

实现气敏元件高选择性的一种方法

吴兴惠 李艳峰 周桢来 田子华

云南大学物理系, 昆明 650091

(1991年11月18日收到; 1992年4月1日收到修改稿)

本文提出一种提高半导体电阻式气敏元件选择性的新方法。这种方法的基本出发点是互补反馈原理。这种新型气敏元件的结构与原有的不同, 由两种不同特性的敏感体组合而成, 其组合方式可以是N-N, P-P, N-P等。文中给出了有关的理论讨论和在此理论指导下制作的高选择性乙醇气敏、丁烷气敏元件的实验结果, 证明此理论是正确的。

EEACC: 7230

1. 引言

气敏元件是气体快速检测, 泄漏超标等报警装置的理想探头。目前已广泛用于科学测量、生产管理, 环境监测和人民生活、家庭。

气敏元件中发展较快的是半导体式气敏元件。虽然这类元件已获得了广泛应用, 但其选择性、稳定性不好, 不能满足应用中越来越高的要求。为了提高气敏元件的选择性, 目前采用的方法有:(1)不同气体在半导体表面的吸附、反应与温度有关, 有一最佳工作温度, 因此, 选择适当的工作温度可提高选择性^[1]。(2)掺入一定的贵金属催化剂^[2], 改变配方和工艺, 提高选择性催化活性。(3)表面涂敷一层特定材料^[3], 去除或过滤掉其它干扰气体, 而让待测气体通过进入气敏层, 以提高选择性, 或先让气体通过某种物质(如分子筛)滤去干扰气体而让待测气体达到气敏元件表面, 从而实现选择性检测;(4)寻找或制作某种结构(如ABO₃型、超微粒化)和成份的气敏材料^[4-7], 提高气体选择性。

上述方法虽可使气敏元件的选择性得到较大改善, 然而并未跳出吸附、脱附、表面催化反应等框框。其实质都是设法提高气敏元件材料对特定气体吸附、反应的催化活性; 而半导体气敏材料很难或根本不可能做到只对一种气体吸附或反应, 而对其它气体不吸附也不引起反应。因此, 我们认为必须引入新的概念、新的思想, 以提高气敏元件的选择性。

我们提出了一种解决气敏元件选择性的原理, 即互补反馈原理。利用此原理构成的气敏元件称为互补反馈气敏元件。这种敏感元件是由两种具有不同敏感特性的敏感体组合构成一个整体的气敏元件。按其导电类型, 其组合方式可以是N-N, P-P, N-P形式。当构成整体气敏元件的两种敏感体为同种导电类型(N-N, P-P)时, 这两种敏感体具有如下特点: 一敏感体对待测气体敏感, 而对其它气体不敏感; 而另一敏感体则对待测气体不太敏感, 而对干扰气体较敏感。利用互补反馈原理, 由这两种敏感体组合而成的整体气敏元件(即互补反馈气敏元件)即可实现较好的选择性。此外, 这种元件还有可能呈现出高的热稳定性、高的抗湿能力和小的初期弛豫时间、低的初期波动值。

2. 理论分析

现有的半导体电阻式气敏元件是由一种气敏基体材料掺入改善性能的添加剂构成的简单结构。其应用时的工作原理如图 1 所示。其中 R_L 为外接负载电阻， V 为输出信号电压， V_H 为元件加热电压。而互补反馈式气敏元件的工作原理如图 2 所示。它由敏感体 A 和敏感体 B 构成。在 N-N 组合的情况下，两种敏感体的特性为：敏感体 A 对待测气体比较敏感，对干扰气体不太敏感，敏感体 B 对待测气体不太敏感，而对干扰气体较敏感（对于构成 P-P 型或 N-P 型整体气敏元件的两种敏感体的特性的要求则与此不同）。在互补反馈原理的作用下，由 A、B 敏感体构成的整体气敏元件即可实现气体的选择性检测。

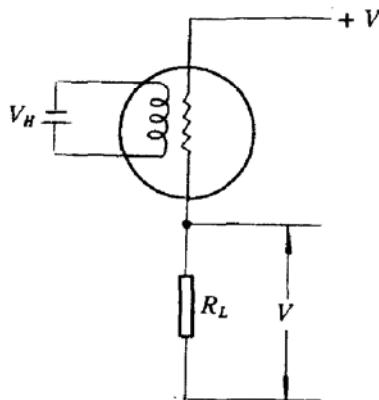


图 1 原有气敏元件的工作原理

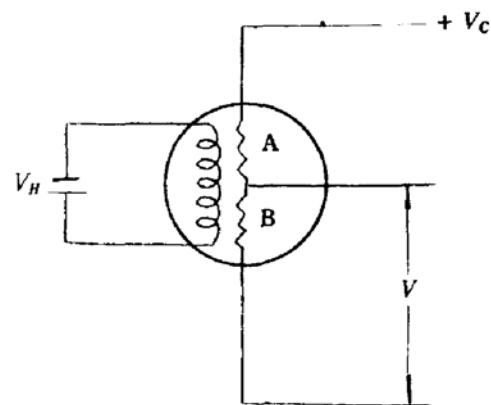


图 2 互补反馈气敏元件的工作原理

下面我们以 N-N 组合的整体气敏元件为例，从理论上给出该种元件的灵敏度、选择性。至于其它两种组合的讨论可类似地进行。

1. 互补反馈气敏元件的灵敏度

为给出互补反馈气敏元件的灵敏度与敏感体 A、B 的各有关参数之间的关系，我们作如下假设。设 A、B 敏感体在清净空气中的电阻分别为 R_1 、 R_2 ，接触待测气体后的电阻分别变为 R'_1 、 R'_2 ，则敏感体 A、B 的灵敏度分别定义为

$$\beta_1 = \frac{R_1}{R'_1}, \quad \beta_2 = \frac{R_2}{R'_2}. \quad (1)$$

又设在上述变化下整体气敏元件输出电压由 V 变为 V' ，则整体气敏元件灵敏度定义为

$$\beta = \frac{V'}{V}. \quad (2)$$

由图 2 可得：

$$\beta = \frac{V'}{V} = \left(\frac{R'_2}{R'_1 + R'_2} \right) / \left(\frac{R_2}{R_1 + R_2} \right).$$

利用(1)式将其整理后得：

$$\beta = \left(1 + \frac{R_2}{R_1} \right) / \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} + \frac{R_2}{R_1} \right). \quad (3)$$

由上式看出：

(1) 当 $\beta_1 = \beta_2$ 时， $\beta = 1$ ，输出电压 V 不变，

(2) 当 $\beta_1 > \beta_2$ 时, $\beta > 1$, 输出电压 V 升高,

(3) 当 $\beta_1 < \beta_2$ 时, $\beta < 1$, 输出电压 V 下降.

以 R_1/R_2 为参数, 画出的 $\beta - \frac{\beta_1}{\beta_2}$ 曲线如图 3 所示. 由

图看出, 在比值 $\frac{R_1}{R_2}$ 相同的情况下, β 随 $\frac{\beta_1}{\beta_2}$ 的增加而增

加, 而当比值 $\frac{\beta_1}{\beta_2}$ 相同时, β 随比值 $\frac{R_1}{R_2}$ 的增加而增加.

但当 $\frac{R_1}{R_2}$ 大到一定的值后其增加幅度变小.

上述讨论表明: 对于特定的待测气体, 因敏感体 A 的灵敏度比敏感体 B 的高(即情况(2)), 所以, 此时气敏元件的灵敏度大于 1, 即气敏元件的输出电压 V 随气体浓度的增加而升高. 对于干扰气体, 因敏感体 A 的灵敏度与敏感体 B 的相等(即情况(1))或敏感体 A 的灵敏度比敏感体 B 的低(即情况(3)), 则此时气敏元件的输出电压 V 随气体浓度的增加保持不变或减小. 从而很好地实现了待测气体与干扰气体的区分.

2. 互补反馈气敏元件的热稳定性

就原来结构的气敏元件(参看图 1)而言, 由于构成元件的敏感材料是陶瓷半导体, 故其温度系数可表示为

$$\alpha(T) = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (4)$$

当温度变化不太大时, 近似地有

$$\Delta R = \alpha R \Delta T. \quad (5)$$

因而, 当温度由 T_1 变到 $T_2 = T_1 + \Delta T$ 时, 元件电阻由 R_1 变为 $R_1 + \alpha_1 R_1 \Delta T$; 而电阻 R_2 为固定电阻, 不随温度而变. 若设温度为 T_1 和 T_2 时的输出电压分别为 V'_{T_1}, V'_{T_2} , 则有

$$V'_{T_1} = \frac{R_2}{R_1 + R_2} V_c = \frac{V_c}{1 + \frac{R_1}{R_2}}. \quad (6)$$

$$V'_{T_2} = \frac{R_2 V_c}{R_2 + (R_1 + \alpha_1 R_1 \Delta T)} = \frac{V_c}{1 + \frac{R_1}{R_2}(1 + \alpha_1 \Delta T)}. \quad (7)$$

比较(6)、(7)两式, 欲使输出电压不随温度而变, $1 + \alpha_1 \Delta T$ 应趋近于 1. 除 $\Delta T \rightarrow 0, \alpha_1 \rightarrow 0$ 外, 此条件是难于满足的, 且通常 R_1 比 R_2 大得多, 则 $(1 + \alpha_1 \Delta T)$ 稍微偏离 1, 输出电压将产生较大的波动. 这就是这类元件零点漂移大的原因.

然而, 互补反馈式气敏元件则与上述情况不同, 由于 R_2 不是固定电阻, 也是由气敏材料构成, 其电阻随温度的变化趋势与 R_1 相同; 它们都是半导体陶瓷, 具有相同符号的温度系数, 即温度降低时, R_1 和 R_2 同时增加, 温度升高时, R_1 和 R_2 同时减小. 只要材料选择得

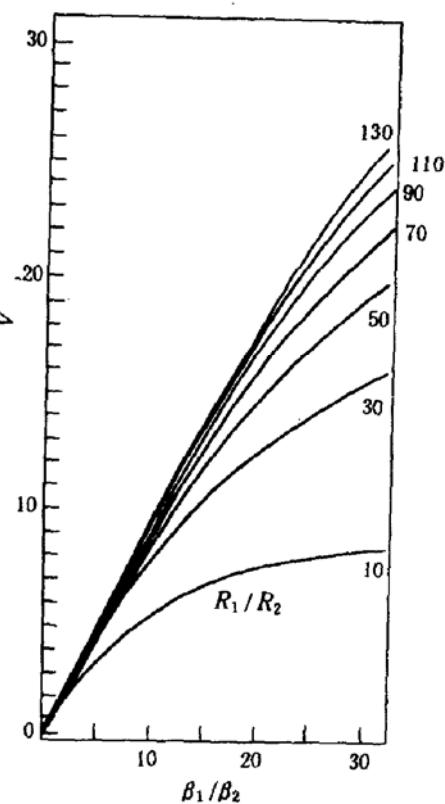


图 3 $\beta - \frac{\beta_1}{\beta_2}$ 曲线

恰当,就有可能使它们的分压(即输出电压)不随温度而变,或随温度变化不大.下面作些具体的分析讨论.

参看图2,设温度由 T_1 变到 $T_2=T_1+\Delta T$ 时,元件的输出电压由 V_{T_1} 变为 V_{T_2} ,敏感体A的电阻由 R_1 变为 $R'_1=R_1+\Delta R_1=R_1(1+\alpha_1\Delta T)$,敏感体B的电阻由 R_2 变为 $R'_2=R_2+\Delta R_2=R_2(1+\alpha_2\Delta T)$,则有

$$V_{T_1}=\frac{R_2}{R_1+R_2}V_c=\frac{V_c}{1+\frac{R_1}{R_2}}. \quad (8)$$

$$\begin{aligned} V_{T_2} &= \frac{R'_2}{R'_1+R'_2}V_c = \frac{R_2(1+\alpha_2\Delta T)\cdot V_c}{R_1(1+\alpha_1\Delta T)+R_2(1+\alpha_2\Delta T)} \\ &= \frac{1}{1+\frac{R_1}{R_2}\left(\frac{1+\alpha_1\Delta T}{1+\alpha_2\Delta T}\right)}. \end{aligned} \quad (9)$$

比较(8),(9)两式,欲使 V_{T_2} 趋近于 V_{T_1} ,则应有

$$\frac{1+\alpha_1\Delta T}{1+\alpha_2\Delta T} \rightarrow 1. \quad (10)$$

(10)式要成立,可以有两种情况:

$$(1) \quad 1+\alpha_1\Delta T=1+\alpha_2\Delta T, \quad (11)$$

即 $\alpha_1=\alpha_2$.

这表明,当两种敏感体的温度系数相同时,对于任意的温度变化,输出信号电压均不变.当然,严格满足此条件是困难的.因为,即使是完全相同的材料,由于制作工艺的不同,材料涂覆的厚薄的影响,两者的温度系数也会出现少许差别.但是,只要 $\alpha_1 \approx \alpha_2$,其输出信号电压的变化就会很小.

(2)当 $\alpha_1\Delta T \ll 1, \alpha_2\Delta T \ll 1$ 时,(10)式也成立,这表示,当两种材料的温度系数均很小时,其输出信号电压随温度变化也不大.

上述的讨论表明,只要构成整体气敏元件的两种敏感体的材料的选择满足上述两种条件,互补反馈气敏元件的输出信号电压就不随温度而变或变化很小,从而呈现出高的热稳定性.

除上述两种情况外,下面我们将给出互补反馈气敏元件的输出信号电压的温度漂移比原有气敏元件的输出信号电压的温度漂移小的条件.

比较(7)式和(8)式,其区别在于 $\frac{R_1}{R_2}$ 的系数不同.要比较 V'_{T_2} 与 V_{T_2} 随温度变化的大小,就在于比较 $\frac{R_1}{R_2}$ 的系数的变化情况,变化小的,即其系数更趋近于1的.相应的电压随温度的变化也就小,输出就较稳定.下面分两种情况进行讨论.

(1) $\Delta T>0$ 时

对于一般的陶瓷半导体,由于其温度系数为负,即 $\alpha_1<0, \alpha_2<0$,则有

$$0<1+\alpha_1\Delta T<1$$

$$0<1+\alpha_2\Delta T<1$$

i) 当 $|\alpha_1| > |\alpha_2|$ 时, $\frac{1 + \alpha_1 \Delta T}{1 + \alpha_2 \Delta T}$ 比 $1 + \alpha_1 \Delta T$ 更靠近 1;

ii) 当 $|\alpha_1| \approx |\alpha_2|$ 时, $\frac{1 + \alpha_1 \Delta T}{1 + \alpha_2 \Delta T}$ 比 $1 + \alpha_1 \Delta T$ 更靠近 1;

iii) 当 $|\alpha_1| < |\alpha_2|$ 时, 出现不确定情况.

(2) $\Delta T < 0$ 时

此时有: $1 + \alpha_1 \Delta T > 1$, $1 + \alpha_2 \Delta T > 1$.

i) $|\alpha_1| > |\alpha_2|$ 时, $\frac{1 + \alpha_1 \Delta T}{1 + \alpha_2 \Delta T}$ 比 $1 + \alpha_1 \Delta T$ 更靠近 1,

ii) $|\alpha_1| \approx |\alpha_2|$ 时, $\frac{1 + \alpha_1 \Delta T}{1 + \alpha_2 \Delta T}$ 比 $1 + \alpha_1 \Delta T$ 更趋近于 1,

iii) $|\alpha_1| < |\alpha_2|$ 时, 出现不确定情况.

综上所述, 我们得出这样的结论: 只要选择的两种敏感的电阻温度系数相等或比较接近, 或 $|\alpha_1| > |\alpha_2|$, 则由它们构成的互补反馈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, 我们采用烧结型 N-N 组合制作出了互补反馈乙醇气敏元件, 对乙醇、丁烷、汽油三种气体的敏感情况的测试结果列于表 1. 由表 1 看出, 元件的输出信号电压随乙醇气体浓度的增加而增加, 而对丁烷、汽油则随气体浓度的增加而减小, 从而实现了对乙醇气体的高选择.

表 1 互补反馈乙醇气敏元件的敏感情况 ($V_H = 5V, V_c = 10V$)

测试气体	气体浓度				
	0 (ppm)	100 (ppm)	200 (ppm)	1000 (ppm)	2000 (ppm)
乙醇	2120	2320	2470	3150	3370
汽油	2120	1240	960	237	73
丁烷	2120	793	713	704	

表 2 互补反馈丁烷气敏元件的敏感情况 ($V_H = 5V, V_c = 10V$)

测试气体	气体浓度					
	0 (ppm)	100 (ppm)	500 (ppm)	1000 (ppm)	2000 (ppm)	5000 (ppm)
丁烷	36	306	550	690	830	1015
汽油	36	75	100	92	81	65
乙醇	36	83	147	195	199	218
丙酮	36	118	164	190	213	215

此外, 我们又用不同材料制成了 N-N 组合互补反馈丁烷敏元件. 该种元件对丁烷、丙酮、乙醇、汽油等四种气体的敏感情况列于表 2. 由表看出, 丁烷为 100ppm 时的输出信号电压 V_T 为 306mV, 此值大于干扰气体汽油、丙酮、乙醇在浓度为 5000ppm 时的值, 说明元件有较高的选择性. 若进一步优化配方和工艺, 则制备出具有上述酒敏元件那样特性的丁烷敏元件是完全可能的.

结语:我们提出的提高气敏元件选择性的方法是一个通用的. 对所有半导体式气敏元件都适用的方法. 所阐述的原理不是针对某种特定的元件或材料, 而是从一般的气敏元件特性出发导出的, 因此具有普适性. 利用各种不同的气敏材料特性可组合出具有高选择性的不同种类的气敏元件. 因此, 开发研究出满足我们提出的理论要求的各种气敏材料, 将容易获得各种高选择性的气敏元件.

参 考 文 献

- [1] 杨爱民等, 传感技术学报, 4(2), 31(1991).
- [2] D. Kohl, *Sensors and Actuators*, 18, 71(1989).
- [3] 谷丰、张耀华、李民强, 传感技术学报, 4(2), 1(1991).
K. Fukui *et al.*, Proc. Meeting on Chemical Sensors and Transducers, p. 108, 1985.
G. N. Adomi *et al.*, *J. Electronic Mater.*, 9(1), 29(1980).
- [4] Wu Xinghui *et al.*, Proc. 1989, Intern. Sensors and their Applications IV, pp. 99—101(London, UK).
- [5] 程英芳、任玉芳等, 传感技术学报, 3(1), 26(1990).
- [6] 吴兴惠等, 云南大学学报, 10(4), 347(1988).
- [7] 吴兴惠等, 黑龙江电子技术, 4, 1(1989).

An Approach to Achieve High Selectivity of Gas Sensors

Wu Xinghui, Li Yanfeng, Zhou Zhenlai and Tian Zihua

Department of Physics, Yunnan University, Kunming 650091

(Received 18 November 1991; revised manuscript received 1 April 1992)

Abstract

A new approach to improve the selectivity of semiconductor gas sensors is put forth. The base for this approach is feedback compensation principle. The structure of the new gas sensor differs from others. It consists of two sensitive bodies and can be N-N, P-P, or N-P. A theoretical discussion is given and the high selectivity ethanol sensor and butane sensor have been fabricated under the guidance of the theory put forth in this paper. It has been proved that the theory is established.

EEACC: 7230