

半导陶瓷湿度传感器的组分分析

胡 绪 洲

(云南大学物理系 昆明 650091)

摘要 本文研究一种用 ZrO_2 , SiO_2 , Nb_2O_5 和 P_2O_5 为原料的半导陶瓷湿度传感器. 它的组分是用扫描电子显微镜, X 射线衍射仪和 X 射线能谱仪进行分析. 几种氧化物粉末在高温下烧结成由许多微小晶粒组成的多孔半导陶瓷. 晶粒周围环绕着 $Nb_{0.2}Zr_{0.8}O_{2.1}$, $ZrNb_{14}O_{32}$, ZrP_2O_7 以及 $Nb_{44}P_2O_{115}$ 复合物. 这些固溶体能够降低晶粒之间的电阻. 大气水分子的吸附和毛细凝聚进一步加强了传感器电导.

PACC: 6116D, 6110F; EEACC: 0540, 7230

1 样品制备

分析纯的几种氧化物细小粉末, 按照表 1 所述的摩尔比称量, 并且用蒸馏水混合后放在玛瑙研钵内仔细磨.

表 1 基本原材料和掺杂剂(摩尔比)

样 品 号	ZrO_2	SiO_2	P_2O_5	Nb_2O_5	Y_2O_3	Li_2CO_3	H_2O
1	1	0.1	0.3	0.2			1.5
2	2		0.3		0.2	0.1	1.5
3 n p	1		0.2	0.1	0.1		1.5
4 n p	1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	1.5

在 200 kg/cm^2 的油压机压力下制成圆片, 直径为 20 mm, 厚度约 1—2 mm. pn 结型样品的 n 面掺杂 Y_2O_3 , 由于一个分子的 Y_2O_3 占据两个分子的 ZrO_2 位置时, 形成一个氧离子缺位, 能够束缚两个电子以维持电中性, 因此起施主作用; p 面掺杂 Nb_2O_5 , 形成氧离子过剩, 起受主作用.

胡绪洲 男, 1940 年, 副教授, 从事半导体器件教学和科研工作, 1992 年 6 月, 《多元氧化物陶瓷湿敏元件》取得中国专利局的发明专利证书(第 14286)号
1993 年 4 月 30 日收到初稿, 1993 年 11 月 8 日收到修改稿

在与空气连通的电炉内烧结，硅碳棒加热的管式电炉从室温开始缓慢升温至 1000℃或 1300℃，电阻式传感器只需烧结到 1000℃，pn 结式传感器则要求到 1300℃，在最高温度恒温两小时，断电随炉自然冷却。

用银浆在两个表面分别烧制一对梳齿状电极，两用银锡焊料连接铜丝引线，就可以作为大气湿度的传感器^[1]。

表 2 列出四种样品的电学参数随环境湿度变化的实测数值。湿度传感器的两个表面通过人为掺入不同杂质或改变烧结环境，有意形成浓度差，因此两个表面电阻和面间体电阻各有不同的湿阻特性规律。在不外加偏置电源的情况下，面间浓差电动势也随环境湿度改变。有关湿敏特性，另有文章介绍^[2]。

表 2 湿度传感器的电学参数同温度的关系

相对湿度(%)		15	25	35	45	55	65	75	85	95	100
正面阻抗 (MΩ)	1	170	83	29	11	6.6	1.6	0.15	0.06	0.03	0.003
	2	120	58	9.7	3.8	2.2	1.6	0.13	0.05	0.04	0.002
	3	200	190	180	170	50	5	0.9	0.15	0.04	0.004
	4	150	27	11	10	3.2	1.8	0.7	0.08	0.04	0.002
负面阻抗 (MΩ)	1	170	120	43	15	8.1	1.6	0.15	0.06	0.04	0.005
	2	120	49	8.0	2.7	1.6	0.8	0.09	0.05	0.03	0.001
	3	190	150	140	120	40	5	3.5	2.0	0.09	0.007
	4	0.4	0.4	0.35	0.30	0.10	0.08	0.06	0.02	0.01	0.003
面间阻抗 (MΩ)	1	1.3	0.85	0.45	0.40	0.25	0.14	0.08	0.05	0.03	0.003
	2	5.0	1.2	1.0	0.7	0.2	0.12	0.08	0.05	0.04	0.001
	3	28	3.5	2.0	1.2	0.8	0.5	0.1	0.07	0.05	0.008
	4	3	0.9	0.3	0.12	0.1	0.07	0.05	0.03	0.02	0.003
面间无源 开路电压 (MV)	1	600	540	490	430	350	200	90	80	40	2.2
	2	540	500	470	350	310	270	120	100	40	2.6
	3	600	550	540	470	400	300	270	90	40	7.2
	4	600	520	400	310	260	210	100	50	38	3.6
面间无源 短路电流 (MA)	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.6	1.0	1.4	1.6	9
	2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0	10
	3								0.1	0.2	17
	4	0	0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	39

2 扫描电子显微像

样品表面的微区形貌，通常是观察图像清晰的二次电子像；但是要辨别杂质和中间相化合物，还需对分析背散射电子、电压衬度、电子束感生电导等图像^[3]。有时还借助于二次离子质谱^[4]，以及俄歇电子能谱^[5]。本文只给出应用英国剑桥公司的 S-100 型扫

描电子显微镜拍摄的一些有代表性的微区形貌的二次电子像,如图1所示(见图版I).在崎岖不平的半导体陶瓷表面,显露出无数的孔洞和毛细管,有利于对大气中的水分子充分地吸附和毛细凝聚,使用照片顶部的标准尺可以估计它们的直径.图2(见图版I)是半导体陶瓷体中主要氧化物的晶粒. ZrO_2 在常温下为单斜晶系,温度约 1020°C 时变为正方晶系,当添加其它氧化物杂质后在高温下形成的正方晶系在常温下也稳定化. Nb_2O_5 是柱状单斜微晶, Y_2O_3 是六方晶系, SiO_2 为网状结构的非晶粉末, P_2O_5 为来自 H_3PO_4 的非晶体.

普通物理给出毛细凝聚水的最大半径同大气相对湿度 X 的关系是

$$r_{\max} = - \frac{2\gamma\mu}{\rho RT \ln X}$$

式中,水密度 $\rho=1$ 克/厘米³,水表面张力系数 $\gamma=72.75$ 达因/厘米,水分子量 $\mu=18$,气体常数 $R=8.3\times 10^7$ 尔格/度·克分子,室温 $T=300$ K.代入上式得到

$$r_{\max} = \frac{1.05 \times 10^{-7}}{\ln X^{-1}}. (\text{厘米})$$

当取 $X=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ 和 0.95 时,依次得 $r_{\max}=45.60, 65.24, 87.21, 114.59, 151.48, 205.56, 294.37, 470.56, 996.58$ 和 2047.18 毫微米.这就是制作多孔半导体陶瓷时,根据不同程度的测湿范围,必须控制的最大半径.过大的孔洞,必然引起陶瓷体电阻率的增大,高电阻给电路应用带来困难.图1和图2中的最大孔径约两微米,如果圆柱形孔洞的一端封口,那么大气相对湿度达到最大值 $X=1=100\%$ 时,水分子的毛细凝聚就在所有半径直到两微米的孔洞中发生;若洞的两端开口,则半径小于 $r_{\max}/2=1$ 微米的孔洞才被水装满.

图3(见图版I)是主要氧化物晶粒之间的复合物,晶粒尺寸很小,没有呈现出对称规则的几何外形.图4(见图版I)表明,复合物比较紧密地聚积在一些主要氧化物的晶粒周围,显然填充了某些孔洞或改变孔径大小.选择掺杂剂时,已经考虑到几种氧化物在高温烧结时形成的复合物应有较低的电阻率,以使减小陶瓷体的固有电阻;同时还希望复合物容易吸湿潮解和脱水平燥,因此进一步提高了湿敏特性.

3 X 射线衍射谱

在室温下,样品内的复合物,采用日本理学电机公司生产的D/max-3B型X射线衍射仪来识别.图5为湿度传感器1号样品的X射线衍射谱,计算机打印出五十三个衍射峰的详细数据,本文不需要列出.仅把一些有关的标准样品的标准谱并列在衍射谱下面,以便比较识别,标准谱一端的数字是粉末衍射检索卡片编号^[6].有些标识谱线用虚线画出,表示它与某个衍射峰的位置稍有偏离,在色荧光屏上是以不同的颜色显示.

将湿度传感器样品的衍射谱同八条标准谱逐一比较看出,它们的主要特征峰位置大多数重合得很好,只有少数几条虚线略有偏移.在八个标准样品中,有四个单一氧化物:单斜 ZrO_2 ($a=5.1477\text{\AA}$, $b=5.203$, $c=5.3156$, $\beta=99^\circ 23'$); 正方 ZrO_2 ($a=5.12$, $c=5.25$); 单斜 Nb_2O_5 ($a=22.1$, $b=7.638$, $c=19.52$, $\beta=118^\circ 15'$; 或 $a=7.348$, $b=$

5.962, $c=13.65$, $\beta=155^{\circ}30'$)；非晶 SiO_2 为网状结构。 P_2O_5 的标准谱同湿度传感器样品的各个衍射峰都不重合，表明在陶瓷体中 P_2O_5 不以单一氧化物形式存在，而同其它氧化物结合成复合物。

四个复合物标准样品是： $\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{2.1}$ ， $\text{ZrNb}_{14}\text{O}_{32}$ ， ZrP_2O_7 和 $\text{Nb}_{44}\text{P}_2\text{O}_{115}$ 。每种复合物都由两种单一氧化物在高温烧结温度下结合而成：

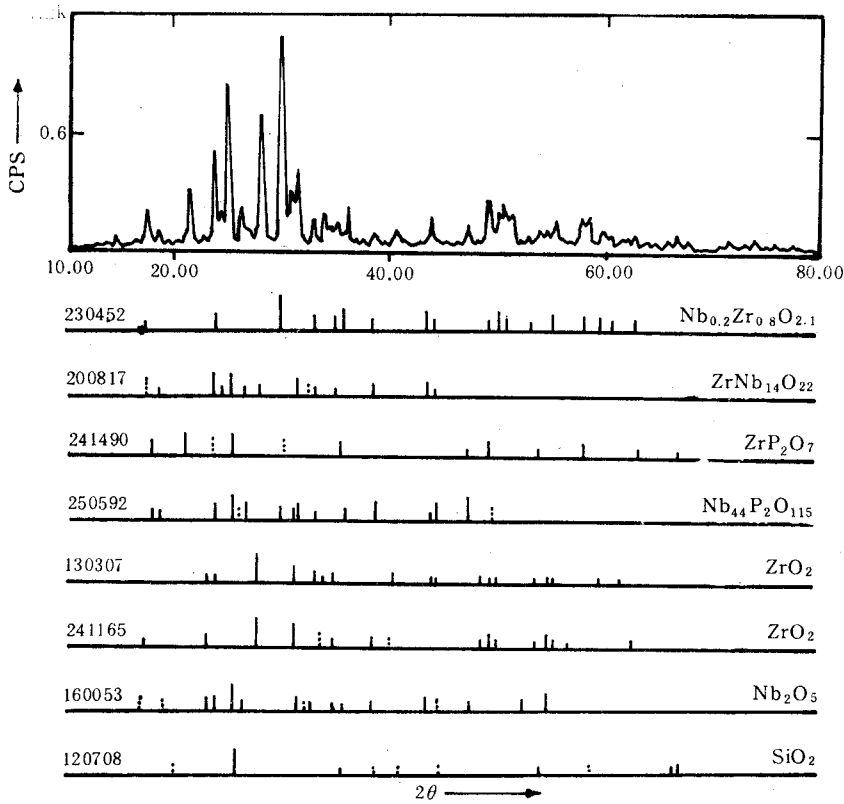
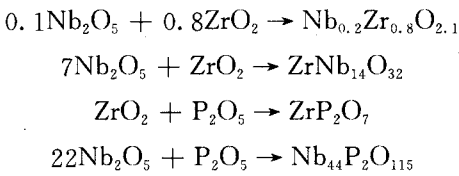


图 5 半导体陶瓷湿度传感器 X 射线衍射谱



复合物 $\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{2.1}$ 的非整数比下标，表示有正离子空位存在，它能使绝缘陶瓷体半导体化。磷酸酐 P_2O_5 和铌酸酐 Nb_2O_5 互相结合成的复合物 $\text{Nb}_{44}\text{P}_2\text{O}_{115}$ ，以及它们分别同锆酸酐结合成的 ZrP_2O_7 和 $\text{ZrNb}_{14}\text{O}_{32}$ ，不仅能降低陶瓷体的电阻率，而且能增加湿敏传感器对大气环境湿度变化的敏感性能。硅酸酐 SiO_2 的网状结构，有利于陶瓷体多孔结构的形成；也有利于表面电阻型湿度传感器的湿敏层与氧化铝衬底材料的沾附。

4 X 射线色散能量谱

半导陶瓷湿度传感器的组成元素和氧化物的定量测量，使用了美国制造的 TN-5500 型 X 射线能谱仪^[7]。在半导陶瓷湿度传感器 1 号样品的同一表面，任选三个有代表性的

微区，采用最细的扫描电子束去探测；记录被激发出来的 X 射线色散能谱，并由专用电子计算机按标准谱自动识别和打印出检索结果。图 6 为磷，硅，铌和锆的特征标识能量谱。

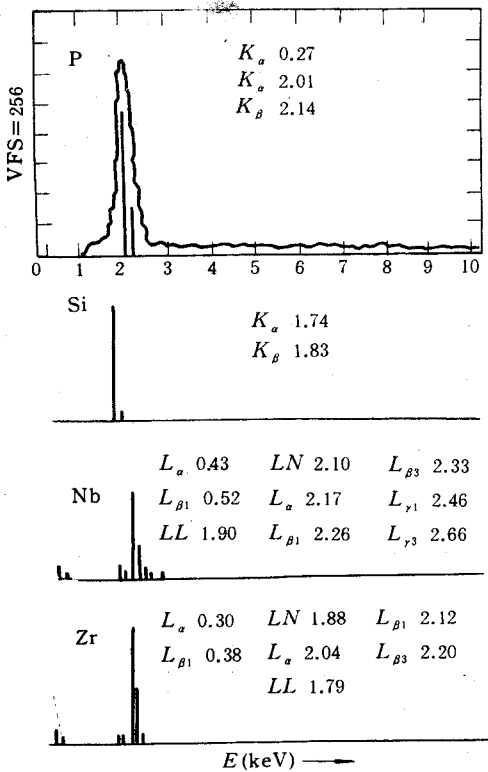


图 6 半导陶瓷湿度传感器的 X 射线色散能谱

表 3 列出三个测试点位置的组分；并且分别计算各组成元素的原子数百分比和重量百分比，以及归一化谱线强度比的平均值；同时也给出四种酸酐的数量百分比。对比表 1 和表 3 看出，1 号样品中四种氧化物的摩尔比在烧结前后发生了很大改变。若以 ZrO_2 含量作为比较基准 1，则在烧结前， SiO_2 、 Nb_2O_5 和 P_2O_5 各为 1/10、1/5 和 1/3；但是在烧结后，只有 Nb_2O_5 的比例 1/5 几乎不变， P_2O_5 大大减少， SiO_2 出奇地增大，甚至超过 ZrO_2 的含量。由此可见，在高温处理过程中， P_2O_5 大量挥发损失，而 SiO_2 极易聚积在样品表面层；在同一表面上， SiO_2 和 Nb_2O_5 趋于均匀分布， P_2O_5 很不均匀，然而 P_2O_5 和 ZrO_2 的总量分布也是均匀的。这表明，焦磷酸锆 (ZrP_2O_7) 对改善湿敏特性有重要作用。

表 3 半导陶瓷湿度传感器的组分(%)

测点号	元素-线系	归-化强度比	原子数百分比	重量百分比	分子式	氧化物百分比
I	P-K	0.007	0.39	0.46	P_2O_5	1.64
	Nb-L	0.086	1.41	5.02	Nb_2O_5	7.18
	Zr-L	0.471	8.41	29.28	ZrO_2	39.55
	Si-K	0.437	22.50	24.14	SiO_2	51.63
	O-K	0.091	67.29	41.11	—	—
II	P-K	0.084	3.73	4.99	P_2O_5	17.87
	Nb-L	0.087	1.17	4.69	Nb_2O_5	6.71
	Zr-L	0.314	4.33	17.06	ZrO_2	23.05
	Si-K	0.516	20.18	24.48	SiO_2	52.37
	O-K	0.133	70.59	48.78	—	—

续表 3

测点号	元素-线系	归-化强度比	原子数百分比	重量百分比	分子式	氧化物百分比
Ⅲ	P-K	0.000	0.00	0.00	P ₂ O ₅	0.00
	Nb-L	0.066	1.20	4.09	Nb ₂ O ₅	5.86
	Zr-L	0.528	10.35	34.56	ZrO ₂	46.68
	Si-K	0.406	21.58	22.19	SiO ₂	47.46
	O-K	0.084	66.87	39.16	—	—
平均 值	P-K	0.030	1.37	1.82	P ₂ O ₅	6.50
	Nb-L	0.080	1.26	4.60	Nb ₂ O ₅	6.58
	Zr-L	0.438	7.70	26.97	ZrO ₂	36.43
	Si-K	0.453	21.42	23.60	SiO ₂	50.49
	O-K	0.103	68.25	43.02	—	—

参 考 文 献

- [1] 胡绪洲, 中国发明专利公报, 第 6 卷, 第 29 号(1990), 证书号: 14286.
- [2] 胡绪洲, 云南大学学报, 1993, No. 4: 1
- [3] 胡绪洲、吴兴惠、田子华, 可靠性与环境试验, 1981, No. 3: 4.
- [4] 胡绪洲、杨晓林, 电力电子技术, 1983, No. 1: 10.
- [5] 胡绪洲、张忠文, 云南大学学报, 1985, No. 3: 294.
- [6] The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Copyright JCPDS International Centre for Diffraction Data 1989, Powder Diffraction File, Alphabetical Index Inorganic Phases (1989).
- [7] Tracor Northern, Quantitative Analysis for Scanning Electron Microscopes, Series I X-ray Analyzer, Operator's Manual, SQ P. 1—52 (1987).

Component Analyses of Semiconductive Ceramic Moisture Sensor

Hu Xuzhou

(Department of Physics, University of Yunnan, Kunming 650091)

Received 30 April 1993, revised manuscript received 8 November 1993

Abstract A semiconductive ceramic moisture sensor using ZrO₂, SiO₂, Nb₂O₅ and P₂O₅ as raw materials is studied. Its component is analysed by means of Scanning Electron Microscope, X-ray Diffractometer, X-ray Energy Spectrometer. The fine oxide Powders are sintered at a high temperature to form the porous semiconductive ceramic body consisting of many microcrystalline particles. The particle is surrounded by some complex oxides; Nb_{0.2}Zr_{0.8}O_{2.1}, ZrNb₁₄O₃₂, ZrP₂O₇ and Nb₄₄P₂O₁₁₅. These solid solutions can decrease the resistance between the microcrystalline particles. The absorption and the capillary condensation of atmospheric water molecules further enhance the admittance of the semiconductive ceramic moisture sensor.

PACC: 6116D, 6110E; **EEACC:** 0540, 7230

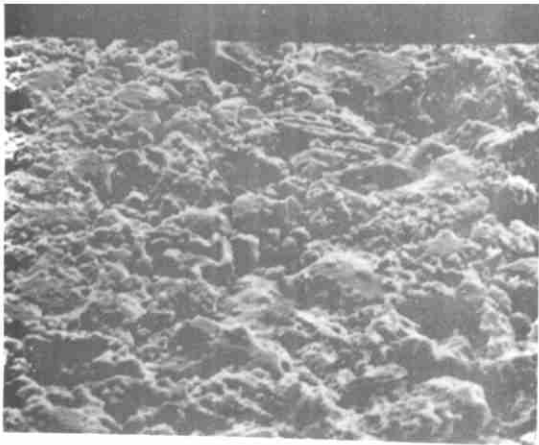


图 1 半导陶瓷多孔表面形貌



图 2 主要氧化物的晶粒



图 3 多酸酐复合物



图 4 晶粒间复合物