

气敏传感器能将气体种类及其与浓度有关的信息转换成电信号,根据这些电信号的强弱就可以获得待测气体在环境中存在情况的有关信息。人类对气体的检测分析已有多年历史,发展出多种基于质谱、能谱或色谱的分析仪器。这些分析仪器一般都是“离线”使用,价格很高,限制了它们的普及。半导体气敏材料的发展可追溯到 1931 年, P. Braver 等发现 CuO 的电导率随水蒸气的吸附而改变。1962 年日本清山哲郎与田口尚义等对 ZnO 、 SnO_2 薄膜的开创性研究,使气敏材料和传感器才真正发展起来。随着微电子技术的发展,半导体气敏传感器受到广泛关注。半导体气敏传感器能够实时地对各种气体进行检测及分析,并实现反馈控制,有效克服了气相色谱分析等方法带来的仪器体积庞大,价格昂贵,不宜连续、实时、实地监测及反馈控制的缺点,适合在工业、农业、家庭等各种场合应用。

半导体气敏元件的分类如表 3-1 所列,分为电阻式和非电阻式两种。电阻式气敏传感器采用 SnO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 等金属氧化物材料制作,利用其阻值的变化来检测气体的浓度。按照与气体的相互作用是在其表面还是在内部,分为表面控制型和体控制型两类。已开发的气敏元件有多孔质烧结体、厚膜及薄膜等几种。非电阻式气敏传感器基于气体的吸附和反应,利用半导体材料的功函数变化对气体进行直接或间接检测。目前,已开发的有金属/半导体结型二极管和金属栅 MOS 场效应晶体管敏感元件,主要利用它们与气体接触后整流特性或晶体管特性的变化,对气体进行直接或间接检测。

表 3-1 半导体气敏元件的分类

类 型	所利用的特性		气敏器件示例	工 作 温 度	代表性被检测气体
电阻型	电 阻	表面电阻控制型	SnO_2, ZnO	室温至 450℃	可燃性气体
		体电阻控制型	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	300~450℃	乙醇,可燃性气体
			TiO_2	700℃ 以上	O_2
非电阻型	固体电解质		ZrO_2	室温	氧, SO_2
	二极管整流特性		Pd/TiO_2	室温至 200℃	$\text{H}_2, \text{CO}, \text{乙醇}$
	晶体管特性		Pd-MOSFET	150℃	$\text{H}_2, \text{H}_2\text{S}$

在实际应用中,气敏传感器应满足以下要求:①具有良好的选择性;②具有较高的灵敏度和宽动态响应范围;③性能稳定,传感器不随环境温度、湿度的变化而发生变化;④响应速度快,重复性好;⑤保养简单,价格便宜等。半导体气敏传感器还不能完全满足上述要

求,尤其在选择性和稳定性方面还有不少问题,有待于进一步解决。半导体气敏器件的工作原理比较复杂,有的气敏元件可能有多种工作原理同时起作用。半导体气敏器件的研究以实用性为主,缺乏基础理论性研究,许多理论问题有待深入研究。

3.1 金属氧化物的半导体化

金属氧化物的禁带宽度 E_g 一般都比较宽(通常 $E_g > 3\text{eV}$),室温条件下,价带电子被激发到导带中的概率很小。金属氧化物半导体的电导主要靠附加能级上的电子或空穴的激发来实现。金属氧化物中的附加能级由缺陷和杂质形成,所以金属氧化半导体的导电类型和电导的大小由缺陷和杂质的种类和数量所决定。为了改善金属氧化物半导体的导电特性,就必须采取一些方法,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。通常把人为在金属氧化物能带结构的禁带中形成或增加附加能级的过程称为金属氧化物的半导体化。下面以 MO 型金属氧化物为例加以说明。

1. 缺陷和杂质能级的形成

多数 MO 型金属氧化物晶体为 NaCl 型结构,可以看成由 M 和 O 两套格子套构形成。在晶体形成时,可以形成一些氧离子空位 V_O 、金属离子空位 V_M 、间隙氧原子 O_i 和间隙金属原子 M_i 等点缺陷,如图 3-1(a)所示。另外,可能有 M 格点被 O 原子占据或 O 格点被 M 原子占据,形成反结构缺陷 M_O 或 O_M ,若在晶体中掺入原子 F 时,它在化合物 MO 中可以占据间隙位置形成 F_i ,也可以占据 M 或 O 格点的位置形成替位式缺陷 F_M 或 F_O ,如图 3-1(b)所示。

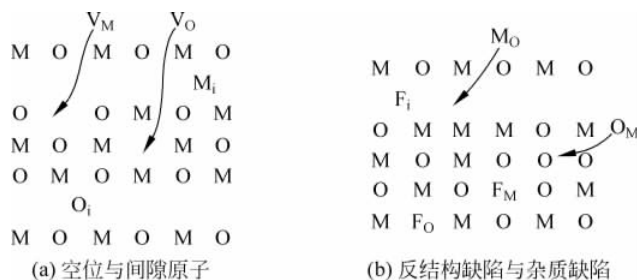
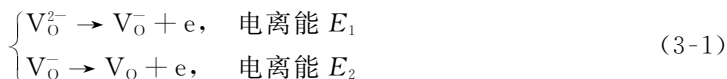


图 3-1 MO 晶体中的缺陷

实际上在离子键化合物中,晶格点由携带不同电荷的离子组成。晶体中上述点缺陷给材料的电学性质带来巨大的影响。如图 3-2(a)所示,缺陷 V_O 相当于从 O^{2-} 格点处拿走一个中性原子 O,于是在 V_O 处留下两个电子,它与附近 M^{2+} 处的有效电荷分布之和正好抵消,保持电中性。但是这两个电子不是填充在离子的满壳层上,易被激发到导带上去成为自由电子,使 V_O 起施主作用,形成施主能级。



同理, V_M 是由格点中拿走一个电中性的 M 原子,留下两个空穴,可以被激发到价带上成为自由空穴,使 V_M 起受主作用,形成受主能级。

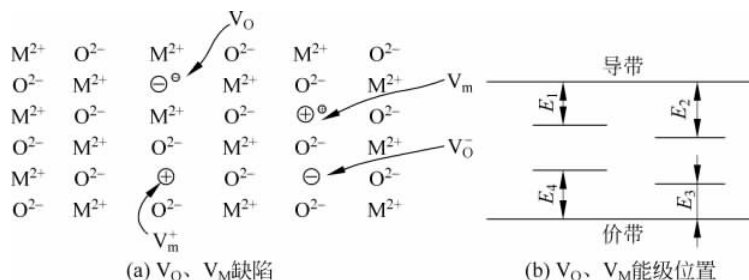


图 3-2 离子晶体中缺陷及能级

$$\begin{cases} V_M^{2+} \rightarrow V_M^+ + h, & \text{电离能 } E_3 \\ V_M^+ \rightarrow V_M + h, & \text{电离能 } E_4 \end{cases} \quad (3-2)$$

对于间隙原子,通常 M_i 原子外壳上的两个价电子易被激发到导带上去,成为自由电子,因此, M_i 起到施主作用,形成施主能级。 O_i 易由价带获得电子,在价带留下空穴, O_i 起受主作用,形成受主能级。



在离子型晶体中,由于库仑斥力很大,反结构缺陷存在的可能性很小。但在共价键化合物中,当电性负大的 O 原子代替电负性小的 M 原子形成 O_M 结构时,电离生成自由电子起施主作用,形成施主能级。



反之,电负性小的 M 代替电负性大的 O 形成 M_O 结构时,电离产生空穴起到受主作用。



外来杂质 F 进入化合物 MO 型晶体中,形成间隙原子时,如果 F 为金属性元素,则起施主作用,形成施主能级;若 F 为电负性大的元素,则起受主作用,形成受主能级。当 F 为替位式时,分为两种情况:如果 F 代替 M 位置,F 化合价大于 M 化合价时,有剩余的电子被激发出去,形成施主能级;反之,F 化合价小于 M 的化合价时,则形成受主能级。当 F 代替 O 的位置时,若 F 化合价大于 O 化合价,即 F 的外层电子比 O 外层少,在与周围的原子成键时,尚缺少电子,因而 F 起受主作用,形成受主能级;反之,若 F 的化合价比 O 小,则 F 起施主作用,形成施主能级。

另外,化合物中化学计量比的偏离也可以在禁带中产生施主能级或受主能级。定比定律指出,化合物中元素按一定简单整数比结合,这种化合比称为化学计量比,按化学计量比组成的化合物称为化学计量比化合物。若化合物的组成偏离化学计量比,例如在 MO 型晶体中,化合物组成发生 O 过量(或 M 不足),会出现 V_M 、 O_i 和 O_M 等缺陷,产生附加能级。

2. 金属氧化物半导体电学性质的控制

当金属氧化物中存在缺陷或杂质时,可以形成附加能级,金属氧化物半导体的电学性质由缺陷和杂质决定,控制金属氧化物半导体的导电类型和电阻率等电学性质就变成了控制晶体中杂质和缺陷的种类和数量。

当在金属氧化物中形成 M_O 或 V_O 后,电离时提供电子即形成施主能级,使材料呈

N 型。在高温下热分解或在还原性气氛中使化合物中的氧逸出,就可以产生 M_O 或 V_O 而形成 N 型半导体材料。反之,在化合物中若有过量氧或 V_M 存在时,形成受主能级,使材料呈 P 型。

控制材料的电阻率通过控制其附加能级的数量来达到,通常有以下两种方法。

1) 掺入不同化合价的杂质原子

如杂质原子 F 进入晶体后形成间隙原子 F_i , F 为金属元素时,形成施主能级电离后提供电子,可增加 N 型材料电导率。F 是电负性大的元素时,形成受主能级,电离后提供空穴,增加 P 型材料电导率。杂质原子 F 进入晶体后形成替位式 F_M 时,若 F 化合价大于 M 化合价,则形成施主能级,电离后提供电子使 N 型材料电导率增加, P 型材料电导率下降;反之,若 F_M 中 F 化合价小于 M 化合价,则形成受主能级电离后,提供空穴使 N 型材料电导率下降, P 型材料电导率增加。

2) 控制化合物化学计量比偏离的方向和程度

金属氧化物半导体材料一般在高温下烧结制成。制造时,在工艺上采取一定措施使金属氧化物的化学计量比偏离,造成氧的过量或不足,以形成施主能级或受主能级。

在金属氧化物的制备过程中,化学计量比的偏离常常不可避免。化学计量比偏离程度直接影响晶体中载流子的浓度和导电性能。通过控制化学计量比精确地调整材料的电阻率在工艺上有一定难度。制作气敏元件使用的金属氧化物大多数是烧结体,这些烧结体是由许多小晶粒组成的多晶体,在各晶粒间交界面上的电阻率要比体内电阻率高得多,成为导电的主要障碍。

3.2 表面电阻控制型气敏元件

电阻型半导体气敏元件从导电机理角度分为表面电阻型元件和体电阻型元件两类,取决于气敏基体材料的种类和性质。表面电阻控制型气敏元件主要有 SnO_2 和 ZnO 等。 SnO_2 气敏元件包括烧结型、薄膜型和厚膜型三种。

3.2.1 烧结型 SnO_2 气敏元件的结构

SnO_2 是应用最广的气敏材料,与硅在半导体器件中所处的地位相当。其晶体颜色为白色或浅灰色,熔点为 $1127^{\circ}C$,沸点高于 $1900^{\circ}C$,不溶于水、稀酸和稀碱溶液,能溶于热的强酸和强碱溶液。 SnO_2 晶体属于四方晶系,具有金红石型结构,禁带宽度为 $3.54eV$ 。

烧结型 SnO_2 气敏元件的工艺成熟、应用广泛。烧结型 SnO_2 气敏元件的外形结构如图 3-3 所示,底座有 4 根引出线,其中 2 根是加热器电源引线,其余为测量引线,外罩为不锈钢丝网,底座采用树脂模压件。核心是多孔质陶瓷 SnO_2 为基本材料(其粒径在 $1\mu m$ 以下)的电阻,作为气敏材料的 SnO_2 一般是多晶材料。可根据需要添加不同的添加剂,混合均匀。这种元件主要用于检测还原性气体、可燃性气体和可燃液体蒸气等。元件需加热工作,按加热方式不同,烧结型 SnO_2 气敏元件分为直热式和旁热式两种。

1. 直热式 SnO_2 气敏元件

直热式元件又称内热式元件,元件结构与符号如图 3-4 所示。

器件管芯由 SnO_2 基体材料、加热丝和测量丝三部分组成,加热丝和测量丝都直接埋在

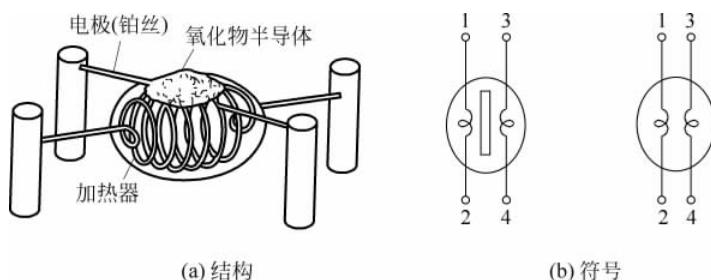
图 3-3 烧结型 SnO_2 气敏元件的外形结构

图 3-4 直热式气敏元件

基体材料内,工作时加热丝通电加热,测量丝用于测量器件阻值。这类元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性气体报警器。其缺点是热容量小,易受环境气流的影响;测量回路与加热回路没有隔离,相互影响;加热丝在加热和不加热状态下会产生胀缩,容易造成与敏感材料的接触不良。直热式气敏元件现在已很少在实际中使用。

2. 旁热式 SnO_2 气敏元件

严格地讲,旁热式 SnO_2 气敏元件是一种厚膜型元件,结构与符号如图 3-5 所示。其管芯是一个陶瓷管,在管内装入一根螺旋形高电阻金属丝(例如 Ni-Cr 丝)作为加热器(阻值一般为 $30\sim 40\Omega$),管外涂上梳状金膜电极作测量电极,金电极之上涂覆以 SnO_2 为基础材料的浆料层,经烧结后形成厚膜气体敏感层(厚度 $< 100\mu\text{m}$)。这种结构克服了直热式气敏元件的缺点,其测量电极与加热电极分开,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。元件热容量较大,减小了环境温度变化对敏感元件特性的影响,元件稳定性、可靠性和使用寿命较直热式气敏元件有较大的改进。市售的 SnO_2 系气敏元件,大多数为这种结构形式。

烧结型 SnO_2 气敏元件长期稳定性和气体识别能力都不够理想。其工作温度高(约 300°C),在此温度下, SnO_2 敏感层会发生明显的化学、物理变化,导致其性能发生变化。在 SnO_2 中添加贵金属作为催化剂可以提高元件的灵敏度。但是作为催化剂的贵金属,与环境中的有害气体(SO_2 等)长期接触,往往会出现催化剂“中毒”现象,使其敏感活性大幅度下降,引起元件的性能变坏。

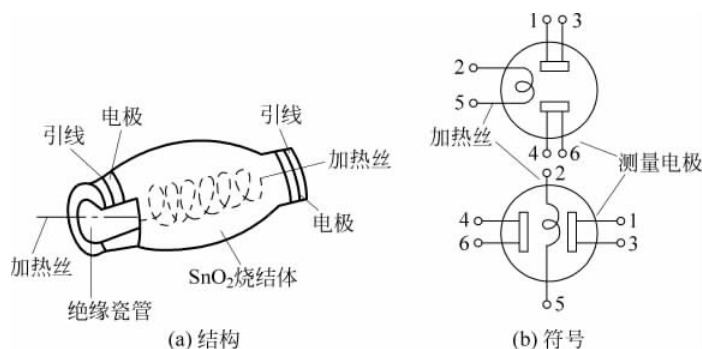


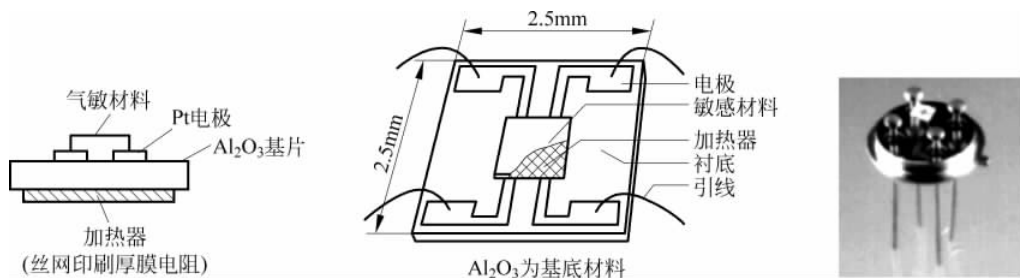
图 3-5 旁热式气敏元件

3.2.2 厚膜型和薄膜型 SnO_2 气敏元件的结构

1. 厚膜型 SnO_2 气敏元件

为解决器件一致性问题,1977 年发展了厚膜型器件。厚膜型 SnO_2 气敏元件是一种典型厚膜工艺制备的气敏元件。这种气敏元件的机械强度和一致性都比较好,适于批量生产,成本低,特别是与厚膜混合集成电路具有较好的工艺兼容性,可以将气敏元件与阻容元件制作在同一基板上,利用微组装技术将之与半导体集成电路芯片组装在一起,构成具有一定功能的器件。

一种对 CO 敏感的 SnO_2 厚膜元件的结构如图 3-6 所示, SnO_2 为基础材料,将配置好的粉料加入黏结剂充分搅拌,制成浆料。在清洗干净的 Al_2O_3 基片上,印制厚膜电极(Pt-Au)电极。将制好的厚膜浆料,用不锈钢丝网印刷在烧好电极的基片上,干燥后烧结。在 Al_2O_3 基片的背面,印上厚膜 RuO_2 电阻作为加热器。这种厚膜 SnO_2 气敏元件对一氧化碳敏感,具有较好的气体识别能力。

图 3-6 SnO_2 厚膜型气敏元件

2. 薄膜型 SnO_2 气敏元件

薄膜型 SnO_2 气敏元件的工作温度较低(约 250°C),并且这种结构形式使元件具有很大的比表面积,自身活性高,催化剂“中毒”所造成的元件性能劣化不明显。制备薄膜型 SnO_2 气敏元件的方法很多,经常采用反应溅射或真空淀积法。反应溅射法以金属锡为靶,在高频下,使真空室的氧分压保持在 $10\sim 10^{-2}\text{mmHg}$,形成氧的等离子体,溅射出的金属锡原子与氧等离子体作用后,生成 SnO_2 淀积在基片上,形成 SnO_2 敏感薄膜层,在其上引出电极,如图 3-7 所示。真空蒸发法以 SnO_2 粉体作为原料,在高真空条件下直接蒸发,使之在基片上

淀积形成 SnO_2 膜层。基片反面印上一定图形的 RuO_2 厚膜电阻作为加热器。

为提高薄膜型 SnO_2 气敏元件的气体识别能力,在 SnO_2 敏感膜层上溅射一层 SiO_2 膜层,在适当的工艺条件下,使之构成一种具有多孔结构的筛状隔离层,其筛孔的尺寸由溅射条件和 SiO_2 膜层的厚度确定。筛状隔离层的作用是使有些直径大于筛孔的气体分子被隔离在外,不与气体敏感膜接触,这样就可以提高气敏元件的气体识别能力。最后,用 0.1mm 直径的金丝压焊在金电极上作为引线与管座的管脚连接上,整个元件使用双层不锈钢网罩住。

三种类型 SnO_2 气敏元件都附有加热器。在实际应用时,加热器能使附着在传感器上的油污、尘埃等烧掉,同时加快气体的吸附,提高器件的灵敏度和响应速度,一般加热到 $200\sim 400^\circ\text{C}$,具体温度视所掺杂的杂质确定。

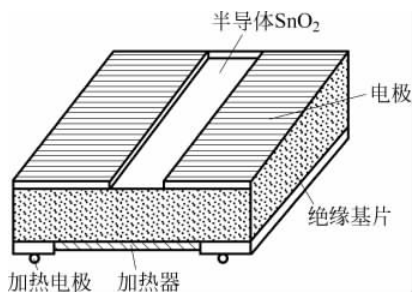


图 3-7 薄膜型 SnO_2 气敏元件

3.2.3 SnO_2 表面电阻控制型气敏元件的工作原理

表面电阻控制型金属氧化物半导体气敏传感器虽然已广泛应用,但对其气敏机理尚未完全清楚,提出的理论模型包括晶界势垒模型、表面电导模型和氧离子陷阱势垒模型等,在此仅详细介绍晶界势垒模型。

烧结型 SnO_2 气敏元件的气敏材料为多孔质 SnO_2 烧结体,在晶体组成上,为了使之半导体化,锡或氧往往偏离化学计量比。在晶体中如果氧不足,将出现两种情况:①产生氧空位;②产生金属间隙原子。上述两种情况都会在禁带中靠近导带的地方形成施主能级,这种施主能级上的电子很容易被激发到导带上而参与导电,从而形成 N 型半导体陶瓷材料。

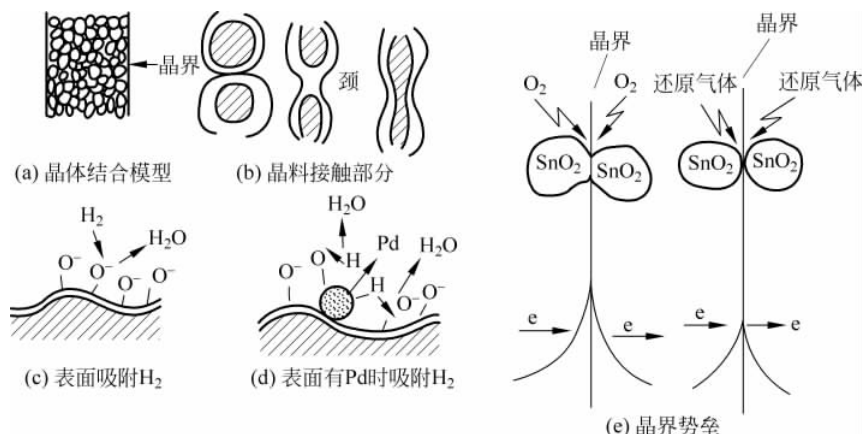
烧结型 SnO_2 气敏元件的气敏部分就是由这种 N 型 SnO_2 材料晶粒形成的多孔质陶瓷烧结体或多晶体集合而成,其结合模型如图 3-8(a)所示。晶粒接触部分的情况如图 3-8(b)所示,与其他的晶粒相互接触乃至成颈状结合。在敏感元件中,这样的结合部位是阻值最大处,由它支配着整个敏感元件的阻值高低。由此可见,结合部位的形状对传感器的性能影响很大。因气体吸附而引起的电子浓度的变化发生在表面空间电荷层内,在晶粒接触处形成一个对电子迁移起阻碍作用的势垒层。这种势垒层的高度随氧的吸附或与被测气体的接触而变化,引起电阻值的变化。

当元件表面暴露在空气中时,氧吸附在半导体表面,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,使表面带负电荷。其结果使 N 型半导体材料的表面空间电荷层区域的传导电子减少,表面电导减小,这时元件处于高阻状态,即



式中, $\text{O}_{\text{ad}}^{n-}$ 为表面吸附氧,氧束缚材料中的电子; e 为电子电荷; n 为电子个数。

由于氧的吸附力很强,因此 SnO_2 气敏元件在空气中放置时,其表面上总会吸附氧,其吸附状态可以是 O^{2-} 、 O^- 或 O_2^- 等,这些均是负电荷吸附状态。这种吸附引起电子浓度减

图 3-8 SnO_2 烧结体气敏元件的工作原理

小的现象在每个晶粒表面空间电荷层中进行。这对 N 型半导体来说,形成了电子势垒。在晶粒边界连接的地方,存在通过晶界的电子移动,电子移动必须越过这种势垒,由于移动阻力增大从而引起元件电阻值升高。

当元件接触还原性气体时,如 H_2 、 CO ,被测的还原性气体会与吸附的氧发生反应,如图 3-8(c)所示,将被束缚的 n 个电子释放出来,减少了 $\text{O}_{\text{ad}}^{n-}$ 的密度,降低了势垒高度,使敏感体表面电导增加,从而引起元件电阻值减小,如图 3-8(e)所示。反应方程式如下:



若在 SnO_2 中添加催化剂(如铂、钯等),可以促进上述反应进行,提高元件的灵敏度,如图 3-8(d)所示。催化剂可以降低化学吸附的激活能,使电子转移或共有化过程更容易完成,从而提高元件检测气体的灵敏度。

3.2.4 气敏元件的特性参数

关于衡量气敏元件的性能参数,尚无统一标准,仅就习惯上的常用参数进行介绍。

1. 元件的电阻 R_0 和 R_s

元件的固有电阻 R_0 表示气敏元件在常温下、正常空气条件下(或洁净空气条件下)的阻值,又称正常阻值。一般电阻型半导体气敏元件的固有电阻值大多在 $10^3 \sim 10^5 \Omega$ 范围。测定固有电阻值,对于测量仪表的要求并不高,但是,对于测量时的环境却要求较高,为统一测定条件,必须在洁净的空气环境中(参照具体规定)测量。工作电阻 R_s 表示气敏元件在规定浓度(例如 2000ppm)的被测气体中的电阻值。

2. 灵敏度 K

气敏元件的灵敏度 K 是表征气敏元件对于被测气体敏感程度的指标。它表示气敏元件的电参量与被测气体浓度之间的依从关系。通常用气敏元件在规定浓度检测气体中的电阻值 R_s 与正常空气(或洁净空气)中的电阻值 R_0 之比来表示其灵敏度 K ,即

$$K = \frac{R_s}{R_0} \quad (3-10)$$

3. 响应时间 t_r

气敏元件的响应时间 t_r 表示在工作温度下,气敏元件对被测气体的响应速度,定义为:在一定的温度下,从气敏元件与规定浓度(例如 2000ppm)的被测气体接触时开始,气敏元件电参量达到稳态时的变化量 63%(或 90%)所需时间,称为气敏元件在此浓度下被测气体中的响应时间。 SnO_2 气敏元件吸附还原性气体时的响应曲线如图 3-9 所示,可以看到,随着 Pd 的掺入量加大,气体探测的响应时间变短。

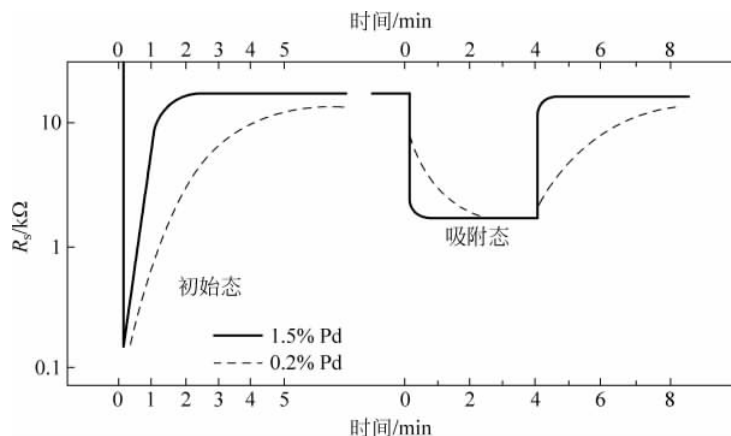


图 3-9 SnO_2 气敏传感器吸附气体时阻值的变化

4. 恢复时间 t_s

气敏元件的恢复时间 t_s 表示在工作温度下,气敏元件对被测气体的脱附速度,又称脱附时间,定义为从气敏元件脱离被测气体开始,气敏元件电参量达到稳态时的变化量 63%(或 90%)所需时间。

5. 加热电阻 R_H 和加热功率 P_H

气敏元件一般要在加热状态下工作,为气敏元件提供工作温度的加热器电阻称为加热电阻 R_H ,旁热式气敏元件的加热电阻一般大于 20Ω 。气敏元件正常工作时所需的功率称为加热功率 P_H ,一般气敏元件的加热功率在 $0.5\sim 2.0\text{W}$ 之间。

6. 初期稳定时间

长期在非工作状态下存放的气敏元件,恢复至正常工作状态需要一定的时间。 SnO_2 气敏元件的工作温度一般约为 300°C ,当加热电源接通后,气敏元件的电阻值迅速下降,经过一段时间后又开始上升,最后达到稳定阻值。由开始通电直到气敏元件阻值达到稳定所需时间,称为气敏元件的初期稳定时间,如图 3-9 所示。室温下导带的电子密度低,半导体表面不存在化学吸附的氧,不能形成表面势垒。当气敏元件开始加热时,施主电子受到激发,导带电子密度迅速增加。氧的化学吸附能较高,和施主电子的激发速度相比,氧分解吸附很慢,需要一段较长时间才能达到稳定状态。开始加热时,随着施主电子密度的迅速增加,气敏元件的电阻值迅速下降,然后,随着吸附氧的增加而增大。可以看出,稳定过程需要的时间与 Pd 的掺入量有关。同时,初期稳定时间是敏感元件种类、存放时间、环境状态和通电功耗的函数。存放时间越长,其初期稳定时间越长。在一般条件下,气敏元件存放两周以后,其初期稳定时间即可达到最大值。

对于初期稳定时间,在设计检测电路时必须予以考虑。在通电开始后要经过一定时间的高温处理,称为加热清洗。适当选择加热清洗条件,可以大大缩短初期稳定时间。

7. 气敏元件的选择性

气敏元件的选择性是指,在多种气体共存的条件下,气敏元件对被测气体的识别(选择)以及对干扰气体的抑制能力。

3.2.5 SnO_2 气敏元件的主要特性

SnO_2 气敏器件的灵敏度特性如图 3-10 所示,表示不同气体浓度下气敏元件的电阻值。实验表明, SnO_2 中的添加物对其气敏效应有明显影响,如添加 Pt(铂)或 Pd(钯)可以提高其灵敏度和对气体的选择性。添加剂的成分和含量、器件的烧结温度和工作温度不同,都可以产生不同的气敏效应。例如,在同一温度下,含 1.5% wt Pd 的元件,对 CO 最灵敏,而含 0.2% wt Pd 时,对 CH_4 最灵敏;又如同含量 Pt 的元件,在 200°C 以下条件,对 CO 最灵敏,而 400°C 条件检测 CH_4 最佳。

SnO_2 气敏元件易受环境温度和湿度的影响,其电阻—温湿度特性如图 3-11 所示,图中 RH 为相对湿度。在使用时,通常需要加温湿度补偿,以提高仪器的检测精度和可靠性。

SnO_2 气敏元件所用检测电路如图 3-12 所示。当所测气体浓度变化时,气敏元件的阻值发生变化,从而使输出发生变化。

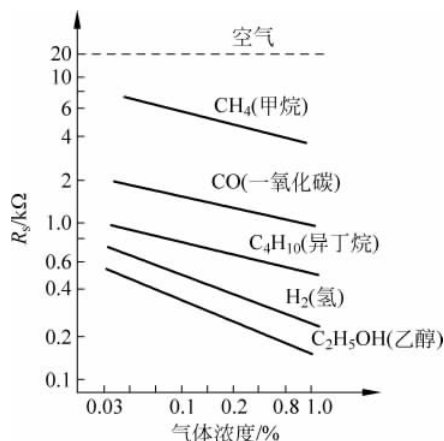


图 3-10 SnO_2 气敏元件的灵敏度特性

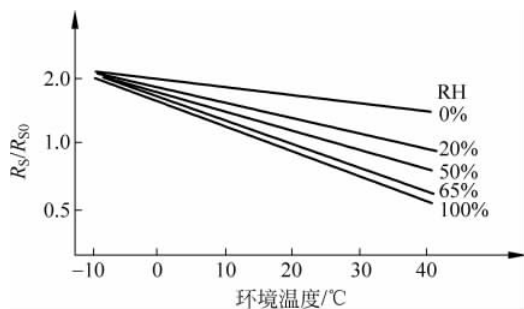


图 3-11 SnO_2 气敏元件电阻—温湿度特性

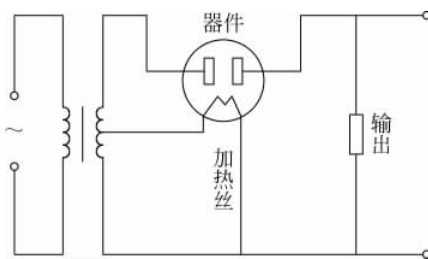
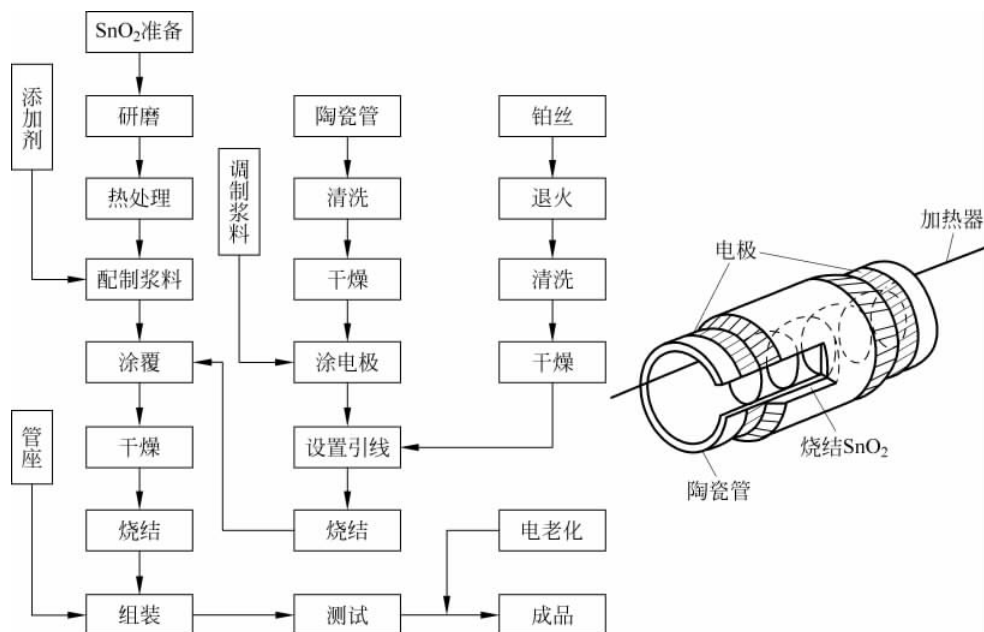


图 3-12 SnO_2 气敏元件所用检测电路

3.2.6 烧结型 SnO_2 气敏元件的制备工艺

SnO_2 气敏器件由于用途不同,选用催化剂和添加剂的种类、制备工艺均有差异,但其整体结构基本相同,主要包括金属电极制作、气敏材料配制、浆料配制与涂覆管芯、管芯烧结、引线焊接、测试封装等。烧结型 SnO_2 气敏元件的制备工艺流程图如图 3-13 所示。

图 3-13 烧结型 SnO_2 气敏元件制备工艺流程

1. SnO_2 的制备

制备气敏元件对所需的 SnO_2 材料粉体的粒径、粒度分布、表面状态和杂质含量等要求都较严格,采用以下方法制备。

1) 用 SnCl_4 制备 SnO_2

首先将 SnCl_4 溶于盐酸溶液中,加热至沸腾,不断滴加氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),使溶液 $\text{pH} \approx 3$,继续加热 1~2h,待全部沉淀后将溶液过滤、洗涤、烘干,即可获得琥珀色氢氧化锡 $\text{Sn}(\text{OH})_4$,其反应式如下:



将烘干的氢氧化锡在高温下进行热处理,便可获取 SnO_2 粉末。



热处理温度为 800°C ,时间约 3h。

2) 用 SnCl_2 制备 SnO_2

将 SnCl_2 溶于盐酸溶液中,滴加氨水,使溶液呈弱碱性生成沉淀,过滤洗涤后在 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 下烘干 4~5h。干燥后的产物在 800°C 温度下灼烧 5~6h,即可制得 SnO_2 。



另外,还可以直接用高纯锡或者锡酸(H_2SnO_2)等制备 SnO_2 。

在实际制备 SnO_2 过程中,为了提高 SnO_2 材料的稳定性,最后的热处理非常重要,在共沉反应中,总有少许低价 SnO 和 Sn 同时生成。这种低价锡混杂在 SnO_2 粉体中,对气敏元件性能影响很大。采用热处理方法清除 SnO_2 内的 SnO 和 Sn ,当热处理温度为 $650^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$

时,SnO 和 Sn 就可氧化为 SnO_2 。用于制备气敏元件的 SnO_2 ,要求其有良好的气敏特性,要保证 SnO_2 具有足够的氧空位。因此,热处理的温度也不能过高。实验表明,在大气环境中,最佳加热温度为 $650\sim 700^\circ\text{C}$,保温 $3\sim 4\text{h}$ 。

2. SnO_2 气敏元件材料的添加剂

在制备 SnO_2 气敏元件时,为了改善元件的性能,适应不同的使用要求,往往在 SnO_2 材料中加入少量添加剂,添加剂基本上有以下几类。

1) 提高灵敏度的添加剂

在 SnO_2 中添加 $2\%\sim 5\%\text{wt}$ 的贵金属(钯、铂等)后,可使元件的灵敏度获得提高。因为被测气体在 SnO_2 表面吸附伴随有电子转移或者形成共用电子的化学吸附。化学吸附顺利进行的条件之一,是使 SnO_2 的表面原子和被吸附的气体分子具有足够的激活能,使得电子转移或者共有化的过程顺利完成。贵金属添加剂的作用,实质上是一种催化作用,能降低化学吸附所需的激活能,使 SnO_2 表面的气体分子化学吸附更容易进行,提高气敏元件的灵敏度。需要注意,烧结温度较低时,钯、铂等贵金属不能与 SnO_2 形成固溶体。这种钯、铂与 SnO_2 分离的现象,对提高气敏元件的灵敏度十分不利,烧结时要充分注意。

2) 提高气体识别能力的添加剂

气敏元件的气体识别能力是一项重要的技术指标。在实际应用中,如果气敏元件的识别能力差,容易发生误报警。在 SnO_2 材料中添加少许稀土元素,可以改善元件对某些气体的识别能力。例如,添加 $2\%\sim 5\%\text{wt}$ 二氧化钍(ThO_2)可以提高气敏元件对 CO 的识别能力;添加少许的二氧化铈(CeO_2)可以改善元件对烟雾的识别能力;增加 $5\%\text{wt}$ 的氧化钙(CaO)可以改善其对乙醇的识别能力等。

3) 提高元件其他性能的添加剂

为了改善 SnO_2 气敏元件的工艺和电气特性,往往还要加入其他的添加剂。例如,加入少量的三价(受主)或五价(施主)杂质元素,常用的有三氧化二锑(Sb_2O_3)或五氧化二钒(V_2O_5),可以改善 SnO_2 气敏元件的热稳定性;添加氧化镁(MgO)可以提高 SnO_2 表面对气体的吸附和解吸附速度,改善元件的响应特性;添加二氧化硅、三氧化二铝等可以提高气敏元件的机械强度并可调整其电阻率。为了控制烧结过程的进行,常添加助熔剂二氧化锰(MnO_2)、氧化铜(CuO)、氧化锌(ZnO)、三氧化二铋(Bi_2O_3)等。助熔剂的作用是缩短烧结过程,加快烧结速度。添加二氯化锡、二甲基氯化锡 $[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2]$ 等熔点较低的化合物可以加强 SnO_2 颗粒间的相互结合。

3. 制备电极

将调制好的金浆涂覆在经清洗、干燥后的陶瓷管外壁的两端头上,并绕上 $\phi 0.05\sim 0.06\text{mm}$ 铂铱合金丝(或铂丝)作为电极引出线。干燥后,在 800°C 下加热 $10\sim 20\text{min}$,自然冷却后,即可获得具有电极和引出线的管芯基体。

4. 气体敏感层的形成

将 SnO_2 粉体和各种添加剂按设计配方精确称量,充分混合均匀,在玛瑙研磨机中研磨成粒径约 $1\mu\text{m}$ 的颗粒,要保证颗粒均匀。研磨好的基体材料中加入有机黏结剂(如乙基纤维素-松油醇等),搅拌均匀,使粉末体颗粒与有机溶剂充分浸润,形成 SnO_2 敏感体浆料。将浆料涂覆在管芯基体上,要全部盖住电极,厚度要适宜。将涂覆好的管芯自然干燥后,放在专用托架上,放置在烧结炉中 $650\sim 750^\circ\text{C}$ 温度下烧结 1h ,自然冷却后,即可获得 SnO_2 气

敏元件管芯。

5. 引线焊接、电热老化与测试封装

烧结好的管芯,适当整形后在陶瓷管中装入绕成螺旋形的加热丝,然后将电极和加热丝引线焊接在元件的底座上。焊在管座上的管芯放在专用老化台上,通电老化,以改善元件性能,增加其稳定性。对老化后的管芯进行各项参数的测试。合格的管芯用双层不锈钢网罩封好。经全面测试、检查合格,即制成 SnO_2 气敏元件。

3.3 氧化锌(ZnO)表面电阻控制型气敏元件

1. ZnO 的基本特性

ZnO 是应用最早的一种半导体气敏材料,物理化学性质稳定,禁带宽度为 3.4eV ,熔点为 1875°C ,在 1800°C 时升华。 ZnO 粉体呈白色或淡黄色。金属和氧的化学计量比随温度 and 环境中气体的变化而变化,其阻值也会变化。 ZnO 气敏元件的工作温度为 $400\sim 450^\circ\text{C}$,比 SnO_2 气敏元件高,因此,其发展没有 SnO_2 气敏元件快。

2. ZnO 气敏元件工作原理

ZnO 气敏元件的工作原理与 SnO_2 相似。当吸附还原性气体后,被吸附气体分子上的电子向 ZnO 表面转移,使其表面电子浓度增加,电阻率下降。向 ZnO 中加入铈、铂和钯等催化剂后,对其灵敏度和选择性都有较大的影响。当使用铂作催化剂时, ZnO 气敏元件对乙烷、丙烷和丁烷等碳氢化合物有较高的灵敏度,且灵敏度随气体分子中含碳量增大而增高,对 H_2 和 CO 等的灵敏度较低,对 CH_4 检测非常困难。当以钯作催化剂时,则对 H_2 和 CO 等气体的灵敏度较高,而对烷类气体的灵敏度则较低。在 ZnO 中加入少量(2% wt)的三氧化二铬(Cr_2O_3),可以使其稳定性获得改善,无论在空气中或在被测气体中都能连续工作 1000h 以上。 ZnO 气敏传感器对某些可燃性气体的响应灵敏度如图 3-14 所示。

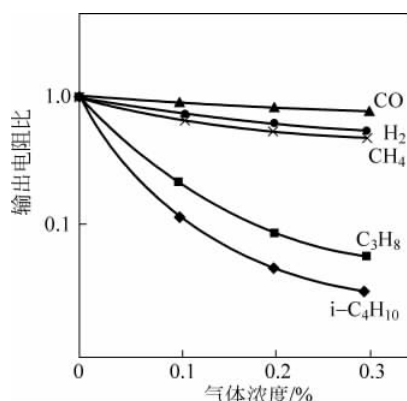


图 3-14 ZnO 气敏传感器的特性

3. ZnO 气敏元件制备工艺

ZnO 气敏元件就制备工艺而言,也可以分为烧结型、厚膜型和薄膜型三种。烧结型 ZnO 气敏元件的制备方法,基本上与烧结型 SnO_2 气敏元件相似,且目前使用较少,不再进行讨论。

1) 薄膜型 ZnO 气敏元件

采用磁控溅射法在 Al_2O_3 基片上,反应溅射约 $200\mu\text{m}$ 厚的 ZnO 薄膜,同时在 ZnO 薄膜表面掺入一种或数种镧、镨、钕、铈和钐等稀土元素,以提高其灵敏度和选择性,可以获得对乙醇特别敏感,对 CH_4 、 CO 和汽油等挥发气体灵敏度较高的气敏元件。其制备工艺如下:使用高纯的锌板为靶材,在氩和氧混和气体中进行磁控溅射使 ZnO 淀积在 Al_2O_3 基片上形成薄膜。溅射条件和成膜后的热处理条件对 ZnO 薄膜的灵敏度及稳定性的影响很大。成膜后的热处理可以减少溅射淀积的 ZnO 薄膜中活性较大的缺陷浓度和内应力,还可以使

ZnO 薄膜的晶粒尺寸长大,晶粒间界减少,使 ZnO 气敏元件的灵敏度略有下降,但其稳定性获得改善,这对于提高气敏元件的可靠性和寿命十分重要。典型热处理条件为加热温度 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$,空气中热处理约 2h。按此条件热处理后的 ZnO 薄膜晶粒尺寸为 600nm 左右,对乙醇有较好的灵敏度。

ZnO 薄膜气敏元件的结构如图 3-15 所示。在 Al_2O_3 基片上先制作叉指型金电极,并在基片的背面制作阻值约为 20Ω 的能耐受高温的薄膜电阻作为加热器。然后进行磁控溅射 ZnO 薄膜,经热处理后,即可获得 ZnO 薄膜元件的芯片。

2) 多层式 ZnO 气敏元件

多层式氧化锌气敏元件的基本结构与旁热式烧结型 SnO_2 气敏元件相似,其主要特点是在作为气体敏感层的 ZnO 上面覆盖一层由 Al_2O_3 微细粉体构成的多孔性载体—覆盖层,在此覆盖层上浸渍钨、铂和铑等贵金属作为催化剂,其剖面图如图 3-16 所示。用一个薄壁陶瓷管作为基体,在其两端设置一对由厚膜金导体组成的电极,在电极上涂覆一层多孔性 ZnO 厚膜层,其厚度约 $100\mu\text{m}$ 。构成厚膜的平均粒径为 $0.6\sim 0.8\mu\text{m}$,作为载体的是比表面积约为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的 Al_2O_3 粉体。 Al_2O_3 粉体首先在一定浓度的铂、钨和铑等贵金属盐溶液中充分浸泡后,再取出干燥,然后再加入适量的黏结剂,搅拌均匀后涂覆在 ZnO 膜层上。其制备工艺流程如图 3-17 所示。

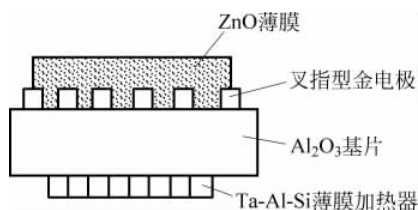


图 3-15 ZnO 薄膜气敏元件的结构

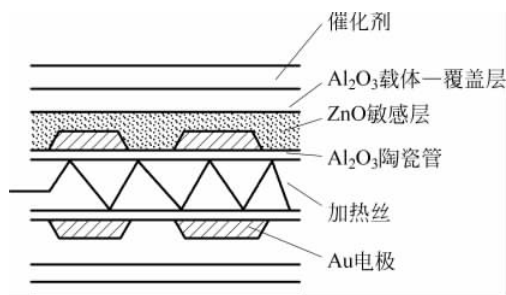


图 3-16 多层式 ZnO 气敏元件剖面图

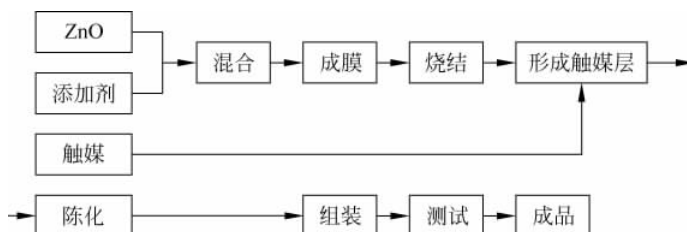


图 3-17 多层式 ZnO 气敏元件制备工艺流程

这种多层元件,由于在半导体材料 ZnO 和催化剂之间有一层隔离层,因而元件在空气中的阻值 R_0 大约提高一个数量级,结果使 R_0/R_s 上升。这说明对于气敏元件来说,半导体材料不直接接触催化剂有更好的效果。

ZnO 气敏机理的初步解释: ZnO 是 Zn 过剩的 N 型半导体。Zn 离子吸附氧,在催化剂的作用下,促使大气中的氧吸附。因此,元件在空气中的阻值 R_0 上升。当元件接触还原性气体时,在催化剂的作用下,元件阻值下降。

3.4 体电阻控制型气敏元件

体电阻控制型气敏元件是利用体电阻的变化来检测气体的元件。很多氧化物半导体由于化学计量比偏离,如 Fe_{1-x}O 、 Cu_{1-x}O 等,或 SnO_{2-x} 、 ZnO_{1-x} 、 TiO_{2-x} 等。前者为缺金属型氧化物,后者为缺氧型氧化物,统称为非化学计量化合物。它们是不同的价态金属的氧化物构成的固溶体,其中 x 值由温度和气相氧分压决定。由于氧的进入使晶体中晶格缺陷(结构组成)发生变化,电导率随之发生变化。缺金属型氧化物为生成阳离子空位的 P 型半导体,氧分压越高,电导率越大。与此相反,缺氧型氧化物为生成晶格间隙阳离子或生成氧离子缺位的 N 型半导体,氧分压越高,电导率越小。

体电阻控制型气敏元件因必须与外界氧分压保持平衡,或受还原性气体的还原作用,致使晶体中的结构缺陷发生变化,随之体电阻发生变化。这种变化也可逆,当待测气体脱离后气敏元件恢复原状。其外形结构与表面控制型气敏元件完全相同。

3.4.1 氧化铁(Fe_2O_3)系传感器

氧化铁(Fe_2O_3)系传感器中具有代表性的器件是尖晶石结构的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和刚玉结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是亚稳态,而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是稳定态。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件最适合的工作温度是 $400\sim 420^\circ\text{C}$ 。温度过高会使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转化而失去气敏特性,这是造成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 失效的原因。铁的几种氧化物之间的相变、氧化和还原过程如图 3-18 所示。

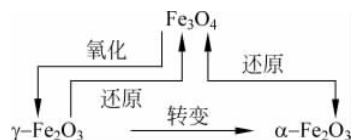


图 3-18 铁的氧化物之间关系

1. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件

1) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏机理

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件在工作时,通过传感器的加热器将敏感体加热到 $400\sim 420^\circ\text{C}$ 。如果 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附了还原性气体,从气体分子获得电子,部分三价铁离子(Fe^{3+})被还原成二价铁离子($\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$),使得电阻率很高的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转变为电阻率很低的 Fe_3O_4 。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 都属于尖晶石结构, Fe_3O_4 的离子分布可以表示为 $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+} \cdot \text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$, Fe_3O_4 中的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间可以进行电子交换,从而使得 Fe_3O_4 具有较高的导电性。因为 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有相似的尖晶石结构,在发生上述转变时晶体结构并不发生变化。而是变成如下式所示的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 的固溶体:

$$\text{Fe}^{3+}[\square_{(1-x)/3}\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_{(5-2x)/3}^{3+}]\text{O}_4 \quad (3-15)$$

式中, x 为还原程度; $\square$ 为阳离子空位。

固溶体的电阻率取决于 Fe^{2+} 的数量。随着气敏元件表面吸附还原性气体数量的增加,二价铁离子相应增多,故气敏元件的电阻率下降。这种转变可逆,当吸附在气敏元件上的还原性气体解吸后, Fe^{2+} 被空气中的氧所氧化成为 Fe^{3+} , Fe_3O_4 又转变为电阻率很高的

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 元件的电阻率相应增加。

温度过高时, 具有尖晶石结构的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 会发生不可逆相变, 转变为刚玉结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 Fe_3O_4 具有不同的晶体结构, 它们之间不易发生可逆的氧化还原反应。 因此一旦 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 发生相变, 成为刚玉结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后, 其气敏特性将会明显下降。

提高 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件性能的重要课题之一, 就是防止其在高温下发生不可逆相变。 通过加入 Al_2O_3 和稀土添加剂 (La_2O_3 、 CeO_2 等), 在工艺上要严格控制, 使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 烧结体的微观结构均匀。 这样可使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相变温度提高到 680°C 左右, 保证 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的稳定性。

2) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的制备

以 FeCl_2 为原料制备 $\gamma\text{-FeOOH}$ 过程中, 将 NaOH 按一定化学计量比加入 FeCl_2 溶液中, 生成灰白色 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 氧化生成 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件制备工艺流程如图 3-19 所示。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件结构如图 3-20 所示, 起敏感作用的管芯为圆柱状烧结体。 以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主要成分的烧结体内埋一对金电极, 用螺旋状外热式加热器进行加热, 最外面用防爆网罩罩住。 MQT-011 型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件测试电路如图 3-21 所示。

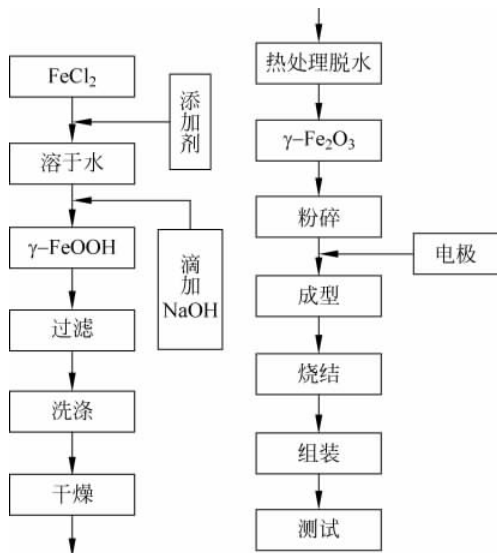


图 3-19 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件制备工艺流程

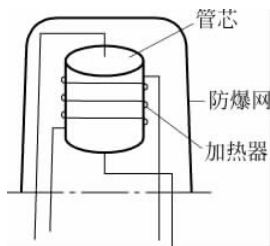


图 3-20 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件结构

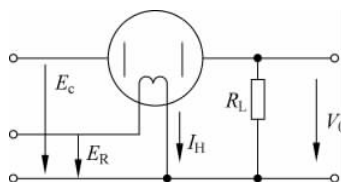


图 3-21 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件测试电路

E_C —加热电压; E_R —工作电压; I_H —加热电流;
 R_L —负载电阻; V_0 —输出电压

3) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件性能

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件对丙烷(C_3H_8)和异丁烷($\text{i-C}_4\text{H}_{10}$)的测试灵敏度较高,如图 3-22 所示。液化石油气(LPG)的主要成分正是这两种烷类,因此, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏传感器又称为“城市煤气传感器”。MQT-011 型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的主要参数如表 3-2 所列。

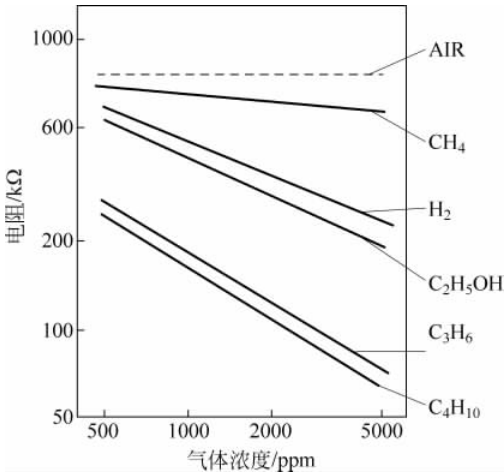


图 3-22 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏传感器的灵敏度特性

表 3-2 MQT-011 型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的主要参数

项 目	指 标	项 目	指 标
检测气体	LPG, C_3H_8 , $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ 等	响应时间	$<10\text{s}$
浓度范围	$0.03\%\sim2.0\%$	灵敏度	$R_0/R_s\geq 5$
使用温度	$-10\sim+60^\circ\text{C}$	气体分离度	$R_s(0.05)/R_s(0.5)\geq 2.0$
工作电压	DC 10V	初期稳定时间	$\leq 10\text{min}$
加热电压	DC 或 AC 6V	温度系数	$(-4.5\sim1.0)\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$
负载电阻	10k Ω	湿度系数	0.82~1.18
元件阻值	空气中 200~1500k Ω ; 标定气体 (LPG 2000×10^{-6}) 中 10~100k Ω		

2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件是对天然气、煤矿瓦斯气、沼气等以甲烷(CH_4)为主体成分可燃性气体敏感的元件,对水蒸气和乙醇的灵敏度很低,对环境温度依存性小,抗湿度能力强且工作寿命长,特别适合用于制作家庭报警器,不会因水蒸气和酒精的影响而发生误报警。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件是很有前途的气敏元件。由 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 通过高温相变获得的刚玉结构 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏特性较差,不宜用来制备气敏元件。只有采用特殊方法制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 才具有良好的气敏特性。

1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件基体材料的制备

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是 N 型半导体材料。气敏材料在检测气体时吸附被测气体后,在气体分子与气敏材料分子之间发生电子转移,致使气敏材料表面电子状态发生变化,从而导致其电阻率发生变化。气敏材料与气体分子之间的这种电子转移实质上是一种化学反应,需要一定的激活能。因此,提高气敏元件灵敏度的关键问题之一,就是提供进行这种化学反应所必需的

激活能。采用的方法有以下三种：①提高气敏元件的工作温度；②添加贵重金属催化剂铂(Pt)、钯(Pd)等减小化学反应所需的激活能；③尽可能地增大气敏材料的比表面积，提高其反应活性。提高气敏元件的工作温度以改善其灵敏度，效果比较明显。但是气敏元件的工作温度有一定限度。工作温度过高，一是可能导致被吸附气体的高温解吸使其灵敏度降低；二是增大了气敏元件功耗，不仅给气敏元件的设计以及与之配套的二次仪表的设计、制作带来困难，而且不利于气敏元件的小型化和集成化，同时气敏元件的寿命也将受到影响。加入贵金属催化剂，虽然可以改善气敏元件的灵敏度，但气敏元件的长期稳定性、寿命等技术指标，可能因为催化剂“中毒”而受到影响，并且会使气敏元件的成本增加。增大气敏材料的比表面积，可以增大其表面活性，提高气敏元件的灵敏度。增大材料比表面积的常用方法是将材料粉体尽量细化成微粒材料。

2) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料的制备

制备微粒材料主要有两种途径。其一是将块状材料粉碎细化，即通过由大至小的途径，例如球磨、振磨等方法。这种方法适用于微粒材料使用量大，对微粒材料的尺寸、粒径的一致性要求不太高的场合。一般电子陶瓷料体的制备，就是采用这种方法。其二是将所需材料从分子状态通过合成、凝聚等方法，生成所需尺寸的微粒材料。这种方法所需的设备、工艺都比较复杂，而且产量较小，但是制得的粉体尺寸小、纯度高，适用于对粉体材料用量不大、要求较高的场合。

用化学共沉法制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体，粒径小(10~100nm)、表面活性高，不加入贵金属催化剂就具有较好的气敏特性。

3) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的制备

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的结构与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件相同，不同的是其管芯用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料制备。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件制备工艺流程如图 3-23 所示。



图 3-23 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件制备工艺流程

若在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中添加四价金属离子(Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 等)可以改善其气敏特性。这些添加物的作用是抑制烧结过程中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶粒长大，从而使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 烧结体具有大的比表面积和活性，提高元件的灵敏度。

4) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的特性参数

(1) 灵敏度特性。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是 N 型半导体材料，元件的电阻率随可燃性气体浓度的增加而下降，如图 3-24 所示。可以看出，除了乙醇外，其他气体在 1000~10 000ppm 的浓度范围内，气敏元件电阻值与被测其他浓度有如下的近似关系：

$$R_s \propto C^{-n} \quad (3-16)$$

式中， R_s 为元件的电阻值； C 为气体的浓度； n 为与气体有关的常数(浓度系数)。

(2) 元件灵敏度与环境温度和温度系数的关系。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件随环境温度上升,其电阻值下降。在空气中和被测气体浓度为 2000ppm 时,元件的电阻值 R_0 和 R_s 随温度变化的关系曲线如图 3-25 所示。以 β_T 表示元件的温度系数,可以用下式来表示:

$$\beta_T = -\lg \frac{R_s(2000\text{ppm}, T_1)}{R_s(2000\text{ppm}, T_2)} / (T_2 - T_1) \tag{3-17}$$

式中, R_s 为元件在温度为 T_1 和 T_2 时,在被测气体中的阻值。当然, β_T 的值因气体种类而异。

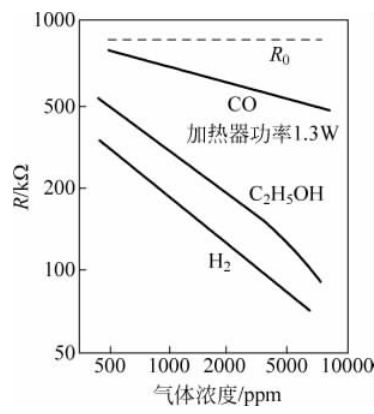


图 3-24 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件对 CO、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 H_2 的敏感特性

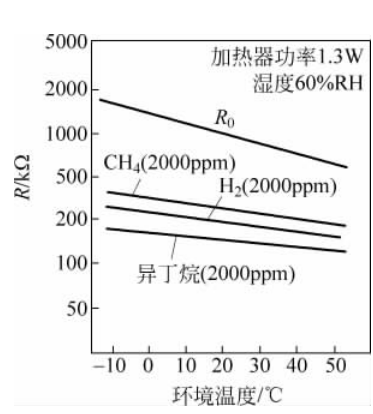


图 3-25 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的温度特性

元件阻值 R_0 和 R_s 随环境湿度变化的曲线如图 3-26 所示,规定温度 40°C 时,元件在低湿 35%RH 和高湿 95%RH 的 $R_s(2000\text{ppm})$ 之比为湿度系数 β_H ,即

$$\beta_H = \frac{R_s(2000\text{ppm}, 35\% \text{RH})}{R_s(2000\text{ppm}, 95\% \text{RH})} \tag{3-18}$$

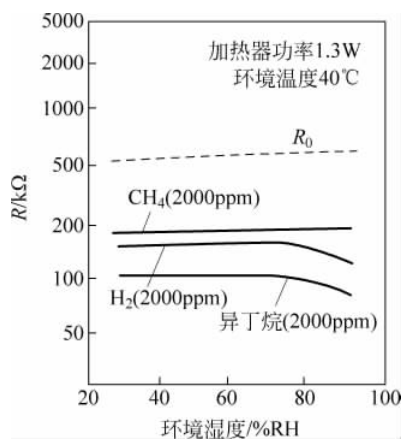


图 3-26 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的湿度特性

湿度系数 β_H 的值也因被测气体种类不同而不同。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件在几种代表性气体中的温度和湿度系数如表 3-3 所列。可见, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件对温度、湿度都不太敏感,温度、湿度特性较稳定。

表 3-3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 敏元件对代表性气体的温度、湿度系数

气 体 种 类	CH_4 (甲烷)	C_2H_6 (乙烷)	C_3H_8 (丙烷)	C_4H_{10} (丁烷)	H_2 (氢气)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
温度系数 $\beta_T/(10^{-3}/^\circ\text{C})$	-4.75	-4.60	-4.88	-5.21	-4.23	-5.85
湿度系数 $\beta_H/(10^{-3}/\%\text{RH})$	1.03	1.05	1.08	1.18	1.16	1.12

(3) 初期稳定特性和响应特性。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件的初期稳定性及响应特性曲线如图 3-27 所示。可以看出,尽管这种元件不使用贵金属作催化剂,也具有响应和恢复速度快的特点,这是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件具有很高的气孔率所致。

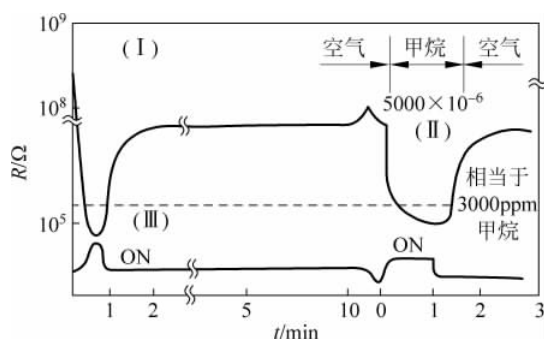


图 3-27 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件初期稳定性和响应特性

3.4.2 半导体氧敏元件

用二氧化钛(TiO_2)、五氧化二钽(Nb_2O_5)、氧化铈(CeO_2)和氧化钴(CoO)等氧化物半导体材料可以制成对氧敏感的元件,这种元件也是体电阻控制型气敏元件。这些金属氧化物半导体的电阻率 ρ 受晶格中氧空位的控制,氧空位的浓度又与环境气氛中氧分压密切相关。这些金属氧化物半导体的电阻率 ρ 和氧分压 $p(\text{O}_2)$ 之间满足以下关系:

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{E_A}{kT}} p^{\frac{1}{n}}(\text{O}_2) \quad (3-19)$$

式中, k 为玻耳兹曼常数; E_A 为电导过程的活化能; T 为绝对温度; n 、 ρ_0 均为材料常数,与材料种类、掺杂类型等有关。

在高温下,氧化物晶格中的氧与环境分压达到平衡时,金属氧化物半导体的电阻率与氧分压的关系如图 3-28 所示。当环境氧分压值很低时(如图 3-28 中 A 区),氧化物半导体中的氧原子向环境中扩散。氧化物晶格中的氧空位或金属间隙原子等缺陷浓度增加,形成施主能级,氧化物成为以电子为多数载流子的 N 型半导体。在 A 区随着氧分压的降低,其电阻率降低。相反,在氧分压很高时(如图 3-28 中 C 区),环境中的氧向氧化物中渗透,在氧化物中出现氧过剩而形成氧间隙原子或金属原子空位等晶格缺陷。这些缺陷形成受主能级,氧化物成为以空穴为多数载流子的 P 型

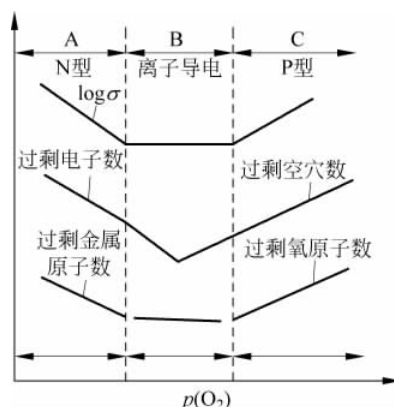


图 3-28 金属氧化物半导体的电阻率与氧分压的关系

型半导体。在 C 区随着环境中氧分压的增加,其电阻率下降。在环境氧分压为中间状态(如图 3-28 中 B 区)时,氧化物半导体中电子和空穴浓度都较低,多数情况下离子导电占主要地位。在一般情况下,环境中氧分压的变化范围不大,氧化物究竟是 N 型半导体还是 P 型半导体,即大气氧分压究竟属于图 3-28 中 A、B、C 的哪一个区域,取决于氧化物种类和掺入杂质的种类和数量。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 区的氧化物多数变为离子导电体。

如果用 P 型金属氧化物半导体制作氧敏元件,随着空燃比变小(一般是氧分压降低),其电阻率开始升高而后降低(图 3-28 中由 C→B→A),将会出现两个转折点。与此相反,N 型金属氧化物半导体的电阻率只是随着环境氧分压减小而减小,没有转折点。因此一般都用 N 型金属氧化物半导体制作氧敏元件。

金属氧化物半导体的电阻与环境氧分压之间满足以下关系:

$$R \propto p^n(\text{O}_2) \quad (3-20)$$

式中, R 为金属氧化物半导体的电阻值; $p^n(\text{O}_2)$ 为环境氧分压; n 为材料常数。

一般金属氧化物半导体材料常数 n 的值在 $1/6 \sim 1/4$,显然材料常数 n 值越大,环境氧分压越大时,金属氧化物半导体的电阻值变化也越大,氧敏元件灵敏度也越高。因此,氧敏元件一般都选用 n 值较大的 TiO_2 、 Nb_2O_5 和 CeO_2 等氧化物半导体材料。

1. 二氧化钛氧敏元件

二氧化钛(TiO_2)是具有金红石结构的 N 型半导体,其电阻率与环境氧分压的关系满足式(3-20)。在常温下, TiO_2 的活化能很高,难以和空气中的氧发生化学吸附,不显示氧敏特性,只有在高温下才能有明显的氧敏特性。为了提高 TiO_2 的氧敏特性,通常在 TiO_2 中添加贵金属铂作为催化剂。氧敏元件工作时,环境中的氧首先在铂上吸附,形成原子态氧与 TiO_2 发生化学吸附 $\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} 2\text{O}$,这样可以降低对氧的吸附势垒,加快响应速度。

在 TiO_2 中,添加铂的方式有以下几种:

(1) 将氯化钛水解后制得的 TiO_2 粉体,压制成型后,在 980°C 下烧结,冷却后浸在用氯铂酸与甲醛配制的溶液中,12h 后取出,干燥后在 800°C 下处理 4h,使附在 TiO_2 表面的氯铂酸(H_2PtCl_6)转变成金属铂。

(2) 用水解法制得的 TiO_2 粉体,浸泡在氯铂酸与甲醛配制的溶液中,12h 后取出,干燥成型后,再进行烧结。

(3) 直接将铂黑(极细的金属铂粉体)添加在 TiO_2 粉体中(用量 $1\% \sim 5\% \text{ wt}$),混合均匀后,成型烧结。

在 TiO_2 中添加铂催化剂后, TiO_2 氧敏元件在较低温度($350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$)下,其响应速度就能获得较大改善,在 300°C 以上,对氧具有较好的响应特性。

由于 TiO_2 具有负的温度系数,其电阻率随温度升高而下降。这一特性容易与氧敏元件吸附氧后电阻下降相混淆,造成测量误差。为此通常在测试电路中,使用一个由氧化钴—氧化镁二元系材料制作的电阻用于温度补偿,消除由于温度变化所引起的测量误差。

除了采用陶瓷工艺制备的烧结型 TiO_2 氧敏元件外,还可制备厚膜 TiO_2 氧敏元件。将 TiO_2 粉体与适当的有机黏结剂配成浆料,将气敏浆料丝网印刷在已设置有铂电极的氧化铝基片上,烧结成厚膜 TiO_2 氧敏元件。在氧化铝基片背面设置厚膜电阻或铂电阻作为加热

器。这种厚膜型 TiO_2 氧敏元件,由于敏感体的比表面积较大,其灵敏度、工作温度和响应速度等特性比烧结型 TiO_2 氧敏元件更优越一些。

2. 五氧化二铌(Nb_2O_5)氧敏元件

Nb_2O_5 是一种白色固体,几乎不溶于水,可溶于氢氟酸中。含有结晶水的五氧化二铌($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$),在强酸和强碱中都可以溶解。

在金属氧化物半导体晶格中,氧空位随环境中氧分压变化而改变的现象,实质上是一种氧的浓度差扩散现象。当环境中氧分压很高时,氧由高浓度的环境向低浓度的氧化物半导体晶格中扩散。环境中的氧首先在半导体表面吸附,然后向半导体内部扩散。相反,当环境中氧分压很低时,半导体表面的氧首先扩散到环境中去,晶格内部的氧再向半导体表面扩散。相当于氧空位在表面富集,再向内部扩散。无论是哪种情况,金属氧化物半导体中的氧空位自扩散速度都是影响这种与环境氧交换速度的重要因素。

根据菲克(Fick)第一定律,在扩散物(氧空位)的浓度不太高的条件下,在 dt 时间内,通过单位面积的氧空位扩散量 dp 可以表示为

$$dp = D \frac{dc}{dx} dt \quad (3-21)$$

式中, $\frac{dc}{dx}$ 为氧空位浓度梯度; D 为扩散系数。

这种扩散现象与温度密切相关,一般来说,温度越高扩散越容易进行。在温度变化范围不太大的条件下,扩散系数 D 与温度之间关系如图 3-29 所示,并可表示为

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (3-22)$$

式中, R 为气体常数; T 为绝对温度; Q 为扩散激活能。

对于氧空位而言,扩散激活能(Q)包括氧空位的形成能(W)和扩散时氧空位越过势垒所需的能量(ϵ)两项,即 $Q = \epsilon + W$ 。

显然,氧空位在金属氧化物半导体中扩散速度越快,氧敏元件的响应时间越短。实验证明,在材料微观结构相同的条件下, Nb_2O_5 中氧空位的扩散速度要比 TiO_2 中的大一些。因此,用 Nb_2O_5 制备的氧敏元件,应具备更好的响应特性。不过,由一般烧结法制备的 Nb_2O_5 ,却得不到比 TiO_2 响应速度更快的氧敏元件。这是因为 Nb_2O_5 烧结体大多数是由柱状微晶粒构成,在晶粒之间的颈部变粗,不能像球状晶粒那样生成众多的具有高活性的“颈部”,因而其响应特性很不理想。

为了改善 Nb_2O_5 氧敏元件的响应特性,将它制作成具有较大比表面积的薄膜型元件。用氧化铝板做基底,在氧化铝板正面先设置叉指状 Pt 电极,然后再溅射一层厚度数百纳米的 Nb_2O_5 薄膜作为气敏层。在氧化铝板底另一面形成锯齿状的膜厚为数微米的 Pt 薄膜作加热器。元件的尺寸制备得较小,约为 $1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm} \times 0.2\text{mm}$,灵敏度较高。另外, CeO_2 和 SnO_2 等金属氧化物半导体也可以用来制备氧敏元件。

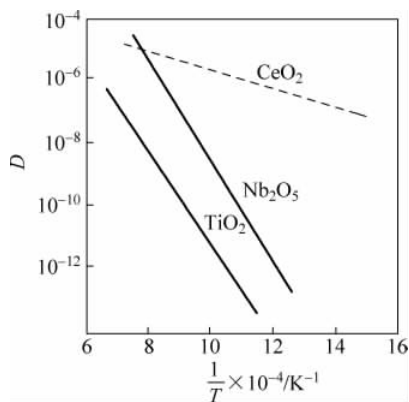


图 3-29 氧空位自扩散与温度的关系

3.5 ZrO₂ 浓差电池型氧传感器

1. ZrO₂ 系氧传感器工作原理

在固体电解质中,载流子主要是离子。ZrO₂ 在高温下(远未达到熔融温度)具有氧离子的传导性,用 ZrO₂ 制成的氧敏元件是最重要的固体电解质氧敏元件之一。纯净的 ZrO₂ 在常温下属于单斜晶系,随着温度的升高,ZrO₂ 发生相转变,在 1100℃ 下为正方晶系,在 2500℃ 下为立方晶系,2700℃ 下熔融,在 ZrO₂ 中添加氧化钙(CaO)、三氧化二钇(Y₂O₃)和氧化镁(MgO)等杂质后成为稳定的正方晶型,具有萤石结构,称为稳定化 ZrO₂。由于杂质的加入,在 ZrO₂ 晶体中产生氧空位,其浓度随杂质的种类和数量而改变,引起离子导电性能变化。ZrO₂-CaO 固溶体的离子活性较低,要在高温下,氧敏元件才有足够的灵敏度。ZrO₂-Y₂O₃ 固溶体离子活性较高,氧敏元件工作温度低,因此,通常采用这种材料制作固体电解质氧敏元件。添加 Y₂O₃ 的 ZrO₂ 固体电解质材料,称为 YSZ 材料。

ZrO₂ 浓差电池原理图如图 3-30 所示,用多孔电极夹着稳定化 ZrO₂ 做成夹层结构,组成电池,根据两个电极间生成电动势的变化,检测氧的浓度。这个电池不作为能源,利用在电极进行化学反应时的含氧量和电极电位关系,连续测定电极面上氧浓度变化,因此称为浓差电池。ZrO₂ 固体浓差电池组成如下:

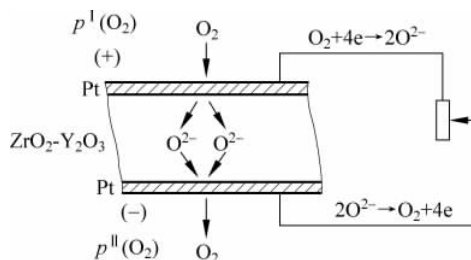
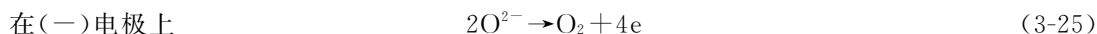
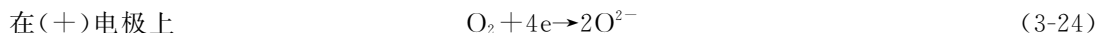
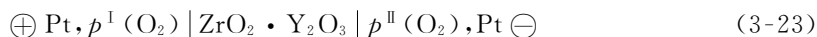


图 3-30 ZrO₂ 浓差电池原理

上述反应的吉布斯自由能变化 ΔG 和化学势的关系为

$$\Delta G = nEF = RT \lg \frac{p^{\text{I}}(\text{O}_2)}{p^{\text{II}}(\text{O}_2)} \quad (3-26)$$

式中, R 为气体常数, $R=8.313435\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度; F 为法拉第常数, $F=9.65 \times 10^4 \text{C}/\text{mol}$; n 为在反应中移动的电子摩尔数。

由此,可导出如下能斯特(Nernst)公式,电池的电动势 E 可以表示为

$$E = \frac{RT}{nF} \lg \frac{p^{\text{I}}(\text{O}_2)}{p^{\text{II}}(\text{O}_2)} \quad (3-27)$$

当温度一定时,已知参考气体中的氧分压 $p^{\text{I}}(\text{O}_2)$,只要测出固体浓度差电池电势 E ,即可测出被测环境中氧分压 $p^{\text{II}}(\text{O}_2)$ 。这种测量电位差的方法称为电位法。与此相反,当产生这种极化时,如果将两极短路就会流过放电电流,所以,如果设法将气体透过膜放置在

检测极和被检测试样之间,并使被测的气体浓度与电流值一一对应,那么就可把电流作为传感器的输出信号,这种测量电流的方式称为电流法。

2. ZrO_2 系氧传感器结构与制造

ZrO_2 浓差电池型氧敏元件常作为汽车发动机空燃比的控制元件。用于汽车发动机空燃比控制的 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 氧传感器如图 3-31 所示,该传感器为圆筒形,在外侧(排气侧)和内侧(空气侧)装上不电解的铂电极,固体电解质与被测环境气体接触的电极多孔结构。在排气侧为了防止有害物质,还加了一层多孔性保护层。

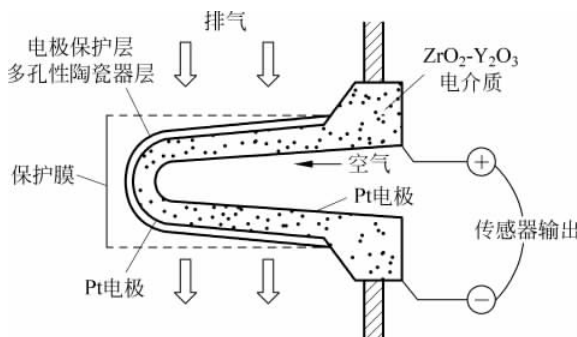


图 3-31 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 氧传感器

在冶金工业中,转炉炼钢需要将氧气强行鼓入炉中,以缩短冶炼时间。另外,在调整钢水成分的过程中,需要及时准确地检测钢中的氧含量。传统的检测方法是化学分析,费时较多,不能满足要求。使用 ZrO_2 浓差电池型氧敏元件,可直接检测钢水中氧含量。钢水温度极高(1600°C 以上),并且腐蚀性很强,因此, ZrO_2 氧敏元件是一种消耗性元件。

ZrO_2 的原料可用电子工业用的高纯(99%) ZrO_2 粉末,加入 6%mol 的 Y_2O_3 ,在 $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ 烧结后进行粉碎,再把粉末进行适当成型烧结。把制得的这种稳定化陶瓷两面平行研磨,涂上 Pt 浆料,烧结后形成电极,然后做上引线。

3. 几种氧敏元件性能的比较

在机动车中,燃料燃烧释放出能量的过程,实质上就是氧化过程。显然,氧化反应进行得越完全,燃料利用率越高,越节省燃料和净化排气。根据化学平衡原理,只有在氧化反应时所供给的氧量大于按化学计量比计算的氧量时,燃料才能充分燃烧。一般燃烧所需的氧由空气提供,将按化学计量比的空气/燃料混合比称为理论空燃比,燃料燃烧时的实际空气/燃料混合比称为实际空燃比。实际空燃比与理论空燃比的比值,称为空气过剩率,用 λ 表示。

$$\lambda = \frac{\text{实际空燃比}}{\text{理论空燃比}} \quad (3-28)$$

Nb_2O_5 、 TiO_2 和 ZrO_2 氧敏元件的输出信号与空气过剩率的关系如图 3-32 所示,各种元件在气体温度为 200°C 和 400°C 两种条件下进行试验。 ZrO_2 氧敏元件是固体电解质浓差电池型氧敏元件,所给出的输出信号是电动势 E ; 而 TiO_2 和 Nb_2O_5 氧敏元件,给出的输出信号是电阻 R 。由图可见,在空气过剩率 $\lambda=1$ 附近,输出量都要发生突变。在 200°C 和 400°C 两个温度下,只有 Nb_2O_5 氧敏元件的电阻值几乎不变,而 TiO_2 氧敏元件的电阻值、 ZrO_2 固体电解质浓度差电池型氧敏元件的电动势,在温度较低时(200°C)要向上移动,表明

Nb₂O₅ 氧敏元件的工作温度要比另外两种氧敏元件的工作温度低些。

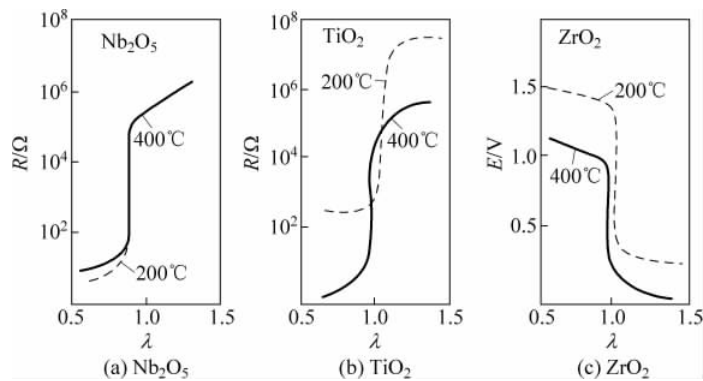


图 3-32 空气过剩率与氧敏元件参数的关系

在空气过剩率 λ 由 0.95 变化到 1.05 时,上述三种氧敏元件的电参量变化如图 3-33 所示。在 400℃下,三种氧敏元件电参量输出值的变化虽然比空气过剩率 λ 的变化稍微滞后一点,但其响应速度还很低。在 200℃以下时,只有 Nb₂O₅ 氧敏元件才具有良好的响应特性,TiO₂ 和 ZrO₂ 氧敏元件的响应特性都很差(图 3-33 中虚线)。

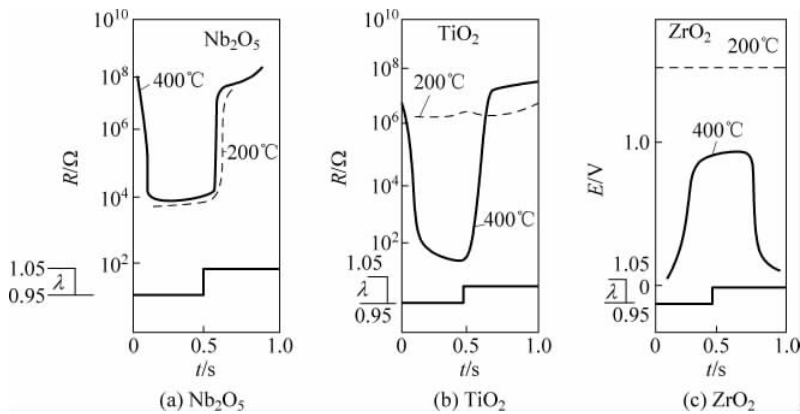


图 3-33 氧敏元件动态响应特性

3.6 电压控制型气敏传感器

电压控制型半导体气敏传感器包括金属/半导体气敏二极管和 MOS 场效应元件等。由于催化金属吸附和分解气体分子,形成极性分子(或原子)的偶极层,使半导体/金属间的功函数发生变化,改变气敏传感器的电流—电压特性。电压控制型气敏传感器的灵敏度和选择性主要取决于金属栅的成分、微观结构和元件工作温度等。

3.6.1 肖特基二极管气敏元件

当金属和半导体接触形成肖特基势垒时,就构成了金属—半导体(肖特基)二极管。这种肖特基二极管的正极是金属,负极为半导体。当对肖特基二极管施加正向偏压时,从半导

体流向金属的电子流将增加；如果对二极管施加反向偏压，从金属流向半导体的电子流（反向电流）很小且几乎没有变化，肖特基二极管具有整流作用。

当肖特基二极管的金属和半导体界面处吸附某种气体时，这种气体对半导体的禁带宽度或金属的功函数有影响，二极管的整流特性就会发生变化。利用这一特性制成的气敏元件如图 3-34 所示。半导体可以是 TiO_2 、 ZnO 或 CdS 等，金属可以是 Pd 或 Pt 等，因此，肖特基气敏元件有 Pd-TiO_2 、 Pt-TiO_2 、 Pd-CdS 和 Pd-ZnO 等，这些元件均可应用于对氢气的检测。 Pd-TiO_2 气敏二极管的整流特性与 H_2 浓度的关系如图 3-35 所示。

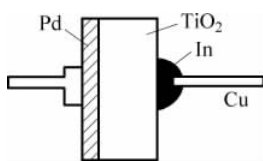


图 3-34 Pd-TiO_2 二极管氧敏元件

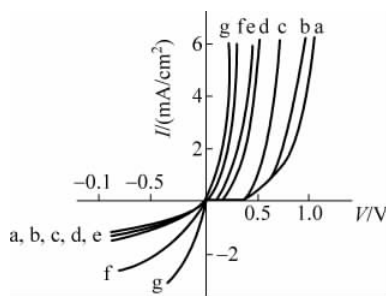


图 3-35 Pd-TiO_2 二极管的电流—电压特性
室温 H_2 浓度 ($\times 10^{-6}$) 为 a—0, b—14, c—40, d—1400,
e—7150, f—10 000, g—15 000

在一定的正向偏压下，二极管的电流随气体浓度的增加而变大。因此，可以根据一定偏压下的电流大小或电流一定时的偏压大小来测定气体的浓度。元件在空气中吸附氧，使 Pd 的功函数变大， Pd-TiO_2 界面的肖特基势垒增高，正向电流较小。当遇到氢气时，会把器件表面的氧解吸， Pd 的功函数随之降低，因而 Pd-TiO_2 界面的肖特基势垒也降低，引起正向电流变大。

3.6.2 气敏开关元件

采用催化金属钯和半导体硅可以制成在氢气中有开关特性的半导体气敏元件，其结构如图 3-36 所示。在适当的偏压下，对于一定的氢气浓度，元件从低电导转变为高电导，即氢气的作用使元件由关闭状态转变为导通状态。

气敏开关元件是在 P^+ 衬底上外延一层高阻 N 型层 ($5 \sim 7 \mu\text{m}$)，在外延层上生长一层薄氧化膜 (约为 2.5 nm)，然后蒸发催化金属钯。此结构可看成是 MIS 隧道器件和 P^+N 结的串联。当 P^+ 型衬底接正电压，金属钯接负电压， P^+N 处于正向偏置，能带产生弯曲，使半导体表面形成 P 型反型层，如图 3-37 所示。

此时气敏开关处于导通前的临界状态。气敏开关置于氢气中，使金属钯到半导体的电子势垒高度降低，隧道电流指数增大，此时气敏开关变成导通状态。

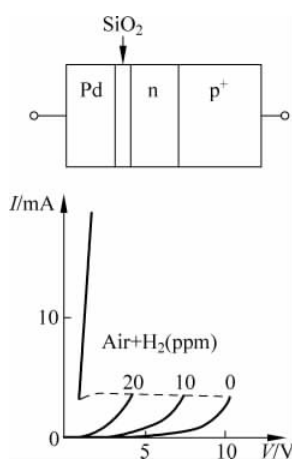


图 3-36 气敏开关元件

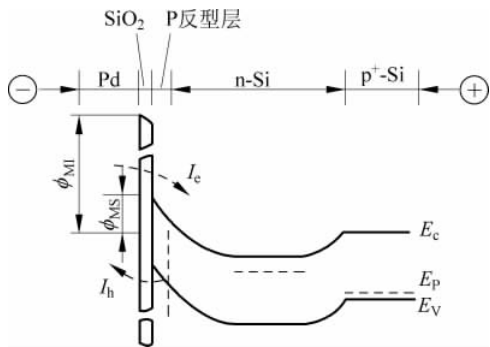


图 3-37 气敏开关能带图

3.6.3 MOS 二极管气敏元件

MOS 二极管气敏元件利用 MOS 二极管电容—电压(C - V)特性随被测气体浓度变化的特性对气体进行检测。其结构是在电阻率 ρ 为 $8\Omega \cdot \text{cm}$ 左右、 $\langle 100 \rangle$ 晶向的 P 型半导体硅片上,利用热氧化工艺生成一层厚度为 $50\sim 100\text{nm}$ 的 SiO_2 膜。然后在 SiO_2 上蒸发一层 Pd 薄膜,作为栅电极,如图 3-38(a)所示。栅金属电极除了用 Pd 膜以外,还可以用 Pt 和 Ni 等金属膜(厚度 $50\sim 200\text{nm}$)。这种结构类似于平行板电容器,半导体硅和 Pd 分别为电容器的两个极板,中间 SiO_2 为介质。由于 SiO_2 层的电容 C_a 固定不变,而 Si 和 SiO_2 界面电容 C_s 是外加电压的函数,其等效电路如图 3-38(b)所示。MOS 二极管的总电容 C 是 C_a 与 C_s 的串联电容,因此也是外加电压的函数。MOS 二极管总电容 C 与外加电压 V 的关系称为二极管的 $C\sim V$ 特性,如图 3-38(c)所示,(a)为空气中的 C - V 特性曲线,(b)为氢气中的 C - V 特性曲线。因为在零偏压下钯对氢气特别敏感,氢气的吸附使钯的功函数降低。根据这一特性就可测定氢气的浓度。

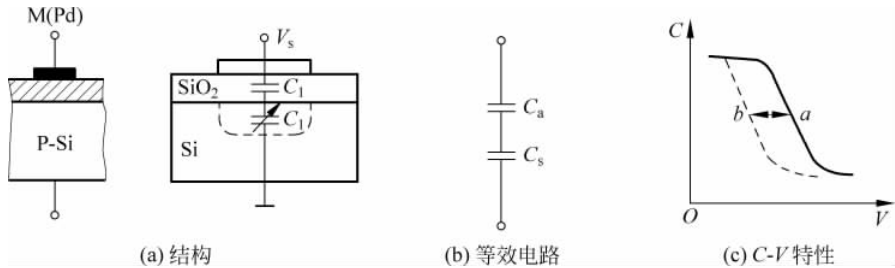


图 3-38 MOS 二极管

3.7 催化金属栅场效应气敏传感器

用能溶于氢气(H_2)的金属钯(Pd)或铂(Pt)代替 Al 作为 MOS 管的金属栅,即得到催化金属栅场效应气敏传感器。显然,这种传感器可以检测氢气、含有氢原子、能与氢发生反应的气体,例如氨气(NH_3)、硫化氢(H_2S)、氧气(O_2)、一氧化碳(CO)等,应用最多的是检测氢气。产品一致性好、体积小、重量轻、可靠性高,采用集成电路工艺制造,便于大批量生产。

3.7.1 MOSFET 的工作原理

MOSFET 是一种单极型器件,导电载流子是单一电子或空穴。MOSFET 是电压控制器件,基本结构如图 3-39 所示。衬底材料为 P 型硅片。在 P 型硅片上用扩散方法形成两个 N^+ 区,分别称为漏(D)极和源(S)极,在漏、源之间 P 型硅表面用热氧化法生长一层薄的 SiO_2 膜, SiO_2 膜上蒸发金属铝,一部分铝分别作源和漏极引出线,另一部分是 MOS 管的栅(G)电极。当栅极(G)上未加电压($V_{GS}=0$)时,即使在漏(D)和源(S)极之间加上电压 V_{DS} ,因为漏、源之间总有一个 PN 结反偏,不会有电流,即 $I_{DS}=0$ 。如果在栅和源之间加一个负向电压 V_{GS} ,因为栅氧化层下面的硅是 P 型,而源极是 N 型,故漏、源之间不导通。如果在栅和源之间加一个正向电压 V_{GS} ,当 V_{GS} 大于某一阈值电压 V_T 时,使栅极下面 SiO_2 层中的电场足够强,将使 SiO_2 层下面的 P 型硅中的空穴被排斥到硅的内部,而将电子吸引到硅的表面,形成一个电子薄层。这个电子薄层与衬底 P 型硅的导电类型相反,故称为反型层。这个反型层像一条沟道将 N^+ 型漏区和源区连接起来。因此,这个反型层又称为 N 型沟道。在这种情况下,如果在漏和源之间加上漏源电压 V_{DS} ,就会在漏和源之间产生电流 I_{DS} 。改变栅源电压 V_{GS} 的大小,可以改变 N 型沟道的厚度,漏源电流 I_{DS} 也随之发生变化。这种只有加上栅源电压才能产生导电沟道的 MOS 管称为增强型 MOSFET。

在增强型 MOSFET 的栅电极加上大于 V_T 的正偏压后,漏和源之间加上电压 V_{DS} ,则漏和源之间就有电流通过,用 I_{DS} 表示。 I_{DS} 和 V_{GS} 之间的关系如图 3-40 所示。图中 V_T 表示 MOSFET 导通所需要的栅源临界电压,即阈值电压。 V_T 的大小除了与衬底材料的性质有关外,还与 SiO_2 层中的电荷数及金属与半导体的功函数差有关。

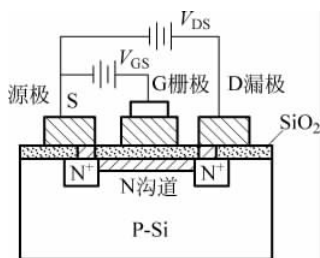


图 3-39 增强型 MOSFET 结构

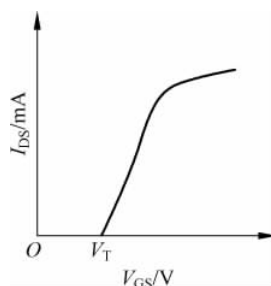


图 3-40 增强型 MOSFET 的 V_{GS} 和 I_{DS} 关系曲线

$$V_T = \phi_{ms} - (Q_{ss} + Q_D)C_{OX} + 2\phi_F \quad (3-29)$$

式中, ϕ_{ms} 为金属与半导体的功函数差; ϕ_F 为硅的费米势; Q_{ss} 为在 Si-SiO₂ 界面处 SiO₂ 侧的电荷密度; C_{OX} 为 MOS 结构单位面积电容; Q_D 为硅表面耗尽层内单位面积的总电荷量。

MOSFET 气敏元件利用 MOSFET 的阈值电压 V_T 对栅极材料表面吸附的气体敏感这一特性对气体进行检测。

3.7.2 Pd-MOSFET 氢敏元件

氢敏 Pd 栅 MOS 场效应晶体管是最早研制成功的催化金属栅场效应气敏传感器,用于氢气检测。在此基础上又发展了多种含氢化合物气敏传感器。

1. 工作原理

对于增强型 MOSFET,当 $V_{GS} > V_T$ 时,产生漏源电流 I_{DS} 。利用这一特性,当栅极吸附被测气体后,栅极与半导体的功函数差和表面状态都会发生变化,由式(3-29)可知其阈值电压 V_T 也随之发生变化,可以由阈值电压 V_T 的变化情况来测量被测气体的性质及浓度。

Pd-MOSFET 与普通 MOSFET 的主要区别在于用对氢有较强吸附能力的钯栅极取代铝栅极,并将沟道的宽长比 (W/L) 增大,这种氢敏元件称为钯栅场效应晶体管 (Pd-MOSFET),其结构如图 3-41 所示。Pd-MOSFET 氢敏元件利用氢气在钯栅上吸附导致钯的功函数降低进而引起阈值电压 V_T 下降这一特性来检测氢气浓度。过程如下: Pd-MOSFET 的钯栅电极置于氢气中时,在 Pd 表面产生氢的吸附。氢首先以分子形式被吸附在钯表面,由于 Pd 的催化作用,氢分子在 Pd 的外表面分解成氢原子。这样形成的氢原子通过 Pd 膜迅速扩散并吸附于内表面 (Pd-SiO₂ 界面)。在此界面上氢原子在钯的一侧产生极化而形成偶极层,使 Pd 的功函数减小,导致 MOSFET 的阈值电压 V_T 减小,如图 3-42 所示。根据 V_T 变化的数值即可测出氢气的浓度。应当说明,这并不是说 Pd 能溶解氢,而是与 Pd 的催化作用和氢在 Pd 中的扩散有关。对氢具有催化作用的金属还有 Pt 和 Rh 等,都可以作为栅极材料。

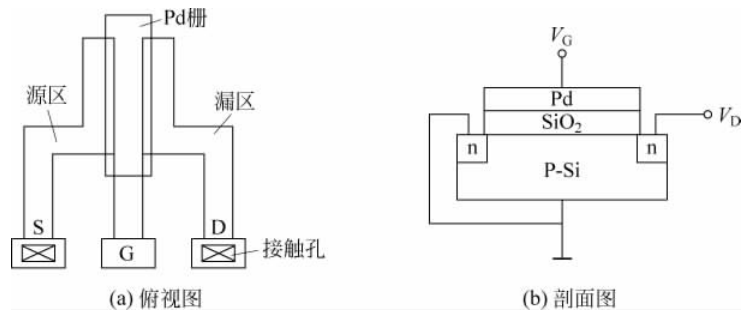


图 3-41 Pd-MOSFET 的结构

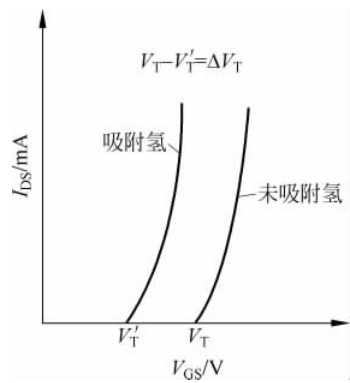


图 3-42 Pd-MOSFET 的 $I_{DS} \sim V_{GS}$ 关系

在 Pd-MOSFET 氢敏元件中,栅吸附氢后其阈值电压 V_T 的变化值 ΔV_T 与环境中的氢气分压 $p(H_2)$ (Pa) 之间的关系为

$$\Delta V_T = \Delta V_{Tm} \frac{K \sqrt{p(H_2)}}{1 + K \sqrt{p(H_2)}} \quad (3-30)$$

式中, ΔV_{Tm} 为 Pd-SiO₂ 界面吸附氢原子达到饱和时, V_T 变化的最大值; K 为氢分子离解的平衡常数。

对氢气的分解反应为



式(3-30)中, $K = \sqrt{C_1/C_2}$ 。式(3-31)中, H_2 为在 Pd-SiO₂ 界面上吸附的氢原子; C_1 、 C_2 为正、逆向反应的速度常数; K 为平衡常数。

当 Pd-MOSFET 氢敏元件工作时, 随着环境中氢气浓度的增加, 阈值电压 V_T 下降, 相应的 V_{GS} 发生变化, 根据 V_{GS} 的变化大小可以确定环境气氛中氢气的浓度。

Pd-MOSFET 不仅可以检测氢气, 还能检测氨等容易分解出氢气的气体。使用时采用加热器和控温电路保持 Pd-MOSFET 氢敏元件在 150℃ 下恒温工作, 有利于提高元件对氢气的响应速度和恢复速度。

2. 阈值电压的测试

当 $V_{DS} \geq |V_{GS} - V_T|$ 时, MOSFET 工作在饱和区, MOSFET 的 $I \sim V$ 关系为

$$I_{DS} = \beta(V_{GS} - V_T)^2 \quad (3-32)$$

式中, $\beta = \epsilon_{OX} \epsilon_0 \mu W / (2t_{OX} L)$, ϵ_{OX} 为 SiO₂ 相对介电常数; ϵ_0 为真空介电常数; t_{OX} 为 SiO₂ 层厚度; μ 为载流子迁移率; W 为沟道宽度; L 为沟道长度。

如果 I_{DS} 保持不变, 则有 $\Delta V_T = \Delta V_{GS}$ 。阈值电压测试电路如图 3-43 所示, V_1 是加热的直流电源, R 是加热电阻。 I 是恒流源, 提供恒定的 I_{DS} , 数字电压表 V 用以测量 ΔV_{GS} 。一定温度下, 当 MOS 管置于氢气气氛中, 阈值电压发生变化, 通过测量 ΔV_{GS} 即可得出 ΔV_T 。

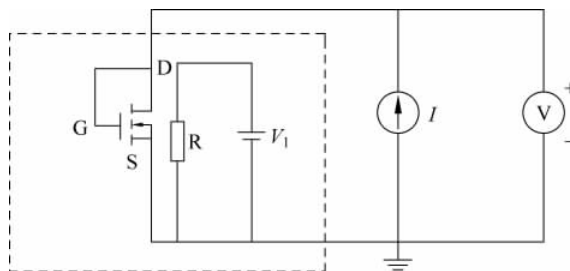


图 3-43 阈值电压测试电路

3. Pd-MOSFET 特性

1) 灵敏度

实际的 Pd-MOSFET 氢敏元件对氢气的灵敏度与工艺有关。阈值电压变化量 ΔV_T 随氢气浓度变化曲线如图 3-44 所示。可以看出, 低浓度时, 元件具有很高的灵敏度, 对于 1ppm 氢气浓度, ΔV_T 的值可达 10mV。

2) 选择性

金属 Pd 原子间的间隙恰好能让氢原子自由通过, 并到达 Pd-SiO₂ 界面, 所以 Pd-MOSFET 只对氢敏感, 具有很高的选择性。

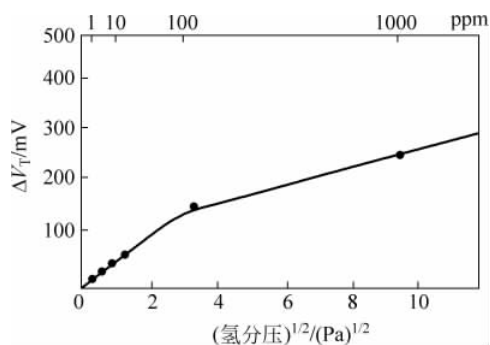


图 3-44 Pd-MOSFET 的 ΔV_T 与氢气分压的关系(实线为理论曲线,点为实测值)

3) 响应时间

阈值电压随时间变化的曲线如图 3-45 所示,由于 ΔV_T 取决于 $\Delta\phi_m$ 和 ΔQ_{ss} , $\Delta\phi_m$ 和 ΔQ_{ss} 取决于 Pd-SiO₂ 界面处吸附氢气的浓度。因此,响应时间取决于上述两个界面处氢气浓度达到稳定所需的时间。

4) 稳定性

在实际应用中, Pd-MOSFET 的阈值电压 V_T 会随时间发生缓慢漂移。由于长期稳定性的问题没有很好解决,使其应用受到影响。解决阈值电压慢漂移的途径有两个:一是在制作钯栅之前,在 SiO₂ 绝缘层上再淀积一层厚度约 100Å 的 Al₂O₃, 构成 Pd-Al₂O₃-SiO₂-Si 结构。

由于 Al₂O₃ 层的阻挡作用,可以减少 SiO₂ 绝缘层中正离子的迁移,改善阈值电压慢漂移。然而,这种方法增加了元件工艺的复杂性,且灵敏度有所降低。另一种方法是采用在 HCl 气氛中生长 SiO₂ 绝缘层,用这种方法制备的 Pd-MOSFET,其稳定性比普通的 Pd-MOSFET 好得多,而且制备工艺简单,灵敏度又不受影响。

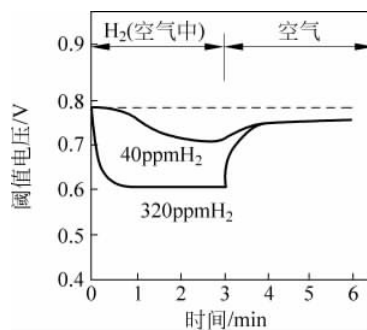


图 3-45 Pd-MOSFET 的响应曲线

3.7.3 集成 Pd-MOSFET 氢敏元件

集成化 Pd-MOSFET 氢敏元件是将 Pd-MOSFET、加热器和测温器件集成在一起的氢敏集成元件。集成化 P-MOSFET 氢敏元件电路如图 3-46 所示。其中 R_H 为加热电阻, D_T 为测温器件。其平面结构如图 3-47 所示, S、D 和 G 为 Pd-MOSFET 的源极、漏极和栅极, R_H 为两个加热器的电极, D_T 为测温二极管, 整个芯片尺寸为 $140\mu\text{m} \times 120\mu\text{m}$ 。

1. Pd-MOSFET 单管制造工艺

衬底材料选用 P 型硅片, 电阻率为 $1\Omega \cdot \text{cm}$, 晶向为 $\langle 100 \rangle$ 。在 P 型硅衬底上首先生长一层 250nm 厚的 SiO₂。然后光刻源漏区窗口, 用三氯氧磷 (POCl₃) 作磷源, 在 1050℃ 温度下进行磷扩散而形成源和漏区。在稀 HF 溶液中漂去磷硅玻璃层, 反复清洗后, 在 400℃ 温度下 O₂ 气氛中使硅烷分解淀积 200nm 厚的 SiO₂ 层。光刻栅区窗口, 在含有 6% HCl 的氧气气氛中, 875℃ 温度下生长 10nm 左右的栅氧化层。刻出源、漏极引线孔后, 分别蒸发厚度为 30nm 和 150nm 的接触金属 Cr 和 Au 膜, 然后反刻漏、源极引线。为了获得 Pd 栅电极, 用

电子束蒸发淀积一层厚度为 10nm 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 膜作为接触电极,经过切片、测试、封装等,制造出合格的 Pd-MOSFET 氢敏元件。

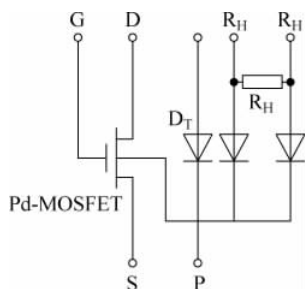


图 3-46 集成 Pd-MOSFET 氢敏元件电路图

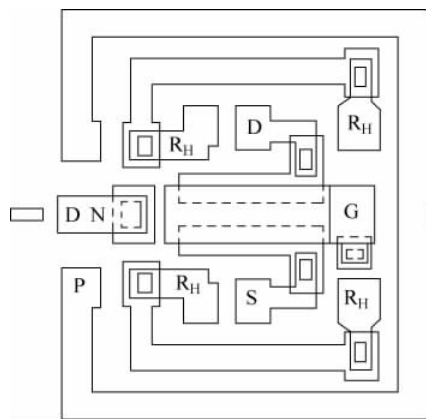


图 3-47 集成 Pd-MOSFET 氢敏元件平面结构

2. 集成 Pd-MOSFET 氢敏元件工艺

衬底为〈100〉晶向的无位错 P 型硅抛光晶圆。在 1150℃ 温度下,生长 500nm 的 SiO_2 层。光刻离子注入区窗口,进行硼离子注入。第二次氧化(500nm 左右),光刻栅区,并在 950℃ 温度下含有 6% HCl 的氧气氛中生长 10~50nm 栅氧化层。光刻接触孔,用高频溅射法溅射 Ti 和 Au 合金。Ti 和 Au 合金电极光刻之后甩胶,在上面光刻出栅区,然后高频溅射 Pd,去胶形成 Pd 栅电极,在氮气氛中 400℃ 温度下退火 90min。最后切片,封装。

在整个制备过程中,关键的工艺如下:

(1) Pd 栅电极。Pd-MOSFET 氢敏元件的灵敏度和稳定性受 Pd 膜的结构及厚度的影响较大。Pd 膜厚度减小,灵敏度可提高,但稳定性变差;膜厚增大则相反。当膜厚超过 140nm 时对氢气则失去敏感特性。一般 Pd 膜厚度取 20nm 左右。为了提高稳定性,Pd 层淀积后,采用适当工艺进行退火。

(2) 栅氧化层。为了减小 Na^+ 等污染,提高元件的稳定性,在 HCl 气氛中氧化或增加一层 Al_2O_3 钝化层。在栅氧化层制备中,应注意环境的清洁度及水的纯度(电阻率 $\geq 15\text{M}\Omega$)。薄栅氧化层能够减少 SiO_2 中 Na^+ 对阈值电压的影响。所以一般栅氧化层厚度在 10~50nm 为宜。

(3) 由于元件需在 150℃ 温度下工作,并暴露在空气中,电极材料必须耐高温氧化。可用 Ti 和 Au 合金电极材料代替一般的 Al 电极材料。芯片制成后,固定在一般金属管壳的管座上。要注意使芯片与管壳有良好的绝热性能,以保持元件的工作温度。经压焊后,可带上保护罩,用时再打开。

3.7.4 H_2S 气敏 Pd 栅 MOS 管

硫化氢(H_2S)对人体有很大危害性,低浓度下就可以造成人体多种疾病。对硫化氢进行迅速准确的探测,具有重要的实际意义。Pd 栅 MOS 场效应管对硫化氢具有良好的敏感

特性,尤其在低浓度下,硫化氢浓度变化与 MOS 管阈值电压变化有较好的线性关系。

1. 硫化氢气敏传感器的工作原理

硫化氢气敏 Pd 栅 MOS 晶体管的结构与氢气敏 Pd 栅 MOS 晶体管基本相同。通常采用 P 型沟道 MOS 管, Pd 栅厚度为 100nm。硫化氢被吸附在催化金属 Pd 栅表面,分解成氢原子和硫原子。



反应生成的氢原子有一部分通过扩散穿过 Pd 膜到达金属/氧化物界面,形成偶极层,使 MOS 管的阈值电压发生漂移。另一部分氢原子与空气中的氧发生反应。



式中, C_1 、 C_2 、 C_3 为反应速度常数。

硫化氢分解生成的硫原子也会和空气中的氧发生反应生成 SO_2 。

2. 硫化氢气敏传感器的特性

Pd 栅 MOS 管对硫化氢气敏特性的测量原理和电路与氢敏 Pd 栅 MOS 管类似。硫化氢浓度为 50ppm, 温度为 145℃ 时, 气敏传感器对硫化氢的响应如图 3-48 所示。当气敏传感器置于 H_2S 中, MOS 管阈值电压 V_T 迅速增大, 经十几秒可接近最大响应值 $\Delta V_{T\text{max}}$ 。除去 H_2S 后, 阈值电压 V_T 减小得比较缓慢。气敏传感器对 H_2S 的响应速度随温度的升高而加快。

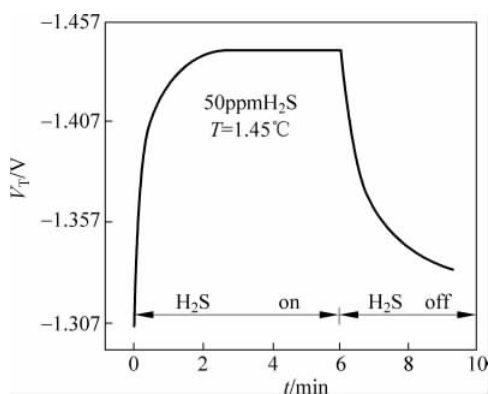


图 3-48 气敏传感器对硫化氢的响应

3.8 微热板基气体传感器

传统的旁热式气体传感器存在功耗大、一致性差、阵列化难度大、难以集成等缺点。针对于此, 发展了 MEMS 技术与半导体氧化物敏感材料制备技术相结合的微热板基气敏元件。微热板具有加热功率低、热电响应速度快、与集成电路工艺兼容性好等优点, 成为改善气体传感器性能的最佳加热平台。微热板结构如图 3-49 所示, 微热板由 4 个桥臂支撑, 包括悬空介质薄膜以及薄膜电阻, 当电流通过薄膜电阻时, 电阻产生的焦耳热一部分用于加热

微热板,另一部分以传导、对流和辐射的方式耗散于周围环境中。悬空结构使微热板具有非常小的热惯性和较高的电热耦合效率。微热板下部的硅衬底被腐蚀掉,热传导的通道减少,从而使其达到预定工作温度的加热功率显著降低。例如,某微热板使用100mW左右的功率就可以达到300℃。

采用厚膜、薄膜工艺在微热板上制备对不同气体敏感的薄膜,得到不同类型的微热板基气体传感器。例如,在微热板上,利用Sn源热蒸发技术制备 SnO_2 纳米线,可构成乙醇气体传感器,可以在较低功耗下工作;通过微滴喷射技术在微热板上制备 TiO_2 敏感薄膜,可检测甲醇气体,具有较快的响应速度;将 SnO_2 -NiO纳米粉体构成的浆料涂覆在微热板上,烧结后,可构成 SnO_2 -NiO甲醛传感器,结构如图3-50所示。由于采用了MEMS技术,使微热板基气体传感器阵列化、与信号处理电路的集成成为可能。微热板基气体传感器已经成为新一代半导体气体传感器的典型代表。

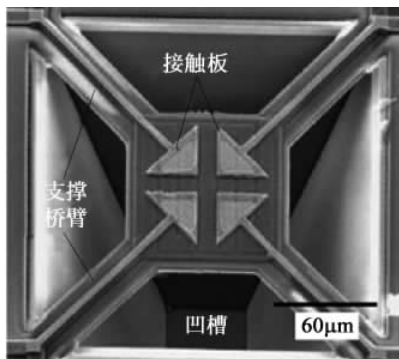


图 3-49 微热板结构

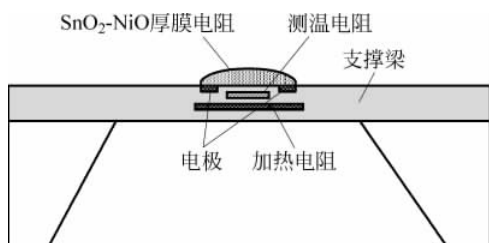


图 3-50 微热板基 SnO_2 -NiO 甲醛传感器

3.9 气敏传感器特性参数的测试条件与装置

通常影响气敏元件的测量因素有环境气氛、气体成分和分压、温度和湿度及时间和地点等。标定气敏元件,一般要给出两种条件:①正常空气条件或洁净空气条件,以标定元件的初始电参数;②含有一定浓度检测气体的气氛条件,以检测元件的电参量随不同气体和浓度变化。同时还要求有监控温度和湿度的装置。气敏传感器的综合测试装置如图3-51所示。

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。使用洁净空气时,要注意不含水分,调整空气湿度可用加湿器。但在实际应用中,由于受到条件限制,许多地方都用室内空气替代。

2. 测试箱

测试箱容积视测试器件数量而定。测试箱材料要选用与气体不发生反应的金属、玻璃或塑料,测试箱的形状可以做成方形或圆形。

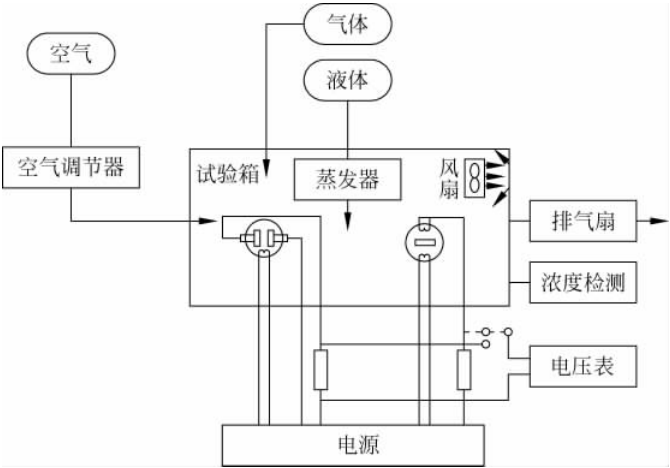


图 3-51 气敏传感器综合测试装置

3. 电源

测试用电源可用直流也可以用交流电源。但由于直流电源存在极性问题,对于高精度测量要注意直流电源极性保持一致。加热电极用恒压源或恒流源。

4. 电压表

用来测量负载电阻上的电压,对电压表的要求是输入阻抗要高,最好选用输入阻抗大于1MΩ 的数字电压表。

5. 排气扇

变换测量时,或两次连续测试的间隔中,一定要排尽测试箱内残留气体,特别是测试有机溶剂蒸气(如三氯乙烯)时,排气扇排气能力要求每分钟排气量大于测试箱容积的10 倍。

6. 待测气体

气体浓度可通过改变注入气体体积进行调整。在测液体蒸气时,可通过注入测试箱内液体量来调整。

3.10 气敏传感器的应用

气体传感器的应用十分广泛,下面介绍一种氢气浓度检测电路。Pd-MOSFET 是一种性能比较理想的氢敏元件。它对空气中氢含量在4%以内时,具有较好的线性,可以用来对氢气浓度进行定量检测。氢气浓度测量电路如图 3-52 所示,图中 T₁ 为 Pd-MOSFET 氢敏器件,其栅极和漏极短路,即 P-MOSFET 始终工作于饱和区。这样漏极电流 I_D 与漏源电压 V_{DS} 关系为

$$I_D = \beta(V_{DS} - V_T)^2 \tag{3-36}$$

式中,β=ε_{OX}ε₀μW/(2t_{OX}L),ε_{OX} 为 SiO₂ 介电常数;ε₀ 为真空介电常数;t_{OX} 为 SiO₂ 层厚度;μ 为载流子迁移率;W 为沟道宽度;L 为沟道长度。

当保持电流 I_D 为常数时,必然有 ΔV_{DS}=ΔV_T 的关系。所以通过测量 V_{DS} 的变化量

ΔV_{DS} 就可以得到阈值电压 V_T 的变化量 ΔV_T , 根据预先制作好的氢气浓度与 ΔV_T 关系的标准曲线, 就可以求出氢气浓度。

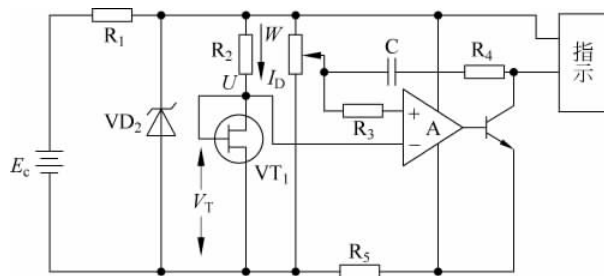


图 3-52 氢气浓度检测电路

小结

本章首先阐述了金属氧化物如何实现半导体化, 然后重点介绍了表面电阻控制型气体敏感元件、氧化锌 (ZnO) 表面电阻控制型气敏元件、氧化铁 (Fe_2O_3) 系传感器、半导体氧敏元件、 ZrO_2 浓差电池型氧传感器、催化金属栅场效应气敏传感器等元件的工作原理、制作工艺及特性参数, 最后叙述了微热板基气敏传感器的原理、气敏传感器特性参数的测试条件与装置及气敏传感器的简单应用。探索新工艺、开发新材料、探讨新机理, 必将会使半导体气敏传感器的研究与开发进入一个崭新的阶段, 对于减少气体爆炸、火灾等事故的发生将起到更大的作用。

习题

1. 填空题

(1) 人为在金属氧化物能带结构的禁带中形成或增加附加能级的过程称为金属氧化物的半导体化。对于金属氧化物, 氧空位形成_____能级, 而金属空位形成_____能级。

(2) 对于增强型 MOSFET, 当栅极吸附了被测气体后, 栅极 (金属) 的功函数与半导体的表面状态发生改变, 从而使_____相应改变, 这样就可以测定被测气体的性质和浓度。

(3) 二极管式气敏传感器包括肖特基二极管型和 MOS 二极管型, 肖特基二极管气敏传感器是利用其_____特性随检测气体浓度变化的特性对气体进行检测, 而 MOS 二极管气敏传感器是利用 MOS 二极管的_____特性随测气体浓度变化的特性对气体进行检测。

(4) 表面电阻控制型气敏元件主要有 SnO_2 和 ZnO 等, 按加热方式不同, 烧结型 SnO_2 气敏元件可分为_____和_____两种。

2. 选择题

(1) 下列哪一项是非电阻型半导体气敏元件? ()

- A. Ag_2O B. SnO_2 C. ZnO D. TiO_2

- (2) 可提高 SnO_2 气敏元件灵敏度的添加剂有()。
- A. 钨 B. 二氧化钍 C. 铂 D. 氧化镁
- (3) 电阻型气敏传感器中的加热器给传感器加热是为了()。
- A. 加速气体吸附和氧化还原反应 B. 去除吸附在表面的油雾和尘埃
- C. 去除传感器中的水分 D. 起温度补偿作用
3. 为什么气敏元件都附有加热丝?
4. 试解释 SnO_2 气敏原理。
5. 简述烧结型 SnO_2 气敏元件的制备工艺。