

实现气敏元件灵敏度倍增的一种方法

吴兴惠 李艳峰 周桢来 田子华

(云南大学物理系, 昆明 650091)

摘要 本文提出一种提高气敏元件灵敏度的方法, 这种方法可实现灵敏度的倍增。元件结构为 N-P 型, 元件的工作机制是互补倍增原理。研究表明, 在适当条件下, 整体气敏元件的灵敏度等于构成它的 N、P 两种敏感体各自灵敏度的乘积。此外, 这种新型气敏元件还可提高热稳定性, 减小零点漂移, 甚至提高选择性等。本文在理论上给出了实现上述特性的条件。

EEACC: 0670, 8280, 1130, 1265B, 1290

1 引言

半导体电阻式气敏元件由于其灵敏度高, 制作工艺不复杂, 使用方便灵活等优点, 因而成为气敏元件中发展最快、应用最广的一类, 且品种也越来越多, 检测气体种类也在迅速增加, 已从可燃、易爆气体的检测发展到毒气、香气、臭气、食品新鲜度的检测。在半导体及 IC 生产用气体中, 有的毒性很大, 要求检测的浓度在 1—10ppm, 甚至要求 ppb 级。从预防中毒, 保障人身安全方面考虑, 很多时候都要求向低浓度检测延伸。如, 防止慢性中毒, 8 小时劳动允许浓度, 对 H_2S 其平均值为 15ppm, 对 CO 为 50ppm, 防止急性中毒, 15 分钟内暴露的允许浓度, H_2S 为 100ppm, CO 为 400ppm。

就提高半导体电阻式气敏元件灵敏度的方法而言, 目前采用的方法有: (1) 添加催化剂, 提高气敏材料的活性^[1,2]; (2) 材料超微粒化^[3]; (3) 寻找新的敏感特性好的材料^[4,5]。然而, 采用这些方法提高气敏元件的灵敏度是有一定限度的, 目前的元件很难实现 ppb 级的检测。为解决此问题, 我们认为必须在此基础上引入新的概念和方法。在此, 我们提出一种提高气敏元件灵敏度的新方法。这种方法的出发点是互补增强原理。基于这种原理的新型元件由两种不同导电类型的敏感体组成, 构成 N-P 结构。由于互补增强作用, 这种元件可有效地实现高灵敏度。此外, 在一定条件下还可提高元件的热稳定性和选择性。

2 理论分析

图 1 为现行气敏元件的原理图。图中 R_L 为固定电阻, 不随气体浓度而变; 此时仅有气敏元件电阻随待测气体浓度而变。就 N 型气敏材料而言, 其电阻随气体浓度的增加而减小, 对于 P 型材料则随气体浓度的增加而增加。若将 R_L 变为对气体敏感的敏感体, 则

其电阻将随气体浓度的变化而变化.当满足一定条件时,可使输出信号电压随气体浓度的变化比 R_L 为固定电阻时大,从而提高了灵敏度.因此,我们提出一种新型结构气敏元件(其原理示意图如图2所示),这种新型结构气敏元件由两种不同的敏感体 A、B 构成,敏感体 A、B 的材料分别为 N 型和 P 型气敏材料.利用两个敏感体的不同气敏特性,可使作为输出信号电压的分压较 R_L (相当于此时 B 的部分)固定不变时增加更多,从而实现了上述设想.我们将这种满足一定要求的两种敏感体构成的新型气敏元件称为倍增型气敏元件.这种元件不仅有高的灵敏度,而且还可提高热稳定性,增强抗湿度能力,下面分别对这些特性进行讨论.

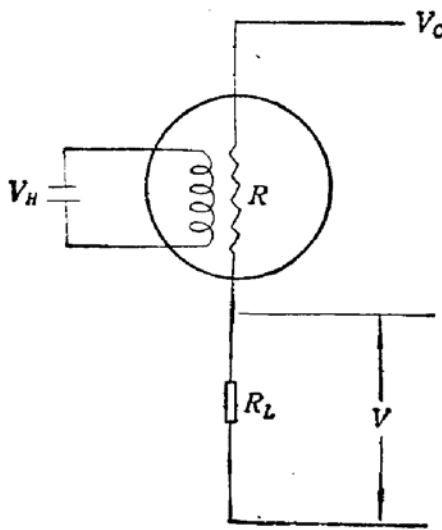


图1 现行气敏元件原理图

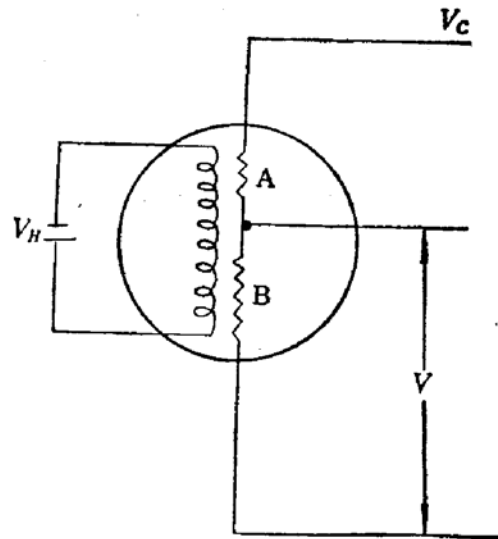


图2 倍增型气敏元件原理图

2.1 倍增型气敏元件的灵敏度

设构成倍增型气敏元件的两种敏感体 A、B 在清净空气中的电阻分别为 R_A 、 R_B , 与此相应的元件的输出信号电压(即 R_A 、 R_B 上的分压)为 V , 而接触待测气体后 A、B 的电阻分别变为 R'_A 、 R'_B , 与此相应的输出信号电压为 V' , 则元件的灵敏度定义为

$$\beta = \frac{V'}{V} \quad (1)$$

而敏感体 A、B 的灵敏度则分别定义为

$$\beta_A = \frac{R_A}{R'_A} \quad (2)$$

$$\beta_B = \frac{R'_B}{R_B} \quad (3)$$

由图2可得:

$$V = \frac{R_B}{R_A + R_B} V_C \quad (4)$$

$$V' = \frac{R'_B}{R'_A + R'_B} V_C \quad (5)$$

利用(2)–(5)式,则(1)式可改写为

$$\beta = \beta_A \beta_B \left(\frac{1 + \frac{R_B}{R_A}}{1 + \frac{R'_B}{R'_A}} \right) \quad (6)$$

下面对各种可能情况进行讨论。

2.1.1 $R_A \gg R_B$ 的情况

$$\beta \approx \begin{cases} \beta_A \beta_B & (R'_A \gg R'_B) \\ \frac{1}{2} \beta_A \beta_B & (R'_A \approx R'_B) \\ \beta_A \beta_B \frac{R'_A}{R'_A + R'_B} & (R'_A < R'_B) \end{cases} \quad (7)$$

2.1.2 $R_A \approx R_B$ 的情况

$$\beta \approx \begin{cases} \beta_A \beta_B \left(\frac{2}{1 + \frac{R'_B}{R'_A}} \right) < 2\beta_A \beta_B & (R'_A > R'_B) \\ \beta_A \beta_B & (R'_A \approx R'_B) \\ \beta_A \beta_B \left(\frac{2}{1 + \frac{R'_B}{R'_A}} \right) > 2\beta_A \beta_B & (R'_A < R'_B) \end{cases} \quad (8)$$

2.1.3 $R_A < R_B$ 的情况

$$\beta \approx \begin{cases} \beta_A \beta_B \left(\frac{1 + \frac{R_B}{R_A}}{1 + \frac{R'_B}{R'_A}} \right) > \beta_A \beta_B & (R'_A > R'_B) \\ \beta_A \beta_B \left(\frac{1 + \frac{R_B}{R_A}}{2} \right) > \beta_A \beta_B & (R'_A \approx R'_B) \end{cases} \quad (9)$$

$$\beta = \beta_A \beta_B \left(\frac{1 + \frac{R_B}{R_A}}{1 + \frac{R'_B}{R'_A}} \right) \begin{cases} > \beta_A \beta_B & \left(\frac{R_B}{R_A} > \frac{R'_B}{R'_A} \right) \\ \approx \beta_A \beta_B & \left(\frac{R_B}{R_A} \approx \frac{R'_B}{R'_A} \right) \\ < \beta_A \beta_B & \left(\frac{R_B}{R_A} < \frac{R'_B}{R'_A} \right) \end{cases} (R'_A < R'_B) \quad (10)$$

由上面的讨论看出,除部分情况外,多数情况均可使元件的灵敏度 β 大于或等于 $\beta_A \cdot \beta_B$ 。

2.2 元件的选择性

关于气敏元件的选择性有很多种定义,这里我们采用如下的定义。设敏感体 A 对待测气体 (I) 的灵敏度为 β_{AI} , 对于干扰气体 (II) 的灵敏度为 β_{AII} , 则将此敏感体对这两种气体的分辨率定义为:

$$\alpha_A = \frac{\beta_{AI}}{\beta_{AII}} \quad (11)$$

同样地,将敏感体 B 和整体气敏元件对这两种气体的分辨率分别定义为

$$\alpha_B = \frac{\beta_{BI}}{\beta_{BII}} \quad (12)$$

$$\alpha = \frac{\beta_I}{\beta_{II}} \quad (13)$$

β_{BI} 和 β_{BII} 分别为敏感体 B 对待测气体 (I) 和干扰气体 (II) 的灵敏度, β_I 、 β_{II} 分别为整体气敏元件对待测气体 (I) 和干扰气体 (II) 的灵敏度。

当整体气敏元件的灵敏度满足 $\beta = \beta_A \cdot \beta_B$ 时,利用(11)–(13)式可得整体气敏元件的分辨率为

$$\alpha = \frac{\beta_{AI}\beta_{BI}}{\beta_{AII}\beta_{BII}} = \alpha_A \cdot \alpha_B \quad (14)$$

由此看出,当构成整体气敏元件的两种敏感体 A、B 都对待测气体 (I) 有一定的选择性,即 $\beta_{AI} > \beta_{AII}$, $\beta_{BI} > \beta_{BII}$ 时,整体气敏元件的分辨率 α 将比单一敏感体的高。这说明,此种结构有可能提高气敏元件的选择性,且当满足上面所述的条件时,整体气敏元件的分辨率 α 等于两种敏感体分辨的乘积。

2.3 元件的热稳定性

当我们注意到构成整体气敏元件的两个敏感体均是半导体陶瓷时,则有

(1) 两种敏感体的温度系数均为如下形式

$$\gamma(T) = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (15)$$

(2) 在敏感元件的工作温区,不论是 N 型材料还是 P 型材料,其温度系数均为负。

从上述两点出发,利用(4)式,当温度由 T_1 变为 T_2 时,对于图 1,其在 T_1 和 T_2 时的输出信号电压分别为

$$V'_{T_1} = \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_c = \frac{V_c}{1 + \frac{R_1}{R_2}} \quad (16)$$

$$V'_{T_2} = \frac{R_2 \cdot V_c}{R_2 + R_1 + R_1 \cdot \gamma_1(T_1)\Delta T} = \frac{V_c}{1 + \frac{R_1}{R_2} [1 + \gamma_1(T_1)\Delta T]} \quad (17)$$

其中, $\Delta T = T_2 - T_1$, $\gamma_1(T_1)$ 为敏感元件的温度系数, R_1 为在温度 T_1 时元件在清净空气中的电阻, R_2 为负载电阻(取样电阻), V_c 为元件的工作电压。对于图 2,设元件在 T_1 和 T_2 时的输出信号电压分别为

$$V_{T_1} = \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_c = \frac{V_c}{1 + \frac{R_1}{R_2}} \quad (18)$$

$$V_{T_2} = \frac{R_2[1 + \gamma_2(T_1)\Delta T]V_c}{R_1[1 + \gamma_1(T_1)\Delta T] + R_2[1 + \gamma_2(T_1)\Delta T]}$$

$$= \frac{V_c}{1 + \frac{R_1}{R_2} \left[\frac{1 + \gamma_1(T_1)\Delta T}{1 + \gamma_2(T_1)\Delta T} \right]} \quad (19)$$

其中, γ_1, γ_2 分别为敏感体 A、B 的温度系数, R_1, R_2 分别为它们在 T_1 时在清净空气中的电阻。

采用文献[6]的讨论方法, 我们可以得出如下结论: 当整体气敏元件的两种敏感体的温度系数相等或近似相等或 $|\gamma_1| > |\gamma_2|$ 时, 则由它们构成的倍增型气敏元件的输出信号电压的温度漂移就比原来结构的小, 就可获得好的热稳定性。

3 实验

在上述理论的指导下, 我们试作了一种 N-P 结构的气敏元件。其中, 构成敏感体 A 的 N 型材料是以 SnO_2 等为主要成份的合成料, 而构成敏感体 B 的 P 型材料则是以 Co_2O_3 或 Cr_2O_3 为主要成份的合成料。利用掺杂和控制工艺条件, 如烧结温度、电极长短等使 A、B 两部分的电阻在清净空气中时满足 $R_A > R_B$ 。制作出的元件管芯的剖面如图 3 所示。在加热电压为 5V 时, 其整体元件的灵敏度 β 与各敏感体的灵敏度 β_A, β_B 的值随乙醇气浓度的变化如图 4 所示。

由图 4 看出, 由 N-P 结构构成的整体气敏元件的灵敏度均比构成它的各敏感体的灵敏度高, 且成倍增关系。对于乙醇气而言, 其灵敏度 $\beta > 15$, 这表明元件可用于检测 ppm 以下

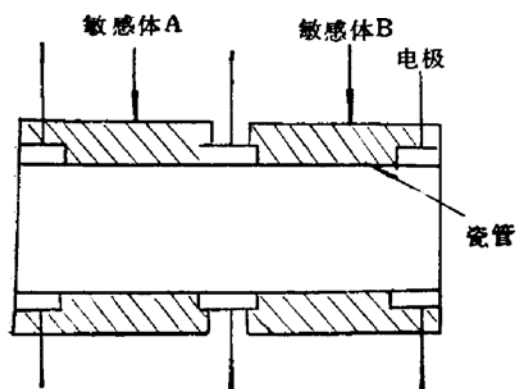


图 3 N-P 结构气敏元件管芯剖面图

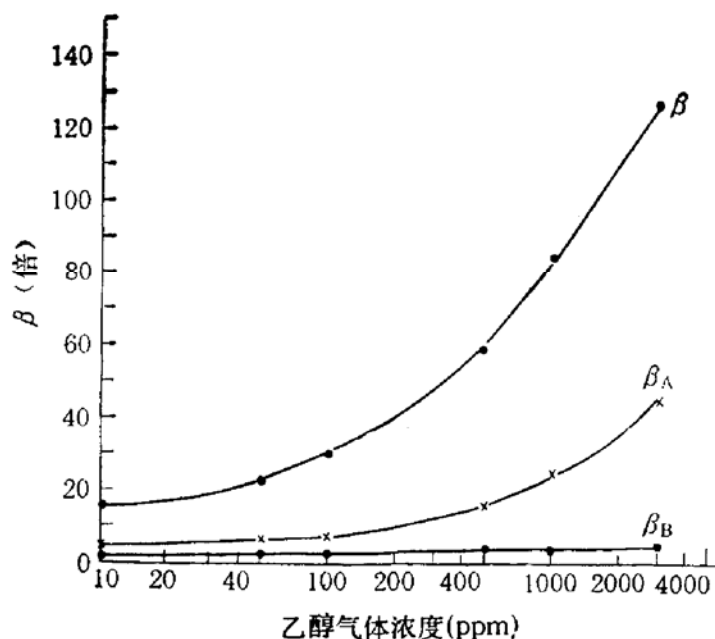


图 4 整体气敏元件的灵敏度 β 及敏感体 A、B 的灵敏度 β_A, β_B 随乙醇气体浓度的变化

甚至到几十 ppb 的浓度。若材料选择得好, 敏感体 A、B 对待测气体的灵敏度更高, 则实现 ppb 级的检测是不成问题的。

该种元件对丁烷、汽油等气体 also 具有很高的灵敏度。这说明, 利用我们提出的原理可制作出对各种气体都较敏感的真正广谱型气敏元件。

我们对所作元件的热稳定性进行了测量。元件温度我们用元件加热电压 (加热电阻

固定)来标志,所得结果如图 5 所示。曲线 A 为将敏感体 A 看作一单独的气敏元件时,其在清净空气中的输出电压随加热电压的变化;曲线 B 则为将敏感体 B 看作一独立的气敏元件时,其在清净空气中的输出电压随加热电压的变化;曲线 A+B 则由敏感体 A、B 构成的新型结构气敏元件在清净空气中时,其输出电压随加热电压变化的情况。由图看出,当加热电压从 3V 变化到 5.5V 时, A 的输出信号电压从 40mV 变化到 340mV, B 的输出信号电压从 106mV 变化到 1235mV, 它们的变化均接近一个量级, 而整体气敏元件在清净空气中的输出信号电压则只从 58mV 变化到 70mV, 几乎不变。这说明这种元件有极好的热稳定性, 有强的抗环境温度变化的能力。

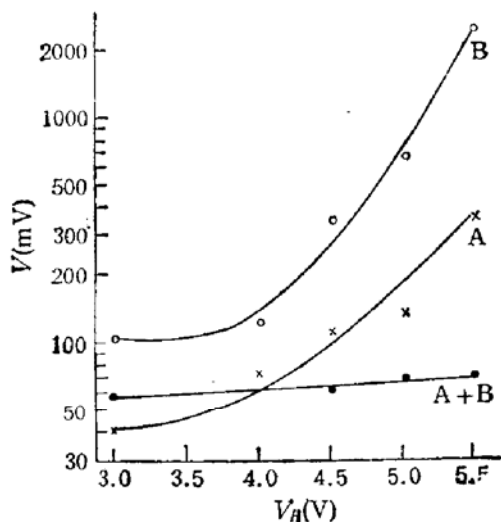


图 5

4 结语

前面的理论分析和实验结果表明, N-P 型气敏元件具有如下的一些优点:

1. 当构成整体气敏元件的两种敏感体满足上面理论分析所述条件时, 由于倍增原理, 整体气敏元件的灵敏度可等于构成它的两种敏感体的各自灵敏度的乘积, 从而获得了灵敏度的倍增。故可使气敏元件的检测极限从 ppm 级提高到 ppb 级。

此外, 由于整体气敏元件的灵敏度等于构成它的两种敏感体的灵敏度的乘积, 在互补原理的作用下还可使整体气敏元件对各种气体的灵敏度得到互补, 实现对多种气体的高灵敏度检测, 从而获得真正的广谱型(通用型)气敏元件。

2. 当构成整体气敏元件的两种敏感体对相同气体都具有一定的选择性时, 则此种倍增型气敏元件还可实现选择性倍增。在满足 2.2 中所述条件时, 整体气敏元件的选择性等于各敏感体选择性的乘积, 从而提高了选择性。

3. 当构成整体气敏元件的两种敏感体满足 2.3 中所述的条件时, 还可提高热稳定性和减小零点漂移, 或在较大的自由度下使其热稳定性较原结构气敏元件的好。

除上述优点外, 此种新型元件还可改善初期弛豫时间和增强抗环境湿度干扰的能力。关于这些特性的讨论, 我们将在另文中进行。

4. 上述理论是一通用的理论, 对各种具有不同气敏特性的材料组合均适用。采用不同特性的材料, 则可组合制备出不同特性的高灵敏度、高热稳定性的气敏元件。

参 考 文 献

- [1] G. S. V. Coles and G. Williams, *Sensors and Actuators*, B, 1991, 3:7-14.
- [2] Chaonan Xu *et al.*, *Sensors and Actuators B*, 1991, 3: 147-155.
- [3] 阿部 博, センサ技術, 1987, 7(2): 49-52.
- [4] Wu Xinghui *et al.*, Research on ZnSnO_3 ethanol gas sensors. Proc. 1989, Intern. Sensors and

Their Applications IV, London: UK, 99—101.

[5] 程英芳等, 传感技术学报, 1992, 5(2): 35—38.

[6] 吴兴惠等, 半导体学报, 1993, 14(7): 439.

Approach to Achieve High Sensitivity Gas Sensor

Wu Xinghui, Li Yanfeng, Zhou Zhenlai and Tian Zihua

(Physics Department of Yunnan University, Kunming 650091)

Abstract A new approach to improve the sensitivity of semiconductor gas sensors is put forth. This gas sensor has a N-P structure and works with high sensitivity. The operating mechanism of the sensor is based on the compensation multiplication principle. The results suggest that under proper conditions, the sensitivity of the compound gas sensor is equal to the product of the respective sensitivity of the two sensitive bodies N and P. The gas sensor has higher thermostability, smaller zero drift and better selectivity. The conditions to achieve these characteristics of gas sensor are presented.

EEACC: 0670, 8280, 1130, 1265B, 1290