

# 基于 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 的微结构乙醇气体传感器的研制\*

刘 丽<sup>1,2</sup> 张 彤<sup>1,†</sup> 漆 奇<sup>1</sup> 陈维友<sup>1</sup> 徐宝琨<sup>1</sup>

(1 吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130012)  
(2 吉林大学物理学院朝阳校区物理中心, 长春 130012)

**摘要:** 以  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  为敏感材料, 设计制成了一种新型的共平面结构气体传感器. 基于有限元分析软件 Ansys 对该传感器结构进行了优化设计. 实验测得该传感器对于 500ppm 浓度乙醇气体的灵敏度为 8.0, 功耗为 261mW, 是同种敏感材料烧结型传感器功耗的 2/3, 响应时间约为 1.5s, 恢复时间约为 2.5s, 是一种功耗低、灵敏度高、稳定性好的微结构乙醇气体传感器.

**关键词:**  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ ; 纳米材料; 微结构; 低功耗; 乙醇; 气体传感器

EEACC: 7230

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)04-0610-04

## 1 引言

气体传感器广泛应用于工业、农业、电子业及家居生活等各个领域, 在检测和监测有毒有害易燃易爆气体方面起着积极的作用. 目前实用化的气体敏感传感器以烧结型结构为主, 但其普遍存在着一致性差、功耗高等缺点, 在便携式仪表的应用方面有困难. 新型微结构气体传感器采用半导体技术制作, 在一致性、均匀性、微型化等方面较传统传感器相比有很多优势, 易于实现集成化和低功耗<sup>[1]</sup>. 在这种微结构传感器中, 微热板起到加热敏感材料使其达到工作温度的作用<sup>[2]</sup>. 微热板的设计包括结构设计和热设计两个方面. 结构设计解决微热板的机械强度等问题, 追求高生产成品率和高机械强度. 热设计解决微热板的功耗、温度分布等问题, 以实现低功耗, 均匀快速加热和快速变温等为目的. 常见的微结构气体传感器是在硅衬底上分别生长出加热电极层、信号电极层以及绝缘层的“三明治”结构<sup>[3,4]</sup>, 这种结构是烧结型传感器的平面化, 其寄生电场易引起信号串扰<sup>[5]</sup>. 我们将加热电极和信号电极设计在同一平面上, 有效地减小了串扰作用, 并获得了较高的加热效率, 同时降低了工艺复杂度, 使其整体性能得以提高.

## 2 微结构气体传感器的设计与实现

### 2.1 结构设计

本文所设计的微结构气体传感器的结构如图 1 所示, 加热电极与信号电极被设计在同一平面上, 即 Si/SiO<sub>2</sub> 基底上, 避免了存在于“三明治”结构中的加热电极和信号电极之间的寄生电场, 而敏感材料直接旋涂于衬底片上, 使得加热效率相对于传统的烧结型传感器有很大的提高. SiO<sub>2</sub> 绝缘层导热系数小, 使热量不易从〈100〉晶向的单晶硅衬底被导走<sup>[6]</sup>. 加热电极和信号电极都选用 Pt 材料, 能稳定工作在 500℃ 以下.

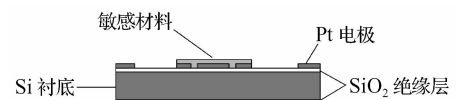


图 1 微结构气体传感器剖面图

Fig.1 Cross-section of the micro-structure gas sensor

### 2.2 电极的设计与实现

不同的电极宽度和间距会产生不同的温度分布情况. 理想的状态是中心高温区的温度均匀分布, 而中心以外区域温度相对较低. 利用有限元分析软件

\* 国家自然科学基金(批准号:60104006)和吉林省科技局(批准号:20060528)资助项目

† 通信作者. Email: zhangtong@jlu.edu.cn

2006-09-25 收到, 2006-10-30 定稿

Ansys 对以传感器中心为基点,左右两边各 1mm 的温度分布进行模拟.分别对加热电极宽度、信号电极宽度及电极间距进行设定.采用 3D Block 实体的建模方法和布尔操作建立了模型,模型中各层用 Glue 命令粘结起来,使相邻的各层具有公共面.再使用八节点等参数热分析单元 Solid70 将实体模型划分成六面体单元.在 Solution 处理器中对不同设定的传感器中的 Pt 加热器施加相同大小的热生成率,以模拟不同设定的传感器在相同加热电流时的热场分布情况.最后对传感器的边界条件进行设定并模拟计算.模拟结果如图 2 所示. $H$  为加热电极宽度, $S$  为信号电极宽度,电极间距为  $D$ .可以看出,将加热电极宽度、信号电极宽度及电极间距分别设定为 50, 20 和  $25\mu\text{m}$  时,中心区域温度梯度最大,温度不均匀性明显;设定为 50,50 和  $25\mu\text{m}$  时,中心温度梯度明显减小,中心温度有所减小;设定为 40, 50 和  $25\mu\text{m}$  时中心温度梯度减小不明显,而中心温度减小明显;设定为 50,50 和  $40\mu\text{m}$  时中心温度扩散,而且中心温度梯度不平滑,呈明显的锯齿状.因此加热电极宽度,信号电极宽度,间距分别为 50,50 和  $25\mu\text{m}$  时中心温度分布相对均匀,功耗相对也比较低.

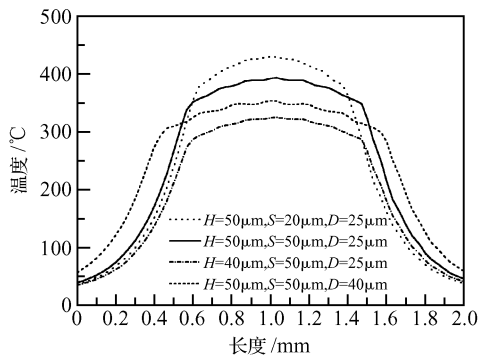


图 2 不同宽度和间距下的温度场分布曲线

Fig.2 Temperature distribution curves in the condition of different widths and distances for the heating and signal electrodes

图 3 是基于模拟结果设计的版图,其中黑色条状部分为 Pt 加热电极,两个分离的叉指状部分为 Pt 信号电极.加热电极宽度、信号电极宽度和间距分别为 50,50 和  $25\mu\text{m}$ .四角的 4 个正方形是管脚,用来连接外部电路.传感器尺寸为  $2\text{mm} \times 1\text{mm}$ .



图 3 微结构传感器版图设计

Fig.3 Design of micro-structure gas sensor

我们在 Si 衬底上生长出 300nm 的  $\text{SiO}_2$  作为绝缘层,并溅射上厚度为 45nm 的金属 Ti 作为粘合层,再溅射厚度为 180nm 的金属 Pt 层,然后用离子刻蚀工艺刻蚀掉版图形状以外的 Pt 与 Ti 以使设计得以实现.

### 2.3 敏感材料及膜的制备

我们采用柠檬酸盐法合成了纳米复合氧化物  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  作为敏感材料,它的制备工艺过程如下: $\text{La}_2\text{O}_3$  用  $\text{HNO}_3$  溶解, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和柠檬酸分别用去离子水溶解,将各溶液按一定比例混合均匀.加热至约  $80^\circ\text{C}$  制成溶胶.使之在一定条件下进行固相反应,干燥制成原粉,得到棕红色纳米晶粉末,最后经  $500^\circ\text{C}$  焙烧 1h.得到的粉末经 XRD 分析粒径约 15nm,其表面积大,表面活性高,并且静态电阻适宜,电阻温度系数低,稳定性好,抗干扰性强,响应恢复较快,是一种优良的酒敏材料<sup>[7]</sup>.

涂膜可以采用浸渍提拉法、旋涂法、喷涂法以及简单的刷涂法.我们采用的是旋涂法.首先向  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  中加入一定比例的掺杂剂,研磨制成基体浆料,然后用旋涂法涂膜.为了得到一定厚度的薄膜,需进行几次或几十次的涂覆,反复利用涂胶机旋转涂覆.最后经高温烧结 2h 即获得所需的  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  薄膜,其厚度约为  $200\mu\text{m}$ ,如图 3 所示.

## 3 元件的气敏特性

### 3.1 最佳工作条件的确定

测定在不同加热电流的条件下,微结构气体传感器对 500ppm 乙醇气体的响应恢复特性,实验结果如图 4 所示.随着加热电流的增加,传感器的灵敏度(定义为  $R/R_0$ ,  $R, R_0$  分别表示元件在被检测气体和空气中的电阻值)逐渐增加,到 40mA 时达到最大值 20,随后减小.由实验可知,虽然 40mA 时灵敏度最大,但传感器的恢复较慢.当电流为 45mA 时,如图 5 所示,响应时间约 1.5s,恢复时间约 2.5s (恢复到最大值的 90%),响应恢复时间较快,灵敏度是 8.0,为最佳工作状态,此时的加热电流称之为最佳工作电流.这是因为气敏元件需要在一定的加热条件下工作,在不同的加热状态,气体的敏感性质有很大差别.当加热电流较小时,虽然元件灵敏度较高,但工作温度低,响应恢复特性受影响.当加热电流为 45mA 时,元件的工作温度约为  $290^\circ\text{C}$ ,加热电压是 5.81V,功耗为 261mW.此时材料的活性最好,元件的响应恢复特性最佳.

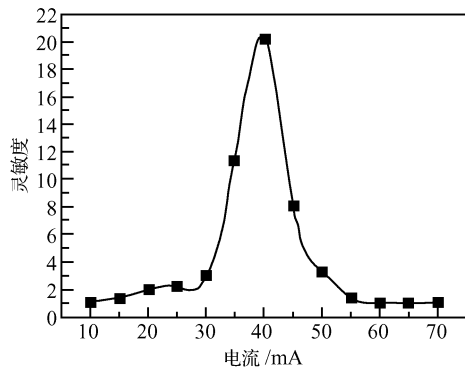


图 4 灵敏度与加热电流关系曲线

Fig.4 Effects of operating current on the sensitivity of micro-structure gas sensor at 500ppm ethanol

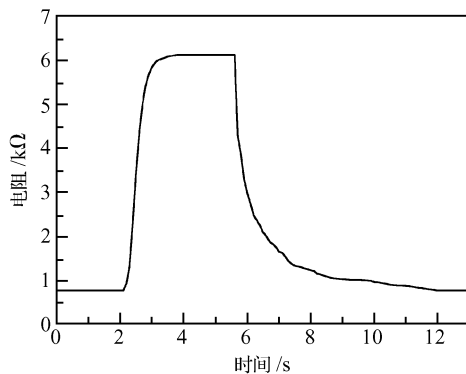


图 5 工作电流为 45mA 时,对 500ppm 乙醇气体响应恢复曲线

Fig.5 Response and recovery curve with 500ppm ethanol at 45mA operating current

### 3.2 不同浓度乙醇气体的响应恢复特性

测定加热电流为 45mA 时,对不同浓度乙醇气体的灵敏度,结果如图 6 所示,随着浓度增加,灵敏度逐渐增大,在 2000ppm 以下呈良好线性关系.当浓度达到 5000ppm,灵敏度趋于恒定.

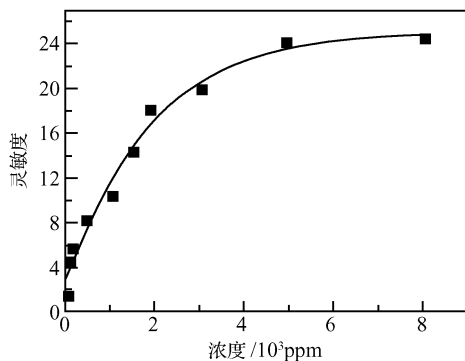


图 6 乙醇浓度与灵敏度关系曲线

Fig.6 Relation of the sensitivity of micro-structure sensor and the ethanol concentration

图 7 为乙醇浓度分别为 100, 500, 1000 和 2000ppm 时的响应恢复特性曲线,传感器的灵敏度分别是 4.4, 8.0, 10.6 和 17.5,灵敏度相对较高,且响应恢复都较快.

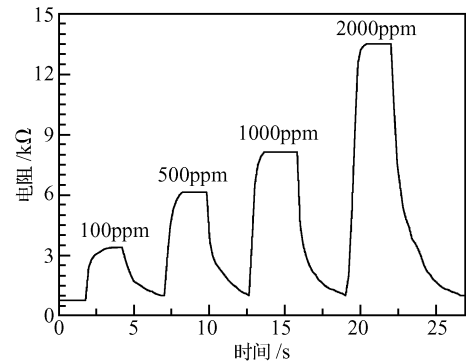


图 7 不同乙醇浓度响应恢复曲线

Fig.7 Response and recovery curves with different concentrations of ethanol

### 3.3 微传感器与烧结型传感器功耗比较

烧结型传感器是一种市售常见的旁热式传感器.其管芯为陶瓷管,加热丝穿入陶瓷管中,管外的金电极作为信号电极,在陶瓷管外涂覆敏感材料,经烧结而制成.

测量微结构传感器与烧结型传感器在相同温度时的功耗结果如图 8 所示,功耗与温度呈线性关系,取 340°C 来比较二者功耗大小,微结构传感器功耗为 286mW.用同种敏感材料制作的烧结型气体传感器的功耗为 422mW,微结构传感器的功耗为烧结型传感器的 2/3,并在进行测量的范围内一直保持这个比例.

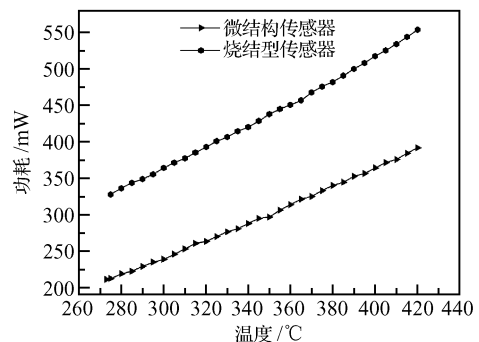


图 8 微结构传感器与烧结型传感器功耗比较

Fig.8 Comparison of micro-structure gas sensor and sintering gas sensor power consumption

## 4 结论

通过半导体平面工艺实现了共平面型微结构气

体传感器,利用有限元分析软件 Ansys 进行模拟优化,获得较低的功耗和较好的热场分布.选择纳米复合氧化物  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  作为敏感材料,实验测得该传感器对浓度为 500ppm 的乙醇气体灵敏度为 8.0,功耗为常规烧结型传感器的 2/3,响应时间约为 1.5s,恢复时间约为 2.5s(恢复到最大值的 90%).

尽管所设计的微结构传感器结构简单,工艺容易实现,功耗较低,但我们仍然在进一步研究降低功耗的方法,利用腐蚀等技术减薄硅衬底,利用石英基底代替硅基底降低热损耗,利用计算机辅助分析手段优化结构,这些工作都在进行中.

### 参考文献

- [1] Gardner J W. *Microsensors principles and applications*. New York: Wiley, 1994, 331
- [2] Semancik S, Cavicchi R E, Wheeler M C, et al. Microhotplate platform for chemical sensor research. *Sensors and Actuators B*, 2001, 77: 579
- [3] Astié S, Gué A M, Scheid E, et al. Design of a low power  $\text{SnO}_2$  gas sensor integrated on silicon oxynitride membrane. *Sensors and Actuators B*, 2000, 67: 84
- [4] Lee S M, Dyer D C, Gardner J W. Design and optimization of a high-temperature silicon micro-hotplate for nanoporous palladium pellistors. *Microelectronics Journal*, 2003, 34: 115
- [5] Storm U, Bartels O, Binder J. A resistive gas sensor with elimination and utilization of parasitic electric fields. *Sensor and Actuator B*, 2001, 77: 529
- [6] Maillu F, Giani A, Bonnot R, et al. Anemometer with hot platinum thin film. *Sensor and Actuator A*, 2001, 94: 32
- [7] Suo Hui, Wu Fengqing, Wang Qingya, et al. Study on ethanol sensitivity of nanocrystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ -based gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 1997, 45: 245

## Study of Micro-Structure Ethanol Gas Sensor Based on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3^*$

Liu Li<sup>1,2</sup>, Zhang Tong<sup>1,†</sup>, Qi Qi<sup>1</sup>, Chen Weiyu<sup>1</sup>, and Xu Baokun<sup>1</sup>

(1 College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130026, China)

(2 College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:** This paper presents a novel micro-structure ethanol gas sensor. The heater electrodes and signal electrodes were designed on the same plane in order to reduce cross-talk and make the fabrication easier. The whole design has been simulated using a 3D electro-thermo-mechanical finite element model through Ansys. The nano complex oxide  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  is employed to act as sensitive material coated on the surface of the substrate. Experimental results show that the sensitivity of this novel sensor is 8.0 when the concentration of the ethanol is 500ppm, the power consumption is approximately two thirds of that of commercial sintering gas sensors, the response time is about 1.5s, and the recovery time is about 2.5s.

**Key words:**  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ ; nano material; micro-structure; low power consumption; ethanol; gas sensor

**EEACC:** 7230

**Article ID:** 0253-4177(2007)04-0610-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60104006) and Jilin Provincial Science and Technology Department (No. 20060528)

† Corresponding author. Email: zhangtong@jlu.edu.cn

Received 25 September 2006, revised manuscript received 30 October 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics