材料来分,可分为 SnO₂ 系、ZnO 系、Fe₂O₃ 系等;按照被检测气体对象来分,可分为氧敏器件、酒敏器件、氢敏器件等;按照制作方法和结构形式等,可分为烧结型、薄膜型、厚膜型、结型等气敏器件;还可以按其工作原理来分,分为电阻型、非电阻型,如表 1.3 所示。

表 1.3 半导体气敏器件的分类

	所利用的特性	气敏器件例	工作温度	代表性被检测气体
电 阻 型	表面电阻控制型	SnO ₂ , ZnO	室温—450°C	可燃性气体
	体电阻控制型	γ-Fe ₂ O ₃ TiO ₂ CoO—MgO	300—450°C 700°C以上	乙醇, 可燃性气体 O ₂
非 电 阻 型	表面电位	Ag ₂ O	室 温	硫 醇
	二极管整流特性	Pd/TiO ₂	室温—200°C	H ₂ , CO, 乙醇
	晶体管特性	Pd-MOSFET	150°C	H ₂ , H ₂ S

大部分半导体气敏器件具有如表 1.3 所示的电阻型和非电阻型。现在商品化的是用 SnO_2 、 ZnO 等氧化物半导体材料制造的器件。从其阻值的变化可测知被测气体的浓度。作为器件结构来说主要是烧结体，除此之外也研究了厚膜和薄膜形式的器件，但目前市场出售的大部分是多孔型烧结体。这种形式的半导体气敏器件又依据半导体器件与气体相互作用是否只限于半导体表面还是涉及体内，可再分为表面电阻控制型和体电阻控制型。当然也有分不清楚的情况。这种分类方法对于气敏器件的工作机理探讨，还是有用的。

非电阻型是利用半导体器件的其他电学参数来检测气体的，如利用肖特基二极管的伏安特性的变化或 Pd-MOSFET 阈值电压的变化。目前这类气敏器件只限于 H_2 、CO 等有限几类气体的检测。

1.2 氧化物半导体的物理化学性质^[2]

气体敏感器件多数是采用氧化物半导体材料制造的。为此，在这里介绍一些氧化物半导体的物理化学性质。

1.2.1 典型氧化物半导体的晶体结构

常见的氧化物有 MO 型、 MO_2 型、 M_2O_3 型、 M_2O 型、 ABO_3 型和 AB_2O_4 型等。M 表示金属元素，A、B 分别表示氧化物中的两种不同的金属元素。O 代表氧元素。下面对它们的晶体结构给予简单的介绍。

1. MO 型氧化物晶体结构

多数 MO 型氧化物晶体结构是氯化钠型的。但也有的是纤锌矿型结构。氯化钠型结构如图 1.1 所示，是由两个面心

立方格子套构而成。正、负离子间的配位数均为 6。NiO 属于这种结构。

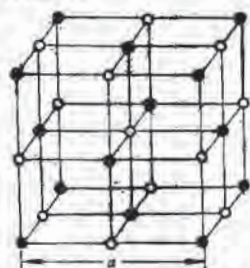


图 1.1 氯化钠结构的 MO 型氧化物晶胞图 a —晶格常数, \circ —氧离子, \bullet —金属离子

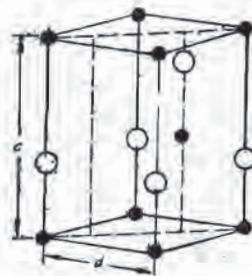


图 1.2 纤锌矿结构的 MO 型氧化物晶胞图 a —晶格常数, \circ —氧离子, \bullet —金属离子, c —晶格常数

纤锌矿结构是六角对称的,其晶胞中含有两个 MO 分子,配位数为 4。晶胞结构如图 1.2 所示。ZnO 属于这类氧化物。

2. MO₂ 型氧化物晶体结构

多数 MO₂ 型氧化物具有萤石结构或金红石结构。萤石结构由密堆积面心立方的正离子晶格所组成,以正离子为顶

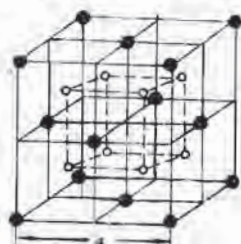


图 1.3 萤石结构的 MO₂ 型氧化物晶胞图 a —晶格常数, \circ —氧离子, \bullet —金属离子

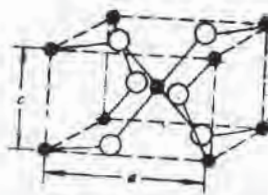


图 1.4 金红石结构的 MO₂ 型氧化物晶胞图 a 和 c —晶格常数, \circ —氧离子, \bullet —金属离子

点所组成的四面体中心为负离子所占据。正离子配位数为 8，负离子配位数为 4，其晶胞如图 1.3 所示。金红石结构是四角对称点阵，它的晶胞是体心正交平行六面体，其体心和顶角由正离子占据。正离子配位数为 6，负离子配位数为 3，其晶胞结构见图 1.4。制作气敏器件的 SnO_2 就属于这种晶体结构。

3. M_2O_3 型氧化物晶体结构

许多 M_2O_3 型氧化物晶体为刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 结构，属于三斜晶系，类似于斜方扭曲了的氯化钠型结构，其晶胞结构如图 1.5 所示。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属于这种晶体结构。



图 1.5 刚玉结构的 M_2O_3 型氧化物晶胞图 ○—氧离子，●—金属离子

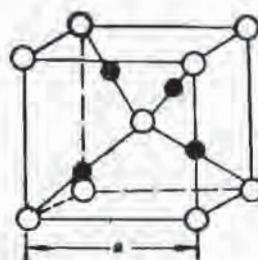


图 1.6 赤铜矿结构的 M_2O 型氧化物晶胞图 ○—氧离子，●—金属离子， a —晶格常数

4. M_2O 型氧化物晶体结构

M_2O 型氧化物在自然界中存在很少，其结构为赤铜矿型 (Cu_2O)，其中每个负离子为 4 个正离子所包围。晶胞结构如图 1.6 所示。

5. ABO_3 型氧化物晶体结构

许多 ABO_3 型氧化物晶体具有钙钛矿型结构 ($CaTiO_3$),

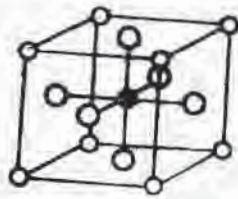


图 1.7 钙钛矿结构的 ABO_3 型氧化物晶胞图
○—A 离子,
●—B 离子, ○—氧离子

其晶胞结构如图 1.7 所示。氧离子和 A 金属离子一起按立方密堆积排列, B 金属离子位于氧八面体空隙中。在这个立方晶胞中, A 离子位于立方体的顶点上, B 离子位于立方体的体心位置, 而氧离子则位于立方体的面心位置。 $LaNiO_3$ 属于这种晶体结构。

6. AB_2O_4 型氧化物晶体结构

这类氧化物多数具有尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 结构或反尖晶石结构, 而且具有反尖晶石结构的过渡金属氧化物更具有重要的价值。尖晶石结构的单位晶胞由 8 个小立方单元组成, 共有 8 个 A 离子, 16 个 B 离子和 32 个氧离子。小立方单元又可按金属离子位置的不同分为 A 型和 B 型两种, 如图 1.8 和图 1.9 所示。在每个小单元中, 4 个氧离子位于体心和顶点连线的中点上。在 A 型结构中体心位置为 A 离子, 其它 8 个 A 离子位于晶胞的顶点, 还有 6 个位于面心上, 共有 A 离子数为 $1 \times 4 + 1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 8$ 。在 B 型结构中, 每个小立方单元中有 4 个 B 离子, 位于体心与顶点连线的中点上且与氧离子对称, 所以晶胞含有 $4 \times 4 = 16$ 个 B 离子。整个晶胞由于氧离子半径很大, 因此实际上是以氧离子密堆积而成, 而金属离子则是位于氧离子形成的四面体和八面体的中心, 如图 1.10 所示。四面体中心为 A 离子, 八面体中心为 B 离子的是正尖晶石结构。若四面体中心为 B 离子所占有, 八面体中

心, A 、 B 离子各占一半时则是反尖晶石结构。

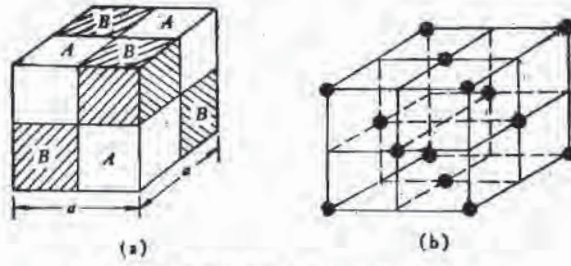


图 1.8 由 8 个小立方单元组成的单位晶胞

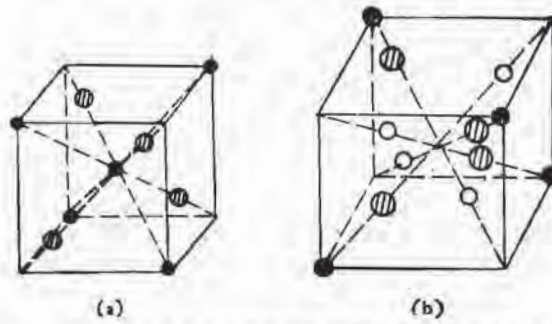


图 1.9 金属离子在小立方单元中的晶体学位置 (a) A 型小立方单元, (b) B 型小立方单元 ●—— A 离子, ○—— B 离子
⊙——氧离子

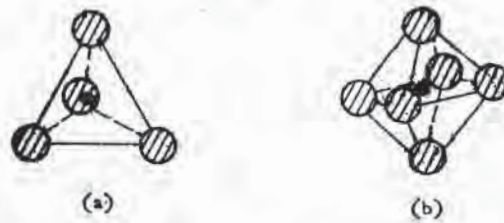


图 1.10 金属离子在四面体(a)和八面体(b)中的位置
●—— A 离子, ○—— B 离子, ⊙——氧离子

1.2.2 氧化物半导体的点缺陷

氧化物是由氧元素和金属元素组成的,因此,晶体内含有种种点缺陷。这些点缺陷对氧化物的电学性质有很重要的影响。下面以 MO 型氧化物为例加以说明。

1. 点缺陷

MO 型氧化物晶体多数是 NaCl 型结构,可以看成是由 M 和 O 的两套格子套构而成的。在晶体生长时可能生成氧离子空位 V_O , 金属离子空位 V_M , 氧间隙原子 O_i 和金属间隙原子 M_i 等点缺陷,如图 1.11(a)所示。此外也可能还有 M 格点被 O 原子占据, O 格点被 M 原子占据,生成所谓反结构缺陷 M_O 、 O_M , 如图 1.11(b)所示。

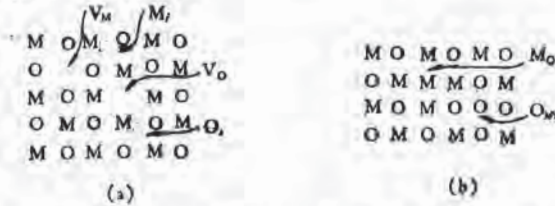


图 1.11 MO 型晶体中的点缺陷(a)空位与间隙原子, (b)反结构缺陷

MO 型晶体中除上述点缺陷外,在晶体中掺入杂质原子

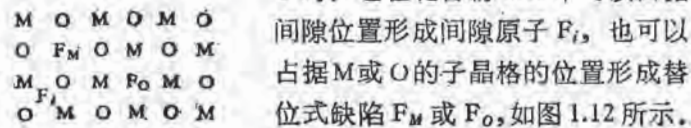


图 1.12 掺入杂质形成的缺陷

F 时,它在化合物 MO 中可以占据间隙位置形成间隙原子 F_i ,也可以占据 M 或 O 的子晶格的位置形成替位式缺陷 F_M 或 F_O ,如图 1.12 所示。

2. 缺陷的电离

在离子键化合物半导体中,晶格点是由携带不同电荷的

离子组成的。它们所产生的缺陷给材料的电学性质带来巨大的影响。下面结合图 1.13 加以说明。图中 V_o 相当于从 O^{2-} 格点中拿走一个中性原子 O，于是在 V_o 处留下二个电子，它与附近的 M^{2+} 离子在 V_o 处的有效电荷分布之和正好抵消，保持电中性。但这两个电子不是填充在离子的满壳层上，它易受激发到导带上去成为自由电子，使 V_o 电离起施主作用。

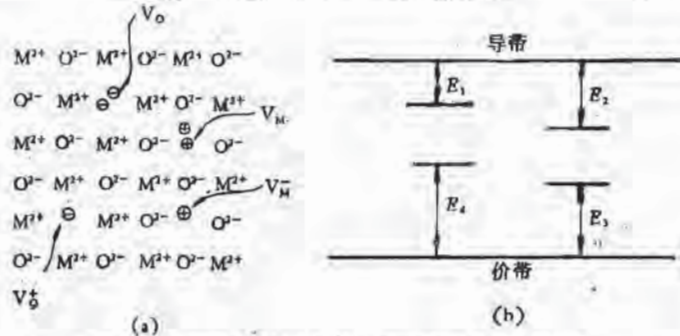
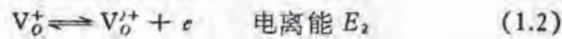
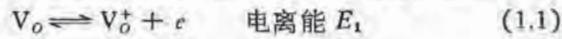
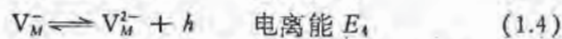
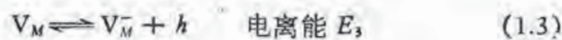
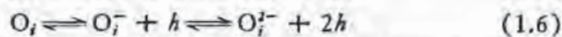
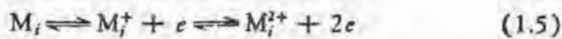


图 1.13 在离子晶体中缺陷(a)和它们的能级位置(b)

同理， V_M 是由 M^{2+} 格点中拿走一个电中性 M 原子留下二个空穴，它们可以激发到价带上去成为自由空穴，使 V_M 起受主作用。

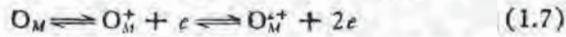


对于间隙原子，通常 M_i 原子外壳上的二个价电子易激发到导带上去而起施主作用。 O_i 易由价带获得电子而起受主作用。

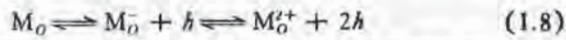


反结构缺陷，在离子型晶体中由于库仑斥力很大，所以存

在的可能性很小,但在共价化合物中,当电负性大的O原子代替电负性小的M原子时,电离生成电子起施主作用。



反之电负性小的M代替电负性大的O时,电离产生空穴起受主作用。



外来杂质F进入化合物MO型晶体中形成间隙原子时,如F为金属性元素则起施主作用,F为电负性元素则起受主作用。当F为替位式位置时可分为两种情况:如F代替M位置,F的化合价大于M的化合价时,它有剩余电子激发出去,因而起施主作用。反之F的化合价小于M的化合价时,则起受主作用。当F代替O位置时,若F的化合价比O化合价大,这意味着F的外层电子比O的外层电子少,在与周围的原子成键时,尚缺少电子,因而起受主作用。反之若F的化合价比O小,则起施主作用。表1.4中列出各种点缺陷的电学性质。

表 4.1 各种点缺陷的性质

产生施主能级的缺陷	产生受主能级的缺陷
M_i, V_O, O_M F_i (F 是金属元素) F_M (F 化合价>M化合价) F_O (F 化合价<O化合价)	O_i, V_M, M_O F_i (F 是电负性元素) F_M (F 化合价<M化合价) F_O (F 化合价>O化合价)

3. 化学计量比偏离

定比定律指出,化合物中元素是按一定简单整数比结合的,这种化合比称为化学计量比,按化学计量比化合的化合物叫做化学计量比化合物。然而,大量实验表明,由于某些化合物中存在大量的点缺陷常常使化合物的化学组成偏离化学计

量比,生成连续可变的非化学计量比化合物,例如在MO晶体中,如 V_M 、 O_i 、 O_M 过量时,化合物发生O过量(或M不足),化合物实际组成与化学计量比发生正偏离,反之当晶体中 V_O 、 M_i 、 M_O 过量(或氧不足)时发生负的化学计量比偏离。非化学计量比化合物的分子可写成为 $MO_{1\pm\delta}$, δ 表示偏离化学计量比的程度, \pm 号则表示正、负偏离。

1.2.3 氧化物半导体电学性质的控制

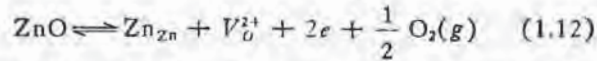
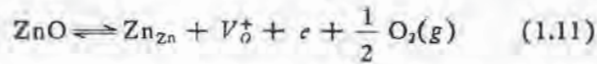
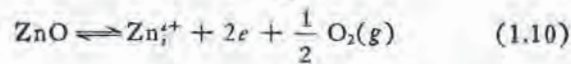
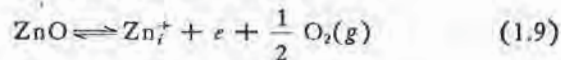
一般氧化物半导体的禁带宽度都比较宽(通常 $E_g > 3\text{eV}$),在室温下它的价带电子被激发到导带中去的几率很小,因此,氧化物半导体的电导主要是靠附加能级上的电子或空穴的激发来实现的。从上节可知,在氧化物半导体中存在着一些缺陷和杂质,这些缺陷和杂质可以形成附加能级,所以氧化物半导体的导电类型就由这些缺陷和杂质的种类和数量所决定。控制氧化物半导体的电导特性就变成控制氧化物晶体中缺陷和杂质的种类和数量。为了改变氧化物半导体的电导特性,就要采取一些方法,有意识地在晶体中形成一定种类和数量的缺陷,或者掺入一定数量的某种杂质,在禁带中形成缺陷能级或杂质能级。通常把用人为的方法在氧化物能带结构的禁带中形成或增加附加能级的过程叫做金属氧化物的半导体化。

1. 氧化物半导体导电类型的形成机理

用一般方法制备的纯氧化物虽然没有杂质引入,但它们也表现出N型或P型导电性质。其原因在于制备氧化物过程中或多或少的产生点缺陷或偏离化学计量比。

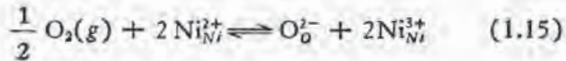
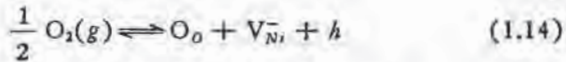
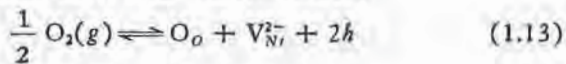
如上节所述,对于未掺其它杂质的纯氧化物材料,当其中含有的 M_i 、 V_O 电离后,将提供电子,使材料呈N型,所以在高

温下热解或在还原性气氛中,使化合物中的氧逸出,就形成N型半导体材料。例如氧化锌中含有过量的锌或在真空下长时间加热都会呈现N型,其过程可表示为



前两式(1.9),(1.10)表示生成锌间隙原子,它吸收能量后电离,释放出自由电子。后两式(1.11),(1.12)表示ZnO中不含有能提供自由电子的锌间隙原子,主要是氧空位电离提供自由电子。

与上述情况相反,如化合物中有过量的氧或 V_w 存在时,它们电离产生空穴使材料呈P型,如氧化镍:



2. 氧化物半导体电阻率的控制

在生产中常常需要氧化物半导体具有一定的电阻率,为此必须采取一些措施来控制其附加能级的数量,通常可以用以下两种方法来进行。

(1) 在氧化物的主晶相中进行掺杂

用掺入不同化合价的原子(或离子)控制材料的电阻率叫

做化合价控制法。这时有以下几种情况。

1) 若所掺杂质原子 F 进入化合物晶体的间隙位置时, 形成 F_i 。若 F 是金属元素时则形成施主能级, 电离后提供自由电子, 增加 N 型材料的电导率。若 F 是电负性元素时, 则形成受主能级, 电离后提供空穴增加 P 型材料的电导率, 因此可以通过控制 F 的掺入量控制材料的电导率。

2) 若所掺的杂质原子进入化合物晶体中, 取代了原有离子的晶格位置形成 F_M , 则也对氧化物半导体的电导率产生影响。

在 MO 型晶体中金属离子是 M^{2+} , 如果掺入三价金属原子杂质形成替位离子变成 F_M^{3+} 时, 从表 1.4 可知产生施主能级, 电离后提供电子, 则使 N 型材料的电导率增加, 使 P 型材料电导率下降。

比如在 ZnO 中掺入 Al_2O_3 , 由于三价的 Al 代替二价的 Zn 位置, 为了对 Al 替代产生的正电荷进行补偿而产生自由电子。因此, N 型 ZnO 的电导率随着 Al_2O_3 的掺入量增加。

而在 P 型材料 NiO_2 中掺入高价替位离子时 (如 Cr_2O_3), 由于三价的 Cr^{3+} 离子代替了二价的 Ni^{2+} 则使空穴浓度减少, 材料的电导率下降。

掺入的是低价杂质时, 在 MO 型晶体中金属离子 M^{2+} 被掺入的一价离子取代而形成 F_M^+ 。由表 1.4 可知这时产生受主能级, 电离后提供空穴使 N 型材料电导率下降, P 型材料电导率增加。

例如在 N 型 ZnO 中加入 Li_2O , 由于一价的 Li 替代了二价的 Zn 位置后, 会使自由电子数减少, 电导率下降。

反之在 P 型 NiO 中加入一价 Li 时, 产生空穴而使材料的电导率增加。

(2) 控制氧化物半导体化学计量比偏离的方法

控制氧化物半导体化学计量比的偏离,造成氧的过剩或不足,以形成受主或施主的能级.一般说来,氧化物晶体是在高温下制备的.如果在制备时气氛中氧含量高(即氧的分压大),当氧分压大于某一临界值时,气相中的氧将向晶体内部扩散.在达到固气两相热平衡时,就可能在晶体中产生一定量的超过化学计量比的过剩的氧.冷却时,由于冷却时间一般要比达到低温热平衡所需要的时间短,因此在高温热平衡状态下产生的过剩的氧,将会被部分冻结(保留)在晶体中,使晶体化学计量比发生正偏离,使MO氧化物变成 $MO_{1+\delta}$.与此相反,如果生成晶体的气氛中氧分压低于某一临界值时,则晶体内部的氧将向外扩散而产生氧不足.在降温时,高温热平衡状态下产生的氧不足在低温下保存下来,产生化学计量比的负偏离,MO变成 $MO_{1-\delta}$.

1) 氧过剩.发生正偏离时,在MO晶格中出现 V_M .由表1.4可知,引入受主能级,其位置在价带顶附近.该能级接受来自价带中的电子,并在价带中产生空穴,从而增加了P型材料的电导率.

2) 氧不足.发生负偏离时,在晶体中可能出现两种情况:一种是产生氧空位 V_O ,另一种是产生金属间隙原子.但无论哪种情况,都在能带中导带底下方的禁带中形成施主能级.在室温下,这些施主能级中的电子将被激发到导带中去,参与电导,增加N型材料的电导率.

在氧化物制备过程中,化学计量比的偏离常常是不可避免的.化学计量比的偏离程度,直接影响晶体中载流子浓度及其导电性能.然而试图采用通过化学计量比的偏离来控制材料的电阻率在技术上还是比较困难的.

在对氧化物半导体的研究中发现,氧化物半导体的电导率与材料制备时的氧分压 P_{O_2} 有如下关系

$$\text{对 N 型 } \sigma = AP_{O_2}^{-1/n} \quad (1.16)$$

$$\text{对 P 型 } \sigma = A'P_{O_2}^{1/n} \quad (1.17)$$

式中 A 、 A' 为由温度决定的常数， n 为某数，不同材料的 n 值不同。图 1.14 和图 1.15 分别示出 N 型 ZnO 和 P 型 NiO 的电导率与氧分压的实验关系。

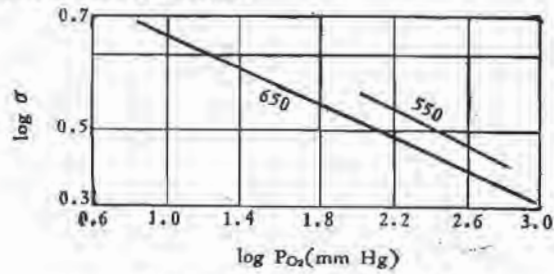


图 1.14 ZnO 电导率与 P_{O_2} 的关系

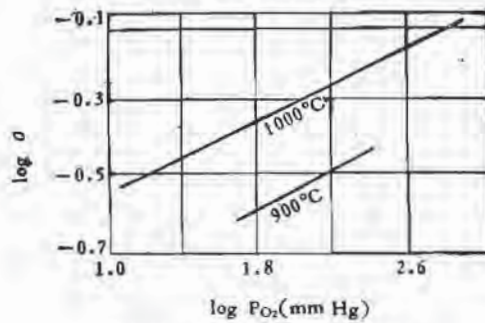


图 1.15 NiO 电导率与 P_{O_2} 的关系

实验测得对于 ZnO, $n = 4.1-4.5$, NiO, $n = 4.5$, Cu_2O , $n = 7$ 。这些数据与理论计算基本一致。

在生产中经常使用的控制氧化物半导体电导率的方法是采用调整掺入杂质的种类和数量的方法。氧化物经过上述半导体化的过程，在晶体中就可以产生大量的载流子——电子或空穴，从而导致晶体的电导率明显变化。

但是，在制作气体敏感器件时使用的氧化物大多数是烧结体。它是由许多小晶粒组成的多晶体，在各晶粒之间的交界面上的电阻率要比体内电阻率高得多因而成为导电的主要障碍。

1.3 半导体气敏器件原理^[3-6]

如前所述，目前采用很多种半导体材料制备出不同结构类型的半导体气敏器件。又由于被检测气体对象不同，因此，其工作机理也是不同的，比较复杂。很多半导体气敏器件的工作原理都与半导体表面和晶粒界面等有直接关系。在这里，首先简单介绍半导体表面和界面的物理性质，然后说明几种类型的半导体气敏器件原理。

1.3.1 半导体表面

在晶体表面处原子排列的周期性消失，为了避免由此产生的各种困难，在固体能带论中应用了周期性边界条件(玻恩-卡曼周期性边界条件)，忽略表面对晶体内部特性的影响。然而，这种简化却忽略了晶体表面处发生的特殊现象。1932年苏联物理学家达姆(L. E. Tamm)首先注意到这一点，并从理论上提出了形成表面态的原理，提出了表面能级，称它为达姆能级。为了与晶体表面吸附的气体分子和表面氧化膜内的局部能级相区别，称它为本征表面态。

后来，1939年肖克莱(W. Shockley)则从另一角度导出表面态。由于晶体表面外侧不存在结合力，表面原子多少向晶体内部紧缩。当考虑这种效应时，表面附近的原子之间的距离要减少。因此，禁带宽度变大，同时，在靠近表面处，其禁带的某一定范围内将产生数个局部能级。这种能级称为肖克莱

能级。

如果把肖克莱的一维晶体的计算结果推广到每边由 N 个原子组成的立方晶体,那么对于能量最低的 S 轨道,立方晶体的六个面总共形成 $6(N-1)^2 \approx 6N^2$ 个表面态。从而,表面态数目大致等于表面原子数,这与本征表面态是靠表面原子的悬挂键形成的这一直观模型是相一致的。

表面态的存在,使半导体表面的能带形状与体内不同。例如 N 型半导体,由于高密度的受主型表面能级捕获导带中的电子,表面附近的能带向上弯曲,如图 1.16 所示。表面的电子数比体内少,表面电导率下降,形成空间电荷层。

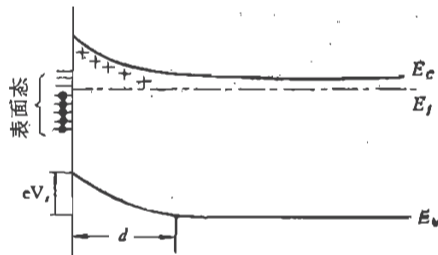


图 1.16 N 型半导体表面能带的弯曲

E_C 为导带底, E_v 为价带顶, E_f 为费米能级

根据表面态种类和数目的不同,空间电荷层分为电子的耗尽层、积累层及反型层三种。空间电荷层宽度 d 为

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon V_s}{eN_D}} \quad (1.18)$$

其中 N_D 为施主浓度, ϵ 为半导体介电常数, e 为电子电荷, V_s 为表面势。一般 d 为几百至上万个原子间距。

在晶体表面,其特性非常活泼,很容易吸附气体分子。吸附分物理吸附和化学吸附两种。物理吸附是靠偶极子、四极子和感应偶极子的库仑引力形成的。化学吸附是靠交换电子或共有电子而形成的。

在空气中,实际的 Ge、Si 表面上很容易形成很薄的氧化膜。因此,也可看出,半导体表面在化学上一般对氧有极强的活性,吸附的氧形成化学性质稳定的强键。图 1.17 表示半导体表面形成氧化膜时的能带图。由于表面氧化膜的存在,形成了内外表面能级。外能级和电子耗尽层之间电子交换的弛豫时间比较长,因此这种能级有时也称为慢能级。内能级和电子耗尽层之间电子交换的弛豫时间比较短,因此称为快能级。

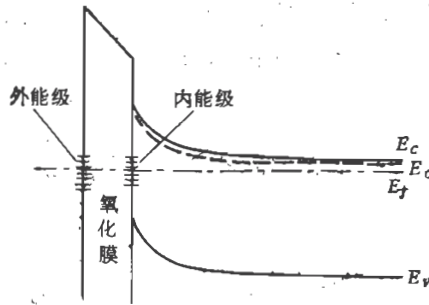


图 1.17 半导体表面形成氧化膜时的能带图
 E_D 为施主能级

通过电子自旋共振实验可知,在 Ge, Si 的清洁表面上,均存在 10^{14}cm^{-2} 的不配对电子。这与前述悬挂键密度是大体一致的。然而,如果这些清洁表面暴露于气氛中,就会发生化学吸附和吸附的气体分子形成稳定的化学键,从而使表面的不配对电子浓度减少。

氧和臭氧的电子亲和力很大,如果这些气体的分子物理吸附于半导体表面,就对半导体内的导电电子起陷阱作用,那么在半导体表面形成电子耗尽层。另一方面,水汽和氨对电子的亲和力小,因而是空穴陷阱,在半导体表面有形成电子积累层的趋势。

如果在半导体表面形成空间电荷层，则在半导体表面附近的电导率就与体内值不同，称之为表面电导率，以区别于体内电导率。

在单位面积上，表面空间电荷层内和体内的电子、空穴数之差 Δn 、 Δp 定义为

$$\Delta n = \int_0^{\infty} \{n(x) - n_0\} dx \quad (1.19)$$

$$\Delta p = \int_0^{\infty} \{p(x) - p_0\} dx \quad (1.20)$$

式中， $n(x)$ 和 $p(x)$ 分别为电子和空穴浓度。 Δn 和 Δp 分别为单位面积上过剩或欠缺的电子数和空穴数。 n_0 和 p_0 分别为体内的电子和空穴的热平衡浓度。设空间电荷层内的电子和空穴迁移率分别为 μ_{e_s} 和 μ_{p_s} ，则表面电导率 σ_s 定义为

$$\sigma_s = e(\mu_{e_s}\Delta n + \mu_{p_s}\Delta p) \quad (1.21)$$

σ_s 的单位为 S/□(S 为“西门子”)， e 为电子电荷，□表示方形(称为每方)表面薄层电导。

1.3.2 晶粒界面

在多晶半导体中，不同晶向的小单晶粒的接触界面称为晶粒界面，简称为晶界。多晶半导体，烧结型氧化物半导体的颗粒集合体以及半导体蒸发膜等都认为是单晶颗粒的集合体，它们之中存在着晶粒界面。在晶粒界面中根据晶轴间倾斜角度的不同，位错密度不同。图 1.18 表示出晶粒界面中位错示意图，以及倾斜角度和位错线间距的关系。

在半导体晶粒界面中，由于存在很多位错，它们的悬挂键接受电子或者给出电子形成受主或施主那样的局部能级。同时在位错周围存在应力场，禁带宽度发生变化。图 1.19 表示位错起受主作用时的晶粒界面的能带图。在晶粒界面处产生的势垒阻碍电子(或空穴)的运动。当晶粒界面与各种不同

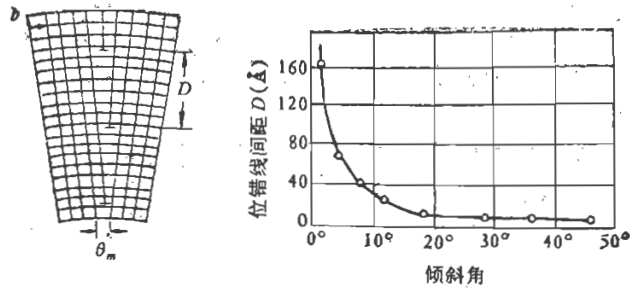


图 1.18 [100] 双晶中的位错线间距 D 和倾斜角 θ_m 的关系
 b 为波格斯矢量

气体接触时，其势垒高度发生变化。利用这种关系可以检测周围的气体。

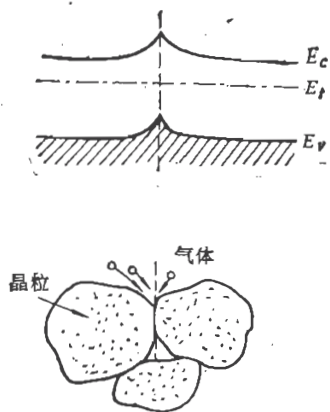


图 1.19 N型半导体晶粒界面的能带图

1.3.3 金属与半导体接触

金属与半导体接触时，在交界面的半导体一侧出现的势垒称为肖特基势垒。它具有整流作用。用真空蒸发和溅射方法在半导体表面上淀积金属，或者用金属触针轻轻地接触半

导体表面，均能形成肖特基势垒。

我们来考虑功函数为 ϕ_M 的金属与功函数为 ϕ_s ($\phi_M > \phi_s$) 的N型半导体的接触。图 1.20 表示金属和N型半导体接触的能带图。电子从电子系统的平均势能较高的半导体流向金属一侧。这样就在半导体一侧积累起电离施主产生的正空间电荷，而在金属表面则积累起负电荷。这一空间电荷形成的势垒升高到使电流恰好为零时，便达到平衡状态，这时金属和半导体系统内费米能级处于同一水平。

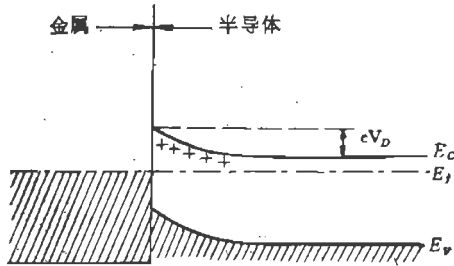


图 1.20 金属和N型半导体接触的能带图

从半导体一侧来看，在半导体表面形成的肖特基势垒高度 eV_D 为

$$eV_D = \phi_M - \phi_s \quad (1.22)$$

其中电势 V_D 称为扩散电势。在该势垒内存在着正空间电荷，电子是处于耗尽状态。所以，通常把存在势垒的区域称为空间电荷层或耗尽层。从金属一侧看到的势垒高度 ϕ_{SB} 可用下式给出：

$$\phi_{SB} = \phi_M - \chi_s \quad (1.23)$$

式中 χ_s 为半导体的电子亲和能。 ϕ_{SB} 几乎与外加电压无关，因此，它就是决定金属和半导体接触势垒高度的基本物理量。然而由于在半导体中表面态的存在，实际的肖特基势垒高度 ϕ_{SB} 往往是与金属的种类无关。

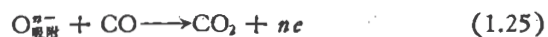
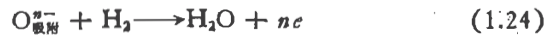
在热平衡状态，电子越过肖特基势垒由N型半导体流进金属所形成的电流 J_{S-M} 。与此相反，电子由金属流向N型半导体所形成的电流 J_{M-S} ，其二者方向相反而大小相等，所以总电流为零。然而，当加上一个N型半导体一侧为负电压，而金属一侧为正的电压 V_a 时，半导体内的电子势垒升高了 eV_a ，所以由肖特基势垒的半导体一侧看到的势垒高度就变成 $e(V_D - V_a)$ 。从而，电流 J_{S-M} 增大了。而由金属一侧看到的势垒高度 $\phi_M - \chi_s$ 却不随电压 V_a 变化，所以 J_{M-S} 仍然和平衡情况相同，于是 $J_{S-M} > J_{M-S}$ 。另一方面，假如在半导体一侧加正向偏压，则势垒高度就升高到 $e(V_D + V_a)$ 。于是 $J_{M-S} > J_{S-M}$ 。可以认为 J_{M-S} 与外加电压无关，是恒定的。因此，在这种负偏压下，流过与外加电压无关的恒定微弱电流。从上述的情况来看，金属和半导体接触势垒具有整流特性。

1.3.4 半导体气敏器件工作机理

上面简单叙述了半导体表面、晶粒界面以及金属与半导体接触势垒的基本能带模型，这些是讨论气敏器件工作机理的基础。下面分析几种类型的半导体气敏器件的工作机理。

1. 表面电阻控制型气敏器件

N型半导体气敏器件的表面在空气中吸附氧分子并从半导体表面获得电子而形成 O_2^- 、 O^- 、 O^{2-} 等的受主型表面能级，结果表面电阻增加。如果 H_2 或 CO 等还原性气体做为被检测气体与气敏器件表面接触时，这些气体与氧进行如下反应：



因此，被氧原子捕获的电子重新回到半导体中去，表面电阻下降。利用这种表面电阻的变化来检测各种气体的敏感器件称

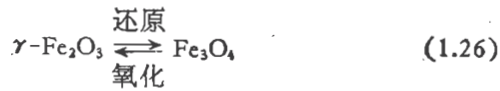
为表面电阻控制型气敏器件。这种器件的表面电阻大于体电阻时方可能得到应用。因此，目前这类器件大部分都做成多孔质烧结体、薄膜、厚膜等形状。多孔质烧结体、薄膜和厚膜器件都是多晶体，它们由很多晶粒集合而成，晶粒接触部分的电阻为最大而且控制整个器件电阻。也就是晶粒接触部分的形状对气敏器件性能给与很大的影响。由于吸附引起的电子浓度变化是在每个晶粒表面空间电荷层中进行的。因此，当晶粒接触部分的大小与空间电荷层厚度 d 的两倍差不多时，器件的电阻变化率为最大。

另外，在晶粒接触部分如果存在由于晶轴之间的偏离产生的位错，它们将形成妨碍载流子运动的势垒。这种势垒也因吸附气体而改变其高度由此也改变器件的电阻。

对于表面电阻控制型气敏器件以及其它类型的半导体气敏器件，为了加快气体分子在表面上的吸附脱附作用，多数器件都在加热到 150°C 以上的温度下工作。因此，目前实际应用的表面电阻控制型气敏器件大都是由禁带宽度比较大，耐高温的金属氧化物半导体材料制备的。为了提高器件的灵敏度，常常在这些材料中添加 Pd、Pt 等催化剂。

2. 体电阻控制型气敏器件

这是利用体电阻的变化来检测气体的半导体气敏器件。很多氧化物半导体由于化学计量比的偏离，尤其是化学反应性强而且容易还原的氧化物半导体，在比较低的温度下与气体接触时晶体中的结构缺陷就发生变化，继之体电阻改变。因此，利用这种机理可以检测各种气体。比如， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件，当它与气体接触时，随着气体浓度的增加，形成 Fe^{2+} 离子，变成 Fe_3O_4 ，而器件的体电阻下降。由 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 被还原成 Fe_3O_4 时形成 Fe^{2+} 离子，它们之间的还原、氧化反应为



$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 都属于尖晶石结构。进行这种转变时，晶体结构并不发生变化。这种转变又是可逆的，当被测气体脱离后又恢复到原状态，这就是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件的工作原理。

又如尖晶石结构的氧化物 ABO_3 的 A 位置或者 B 位置进行置换或部分置换而产生晶格缺陷。以 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{COO}_3$ (Ln 为镧系元素) 为例来看，加热到 800°C 以下时放出大量的氧而形成氧空位改变器件的电阻。

关于体电阻控制型气敏器件工作原理，还有一种说法是由于添加物及吸附气体的存在，在半导体能带中形成新的能级的同时，母体晶格也发生变化而改变其电导率。

3. 非电阻型半导体气敏器件

金属-半导体二极管、金属-氧化物-半导体(MOS)二极管以及金属-氧化物-半导体场效应管(MOSFET)等气敏器件都属于这类器件。它们的工作原理仍然是利用半导体表面的空间电荷层或金属-半导体接触势垒的变化。但并不测量其电阻的变化而利用其他参数的变化，如二极管和场效应管的伏安特性等的变化检测被测气体的存在。

上面已叙述过，金属和半导体接触时形成肖特基势垒。当在金属和半导体接触部分吸附某种气体时，如果对半导体能带或者金属的功函数有影响，那么它的整流特性就有变化。比如 Pd-CdS 肖特基势垒能检测 H_2 。目前已发表的有 Pd-TiO₂、Pd-ZnO、Pt-TiO₂、Au-TiO₂ 等肖特基势垒二极管气敏器件。

最近开始研究的金属-氧化物-半导体结构的气敏器件，金属栅极材料为 Pd 或 Pt 薄膜，厚度约为 $500\text{--}2000 \text{ \AA}$ ，SiO₂

层厚度为 500—1000 Å。当这种器件的金属栅极接触 H₂ 时，金属的功函数下降。因此，这种器件的电容-电压特性 (C-V 特性) 发生变化。

目前对金属-氧化物-半导体场效应晶体管气敏器件也进行积极的研究和生产。这种场效应晶体管气敏器件的 SiO₂ 层厚度比普通的薄一些，大约为 100 Å 左右。金属栅极用厚度约为 100 Å 的 Pd 薄膜，通常简写成 Pd-MOSFET。金属-氧化物-半导体场效应晶体管中漏极电流 I_D 由栅偏压控制。在栅极和漏极之间短路的情况下，源极和漏极之间加偏压 V_{DS} 时 I_D 为

$$I_D = \beta(V_{DS} - V_T)^2 \quad (1.27)$$

β 为常数， V_T 为阈值电压。在 Pd-MOSFET 中随着空气中的氢气浓度的增加 V_T 减少。利用这种机理检测氢气浓度。关于阈值电压 V_T 降低的原因有这样的说法，在 Pd 栅极上被解离的原子氢通过 Pd 薄膜到达 Pd-SiO₂ 界面处，并在 Pd 一侧形成偶极层而降低 Pd 功函数。这种类型的气敏器件还没有得到广泛的应用，但从器件生产的角度来看很有前途。它可以直接利用目前很成熟的平面工艺，在器件的稳定性、重复性以及集成化方面将发挥出特点。

总之，半导体气敏器件的工作原理比较复杂。有的气敏器件可能有好几种工作原理同时起作用。气敏器件目前的状况是应用走在理论研究的前头。好多理论问题有待今后进一步的研究。

第二章 SnO₂ 系半导体气敏器件

2.1 概 述

早在三十年代,就已发现金属氧化物具有气敏效应,即金属氧化物半导体材料,接触气体时,其电阻率随气体种类及其浓度而发生变化。应用氧化物半导体 SnO₂ 制备气敏器件,却一直到了六十年代初才发展起来^[7-8]。到 1968 年,首先实现了烧结型 SnO₂ 半导体气敏器件的商品化生产,并开始进入实用化阶段。

进入七十年代,SnO₂ 半导体气敏器件发展很快。除推进烧结型 SnO₂ 气敏器件的应用研究之外,还深入开展了薄膜型、厚膜型 SnO₂ 气敏器件的研究。特别是对能够识别检测气体种类和浓度的选择性气敏器件,进行了大量的研究工作,出现了多层薄膜型、混合厚膜型等结构的半导体气敏器件。

SnO₂ 半导体气敏器件,目前以日本费加罗(フイガロ)技研株式会社生产的 TGS 气敏器件和我国生产的 QM-N5 型气敏器件为主要代表。这类器件以多孔质 SnO₂ 烧结体为基体材料,与其他类型气敏器件相比,具有以下特点:

- 1) 气敏器件阻值随检测气体浓度具有指数变化关系。因此,这种器件非常适用于微量低浓度气体的检测。
- 2) SnO₂ 材料的物理、化学稳定性较好,与其他类型气敏器件(如接触燃烧式气敏器件)相比,SnO₂ 气敏器件寿命长,稳定性好,耐腐蚀性强。
- 3) SnO₂ 气敏器件对气体检测是可逆的,而且吸附、脱附

时间短，可连续长时间使用。

4) 器件结构简单，成本低，可靠性较高，机械性能良好。

5) 对气体检测不需要复杂的处理设备。待检测气体可通过器件电阻变化，直接转变为电信号，且器件电阻率变化大，因此，信号处理可不用高倍数放大电路就可实现。

由于上述特点， SnO_2 半导体气敏器件，一直是目前世界上生产量大，应用面广的气敏器件。为了全面了解、掌握 SnO_2 气敏器件，推进气敏器件的发展和应用，本章对 SnO_2 气敏器件的材料制备、工作原理、器件性能及测试方法等作较系统的介绍。

2.2 SnO_2 基本性质

SnO_2 是一种白色粉末，比重为 $6.16\text{--}7.02\text{ g/cm}^3$ ，熔点为 1127°C ，在更高温度下才能分解，沸点高于 1900°C 的金属氧化物。 SnO_2 不溶于水，能溶于热强酸和碱。

SnO_2 晶体结构是金红石型结构，具有正方晶系对称，其晶胞为体心正交平行六面体，体心和顶角由锡离子占据。其晶胞结构如图 1.4 所示，晶格常数为 $a = 4.75\text{ \AA}$ ， $c = 3.19\text{ \AA}$ 。

SnO_2 半导体性质的研究，最初是在烧结型和薄膜型 SnO_2 多晶材料上进行的。Kohnke 首先研究 SnO_2 单晶，他测量了天然锡石晶体的光学吸收、电导率和霍尔系数，确定的 SnO_2 禁带宽度为 3.54 eV ，在 $80\text{--}415\text{ K}$ 温度范围内，禁带宽度的温度系数是 $dE_g/dT = -6 \times 10^{-4}\text{ eV/K}$ ，外推至绝对零度 (0 K) 而确定的禁带宽度为 3.7 eV 。他还在 $100\text{--}500\text{ K}$ 温度范围内，测量了 SnO_2 电导率与温度关系，从而确定在高于 300 K 时，其激活能为 0.72 eV ，其导电类型为 N 型。在高于 473 K 时，霍尔迁移率与温度关系为 $\mu_c \propto T^{-1.32}$ 。

Nagasawa 及其同事研究了气相反应制备的 SnO_2 单晶的电学和光学性质,测得禁带宽度为 3.5eV , 与 Kohnke 结果一致。对电导率和霍尔系数的测量,也证明 SnO_2 是 N 型半导体,其载流子浓度为 10^{17}cm^{-3} 数量级,室温电子迁移率约为 $200\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 。从霍尔系数与塞贝克系数的有关数据,得到 SnO_2 中电子的有效质量约为 $0.35m_0$ 。

Houston 和 Kohnke 用光电法测量了熔盐法制备的 SnO_2 单晶中禁带内的能级。其能级分布如图 2.1 所示^[9]。 SnO_2 中主要点缺陷是氧空位和锡间隙原子。

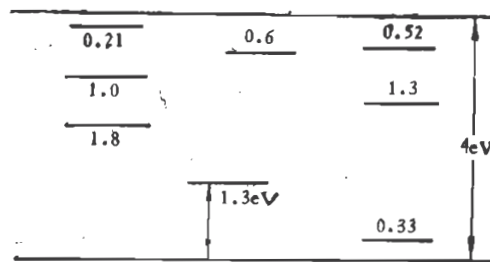


图 2.1 SnO_2 禁带中能级的分布

SnO_2 的气敏效应是在多晶 SnO_2 材料上发现的。经实验发现, SnO_2 对多种气体具有气敏特性。用烧结法或制膜法制

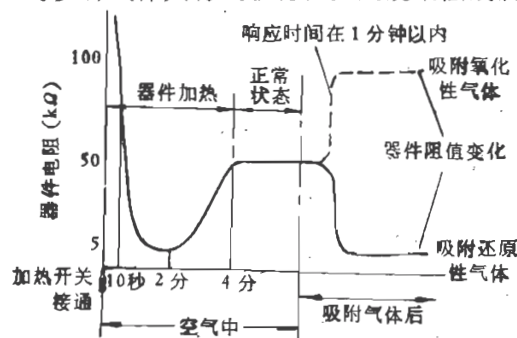


图 2.2 SnO_2 气敏器件电阻与吸附气体关系

备的多孔型 SnO_2 半导体材料,其电导率随接触的气体种类而变化。一般吸附还原性气体时电导率升高,而吸附氧化性气体时其电导率降低。这种阻值变化情况如图 2.2 所示。

实验及理论分析表明, δSnO_2 的气敏效应受下列一些主要因素的影响:

(1) SnO_2 结构组成对气敏效应的影响

SnO_2 具有金红石型晶体结构。金属锡为四族元素,外层具有四个价电子,其电子配置为 5S^2 、 5P^2 , 是比较稳定的电子分布。根据付量子数大小,四个价电子的能量分裂成两组,化合价出现二价和四价,其氧化物则是变价氧化物,有 SnO_2 、 SnO 等。用于制备气敏器件的 SnO_2 , 一般都是偏离化学计量比的,在 SnO_2 中有氧空位或锡间隙原子。这种结构缺陷直接影响气敏器件特性。一般地说, SnO_2 中氧空位多,气敏效应明显。

(2) SnO_2 中添加物对气敏效应的影响

实验证明, SnO_2 中的添加物质,对其气敏效应有明显影响。表 2.1 和图 2.3 给出了添加在 SnO_2 中的几种贵金属对检测气体灵敏度极大值及其相应温度的影响^[10],表 2.2 列出了具有不同添加物的 SnO_2 气敏器件的气敏效应^[11]。

表 2.1 添加贵金属的 SnO_2 气敏器件检测气体灵敏度极大值及其相应温度

气体 添加物	0.02% CO	0.8% H ₂	0.2% C ₃ H ₈	0.5% CH ₄
SnO ₂	4(350°C)	37(200°C)	49(350°C)	20(450°C)
Pt	136(室温)	3600(室温)	38(275°C)	19(300°C)
Pd	12(室温)	119(150°C)	75(250°C)	20(325°C)
Ag	8(100°C)	666(100°C)	89(350°C)	24(400°C)
Cu	7(150°C)	98(300°C)	48(325°C)	20(350°C)
Ni	7(200°C)	169(250°C)	67(300°C)	9(350°C)

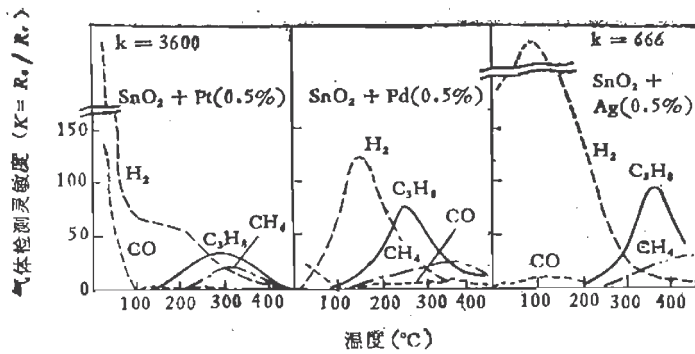


图 2.3 添加 Pt, Pd 及 Ag 的 SnO₂ 气敏器件检测气体灵敏度与温度关系

R_0 ——空气中电阻, R_t ——被测气体中电阻。
 被测气体浓度: CO: 0.02%, H₂: 0.8%, C₂H₆: 0.2%,
 CH₄: 0.5% (均为空气稀释)

表 2.2 添加物对 SnO₂ 气敏效应的影响

添加物质	检测气体	使用温度(°C)
PdO, Pd	CO, C ₂ H ₆ , 酒精	200—300
Pd, Pt, 过渡金属	CO, C ₂ H ₆	200—300
PdCl ₂ , SbCl ₃	CH ₄ , C ₂ H ₆ , CO	200—300
PdO + MgO	还原性气体	150
Sb ₂ O ₃ , TiO ₂ , TlO ₂	LPG, CO, 城市煤气, 酒精	250—300
V ₂ O ₅ , Cu	酒精, 丙酮	250—400
稀土类	酒精系可燃性气体	
过渡金属	还原性气体	250—300
Sb ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃	还原性气体	500—800
高岭土(陶土), Bi ₂ O ₃ , WO ₃	碳氢系还原性气体	200—300

(3) 烧结温度和加热温度对气敏效应的影响

实验证明, 制备器件的烧结温度和器件工作时的加热温

度,对其气敏性能有明显影响. 如在 SnO_2 中添加 ThO_2 , 改变烧结温度和加热温度, 就可以产生不同的气敏效应. 在 SnO_2 中加入 3—5wt% 的 ThO_2 , 5wt% 的 SiO_2 , 在 H_2 气氛下 600°C 烧结, 作成厚膜器件, 工作温度为 400°C , 则可作为 CO 检测

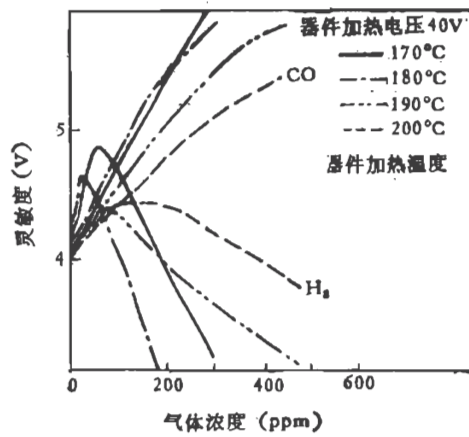


图 2.4 不同加热温度下 SnO_2 气敏特性

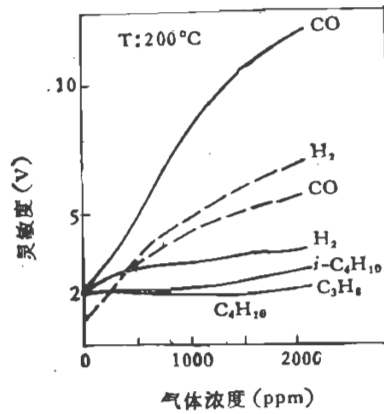


图 2.5 SnO_2 气敏器件对 CO 的气敏特性(虚线没加 ThO_2 , 实线加 ThO_2)

器件。图 2.4 给出烧结温度为 600℃时制作的气敏器件特性。从图中可以看出,在工作加热温度为 170—200℃ 范围内,对 H₂ 的灵敏度曲线呈抛物线状,而对 CO, 改变工作加热温度,其灵敏度曲线则没有多大变化。因此,利用器件这一特性,可以检测 H₂。如果烧结温度为 400℃,工作加热温度为 200℃,则对 CO 可进行选择性检测,如图 2.5 所示(其灵敏度用输出电压表示)。

2.3 SnO₂ 制备方法

制备 SnO₂ 的常用方法,主要有以下几种:

1. 用金属锡制备 SnO₂

(1) 在空气中加热锡至沸点,燃烧并发出白色火焰,形成非常细小的颗粒,即为 SnO₂。

(2) 用酸处理锡,再水洗,灼烧,也可制得 SnO₂。用硝酸制备 SnO₂ 的反应方程式为



以上两种方法制得的 SnO₂ 均为颗粒状。

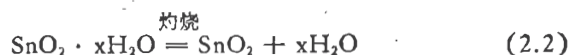
2. 用锡酸(SnO₂ · xH₂O)制备 SnO₂

锡酸可分为 α-锡酸和 β-锡酸两种,α-锡酸是无定型的大团粉末,微溶于水,在空气中干燥得 SnO₂ · H₂O (即 H₂SnO₃)。干燥后的玻璃状水合物,其中 β-锡酸的含量不定,故其组成也不一致。

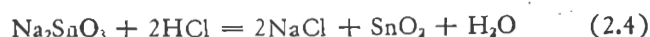
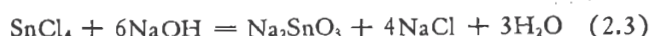
β-锡酸在空气中干燥后是白色无定型小块,易碎为粉末,其含水量不定。

为制备 SnO₂,可将锡酸在 500—600℃ 温度下灼烧,即得

SnO₂



另外,在锡酸制备中,还可用如下反应也可制得 SnO₂:



3. 用锡的氯化物制备 SnO₂

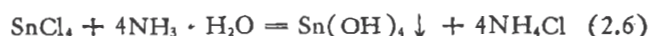
(1) 用 SnCl₄ 制备 SnO₂

在一定量的 SnCl₄ · 5H₂O 中,加入适量蒸馏水,再滴加浓盐酸,不断搅拌,使其全部溶解。而后加热至沸腾。再滴加 NH₃ · H₂O:H₂O = 1:4 的稀氨水溶液,使 pH 值至 3 左右,继续加热 1—2 小时,然后将沉淀过滤,用温水洗涤多次,将沉淀物在 60—100℃ 温度下烘干,经研碎后在马弗炉内约 800℃ 灼烧 3 小时,便制得 SnO₂。制备机理及反应方程式如下。

SnCl₄ · 5H₂O 遇水后便水解,生成水合二氧化锡(或称氢氧化氧锡)白色沉淀,其反应式为

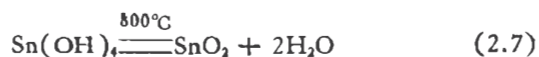


加盐酸使平衡向左移,亦即 SnCl₄ 全部溶解。加热可使水解所形成的 SnO(OH)₂ 在酸性溶液中进一步转换成 Sn⁴⁺。SnCl₄ 的 Sn⁴⁺ 离子在氨水作用下可形成 Sn(OH)₄ 白色沉淀



为了使其沉淀更完全,可调 pH 值接近于 3。

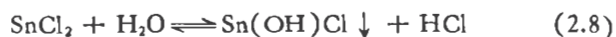
所形成的 Sn(OH)₄ 沉淀物,颗粒较细,不易过滤除水。经加热(或长时间放置)进行陈化,使颗粒增大,便于过滤。过滤后,用温水洗涤,即可除去沉淀物中残留的 Cl⁻ 离子等。再将其干燥后得到的 Sn(OH)₄ 沉淀,研碎灼烧,便分解生成 SnO₂。



(2) 用 SnCl_2 制备 SnO_2

称取一定量的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 置于水及盐酸(比重 1.19)混合液中, 溶解后过滤溶液, 并向溶液中分次加入少量比重为 0.91 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液, 直至溶液呈弱碱性, 吸滤出沉淀, 用蒸馏水洗涤多次, 不再有 Cl^- 离子为止。再移于瓷皿中, 在 $50-60^\circ\text{C}$ 温度下干燥 4—5 小时, 并间断搅拌之。干燥后产物再置于马弗炉中, 在 800°C 左右温度下灼烧 5—6 小时, 即得 SnO_2 。制备机理及反应方程式如下

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 遇水水解, 生成碱式盐 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ (氯化氢氧化锡) 白色沉淀, 其反应式为

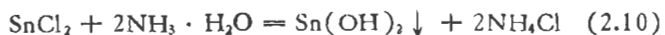


由于 SnCl_2 中, 锡处于低价, 有还原作用, 易被空气中的氧氧化成不溶性氯氧化物

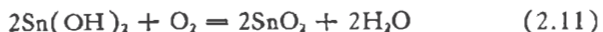


所以, 需过滤除去这种不溶物 SnOCl_2 。

SnCl_2 的 Sn^{2+} 离子与氨水作用, 可生成 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 白色沉淀



在弱碱性溶液中便可沉淀完全, 过滤除去水, 洗涤除去氯离子等, 再烘干得纯净 $\text{Sn}(\text{OH})_2$, 在马弗炉内灼烧, 便得 SnO_2



以上介绍了制取 SnO_2 的主要反应过程。实际上, 在制备过程中, 还伴有下述反应发生





因此,应用上述反应制备的 SnO_2 中,还含有 SnO 和 Sn ,即存在 SnO_2 - SnO - Sn 系统。在不同温度下,这个系统可以相互转化。

在实际制备过程中,为了提高 SnO_2 材料的稳定性,一般都要在大气中或在有足够氧的气氛中,进行高温煅烧,即进行热处理。这种热处理的目的就在于尽量清除 SnO_2 内的 SnO 和 Sn 。当热处理温度为 $650-800^\circ\text{C}$ 时, SnO_2 内的 SnO 和 Sn 就可氧化成 SnO_2 。

用于制备气敏器件的 SnO_2 ,不仅要求 SnO_2 材料本身要具有高稳定性,而且,还要使材料具有良好的气敏特性,也就是要保证 SnO_2 具有足够的氧空位。所以,热处理的温度不能过高,一般都取为 700°C 以下,实验表明,在 $650-700^\circ\text{C}$,灼烧 3—4 小时为宜。

2.4 SnO_2 气敏器件的种类

SnO_2 气敏器件主要有以下三种类型:烧结型、薄膜型、厚膜型。现分别作介绍。

2.4.1 烧结型 SnO_2 气敏器件

烧结型 SnO_2 气敏器件是目前工艺最成熟,使用最广泛的气敏器件。这种类型的器件是以多孔质陶瓷 SnO_2 为基本材料(其粒度在 $1\mu\text{m}$ 以下),添加不同物质,采用传统制陶方法,进行烧结。烧结时埋入加热丝和测量电极,制成管芯,最后将加热丝和测量引线焊在管座上,并罩覆于二层不锈钢网中而制成器件。这种器件主要用于检测还原性气体、可燃性气体和液体蒸汽,在器件工作时需加热 300°C 左右,按其加热方

式不同,又分为两种:直热式和旁热式气敏器件。

1. 直热式 SnO_2 气敏器件

直热式器件又称内热式器件,这种器件的结构如图 2.6. 器件管芯由三部分组成: SnO_2 基体材料、加热丝、测量丝。加热丝和测量丝都直接埋在 SnO_2 材料内。工作时加热丝通电加热,测量丝用于测量器件阻值。

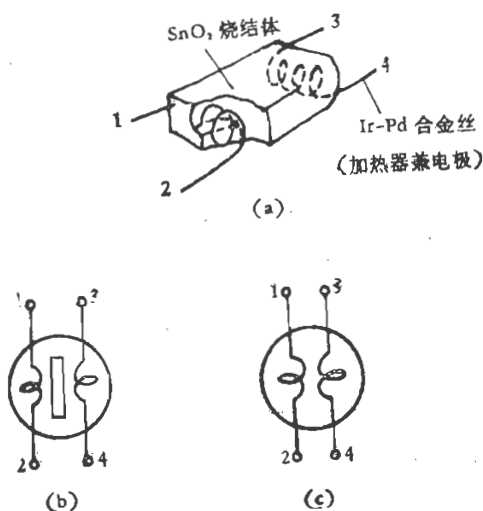


图 2.6 直热式气敏器件结构及符号
(a)结构, (b)、(c)符号

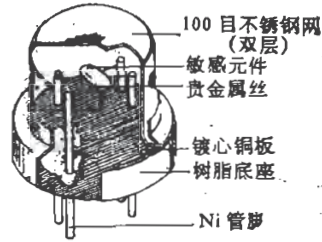
这种类型器件的优点是:制备工艺简单、成本低、功耗小、可以在高回路电压下使用、可制备价格低廉的可燃气体泄漏报警器。国内 QN 型和 MQ 型气敏器件,日本费加罗 TGS#109 型气敏器件就是这种结构。图 2.7 给出了 TGS#109 型气敏器件外形及其结构。

直热式气敏器件的缺点是

(1) 热容量小, 易受环境气流的影响。

(2) 测量回路与加热回路间没有隔离, 互相影响。

(3) 加热丝在加热和不加热状态下会产生涨缩, 容易造成与材料的接触不良。



2. 旁热式 SnO₂ 气敏器件

这种结构器件如图 2.8 所示。其管芯增加了一个陶瓷管, 在管内放进高阻加热丝, 管外涂梳状金电极作测量极, 在金电极外涂 SnO₂ 材料。

这种结构器件, 克服了直热式器件的缺点, 其测量极与加热丝分离, 加热丝不与气敏材料接触, 避免了测量回路与加热回路之间的相互影响。而且, 器件热容量大, 降低了环境气氛对器件加热温度的影响, 并容易保持 SnO₂ 材料结构稳定。所以, 这种类型器件稳定性、可靠性较直热式器件有较好的改进。目前国产 QM-N5

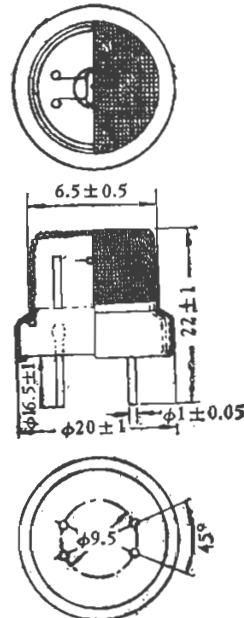


图 2.7 TGS#109 型气敏器件外形和结构

型气敏器件, 日本费加罗 TGS#812、813 等型气敏器件均采用这种结构。图 2.9 和图 2.10 给出了这种类型器件的实用结构。这种结构的器件, 目前仍有发展前途。

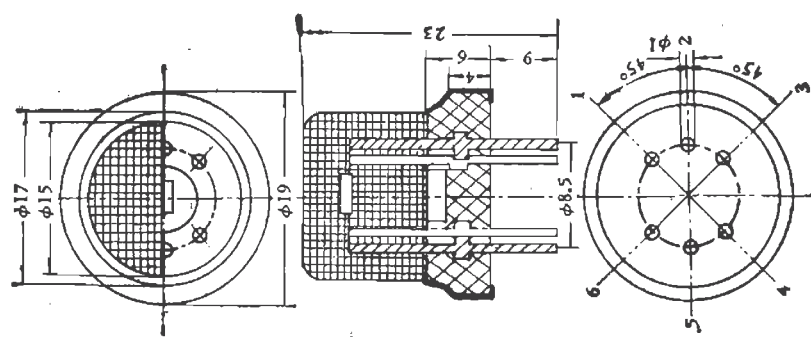


图 2.9 QM-N5 型气敏器件结构图

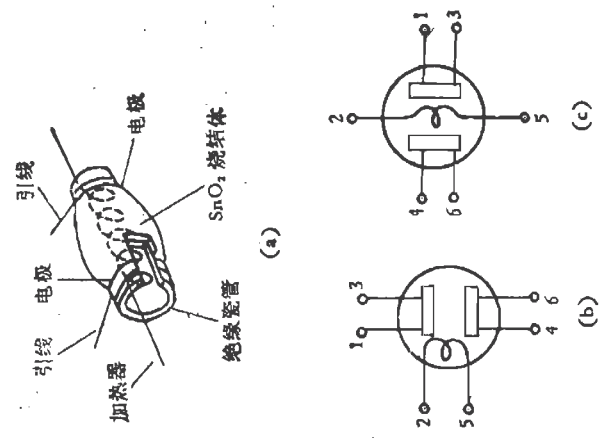


图 2.8 旁热式气敏器件结构及符号
(a) 结构 (b)、(c) 符号

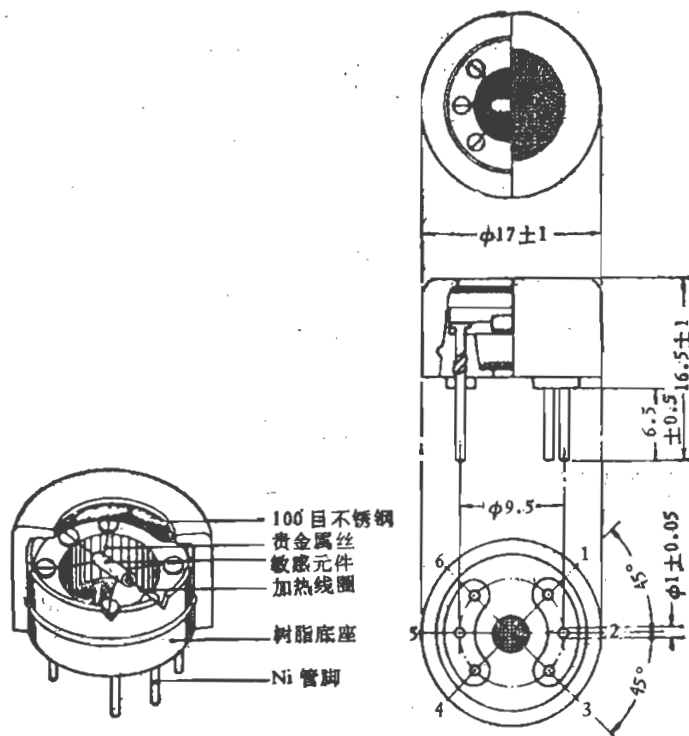


图 2.10 TGS#812 型气敏器件结构图

2.4.2 薄膜型 SnO_2 气敏器件

这类器件一般是在绝缘基板上,蒸发或溅射一层 SnO_2 薄膜,再引出电极而成;如图 2.11 所示。这类器件制作方法简便,但器件特性差别较大,灵敏度不如烧结型器件高。

作为一个典型例子,我们介绍采用汽相淀积系统和丝网印刷技术制作的 SnO_2 薄膜气敏器件^[12]。这种器件制备的工艺过程,比较适合采用半导体工艺技术进行商品化生产。

这种器件结构如图 2.12 所示,制作过程由图 2.13 给出。

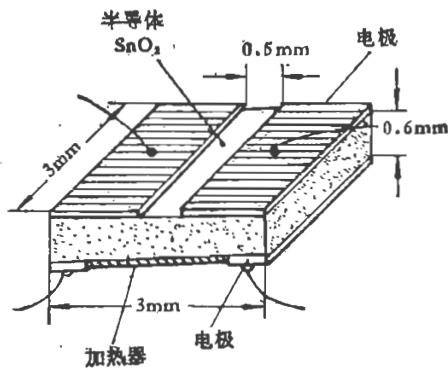


图 2.11 薄膜型气敏器件结构

其制作过程是在抛光的铁氧体 (Fe_2O_3) 衬底上, 在室温条件下, 真空沉积一层 SiO_2 膜, 膜厚度约为 $500-1000 \text{ \AA}$, 将掺 Pd 的 SnO_2 混合粉末 ($99.8\text{wt}\% \text{SnO}_2 + 0.2\text{wt}\% \text{Pd}$), 在 $1-2 \times 10^{-5}$ 托工作压强下, 淀积在预敷 SiO_2 膜的铁氧体衬底上, SnO_2 膜厚度约为 $0.3-0.35 \mu\text{m}$. 为提高灵敏度, 淀积物要在具有温度梯度的炉中, 在 550°C 下氧化 30—60 分钟. 氧化升温速率为 $2.5^\circ\text{C}/\text{分}$, 降温速率为 $1.7^\circ\text{C}/\text{分}$. 而后在铁氧体衬底反

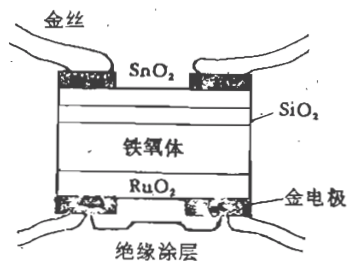


图 2.12 SnO_2 薄膜气敏器件结构

面印上 RuO_2 厚膜, 作为加热器. 再在 SnO_2 薄膜和 RuO_2 厚膜上用丝网印刷技术, 印上金电极, 并在 RuO_2 厚膜上制作 SiO_2 ,

作底部绝缘层。把直径为 0.1mm 的金丝焊在金电极上作为引出线,并把这些引线焊接在乙烯树脂圆盘的镍针上,最后将器件用双层防爆不锈钢网罩覆。

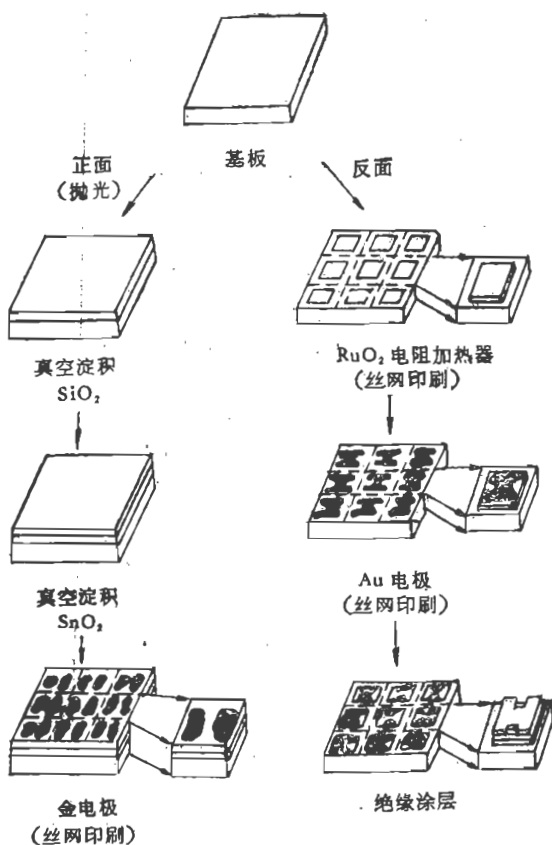


图 2.13 SnO₂ 薄膜气敏器件制作过程

这种薄膜型器件对乙醇、一氧化碳灵敏度高,对丙烷不灵敏。器件对不同气体的气敏特性示于图 2.14。该器件检测气体的灵敏度,受加热温度影响。图 2.15 给出了实验结果。从实验得到,对乙醇器件在 350—400℃时灵敏度最高,而对 CO

则在 250°C 时灵敏度最高。利用这一特性，可实现对不同气体的选择性检测。

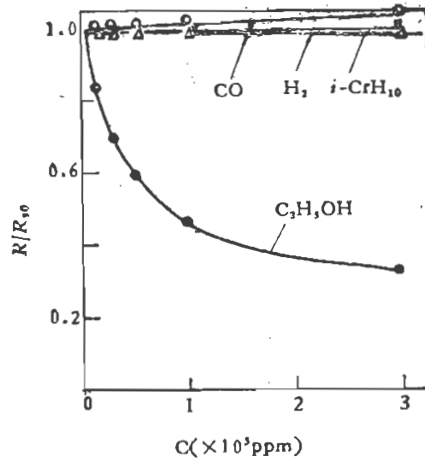


图 2.14 SnO₂ 薄膜型气敏器件的灵敏度特性
R₅₀——50ppm 气体浓度下的器件电阻

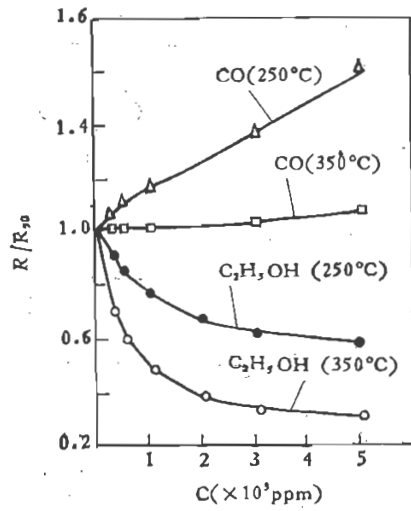


图 2.15 SnO₂ 薄膜型气敏器件对一氧化碳和酒精气体的灵敏度特性
R₅₀——50ppm 气体浓度下的器件电阻

实验还表明，器件的响应时间和恢复时间亦受加热温度影响，随温度升高，响应和恢复时间变短。

2.4.3 厚膜型 SnO_2 气敏器件

这种气敏器件一般是采用丝网印刷技术制备，器件强度较好，特性比较均一，便于生产。器件结构如图 2.16 所示。

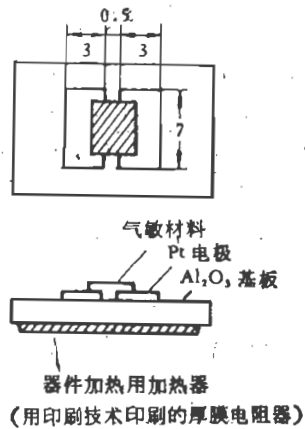


图 2.16 SnO_2 厚膜型气敏器件结构

作为 SnO_2 厚膜气敏器件的典型例子，我们介绍 CO 厚膜气敏器件^[43]。该气敏器件采用 SnO_2 与 1wt% 的 PdCl_2 和 MgO 混合作基质材料，并掺入 5wt% ThO_2 。这些材料的颗粒度小于 $50\mu\text{m}$ ，这种粉末用亲水二氧化硅和三甲基氯硅烷反应制取的疏水二氧化硅混合。将 β -萘品醇、丁基卡必醇醋酸酯 (butyl carbitol acetate) 组成的有机载体加到混合物中，以得到厚膜丝网印刷所需粘度的厚膜膏浆。将这些膏浆用 60 目的不锈钢网，印刷到氧化铝基板上。印好的厚膜在室温条件下，在空气中干燥一天。再在 400°C 炉中煅烧 1 小时。制成

的样品尺寸为 $2 \times 4\text{mm}$, 厚度约为 $200\mu\text{m}$. 然后在基板上印上一对距离为 0.5mm 的厚膜导体 (Pt-Au), 并在 800°C 下预烧 10 分钟, 作为一对电极. 在基板另一面, 印上厚膜电阻器作为加热器. 器件工作时, 通过外加直流电压, 将基板加热到适宜温度. 而样品温度则由加热电功率决定, 利用微型热电偶, 可测得样品温度. 根据样品所需工作温度, 可确定其加热功率.

该厚膜气敏器件的特性, 可采用如下方法测量, 如图 2.17 所示, 在空间为 $15 \times 10^3\text{cm}^3$ 恒温室内, 设置空间为 $7 \times 10^3\text{cm}^3$ 的测量室. 恒温室温度控制在 $-10\text{--}40^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $40\text{--}95\%$. 首先, 用通风阀 (V_v) 调整好测试室温度和相对湿度, 而后, 用干燥空气稀释的被测气体 (CO 或 H_2), 经控制阀 (V_c) 通入测试室. 测试期间, 通过搅拌风扇, 可使测量室气体浓度均匀并保持一定.

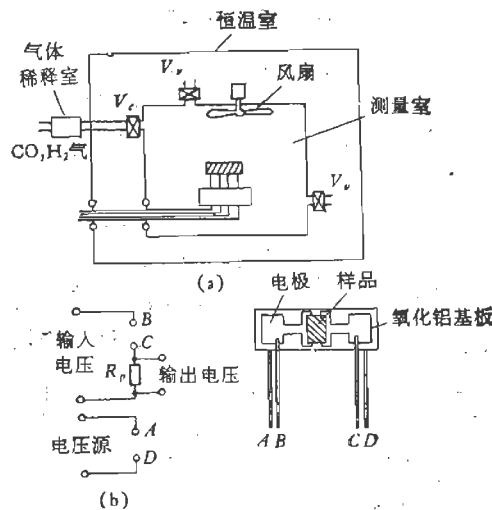


图 2.17 SnO_2 厚膜气敏器件及其测试系统
(a) 测量室, (b) 测量电路, (c) 气敏器件

取样电阻(R_p)同器件串联,其阻值调整为器件接触检测气体前阻值的1/10,加于电路的直流电压为22V.气敏器件的电特性由取样电阻 R_p 上的压降得到.

该器件对CO和 H_2 的灵敏度表现出明显的差异,且随 SiO_2 含量而变化.当 SiO_2 含量为10—15wt%时,在200°C温度下,对CO有很高的灵敏度,对 H_2 则灵敏度很低.利用这一特性,可以采用含有15wt% SiO_2 的器件,对CO进行选择性的检测.

图2.18给出了在相同气氛条件下,器件检测CO和 H_2 的输出电压与气体浓度的关系.从图2.18可以看出,掺 ThO_2 的样品,比未掺 ThO_2 的样品,对CO和 H_2 有较高灵敏度,而对CO的灵敏度远比对 H_2 的灵敏度高.

2.4.4 多层薄膜型气敏器件^[14]

这种气敏器件采用多层薄膜结构.利用高频溅射等方法,制备出导电薄膜层和气敏薄膜层,检测气体是通过气敏薄膜进行的.

图2.19是多层薄膜型气敏器件的结构示意图.膜层制备条件示于表2.3.该器件制备过程是在玻璃基板上作两层薄膜,第一层是 $Fe_2O_3 + TiO_2(3000 \text{ \AA})$ 作为导电层,第二层是 SnO_2 或 WO_3 ,作为气敏层.

选择不同气敏材料作第二层,则有可能实现对气体选择

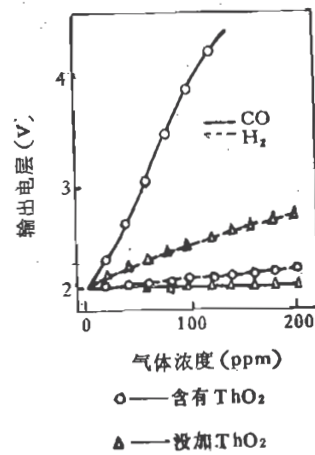


图2.18 SnO_2 厚膜气敏器件特性(样品含15.4wt% SiO_2 ,样品温度为200°C)

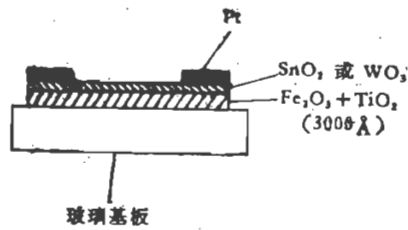


图 2.19 多层薄膜型气敏器件结构图

表 2.3 制备多层薄膜气敏器件的高频溅射条件

靶	金属氧化物(粉末)
气 氛	Ar(80%) + O ₂ (20%)
气体压强	7×10^{-2} 托
功率密度	35W/cm ²
基底温度	150℃

性检测。表 2.4 列出了多层薄膜气敏器件对气体的检测灵敏度。从表 2.4 可以看出,第二层采用 SnO₂(50 Å) 薄膜,对 H₂ 和 CO 灵敏度高;第二层采用 WO₃(50 Å) 的薄膜,则对异丁烷灵敏度高(表中灵敏度值为器件在 3000 ppm 气体中电导与在空气中电导之比)。

表 2.4 多层薄膜气敏器件检测气体灵敏度
(420℃, 气体浓度 3000 ppm)

第二层薄膜		检测气体					
材料	厚度	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	H ₂	CO
没有		1.05	1.5	1.8	4.0	2.8	1.2
SnO ₂	50 Å	1.0	1.5	1.8	4.0	5.0	3.4
SnO ₂	2000 Å	1.2	2.5	3.1	1.0	1.5	4.0
WO ₃	50 Å	1.0	1.7	2.8	7.2	2.7	1.6
WO ₃	3000 Å	1.0	1.5	2.6	6.5	6.5	1.5

2.4.5 混合厚膜型气敏器件^[13]

这种结构的气敏器件是在陶瓷基片上，用印刷技术作成集成的混合型厚膜而构成。一种典型结构如图 2.20 所示。这种器件具有三种金属氧化物半导体厚膜：一种是在 SnO_2 厚膜，测量 CH_4 ；一种印刷 WO_3 厚膜，测量 CO ；一种印刷 LaNiO_3 厚膜，测量 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

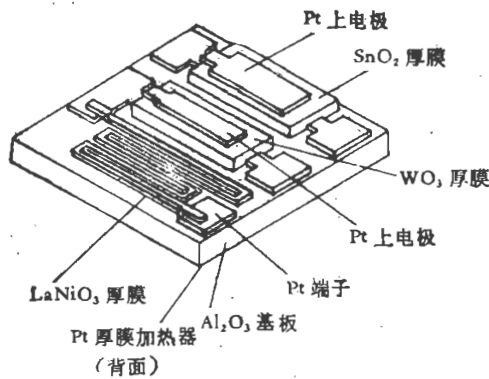


图 2.20 混合厚膜气敏器件结构图

这种结构气敏器件的优点是：

- (1) 可以选用多种材料印制厚膜；
- (2) 容易实现器件测气部分和加热器集成化；
- (3) 可作成小型化、低电压工作的器件；
- (4) 器件温度特性好；
- (5) 器件组装容易；
- (6) 易于批量生产、成本低。

这种混合厚膜型气敏器件制作的工艺流程如图 2.21 所示。图 2.21 (a) 是氧化物半导体浆料制备工艺过程，(b)、(c) 是电阻型和电容型器件制造工艺流程。用 89wt% 的氧化物

半导体粉末, 1wt% Pt 粉末, 10wt% 玻璃粉粘合剂, 在自动混合机内混合后, 加入有机载体, 再混合球磨, 达到适宜粘度即可涂覆, 制备厚膜。

制备厚膜器件时, 如果半导体材料体电阻大, 可作成电容型, 即作成在上下电极间夹有氧化物半导体的结构; 如果体电阻小, 可作成电阻型结构。加热用的 Pt 加热器, 可作在氧化铝基板背面。

Pt 加热器、电容型气敏器件的 Pt 下电极以及电阻型气敏器件的 Pt 电极, 可通过 400 目丝网印在氧化铝基板上, 并在 1200℃ 煅烧二小时形成。测气的氧化物半导体浆料, 可用 165 目丝网印刷, 干燥后再进行烧结。采用电容型结构, 氧化物半导体浆料要两次印刷, 干燥后再印刷电极, 并同时烧结, 烧结条件是 900℃ 烧 10 分钟。

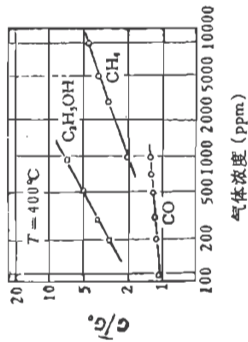
这种型式器件, 通过不同厚膜氧化物的不同气敏特性, 可对气体进行选择检测: 例如, 用 SnO₂ 厚膜可检测 CH₄; 用 WO₃ 厚膜可检测 CO; 而对乙醇, 除 ZrO₂ 外, 几乎所有厚膜氧化物都显示出很高的灵敏度。这里选用 LaNiO₃ 厚膜, 实验表明 LaNiO₃ 厚膜对乙醇特别敏感。这种混合厚膜型气敏器件, 就是利用上述结果, 在氧化铝基板上, 作成 SnO₂、WO₃、LaNiO₃ 集成厚膜器件, 并选择共同加热温度为 400℃, 就可以实现对 CH₄、CO 和 C₂H₅OH 的选择性检测。图 2.22 给出了该混合厚膜型气敏器件电导比与检测气体浓度的关系 (G_0 为空气中电导)。

由图 2.22 可以得到 SnO₂、WO₃、LaNiO₃ 厚膜的电导比与气体浓度分别具有如下关系:

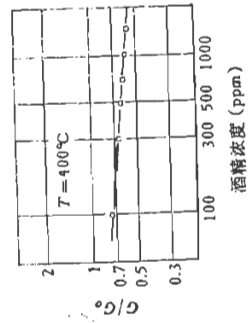
(1) SnO₂ 厚膜

$$\text{对 CH}_4: G/G_0 = 0.175(c_{\text{CH}_4} + 145)^{0.35} \quad (2.16)$$

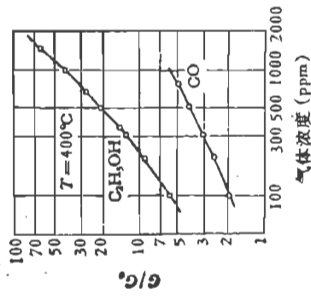
$$\text{对 CO: } G/G_0 = 0.712(c_{\text{CO}} + 44)^{0.09} \quad (2.17)$$



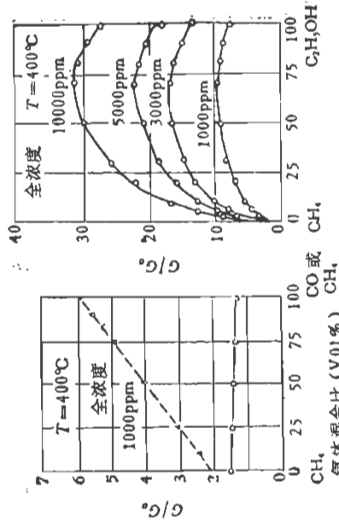
(a) SnO₂ 厚膜电导与气体浓度关系



(c) LaNiO₃ 厚膜电导与气体浓度关系



(b) WO₃ 厚膜电导与气体浓度关系



(d) SnO₂ 厚膜电导与混合气体浓度关系

(e) SnO₂ 厚膜电导与甲烷、酒精混合气体浓度关系

图 2.22 混合厚膜气敏器件电导比与气体浓度关系

$$\text{对 } C_2H_5OH: G/G_0 = 0.165(c_{C_2H_5OH} + 28.2)^{0.54} \quad (2.18)$$

(2) WO_3 厚膜

$$\text{对 } CO: G/G_0 = 0.092(c_{CO} + 53)^{0.66} \quad (2.19)$$

$$\text{对 } C_2H_5OH: G/G_0 = 0.041(c_{C_2H_5OH} + 3.6)^{1.0} \quad (2.20)$$

(3) $LaNiO_3$ 厚膜

$$\text{对 } C_2H_5OH: G/G_0 = 1.15(c_{C_2H_5OH} + 3.6)^{-0.11} \quad (2.21)$$

式 (2.16) — (2.21) 中 c_{CH_4} 、 c_{CO} 、 $c_{C_2H_5OH}$ 分别为 CH_4 、 CO 、 C_2H_5OH 气体浓度。

实验得到, SnO_2 厚膜在甲烷系碳氢化合物和 CO 或 H_2 的混合气体中, 氧化物半导体厚膜的电导比与气体浓度具有如下经验公式:

$$G/G_0 = (c_1/c)A_1(C + B_1)^{K_1} + (C_2/C)A_2(C + B_2)^{K_2} \quad (2.22)$$

式中 C_1 、 C_2 为气体 1 和气体 2 浓度; $C = (C_1 + C_2)$; A_1 、 B_1 、 K_1 、 A_2 、 B_2 、 K_2 是与氧化物半导体和气体种类相关的常数。

对乙醇和碳氢化合物、 CO 和 H_2 的混合气体, 氧化物半导体厚膜电导比与气体浓度之间有如下经验公式:

$$G/G_0 = (C_1/C)A_1(C + B_1)^{K_1} + (C_2/C)A_2(C + B_2)^{K_2} + (C_1/C)^W(C_2/C)^{W-1}(K_{12} \log C + L_{12}) \quad (2.23)$$

这里 W 、 K_{12} 、 L_{12} 是与氧化物半导体和气体种类相关的常数。

2.5 烧结型 SnO_2 半导体气敏器件制备工艺

本节以旁热式烧结型 SnO_2 气敏器件为例, 介绍 SnO_2 气敏器件的典型制备工艺。

2.5.1 工艺流程

目前烧结型 SnO_2 气敏器件工艺已比较成熟，现以 QM-N5 型气敏器件和 TGS 型气敏器件为例，介绍其工艺流程。图 2.23 为 QM-N5 型器件主要工艺流程，图 2.24 为 TGS 型器件工艺流程。为便于了解烧结型器件的全部工艺，图 2.24 同时给出直热式气敏器件的工艺流程。

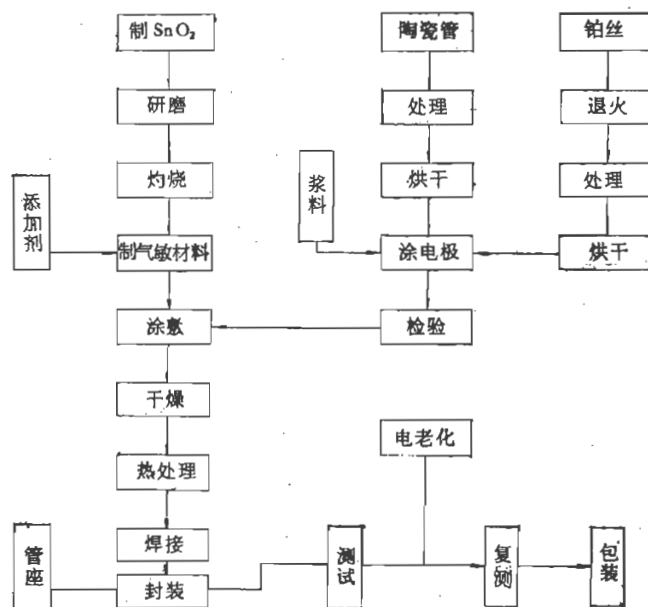


图 2.23 QM-N5 型气敏器件的制造工艺流程

2.5.2 典型工艺过程

1. 制作电极

将调配好的金浆，涂在选好的圆柱形瓷管外壁，形成梳状

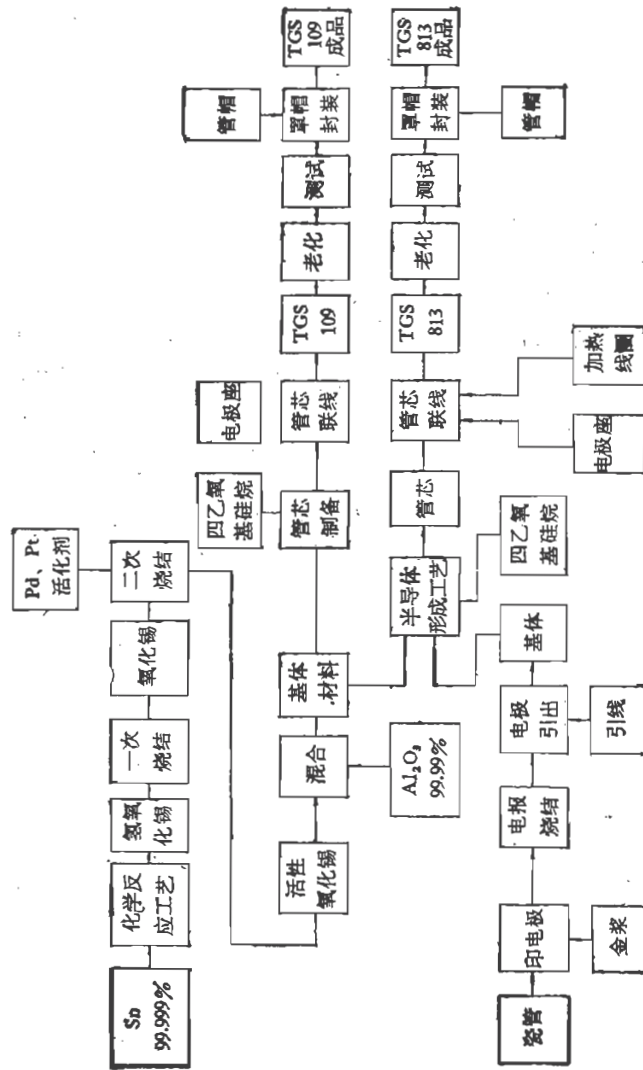


图 2.24 TGS 型气敏器件的制造工艺流程

电极。涂有电极的陶瓷管在室温下干燥后，放入管式炉中灼烧。温度逐渐升至约 800℃，恒温 10—20 分钟，再降至室温。取出检查。如果金浆已牢固烧结在陶瓷管上，图形规整，且具有金色光泽，即可备用。

在烧好的电极上，用直径为 0.05mm 的铂丝作为电极引线焊接，并在焊点周围包上金浆，干后放入炉内烧，条件同上，烧制好的电极应接触良好。

2. 配制气敏材料

将制好的 SnO₂ 和各种添加剂如苏州土（主要成分为 Al₂O₃ · SiO₂ · xH₂O）、SiO₂、PdCl₂、Sb₂O₃ 等按一定比例称量好，配制所需要的基体材料。

各种添加剂和 SnO₂ 材料可按表 2.5 所列比例选用。

表 2.5 烧结型 SnO₂ 气敏器件基体材料的配比

材料名称	所占比例(重量)	作用
SnO ₂	1	基体材料
SiO ₂	0.045	增加强度,提高气体吸附力
苏州土	0.045	起粘合作用
Sb ₂ O ₃	0.005	增加稳定性
PdCl ₂	0.005—0.01	按器件要求调整,可提高灵敏度

上述材料混合后，在玛瑙研磨机中磨成约 1μm 左右颗粒，为保证颗粒均匀，先干磨后湿磨，一般研磨 3 小时以上。

3. 管芯涂敷

研磨好的基体材料，调成糊状，均匀涂在已制好电极的陶瓷管外面，要全部盖住电极。厚度要适宜，不能厚薄不均，否则会影响器件性能。如涂层过厚，表面易碎裂；过薄则有可能

达不到高灵敏度要求。

4. 管芯烧结

涂敷好的管芯,经自然干燥后,放在专用的托架上,放置烧结炉中烧结,其温度为 650—750℃,时间约 1 小时。

烧结时要控制好温度与时间。升温时间不能过快,否则会造成管芯表面碎裂,附着力差。恒温时间不能过短或过长。恒温温度要适宜,恒温温度直接影响基体材料的氧化程度,温度低、时间短,达不到烧结效果;温度高、时间长,会使材料过分氧化,影响气敏性能。

5. 引线焊接

烧好的管芯,要适当整形,再在瓷管中放入绕制好的加热丝。加热丝一般用高阻金属丝绕制成螺旋线圈。然后将电极引线和加热丝引线焊在器件底座上。

6. 电加热老化

焊在管座上的管芯,放入专用老化台中,通电老化,时间在 240 小时以上,以改善器件性能,增加其稳定性。

7. 测试封装

老化后的管芯,进行各项参数的测量。合格的管芯,用 100 目双层不锈钢网封好。再经全面测试检查,合格后包装入库。

2.5.3 主要工艺参数和添加剂的选择

1. 工艺参数选择依据

制作器件的各项工艺参数,直接决定器件的性能。为制

作性能优良的器件，必须选择最佳的工艺参数。选择的主要依据是：

- 1) 对检测气体的灵敏度要求；
- 2) 对器件的可靠性、稳定性要求；
- 3) 器件的加热功率要求；
- 4) 器件的几何尺寸要求。

由于器件本身的特点，上述要求之间互相制约，理论上详细计算比较复杂，目前实际工作中只能根据实验数据，确定其最佳工艺参数。

2. 加热参数的确定

气敏器件工作所需温度，是由埋入管芯内的加热器提供的。加热器直接影响器件受热状态、以及性能和功耗等。对加热器要求热稳定性良好、不吸附气体、不与气体反应，一般都选用稳定性好的高阻金属丝绕制成螺旋线圈作加热器，通过控制金属丝线径、线圈几何形状和间距疏密等，达到设计要求。一般来说，线圈间距大、直径大，热容量不集中，为保持所需温度，则消耗功率大；反之，直径小、线圈间距小，热量集中，但热量不易散发，使器件得不到有效的、均匀的加热。通常选用铂丝、镍丝、Mo-Pd合金丝等。当选用陶瓷管内径为0.8mm，外径为1.2mm，长度为4mm时，加热线圈典型数据是：用 $\phi 0.06$ 的Ni-Cr丝，绕成 $\phi 0.74$ 线圈，长度4mm，排线密度100，加热电阻约 40Ω 。

3. 测量电极的选择

测量电极埋于气敏材料内，用引线引出，要求其瓷管附着好，稳定性好，其膨胀系数要与瓷管及气敏材料接近，并与材料有良好的欧姆接触；电极形状要尽量作成大面积接触，以

降低测量电流密度，提高测试精度。比较适宜的材料是金合金浆料，用高纯度的金调配而成，在瓷管外壁涂成梳状，用直径 0.05mm 铂丝或 Fe-Cr 合金丝焊在电极上，作为引出线。

4. 添加剂的选用

纯 SnO_2 基体材料，其气敏效应不能满足使用要求。为制备高灵敏度的 SnO_2 气敏器件，均要在 SnO_2 材料中，按设计要求，加入各种各样的添加物质。这种添加物质又称为添加剂，其目的是：

- 1) 提高检测气体灵敏度；
- 2) 增强对气体识别能力；
- 3) 提高 SnO_2 材料稳定性；
- 4) 增加基体材料的机械强度。

根据上述要求，制备 SnO_2 气敏器件主要添加剂如表 2.2 所列，一种典型器件所用添加剂如表 2.5 所列。

提高 SnO_2 材料的稳定性，对烧结型气敏器件具有重要意义。实验发现，在 SnO_2 中加入三价或五价金属氧化物，可以改善其电性能和稳定性。如加入锑的氧化物 (Sb_2O_3)，便得到图 2.25 的结果^[46]。从图可见，加入 Sb_2O_3 后，在 800℃ 灼烧， SnO_2 阻值变化很小。实验还发现， SnO_2 阻值随 Sb_2O_3 添加

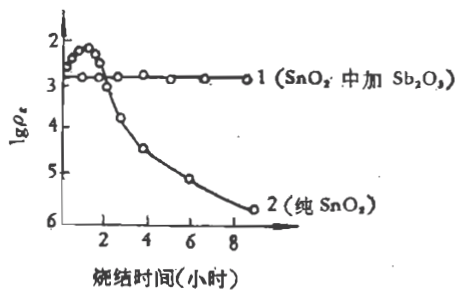


图 2.25 SnO_2 电阻热稳定性

量而变化,如图 2.26 所示。当 Sb_2O_3 含量在 1% 以下时,电阻率下降。超过 1% 含量,电阻率随 Sb_2O_3 含量增加而上升,在 1% 处有最小值。

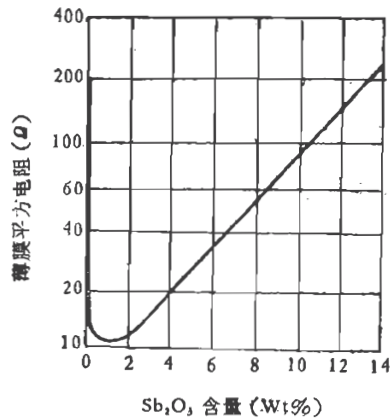


图 2.26 SnO_2 电阻与 Sb_2O_3 含量关系

为提高气敏器件灵敏度,一般主要添加起催化作用的物质,如在 SnO_2 中加 PdCl_2 。实验表明,钯在低温时,就有显著的催化活性。500°C 以下, PdCl_2 在 SnO_2 中以 PdCl_4 形式存在,有少量 PdO 生成;在 700°C 左右时,大部分是 PdO 和 Pd 。 SnO_2 气敏器件中主要是 PdO 和 Pd ,因此,器件灵敏度很高。

2.6 SnO_2 气敏器件检测气体机理

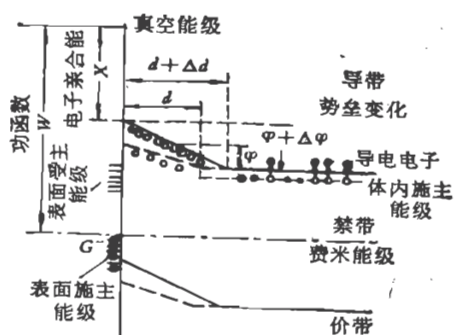
在第一章中对半导体气敏器件的工作机理已作了初步讨论,本节主要介绍 SnO_2 气敏器件的工作机理。

2.6.1 基本模型

SnO_2 气敏器件虽然应用得比较广泛,但是,由于影响检

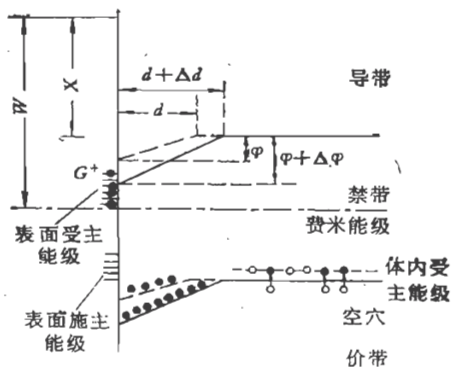
测气体因素和现象比较复杂，诸如

- 1) 使用材料是非单晶体；
- 2) 在材料中有各种添加剂，如催化剂、粘合剂等；
- 3) 工作时要加比较高的温度；



(a)

N型半导体吸附氧化性气体



(b)

P型半导体吸附还原性气体

图 2.27 半导体吸附气体时表面空间电荷层的变化

(a) N型半导体吸附氧化性气体，

(b) P型半导体吸附还原性气体

- 4) 材料的结构和表面状态直接影响对气体的检测;
- 5) 检测气体种类多;
- 6) 检测气体时,具有复杂的吸附现象。因此,对 SnO_2 气敏器件的工作机理,要进行完整统一的解释是比较困难的。现在,通常采用以下几种模型进行定性解释:即表面空间电荷层模型、晶粒界面势垒模型、吸附气体产生能级模型^[17]和吸收效应(AET效应)模型^[18]等。

表面空间电荷层模型认为:半导体材料吸附气体时,表面空间电荷层发生变化,从而引起电导率变化,可用图 2.27 解释。如图所示,半导体表面形成空间电荷层,当接触气体时,对N型半导体如果接触容易接受电子的气体,空间电荷层宽度增加(Δd),势垒高度增加($\Delta\phi$),结果是导电电子减少,

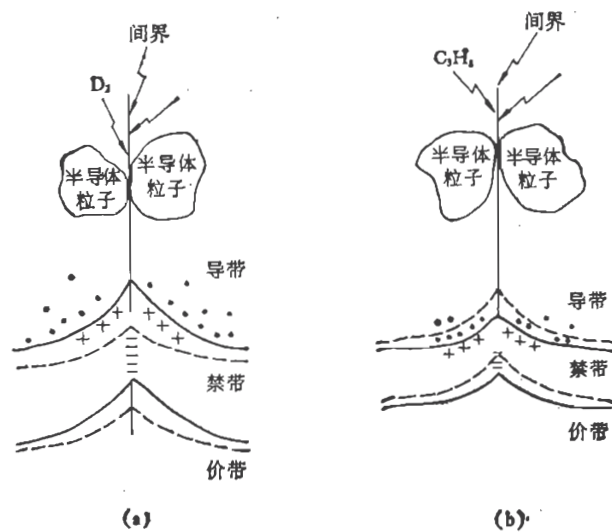


图 2.28 N型半导体晶粒界面势垒随吸附气体的变化
 (a) 吸附氧化性气体,势垒从虚线升至实线,
 (b) 吸附还原性气体,势垒从虚线降至实线

电导率降低;如果N型半导体接触容易供给电子的气体,则空间电荷层宽度将减少(Δd),势垒高度降低($\Delta\phi$),结果是导电电子增加,电导率增加.对P型半导体可作类似的解释.

晶粒界面势垒模型认为:半导体晶粒接触界面处存在势垒,如图2.28所示.对于N型半导体,接触容易接受电子的气体时,接触界面势垒高度升高,则电导率降低;如果接触容易供给电子的气体时,势垒高度降低,电导率增加.

吸收效应模型可用图2.29说明.图2.29(a)为N型半导体晶粒烧结体模型,晶粒中部为导电电子均匀分布区,表面附近为电子耗尽区(空间电荷层).图2.29(b)表示晶粒内部和颈部的能带图.由于颈部电子密度很小,所以,其电阻率要比晶粒内部大得多.图2.29(c)、(d)为其等效电路.当接触气体时,晶粒内部电阻基本不变,晶粒颈部和表面电阻受空间电荷层变化的影响,因此,半导体气敏器件的电阻将随接触气体而变化.

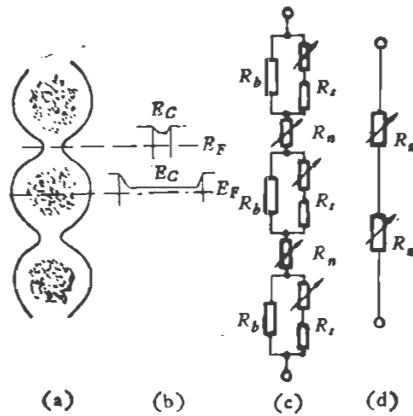


图2.29 气敏半导体吸收效应模型
(a)烧结体模型,(b)能带模型,(c)、(d)等效电路

2.6.2 SnO₂ 气敏器件工作原理

本节综合上述模型,以烧结型 SnO₂ 气敏器件为例,解释 SnO₂ 半导体气敏器件的工作原理。

烧结型 SnO₂ 气敏器件是表面电阻控制型气敏器件。制备器件的气敏材料是多孔质 SnO₂ 烧结体。在晶体组成上,锡或氧往往偏离化学计量比。在晶体中如果氧不足,由第一章讨论知,将出现两种情况:一是产生氧空位;另一种是产生金属间隙原子。但无论哪种情况,在禁带靠近导带的地方形成施主能级。这些施主能级上的电子,很容易激发到导带而参与导电。

烧结型 SnO₂ 气敏器件的气敏部分,就是这种 N 型 SnO₂ 材料晶粒形成的多孔质烧结体,其结合模型可用图 2.30 表示^[19]。

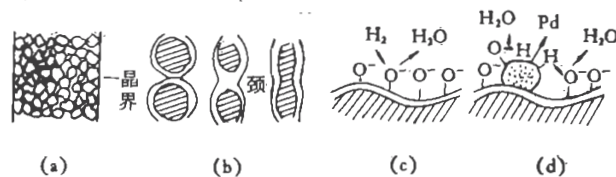
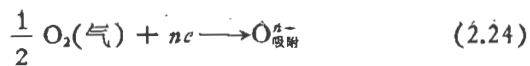


图 2.30 SnO₂ 烧结体对气体的敏感机理
(a) 烧结体模型, (b) 粒子结合形式, (c) 可燃性气体吸附,
(d) 增感剂作用

根据晶粒接触界面势垒模型和吸收效应模型的讨论,这种结构的半导体,其晶粒接触界面存在电子势垒,其接触部(或颈部)电阻对器件电阻起支配作用。显然,这一电阻主要取决于势垒高度和接触部形状,亦即主要受表面状态和晶粒直径大小等的影响。

氧吸附在半导体表面时,吸附的氧分子从半导体表面获得电子,形成受主型表面能级,从而使表面带负电



式中 $\text{O}_{\text{吸附}}^{n-}$ 表示吸附氧, e 表示电子电荷, n 为某个数。

由于氧吸附力很强, 因此, SnO_2 气敏器件在空气中放置时, 其表面上总是会有吸附氧的, 其吸附状态可以是 O_2^- 、 O^- 、 O^{2-} 等等, 均是负电荷吸附状态。这对 N 型半导体来说, 形成电子势垒, 使器件阻值升高。

当 SnO_2 气敏器件接触还原性气体如 H_2 、 CO 等时, 被测气体则同吸附氧发生反应, 如图 2.30 (c) 所示, 减少了 $\text{O}_{\text{吸附}}^{n-}$ 密度, 降低了势垒高度, 从而降低器件阻值。

在添加增感剂(如 Pd)的情况下, 它可以起催化作用从而促进上述反应, 提高了器件的灵敏度。增感剂作用如图 2.30 (d) 所示。

2.7 SnO_2 气敏器件特性参数及测试电路

2.7.1 主要特性参数

标志器件性能的主要特性参数通常有

1. 器件电阻 R_0 和 R_t

固有电阻 R_0 表示气敏器件在正常空气条件下(或洁净空气条件下)的阻值, 又称正常电阻。

工作电阻 R_t 代表气敏器件在一定浓度的检测气体中的阻值。

2. 灵敏度 K

就物理意义而言, 气敏器件的灵敏度是指器件对被检测气体的敏感程度。通常用气敏器件在一定浓度的检测气体中

的电阻与正常空气中的电阻之比来表示灵敏度 K 。

$$K = \frac{R_t}{R_0} \quad (2.25)$$

由于正常空气条件往往不易获得,所以,常用在两个不同浓度中的器件电阻之比来表示灵敏度

$$K = \frac{R_s(c_2)}{R_s(c_1)} \quad (2.26)$$

式中, $R_s(c_1)$ 代表在检测气体浓度为 c_1 的气体中器件电阻, $R_s(c_2)$ 代表检测气体浓度为 c_2 的气体中器件电阻。

另外,为了使用简便,有时用取样电阻的输出电压比或输出电压来表示灵敏度。

3. 响应时间 t_{res}

响应时间也是气敏器件的一个重要特性参数。它代表气敏器件对被检测气体的响应速度。从原则上讲,响应越快越好,即气敏器件一接触气体,或气体浓度一有变化,器件阻值马上随之变化到其确定阻值。但实际上是很难办到的,总要有一段时间才能达到稳定值。原则上把从器件接触一定浓度的被测气体开始到其阻值达到该浓度下稳定阻值的时间,定义为响应时间,用 t_{res} 表示。

4. 恢复时间 t_{rec}

与响应时间不同,恢复时间表示气敏器件对被测气体的脱附速度,又称脱附时间。同样,也希望这一时间越快越好。由于这一时间也不能为零,原则上把气敏器件从脱离检测气体开始,到其阻值恢复到正常空气中阻值的时间,定义为恢复时间,用 t_{rec} 表示。

实际上,对于某一气敏器件,往往并不按上述定义确定响

应时间和恢复时间,而常用气敏器件从接触和脱离检测气体开始,到其阻值或阻值增量达到某一确定值的时间,例如,气敏器件阻值增量由零变化到稳定增量的63%所需的时间,定义为响应时间和恢复时间。

5. 加热电阻 R_H 和加热功率 P_H

为气敏器件提供工作温度的加热器电阻称为加热电阻,用 R_H 表示;气敏器件正常工作所需要的功率称为加热功率,用 P_H 表示。这两项指标要求越小越好。

以上介绍了 SnO_2 气敏器件常用的几个主要特性参数,在实际使用中,为选用方便,在特定测试电路条件下(如图2.31),还常用如下参数表示器件性能。

6. 洁净空气中电压 V_o

在洁净空气中,气敏器件负载电阻上的电压,定义为洁净空气中电压,用 V_o 表示。 V_o 与 R_o 的关系为

$$V_o = \frac{V_c R_L}{R_o + R_L} \quad \text{或} \quad R_o = \frac{V_c R_L}{V_o} - R_L \quad (2.27)$$

式中, V_c 为测试回路电压, R_L 为负载电阻。

7. 标定气体中电压 V_{cs}

SnO_2 气敏器件在不同气体、不同浓度条件下,其阻值将相应发生变化。因此,为了给出器件的特性,一般总是在一定浓度的气体中进行测试标定。把这种气体称为标定气体,例如 QM-N5 气敏器件用 0.1% 丁烷(空气稀释)为标定气体, TGS813 气敏器件用 0.1% 甲烷(空气稀释)为标定气体等等。气敏器件在标定气体中,负载电阻上电压的稳定值称为标定气体中电压,用 V_{cs} 表示。显然, V_{cs} 与器件工作电阻 R_i 相对

应

$$V_{a1} = \frac{V_c R_L}{R_i + R_L} \quad \text{或} \quad R_i = \frac{V_c R_L}{V_{a1}} - R_L \quad (2.28)$$

8. 电压比 K_V

电压比与气敏器件灵敏度相对应, 是表示气敏器件对气体的敏感特性。它的物理意义可按式表示

$$K_V = \frac{V_{a1}}{V_{a2}} \quad (2.29)$$

式中, V_{a1} 和 V_{a2} 表示, 气敏器件在接触浓度为 c_1 和 c_2 的标定气体时, 负载电阻上电压的稳定值。

有时用电压比表示气敏器件的灵敏度。实际上, 由式(2.26)和(2.28)可得

$$\begin{aligned} \frac{V_{a1}}{V_{a2}} &= \frac{V_c R_L}{R_i(c_1) + R_L} \bigg/ \frac{V_c R_L}{R_i(c_2) + R_L} \\ &= \frac{R_i(c_2) + R_L}{R_i(c_1) + R_L} \end{aligned}$$

一般 $R_i \gg R_L$, 则有

$$\frac{V_{a1}}{V_{a2}} \doteq \frac{R_i(c_2)}{R_i(c_1)}, \quad \text{即} \quad K_V \doteq K$$

9. 回路电压 V_c

测试 SnO_2 气敏器件的测试回路所加电压称为回路电压, 用 V_c 表示。这个电压对测试和使用气敏器件很有实用价值。根据此电压值, 可以选负载电阻, 并对气敏器件的输出信号进行调整。对旁热式 SnO_2 气敏器件, 一般取 $V_c = 10\text{V}$ 。

为便于参考和选用, 现将具有代表性的几种烧结型 SnO_2 气敏器件主要特性参数列于表 2.6 和表 2.7。表 2.6 中特性参数以丁烷为标定气体, 响应时间 t_{res} 表示气敏器件从接触

0.1% 丁烷气体开始到负载电阻 R_L 上电压由 V_0 达到 2V 的时间; 恢复时间 t_{rec} 表示气敏器件从脱离丁烷气体开始, 到 R_L 上电压由 $V_{0.1}$ 降到 2V 的时间。表 2.7 除给出气敏器件的主要特性参数外, 还给出了气敏器件的性能特征和主要应用, 以供分析选用时参考。

表 2.6 QM-N5 型气敏器件主要特性参数

参数名称	洁净空气中电压	标定气体中电压	电 压 比	响 应 时 间	恢 复 时 间
符 号	V_0	$V_{0.1}$	$\frac{V_{0.1}}{V_{0.9}}$	t_{res}	t_{rec}
单 位	V	V		s	s
数 值	0.1—1.8	> 2	≤ 0.9	≤ 10	≤ 30

参数名称	测 试 条 件			工 作 条 件		
	回路电压	加热电压	负载电阻	回路电压	加热电压	负载电阻
符 号	V_c	V_H	R_L	V_c	V_H	R_L
单 位	V	V	$k\Omega$	V	V	$k\Omega$
数 值	10	5	2	5—15	4.5—5.5	0.5—2.2

2.7.2 基本测试电路

烧结型 SnO_2 气敏器件基本测试电路如图 2.31 所示。图

表 2.7 日本费加罗技研株式会社气

型号	回路条件				测试条件			加热功率 (P_H)	加热电阻 (R_H)
	V_c	V_H	P_i	HC	V_c	V_H	R_L		
TGS711	24 V_{max}	5.0V	15m w_{max}	7.0V × 1min	10V	5.0V ±0.2 V	4k Ω	约 250mw	98 Ω ±3 Ω
TGS712D	''	2.5V	''	5.0V × 1min	''	2.5V ±0.2 V	''	约 160mw	38 Ω ±3 Ω
TGS814D	''	5.0V	''	''	''	''	''	约 420mw	59 Ω ±4 Ω
TGS815D	''	5.0V	''	''	''	''	''	约 830mw	30 Ω ±3 Ω
TGS816	''	''	''	''	''	''	''	''	''
TGS817	''	''	''	''	''	''	''	约 650mw	38 Ω ±3 Ω

敏器件主要技术指标、性能及应用

器件电阻 (R_r)	电 阻 比	性 能 特 征	敏感对象	主要应用
1k Ω —10k Ω (在 200ppm 一氧化碳中)	$\frac{R_r(1000\text{ppm-氧化碳中})}{R_r(200\text{ppm-氧化碳中})}$ $\approx 0.35 \pm 0.15$	对低浓度一氧化 碳有高灵敏度	一氧化碳 (50—500 ppm)	一氧化碳 探测器
2.5—25k Ω (在 200ppm 一氧化碳中)	$\frac{R_r(1500\text{ppm-氧化碳中})}{R_r(200\text{ppm-氧化碳中})}$ $\approx 0.35 \pm 0.15$	对低浓度一氧化 碳有高灵敏度 对氢灵敏度低, 杂散气体干扰小	一氧化碳 (20—200 ppm)	“
5—20k Ω (在 50ppm 氨中)	$\frac{R_r(150\text{ppm 氨中})}{R_r(50\text{ppm 氨中})}$ $\approx 0.5 \pm 0.05$	对低浓度氨有高 灵敏度对氢灵敏 度低, 杂散气体 干扰小	氨(30— 100ppm)	氨探测器
5—15k Ω (在 1000ppm 甲烷中)	$\frac{R_r(3000\text{ppm 甲烷中})}{R_r(1000\text{ppm 甲烷中})}$ $\approx 0.65 \pm 0.05$	消除杂散气体和湿 度干扰, 具有高稳定 性, 对甲烷、乙烷、丁 烷等可燃气体有高灵敏 度, 提供精密测量仪 器, 有良好重复性	一般可燃 性气体	测试仪 器, 可燃 气体检测 器
“	$\frac{R_r(3000\text{ppm 甲烷中})}{R_r(1000\text{ppm 甲烷中})}$ $\approx 0.60 \pm 0.05$	对一般可燃性气体 如: 甲烷、乙烷、丁烷 等有高灵敏度, 对一 氧化碳和乙醇等灵敏 度低, 减少杂乱气干 扰, 可提供精密测量 仪器用, 有良好重复 性	“	测试仪 器可燃气 体检测器 微波炉
1—10k Ω (在 1000ppm 异丁烷中)	$\frac{R_r(3000\text{ppm 异丁烷中})}{R_r(1000\text{ppm 异丁烷中})}$ $\approx 0.63 \pm 0.05$	有机溶剂蒸汽和乙 醇等有高灵敏度, 对 有毒气体如: 一氧化 碳不具有高灵敏度	乙醇、氟 利昂 一氧化碳 (500— 1000ppm)	有机溶 剂检测器 有毒气 体检测器 发酵控制

型号	回路条件				测试条件			加热功率 (P_H)	加热电阻 (R_H)
	V_c	V_H	P_x	HC	V_c	V_H	R_L		
TGS911	24 V_{max}	1.2V	15 mw_{max}		10V	1.2V ± 0.05 V	4k Ω	约 950mw	1.1 Ω $\pm 0.15\Omega$
TGS109	100V	1.0V			100 V	1.0V	"		约 2 Ω
TGS109M	"	1.1V					3.5 k Ω		
TGS812	24 V_{max}	5.0V	15mw		10V	5V ± 0.2 V	4k Ω	约 650mw	38 $\Omega \pm 3\Omega$
TGS813	"	"	"		"	5.0V ± 0.05 V	"		30 $\Omega \pm 3\Omega$
TGS813C	"	"							

注: V_c : 回路电压, V_H : 加热电压, P_x : 气敏器件功耗, HC: 加热

续表

器件电阻 (R_f)	电 阻 比	性 能 特 征	敏 感 对 象	主 要 应 用
5--15k Ω (在100ppm 甲烷中)	$\frac{R_f(3000\text{ppm甲烷中})}{R_f(1000\text{ppm甲烷中})}$ $=0.60 \pm 0.05$	加热电压低, 可采用直流电源; 有贵金属加热器, 在腐蚀性气氛中有高可靠性	一般可燃性气体	测量仪器(专用在腐蚀性气氛中)使用电池的测量仪器
2.1--7.2k Ω (在异丁烷 200ppm中)		输出功率大, 不用放大就能报警, 可制作廉价产品。随着气体浓度增加器件阻值急剧变化, 可提供高精度维修方便的产品	甲烷、丙烷、丁烷等一般可燃性气体	城市煤气报警器、液化石油油报警器、工业用报警器、自动通风机
		对酒精灵敏度低, 功率输出大, 随着煤气浓度增加, 器件电阻急剧变化	甲烷、丙烷、丁烷等一般可燃性气体	城市煤气报警器
1--10k Ω (在1000ppm 异丁烷中)	$\frac{R_f(3000\text{ppm异丁烷中})}{R_f(1000\text{ppm异丁烷中})}$ $=0.63 \pm 0.05$	对酒精等有机溶剂有高灵敏度, 线路条件宽, 信号处理可达到多样化	乙醇	乙醇探测器
5--15k Ω (在1000ppm 甲烷中)	$\frac{R_f(3000\text{ppm甲烷中})}{R_f(1000\text{ppm甲烷中})}$ $=0.60 \pm 0.05$	线路条件宽, 信号处理可达到多样化, 杂散气体影响小, 稳定性优良重复性好	一般可燃性气体	各种仪器、城市煤气报警器、微波炉
		最适合制作输出信号能调整报警器, 杂散气体影响小, 稳定性好, 重复性好	甲烷	城市煤气报警器

清洗条件, R_L : 负载电阻。

2.31(a) 为采用直流电压测试旁热式气敏器件电路，图 2.31 (b)、(c) 为采用交流电压测试旁热式和直热式气敏器件电路。无论哪种电路，都必须包括两部分，即气敏器件的加热回路和测试回路。现以图 2.31(a) 为例，说明其测试原理。

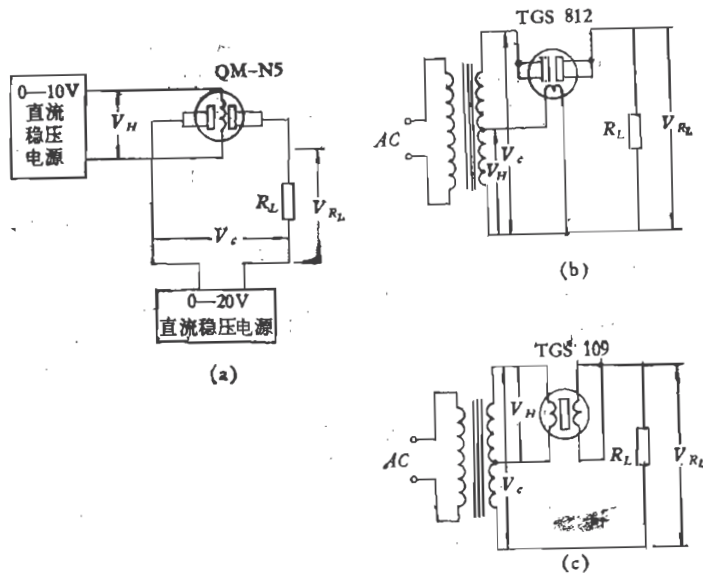


图 2.31 SnO_2 气敏器件基本测试电路
(a) QM-N5 测试电路, (b) TGS812 测试电路, (c) TGS109 测试电路

图 2.31(a) 中，0—10V 直流稳压电源与器件加热器组成加热回路，稳压电源供给器件加热电压 V_H ；0—20V 直流稳压电源与气敏器件及负载电阻组成测试回路，稳压电源供给测试回路电压 V_c ，负载电阻 R_L 兼作取样电阻。从测量回路可得到

$$I_c = \frac{V_c}{R_i + R_L} \quad (2.30)$$

式中， I_c 为回路电流。负载电阻上压降 V_{R_L} 为

$$V_{RL} = I_c R_L = \frac{V_c R_L}{R_s + R_L} \quad \text{或} \quad R_s = \frac{V_c R_L}{V_{RL}} - R_L \quad (2.31)$$

由式(2.31)可见, V_{RL} 与气敏器件电阻 R_s 具有对应关系, 当 R_s 降低时, V_{RL} 增高, 反之亦然. 因此, 测量 R_L 上电压降, 即可测得气敏器件电阻 R_s .

图 2.31(b)、(c) 测试原理与图 2.31(a) 相同. 用直流法还是用交流法测试, 不影响测试结果, 可根据实际情况选用.

2.8 SnO₂ 气敏器件测试气氛条件和校准试验装置

2.8.1 测试气氛条件

1. 环境气氛条件对气敏器件性能的影响

我们知道, 气敏器件是因其周围环境气氛为敏感因素的敏感器件. 它是因环境气氛而改变其特性的. 如通过环境气氛中的氧化或还原性气体, 改变本身的电阻, 给出电信号输出. 标志气氛状态的参数有气体组分及分压, 温度及湿度等, 且随时间、地点不同而变化. 因此, 为测试气敏器件, 必须给

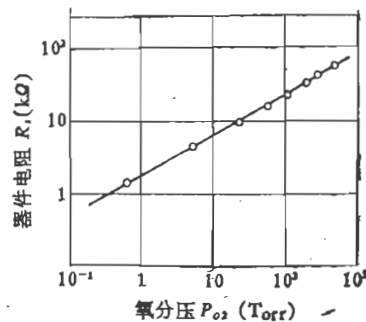


图 2.32 SnO₂ 气敏器件电阻与氧分压关系

出确定的气氛条件。一般要给出两种条件：一是正常空气条件或洁净空气条件；一是含有一定浓度检测气体的气氛条件。前者用来测试标定气敏器件初始零点参数或本征固有参数，即气敏器件固有电阻 R_0 或洁净空气中电压 V_0 ；后者用来测

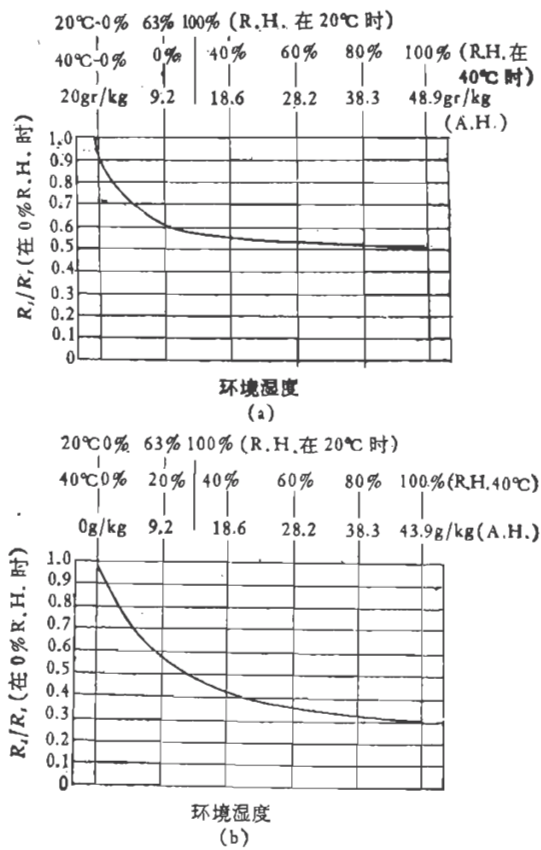
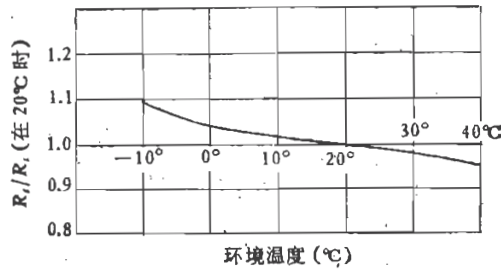


图 2.33 SnO_2 气敏器件电阻与环境湿度关系
 (a) TGS813, 气氛条件: 温度 40°C, 气体 1000、2000、3000ppm 甲烷. 样品数 5 只. (b) TGS109. 气氛条件: 温度 40°C, 气体 1000、2000、3000ppm 异丁烷. 样品数 5 只

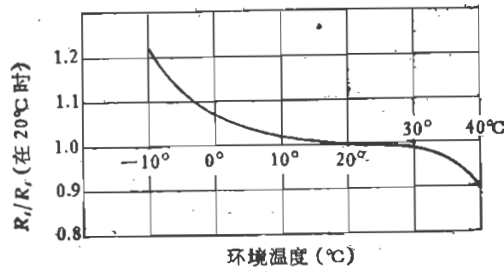
试器件在检测气体中各参数：灵敏度 K 、电压比 K_V 、响应时间 t_{res} 、恢复时间 t_{rec} 等。

由实验可知，环境气氛状态直接影响气敏器件性能。图 2.32—2.34 是其影响的实验结果。

图 2.32 是气氛中氧含量对气敏器件性能的影响，由图



(a)
TGS 813



(b)
TGS 109

图 2.34 SnO₂ 气敏器件电阻与环境温度关系

(a) TGS813, 气氛条件: 湿度 0.2gH₂O/kg 空气, 气体同图 2.33(a). 样品数 10 只。

(b) TGS109, 气氛条件: 湿度 0.2gH₂O/kg 空气, 气体同图 2.33(b). 样品数 10 只。

2.32 可见, 气氛中氧分压增加, 气敏器件电阻亦相应增加。

图 2.33 是在一定环境温度和特定气体的气氛条件下, 气

敏器件电阻与环境湿度的关系。图 2.33(a) 是旁热式气敏器件试验结果，图 2.33(b) 是直热式气敏器件试验结果。从图 2.33 可见，气氛中水汽含量，对气敏器件性能会产生明显影响。

图 2.34 是在一定环境湿度下和特定气氛条件下，气敏器件电阻与环境温度的关系。图 2.34(a) 是旁热式，图 2.34(b) 是直热式器件试验结果。从图 2.34 可见，环境温度对气敏器件性能也有一定影响。

从图 2.32—2.34 可以得知，测试环境气氛条件，如氧含量、温度、湿度等，对气敏器件性能产生直接影响。气敏器件在测试标定时，必须提供相对标准的气氛条件，以避免测试环境的影响，提高测量的可靠性。

2. 洁净空气及其简易配气装置

气敏器件测试标定时需要的“洁净空气”，原则上应符合洁净空气的规定标准。德国工程师协会“洁净空气保护委员会”VDI 条例曾给出表 2.8 的定义^[20]。

表 2.8 洁净空气组成

空气组分	体积(%)	空气组分	体积(%)
N ₂	78.1	Kr	0.0001
O ₂	20.93	Ne	0.0018
Ar	0.93	He	0.0005
CO ₂	0.03—0.04	Xe	0.00001

由于条件限制，很难严格按表 2.8 各成分比例配制洁净空气。但是，我们可以从实际出发，模拟洁净空气。根据上述环境气氛对器件性能影响的实验结果，相对固定某些气氛条件，就可以达到测试要求。一般要求不高的测试，可以取比较清

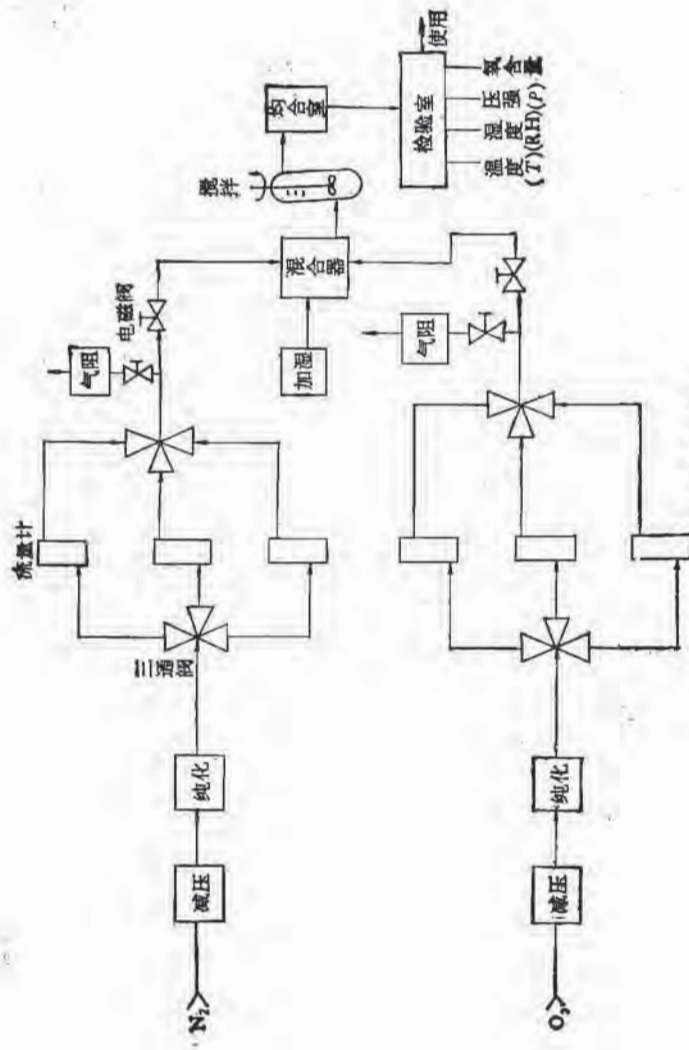


图 2.35 “洁净空气”发生装置图

洁的空气作为“洁净空气”，对于要求高的精密测量，可采用纯净的氮气和氧气混合起来模拟纯净空气。在这种情形下，只要再对混合气的温度、湿度加以控制，就可以作为测试用的洁净空气了。

图 2.35 是应用氮气和氧气来模拟洁净空气的装置图。按表 2.8 比例，取氧气为 20.93%，取氮气为 79.07%。钢瓶氧气和氮气经减压，纯化后送入系统，用三通阀进行大、中、小三种量切换，流量计测试气体流量，经放空电磁阀控制放空，混合电磁阀控制混合后，再搅拌，均合、检验分析后，即可作为洁净空气使用。图中放空用电磁阀和混合用电磁阀可分别同时用继电器统一控制，这样可消除由于调节流量带来的配气误差。气氛温度可用恒温室内温度控制。这只要使气路加长，以使气体有足够时间与管壁碰撞，就可达到与室内温度平衡。为使氧氮充分混合，在输送途中加入气体搅拌装置，搅拌后再进入均合室，气体依其浓度差互相扩散，从而达到准平衡状态。最后混合气体进入取样室，经温度、湿度、气体成分、压强等测量分析，符合要求，即可使用。

3. 二次动配法配制测试用气体

有了洁净空气，即可以它为本底，稀释配制所需浓度的测试用气体。通常可采用二次动配法，其装置如图 2.36 所示。这种方法采用动态配气法，分两步配制。第一步用洁净空气和原料气体先配制浓度为 c_1 的气体；第二步再用浓度 c_1 的气体和洁净空气配制浓度为 c_2 的测试用气体。装置各部分作用和气体输运过程参阅图 2.36。

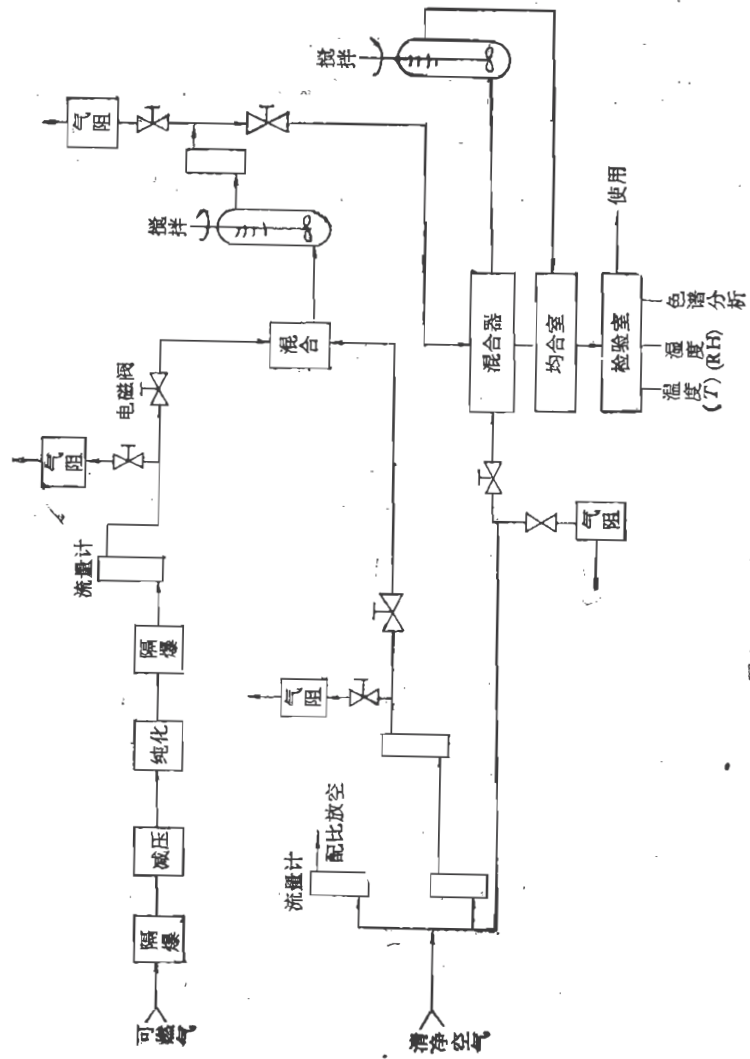


图 2.36 二次动态配气装置图

4. 排水取气法配制测试用气体

该法是一种静态配气法。即用一定量原料气体与已知体积的洁净空气在容器中混合，配制出所需浓度的测试用气体。配气装置如图 2.37 所示。

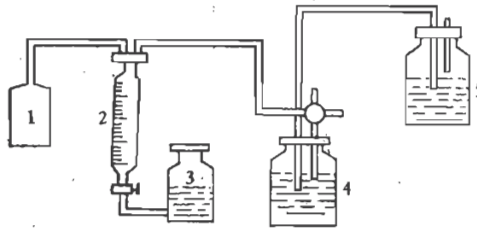


图 2.37 排水取气法配气装置图

图 2.37 所示的配气方法是：先将混合气瓶充满水，用排水取气法将洁净空气取入瓶中，然后用量管取原料气若干体积（根据配气浓度选取），压入混合气瓶，使之与洁净空气充分混合，即得到所需浓度的测试用气体。

设原料气体浓度为 c_1 ，需配测量用气体浓度为 c_2 ，原料气体体积为 V_1 ，需配气体体积为 V_2 ，则有

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad (2.32)$$

由此得原料气体体积

$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} \quad (2.33)$$

如原料气体为 100% 丁烷，配制 0.1% 浓度测试用丁烷气体 20000ml，则所需原料气体体积为

$$V_1 = \frac{0.1\% \times 20000}{100\%} = 20\text{ml}$$

这种方法配气简便、易行、配气精度主要取决于原料气体浓度精度与量管、混合气瓶体积的精度。

2.8.2 SnO₂ 气敏器件校准试验装置

如前所述,气敏器件工作条件、环境气氛条件,对其性能有直接影响,对于高精度的测量和调试(如气敏报警器报警点的调整),则希望这些条件要尽可能保持稳定。综合以上讨论,对于影响 SnO₂ 气敏器件性能的因素,可用图 2.38 来表示。

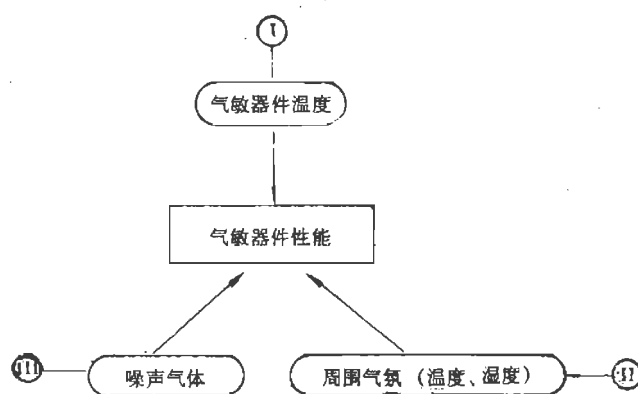


图 2.38 影响气敏器件性能因素示意图

图 2.38 表明,欲使一只气敏器件具有良好的气敏特性,必须选择图中三方面因素,使气敏器件处于最佳工作状态。因素 I 是气敏器件温度,主要由器件加热状态决定,在电压源供电时,则主要由加热电压决定。改变加热电压,将改变器件加热温度,从而改变器件性能。为保证器件稳定,加热电压应保持恒定。因素 II 是气氛条件,即气敏器件所处气氛的温度和湿度。标准的气氛条件,必须对温度和湿度能进行控制。因素 III 是干扰气体,由于 SnO₂ 气敏器件对气体没有良好的选择性,所以,测试某种特定气体时,必须注意排除其他气体的

干扰。特别是测试有机溶剂(如三氯乙烯)蒸汽时,由于残留气体将影响测试结果,因此,在气敏器件通电预热时,必须注意保证环境空气的清洁度。

图 2.39 是能改善上述影响因素的一种常用的测试校准 SnO_2 气敏器件的综合试验装置。

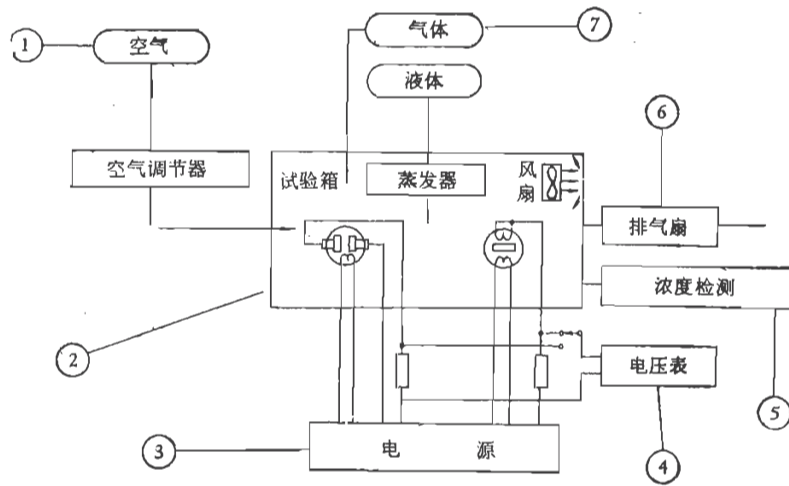


图2.39 SnO_2 气敏器件测试校准装置

该装置各部分要求如下:

1. 空气

这里使用的“空气”要求是“洁净空气”，不能用普通室内空气。使用洁净空气时,要注意不能含有水分,调整空气湿度可用加湿器。

2. 试验箱

试验箱容积视测试器件数量而定。一般一只器件所占容

积要大于1升。试验箱材料要选用于气体不发生反应的金属或玻璃,试验箱形状可作成图2.40所示那样。

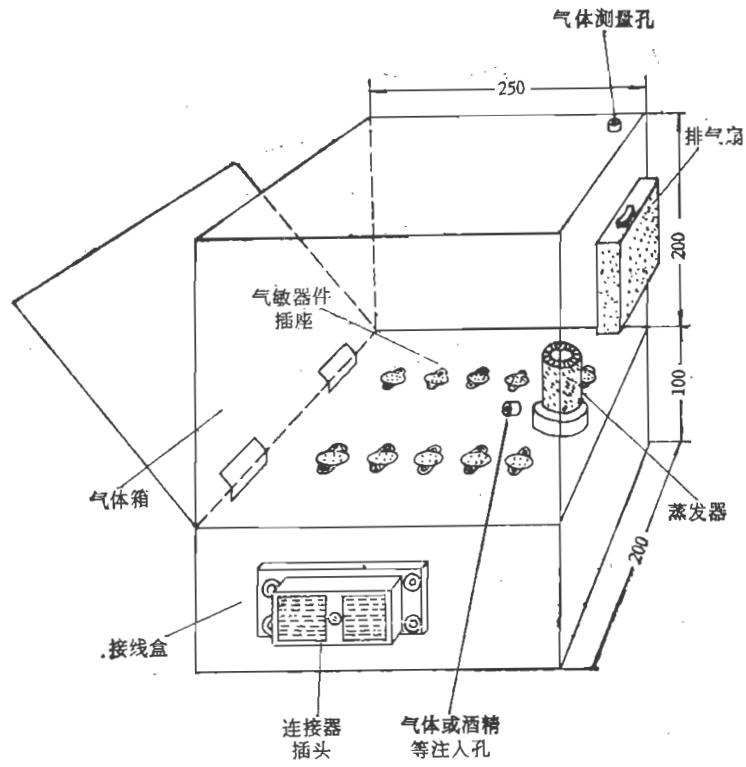


图 2.40 气敏器件试验箱简图

3. 电源

SnO_2 气敏器件测试用电源可用直流也可用交流电源。但由于直流电源有极性问题,对于高精度测量,要注意直流电源极性保持一定。

4. 电压表

用来测量负载电阻 R_L 上的电压,对电压表的要求是输入阻抗要高。最好选用输入阻抗在 $1M\Omega$ 以上的数字电压表。

5. 气体浓度检测仪表

在要求高的精确测量时,可采用红外浓度计或光干涉式浓度计测定气体浓度。一般情形下,由试验箱容积和注入气体体积,可直接计算出气体浓度。

6. 排气扇

用来变换测量气体时,排除试验箱内残留气体,排气扇排气能力要求每分钟排气量大于试验箱容积的 10 倍。

7. 待测气体

气体浓度可通过改变注入气体体积进行调整。在测液体蒸汽时,可通过注入试验箱内液体量来调整。计算方法如下

(1) 测量气体时

$$v = V \cdot c \cdot 10^{-6} \frac{273 + T_R}{273 + T_B} \quad (2.34)$$

(2) 测量液体蒸气时

$$v = \frac{V \cdot c \cdot M}{22.4 \cdot d \cdot P} \cdot 10^{-9} \frac{273 + T_R}{273 + T_B} \quad (2.35)$$

式(2.34)和式(2.35)中, v 为需注入气体或液体体积(ml), V 为试验箱容积(ml), c 为需配制气体或液体蒸气浓度(ppm), M 为液体分子量(g), d 为液体比重(g/cm^3), P 为液体纯度, T_R 为室温($^{\circ}C$), T_B 为试验箱内温度($^{\circ}C$).

现举两个例子,说明式(2.34)和式(2.35)的应用。

例1 试验箱容积为 100 ml, 温度为 20°C, 欲配制 3000ppm 甲烷, 需 20°C 甲烷气体多少?

解 根据式(2.34), 甲烷气体体积为

$$v = 100 \times 10^3 \times 3000 \times 10^{-6} \times \frac{273 + 20}{273 + 20} = 300(\text{ml})$$

即需注入试验箱甲烷气体为 300ml.

例2 试验箱容积为 100ml, 温度为 -10°C, 欲配制酒精气浓度为 1000ppm, 用 20°C 存放之 99.5% 酒精多少?

解 酒精分子量 $M = 46.07\text{g}$, 20°C 时比重 $d = 0.797\text{g/cm}^3$, 纯度 $p = 99.5\%$, 根据式(2.35), 注入试验箱酒精体积为

$$v = \frac{100 \times 10^3 \times 1000 \times 46.07}{22.4 \times 0.797 \times 0.955} \times 10^{-9} \times \frac{273 + 20}{273 + 10} \\ = 0.289(\text{ml})$$

即注入酒精体积为 0.289ml.

2.9 烧结型 SnO_2 气敏器件基本性能

2.9.1 灵敏度特性

气敏器件的灵敏度特性或称灵敏性, 是表征气敏器件对检测气体敏感程度的指标. 这一特性通常用灵敏度来表示. 关于灵敏度定义在 2.7.1 节已作了介绍. 这里再以几种器件的实测数据来说明器件的灵敏度特性.

烧结型 SnO_2 气敏器件, 对多种可燃性气体和液体蒸汽都有敏感性能. 其灵敏度也视气体和液体蒸汽不同而有所差异. 图 2.41 和 2.42 给出了几种烧结型 SnO_2 气敏器件的灵敏度特性. 图 2.41 为旁热式器件. 图 2.41(a)、(b) 是用器件电阻值与气体浓度关系表示灵敏度特性, 图 2.41(c) 是用器件电阻比与气体浓度关系表示灵敏度特性, 图 2.42 为直热式器件, 是用输出电压与气体浓度关系表示灵敏度特性. 这几种表示方法都是相互联系的. 如从图 2.41(c) 的电阻比, 很容易求得器

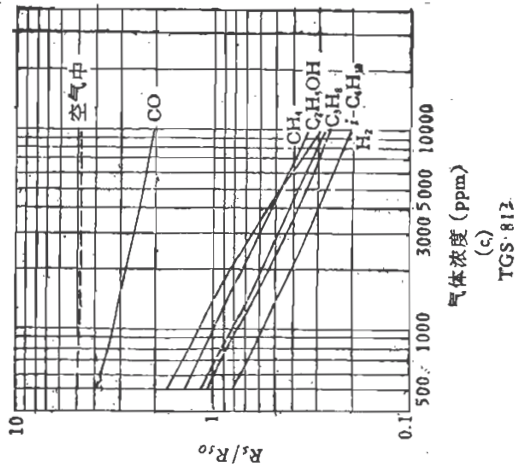
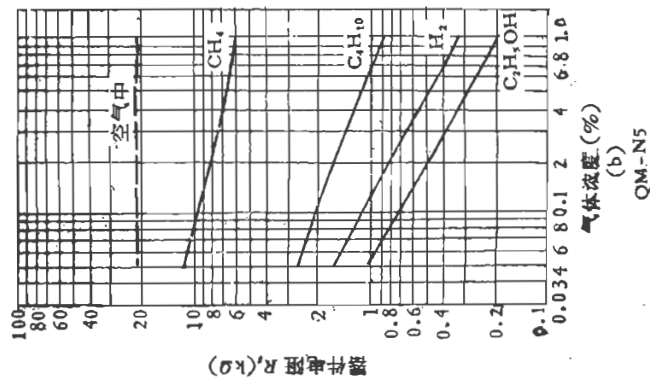
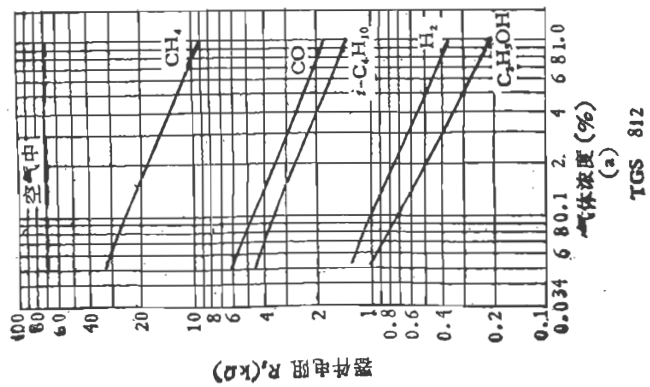
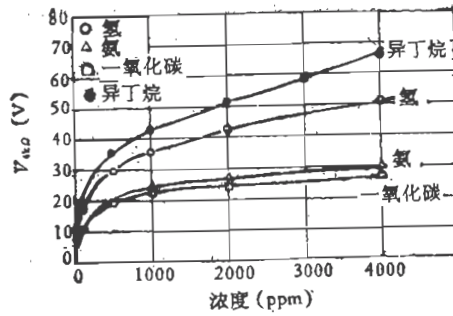
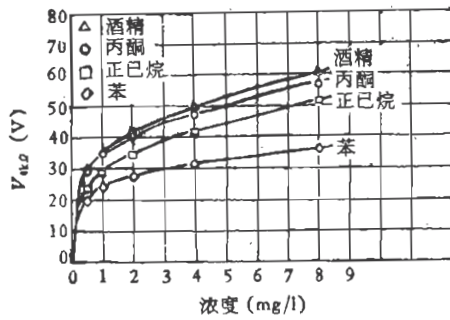


图 2.41 旁热式 SnO_2 气敏器件对气体的敏感特性
 (a) TGS812, (b) QM-N5, (c) TGS813 (R_s —1000ppm 甲烷中器件电阻)



(a) TGS 109 (对气体)
环境条件 40°C 65% R. H.



(b) TGS 109 (液体蒸汽)
环境条件 40°C 65% R. H.

图 2.42 直热式 SnO₂ 气敏器件对气体的敏感特性
(a) TGS109, 环境条件: 20°C, 65%RH (b) TGS109, 对液体蒸汽, 条件同(a)

件电阻。设 1000ppm 甲烷气体中器件电阻 $R_{i0} = 7k\Omega$, 而要求得 4000ppm 氢气中器件电阻 R_i , 则由图 2.41(c) 有 $R_i/R_{i0} = 0.3$, 得 $R_i = 2.1k\Omega$ 。

器件灵敏度特性虽各有差异, 但我们可以发现, 它们都遵

循共同规律,即器件电阻与检测气体浓度大都具有如下关系:

$$\log R_t = m \log c + n \quad (2.36)$$

式中, m 、 n 为常数, m 代表器件相对于气体浓度变化的敏感性, 又称气体分离能, 对于可燃性气体, m 值为 $1/2$ — $1/3$. n 与检测气体灵敏度有关, 随器件材料、气体种类而异, 并随测试温度和材料中有无增感剂而有所不同.

从图 2.42 可以看到, 器件在低浓度下输出曲线陡, 而高浓度下, 曲线平缓, 并趋于饱和. 这表明, 烧结型 SnO_2 气敏器件在低浓度下灵敏度高, 器件电阻变化明显, 而高浓度下器件电阻趋于稳定值. 这一特点, 非常适宜检测低浓度微量气体. 因此, 器件常用来检查可燃气体的泄漏、定限报警等.

2.9.2 温湿度特性

SnO_2 气敏器件易受环境温湿度影响. 图 2.33 和 2.34 对环境气氛的影响已作了说明. 这里给出温湿度综合特性曲线如图 2.43 所示. 由于气敏器件与环境温湿度有一定依赖关系, 所以, 在使用气敏器件时, 为了提高仪器和设备的精度和

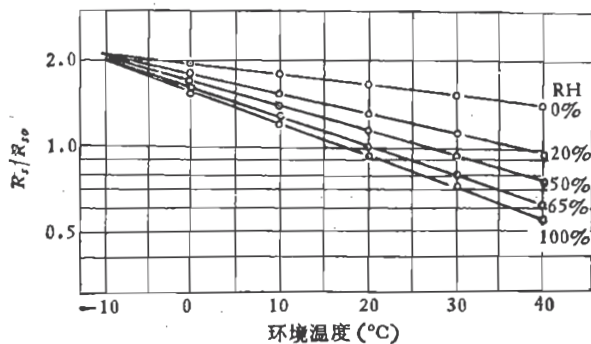


图 2.43 SnO_2 气敏器件温湿度特性
 R_{t0} —— 20°C , 65% RH 条件下, 1000ppm 异丁烷中器件电阻,
 R_t ——在测试条件下, 1000ppm 异丁烷中器件电阻

可靠性,在电路中要加温湿度补偿,并要选用温湿度性能好的气敏器件,如图 2.44 给出的 TGS815D 型气敏器件。

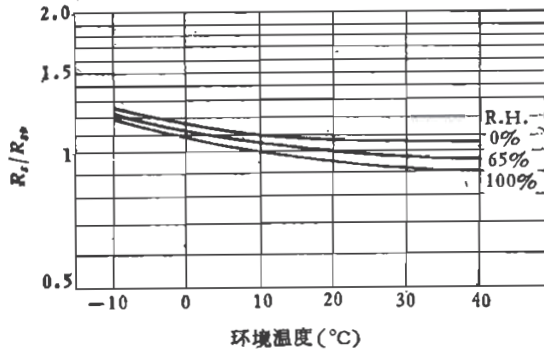


图 2.44 TGS815D 温湿度特性

R_{t0} ——20°C, 65% RH 条件下, 1000ppm 甲烷中器件电阻;
 R_0 ——测试条件下, 1000ppm 甲烷中器件电阻

2.9.3 加热特性

SnO_2 气敏器件需要在加热状态下工作, 加热温度影响器件的性能。器件加热温度是靠通过器件加热丝电流亦即加于加热器的电压来提供的。图 2.45 是几种器件的加热特性。由图可见, 器件加热电压变化, 器件电阻也相应的有所变化。根据这一特性, 可以选择器件的工作条件, 使器件在最佳加热电压下工作。

2.9.4 初期恢复特性

SnO_2 气敏器件在短期不通电状态下存放后, 再通电时, 器件并不能立即投入正常工作。其电阻值会有一段急剧变化过程, 而后逐渐趋于稳定值, 其性能变化如图 2.46 所示。

图 2.46 告诉我们, 通电开始, 气敏器件阻值迅速下降, 然后向着对应于接触的气体中阻值变化, 最后达到稳定值。为

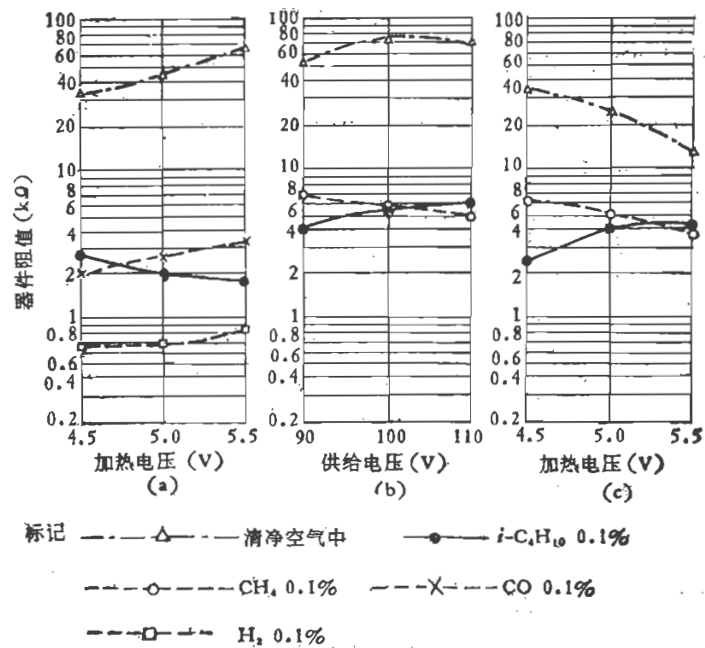


图 2.45 SnO₂ 气敏器件加热电压对性能的影响
(a) TGS812; (b) TGS109; (c) TGS813

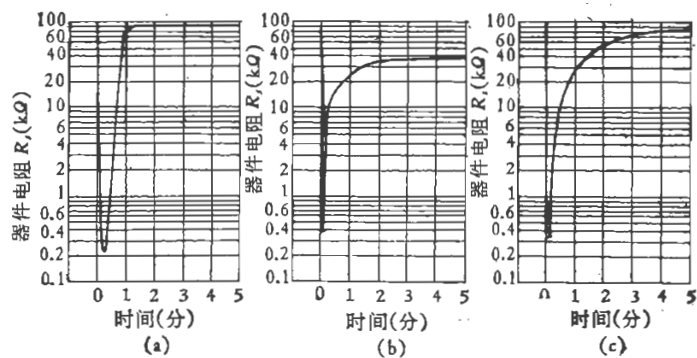


图 2.46 SnO₂ 气敏器件初期恢复特性
(a) TGS109, 不通电放置一周; (b) TGS813, 不通电放置 3 周; (c) TGS812, 不通电放置一周

说明器件这一特性,引入初期恢复时间。所谓初期恢复时间,就是器件从通电开始,到器件电阻达到稳定值的时间。初期恢复时间与器件种类、存放时间和存放环境状态有关。一般不通电存放时间长,初期恢复时间亦长;当不通电存放时间达到 15 天左右时,初期恢复时间一般都在 5 分钟以内。

2.9.5 初期稳定特性

SnO_2 气敏器件长时间不通电存放,无论在清净空气中,还是在气体中,都将出现高阻值化现象,即器件电阻比初始稳定值要高,一般高 20% 左右。通电开始达一定时间后,器件电阻才恢复到初始时电阻值并稳定下来,这种变化如图 2.47 所示。一般把通电开始到器件电阻达到初始稳定值时间,称为初期稳定时间,用它表示气敏器件的初期稳定性。

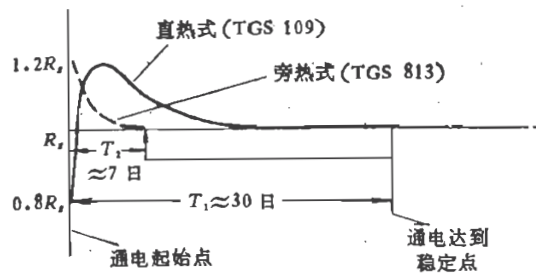


图 2.47 SnO_2 气敏器件初期稳定特性

气敏器件初期稳定时间,随器件种类、表面温度等不同而异。直热式气敏器件初期稳定时间较长,如 TGS109 气敏器件可达 30 天;旁热式气敏器件初期稳定时间较短,如 TGS813 约为 7 天。一般地说,在空气中不通电放置一周时间以内,不产生高阻化现象,也不存在初期稳定时间。如放置达到 6 个月,初期稳定时间将达到最大值。

初期恢复时间和初期稳定时间，在设计电路时是必须考虑的，特别是对便携式气体检测器和各种间断式工作的仪器，必须注意初期恢复时间和初期稳定时间的影响。为此，在通电开始后，检测气体前，要经过一段时间的高温处理，这种处理称为加热清洗。只要选择适当的加热清洗条件，就可以使初期恢复时间和初期稳定时间大大缩短，使其影响降至最低限度。

2.9.6 长期工作稳定性

烧结型 SnO_2 气敏器件具有较长的工作寿命，实际使用和试验表明，无论是旁热式还是直热式 SnO_2 气敏器件，都具有器件电阻变动小，寿命长等特点。

图 2.48 是直热式 SnO_2 气敏器件长期试验结果。实验表明，烧结型气敏器件可以连续长时间工作多年^[21]。

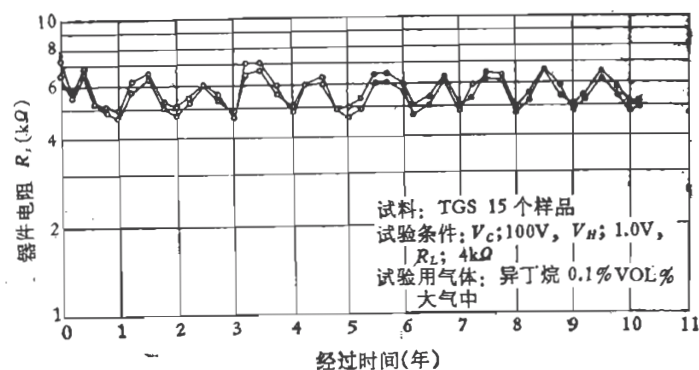


图 2.48 SnO_2 气敏器件长期工作稳定性

为确保 SnO_2 气敏器件长期稳定可靠地工作，制备好的 SnO_2 气敏器件，通常都要进行各种性能试验。如 240 小时通电稳定化试验，环境气氛试验和机械应力试验等。这些试验对于保证气敏器件的性能和正常工作是十分必要的。

第三章 Fe_2O_3 系和 Nb_2O_5 系气敏器件

前章中已叙述的 SnO_2 等表面电阻控制型气敏器件商品化以后,由于其价格比较便宜,检测机构简单,应用面逐渐扩大。从工业上应用逐渐向一般家庭的煤气泄漏报警器应用方面发展。一般城市居民使用的气体燃料主要是液化石油气,煤气和天然气。液化石油气的主要成分是丙烷,煤气的主要成分是 CO 和 H_2 ,天然气的主要成分是甲烷。由于体电阻控制型气敏器件如氧化铁系烧结型气敏器件等对上述气体具有较高的灵敏度,因此也称为“城市煤气气敏器件”并积极开展研究工作。1978年研制成功并商品化的氧化铁系气敏器件是用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 制作的气敏器件。1981年又研制出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件。

TiO_2 、 CeO_2 、 Nb_2O_5 等氧气敏感器件也属于体电阻控制型半导体气敏器件。它们在汽车排气净化及其他有关工业方面目前很受重视。下面介绍氧化铁系气敏器件和五氧化二铌气敏器件。

3.1 氧化铁系气敏器件的制造方法^[22-24]

图 3.1 是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件的结构图。起敏感作用的管芯是一个直径为 2mm,长 2mm 的圆柱状烧结体。以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主要成分的烧结体,内藏一对金电极。用螺旋状外热式加热器进行加热。同 SnO_2 气敏器件一样,外面也使用防爆网罩。管脚为直列式配置。

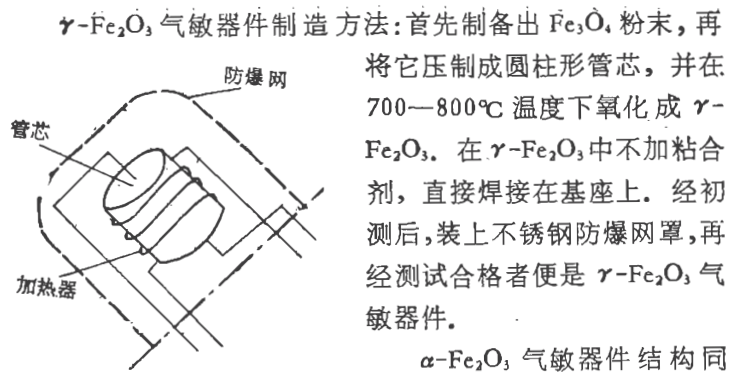


图 3.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件结构

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件制造方法:首先制备出 Fe_2O_3 粉末,再将它压制成圆柱形管芯,并在 $700\text{--}800^\circ\text{C}$ 温度下氧化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中不加粘合剂,直接焊接在基座上. 经初测后,装上不锈钢防爆网罩,再经测试合格者便是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件结构同 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件一样,只是管

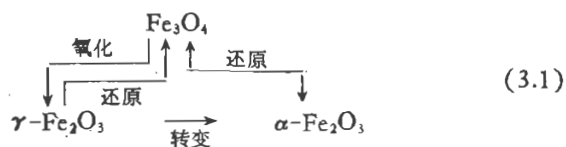
芯材料是由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 制作的.

3.2 氧化铁系气敏器件的工作原理

氧化铁系气敏器件与 SnO_2 器件不同,它不是表面电阻控制型器件而是体电阻控制型气敏器件. 此外它不使用贵金属等作催化剂.

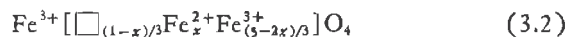
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是亚稳态,其稳定态是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件最合适的工作温度是 $400\text{--}420^\circ\text{C}$. 温度过高会使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转化失去气敏特性,这是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件失效的原因.

铁的几种氧化物之间有如下的关系



通常认为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件,在 $400\text{--}420^\circ\text{C}$ 的工作条件下,在检测丙烷时 Fe^{2+} 离子的生成正比于气体浓度. 与此同

时 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 向 Fe_3O_4 转变, 引起其电阻率随之而下降。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 都属于尖晶石结构。 但发生如上转变时, 晶体结构并不发生变化。 Fe^{2+} 进入如图 1.9 中的 B 位置, 变成结构为如下所示的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 的固溶体, 即



其中 x 表示还原程度, \square 表示阳离子空位。 这种转变是可逆的, 当被测气体脱离后又恢复原态, 这就是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件的工作原理。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 本身气敏特性很小, 所以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件若使用温度过高时, 因转变成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 而失去气敏特性。 如果把 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的粒度微细化, 做成粒度小于 $0.1\mu\text{m}$, 表面积大于 $130\text{m}^2/\text{g}$, 则会增加气孔率提高其检测灵敏度。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对丙烷等气体灵敏度较高, 但对甲烷的灵敏度较低, 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对甲烷乃至异丁烷都有灵敏度。 但对水蒸气及乙醇等却没有灵敏度, 这使得它做为家庭用报警器特别适用, 不会因水蒸气及酒精的影响而发生误报。 如果掺入 SO_4^{2-} 则可以进一步提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的检测灵敏度。 目前这种器件的工作机能尚未搞清楚, 也许也与生成 Fe^{2+} 离子有关。

3.3 氧化铁系气敏器件的特性

下面以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件为例, 介绍氧化铁系气敏器件的特性。

3.3.1 器件的灵敏度特性

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是 N 型半导体, 气体敏感特性随可燃性气体浓度的增加, 其电阻率下降, 如图 3.2 和图 3.3 所示。 图 3.2 表示被检测气体为碳氢化合物, 图 3.3 表示其它被检测气体。 R_0

是空气中气敏器件的阻值。除乙醇外，其它气体在 1000—10000ppm 的浓度范围内几乎都有如下的近似关系：

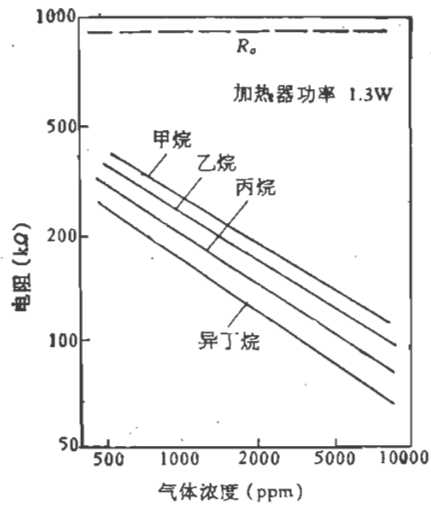


图 3.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件的敏感特性(1)

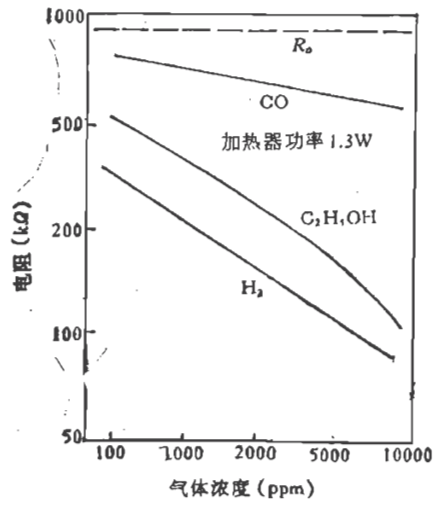


图 3.3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件的敏感特性(2)

$$R_c \propto c^{-n} \quad (3.3)$$

式中 R_c 是气敏器件的电阻, c 是气体浓度, n 是与不同气体有关的常数(浓度系数)。

从图 3.2, 图 3.3 可见, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件对主要成分为 H_2 、乙烷、异丁烷的城市煤气和对主要成分为甲烷的天然气以及主要成分为丙烷的液化石油气都有较高的灵敏度。

3.3.2 初期稳定特性及响应特性

图 3.4 表示 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件的初期稳定性及响应特性。从此图中可以看出, 尽管这个气敏器件不使用贵金属做催化剂, 也具有响应和恢复速度快的特点。这是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件具有很高的气孔率所致。

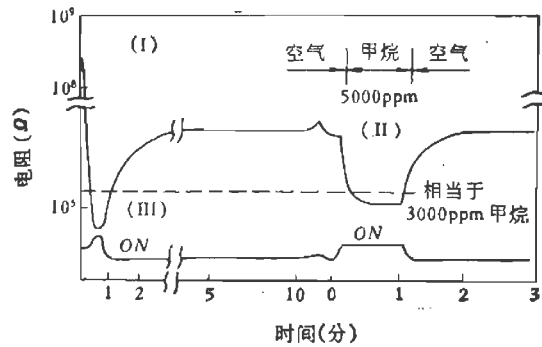


图 3.4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件初期稳定和响应特性

3.3.3 器件灵敏度与环境温度和湿度的关系

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件, 随环境温度的上升, 电阻下降。图 3.5 示出被测气体浓度为 2000ppm 时 R_0 和 R_c 随温度的变化, 并以 β_T 表示环境温度系数, 那么它可以按如下关系式表示:

$$\beta_T = -\log \frac{R_c(2000\text{ppm}, T_1)}{R_c(2000\text{ppm}, T_2)} / (T_2 - T_1) \quad (3.4)$$

式中 R_c 是在温度 T_1 和 T_2 时被检测气体中的阻值。当然 β_T 值因气体种类而异。

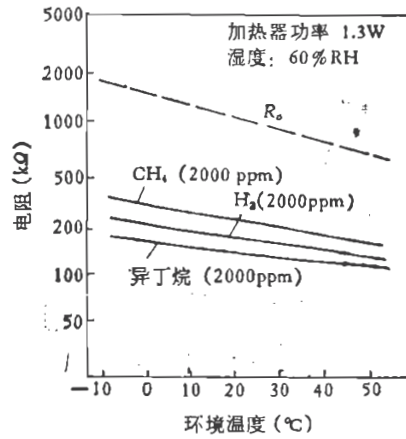


图 3.5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件的温度特性

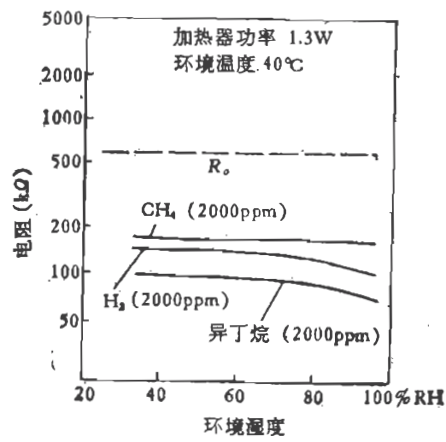


图 3.6 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件的湿度特性

图 3.6 示出器件阻值 R_0 及 R_c 随湿度的变化，也依气体种类不同而异。为了方便，规定 40°C 温度时低湿 35% RH 和

高温 95%RH 的 $R_C(2000\text{ppm})$ 之比为湿度系数, 即

$$\beta_H = \frac{R_C(2000\text{ppm}, 35\%RH)}{R_C(2000\text{ppm}, 95\%RH)} \quad (3.5)$$

表 3.1 示出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件, 对几种代表性气体的温度、湿度系数。从表可知, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件对于温度和湿度都不敏感, 是一个比较好的气敏器件。

表 3.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件对代表性气体的温度、湿度系数

气 体	甲 烷	乙 烷	丙 烷	丁 烷	H ₂	C ₂ H ₅ OH
系数($\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$)						
β_T	-4.57	-4.60	-4.88	-5.21	-4.23	-5.85
β_H	1.03	1.05	1.08	1.18	1.16	1.12

3.3.4 寿命特性

图 3.7 和图 3.8 示出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件在常温常湿和高温

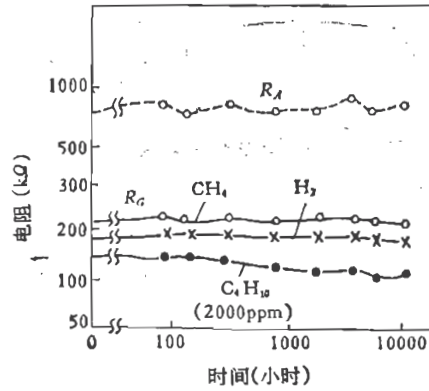


图 3.7 常温常湿寿命试验结果

试验条件: 常温常湿, 加热器功率 1.3W, 电压 6V(DC)

高湿条件下的寿命试验结果。这些结果表明，基本上是稳定的。做寿命加速试验表明， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件的寿命在 5 万小时以上。

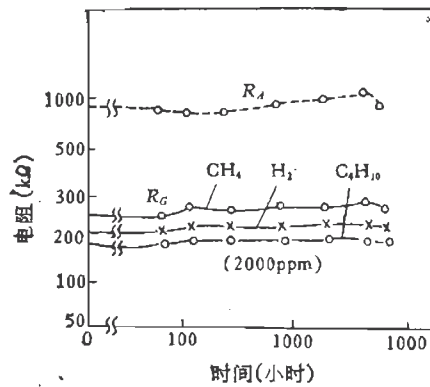


图 3.8 高温高湿寿命试验结果
试验条件: 60°C , 95%RH, 加热器功率 1.3W, 电压 6V(DC)

总之,氧化铁系气敏器件除使用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 做管芯外,还可以用控制微细结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 做管芯。采用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 做气敏器件,具有下列优点,即不需要用贵金属做催化剂,在特性方面,对于难以检测的甲烷也有很高的灵敏度。从甲烷、乙烷、丙烷到异丁烷及 H_2 均在爆炸限下就有很好的浓度关系特性。因此,对于人造煤气,天然气,石油液化气均可以使用,而且对于乙醇灵敏度很低,对环境温度依存性小,抗湿能力强并且寿命长,是一种很有前途的气敏器件。

3.4 五氧化二铌气敏器件^[25]

为了节省燃料和净化汽车排气,在汽车上广泛应用调整

空燃比的控制系统和三元催化系统。三元催化系统就是利用催化剂促进氧化或者还原，来净化排气中的碳氢化合物及一氧化碳、氧化氮(NO_x)等有害气体并且达到节省汽油的目的。图 3.9 表示三元催化系统的特性。为了有效地排除三种有害气体，从图 3.9 中看出，空气和汽油的混合比(空燃比)必须控制在 14.6 ± 0.2 范围。因此，目前使用氧敏器件来检验排气中的氧分压，反馈到燃料喷射器或者空气调节器，以便控制所需空燃比(理论空燃比)。

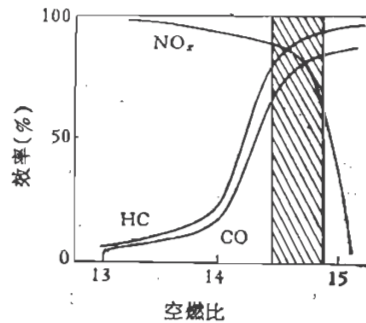


图 3.9 三元催化系统特性

作为精确检验理论空燃比的氧气敏感器件，目前使用氧浓淡电池式的氧化锆氧敏器件及氧化物半导体电阻控制型二氧化钛氧敏器件。

为了改善低温工作特性及响应时间，目前研究了五氧化二铌薄膜型氧敏器件。这是一种体电阻控制型氧化物半导体氧敏器件。它利用薄膜微细加工技术在氧化铝衬底的一面作成氧敏的五氧化二铌薄膜，另一面作成白金薄膜加热器的一体化器件。下面首先介绍氧敏器件的工作原理、材料的选定，然后叙述五氧化二铌氧敏器件的结构以及与其他氧敏器件的比较的结果等。

3.4.1 氧敏器件的工作原理

下面以二氧化钛氧敏器件为例，说明氧化物半导体氧敏器件的工作原理。图 3.10 示出二氧化钛氧敏器件中有 Pt 等催化剂和没有催化剂时的空气过剩率与电阻变化的关系。空气过剩率 λ 的定义为

$$\lambda = \frac{\text{空燃比}}{\text{化学计量比的空燃比}} \quad (3.6)$$

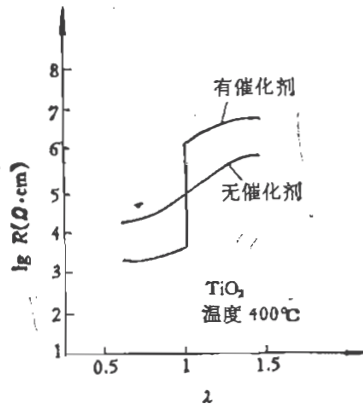


图 3.10 二氧化钛氧敏器件的电阻 (R) 与空气过剩率 (λ) 的关系

如图 3.10 所示。没有催化剂的氧敏器件阻值随 λ 的变化比较缓慢。然而，有 Pt 等催化剂的氧敏器件在 $\lambda = 1$ 附近电阻则急剧变化。为了控制空燃比通常需要检验 λ 值 ($\lambda = 1$)，因此要使用具有 Pt 等催化剂的氧敏器件。

具有 Pt 等催化剂的二氧化钛氧敏器件的阻值在 $\lambda = 1$ 附近之所以发生急剧变化是因为二氧化钛因氧化还原达到了平衡态。图 3.11 表示化学平衡状态时的排气中氧分压与 λ 的关系。另外，氧化物半导体电阻 R ，包括二氧化钛，在化学平衡状态时一般与氧分压 P_{O_2} 具有如下关系

$$R \propto P_{O_2}^n \quad (3.7)$$

其中 n 为常数，约等于 $1/4 - 1/6$ 。因此，在 $\lambda = 1$ 附近 $\log P_{O_2}$ 急剧变化的话， $\log R$ 在 $\lambda = 1$ 附近也急剧变化。

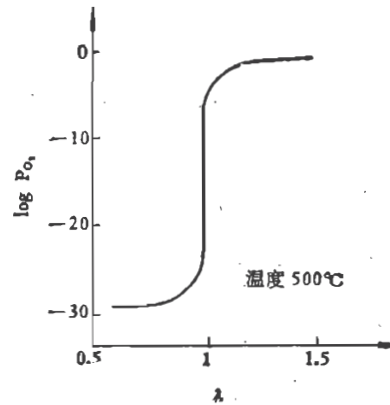


图 3.11 排气平衡氧分压与空气过剩率关系

那么 Pt 等是怎样进行催化剂作用呢？在不具有 Pt 等催化剂的二氧化钛氧敏器件前方的氧化铝衬底上放置 Pt 催化剂，改变氧和 CO 气体组分比时器件阻值的变化如图 3.12 所

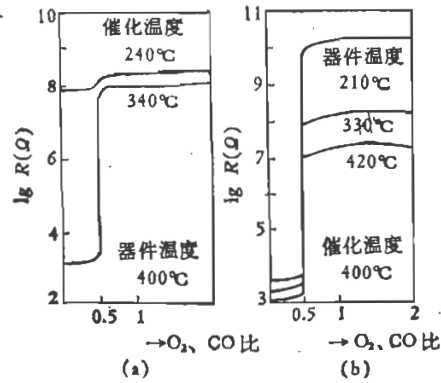


图 3.12 二氧化钛电阻与氧和 CO 组分比关系

示。从这个结果看,如果催化剂充分起作用,供给氧敏器件的气体中的氧分压(P_{O_2})能够达到平衡值的话,即使 210°C 这样较低温度下,器件阻值在理论空燃比附近也急剧变化。但是,如果催化剂不工作,氧分压达不到平衡值时,氧敏器件的阻值变化小而且在理论空燃比附近不急剧变化。从上述结果看,在氧敏器件中添加的 Pt 等催化剂的作用与其说是起促进二氧化钛和氧气结合、脱离的催化作用,不如说是促进未进行反应的气体发生反应,使二氧化钛表面氧分压达到平衡值。

3.4.2 氧敏器件材料的选定

由于氧化或还原,电阻发生变化的现象是氧化物半导体普遍存在的现象。因此,除了二氧化钛以外其他氧化物中也能有可以做氧敏器件的材料。

一般,在氧化物和周围氧分压之间达到平衡的状态时,氧化物电导率与氧分压的关系如图 3.13 所示。当氧分压十分低时(A 区),氧化物中的氧原子向外逸出,氧化物中形成氧空位或者间隙金属原子等缺陷。这些缺陷形成施主能级,因此氧化物呈 N 型导电性。在这个区中随着氧分压的降低,电导率增加。另外,氧分压十分高时(C 区),氧化物中的氧原子将过剩而形成间隙氧原子或金属原子空位等晶格缺陷。这些缺陷形成受主能级,因此氧化物呈 P 型导电性。在这个区中随着氧分压的增加,电导率增加。在氧分压为中间状态时(B 区),电子数或空穴数相当少。因此,多数情况下离子导电占主要地位。大气中的氧分压究竟属于 A、B、C 的哪一个区域,取决于具体的氧化物。大气氧分压属于 A 区的氧化物通常称为 N 型半导体,属于 C 区的则称为 P 型半导体。属于 B 区的氧化物多数变成离子导体。假如利用 P 型氧化物作为氧敏器件使用的话,随着空燃比的变小(一般来说氧分压降

低), 电导率开始下降而后增加(图 3.13 中按 C 区→B 区→A 区顺序变化)。因此, P 型氧化物半导体作为检验理论空燃比敏感器件, 在燃料过剩区使用是不适宜的。而且在燃料过剩条件下, 多数 P 型氧化物半导体不稳定, 容易发生状态变化。与此相反, N 型氧化物半导体则不发生晶体结构的变化, 并且尽管空燃比变小, 也只在 A 区中。所以, 其电导率单调地增加。

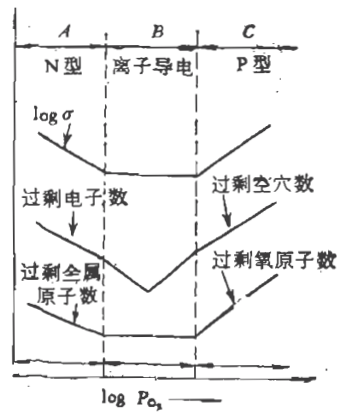


图 3.13 氧化物半导体电导率 σ 与氧分压 P_{O_2} 关系

根据式(3.7), 指数 n 的绝对值越大, 电阻对氧分压的依赖性越大, 敏感器件的灵敏度也越高。 n 值由氧空位, 金属原子空位等晶格缺陷的离化程度决定。一般 $|n|$ 值多数在 $1/6 \leq |n| \leq 1/4$ 范围内, 并最大也不超过 $1/4$ 。从上述观点来看, 检验理论空燃比时用 n 值大的 N 型氧化物半导体材料制备敏感器件为好。能满足这种条件的材料除了 TiO_2 之外, 还有 CeO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 等氧化物半导体。

图 3.14(a)–(c) 表示 TiO_2 、 CeO_2 和 Nb_2O_5 材料的空气过剩率 λ 与电阻率的关系。另一方面, 氧敏器件的响应特性, 在材料微观结构相同的条件下, 与氧空位自扩散速度有关。

图 3.15 表示 TiO_2 、 CeO_2 、 Nb_2O_5 中氧空位自扩散系数与温度的关系。从图 3.14 和图 3.15 可看出, Nb_2O_5 与 TiO_2 和 CeO_2 相比具有如下几个特点:

- 1) λ 变化时, 电阻率变化幅度大;
- 2) 燃料过剩时, 电阻率低, 而且温度系数小;
- 3) Nb_2O_5 的氧空位自扩散系数比 CeO_2 小, 但比 TiO_2

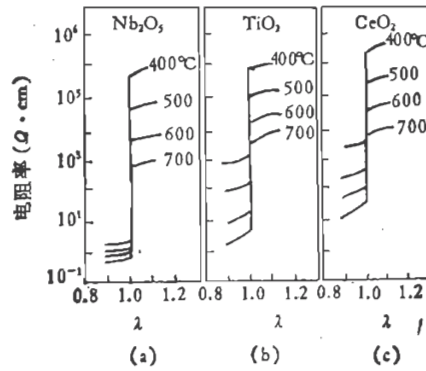


图 3.14 空气过剩率与电阻率的温度特性

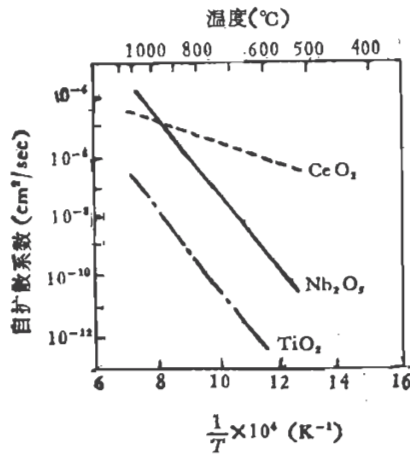


图 3.15 氧空位的自扩散系数与温度特性

大。

由于 Nb_2O_5 的氧空位自扩散系数比 TiO_2 的大,所以能比 TiO_2 更快地进行氧化还原反应。因此,具有制作响应时间更快的氧敏器件的可能性。但是用烧结法制备氧敏器件时,却得不到比 TiO_2 氧敏器件响应时间更快的器件。研究其原因发现, Nb_2O_5 容易形成柱状微晶体,烧结体中粒子之间的颈部变粗。因此,不易做成好的氧敏器件。为了最大限度地发挥 Nb_2O_5 的特点,考虑采用薄膜化的方法来实现粒子之间的接触颈部变小,这样可能会得到响应性好的氧敏器件。然而,做成平面型器件时,其阻值比较高。 TiO_2 和 CeO_2 的电阻率比较高,不易做薄膜平面型器件。与此相反, Nb_2O_5 的电阻率比较低,这对做薄膜平面型器件是有利的。由以上事实可知,薄膜平面型的 Nb_2O_5 氧敏器件估计能得到良好的敏感特性。

3.4.3 器件结构

Nb_2O_5 氧敏器件是用溅射法在氧化铝衬底的一面溅射厚度数千埃的 Nb_2O_5 膜,并在这个膜上形成梳状 Pt 电极。在氧化铝衬底的另一面上则形成锯齿状的膜厚为数微米的 Pt 薄膜做了加热器。为了减少器件工作时的电功率,器件尺寸做成 $1.5 \times 1.55 \times 0.2\text{mm}$ 。

3.4.4 试验装置和试验方法

1. 试验装置

图 3.16 是模拟气体试验装置的方框图。

如图 3.16 所示,空气和异丁烷按任意比例混合之后进行燃烧,其排气通向气敏器件。

2. 试验方法

试验时同时使用氧化锆和 TiO_2 氧敏器件,以便与 Nb_2O_5

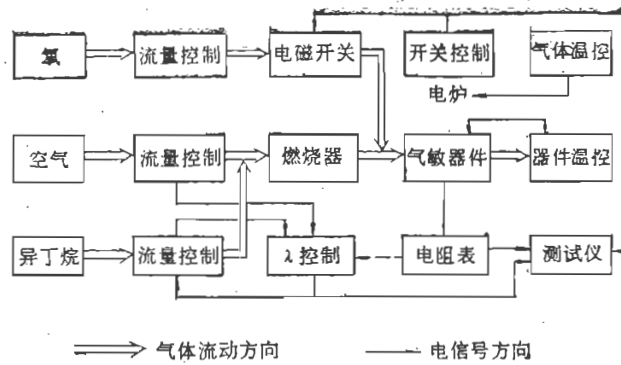


图 3.16 模拟气体试验装置

氧敏器件相互做比较。

(1) 静态特性试验。测定缓慢改变空气和异丁烷混合比时的氧敏器件输出信号。

(2) 动态响应试验。测定混合比为一定值，用电磁开关断续送气体时的氧敏器件输出信号。

(3) 空燃比控制试验。设定基准电压，氧敏器件输出信号大时判定燃料过剩，输出信号小时为燃料不足。比如燃料过剩，将异丁烷流量减小，反之变大。图 3.17 表示空燃比的控制波形。

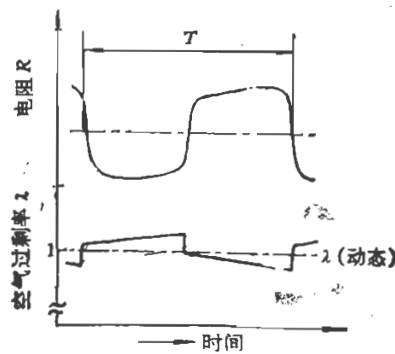


图 3.17 控制波形

3.4.5 氧敏器件特性

1. 静态特性

图 3.18(a)~(c) 示出 Nb_2O_5 、 TiO_2 及氧化锆氧敏器件输出信号与空气过剩率特性。各器件都在气体温度为 200℃ 和 400℃ 两种条件下进行试验的。

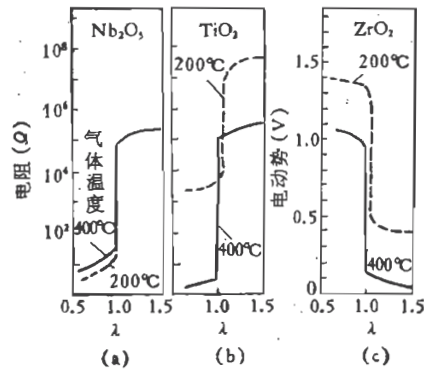


图 3.18 空气过剩率与电阻间的静态特性

氧化锆氧敏器件给出的输出是电动势 E ，而 TiO_2 和 Nb_2O_5 氧敏器件给出的输出是电阻 R 。在气体温度 400℃ 时所有器件在空气过剩率 1 时输出值急剧变化。但是在气体温度 200℃ 时只有 Nb_2O_5 氧敏器件的阻值几乎与 400℃ 时的差不多，同时阻值的急剧变化也在空气过剩率为 1 时发生。与此相比， TiO_2 和 ZrO_2 氧敏器件的特性曲线在气体温度 200℃ 时向上偏离，对空气过剩率 λ 的输出值急变点也向燃料不足的方向偏离。

2. 动态响应特性

图 3.19(a)~(c) 示出空气过剩率 λ 阶梯性变化时各氧敏

器件的输出值波形。在气体温度 400℃ 时所有氧敏器件的输出值稍许比空气过剩率 λ 变化延迟一点,但响应还是很快的。

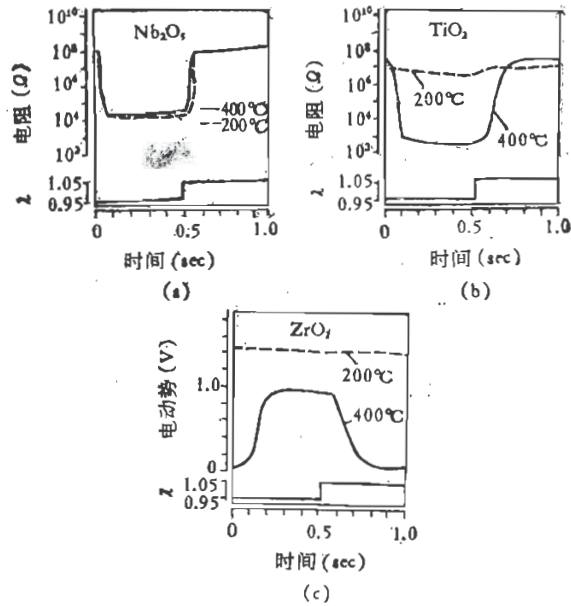


图 3.19 动态响应特性

在气体温度 200℃ 时, Nb_2O_5 氧敏器件具有良好的响应特性。但是 TiO_2 和氧化锆氧敏器件的输出值几乎没有变化。

3. 动态响应时间与温度的关系

一般将敏感器件的输出值变化到 90% 为止的时间定义为响应时间。然而如图 3.17 所示, 在发动机控制中则把基准电压设定在氧敏器件输出值的平均值附近 (比如 0.5V 附近) 来判断空气过剩或者不足。因此, 氧敏器件输出值变化到 50% 的时间, 也就是 50% 响应时间是接近控制时所需的响应特性。因此, 我们这里决定用 50% 的时间定义为响应时间。

图 3.20 示出各氧敏器件响应时间的温度特性。Nb₂O₅ 氧敏器件与其他氧敏器件相比具有良好的响应特性，而且温度依赖性也小，尤其是空气不足到空气过剩，空气过剩到空气不足等转换时的响应时间差很小。这种响应特性对控制发动机非常有利。

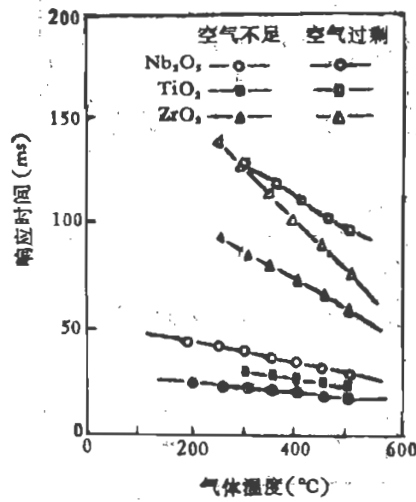


图 3.20 响应时间与气体温度的关系

4. 空燃比控制及其与温度的关系

图 3.21 示出，利用各种氧敏器件，在气体混合比反馈控制时的动态平衡 λ 与气体温度的关系。图中还表示了 Nb₂O₅ 氧敏器件加热所需的电功率。这里动态平衡 λ 是在控制时空气过剩率 λ 对时间的平均值，它等于图 3.17 中的 λ (动态) 值。控制周期等于图 3.17 中的 T 值。从图 3.21 可见，Nb₂O₅ 氧敏器件在气体温度变化时自动改变电功率而进行定温控制。

制。因此在气体温度 500—200℃ 范围内,动态平衡值 λ 以及控制周期几乎为一定值。同时,动态平衡 λ 值接近于 1,它的控制周期也很短,约为 0.7 秒。与此相比, TiO_2 等氧敏器件随着温度的降低,控制周期变长而且动态平衡 λ 值也偏离 1 值。

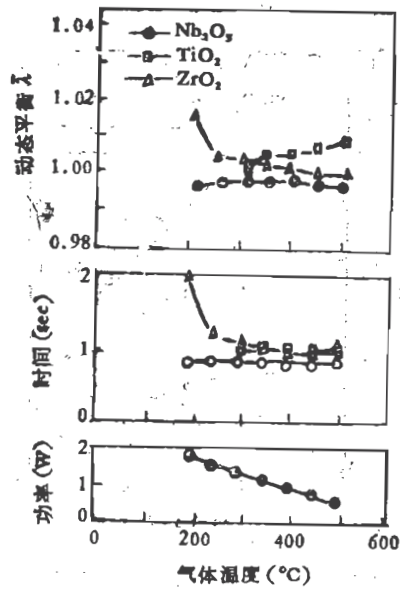


图 3.21 控制特性

从上述可知,薄膜型 Nb_2O_5 氧敏器件比氧化锆和 TiO_2 等氧敏器件具有更好的静态特性、响应特性、空燃比控制特性等。它可从低温排气温度开始工作,同时器件加热所需电功率为数瓦左右。这对要求低功耗的汽车来说是十分适用的。

第四章 结型和 MOS 型半导体气敏器件

除了在第二、三章中所讨论的利用表面电阻变化和体电阻变化的气敏器件外,目前还有利用其他的物理效应与器件特性制作的气敏器件。比如依据金属和半导体接触的肖特基二极管的伏安特性、金属-氧化物-半导体场效应管(MOSFET)的阈值电压变化等特性来制作半导体气敏器件。这些气敏器件的特点是,可以利用目前很成熟的平面工艺来制备,并能改善器件的重复性、稳定性及互换性等问题。下面简单介绍这类半导体气敏器件。

4.1 肖特基二极管气敏器件^[26]

当金属和半导体接触,形成肖特基势垒时,构成金属-半导体二极管(参看第一章)。在这种肖特基二极管中施加正偏压,从半导体流向金属的电子流将增加。如果施加负偏压,从金属流向半导体的电子流几乎没有变化。这种现象称为二极管的整流作用。

当金属和半导体界面处吸附某种气体时,这种气体将影响半导体的能带或者金属的功函数,使整流特性发生变化。Steele 等首先研究了这种类型的气敏器件。在掺 In 的 CdS 片上蒸发一层 Pd 薄膜(厚为 800 Å)就成为一种 Pd-CdS 气敏二极管。此后, Pd-TiO₂、Pd-ZnO、Pt-TiO₂ 等气敏二极管相继问世,应用于氢气检测。在 TiO₂ 和 ZnO 单晶或者 ZnO 烧结体上面,由真空蒸发厚度为 200 Å 左右的 Pd 而形成肖特

基二极管时，它们的整流特性是随着还原性气体的浓度而变化的。这种器件对氢气也很敏感，室温下对数 ppm 以下的氢气也能进行有选择性的检测。图 4.1 表示 Pd-TiO₂ 气敏二极管的整流特性与 H₂ 浓度的关系。从图可以看出，随着 H₂ 浓度的增加肖特基二极管的正向电流也增加。因此，在某一定正偏压下，从电流值的大小，可以确定氢气的浓度。

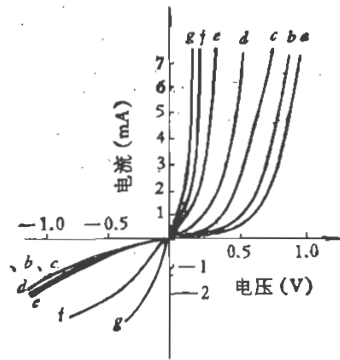


图 4.1 Pd-TiO₂ 肖特基二极管的电流-电压特性
室温下空气中 H₂ 的浓度为 a: 0, b: 14ppm, c: 140ppm, d: 1400ppm, e: 7500ppm, f: 10000ppm, g: 15000ppm

在测量金属和半导体接触处的 Pd 和 TiO₂ 功函数时发现，由于还原性气体的吸附，Pd 的功函数有明显的变化。Pd 金属功函数的减小导致肖特基接触势垒高度的下降，结果正向电流将增加。

最近坪村等发表了 Au-TiO₂ 肖特基气敏二极管，它可以用于检测硅烷。

4.2 MOS 气敏二极管

最近利用 MOS 二极管的电容-电压关系 (C-V 特性) 研

制了检测气体的敏感器件。图 4.2 表示这种气敏器件的结构。MOS 二极管是采用普通的硅生产工艺制作的，即在 1000°C 干氧环境下，在 $4-10\Omega\cdot\text{cm}$ 的 P 型 $\langle 100 \rangle$ 硅片上生长 $500-1000\text{\AA}$ 厚的 SiO_2 层制成的。栅电极是 Pd、Pt 或 Ni 金属薄膜(厚约为 $500-2000\text{\AA}$)。图 4.3 表示这种器件的 $C-V$ 特性。在 H_2 中的 $C-V$ 特性曲线(b)和在空气中的 $C-V$ 特性曲线(a)相比较，曲线(b)向左移动。这是因为零偏压下由于 H_2 的吸附使 Pd 功函数减小的缘故。

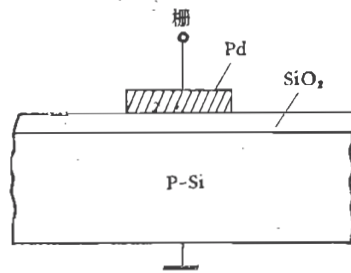


图 4.2 Pd-MOS 二极管

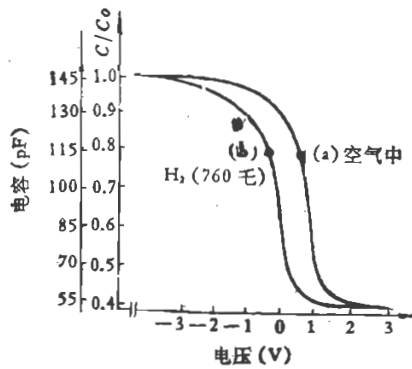


图 4.3 Pd-MOS 二极管的 $C-V$ 特性

4.3 MOSFET 气敏器件^[27]

1975 年瑞典 Lunström 等人首先提出用金属钯替代常用的铝作为栅电极材料来制造金属-氧化物-场效应晶体管气敏器件。图 4.4 表示这种 Pd-MOSFET 气敏器件的结构。SiO₂ 层的厚度比通常的 MOS 场效应管薄 (100 Å), 并用 Pd 薄膜 (100 Å) 作为栅极做成 Pd-MOSFET 气敏器件。因为这种气敏器件对氢气很敏感, 而且选择性非常好, 所以把它称为 Pd-MOSFET 氢敏器件。

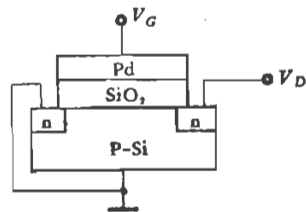


图 4.4 Pd-MOSFET 氢敏器件

4.3.1 Pd-MOSFET 氢敏器件的工作机理^[34]

MOSFET 的漏极电流 I_D 由栅压控制, 若将栅与漏短路, 在源与漏之间加电压 V_{DS} , 则 I_D 可由下式表示:

$$I_D = \beta(V_{DS} - V_T)^2 \quad (1.27)$$

式中 β 为常数, 只与 Pd-MOSFET 的结构参数有关, V_T 为阈值电压。

在 Pd-MOSFET 氢敏器件中, 随着空气中 H₂ 浓度的增加而 V_T 下降, 利用这种关系检测 H₂ 的浓度。若保持 I_D 不变, 当这种氢敏器件接触到氢气而引起 V_T 变化时, V_{DS} 将随 V_T 作等量变化。因此, 将 V_{DS} 的变化量送入运算放大器和单级晶体管放大器, 经放大后推动指示器动作, 以达到测 H₂ 的目的。

当栅电极暴露于氢气中时, 由于 Pd 的催化作用, 氢分子在 Pd 的外表面发生分解。这样形成的氢原子通过 Pd 膜迅

速扩散并吸附于金属和绝缘体的界面。在此界面上氢原子于 Pd 金属一侧极化而形成偶极层，使 Pd 金属的电子功函数减小。这种现象表现为 MOSFET 阈值电压的减小，如图 4.5 所示。应当指出，这绝不是 Pd 能溶解氢，而是与 Pd 的催化作用以及氢在 Pd 中的扩散有关的。因此，象 Pt、Co 等具有催化作用的金属都可以作为栅电极材料。

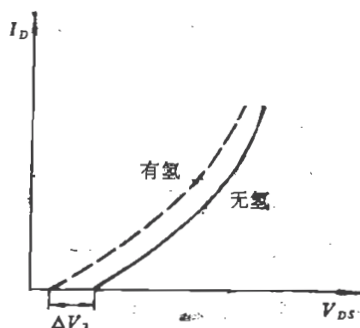


图 4.5 Pd-MOSFET 氢敏器件的 I_D - V 曲线

在 Pd-MOSFET 氢敏器件中，阈值电压的变化 ΔV_T (V) 与氢气分压 P_{H_2} (mmHg) 的关系为

$$\Delta V_T = \Delta V_{T_m} \frac{K \sqrt{P_{H_2}}}{1 + K \sqrt{P_{H_2}}} \quad (4.1)$$

式中 ΔV_{T_m} 为 Pd-SiO₂ 界面吸附氢原子饱和时， ΔV_T 变化的最大值。对氢气的分解反应为



上式中 $K = \sqrt{\frac{c_1}{d_1}}$ ， H_a 为在 Pd-SiO₂ 界面上吸附的氢原子，

c_1 、 d_1 为正、逆反应速度常数， K 为平衡常数。

Lundström 等人曾用光电发射法验证了上述的模型。图

4.6 表示,将 Pd-SiO₂-Si 结构的样品放在室温、干燥空气中,测量了量子产额(光电子数/吸收光子数)与光子能量的关系:

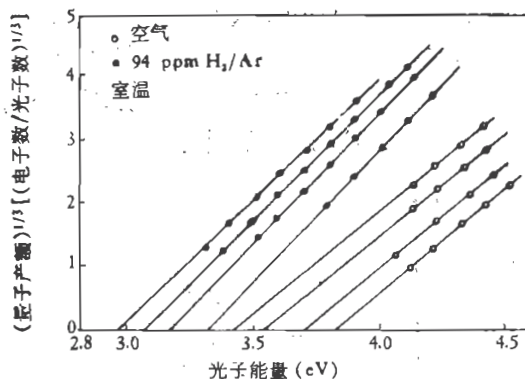


图 4.6 在 Pd-SiO₂-Si 结构中,量子产额的立方根与光子能量的关系

为了说明氢气的影响,在图 4.6 中同时画出了样品放在 94ppm 浓度的氢气中测量的量子产额与光子能量的关系。直线与横轴($h\nu$ 轴)的交点为光子的阈值能量。不同的直线代表不同的所加电场。测试用的氢气是用氩气稀释的。为了加速氢原子在 Pd 膜中的扩散,样品加热至 135℃,冷却后再测量。图 4.7 示出光子的阈值能量与所加电场关系。

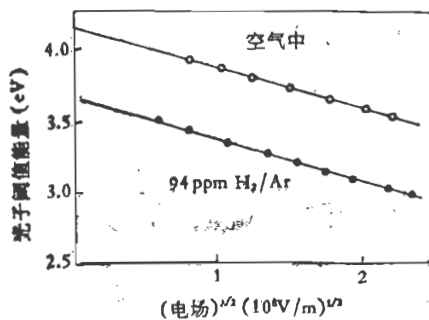


图 4.7 光子阈值能量与电场的关系

从图 4.6 和图 4.7 看出,在氢气中的光子阈值能量比在空气中低 0.5eV 左右. 这个结果与用其他实验方法测出的结果相一致. 同样与上述的 Pd-MOSFET 的 V_T 变化测量结果也是一致的. 因此, 可以得出结论, Pd-MOSFET 的工作机理为: 氢分子被 Pd 表面吸附后, 由于 Pd 的催化作用先分解为氢原子, 氢原子在金属 Pd 中迅速扩散, 并在 Pd-SiO₂ 界面吸附并极化而形成偶极层. 此偶极层将减小 Pd 金属的功函数, 因而导致 Pd-MOSFET 氢敏器件 V_T 的变化.

4.3.2 Pd-MOSFET 氢敏器件性能

下面我们分析 Pd-MOSFET 氢敏器件的灵敏度、选择性、响应时间及稳定性等特性.

1. 灵敏度

当有氧气存在时, 式(4.1)变为一个较复杂的公式, 但在低浓度范围内它的经验公式可表示为

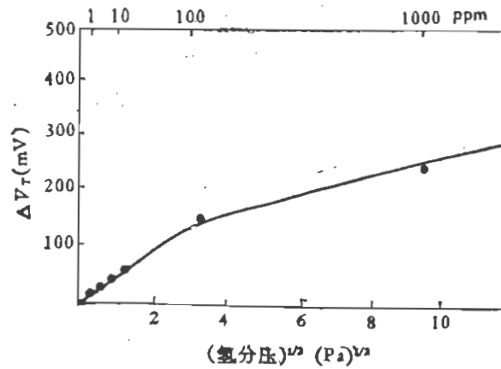


图 4.8 Pd-MOSFET 中 ΔV_T 与氢分压关系
(曲线为理论值, 点表示实测值)

$$\Delta V_T = \Delta V_{Tm} \frac{K_0 \sqrt{P_{H_2}/P_{O_2}}}{1 + K_0 \sqrt{P_{H_2}/P_{O_2}}} \quad (4.3)$$

式中 P_{O_2} 为氧分压, K_0 为氧存在时的平衡常数。

图 4.8 为空气中含有不同氢气浓度时测量的 V_T 值对氢气浓度的曲线。由图 4.8 看出, 对 1ppm 氢气浓度有 10mV 的 ΔV_T 值。所以器件具有很高的灵敏度。

2. 选择性

目前大多数气敏器件的选择性都不十分理想。但是对 Pd-MOSFET 来说, 由于均匀相的 Pd 薄膜只允许氢原子通过, 并到达 Pd-SiO₂ 界面, 所以它只对氢敏感, 具有独特的高选择性。

3. 响应时间

响应时间与恢复时间取决于气体与钯在界面上的反应过程。实验证明, 响应时间与恢复时间都随器件工作温度上升而迅速减少。因此, 对响应时间的要求常常成为选定 Pd-MOSFET 工作温度的主要考虑因素。若要求几秒钟或者更短的响应时间, 一般须选择 100—150℃ 的工作温度。除了器件的工作温度之外, 氢气浓度也对响应时间和恢复时间有影响。比如器件工作温度 150℃ 时, 当氢气浓度为 0.01% 时, 响应时间小于 10s, 恢复时间小于 5s。当氢气浓度为 4% 时, 响应时间小于 5s, 恢复时间小于 15s。

4. 稳定性

Pd-MOSFET 氢敏器件早在 1975 年已在外国研制成功, 但存在一个值得注意的问题。这就是阈值电压随时间缓慢漂移, 使氢敏器件作定量检测受到了限制。图 4.9(a) 曲线表示

这种慢漂移现象。

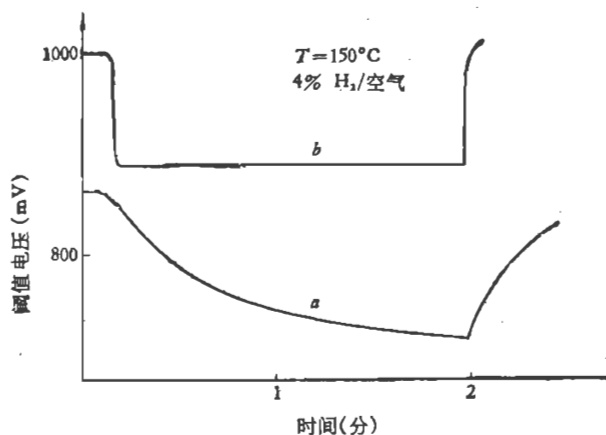


图 4.9 在 H_2 中 Pd-MOSFET 阈值电压变化
(a) 干氧化时的慢漂移现象曲线, (b) HCl 中氧化时的无慢漂移现象曲线

为了研究 Pd-MOSFET 氢敏器件的阈值电压慢漂移原因, C. Nylander 等^[31]在研究 Pd-SiO₂-Si 结构的电容时,一部分样品在淀积 Pd 以前,用 10% NaOH 溶液处理 5 分钟. 结果发现,在 NaOH 中处理过的样品有较大的漂移量. 这提示人们, V_T 的慢漂移现象是否是由于 Pd-SiO₂ 界面上吸附更多的钠离子所引起的问题. 他们还使用高频电容电压测量法等进行了实验研究. 从中得出结论的是,当 Pd-SiO₂-Si 结构的样品暴露在 H_2 中时,在 SiO₂ 中向 Pd-SiO₂ 界面漂移的可动离子数量大于向 SiO₂-Si 界面漂移的可动离子数量. 随着在 Pd-SiO₂ 界面上越来越多的碱金属离子的堆积,引起阈值电压 V_T 的漂移量逐渐增加,即产生慢漂移现象.

据 1981 年瑞典 M. Armgarth 等人的报道,若在 Pd-MOS 电容的 SiO₂ 之上加一层 Al₂O₃, 则可消除慢漂移现象. 在制作 Pd-MOS 电容时,先在干氧中生长 1000 Å 厚的 SiO₂

层而后蒸发一层厚度为 100 \AA 的 Al，再在 500°C 温度下，在氧气中使 Al 转化为 Al_2O_3 ，最后蒸发一层金属 Pd。图 4.10 示出这种 Pd- Al_2O_3 - SiO_2 结构图及在空气中氢浓度为 100ppm 时测出来的平带电压。测试时器件的工作温度为 150°C 。从图 4.10 中看出，含有 Al_2O_3 的电容其平带电压不发生慢漂移。

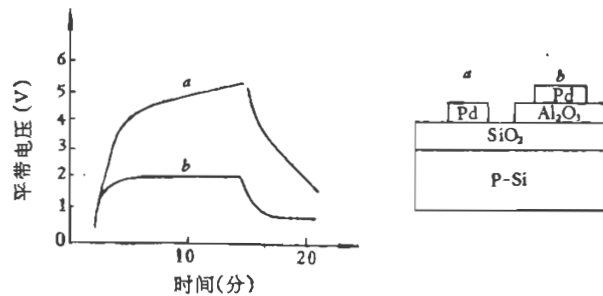


图 4.10 在 100ppm 氢气浓度中 Pd-MOS 电容的平带电压与时间关系

(a) 一般的 Pd-MOS 电容 (b) 含有 Al_2O_3 层的 Pd-MOS 电容

虽然由于 Al_2O_3 层的阻挡作用，可以减少 SiO_2 层中正离子的漂移，克服了在 Pd-MOSFET 氢敏器件中的慢漂移现象。但是，上述方法改进器件的稳定性，采用增加一层 Al_2O_3 的方法使工艺复杂化，而且 Pd- Al_2O_3 界面上氢原子的吸附位置较 Pd- SiO_2 界面少。因此，用加 Al_2O_3 的方法会降低氢敏器件的灵敏度。

中国科学院半导体研究所采用了在 HCl 气氛中生长 Pd-MOSFET 氢敏器件的栅氧化层的工艺。他们在 6% HCl 中制备 500 \AA 栅氧化层的样品与在干氧化气氛中制备栅氧化层的样品进行了比较，其结果示于图 4.9。从图 4.9 中的 (a) 及 (b) 曲线的比较来看，用 HCl 氧化方法制备的 Pd-MOSFET 氢敏器件的稳定性远较在干氧化气氛中制备栅氧化层的器

件好。而且这种方法同加 Al_2O_3 层的方法比较具有工艺简单、而又不降低器件灵敏度等优点。

4.3.3 Pd-MOSFET 氢敏器件的制造

1. 器件的设计考虑

设计 Pd-MOSFET 氢敏器件时必须选择合适的器件工作温度 T 、阈值电压 V_T 和 SiO_2 栅介质厚度 d ，在此基础上考虑硅材料的电阻率，沟道的宽、长比以及加热电阻和测温二极管的制作等。

器件工作温度高有利于提高器件对氢气的响应时间和恢复时间。但温度过高易引起 Pd 膜和电极材料的脱落，实际应用也不便，同时对器件寿命也有影响。因此，一般选取工作温度为 150°C 。

器件工作温度为 150°C 时，在氢气中 V_T 的值通常选定为 1.5V 左右。

另外，为了减少在 SiO_2 层中含 Na^+ 等离子体的数量， SiO_2 层厚度 d 值要尽量小好，但过小易击穿，同时对工艺要求也较高。因此，一般 d 值范围为 $100\text{--}500\text{ \AA}$ 。

(1) Pd-MOSFET 硅材料电阻率的选择

Pd-MOSFET 的阈值电压 V_T 为

$$V_T = -\frac{Q_{SS} + Q_D}{C_i} + \phi_{MS} + 2\phi_F \quad (4.4)$$

式中 Q_D 为在硅表面耗尽区内单位面积的总电荷量， Q_{SS} 为在 SiO_2 层中靠近硅表面的单位面积上电荷量， C_i 为单位面积的 SiO_2 层电容， ϕ_{MS} 为半导体硅相对于金属钽的接触电势， ϕ_F 为硅的费米势。当选用电阻率为 $0.8\Omega \cdot \text{cm}$ 的 P 型硅材料时，利用实际测得的 $C-V$ 特性曲线及式(4.4)，通过计算得到 $V_T = 1.6\text{V}$ ，这一阈值电压 V_T 符合于 Pd-MOSFET 的设

计要求。实际使用 $0.8\text{--}1.2\Omega \cdot \text{cm}$ 左右的 P 型硅材料一般都能满足要求。

(2) Pd-MOSFET 的沟道宽(W)长(L)比

漏、栅短接的 Pd-MOSFET 导通时,漏极电流 I_D 为

$$I_D = \frac{\mu_n \epsilon}{2d} \cdot \frac{W}{L} (V_{DS} - V_T)^2$$

或

$$\frac{W}{L} = \frac{2dI_D}{\mu_n \epsilon (V_{DS} - V_T)^2} \quad (4.5)$$

式中 μ_n 为 P 型硅表面反型层中的电子迁移率,掺杂浓度为 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 的硅材料在 150°C 时, $\mu_n \approx 5 \times 10^2 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, ϵ 为硅的介电常数, V_{DS} 为所加偏压。

I_D 必须为某一恒定值,当 I_D 过大时,栅压将较高,且器件易处于过饱和状态,功耗也嫌太大。 I_D 过小时,氢的响应时间太慢。一般选取 $I_D = 100\mu\text{A}$ 左右,电压 V_{DS} 在 2V 左右为宜。

将 $d = 5 \times 10^{-6} \text{cm}$, $I_D = 100\mu\text{A}$, $V_T = 1.5\text{V}$, $V_{DS} = 2\text{V}$ 代入式(4.5)中,可求得 $W/L = 30$ 。实际设计时一般选取 $W = 420\mu\text{m}$, $L = 12\mu\text{m}$,故 $W/L = 35$,接近于宽长比的理论计算值。

(3) 加热器件

设包含 Pd-MOSFET、加热器件和测温器件的硅芯片面积为 A ,厚度为 D ,在绝热情况下,芯片在时间 Δt 内由室温 T_0 升至工作温度 T 所需功率 W 为

$$W = \frac{ADdC_p(T - T_0)}{\Delta t} \quad (4.6)$$

式中,硅的密度 $d = 2.329 \text{g/cm}^3$,比热 $C_p = 0.166 \text{cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ 。如果采用 $A = 0.15 \times 0.15 \text{cm}^2$, $D = 0.03 \text{cm}$, $T_0 = 25^\circ\text{C}$,

$t = 150^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 30\text{s}$ 时有 $W = 4.56 \times 10^{-3}\text{W}$ 。

若再考虑芯片向管座、管壳及周围环境的热传导等因素，则需复杂的计算。因此，在上述计算基础上，将实际加热功率取为计算值的 100 倍左右，即取 $W = 0.5\text{W}$ ，并经过试验，证实可满足需要。在使用 $V = 4.5\text{V}$ 加热电源情况下，加热电阻值应为 $R = V^2/W = 40\Omega$ 。采用 $740\mu\text{m}$ 长， $54\mu\text{m}$ 宽的扩散区，经磷扩散使方块电阻达到了 $3-4\Omega/\square$ 时，得到阻值为 $40-50\Omega$ 的电阻作为加热器件。

(4) 测温器件

前人试验证实，P-N 结二极管随温度每升高 1°C ，正向压降减少 $2-2.5\text{mV}$ 。因此，正向压降的变化就反映 P-N 结所处的温度，亦即氢敏器件工作温度。

在 P 型衬底上 140×120 平方 μm 区域内扩散磷形成 N 区，可制得有良好温度特性的 P-N 结二极管，测温精度可达 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

2. Pd-MOSFET 结构

Pd-MOSFET 氢敏器件可制成单管，采用外加热与控温

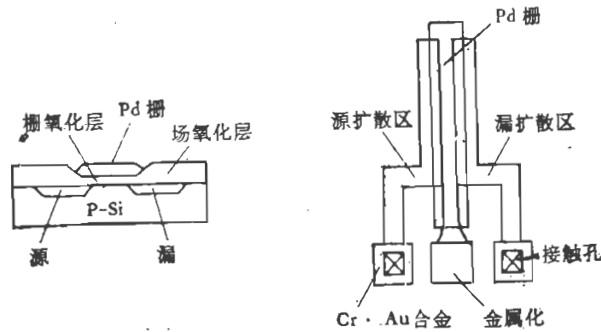


图 4.11 Pd-MOSFET 单管结构图
栅氧化层厚为 100\AA ，场氧化层厚为 2000\AA ，沟道长为 $20\mu\text{m}$ ，
宽为 $1000\mu\text{m}$ 。

线路来保持器件在 150°C 下工作。近来已发展成为包括加热与控温器件在内的集成化 Pd-MOSFET 氢敏器件。

单管 Pd-MOSFET 氢敏器件结构如图 4.11 所示。

集成化的 Pd-MOSFET 氢敏器件电路图如图 4.12 所示。其中 R_H 为加热器件， D_T 为测温器件。这里介绍的是中国科学院半导体研究所与北京市劳动保护科学院研究所共同研制

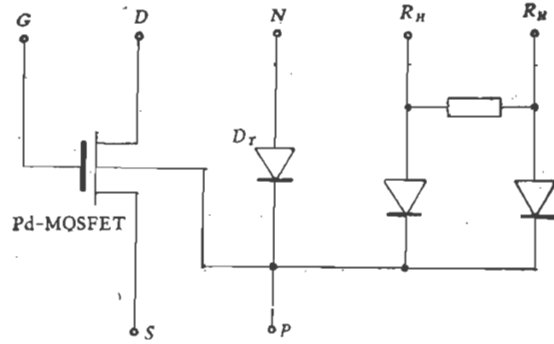


图 4.12 集成的 Pd-MOSFET 器件电路图

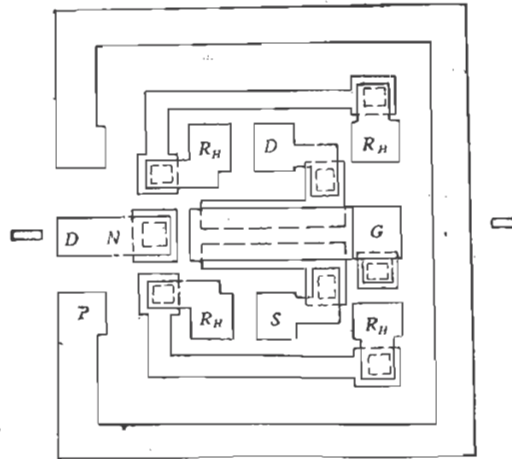


图 4.13 集成的 Pd-MOSFET 器件芯片结构图

的 Pd-MOSFET 氢敏器件。

集成化的 Pd-MOSFET 氢敏器件结构如图 4.13 所示。图中 S 、 D 、 G 为源、漏、栅极， R_H 为两个加热器件电极， D_T 为测温二极管。整个芯片尺寸为 $140 \times 120 \mu\text{m}^2$ 。

3. Pd-MOSFET 氢敏器件制造工艺

(1) Pd-MOSFET 单管制造工艺

衬底材料使用掺硼的 P 型硅片，它的电阻率为 $1\Omega \cdot \text{cm}$ ，晶向为 $\langle 100 \rangle$ 方向。在此衬底上首先生长 2500 \AA 厚的 SiO_2 层，然后光刻源和漏区窗孔，用 PH_3 作掺杂剂，在 1050°C 温度下进行扩散而形成源和漏区。在稀释 HF 溶液中漂去磷硅玻璃层，用 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NH}_3$ ， $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ ，HF 和水清洗后，在 400°C 温度下， O_2 气氛中使硅烷分解淀积 2000 \AA 的 SiO_2 层。光刻栅区窗孔，在含有 6% HCl 的氧气气氛中， 875°C 温度下生长 100 \AA 左右的栅氧化层。刻出源、漏极引线孔后，分别蒸发厚度为 300 \AA 和 1500 \AA 的接触金属 Cr 和 Au 膜，然后反刻源、漏极引线区。为了获得 Pd 栅电极，用电子束蒸发淀积厚度为 100 \AA 的钯膜，然后刻出 Pd 栅电极。最后，硅片减薄后，背面蒸发金属 Cr 和 Au 膜的接触电极，经过切片，测试封装等，制出合格的 Pd-MOSFET 氢敏器件。

(2) 集成化的 Pd-MOSFET 氢敏器件制作工艺

衬底材料为 P 型硅片，晶向为 $\langle 100 \rangle$ 方向的无位错抛光片。在 1150°C 温度下生长厚为 5000 \AA 的 SiO_2 层。光刻离子注入区窗孔，进行硼离子注入。第二次氧化 (5000 \AA 左右)，光刻源和漏区窗孔并在 1050°C 温度下扩散磷。第三次氧化 (3000 \AA 左右)，光刻栅区并在 950°C 温度下，含有 6% HCl 的氧气气氛中生长厚为 $100\text{—}500 \text{ \AA}$ 的栅氧化层。光刻接触孔，用高频溅射法溅射 Ti 和 Au 合金。Ti、Au 合金电极光刻之后

甩胶，在上面刻出栅区，然后高频溅射 Pd，去胶形成 Pd 电极。在氮气中 400℃ 温度下退火 90 分钟。最后切片，封装。

在整个制作过程中，关键的工艺有如下几项：

1) Pd 栅电极。Pd-MOSFET 氢敏器件的灵敏度和稳定性受 Pd 膜的结构及厚度的影响。Pd 膜厚度减小，灵敏度提高，但稳定性较差，膜厚增大则反之亦然。当膜厚超过 1400 Å 时，对氢气失去敏感特性。一般 Pd 膜厚为 200 Å 左右并且为了提高稳定性，Pd 层淀积后采用适当的退火工艺。

2) 栅氧化层。为了减少 Na⁺ 等污染，提高器件的稳定性，采用 HCl 气氛中氧化，或用增加 Al₂O₃ 钝化层的方法。在栅氧化层制备中，应注意环境的洁净度及用高纯水（电阻 ≥ 15 MΩ）。薄的栅氧化层能够减少 SiO₂ 中 Na⁺ 对阈值电压的影响。所以一般在 100—500 Å 左右为宜。

3) 由于器件在 150℃ 温度下工作，并暴露在空气中，因此电极材料必须是能抗高温氧化的金属。如采用 Ti、Au 合金电极材料代替一般的 Al 电极材料。

芯片制成以后，可固定在一般金属管壳的管座上。此时要注意使芯片与管壳有良好的绝热性能，以保持器件的工作温度。经压焊后，可戴上保护罩，用时再打开。

4. 测试装置

测试 Pd-MOSFET 氢敏特性是将栅、漏短接，在工作温度为 150℃，工作电流为 100 μA 时测试器件在不同氢气浓度时的 V_{DS} 值。实际上， V_{DS} 是 Pd-MOSFET 氢敏器件对氢气的响应电压。

(1) 标准气样的配制

采用西德气体混合泵，可随时配制各种稀释气体中的不同浓度的氢气。也可以采用供气部门配好一定浓度氢的气

体。还可采用质量流量计配气法进行氢气的配气。

(2) 测试系统

测试系统方框图如图 4.16 所示。气室容积可分 2cc 和 100cc 两种，氢敏器件加热可采用器件本身的扩散电阻加热，也可采用外加热。测试时标准气体流量为 0.3 l/min。

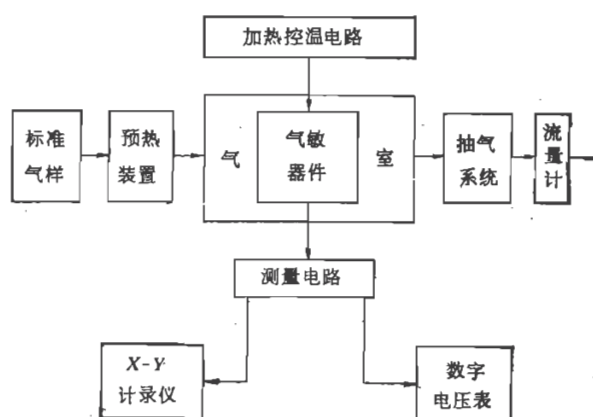


图 4.14 测试系统方框图

5. 器件特性测试

(1) 灵敏度测试

阈值电压变化幅度 ΔV_T 决定 Pd-MOSFET 氢敏器件的灵敏度。测量氢敏器件在不同氢气浓度下的阈值电压 V_T 与无氢时的阈值电压 V_{T_0} 的差 ΔV_T 表示阈值电压变化幅度。测试在以空气为稀释气体时，不同氢气浓度的阈值电压变化幅度 ΔV_T 大约为：0.01% (H_2 /空气) 时 150mV，0.1% 时 250mV，1% 时 380mV，4% 时 430mV。图 4.15 表示阈值电压变化幅度与氢气浓度的关系。

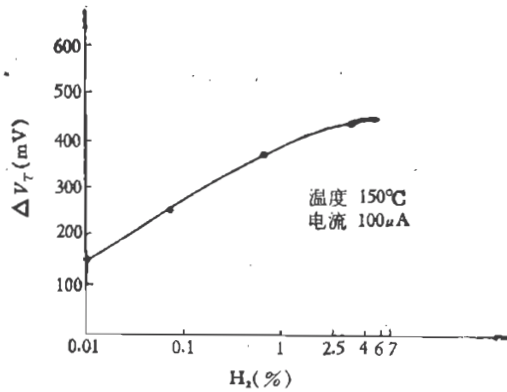


图 4.15 Pd-MOSFET 氢敏器件的阈值电压变化幅度与氢气浓度的关系

由图 4.15 看出,当 H_2 浓度小于 1 % 时,器件具有良好的线性关系。当浓度大于 4 % 时,阈值电压变化幅度值趋于饱和。因此, Pd-MOSFET 氢敏器件适用于氢浓度低于 4 % 的测量。对于氢浓度大于 4 % 的测量,只能通过不同栅电极金属膜才能寻求解决方法。

器件对 5ppm(H_2 /空气)的氢气有 36mV 的阈值电压变化幅度值。因此,可以作为微量氢气检测器件使用。

(2) 选择性测试

对不同的气体(百分之百的浓度)Pd-MOSFET 氢敏器件的阈值电压变化幅度是: 氢气 445mV, 氨气 25mV, 煤气 10 mV, 甲烷 10mV, 乙烷、环己烷、苯、丙酮、无水乙醇等都是 0 mV。由此可见, Pd-MOSFET 氢敏器件对氢气有很好的选择性。

(3) 响应时间测试

对于检漏使用及反复测量都要求有快的响应时间和恢复时间。器件的响应时间 t_{res} 定义为阈值电压变化幅度 ΔV_T 达

到其 90% 所需时间, 器件的恢复时间 t_{rec} 定义为从稳定值恢复到 $(1 - 1/e) \Delta V_T$ 所需的时间。按此定义, 在气室容积为 2 cc, 工作温度为 150°C 时, 测试的 t_{res} 、 t_{rec} 值如表 4.1。

表 4.1 Pd-MOSFET 氢敏器件的 t_{res} 和 t_{rec} 值

H ₂ 浓度%(空气中)		0.01		0.3		4.0	
次数(n)	时间(sec)	t_{res}	t_{rec}	t_{res}	t_{rec}	t_{res}	t_{rec}
	1		4.4	3	1	3	0.8
2		4	3	1	3	0.8	8.4
平均		4.2	3	1	3	0.8	8.7

由表 4.1 看出, 对于高浓度有快的响应时间和慢的恢复时间, 而对于低浓度则有低的响应时间和快的恢复时间。

响应时间和恢复时间的大小与工作温度、气室体积、测试装置的设计、气路长短均有很大的关系。可根据对器件的不同使用要求进行合理的选择与设计。

(4) 稳定性测量^[35]

上述集成化的 Pd-MOSFET 器件, 由于采用了 HCl 气氛中制备栅氧化层的工艺, 消除了氢响应曲线慢漂移现象。为了进一步考查器件的稳定性, 对不同浓度的氢气, 反复测量器件的响应曲线(测试条件为 $I_D = 50 \mu A$, $T = 150^\circ C$, 气室体积为 100cc)。

从测试结果看, 对应于一定的氢气浓度, 有一个稳定的阈值电压, 无慢漂移现象。氢气浓度重复变化时, 阈值电压也随之重复变化。

对 Pd-MOSFET 氢敏器件, 在 150°C 温度下连续 24 小时测量其在 0.1% (H_2/N_2) 条件下的阈值电压, 发现最大相对偏差 $\leq 4\%$ 。

第五章 其它半导体气敏器件及其发展

以上几章介绍了电阻型与非电阻型半导体气敏器件。本章再介绍几种具有一定实际意义的半导体气敏器件，并简单叙述半导体气敏器件的研究和发展概况。

5.1 ZnO 系半导体气敏器件

ZnO 是应用最早的一种半导体气敏材料。它的特点是物理化学性质稳定，在 1800℃ 才有升华现象，禁带宽度为 3.4 eV，可在较高的温度下工作。与 SnO₂ 气敏器件相比，ZnO 的工作原理是一样的，但对一般还原性气体，其检测灵敏度比 SnO₂ 低，气敏器件的工作温度比 SnO₂ 的高，约有 450℃，如图 5.1 所示。除此之外，并不逊色，特别是作为薄膜型气敏器件，研究工作比较活跃。

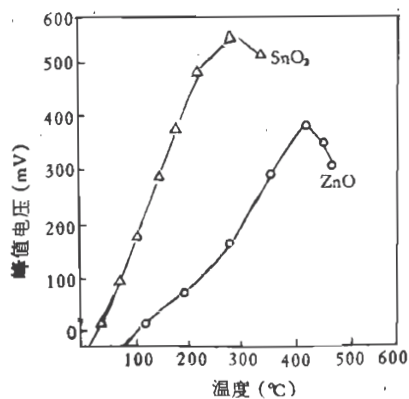


图 5.1 SnO₂ 和 ZnO 气敏器件的灵敏度与温度关系

同 SnO_2 一样, ZnO 也是表面电阻控制型气敏器件。为了提高 ZnO 的气敏性能, 常常掺入一些贵金属做催化剂。掺入 Pt 可提高对乙烷、丙烷、异丁烷等碳氢化合物的灵敏度, 而且灵敏度随气体分子中含碳量增加而增加, 如图 5.2 所示。

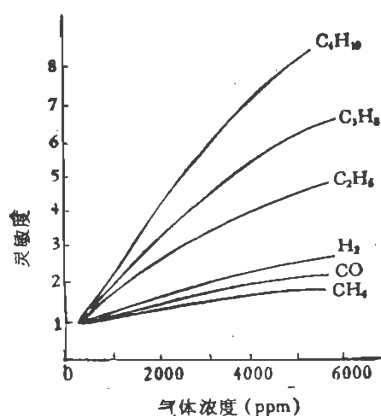


图 5.2 掺 Pt 的 ZnO 气敏器件灵敏度(电源电压 20V, 负载 $2\text{k}\Omega$)

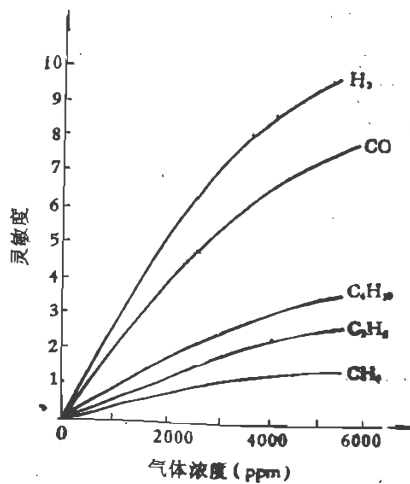


图 5.3 掺 Pd 的 ZnO 气敏器件灵敏度

对于 H_2 及 CO 灵敏度却不大, 检测 CH_4 非常困难. 而掺入 Pd 时, 对 CO 和 H_2 比较灵敏, 见图 5.3.

除此之外, 在 ZnO 中添加 $V_2O_5-MoO_3$ ($Mo/V = 0.1$) 时, 对氟里昂比较敏感. 用掺 Ga_2O_3 的 ZnO 制作烧结型器件时, 对烷烃比较敏感.

在 ZnO 中掺入 Ag 也可以提高它对可燃性气体的灵敏度. 下面以掺 Ag 的 ZnO 烧结型半导体气敏器件为例, 简要说明其制作方法及特性, 并对 ZnO 气敏器件的改进做一些介绍.

5.1.1 ZnO 气敏器件的制作^[37-38]

最早的 ZnO 气敏器件是薄膜型的, 如图 5.4 所示. 此后虽然得到一定的改进, 但不论是薄膜型还是烧结型的 ZnO 气敏器件, 其基本结构与 SnO_2 气敏器件是一样的.

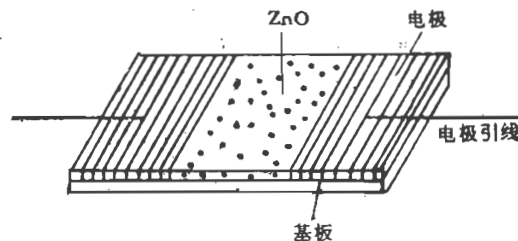


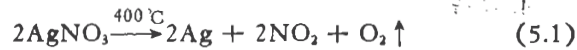
图 5.4 最早的 ZnO 薄膜型气敏器件

下面介绍一种掺 Ag 的 ZnO 烧结型气敏器件制造的简要过程.

1. 材料的配比

按 ZnO 和 $AgNO_3$ 的重量百分比为 99.4 比 0.6 配方, 掺 Ag 的原始材料. 因为 $AgNO_3$ 易溶于水, 与 ZnO 粉末调合研磨, 二者能均匀混合. 做成管芯干燥后, 进行烧结时, $AgNO_3$

可按下式进行反应,析出的 Ag 可均匀的掺入 ZnO 中去。



掺杂量的多少、不同的器件制作方法及其烧结温度对气敏器件特性有着不同的影响。

1) Ag 的掺杂量与器件的气敏性有如下的关系。当硝酸银的掺杂量大于 1% 时,由于 Ag 的大量掺杂,使材料电阻率急剧下降,几乎成了导体,失去了气敏性。当 AgNO_3 的掺杂量小于 0.1% 时,Ag 掺入量甚少,器件的阻值很大,几乎成了绝缘体,也不具有气敏特性。实验结果表明 AgNO_3 的掺杂量为 0.6% 是最适宜的。

2) 烧结温度不仅对器件的气敏性能有很大的影响,而且对器件的机械强度也有影响。烧结温度为 600°C 时,气敏特性很好,但机械强度很差,易碎裂。若烧结温度大于 900°C 时,器件的阻值很大,接近于绝缘体,机械强度高,不易碎裂。为兼顾这两方面的特性,一般采用的烧结温度为 700°C 。这种方法烧结成的器件,机械强度高、灵敏度高,而且比较稳定。

2. 器件加热丝

用直径为 0.02mm 的铂丝,在直径为 0.3mm 的不锈钢针上绕 20 匝,形成铂丝螺旋线圈做器件的加热器,其直流阻值约为 20Ω 。

3. 制备管芯

按上述方法配比的 ZnO 材料经研磨后,用乙烯醇调和并再研磨至浆糊状,涂敷在铂丝上,烘干,而后加电极再涂敷,烘干即可。

4. 烧结

把涂敷的气敏器件管芯放入烧结炉内, 在 700℃ 下恒温烧结两小时, 而后自然冷却, 降至室温。

5. 装配

将烧结后得到的管芯焊接在封装的底座上, 加好防爆罩。

6. 老化

装配好的器件, 通以 130mA 的直流电流, 老化 20 天。

7. 测试

测试的主要参数是器件阻值、加热电流、灵敏度等基本参数。

5.1.2 ZnO 气敏器件的特性

氧化锌气敏器件的工作机理与 SnO₂ 器件基本相同, 这里不再重述。下面简要介绍掺 Ag 烧结型 ZnO 气敏器件的特性。

1. 器件阻值与可燃性气体浓度的关系

以煤气为例, 表 5.1 列出气体浓度与器件阻值的关系。

表 5.1 煤气浓度与器件阻值的关系

浓度	0	10 ⁻³ %	10 ⁻² %	0.1%	1%	2%	3%	4%	5%
阻值 (kΩ)	100	94	12	6.8	2	1.48	1.1	0.99	0.93

在双对数坐标中表 5.1 所列浓度与阻值的关系基本上成一条直线, 如图 5.5。

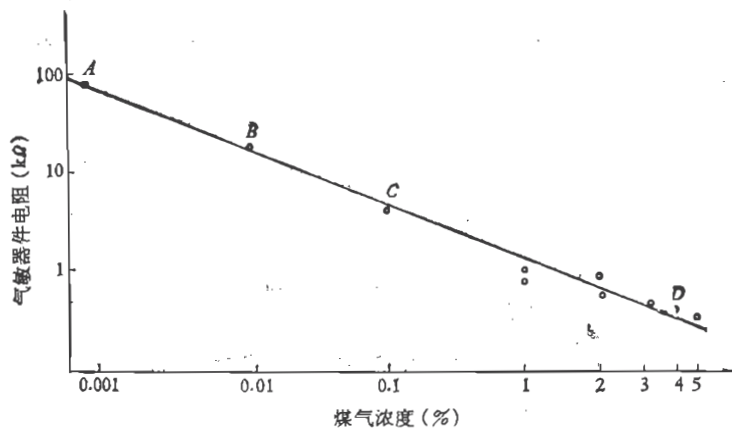


图 5.5 掺 Ag 的 ZnO 气敏器件的气体浓度与阻值关系

为了应用方便，按浓度范围，将图 5.5 中的直线分成三段。浓度从 0.1—4% 的 CD 段，阻值从 6.8kΩ 变化到 0.99 kΩ，此段可做报警器使用。浓度为 0.01—0.1% 所对应的 BC 段，阻值从 12kΩ 变化到 6.8kΩ，可做气体检测器使用。浓度为 0.01—0.0001% 所对应的 AB 段，阻值变化为 12—94 kΩ，可做低浓度的检测用。

ZnO 气敏器件的参数测试及应用与 SnO₂ 烧结型气敏器件也基本上相同，这里不再详述了。

5.1.3 ZnO 气敏器件的改进^[39-43]

为了改进 ZnO 气敏器件，人们对它进行了类似于 SnO₂ 气敏器件中所进行的，诸如寻找新的掺杂剂或研制薄膜型器件等等工作。对于 ZnO 气敏器件考虑有如下的改进方法。

1. 新型结构的 ZnO 气敏器件

图 5.6 示出新型的 ZnO 气敏器件的结构。器件是在外

径为 1.4mm 的圆形瓷管内，穿入金属丝作加热器，外涂 ZnO 基体材料。器件使用时如能保持在 370°C，就能有好的工作效果。

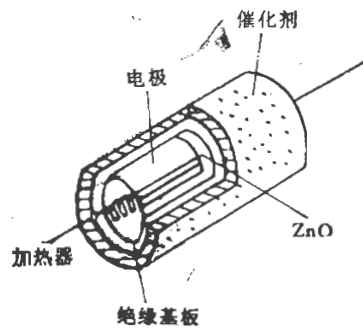


图 5.6 新型 ZnO 气敏器件的结构

图 5.7 示出其剖面图。图 5.8 示出其制备工艺过程。

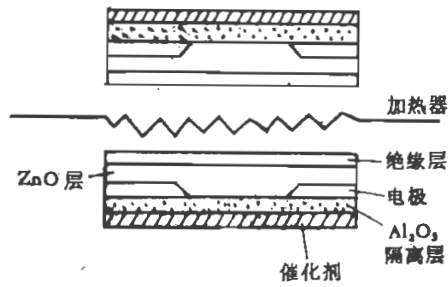


图 5.7 新型 ZnO 气敏器件结构的剖面图

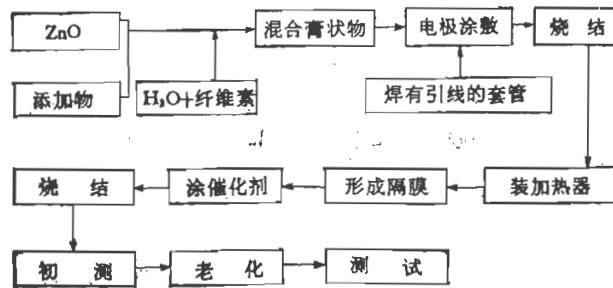


图 5.8 工艺过程

制备方法大致是,首先向 ZnO 基体材料和添加剂的混合物中掺入一定量的水和甲基纤维素,研磨成膏状物,涂在已装有引线的圆形陶瓷管上。待烘干后,在 900℃ 下烧结,然后向陶瓷管内套进加热器。在 ZnO 材料上再形成 Al₂O₃ 多孔质隔离层,在此隔离层上又涂上催化剂层,然后在一定温度下(如 530℃)烧渗,经老化后再封装。

这种结构,由于在半导体材料 ZnO 层和催化剂层之间有一隔离层,因而器件在空气中的阻值 R_0 大约提高一个数量级;结果使 R_0/R_c 上升。这说明对于气敏器件来说,半导体不直接接触催化剂有着更好的效果。

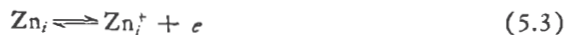
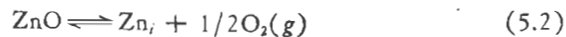
对于这种现象的初步解释是 ZnO 是 Zn 过剩的半导体, Zn 离子吸附氧,在催化剂的作用下,促使大气中的氧的吸附。因此,器件在空气中的阻值 R_0 上升。如果这时器件接触还原性气体时,在催化剂的作用下器件的阻值下降。

2. 控制 ZnO 微细结构,改善其器件性能

根据烧结型气敏器件的工作原理和生产实践知道,具有良好检测灵敏度的烧结型半导体气敏器件,烧结体晶粒应该具有一定大小而且均匀的线度,也就是说应具有均匀的晶粒接触部。所以控制烧结体的微细结构就显得十分重要。

添加 Al₂O₃ 和 Li₂O 对 ZnO 微细结构及气敏特性有影响。

ZnO 是金属 Zn 过剩的 N 型半导体。它的电导率与烧结温度有关,其平衡式为



式中 Zn_i 表示间隙锌原子。

当掺杂 Al₂O₃ 时按下式进行反应:



掺杂 Al_2O_3 后按式(5.5)电子数增加,使其电阻率下降,促使平衡反应式(5.2)、(5.3)、(5.4)向左移动,结果 Zn_i 、 Zn_i^+ 、 Zn_i^{2+} 数目减少。如果掺杂 Li_2O 时,则按下式进行反应:



根据式(5.6),掺杂 Li_2O 后电子浓度减少,所以,电阻率上升,使反应平衡式(5.2)、(5.3)、(5.4)向右移动,其结果间隙锌原子数目增加。但是在烧结时 Zn 间隙原子向表面扩散,与空气中的氧结合又生成新的 ZnO 晶格。因此, Al_2O_3 能起减少间隙锌原子的作用,掺杂它能抑制 ZnO 烧结晶粒尺寸的增长,而 Li_2O 能起增加间隙锌原子的作用,掺杂它却促进 ZnO 烧结晶粒尺寸的增长。实际表明,这一结论与实验结果一致。

图 5.9 示出,在 900°C 下烧结的各种 ZnO 气敏器件的阻值。从图看出, Li_2O 的掺杂使阻值上升,而 Al_2O_3 的掺杂使阻值下降。然而电阻率变化与添加量并不一一对应。这是因为

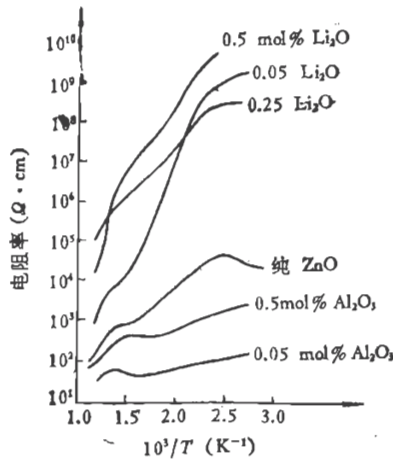


图 5.9 掺杂 Al_2O_3 及 Li_2O 的 ZnO 烧结体电阻率与温度特性

烧结体的晶粒尺寸不同所造成的。

由此不难看出,添加 Al_2O_3 和 Li_2O 可以控制 ZnO 的晶粒结构和电阻率。比如,考虑到添加 Al_2O_3 可以控制烧结体晶粒尺寸,最初添加 Al_2O_3 的方法控制 ZnO 的晶粒结构,然后再掺 Li_2O ,使得在不改变晶粒结构的情况下可以提高电阻率。图 5.10 示出通过上述两个阶段掺杂法制备的 ZnO 气敏器件在 300°C 下的 R_0/R_c 与 $\log \rho_0$ 关系。图 5.10 Z_1 和 Z_2 分别是 Z_1 为加 2mol% 的 Al_2O_3 和 Z_2 为加 10mol% Al_2O_3 并在 900°C 下烧结的氧化锌。再把 Z_1 的样品分别用真空蒸发 Li_2O 和在 LiNO_3 中浸泡后热处理得的样品分别为 Z_3 和 Z_4 。纵轴 R_0/R_c 是空气中电阻 R_0 与含有 750ppm 被测气体中的电阻 R_c 之比,横轴的 ρ_0 是在空气中的电阻率。

从图 5.10 看出,上述措施对改善 C_3H_8 和 CO 的检测没有起多大作用,但对于 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 的检测来说,两段掺杂法得到的 Z_3 和 Z_4 却显示出,阻值的变化高出一个数量级。

5.2 复合氧化物系气敏器件^[44-46]

复合氧化物系气敏器件的材料目前主要是钙钛矿型稀土金属氧化物,其分子式为 $(\text{LnM})\text{BO}_3$, 式中 Ln 为镧系

元素 La, Pr, Sm, Gd 等; M 为 Ca, Sr, Ba; B 为 Fe, CO, Ni, 例如 La_2NiO_3 , $\text{LaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 等。这类复合氧

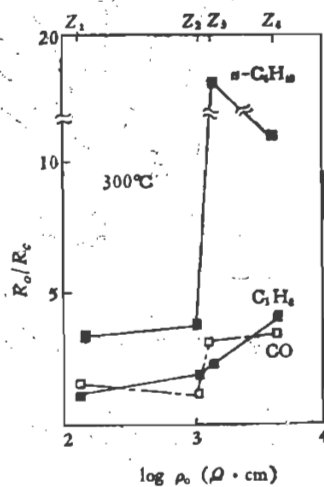


图 5.10 ZnO 气敏器件灵敏度与电阻率关系

化物随环境气氛中氧压的变化迅速发生氧化还原反应，电导率也随之发生变化。利用这种特性可以检测乙醇、CO 及烟等。这种复合氧化物气敏器件特性与 SnO_2 系、 ZnO 系等气敏器件特性相反，与还原性气体接触时电导率变小。这是氧化物中的氧离子被还原性气体消耗而减少的结果。图 5.11 示出 LaNiO_3 气敏器件在不同工作温度下，灵敏度与乙醇浓度的关系。实验结果表明，这种器件对乙醇灵敏度高，而响应时间比较慢。综合这种器件的灵敏度和响应时间来考虑，采用 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 为原材料是比较适宜的。

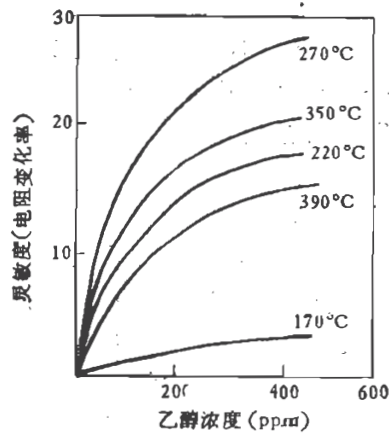


图 5.11 在不同温度下 LaNiO_3 气敏器件对乙醇的灵敏度特性

5.3 V_2O_5 系半导体气敏器件^[47--49]

在 N 型半导体材料 V_2O_5 中掺入 Ag 而制成的薄膜器件，Ag 的掺入量为 0.04%。器件结构是以 Al_2O_3 陶瓷片作基片，在基片底部的两侧形成电极，中间利用金属氧化物材料烧渗而形成加热器。基片上部两侧作成电极，当中是厚约 $1\mu\text{m}$

的 V_2O_5 薄膜并在此膜表面上镀一层银。这种器件检测气体的工作机理类似于场效应晶体管，所以也叫做吸附场效应晶体管(AET)。这种气敏器件可以检测 1 ppm 的 NO_2 ，而不受 H_2 、 CO 、 SO_2 、 $i-C_4H_{10}$ 等影响。为了提高灵敏度，器件一般加热到 $300^\circ C$ 工作。图 5.12 示出这种器件的灵敏度特性。

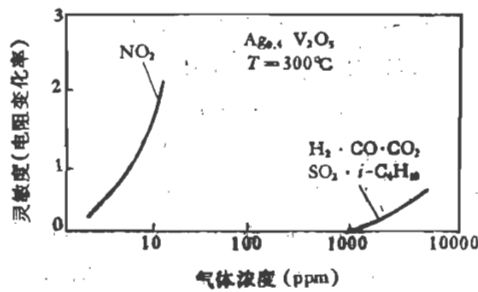


图 5.12 V_2O_5 系气敏器件的灵敏度特性

5.4 ZrO_2 系氧敏器件^[50]

这是一种测定汽车发动机排气中氧含量的氧气敏感器件。图 5.13 示出 ZrO_2 氧敏器件的结构原理图。

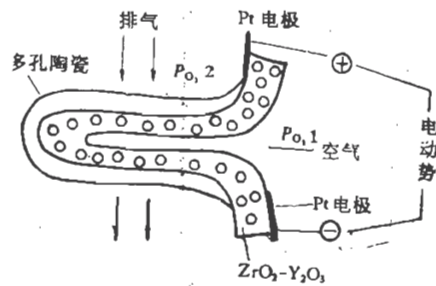


图 5.13 ZrO_2 氧敏器件的结构原理

ZrO_2 氧敏器件是由在稳定的离子导电性氧化锆中固溶 Y_2O_3 而制作的,其载流子是电离的氧离子.在氧化锆电解质两边设有白金电极.外侧的电极与排气接触,内侧的电极与大气接触.由于大气中和排气中的氧分压不同,氧离子从氧分压高的大气一侧向排气一侧移动.因此,在电极间产生电动势 E ,它的大小为

$$E = (RT/4F) \ln(P_{O_2}/P_{O_1}) \quad (5.7)$$

其中 R 为气体常数($R = 3.313435 \text{ mol}$), T 为绝对温度, F 为法拉第常数($F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$), P_{O_2} 和 P_{O_1} 分别为排出气体和大气中的氧分压.

在空燃比小于 1 的气体中,在 400°C 温度下若平衡氧分压为 10^{-32} 大气压, 800°C 时为 10^{-14} 大气压,这时氧敏器件的理论输出电压分别为 1000mV 和 830mV . 另一方面,空燃比大于 1 的气体中若其氧分压为 10^{-2} 大气压时,其输出电压为 45mV (400°C) 和 70mV (800°C). 图 5.14 表示氧化锆氧敏器件的理论输出特性,从图 5.14 看出,在理论空燃比($\lambda = 1$)

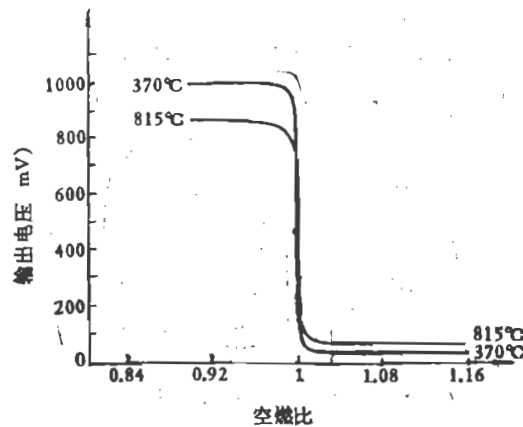


图 5.14 ZrO_2 氧敏器件的理论输出特性

处, 输出特性发生急剧变化. 三元催化剂对排出气体的净化能力, 在理论空燃比下最高. 因此, 利用氧敏器件控制汽油或进气供给量以便调整空燃比在理论空燃比附近的范围内来, 降低排气中的 NO_x 、 CO 、 HC 等有害气体成分, 达到净化排出气体的目的, 同时也能节省燃料.

5.5 CoO 系氧敏器件^[51-52]

这也是一种测氧气的气敏器件. 它采用 CoO 的烧结体做氧敏器件. 但是在低氧分压下, CoO 在 1000°C 高温下会分解. 因此, 在实际器件制作中使用 CoO 与 MgO 的固溶体 $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, 它在低氧分压及高氧分压下都能稳定地工作, 工作温度比 CoO 还低. 图 5.15 示出在 1000°C 时 $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 固溶体电阻率与氧分压的关系. 从图中可见, 当 $x < 0.5$ 时 $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 与 CoO 比较, 在低氧分压下显示出良好的特性. 响应时间与烧结体的微细结构有关, 可以做到 1 秒以下. 这种气敏器件也可应用在控制汽车发动机的空燃比上. 因为它比上一节介绍的 ZrO_2 氧敏器件结构简单得多, 所以很受重视. 但是到目前为止, 还存在稳定性和耐久性等问题, 尚未达到实用化阶段.

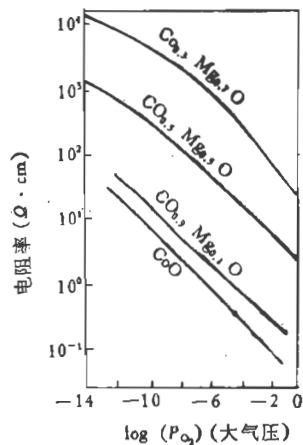


图 5.15 $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 固溶体电阻率与氧分压关系

5.6 有机半导体气敏器件^[53-55]

人们不仅对无机半导体材料气敏器件感兴趣，而且对有机半导体材料的研究工作也很活跃。例如铜酞青气敏器件对 NO_2 有较高的灵敏度，如图 5.16 所示。

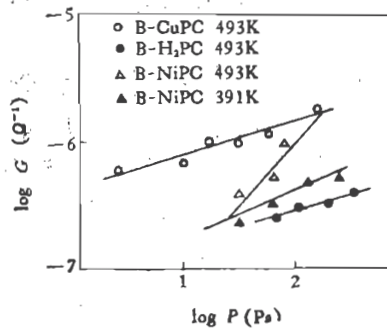


图 5.16 铜酞青有机半导体气敏器件电导率与 NO_2 浓度关系

因为铜酞青是 P 型半导体材料，除对 NO_2 外，对其它氧化性气体如 NO 、 SO 、 O_2 也很灵敏。对各种气体的灵敏度之差异与电导的活化能有关系。被检测气体浓度 c 与电导率 σ 之间有如下关系：

$$\sigma \propto c^L \quad (5.8)$$

式中 L 值随被测气体的电子亲合力增大而增大。因此，吸附气体形成受主型能级，增加空穴浓度而器件电阻率降低。

另外从聚氨苯乙炔薄膜 (PAPA) 对烟雾和水蒸汽反应的性能来看，表明它有可能做火灾报警器的检测器件。但是，从实际应用角度来看其阻值太高（器件阻值为 $1 \times 10^{10} \Omega$ ）还是有困难。因此，目前积极进行高分子材料的半导体化的研究工作。

总之,由于有机半导体材料具有分子结构的改变比较容易,加工成形成容易,容易做到大面积化等很多优点,做一种敏感器件材料很受人们的重视,并积极开展研究开发工作。

5.7 半导体气敏器件的发展^[56-57]

半导体气敏器件从1968年商品化以来已有十几年的历史,在这十几年中取得了很大的发展。特别是近年来用半导体气敏器件制成的气体探测设备在国内外发展很快,已用于石油工业、化工、工业计量、家用报警等许多方面。尽管半导体气敏器件取得了很大的发展,但它毕竟是发展历史短,尚未达到十分完善的程度。随着科学的发展,对气敏器件的要求也越来越高,从半导体气敏器件的特性来看还满足不了要求,存在许多急需解决的问题。若这些问题得不到解决将会影响气敏器件的进一步推广使用及其发展。下面针对这些问题做讨论。

1. 迄今为止,虽然已经研究了种种不同材料和结构的气敏器件,但目前应用最广泛的还只是 SnO_2 系、 Fe_2O_3 系及 ZnO 系等。以金属氧化物烧结体为管芯的半导体气敏器件。正是由于使用这类材料和工艺给气敏器件带来一系列的问题。

(1) 当前信息的处理主要是使用微处理机,而目前这种金属氧化物烧结型的气敏器件与微处理机的结合就成了一个急需解决的问题。若不解决这个问题,气敏器件作为一个电“五官”来说其功能就显得比较差了。

(2) 烧结型金属氧化物半导体气敏器件虽然对某些可燃性气体有较高的灵敏度,但器件的阻值高。又因为它所采用的烧结工艺比较落后,烧结条件对材料的结构与性能影响很

大,所以产品离散性大,重复性不好,这就给降低电功率和批量生产带来困难。

(3) 选择性差。虽然采用添加催化剂的方法对选择性有些改善,但并不理想。今后还有待深入研究,加以解决。

(4) 目前的气敏器件满足不了工业计量上提出的精密定量测量的要求。

(5) 稳定性和可靠性比较差。特别是掺有贵金属作催化剂的器件,常因催化剂中毒,使器件失效。

(6) 应用面主要限于可燃性气体,对非可燃性气体,特别是检测毒性气体的半导体气敏器件还没有进行更深入的研究。

此外,还有如成本较高等问题,不一一列举了。

2. 为了解决气敏器件存在的上述问题今后还要做大量的研究工作,主要的工作应该是:

(1) 对半导体气敏器件的工作机理要做深入的研究。目前金属氧化物半导体烧结型器件已经实用,但其工作机理不十分清楚。在前面几章中,对其工作机理只做了定性的说明,很不完善。金属氧化物半导体烧结型气敏器件的工作机理是一个很复杂的问题。它涉及到吸附理论、表面物理化学反应、表面状态、微观结构及半导体催化电子理论等等知识。同时不同材料其机理不可能完全一样。要解决这些问题,还需要做大量的工作,积累大量的数据。只有解决了气敏器件的工作机理问题,气敏器件才能在正确的理论指导下取得更快、更大的发展。

(2) 开展材料的研究工作。材料是器件的基础,一方面要不断去寻找新的半导体气敏材料,另一方面还要对现在的气敏材料做深入的研究。改革其制备工艺,控制其微细结构,选择新的添加剂等对提高气敏器件的性能也是十分有益的。

(3) 改革生产工艺和器件的结构使之便于批量生产,提高稳定性和可靠性。例如采用印刷技术、开展各种结构的厚膜、薄膜型气敏器件的研究等。

(4) 开展与微处理机配合的研究。为此进行有关多功能化,复合化及集成化气敏器件的研究。

(5) 开展对器件可靠性的研究,大力开展失效机理的分析和研究等。

下面简单介绍近年来在改善气敏器件特性方面所做的一些工作,这对于推动气敏器件的研究工作将是有益的。

3. 近年来围绕改善气敏器件的性能做了不少的工作,主要有:

(1) 提高气敏器件的灵敏度和响应时间。在前面章节里已指出,掺 Pt、Pd 等贵金属做催化剂能有效地提高气敏器件的灵敏度和响应时间。但是,使用这类催化剂一方面是材料稀缺,另一方面由于长期使用或因有某种有害气体会使催化剂中毒而失效。因此,研究采用其它方法来改善灵敏度。在这方面主要进行如下几个方面的工作。

1) 不采用贵金属做催化剂,而在 SnO_2 等材料中代用过渡金属氧化物如 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ti_2O_3 、 MoO_3 等以及其它的氧化物。这样可能使气敏器件在某一浓度范围内出现“奇异”的特性,以提高灵敏度。图 5.17 示出这种灵敏度特性。

从图 5.17 看出,在 SnO_2 中添加 Ti_2O_3 时,相对于气体浓度的灵敏度大致呈线性增加,而添加 V_2O_5 时在气体浓度约为 4000ppm 处,加 Nb_2O_5 和 MoO_3 时约在 3500ppm 处灵敏度急剧增加。特别是添加 9% (重量比) 的 Nb_2O_5 时,在气体浓度比较低的范围内,灵敏度按曲线(a)变化,当达到某一浓度范围时(如图中约 6000ppm)发生急变而按曲线(b)变化。产生这种奇特现象的机理尚未十分清楚。这种现象可能是由于在

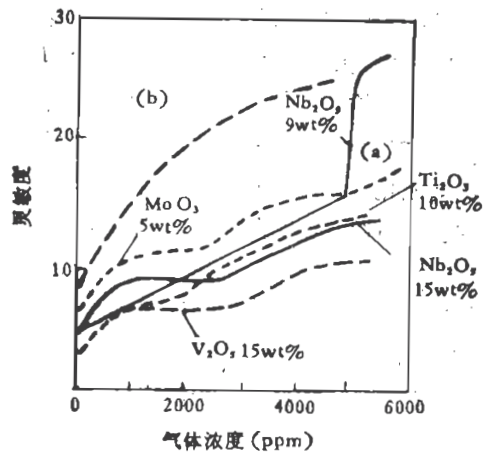


图 5.17 SnO_2 中加入各种过渡金属氧化物时的灵敏度特性
被测气体为 C_2H_2 , $T = 200^\circ\text{C}$

气体浓度低时,添加物的作用不明显,但随气体浓度的增加,在 SnO_2 的能带中, Nb_2O_5 和吸附气体所引起的局部能级密度增加,在器件处于加热状态工作时,从这些能级向导带激发电子而提高了灵敏度.

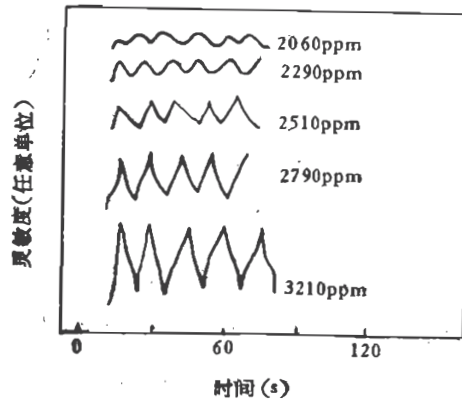


图 5.18 不同 CO 浓度下掺 ThO_2 的 SnO_2 气敏器件的振荡波形

2) 利用新的物理效应来改善器件的特性。例如在 SnO_2 中添加 ThO_2 的气敏器件, 在 CO 气氛中会产生低频振荡现象。其振荡频率和气体浓度有如图 5.18 和图 5.19 所示的关系。利用这种效应可以对 CO 作定量检测。

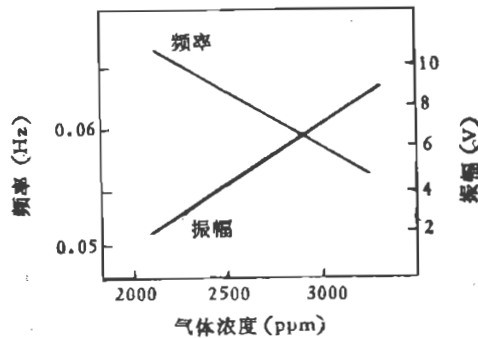


图 5.19 气体浓度和振荡频率及振幅的关系

3) 控制材料的微细结构, 以提高器件的灵敏度。这在第三章和本章中就控制 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及 ZnO 的微细结构问题分别做过详细说明。除此之外, 近年也在进行 SnO_2 的微细结构的研究工作。

目前研究晶粒线度(平均直径)为几个到几十个埃左右的超微细结构 SnO_2 薄膜型气敏器件。形成微细结晶粒度的方法有机械粉碎法和晶粒生长法。利用机械粉碎法得到 $1\mu\text{m}$ 以下的结晶粒度是比较困难的, 但利用晶粒生长法是比较容易获得微细结构的材料。晶粒生长法常用的是蒸发凝缩法。它是在减压气体中加热蒸发原材料, 然后在气体中冷却凝缩原材料的蒸汽而生长超微细晶粒的方法。

对 SnO_2 来说, 它的微细结构以及组分等受蒸发源温度、蒸发源和衬底之间的距离等影响, 但氧压的影响最明显。当氧压为 0.1—0.5 托时, 形成柱状结构的非晶态薄膜。在氧压

为 5 托时则形成海绵状结构薄膜。经 X 线分析得知，其中 SnO 成分较多。再提高氧压时，急剧增加了 SnO₂ 成分。如图 5.20 所示，晶粒的平均直径 \bar{x} 和形成膜时的氧压 P 有如下关系

$$\bar{x} \propto P^{1/2} \quad (5.9)$$

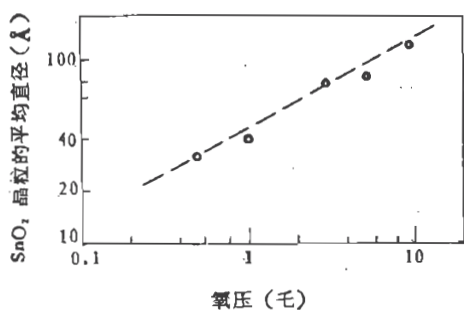


图 5.20 SnO₂ 超微细晶粒的平均直径和氧压关系

这种 SnO₂ 微细结构薄膜型气敏器件的灵敏度与其微细结构程度、组分、晶粒的平均直径等有直接关系。比如，气敏器件工作温度为 300℃ 时，在 1 托氧压下形成的 SnO₂ 薄膜，对异丁烷具有很高的灵敏度，但对水蒸汽几乎没有灵敏度。室温下工作时，在 0.025—0.25 托氧压下形成的 SnO₂ 薄膜对水蒸汽有很高的灵敏度，而对异丁烷则没有灵敏度。因此，通过微细结构的控制，可以提高气敏器件的灵敏度和选择性。

(2) 提高选择性。主要通过下列的途径来研究提高选择性问题的。

1) 添加适当的杂质，比如在 ZnO 气敏器件中加 Pt，提高对烷烃类的灵敏度，降低对 H₂ 及 CO 的灵敏度；而加 Pd 时对 H₂、CO 提高灵敏度，而降低对烷烃类的灵敏度。

2) 改进材料的微细结构，通过增高对某些气体的灵敏度或降低对某些气体的灵敏度来提高选择性。如在第三章介绍

的使用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏器件,对烷烃类气体有高的灵敏度而对乙醇则灵敏度较低。这样,检漏某些气体时,防止诸如乙醇蒸气的存在而发生误报的现象。另外,上面介绍的 SnO_2 微细结构也可达到提高选择性的目的。

3) 选用不同的工作温度区来提高选择性。比如 SnO_2 气敏器件在高温区(约 500K)对烷烃类气体有较高的灵敏度,而在低温区对 CO 、 H_2 及烟气敏感。因此,通过调整气敏器件的工作温度区可以做到对某种气体的选择性。

4) 利用过滤设备或透气膜来获得选择性。这是借助于过滤设备或透气膜,先将混合气体进行分离再进行检测的方法。例如有机气体与 CO 混合时,可将气敏器件放入石墨过滤器中,由于石墨能吸收大部分有机气体,从而实现对 CO 进行选择测量。再有 H_2 和 CH_4 都能通过聚乙烯薄膜和聚酯薄膜,但二者的渗透系数是不同的。对聚乙烯薄膜来说 H_2 的渗透系数是 CH_4 的 12 倍,而对聚酯薄膜来说 H_2 的渗透系数是 CH_4 的 90 倍。因此可以利用这些透气膜来进行选择性测量。不过这种提高选择性的方法是以牺牲一定灵敏度为代价的。

5) 利用某种特殊气敏器件来解决对某种气体的选择性问题。比如, Pd-MOSFET 氢敏器件只对 H_2 灵敏,因此是非常好的氢敏器件。

(3) 提高气敏器件的稳定性、可靠性及重复性。这一直是需要解决的重要问题。主要从以下几个方面来着手解决。

1) 掺加适当杂质及改进烧结工艺。把 SnO_2 、 SnSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 按 53%、27%、20% 的比例混合,在 800°C 下烧结可得到表面光滑且坚固的器件,以便能提高器件的稳定性,增加寿命。还尝试过用热压烧结法来提高 SnO_2 气敏器件的稳定性和寿命(热压时掺入 0.5—5% 克分子的 Sb_2O_3) 的试验。有人也提出在 SnO_2 中添加 IV 族金属氧化物,如 ThO_2 、 TiO_2 等

来改进器件的阻值稳定性。

2) 改进生产工艺,制作薄膜化或厚膜化气敏器件。这在第二章中已经详细介绍了。

3) 采用硅平面工艺技术制造 MOS 结构气敏器件。这在第四章中也已经介绍过了。

4) 在可燃性气体中, SnO_2 等气敏器件的检测特性曲线随气体浓度的增高趋于饱和状态。因此,在低浓度范围内(50—400ppm 左右)气体浓度和气敏器件的灵敏度具有近似线性关系。但到了高浓度范围,气敏器件的灵敏度与被测气体浓度的变化关系不明显。这是气体浓度高时经常出现误报的主要原因。日本法定的检测家庭用煤气等气体浓度范围比较高,约为 1000—3000ppm 范围。这就是说,气敏检漏器在气体浓度 1000ppm 以下不要报警,而却过了 1000ppm 时必须报警。为了解决这个问题,最近平田等人研究了在某一气体浓度下气敏器件电流突然增加的电子线路方案。图 5.21 表示在不同气体浓度下气敏器件的伏安特性。在该图中同时画出了连结 100V 电压和 25mA 电流的 $4\text{k}\Omega$ 负载线。由图看出,

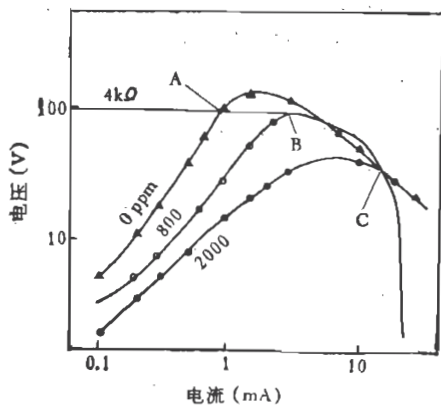


图 5.21 气体浓度与伏安特性

从气敏器件的伏安特性和负载线的交点中可以求出对应于不同气体浓度时的气敏器件电流。例如，气体浓度零时交点为A，这时通过器件的电流是0.8mA；气体浓度800ppm时交点为B，这时通过器件的电流是2.5mA。当气体浓度超过800ppm以上时交点移到C点，这时通过器件的电流突然增至

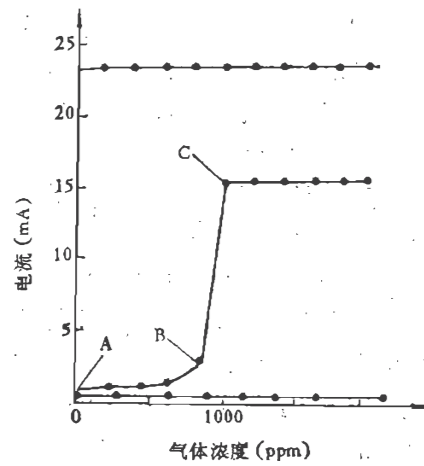


图 5.22 气体浓度与电流关系

15.6mA。图 5.22 示出利用这种气敏器件的线路时，气体浓度与电流关系。这种灵敏度特性正好满足气体浓度为 1000ppm 以上时发出报警的要求。在这种线路图中关键的问题是用掺入 Na_2CO_3 等添加物方法，适当改变 SnO_2 气敏器件的伏安特性，并根据这个伏安特性确定最佳负载线。

第六章 半导体气敏器件的应用^[58—63]

半导体气敏器件由于具有灵敏度高、响应时间和恢复时间快、使用寿命长和成本低等优点,所以,自其实现商品化生产以来,得到了广泛的应用。目前,应用最广、最成熟的是烧结型气敏器件,主要是 SnO_2 、 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等气敏器件。近年来,薄膜型和厚膜型气敏器件,也逐渐开始实用化。上述气敏器件主要用于检测可燃性气体、易燃或可燃性液体蒸汽。现在国内外正在研制的金属-氧化物-半导体场效应晶体管型气敏器件,在选择性检测气体方面也得到了应用。如钨栅 MOSFET 管,作为测氢气敏器件,也逐渐走向实用化。

本章以烧结型 SnO_2 半导体气敏器件的应用为主,重点介绍国内外已开发的应用领域,并给出半导体气敏器件在对可燃性气体、易燃和可燃性液体蒸汽泄漏的检测、报警或监控等设备仪器中,作传感器的实际应用电路。

6.1 半导体气敏器件的应用分类

半导体气敏器件的应用,按其用途可分为以下几种类型

1. 检漏仪

或称探测器,是利用气敏器件的气敏特性,将其作为电路中的气-电转换器件,配以相应的电路、指示仪表或声光显示部分,组成气体探测仪器。这种仪器可以作成袖珍式、便携式或固定式等几种型式,是应用很广的一类应用仪器。这类仪

器通常都要求有高灵敏度。

2. 报警器

这类仪器是对泄漏气体达到危险限值时，自动进行报警的仪器。一般都包括两部分：气体探测部分和控制报警部分。气敏器件和相应的电子电路构成的气体传感器组成气体探测部分，放在气体容易泄漏的场所，或需要探测泄漏气体的部位，再用电缆与放在控制室内的控制报警部分连接起来，组成报警系统。一旦探测场所泄漏气体达到设定的报警限值，气体传感器便把信号通过电缆输出给控制报警部分，发出声光报警，并及时驱动控制电路，进行安全控制。

3. 自动控制仪器

利用气敏器件的气敏特性，实现电气设备的自动控制。如电子灶烹调自动控制，换气扇自动换气控制等。

4. 测试仪器

利用气敏器件对不同气体具有不同的器件电阻-气体浓度关系，进行测量、确定气体种类和浓度。这种应用对气敏器件的性能要求较高，测试部分也要配以高精度测量电路。

气敏器件的应用，按其检测气体对象，尚可分为以下几种：

(1) 特定气体的检测

应用气敏器件对某种特定的单一成分的气体如甲烷、一氧化碳、氢气等进行检测

(2) 混合气体的选择性检测

利用气敏器件对混合气体中的某一种气体进行检测。

(3) 环境气氛的检测

环境气氛经常发生变化,如某种气体含量的变化、温度的变化、湿度的变化等,都会引起环境气氛变化。利用气敏器件对每种变化进行检测,就可测定气氛的状态。

6.2 从气敏器件取出信号的种类

气敏器件在电路中是作为气-电转换器件而应用的。各种应用电路,都必须从气敏器件获得信号。现将其信号取出类型介绍如下:

(1) 利用吸附平衡状态稳定值取出信号

气敏器件接触被检测气体后,气敏器件电阻将随气体种类和浓度而变化,最后达到平衡,器件电阻变为该气体浓度下的稳定值。利用这一特性,在器件电阻稳定后取出信号,可以设计各种应用电路。这是一种常用的取出信号的方法。现在使用的大部分仪器,都采用这种取出信号的方法。

(2) 利用吸附平衡速度取出信号

气敏器件表面对气体吸附平衡速度,因气体不同而有差异。在不同时刻,器件电阻具有不同值。利用这一特性,在不同时刻取出信号,可以设计检测气体的各种电路。这也是气敏器件应用电路中,常用的信号取出方法。

(3) 利用吸附平衡值温度依存性取出信号

气敏器件表面对气体吸附,强烈地依存于气敏器件的工作温度,每种气体都有特定的依存关系。利用这种特性,可以设计器件在不同工作温度下取出信号的应用电路,在混合气体中,对特定气体进行选择性的检测。

6.3 气敏器件输出信号处理方法

设计气敏器件应用电路时，气敏器件的输出信号可以采用以下四种处理方法。

1. 利用绝对值

以洁净空气中气敏器件输出作为基准，把气敏器件在检测气体中的输出值作为直接利用的信号。如大部分气体泄漏报警器，都采用这种处理方法。

2. 利用相对值

这是以一个气敏器件的某一输出值作为基准，把在检测气体中输出值与基准值的比值作为有用输出的处理方法。如电子灶和发酵机的自动控制，漏气探测器零位调整等，都采用这种处理方法。

3. 利用微分值

当气敏器件信号输出取决于吸附平衡速度时，对于输出处理则可利用其输出微分办法。这也是常用的一种有效处理方法。

4. 利用积分值

这是应用气敏器件输出积分值的一种处理方法。这种方法对于某些应用仪器的自动控制是很有效的。

以上几种处理方法，如何选用，要视应用电路的具体情况。本章所介绍的各种应用电路的设计，就是应用了这些处理方法。

加热电压稳定，使器件处于最佳加热状态下。稳定电压可选用常用的各种电子稳压办法。

6.4.4 加热器断线报知电路

当气敏器件加热器断线时，由于热惰性缘故，气敏器件的气敏特性并不立刻消失，此时继续检测气体必将产生偏差。为避免加热器已断器件误被当作完好器件使用，以便及时发

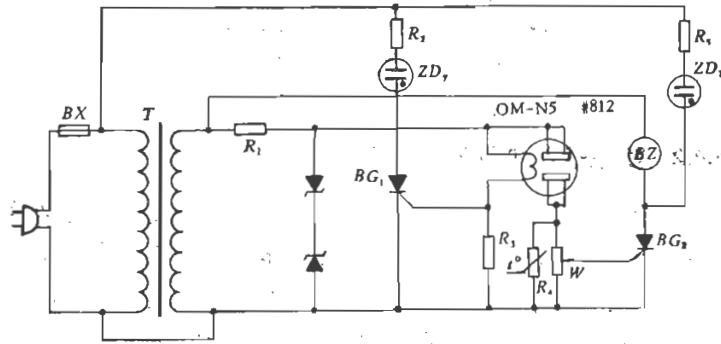


图 6.3 气敏器件加热丝断线报知电路

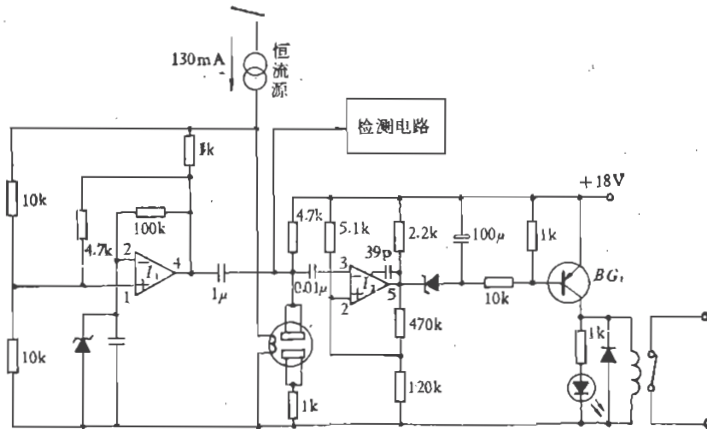


图 6.4 恒流供电加热丝断线报知电路

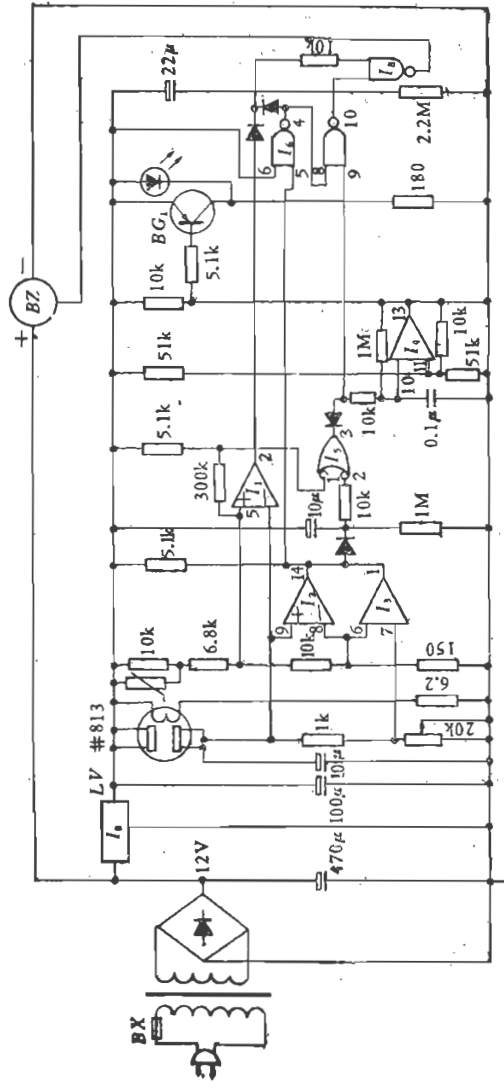


图 6.5 具有多功能辅助电路的气体报警器电路图(供电稳定、温度补偿、加热丝
断线报知、防通电初期误动作)

现气敏器件的故障,在设计气体检漏仪或报警器时,一般都要设计有加热器断线报知电路。正常情况下,气敏器件加热丝通电,可控硅 BG_1 导通,氖灯 ZD_1 亮。当加热丝断线时, BG_1 则不导通,氖灯 ZD_1 不亮。

图 6.4 是恒流供电加热丝断线报知电路。当加热器断线时,振荡停止,发光二极管熄灭。

6.4.5 多功能辅助电路

为保证使用气敏器件设计的报警器或检漏仪等稳定可靠地工作,在设计时总要采取一些措施,设计各种辅助电路。一般设计时可上述辅助电路一同设计在仪器中,组成具有多功能辅助电路的仪器。图 6.5 是具有多种功能辅助电路的报警器电路图。

以上介绍了应用气敏器件设计电路的处理方法,给出了使用气敏器件时,常用的几种辅助电路。为全面熟悉和掌握半导体气敏器件的应用电路,下面再介绍和推荐国内外应用气敏器件设计、并在实际中使用的一些典型电路,作为设计和使用时参考。

6.5 可燃性气体的探测和检漏

半导体气敏器件可作为气-电转换器件,用于设计制造高灵敏度可燃性气体探测器和检漏仪的探头。

目前,应用较多的是用 SnO_2 气敏器件设计的探测器和检漏仪。其型式多种多样,广泛用于天然气、煤气、液化石油气、一氧化碳、氢气、氨、氟利昂、烷类气体、醇类、醚类和酮类溶剂蒸汽等探测和检漏。应用这类仪器可直接探测上述气体的有无,还可以用于管道、容器和通讯电缆等进行检漏。

下面介绍几种实际应用。

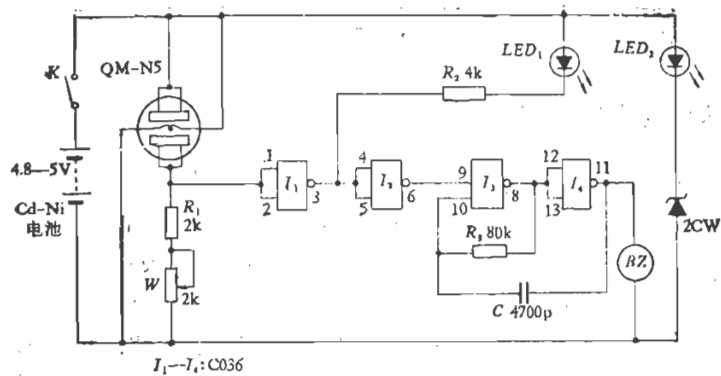
6.5.1 携带式气体探测器

由于半导体气敏器件本身的特点，使之非常适宜作携带式气体探测器。应用国产 QM-N5 型气敏器件设计的 TC-4 型可燃性气体探测器，该仪器可用来探测各种可燃性气体和易燃和可燃性液体蒸汽。仪器采用电子吸气泵进行气体取样，提高了在流动气氛中探测气体灵敏度和稳定性。其探测原理是，气体探测头伸入探测部位，如有泄漏气体，由晶体管组成的脉冲振荡器驱动电子吸气泵收集被测气体，吸入吸气泵贮气室。气室内的 QM-N5 型气敏器件，接触到探测气体，其阻值便迅速降低。由于气敏器件接在电桥一臂，因此，电桥便失去平衡，输出信号经取样输入给开关电路，使其导通，输出大约为 5V 的直流电压给变频声、光报警电路，发出声光报警，以示有被探测气体存在。该仪器还备有指针仪表，可用来检查电源电压和指示探测气体浓度。

6.5.2 袖珍式气体检漏仪

利用半导体气敏器件能直流供电以及电路简单的特点，可设计袖珍式气体检漏仪。袖珍式气体检漏仪的特点是体积小，灵敏度高，使用方便，可直接放在衣袋内，特别适合于现场操作人员检漏用。

图 6.6 是采用 QM-N5 型气敏器件设计的简易袖珍式气体检漏仪原理图。其电路简单，集成化，仅用了一块四与非门集成电路。供电可用充电镉镍电池。用压电蜂鸣器和发光管进行声光报警。气敏器件安装在探测杆端部，探测杆可从机内拉出，也可插入机内。



$I_1-I_4: C036$

图 6.6 XKJ-48 型袖珍式气体检测仪原理图

6.5.3 携带式防爆气体检测仪

对检漏现场有防爆要求时，必须用防爆气体检测仪进行检漏。与普通检漏仪不同的是，这种检漏仪仪器壳体结构及有关部件要根据探测气体和防爆等级要求设计。采用 QM-N5 型气敏器件作气-电转换器件，用电子吸气泵进行气体取样，用指针式仪表指示气体浓度，由蜂鸣器发出报警声响。仪器作成便携式，使用方便。

6.6 可燃性气体泄漏报警

利用半导体气敏器件对可燃性气体敏感的特性，可设计制造各种报警器，用于使用这些气体的场所，来监测气体是否泄漏或达到爆炸危险浓度。从而可在灾害事故发生前，向人们报警，以便采取措施，防患于未然。

6.6.1 家用气体报警器

随着气体、液体燃料在家庭、旅馆等广泛应用，由于其泄

漏造成的灾害事故也不断发生。用半导体气敏器件设计制造的报警器，给人们带来了安全保障。这种报警器可根据使用气体种类，安放于容易检测气体泄漏的地方。如丙烷、丁烷气体报警器，安放于气体源附近地板上方 20cm 以内；甲烷和一氧化碳报警器，安放于气体源上方靠近天棚处。这样就可随时监测气体是否泄漏，一旦泄漏的气体达到危险浓度，便自动发出报警声响。

图 6.7 是一种最简单的家用气体报警器电路。气-电转换器件采用测试回路高电压的直热式气敏器件 TGS109。当室内可燃性气体增加时，由于气敏器件接触到可燃性气体而其阻值降低，这样流经回路的电流便增加，可直接驱动蜂鸣器报警。

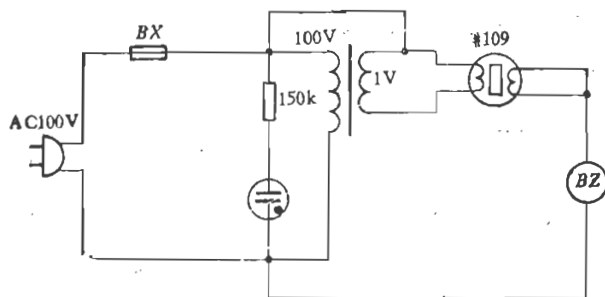


图 6.7 简易家用气体报警器电路图

设计报警器时，重要的是如何确定开始报警浓度，即设计报警器报警浓度下限。选低了，灵敏度高，容易产生误报；选高了，又容易造成漏报，起不到报警效果。一般情况下，对于丙烷、丁烷、甲烷等气体，都选定在其爆炸下限的十分之一。家庭用报警器，考虑到温度、湿度和电源电压变化的影响，开始报警浓度应有一变化范围，出厂前按标准条件调整好，以确

保环境条件变化时，也不致发生误报和漏报。

图 6.8 是用旁热式气敏器件设计的家用气体报警器电路。该报警器采用 QM-N5 型气敏器件作气-电转换器件，灵敏度高、响应速度快。其工作原理是：报警器由交流 220V 电压供电。经 C_1 降压后输入给桥式整流电路，整流后电压再经 C_2 滤波， D_5 稳压二极管稳压，输出 6V 直流电压。一方面供给 QM-N5 型气敏器件加热丝加热，另一方面供给 BG_1 、 BG_2 组成的开关电路和 BG_3 — BG_6 组成的报警声响电路。调节 R_4 可使 QM-N5 型气敏器件加热电压为其最佳值；调节 W_1 ，可调整报警器报警点。当报警器的气敏器件接触可燃性气体达到报警点浓度时，QM-N5 型气敏器件的阻值降低。QM-N5 与 R_5 、 W_1 组成报警信号取样电路，则 W_1 两端电压升高，使 BG_1 由截止转为导通状态， R_6 两端电压升高又使 BG_2 导通，经 R_7 输出一组直流电压，给报警声响电路，发出报警声响。

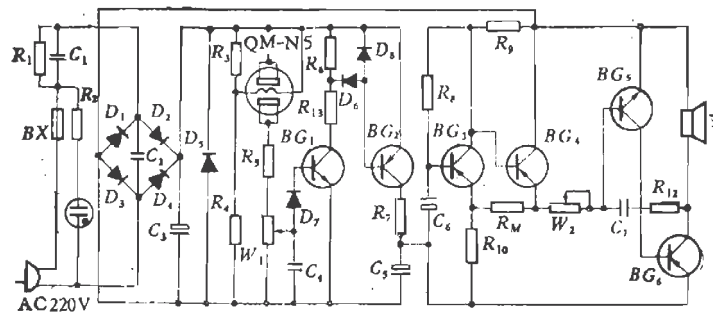
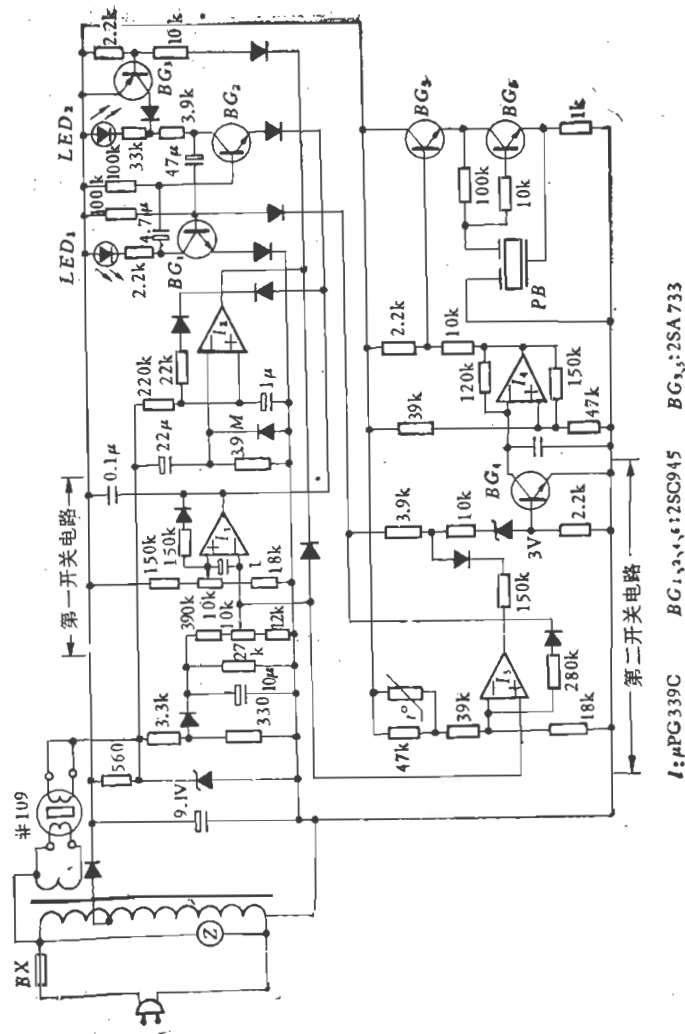


图 6.8 BJ-3a 型可燃性气体报警器电路图

图 6.1 和 6.2 是具有温、湿度补偿功能的家用气体报警器。对于使用在厨房、浴室等场所的报警器，这种补偿是必要的。



IC: μPC339C BG_{1,2,4,5,12,SC945} BG_{3,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50}

图 6.9 分阶段报警的城市煤气报警器电路图

6.6.2 城市煤气报警器

对于城市煤气报警器,其可靠性要求较高。因此,在电路设计上都要采取一些措施。常用的办法是加温湿度补偿,加延时电路等。图 6.9 就是加有温湿度补偿和防止通电初期误报警的“二阶段”式城市煤气报警器电路。气敏器件采用的是直热式气敏器件。其特点是采用分段报警的方法。报警原理是:随着气体浓度增加,气敏器件阻值变化,第一阶段开关电路动作,绿色发光二极管 LED_1 和红色发光二极管 LED_2 交替闪光。当气体浓度进一步增加时,达到危险限值,第二阶段开关电路动作,红色发光二极管 LED_2 发光,压电蜂鸣器 PB 间歇鸣响,进行报警。

6.6.3 工业用气体泄漏报警器

半导体气敏器件在工业用气体报警器中应用相当广泛。根据检测气体种类、检测场所和报警器的要求,可以设计各种功能的报警器。报警器使用前,需对其报警点进行校正。因此,设计报警器电路时,都要考虑报警点能进行调整。一般工业用气体报警器,都将其报警点设计为检测气体爆炸下限浓度的 $1/5—1/10$ 以下。这样,当检测气体浓度达到报警点时,报警器便自动报警,并同时控制其他电器设备,自动排除危险。

目前已应用的工业气体报警器主要有以下几种类型,现介绍如下。

(1) 监控式可燃气体报警器

监控式可燃气体报警器的特点是既可对可燃气体进行报警,同时还备有一组输出接点,可输给控制装置,实现多点连续监控报警。

国产 BJ-4 型可燃气体报警器外形设计成悬挂式，可方便地安装在报警场所。采用 QM-N5 型气敏器件作气-电转换器件。

图 6.10 是应用 BJ-4 型可燃气体报警器，进行连续多路报警监视的控制设备连接示意图。该控制装置，可同时控制 20 个位置，每个位置有一台 BJ-4 型报警器。在控制设备上，有相应的声光报警指示。图 6.10 是 20 路报警控制屏，根据使用需要，报警路数可以增减。

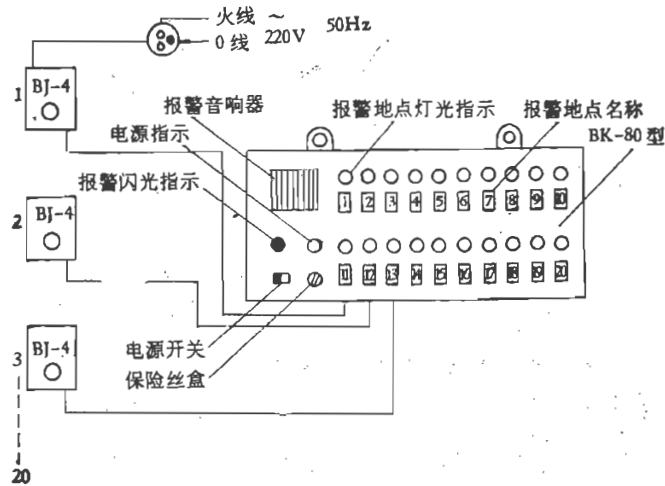


图 6.10 BJ-4 型可燃气体报警器与控制屏连接示意图

(2) 恒流供电气体报警器

这种报警器特点是对气敏器件加热不是使用恒压源，而是恒流源。

工业用气体报警器，大多需要传感器、电源、检测回路分开放置。一般，传感器要放在检测场所，控制部分、电源部分都放置在控制室。这样，传感器供电电源线上的电压降就不能忽视。这种情况下，大多需要采用恒流源供电。

图 6.11 是一种恒流供电工业用气体检测器电路图。气敏器件加热丝供电采用的是恒流源。恒流源由 I 、 BG_1 和 BG_2 等组成。对于工业用气体报警器，这种供电方式是经常采用的。

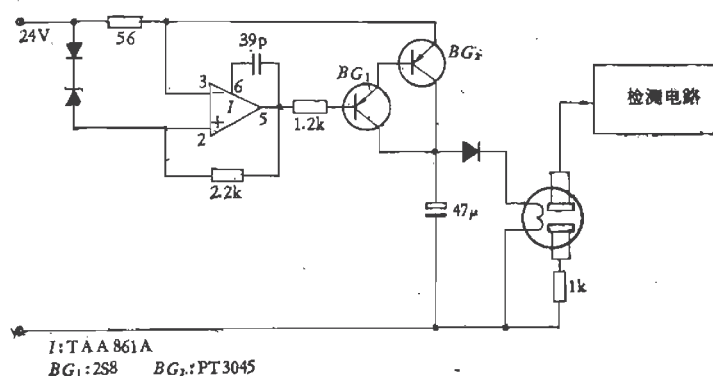


图 6.11 恒流供电气体探测器电路图

(3) 多路报警监控装置

在多个场所可能发生可燃性气体泄漏，或同一场所不同部位具有可燃性气体泄漏的地方，就需要多探头探测，集中控制。利用半导体气敏器件便可设计制造这种多路报警监控装置。

目前国产 BK-20 型控制屏就是一种 20 路监控报警装置，它与 20 个 BJ-4 型报警器配合使用，可实现 20 个场所或部位的报警监控。此外，国产 TEC-24 型和 TEC-96 型可燃性气体监测控制屏，也都是多路报警监控装置。TEC-24 型可控制 24 个场所或部位，TEC-96 型可控制 96 个。TEC-96 型采用了微处理机进行控制。这种多路控制屏都采用旁热式 QM-N5 型气敏器件作气-电转换器件。

(4) 特殊要求用防爆气体报警器

某些场所，对气体探测设备有特殊要求。如在有爆炸性气体和火灾危险场所，使用的气体报警器、探测器，就需要作特殊的防爆设计。一般气敏器件本身都具有防爆结构，如QM-N5型气敏器件，设计成本质安全型防爆结构。在这类防爆要求场所，可直接选用作气体探测传感器。对于要求更高的防爆场所，则需要根据防爆要求，探测气体类别，进行防爆结构设计。我国规定，使用在爆炸和火灾危险场所的电气设备有八种防爆类型，即增安型、隔爆型、充油型、通风充气型、充砂型、无火花型、本质安全型、特殊型等。根据使用要求，目前设计制造较多的防爆型气体报警器有本质安全型和隔爆型两大类。国产FB-4型可燃气体防爆报警器和FBdIIIC系列可燃气体防爆报警装置就是采用隔爆型设计。FB-4报警

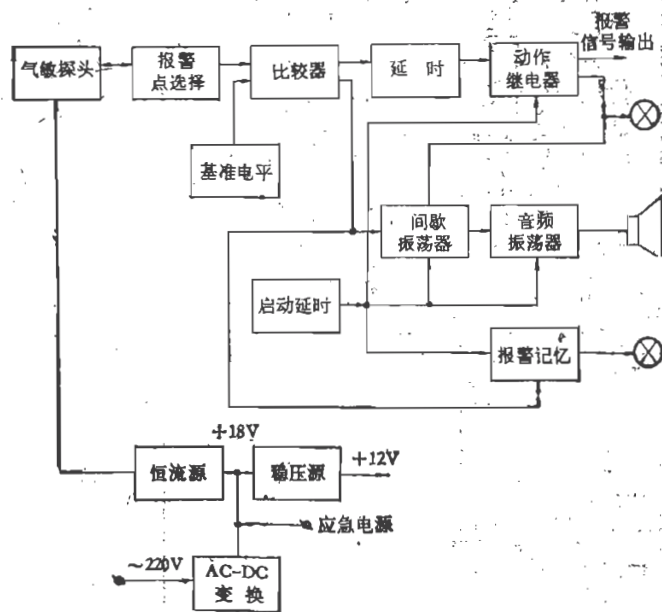


图 6.12(a) FB-4 型可燃气体报警器方框图

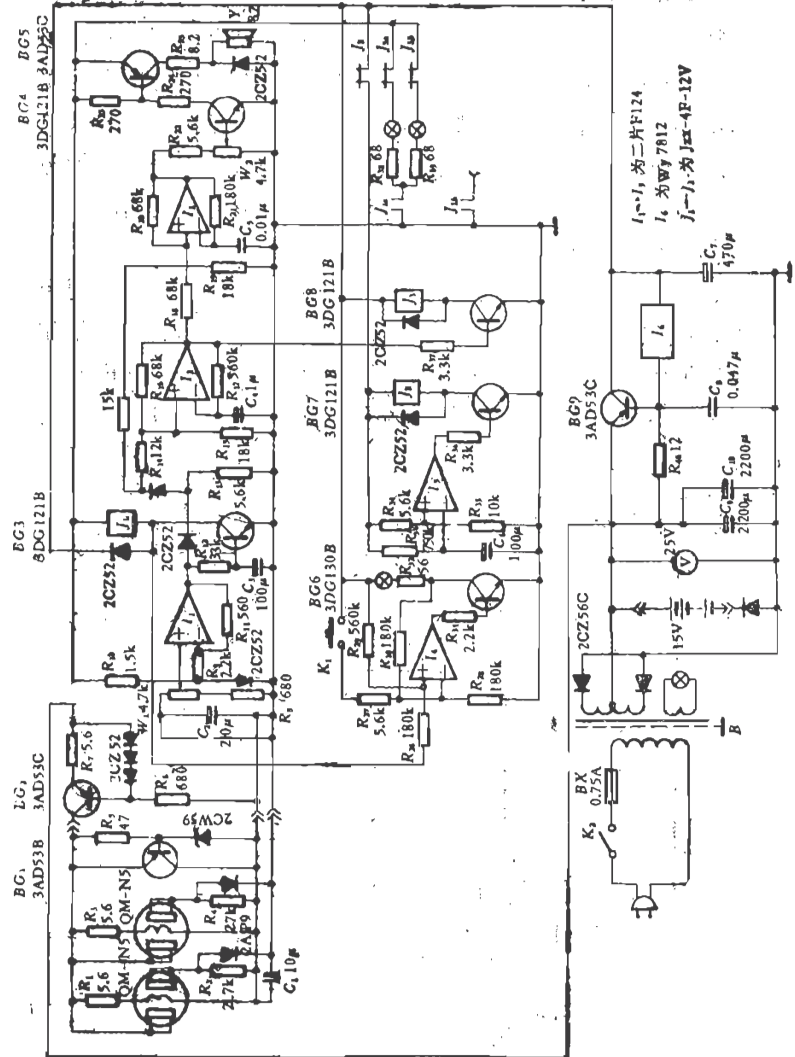


图 6.12(b) FB-4 型可燃气体报警器电路图

I_1, I_2 为二片 F124
 I_3 为 WY 7812
 J_1, J_2 为 JXC-4F-12V

器气体探测传感器防爆等级为 B3d 级,可在大多数可燃性气体和液体蒸汽场所使用(但不适用于氢气和乙炔气)。FBdIIC 系列报警器,配用 dIICT6 气体传感器,该气体传感器防爆等级为 B4c 级,可在包括氢气在内的爆炸性环境中使用。

图 6.12 是 FB-4 型报警器方框图和电路图。该报警器有四个气体探测传感器和一台主控机,可同时进行四路监测报警。电路设计有启动延时和防止误报电路,并有报警记忆指示。同时还备有 15V 应急电源转接装置。一旦电网停电,可自动转接应急电源,继续正常工作。其工作原理是:当被传感器监测场所有气体泄漏,并达到报警浓度时,气敏器件输出便达到报警值,此时比较器输出转为高电平,间歇振荡器、报警记忆和音频振荡器动作,相应报警指示灯闪亮、扬声器发出间歇报警声响。当气体浓度低于报警浓度时,声光报警停止,但记忆指示灯仍亮,告诉人们现场曾产生气体泄漏,要进一步检查隐患是否排除。

从图 6.12(b)电路图中可以看到,气体探测传感器中装接两支 QM-N5 型气敏器件,其目的是为了提高传感器工作可靠性。一旦一支气敏器件产生故障,另一支气敏器件仍能正常工作。气敏器件采用恒流源供电,传感器可远离主控机,在气体泄漏现场进行气体探测。

6.7 火灾烟雾报警器

烧结型 SnO_2 气敏器件对烟雾也很敏感;利用这一特性,可以设计火灾烟雾报警器。在火灾发生初期,一般总要产生可燃性气体和烟雾,因此,可以利用 SnO_2 气敏器件作成烟雾报警器,在火灾酿成前进行预报。

图 6.13 是利用 QM-N5 型气敏器件设计的瓦斯及烟雾报

警器。图 6.13(a)是该报警器安装接线示意图,图 6.13(b)是其电路图。报警器可单独使用,亦可与中央控制装置配合使用,进行多区域监测报警。

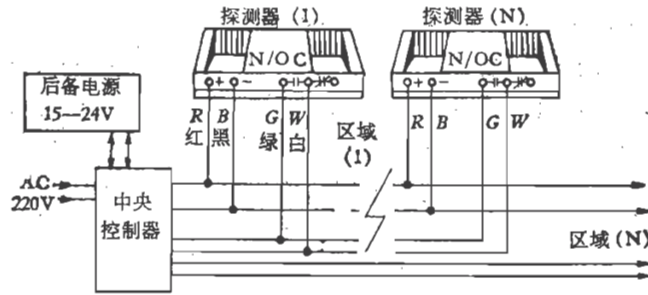


图 6.13(a) TEC-800 型瓦斯及烟雾报警器接线图

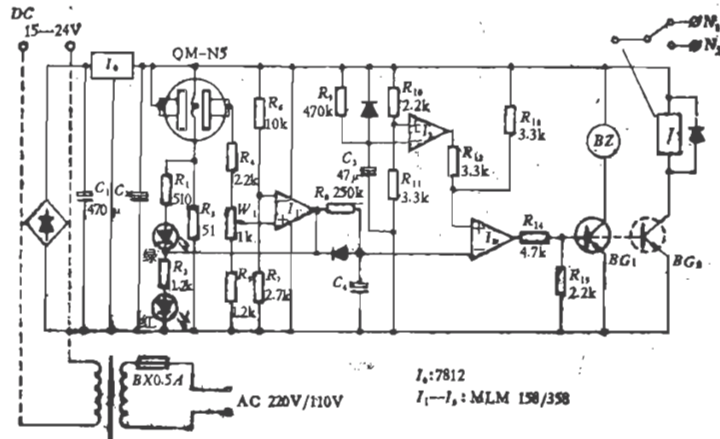


图 6.13(b) TEC-800 型瓦斯及烟雾报警器电路图

为提高火灾预报可靠性,通常采用气体传感器和热传感器组合式报警电路。图 6.14 是这种组合式火灾报警器电路。该报警器有双重报警机构:当火灾将发生时,温度升高,达到一定温度时热传感器动作,蜂鸣器鸣响报警;当烟雾或可燃气体

达到预定报警浓度时,气敏器体使报警电路起作用,蜂鸣器亦鸣响报警。

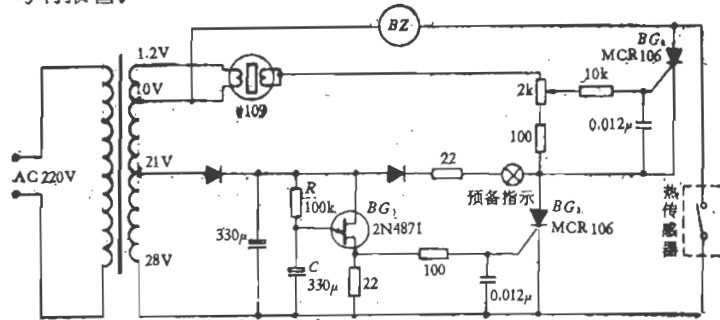


图 6.14 具有气敏器件和热敏器件的火灾烟雾报警器电路图

6.8 空气净化换气扇

利用 SnO₂ 半导体气敏器件,可以设计制造用于空气净化

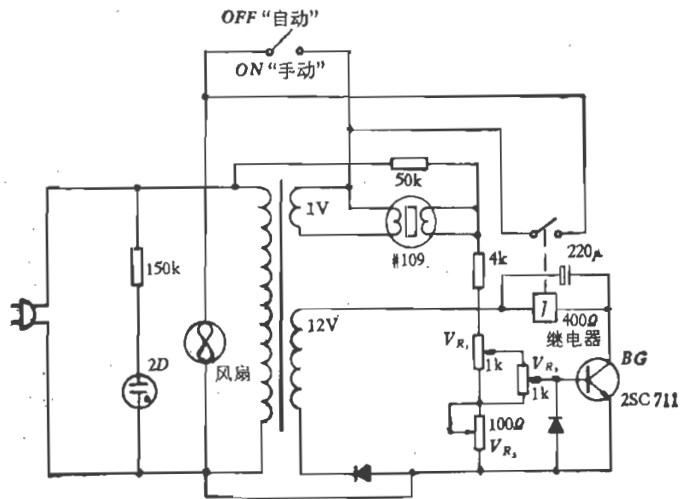


图 6.15 自动换气扇电路图

目的的自动换气扇。图 6.15 是这种换气扇的电路图。其工作原理是：当室内空气污浊时，烟雾或其他污染气体使气敏器件阻值降低，晶体管 BG 导通，继电器 J 动作，接通换气扇进行换气。只要适当调整控制继电器起始电压和恢复电压，就可实现自动换气。调节 V_R ，使室内污染气体浓度为 C_s 时，换气扇启动，排放污染气体，换进新鲜空气。这样，室内污染气体浓度将不断降低，当降至希望的空气浓度 C_d 时，换气扇停止工作。

6.9 酒精探测器

在许多场合，需要探测酒精，如被检查人呼出的气体中是否有酒气，从而判断该人是否饮酒。为确保安全，交通警察要检查司机是否酒后驾车；建筑行业要检查建筑工人是否酒后高空作业；电管部门要检查电业工人是否酒后架线、高空作业等。利用 SnO_2 气敏器件设计的酒精探测器，可以满足这种要求。

6.9.1 便携式酒精测试仪

为使用方便，酒精探测器大都设计成便携式。图 6.16 是

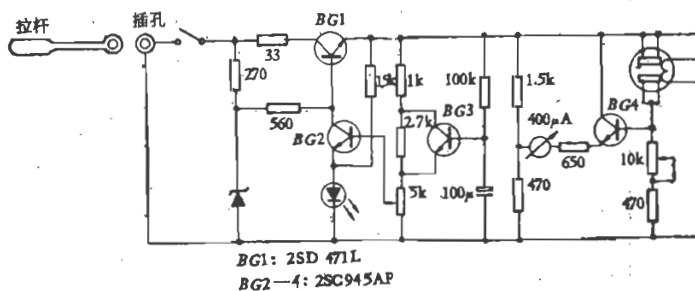


图 6.16 便携式酒精测试仪电路图

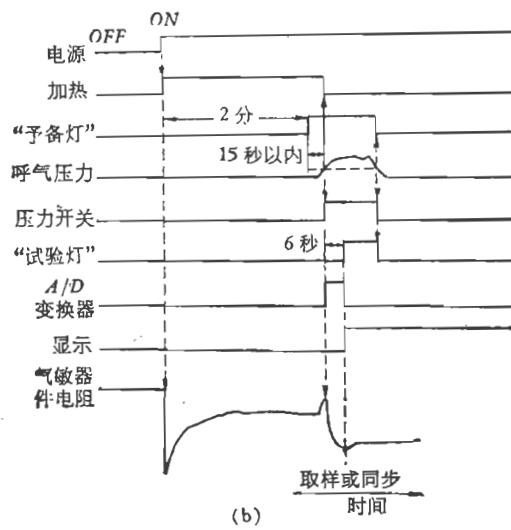
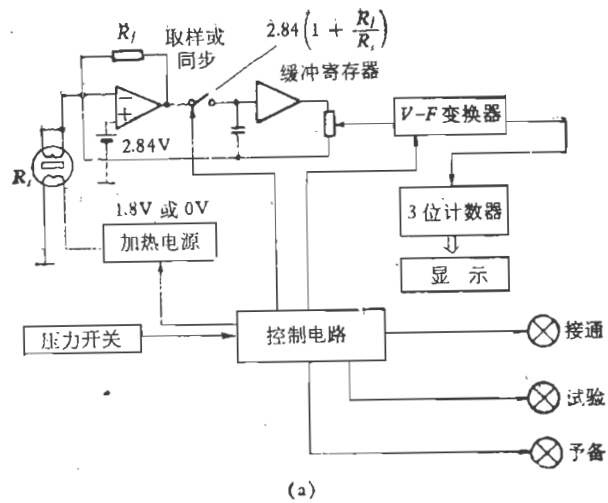


图 6.17 数字式酒精探测器
(a) 电路方框图, (b) 波形图

一种便携式酒精探测器电路图。插杆用来接通 12V 直流电源，经稳压后供给气敏器件作加热电压和回路电压。当酒精气体被气敏器件探测到时，气敏器件阻值降低，测量回路有信号输出。经取样后，在 $400\mu\text{A}$ 表上指示出，以示酒精气体存在。该仪器作成携带式，备有加热清洗电路，以提高检测效果。

6.9.2 数字式酒精探测器

图 6.17 是一种数字式酒精探测器电路图。图 6.17(a) 是电路方框图，图 6.17(b) 是波形图。其检测程序如下：首先接通电源，进入加热状态。经 2 分钟后，“预备”灯亮，表示可进行测量。灯亮后约 15 秒，将呼出气吹进检测装置中，进行测量（测量约 10 秒钟，可连续吹入）。之后，压力开关动作，加热器切断。6 秒钟后，“试验”灯亮，给出读数，表示饮酒量。

6.9.3 酒敏继电器

汽车司机酒后驾车，往往会造成车祸。利用酒精探测器进行检查，人为地制止酒后开车，也只能解决个别问题。为确保行车安全，避免交通事故，防止汽车司机酒后驾车，可以在驾驶室内安装酒敏继电器。

图 6.18 是利用 QM-N5 型气敏器件设计的酒敏继电器电路图。

当司机饮酒后坐进驾驶室，接通汽车点火开关准备开车时，他呼出的酒气被气敏器件探测到，气敏器件立刻将酒气浓度转换成电信号。该信号经 BG_1 、 BG_2 以及 R_6 、 R_9 — R_{15} 和 W_1 组成的差分放大电路放大后，由 BG_1 集电极输出一个负电位，使 BG_6 、 BG_7 得到正向偏置而导通，进而使 BG_8 、 BG_9 及 R_{19} — R_{21} 和 D_3 组成的射极耦合双稳态电路迅速翻转。其结

