

半导体敏感器件及其应用丛书

气、湿敏感器件 及其应用

康昌鹤 唐省吾 等 编著

科学出版社

72-111
5-2
半导体敏感器件及其应用丛书

气、湿敏感器件及其应用

康昌鹤 唐省吾 等 编著

科学出版社

1988

D-137/11

内 容 简 介

本书是半导体敏感器件及其应用丛书之一。这套丛书系统地介绍了各类半导体敏感器件的原理、设计、工艺、测试等方面的内容，并说明了半导体器件与传感器在信息摄取、检测、控制处理等方面的实际应用。

本书比较全面地介绍了半导体气、湿敏感器件的原理、制造、特性及应用，特点是实用性较强。全书共二篇十三章。第一篇一至六章介绍气敏器件；第二篇七至十三章介绍湿敏器件。第一章介绍气敏器件基本理论及其背景，第二章到第五章介绍 SnO_2 系气敏器件、氧敏器件、结型和 MOS 气敏器件以及其它各种半导体气敏器件，第六章介绍气敏器件的应用，第七章介绍湿度及其有关基本知识，第八章至第十二章介绍陶瓷湿敏器件、多孔氧化物湿敏器件、元素半导体和结型及 MOS 湿敏器件及其它湿敏器件，包括高分子等有机材料湿敏器件，第十三章介绍湿敏器件的测量与应用电路。

本书可供从事半导体敏感器件研制、应用的科研人员、工程技术人员参考，也可供大专院校有关专业的师生阅读。

半导体敏感器件及其应用丛书 气、湿敏感器件及其应用

康昌鹤 唐省吾 等 编著
责任编辑 刘兴民 樊友民

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988 年 5 月第 一 版	开本：787×1092 1/32
1988 年 5 月第一次印刷	印张：13 1/8
印数：0001—8,670	字数：296,000

ISBN 7-03-000286-5/TN·10

定价：3.40 元

半导体敏感器件及其应用丛书

序 言

半导体敏感技术是一门新兴技术，近几年发展较快。各种半导体敏感器件及其传感器日新月异，在国防、国民经济各部门以及人们的日常生活中得到越来越广泛的应用。

半导体敏感器件及其传感器能够把力、热、光、磁、气、湿度、射线、离子等物理、化学和生物等非电量转换成电信息。它具有体积小、精度高、灵敏度高、成本低、便于集成化、多功能化、易与微机接口等特点，从而被广泛用于国防建设、工农业生产、交通临控、灾害报警、医疗监护、自动控制和机器人、生命与宇宙科学研究，以及家用电器等各个领域。特别是作为摄取信息的功能部件，它已成为计算机检测与控制系统中不可缺少的重要组成部分，越来越受到人们的普遍重视。许多国家都把它列为八十年代的关键技术之一。

为了促进这门新兴技术的发展，电子工业部中国电子器件工业总公司于一九八三年八月召开了“全国半导体敏感器件工作会议”。会议商定集中全国部分高等院校、研究所和工厂中多年从事半导体敏感器件与传感器研究、生产和应用的专家、学者共同编写一套半导体敏感器件及其应用丛书。

为了加快编写速度，使这套丛书尽快与读者见面，在中国电子器件工业总公司领导下成立了该丛书编审组，由半导体敏感器件技术攻关组赵志刚、张博新、吕家骝、周立等人具体负责丛书编审的组织工作。编写工作是在广泛搜集国内外先

进技术资料的基础上,并结合作者们多年来积累的实践经验进行的。在编写过程中,始终贯彻百花齐放,百家争鸣的方针,力求使该丛书具有科学性、系统性、先进性和实用性。从编写大纲的确定、编写、修改、直至终审定稿,始终采用个人撰写、集体会审和专家学者终审相结合的方法,从而进一步保证这套丛书的质量。

半导体敏感器件及其应用丛书共有九册:

《力学量敏感器件及其应用》;

《光敏感器件及其应用》;

《磁敏感器件及其应用》;

《气、湿敏感器件及其应用》;

《离子敏感器件及其应用》;

《温度敏感器件及其应用》;

《传感器与微型机》;

《半导体致冷器件及其应用》;

《光电池及其应用》。

半导体敏感器件及其应用丛书编审组成员为:

陈文华、赵志刚、张博新、吕家骝、周立、刘恩科、黄得星、刘振茂、钟广学、程道喜、张澄、牛德芳、马英仁、齐丕智、康昌鹤、唐省吾、黄德培、方培生、张联铎、虞惇、陆瑞良、马德和、寇云起。

半导体敏感器件及其应用丛书

编 审 组

前 言

人类的日常生活和生产活动与周围气氛环境紧密相关。气氛的变化对人类有极大的影响。例如,气氛中缺氧,会使人感到窒息甚至昏迷致死。气氛中含有毒气体,则会给人带来更大危害。特别是近年来使用可燃性气体的家庭越来越多,可燃性气体的泄漏会引起爆炸和火灾,使人的生命和财产遭受巨大的损失。同样,气氛中水份的含量多少(即湿度)调节不好,会使人感到不适乃至引起疾病。仓库内湿度控制不当,还会使储存的粮食等物质腐烂变质。正因为气氛与人类的生命财产密切相关,所以人类很早就开始了对气氛的检测和控制方法的研究。对气体的成分和种类的检测曾是分析工作者的任务,而对湿度的测量则在 200 多年前就有了记载。随着科学技术的发展,对气氛的检测不仅要迅速和准确,而且还要求把获取的信息以电信号的形式输送出来,以便运用电子计算机进行检测和控制。此外还要求检测系统体积小,重量轻。所以传统的气氛检测方式,因上述种种原因而不能胜任。这样一来,气体敏感器件和湿度敏感器件就应运而生。由于半导体气敏和湿敏器件具有体积小,耗电低,灵敏度高并且能很方便地将被检测量转变为电信号。所以,受到人们的重视,发展很快。

《气、湿敏感器件及其应用》是半导体敏感器件及其应用丛书的一个分册。考虑到气敏器件与湿敏器件的特点,全书分为两篇。第一篇是气敏器件,第二篇是湿敏器件。在第一篇内以 SnO_2 系气敏器件为主,对气敏器件的原理、制造、特性

及应用作比较详细的介绍。在第二篇中除了介绍半导体湿敏器件外,考虑到湿敏器件的实际情况,对非半导体湿敏器件也作一些介绍。

本书最初由杨树人任主编,因他出国学习,改由康昌鹤、唐省吾任主编。第一、三、五、十一章的部分内容由杨树人执笔。第一、三、四、五章的部分内容由康昌鹤执笔。第二、六章由寇云起执笔。第四章的部分内容由刘家泰执笔。第七、八、九、十、十一、十二等章由唐省吾执笔。第十三章由马玉华执笔。其中,第十章部分内容由杜子卿执笔,第七章部分内容由骆如枋执笔。在本书编写过程中,黑龙江大学的刘双同志、中国科学院上海冶金研究所毛平天同志以及哈尔滨通江晶体管厂的张伟、吴瑞林、刘海波等同志都为本书提供了许多宝贵资料,在此向他们表示感谢。全书两篇,分别由康昌鹤和唐省吾负责整理编写,由黄得星、刘振茂负责主审,经半导体敏感器件及其应用丛书编审组审阅定稿。

由于编者水平所限,本书错误之处在所难免,恳请读者予以批评指正。

编著者

目 录

第一篇 半导体气体敏感器件

第一章 半导体气敏器件及其原理	5
1.1 半导体气敏器件	5
1.1.1 半导体气敏器件发展的历史	5
1.1.2 半导体气敏器件材料	6
1.1.3 半导体气敏器件的分类	8
1.2 氧化物半导体的物理化学性质	9
1.2.1 典型氧化物半导体的晶体结构	9
1.2.2 氧化物半导体的点缺陷	14
1.2.3 氧化物半导体电学性质的控制	17
1.3 半导体气敏器件原理	22
1.3.1 半导体表面	22
1.3.2 晶粒界面	25
1.3.3 金属与半导体接触	26
1.3.4 半导体气敏器件工作机理	28
第二章 SnO_2 系半导体气敏器件	32
2.1 概述	32
2.2 SnO_2 基本性质	33
2.3 SnO_2 制备方法	38
2.4 SnO_2 气敏器件的种类	41
2.4.1 烧结型 SnO_2 气敏器件	41
2.4.2 薄膜型 SnO_2 气敏器件	45
2.4.3 厚膜型 SnO_2 气敏器件	49
2.4.4 多层薄膜型气敏器件	51
2.4.5 混合厚膜型气敏器件	53

2.5	烧结型 SnO_2 半导体气敏器件制备工艺	57
2.5.1	工艺流程	58
2.5.2	典型工艺过程	58
2.5.3	主要工艺参数和添加剂的选择	61
2.6	SnO_2 气敏器件检测气体机理	64
2.6.1	基本模型	64
2.6.2	SnO_2 气敏器件工作原理	68
2.7	SnO_2 气敏器件特性参数及测试电路	69
2.7.1	主要特性参数	69
2.7.2	基本测试电路	73
2.8	SnO_2 气敏器件测试气氛条件和校准试验装置	79
2.8.1	测试气氛条件	79
2.8.2	SnO_2 气敏器件校准试验装置	87
2.9	烧结型 SnO_2 气敏器件基本性能	91
2.9.1	灵敏度特性	91
2.9.2	温湿度特性	94
2.9.3	加热特性	95
2.9.4	初期恢复特性	95
2.9.5	初期稳定特性	97
2.9.6	长期工作稳定性	98
第三章	Fe_2O_3 系和 Nb_2O_5 系气敏器件	99
3.1	氧化铁系气敏器件的制造方法	99
3.2	氧化铁系气敏器件的工作原理	100
3.3	氧化铁系气敏器件的特性	101
3.3.1	器件的灵敏度特性	101
3.3.2	初期稳定特性及响应特性	103
3.3.3	器件灵敏度与环境温度和湿度的关系	103
3.3.4	寿命特性	105
3.4	五氧化二铌气敏器件	106
3.4.1	氧敏器件的工作原理	108
3.4.2	氧敏器件材料的选定	110

3.4.3	器件结构	113
3.4.4	试验装置和试验方法	113
3.4.5	氧敏器件特性	115
第四章	结型和 MOS 型半导体气敏器件	119
4.1	肖特基二极管气敏器件	119
4.2	MOS 气敏二极管	120
4.3	MOSFET 气敏器件	122
4.3.1	Pd-MOSFET 氢敏器件的工作机理	122
4.3.2	Pd-MOSFET 氢敏器件性能	125
4.3.3	Pd-MOSFET 氢敏器件的制造	129
第五章	其它半导体气敏器件及其发展	138
5.1	ZnO 系半导体气敏器件	138
5.1.1	ZnO 气敏器件的制作	140
5.1.2	ZnO 气敏器件的特性	142
5.1.3	ZnO 气敏器件的改进	143
5.2	复合氧化物系气敏器件	147
5.3	V ₂ O ₅ 系半导体气敏器件	148
5.4	ZrO ₂ 系氧敏器件	149
5.5	CoO 系氧敏器件	151
5.6	有机半导体气敏器件	152
5.7	半导体气敏器件的发展	153
第六章	半导体气敏器件的应用	162
6.1	半导体气敏器件的应用分类	162
6.2	从气敏器件取出信号的种类	164
6.3	气敏器件输出信号处理方法	165
6.4	应用半导体气敏器件的辅助电路	166
6.4.1	温湿度补偿电路	166
6.4.2	防止通电初期误动作电路	167
6.4.3	稳定加热电压电路	167
6.4.4	加热器断线报知电路	168
6.4.5	多功能辅助电路	170

6.5	可燃性气体的探测和检漏	170
6.5.1	携带式气体探测器	171
6.5.2	袖珍式气体检漏仪	171
6.5.3	携带式防爆气体检漏仪	172
6.6	可燃性气体泄漏报警	172
6.6.1	家用气体报警器	172
6.6.2	城市煤气报警器	176
6.6.3	工业用气体泄漏报警器	176
6.7	火灾烟雾报警器	181
6.8	空气净化换气扇	183
6.9	酒精探测器	184
6.9.1	携带式酒精测试仪	184
6.9.2	数字式酒精探测器	186
6.9.3	酒敏继电器	186
6.10	一氧化碳探测器	188
6.11	变压器故障检测	189
6.12	气体分析仪器	191
6.13	电子灶	191
6.14	混合厚膜型气敏器件的应用——新型城市煤气报警 器	193
6.15	半导体氢敏器件的应用	196
6.15.1	氢敏器件测氢基本电路	197
6.15.2	氢气探测的实用电路	198

第二篇 半导体湿度敏感器件及其应用

第七章	湿度及其有关的基本知识	205
7.1	湿度及其表示方法	205
7.2	常用湿度计	210
7.3	湿度敏感器件的特性参数	213
7.3.1	湿度量程	214
7.3.2	感湿特征量——相对湿度特性曲线	215

7.3.3	灵敏度	216
7.3.4	湿度温度系数	216
7.3.5	响应时间	217
7.3.6	湿滞迴线和湿滞迴差	219
7.4	湿度敏感器件的标定及其设备	220
7.4.1	湿度敏感器件定量标定的原则	220
7.4.2	相对湿度的标定方法及设备	222
7.4.3	绝对湿度的标定方法及设备	226
第八章	烧结型半导体陶瓷湿度敏感器件	232
8.1	烧结型半导体陶瓷湿度敏感器件的工作机理	232
8.1.1	湿敏半导体陶瓷的电子过程	233
8.1.2	湿敏半导体陶瓷的离子导电理论	237
8.2	$\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 半导体陶瓷湿度敏感器件	239
8.2.1	$\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 湿敏器件的结构及制备	239
8.2.2	原材料的配比及讨论	241
8.2.3	$\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 湿敏器件的性能	245
8.3	$\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 湿-气多功能敏感器件	248
8.3.1	器件的气体吸附导电机理	248
8.3.2	器件的结构与特性	250
8.4	湿-温多功能敏感器件	253
8.4.1	$\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 半导体陶瓷器件	253
8.4.2	$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 半导体陶瓷器件	259
8.5	烧结型半导体陶瓷湿度敏感器件综述	263
第九章	涂覆膜型陶瓷湿度敏感器件	265
9.1	涂覆膜型 Fe_3O_4 湿敏器件的结构与感湿机理	265
9.2	涂覆膜型 Fe_3O_4 湿敏器件的制备	268
9.2.1	基片的要求与选择	269
9.2.2	金属电极的制作	270
9.2.3	Fe_3O_4 粉料的制备	271
9.2.4	感湿膜的涂覆	273
9.3	涂覆膜型 Fe_3O_4 湿敏器件的性能与主要技术指标	275
9.4	涂覆膜型 Al_2O_3 湿敏器件	279
第十章	多孔氧化物湿敏器件	284

10.1	多孔 Al_2O_3 湿敏器件	284
10.1.1	多孔 Al_2O_3 湿敏器件的结构及其感湿机理	285
10.1.2	多孔 Al_2O_3 湿敏器件的制备	292
10.1.3	多孔 Al_2O_3 湿敏器件的特性	296
10.2	硅 MOS 型 Al_2O_3 湿敏器件	307
10.2.1	硅 MOS 型 Al_2O_3 湿敏器件的设计和结构	307
10.2.2	硅 MOS 型 Al_2O_3 湿敏器件的特性	308
10.3	微型多孔 SiO_2 湿敏器件	310
第十一章	元素半导体、结型和 MOS 型湿敏器件	317
11.1	元素半导体湿敏器件	317
11.1.1	锗薄膜湿敏器件	317
11.1.2	硒薄膜湿敏器件	319
11.1.3	硅湿敏器件	321
11.2	湿敏 MOS 场效应管	323
11.3	湿敏结型器件	330
第十二章	其它感湿膜湿敏器件	336
12.1	氯化锂湿敏器件	336
12.1.1	氯化锂湿敏器件的工作机理及特性	336
12.1.2	氯化锂湿敏器件的制作和结构	343
12.2	羟乙基纤维素碳湿敏器件	354
12.2.1	羟乙基纤维素碳湿敏器件的工作机理	354
12.2.2	羟乙基纤维素碳湿敏器件的制备及特性	357
12.2.3	讨论及其它	363
12.3	高分子电解质(聚苯乙烯磺酸锂)湿敏器件	365
12.3.1	聚苯乙烯磺酸锂湿敏器件的工作机理	365
12.3.2	聚苯乙烯磺酸锂湿敏器件的制备	367
12.3.3	聚苯乙烯磺酸锂湿敏器件的特性	369
12.3.4	其它高分子电解质湿敏器件	372
第十三章	湿敏器件的测量与应用电路	373
13.1	湿敏器件的测量电路	373
13.2	湿敏器件感湿特性曲线的线性化	384
13.3	湿敏器件的应用	400
参考文献		404

第一篇 半导体气体敏感器件

随着科学技术的发展,工业生产规模逐渐扩大,产品的种类不断增多,在生产中使用的气体原料和在生产过程中产生的气体的种类和数量也不断增加。这些气体物质中有些是易燃易爆的,有些是有毒的。它们若泄漏到空气中就会严重地污染环境并有产生爆炸、火灾及使人中毒的潜在危险。

另一方面,随着生产的发展,人类的生活水平不断提高,液化石油气、城市煤气及天然气做为家庭用燃料迅速普及。由于这些可燃性气体的泄漏所引起的爆炸和火灾事故也日益增多。

为了确保安全,防患于未然,就需要对各种可燃性气体、有毒性气体进行定量分析和检测。目前实用气体检测方法有很多种,见表1和表2。

由表1和表2可见,接触燃烧法和使用半导体气敏器件的这两种检测方法具有使用方便,价格便宜并且可以把气体的浓度作为电信号取出的特点。因此,这两种方法作为可燃性气体及有毒气体的检测方法而得到了迅速发展。

接触燃烧法很早就开始用来检测煤矿中的甲烷。这种方法的原理是当白金加热丝上的催化剂与可燃性气体接触时,由于催化剂的作用使气体燃烧而引起温度上升,导致白金丝电阻增大,以此检测可燃性气体。由此得到的输出电信号是与气体的浓度成正比的。这种方法不受水蒸气影响,但由于催化剂长期使用容易劣化和中毒,使器件性能下降或失效。其电信号随可燃性气体的浓度改变的变化量比较小,需要设置

表 1 目前所采用的气体检测方法及所检测的气体

气 体 检测方法	NO _x	CO CO ₂	SO _x	H ₂ S	O ₂ 臭氧	H ₂	CS ₂	Cl ₂	C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ 等	C _n H _{2n} , C _n H _{2n-2} , C _n H _{2n-4}	NH ₃	C ₂ H ₂ , N	HCN
电 化 学 方 法 1 溶液导电极法 2 定电位电极法 3 原电池法 4 电量法 5 隔膜电极法	0	0 0	0 0 0	0 0 0	0		0	0 0 0			0 0 0		0
		0	0	0	0		0	0 0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0
光 学 方 法 (包括发光) 6 红外线吸收法 7 可见光吸收光度法 8 干涉法 9 化学发光法 10 试验纸光电光度法	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0
电 学 方 法 11 氢火焰离子法 12 热传导法 13 接触燃烧法 14 半导体气敏器件		0 0 0			0				0 0 0 0	0 0 0 0		0 0	
其 他 方 法 15 气体色谱法	0	0	0	0			0	0	0	0	0	0	0

表 2 各种气体检测方法的特性比较

特 性 检测 方法	灵敏度	可靠性	选择性	响应 时间	稳定性	简易 程度	是否 需要 采样 系统	经济 性	测量 范围	维 修	是否 需要 辅助 气体
电 化 学 方 法											
1 溶液导电极法	好	好	好	好 (20—30sec)	好	简单	需要	中等价格	广泛范围	经常	需要
2 定电位电解法											
3 原电池法											
4 电极法											
5 隔膜电极法											
光学方法(包括发光)											
6 红外线吸收法	稍好	好	相当好	好	好	中等复杂	需要	中等价格	相当广泛范围	经常	不需要
7 可见光吸收光度法											
8 光干涉法											
9 化学发光法											
10 试验纸光电光度法											
电 学 方 法											
11 氢火焰离子法	相当好	好	稍好	好	稍好	中等复杂	需要	中等价格	10 ⁻⁶ ~100%广泛范围	经常	需要
12 热传导法											
13 接触燃烧法											
14 半导体气敏器件											
其 他 方 法											
15 气体色谱法	非常好	非常好	非常好	不好	非常好	非常复杂	需要	价格高	10 ⁻⁶ ~100%	经常	需要

(非常好>相当好>好>稍好>不好)

放大线路,从而增加了它的成本,这是它的不足之处。

半导体气敏器件是六十年代初期研制成功的。最先研制的是 ZnO 薄膜器件。它是利用加热条件下, ZnO 薄膜电阻随接触的可燃性气体浓度的增加而下降的特性,实现对可燃性气体的检测。继而又发现,在 SnO_2 烧结体中添加 Pt 或 Pd 等贵金属作增感剂对检测可燃性气体也是有效的,并采取了一些措施,克服了机械强度和稳定性等在实际应用方面的不足。1968 年在日本投入市场,从而诞生了半导体气体敏感器件。随后又研制了其它材料的半导体气敏器件,开辟了气敏器件的新天地。

半导体气敏器件灵敏度高,若在气氛中含有不到千分之一的待测气体时,器件的阻值就会产生足够大的变化,通过简单的电路就可以得到足够大的输出信号,可供检漏、报警、分析测量等方面使用。此外,它还具有结构简单、不需要放大电路、使用方便、价格便宜等优点。因此,得到了迅速的发展。

半导体气敏器件之所以能得到迅速发展,除其本身具有的优点外,还由于人们对可燃性和有毒性气体所引起灾害的日益重视,迫切要求在有可燃性和有毒性气体的场所设置报警装置。另一方面,随着科学技术的发展,气敏器件可与大规模集成电路、微处理机、计算机等结合起来,应用于各种机器的控制、公害的防止、医疗器械、汽车燃料的空燃比控制等方面,而且其应用面还在不断扩大。

半导体气敏器件在我国已有十多年的研究和生产的历史。在这十多年的时间里,我国从事气敏研制人员做了大量的工作,今后应加强基础理论研究,在开展多品种气敏器件的研制、降低价格,尤其在扩大应用方面做更多的工作,以推动我国半导体气敏器件的发展。本篇将介绍半导体气敏器件的种类、工作原理、特性及其应用。