

# 半导体气体传感器件

新田正義 原留美吉

孙良彦 译

## 一、引言

最近,在电子仪器的自动控制、信息处理、节约能源及环境保护等方面,对各种传感器件的要求越来越高了。其中,半导体气体传感器件要能够满足如下要求:

1) 对被测气体具有选择性; 2) 不随环境温度及湿度而发生变化(即有良好的稳定性); 3) 器件的响应速度快; 4) 在低浓度时,具有较高的灵敏度; 5) 具有可逆性; 6) 具有良好的经时特性等等的可能性,而目前正通过选择基体材料及不同的掺杂剂,进行积极的研究工作。

半导体气体传感器件,在环境保护,火灾早期报警,发动机燃烧的控制等领域中,已引起了人们的重视。有些器件已应用到家用煤气的漏气报警器上,但是到目前为止已发表的传感器件,在上述特性中,特别是在选择性,温度,湿度的影响以及器件经时特性等方面尚有不足之处。这就大大地限制了气体传感器件的广泛应用。随着器件的这些特性的不断改善,近来作为被测气体的各种器件正在研制和使用着,如用来测定石油系气体(甲烷,丙烷等)以及 $H_2$ , $CO$ , $NH_3$ ,乙醇, $H_2S$ 等还原性气体,还有氧化性气体如 $O_2$ , $Cl_2$ , $NO_x$ 等器件,特别是耐高湿的器件的研究工作更为活跃。

半导体气体传感器件,多数是在加热的情况下使用的,(通常加热 $300^\circ C$ 左右)因此,主要采用在空气中和高温下较稳定的氧化物半导体。气体传感器件的构造大致分为薄膜型<sup>[1]</sup>和烧结型<sup>[2]</sup>。最近,又出现了厚膜型器件<sup>[3]</sup>。这种器件的特点是容易得到一定形状,机械强度又好,而且适于批量生产,是一种很有前途的器件。

通常,半导体气体传感器件是利用它与气相接触时,半导体的阻值发生变化的原理。例如,在n型半导体表面上接触还原性气体时,其阻值降低<sup>[4]</sup>。而这个变化又与气体浓度有关,因此,可以把气体浓度的变化,通过器件转变为电信号,从而加以应用。

下面将迄今为止,所发表的气体传感器件汇总列于表1。关于半导体气体传感器件,已经在本刊由一/懒等人<sup>[6]</sup>进行了部分介绍,所以对有些内容从简论述。在这里主要阐述一下器件的改进情况以及新的传感器件研究的动向。最后,谈一下半导体表面和气相反应的机理及电导机理。

表1 “已报导的气体传感器的半导体材料”

材 料	被测气体及温度	类型(注解)	参 考 资 料
SnO <sub>2</sub>	还原性		(2) N. Taguchi S47-38840(P*)
SnO <sub>2</sub> + Pd, Pt	还原性	灵敏	
SnO <sub>2</sub> + Rh	CH <sub>4</sub> , 350°C	灵敏	(20)
SnO <sub>2</sub> + ThO <sub>2</sub>	CO, 200°C	振荡	(28) M. Nitta
SnO <sub>2</sub> + ThO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , 150°C	非弗罗因德利奇 吸附	(21) M. Nitta
SnO <sub>2</sub> + Ti, Nb	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 280°C	"	(8)
SnO + Na <sub>2</sub> O	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	开关	(9) M. Nitta
SnO <sub>2</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	还原性	耐湿	R. KaSahara S50-10757(P*)
SnO <sub>2</sub> + Pd	CO	振荡	T. KaWaKami S52-43717(P*)
SnC <sub>2</sub> + Pd + Cl	CO	选择	R. KaWaKami S52-68191(P*)
SnO <sub>2</sub> + n-Si	CH <sub>3</sub> OH, RT	二极管特性	M. Uemura S48-98895(P)
SnC <sub>2</sub> + 疏水硅溶胶	CO	厚膜, 灵敏	M. Nitta (3)
ZnO	还原性	厚膜	T. Seriyama (1)
ZnO + Pt, Pt	还原性	选择性	(10)
ZnO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Ag <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 250~400°C	灵敏	K. Sumi S50-14678(P*)
TiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , 350~700°C	灵敏	H. Taniguchi ED-79-13(79)*
CoO	O <sub>2</sub>	灵敏	E. M. Logothetis (13)
Co <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> O	O <sub>2</sub>	稳定	K. Park (14)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	异-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 200°C	灵敏	S. Endo S52-142590(P)
NiO	O <sub>2</sub>	灵敏	T. SaKata S35-7546(P*)
WO <sub>3</sub>	易燃性气体 200~250°C	耐湿	P. J. Skaver (22)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	湿度 RT	灵敏	J. Abe S52-15179(P)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	AET	M. NaKagaWa EDD-77-43(77)*
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pt	H <sub>2</sub> , 烃	灵敏	J. T. Loh S43-28560(P*)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Ag	NO <sub>2</sub>	AET	(11)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	还原性	灵敏、耐湿	Y. NaKatani S 50-49886(P)
$r\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Pt, Ir}$	湿度 RT	灵敏	S. Kimura S 52-140892(P)
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	湿度 RT	非晶	K. Yamamoto S 52-138699(P)
$r\text{-Fe}_2\text{O}_2 + \text{Pt, Ir}$	易燃 250°C	厚膜 灵敏	Y. NaKatani S 52-49886(P)
$r\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{H}_8$ , 350°C	选择性	Muraoka EDD-78-22(78)*
$\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{Ti}$	还原性	非弗罗因德利奇 吸附	Ito S 52-57888(P)
$\text{Cd}_2\text{MgFe}_3(x+y)\text{O}_4$	易燃	耐湿, 耐温	Y. NaKatani S 53-66786(P)
$\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_{2+z}\text{O}_4$	易燃 350°C	灵敏	H. Okinaka S 52-74391(P)
$(\text{Ln}, \text{M})\text{BO}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	灵敏	H. Obayashi (16)
$\text{Sm}_{1-z}\text{Ba}_z\text{CoO}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		吉田 (15)
$\text{BaTiO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	易燃	热敏性	Y. Matsuo S 51-78291, 2(P)
$\text{BaTiO}_3 + \text{SnO}_2\text{Pd}$	还原性	灵敏	M. Yoshikawa S 50-61292(P)
$\text{BaTiO}_3 + \text{Pd, Rh}$	还原性	灵敏	Y. Yoshikawa S 50-60296(P)
金属硫化物	$\text{H}_2\text{S}, \text{SO}_2$	选择性 耐湿	Y. Miyaguchi S 52-110093(P)
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Pt}$	$\text{CO}$ , 190°C	振荡	K. Ishimaru S 53-19093(P)
$\text{Pd-MOS}$	$\text{H}_2$	燃烧	J. Landa (23)
$\text{Cu}$ -酞青	$\text{NO}_2, \text{NO}$	灵敏	定冈山 (17)
吩嗪 + (氯醌 + 对一苯二胺)	$\text{SO}_2$	P-n结	J. E. Meinberd S 48-10680(P*)
葱 + Pb	烟, RT	灵敏	N. Gomyo S 48-82895(P)
PAPA	湿度	CFT	S. D. Santur (18)(19)

\* Technical Meeting on Electron Devices IEE Jpn.

P\* 是专利, P, Kokai 专利.

## 二、半导体气体传感器件的种类

### 一、 $\text{SnO}_2$ 系气体传感器件

目前, 已经在实际中得到应用的气体传感器件, 是一种掺 Pd 的  $\text{SnO}_2$  器件, 这种

器件在较低的温度下 ( $<350^{\circ}\text{C}$ ) 对各种气体具有较高的响应特性, 因此这种  $\text{SnO}_2$  传感器件开展的最多. 如图 1 所示那样,  $\text{SnO}_2$  系器件其温度在  $350^{\circ}\text{C}$  时, 对  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  具有一定灵敏度. 对于各种气体器件的阻值变化是以  $\text{CH}_4$  气体在  $0.1\%$  时器件的阻值 ( $R^*$ ) 为规一化的. 可以看出, 各种气体灵敏度的高低, 是以掺入  $\text{SnO}_2$  中的微量 Pd 的含量多少而变化的.” 另外也和器件温度有关. 例如, 检测  $\text{CO}$  气体时,

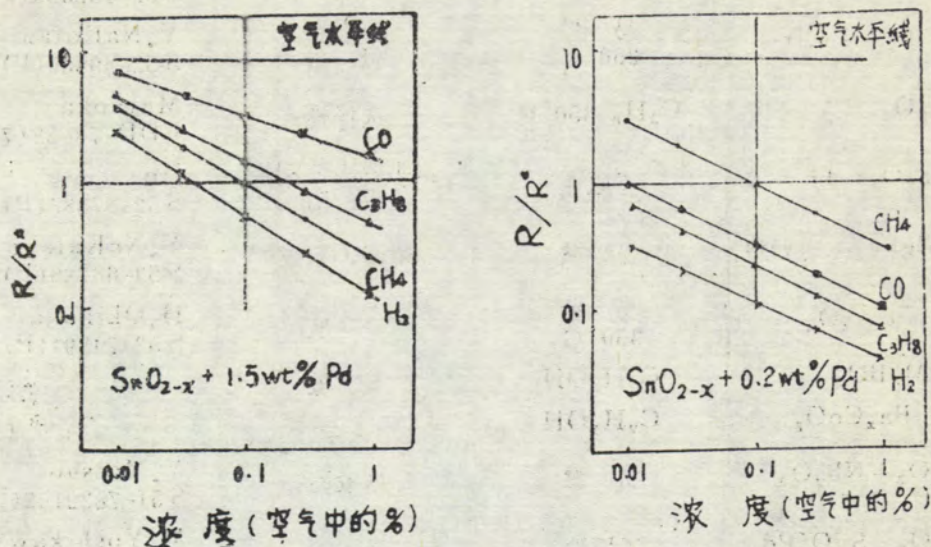


图 1 表示已活化的  $\text{SnO}_2-x$  传感器件在  $350^{\circ}\text{C}$  时对各种气体的灵敏度.  $R$  和  $R^*$  分别表示传感器接触各种气体以后的电阻及传感器在  $\text{CH}_4$  浓度为  $0.1\%$  时的电阻.

如果器件温度选为  $200^{\circ}\text{C}$ , 而检测丙烷气体时, 则选  $300^{\circ}\text{C}$  那么就可对被测气体进行某种分离测定. 然而, 由于氢气的活性高, 它的灵敏度, 在一般情况下都很高, 所以不能只靠改变器件工作温度而获得对被测

气体具有选择性的器件. 这就迫使人们从向  $\text{SnO}_2$  中掺入各种催化剂入手, 来研制对被测气体具有选择性的器件.

向  $\text{SnO}_2$  中掺入脱水反应性强的  $\text{ThO}_2$ , 以疏水化了的  $\text{SiO}_2$  固化了的器件特性示于图 2, 这种器件对  $\text{H}_2$  气的灵敏度非常低. 另一方面对  $\text{CO}$  气体具有很高的灵敏度<sup>[8]</sup>. 如下所述, 这种器件就是因使  $\text{SnO}_2$  表面上的氢氧根减少而使  $\text{CO}$  气体灵敏度增加, 并使  $\text{H}_2$  石油系气体等灵敏度降低之一例. 器件表面的疏水化使这个效果更为明显, 而且它进一步减少了周围湿度的影响.

因丙烷, 甲烷气体 (石油系气体) 传感器件工作温度高 ( $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ ) 所以很易受  $\text{H}_2$  和乙醇蒸汽的影响. 目前尚未得到具有高选择性

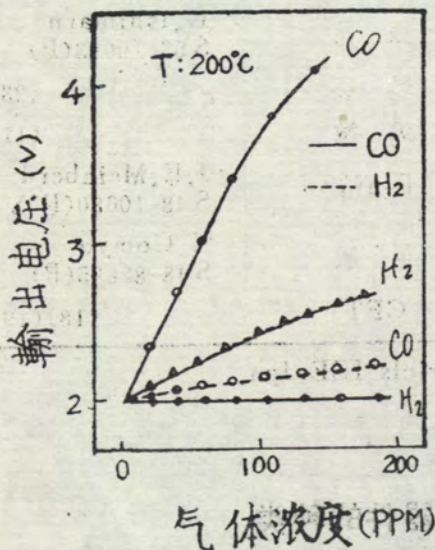


图 2 表示检测电压特性与气体浓度的关系. 符号  $\circ$  和  $\Delta$  分别表示厚膜传感器加入和没有加入  $\text{ThO}_2$  的情况.

的器件。对石油系传感器，除了选择性以外，还有下述问题：丙烷气的测定浓度比较高约为 2000~5000PPm 如测定点在高浓度区时，如图 3 (A) 所示那样，则不得不把报井电压设定在“检测电压气体浓度”曲线的饱和区域内。这样一来，器件特性稍有变动，则使报井气体浓度值有较大的改变。我们提出了如图 3 (B) 所示那样，向  $\text{SnO}_2$  中掺入 Nb、Ti 之类过渡金属，则改变了检测点附近的饱和特性的报告。平田等人<sup>[9]</sup>提出了一个方案，那就是，利用检测回路的负载曲线，把器件阻值的突变的开关作用，设定在任意的的气体浓度值上，这就能减少气体报井浓度的误差（见图 4）。

## 二、ZnO 系、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 系传感器件

一、J 濂等人<sup>[10]</sup>提出，在 n 型 ZnO 半导体中，掺入 Pt 和 Pd 时，前者，对碳氢化物系气体；后者，对  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  气具有较高的灵敏度。

酒井等人<sup>[11]</sup>也发表了向  $\text{V}_2\text{O}_5$  (n 型半导体) 中掺入 Ag 的薄膜器件，同时指出这种器件，对氧化性气体具有一定灵敏度，而另一方面，则对还原性气体 ( $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) 不灵敏。酒井把这种器件称为吸附效应晶体管。(AET)。

## 三、CoO 系传感器件

Logotheties 等人<sup>[13]</sup>提出了用 P 型半导体 CoO 的烧结体的氧传感器件的报告。但是，在低氧压区把 CoO 保持在高温 ( $1000^\circ\text{C}$ ) 时，则有分解成金属 Co 的缺点。CoO 和 MgO 的固溶体  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ，从低氧分压到高氧分压能稳定地工作。而且有人<sup>[14]</sup>提出它比 CoO 工作温度低。象图 5 看到那样，很明显  $x > 0.5$  的器件与 CoO 比较在低氧分压区域中显示良好的特性。响应速度与烧结体的微细构造有很大关系。有人提出这种器件的响应速度在 1 秒以下。这种氧传感器的应用，是利用表示燃烧最高功率的空燃比相应于排气中的氧分压这一点，所以有希望作为汽车发动机燃烧控制用的传感器件。

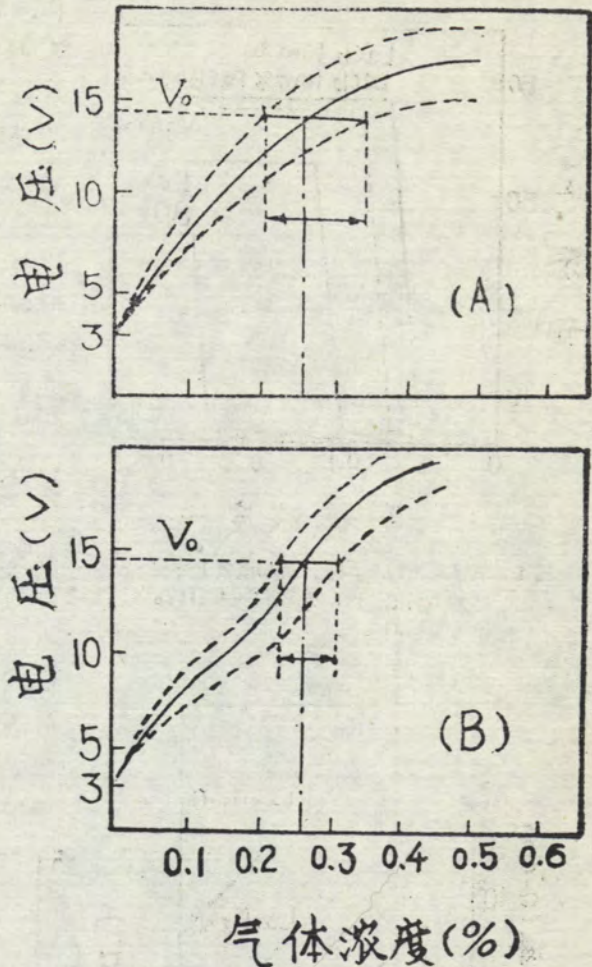


图3 是准确度的比较，(A)表示一般气体传感器的结果，(B)示出掺Ti为5wt%的 $\text{SnO}_2$ 的结果。 $V_0$ 表示报警器上检出点的丙烷气的泄漏电压。

#### 四、复合氧化物传感器件

目前正在研究的主要是开展希土氧化物和过渡金属氧化物的复合物的研究工作。

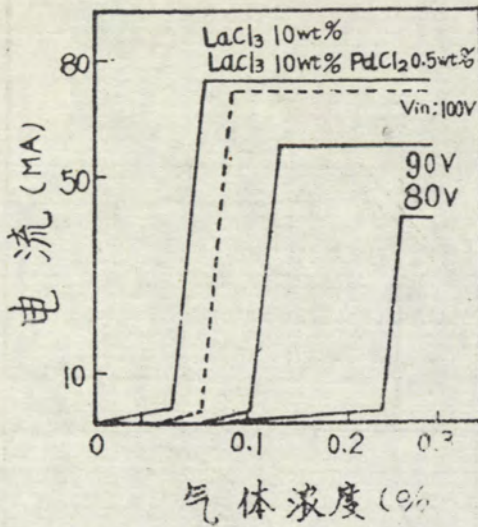


图4 表示在横跨  $\text{SnO}_2$  传感的电极上外加三种不同电压时, 电流和  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  浓度之间的关系。

晶体结构是钙钛矿型结构。荒川等人<sup>[15]</sup>指出, 在  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  (Lu:La, Pr, Nd, Sm...) 系中, 只用 La 时显示 P 型半导体性质, 其他则都是 n 型。在多数化合物中,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0.25$ ), 对乙醇最灵敏。如果把 Sm 离子的一部分以碱土金属离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  置换时, 其活性顺序为  $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$ , 即随离子半径减少, 活性降低。估计这可能是高自旋 Co 离子浓度改变之故。

大林等人<sup>[16]</sup>发表了如下报告, 即  $(\text{Ln}, \text{M})\text{BO}_3$  系器件 (Ln:La, Na, Sm 等, M: Sr, B: Co, Ni, Fe 等) 可作为乙醇传感器件。但是, 对乙醇具有较高灵敏度的器件, 响应速度慢。考虑到灵敏度和响应速度两个方面, 还是以  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  为最好。他们认为, 这种器件随乙醇浓度使阻值变化并不是由于吸附, 而是乙醇和器件表面的氧离子的反应, 使阻值增加之故。

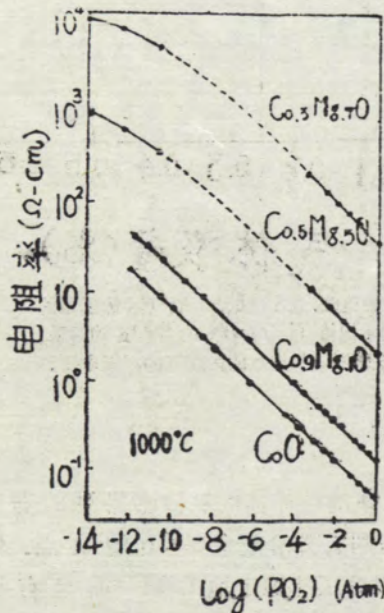


图5 在  $1000^\circ\text{C}$  时,  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  固体电阻与氧分压之间的关系。

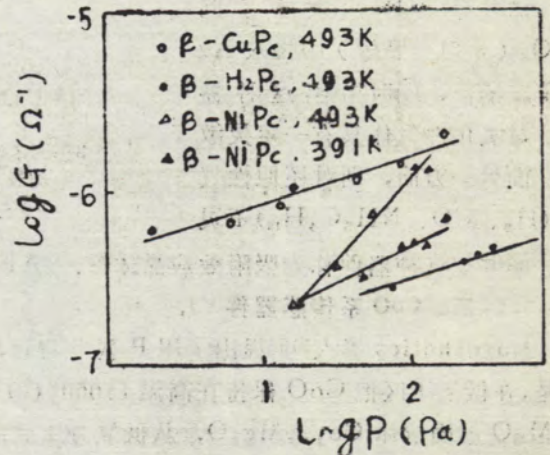


图6 电导率与  $\text{NO}_2$  浓度的关系。

#### 五、有机半导体传感器件

用有机半导体作为气体传感器件的研究工作也很活跃。定冈等人<sup>[17]</sup>提出, 铜酞青器件对  $\text{NO}_2$  有较高的灵敏度(见图6)。器件的电导率(器件温度  $200^\circ\text{C}$  阻值  $1 \times 10^6 \Omega$ )

在与 100PPm  $\text{NO}_2$  接触时,与空气中相比,增加了 200 倍以上。酞青因为是 P 型半导体,除了  $\text{NO}_2$  外,对氧化性气体  $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  也灵敏。各种气体的灵敏度之差异是与电导的活化能有关。被检测气体的压力与电导率之间有如下关系:

$$G \propto P^L$$

$L$  值随被测气体的电子亲和力增加而增大。因此,器件阻值降低、吸附气体形成受主能级,其结果,增加了空穴浓度。

Senturia<sup>[18]</sup>发现 PAPA (聚-氨苯乙炔)的薄膜(器件阻值  $1 \times 10^{10} \Omega$ )对烟和水蒸汽反应的性能,表明它有可能做火灾报警器检测器件。但是,在实际应用的角度来看其阻值非常高,因此有人<sup>[19]</sup>指出,在 MoS 形晶体管的栅极区涂上该聚合物的 CFT,则可用作湿度传感器件。

### 三、气体的检测机理

如前所述,半导体气体传感器,主要采用烧结型,它存在着许多接触晶粒间界。有人对于器件与气体的接触而引起的电导率发生变化的机理,提出了以下几种模型:

- (1)由于吸附现象,气体分子和半导体间产生电子的得失而引起电导率的改变<sup>[1]</sup>;
- (2)金属氧化物,由于还原性气体被还原(组成发生变化)体电导率发生改变<sup>[24]</sup>;
- (3)在半导体器件的接触晶粒间界里,势垒高度因与气相反应而发生变化,使电导率发生改变<sup>[7]</sup>(后面将谈到);
- (4)在半导体器件的接触晶粒间界的头部的大小(直径)如在德拜长度以下时,和气相反应起栅极作用与 FET 类似,电导率发生改变<sup>[12]</sup>(AET);
- (5)因表面上吸附的气体分子和氧分子进行反应(接触燃烧)器件温度上升,使电导率发生改变。

我们认为,气体传感器件的电导率发生改变是由上述模型中的一个或几个模型综合产生的结果。因此,为了知道气体的检测机理,应了解半导体表面与各种气体的反应过程,并需要把上述几种模型联系起来考虑为好。下面叙述一下半导体表面在  $200 \sim 300^\circ\text{C}$  时,对  $\text{CO}$ 、石油系气体(丙烷气)乙醇等器件的反应机理。

#### 一、 $\text{CO}$ 气体

$\text{SnO}_2$  气体表面与  $\text{CO}$  气体的反应由 Thoronton 等人<sup>[25]</sup>提出,其反应过程示于图 7。由图看出,  $\text{CO}$  气体和  $\text{SnO}_2$  表面接触时,  $\text{CO}$  气体受  $\text{OH}^-$  基的影响,与其附近的氧反应,则生成  $\text{CO}_2$ 。即  $\text{CO}$  气体不是直接吸附在  $\text{SnO}_2$  表面上,不生成  $\text{Sn-CO}$  键。因此,  $\text{SnO}_2$  系器件的阻值变化,就是  $\text{CO}$  气体消耗了  $\text{SnO}_2$  表面上吸附的氧,被氧化成  $\text{CO}_2$  的过程<sup>[26]</sup>。氧从器件表面的脱出,所束缚在氧上的电子变得自由了。结果,使  $\text{SnO}_2$  的载流子浓度增加,阻值降低。

Boyle 等人<sup>[27]</sup>用  $\text{SnO}_2$  系器件进行实验,其结果也支持了上述的机理 ( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ )。他们进一步指出,器件对  $\text{CO}$  气体的灵敏度,在加湿气氛中,变得非常高。因此,  $\text{OH}^-$  基具有促进氧和  $\text{CO}$  进行反应的作用。

我们<sup>[28]</sup>对空气中含  $\text{CO}$  气体的  $\text{SnO}_2$  系器件的发振现象进行如下说明:在  $\text{CO}$  气体和  $\text{SnO}_2$  表面吸附的氧进行反应中,因氧的脱出,使电阻值下降了。另一方面,在

$\text{SnO}_2$  表面上，由于重新吸附氧，则又使电阻值增高，这样反复进行的过程，则看到发振现象。这样一种反应机理也支持了 Thornton 他们提出的模型。但是，也有人<sup>[29]</sup>观

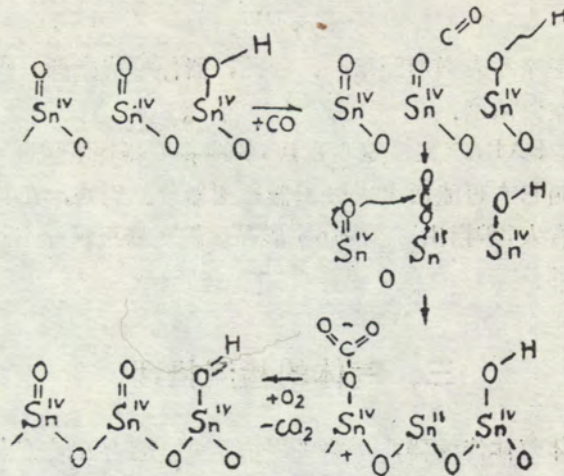


图7 在  $\text{SnO}_2$  表面上，CO 氧化成为  $\text{CO}_2$  的反应机理。

察到 CO 气体在  $\text{SnO}_2$  上的吸附，当器件温度超过  $350^\circ\text{C}$  时，则开始脱附。有人<sup>[30,31]</sup>认为这种吸附现象与器件的表面态关系很大，当气体传感器表面处于氧化态时，CO 气体在  $\text{SnO}_2$  上并不吸附。

五百藏<sup>[7]</sup>提出了，象图 8 所示那样的模型。也说明了和传感器的 CO 气体进行反应，所以阻值降低了。其反应机理与上述三者大体相同。在与 CO 气体进行反应过程中，使传感器阻值发生变化，说明了在晶粒间界中进行反应时因使其势垒降低，从而引起传感器阻值降低之故。

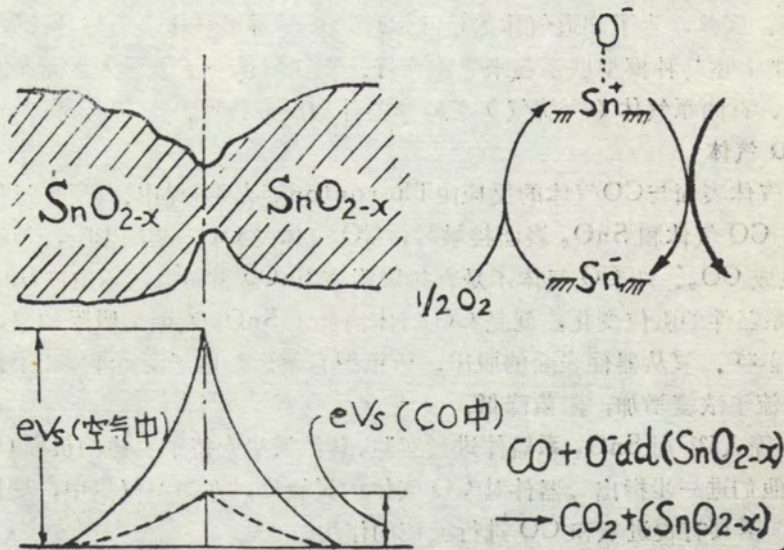


图8 表示晶粒间界处的势垒模型和在  $\text{SnO}_{2-x}$  表面上的氧化还原过程。



这种 CO 气体与在表面上吸附的氧进行反应，如前所述，有人<sup>[27]</sup>认为是因表面的 OH<sup>-</sup> 促进作用。但是在 Fuller 等人<sup>[32]</sup>提出的报告中认为，除去 SnO<sub>2</sub> 表面上的 OH<sup>-</sup> 基，却增加了对 CO 气体的活性。我们也与 Fuller 同样，发现除去 SnO<sub>2</sub> 表面的 OH<sup>-</sup> 基，使 CO 气体灵敏度增加的现象<sup>[33]</sup>。Bond 等人<sup>[30]</sup>也进一步发现，对于 SnO<sub>2</sub> 上 CO 气体的活性，随着 Pd 的掺入而增大。其原因说明如下：Pd 具有氧的“贮存点”之作用，所以向 SnO<sub>2</sub> 表面供给氧，因此，器件表面保持了氧化状态。其结果，使对 CO 气体的活性增大。这可图 8 进行阐明处于空气中的传感器件的表面，呈氧化状态时，晶粒间界的势垒很高，由于和 CO 气体反应，使势垒变化比变大，从而增加了传感器件的灵敏度。

从以上几篇报告中可以推测到，CO 气体的灵敏度与 SnO<sub>2</sub> 器件的氧化态及含有氢氧基 (OH<sup>-</sup>) 的多少有关。因而 SnO<sub>2</sub> 系传感器件，对 CO 气体的灵敏度，很易受环境湿度的影响。所以我们认为 CO 气体传感器件，使其表面呈氧化态和进行疏水化是很必要的。

有人提出<sup>[31]</sup>ZnO 系器件表面，当保持氧化态时，可采用与 SnO<sub>2</sub> 同样的反应机理。

黑田等人<sup>[34]</sup>发表了一篇报告，提出，接触 CO 气体时，CdO 薄膜器件的阻值降低。这是由于在器件表面上，吸附了氧离子和 CO 气体反应，结果使游离了的电子又返回体内之故。

## 二、石油系气体及乙醇的反应机理

石油系气体的反应机理，在 ZnO 表面上和 CO 气体则不同。例如，丙烷气体并不从气相直接氧化。一旦吸附在器件上之后，其吸附基就与器件表面上的氧反应，生成 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>。而乙醇的反应也与石油系气体有类似的机理。例如，甲醇在 ZnO 表面上吸附，则分为乙醛分子和氢的吸附。在 ZnO 表面上吸附的氢与氧反应则被氧化成水<sup>[38]</sup>。

由于与石油系气体或乙醇的反应，使 ZnO 器件的阻值降低。可以认为是因气体的吸附，使载流子浓度的增加及与器件表面的氧反应，使载流子浓度增加（这与 CO 气体是同一机理）这二种现象共存的结果。

## 四、结 语

半导体气体传感器件，只是部分得到应用，而且在实际应用的器件也不能说很完善，但是可以预期这种气体传感器件通过掺入催化剂，复合材料的开发，杂质的掺杂及各种材料的加工处理等多方面的研制工作，就可以在(1)选择性，(2)耐湿性，(3)经时特性等方面，得到更进一步的改善。今后，所用器件应与以往的计量器上的检测器件有所差别，响应特性不一定局限于线性的。具有脉冲、开关特性的也可以。由于器件使用时裸露在外，所以需要耐环境条件的器件材料。

我们认为，传感器件的特性和气体反应过程及半导体物理性质之间，都是相互交织在一起的，所以今后，在半导体气体传感器件的开发方面，必须从综合的角度出发，不断地总结和累积精心的研究成果。

## 参 考 文 献

- (1) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani; *Anal. Chem.* 34. (1962) 1502.
- (2) 田口: 许特公报, 昭45-38200.
- (3) M. Nitta and M. Haradome, *IEEE Trans., Electron Devices* 26 (1979) 247.
- (4) 多罗间: 有机合成化学协会志 16 (1958) 433.
- (5) 清山, 江良: *材料科学* 8 (1971) 232.
- (6) 一ノ瀬, 大熊: *应用物理* 45 (1976) 1183.
- (7) K. Ihokura: *The Acs/csJ Chemical Congress at Hawaii* (1979 Apr.)
- (8) M. Nitta, S. Kanefusa and M. Haradome; *Electro-Chem. Soc.* 125 (1978) 1676.
- (9) 平田, 贺芳: 电气学会电子装置研究会资料, EDD-77-42 (1977)
- (10) 一ノ瀬横, 沟, 桂: 电气学会电子装置研究会资料, EDD-75-53 (1975)
- (11) 酒井, 土井, 光藤: *计装* 18 (1975) 31.
- (12) 中川, 土井, 酒井, 吉田, 光藤: 电气学会电子装置研究会资料 EDD-77-43 (1977).
- (13) E. M. Logothetis, K. Park, A. H. Meitzler and K. R. Laud; *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 209.
- (14) K. Park and E. M. Logothetis; *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1443.
- (15) 荒川, 吉田, 足立, 盐川: *信学技报*, ED-79-16 (1979).
- (16) H. Obayashi, Y. Sakurai and Gejo; *J. Solid State Chem.* 17 (1976) 299.
- (17) 定冈, 山添, 清山电气化学 46 (1978) 597.
- (18) S. D. Senturia; *NASA CR-134764* (1975).
- (19) S. D. Senturia, C. M. Sechen and J. A. Wishne usky; *Appl. Phys. Lett.* 30 (1977) 106.
- (20) 兼房, 新田, 平田, 原留: 投稿中
- (21) SKanefusa, M. Nitta and M. Haradome; *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 1145.
- (22) P. J. Shaver; *Appl. Phys. Lett.* 11 (1967) 255.
- (23) I. L. Lindstrom; *Rev. Sci. Instrum.* 47 (1976) 738.
- (24) H. Obayashi and T. Kudo; *Jpn. J. Appl. Phys.* 14 (1975) 330.
- (25) E. W. Thornton and P. G. Harrison; *J. Chem. Soc.* 71 (1975) 461.
- (26) H. W. Indischmann and P. Mark; *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 627.
- (27) J. F. Boyle and K. A. Jones; *J. Electron. Mater.* 6 (1977) 717.
- (28) M. Nitta and M. Haradome; *IEEE Trans. ED-26* (1979) 219.
- (29) F. Solymosi and J. Kiss; *J. Catal.* 54 (1978) 42.
- (30) G. C. Bond, L. R. Molloy and M. J. Fuller; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1975) 796.
- (31) G. Carnisio, F. Gerbassi, G. Petrini and G. Parravano; *J. Catal.* 54 (1978) 66.
- (32) M. J. Fuller and M. E. Warwick; *J. Catal.* 29 (1973) 441.
- (33) M. Nitta and M. Haradome; *J. Electron Mater.* in Press.
- (34) 黒田, 齐藤, 小林: 电气通信学会志, J61-C (1978) 761
- (35) Y. Kubokawa, T. Ono, and N. Yano; *J. Catal.* 28 (1973) 471.
- (36) T. Ono, T. Tomino and Y. Kubokawa; *J. Catal.* 31 (1973) 167.
- (37) T. Ono and Y. Kubokawa; *J. Catal.* 52 (1978) 412.
- (38) D. P. McArthur and Bliss; *J. Catal.* 28 (1973) 183.

(译自应用物理, Vol 48 No10 (1979) 977.)