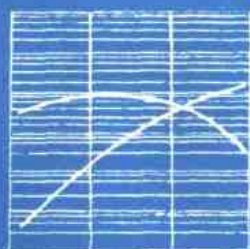
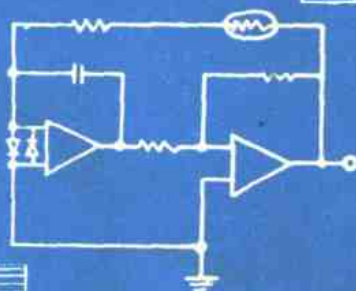
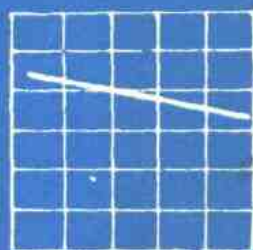


陶瓷传感器 及其应用



陶瓷传感器及其应用

李 德 恒 编

电子工业部敏感元器件专业情报网

前 言

传感器是一种将各种物理性能和化学信息转换成电信号的功能元件，它具有信息感受、变换和传输的功能。传感器不仅在人不能达到的地方或者对人有危险的场所起到人的耳目作用，而且能突破人的生理界限感受到人不能感受到的外界信息。它与微机相结合，还具有对象识别和自动控制的功能。

传感器的种类很多，有的能感受光线，有的能“听”到声音和“嗅出”气味，有的对温度、湿度很敏感，有的对压力、色度敏感等。用于制造传感器的材料有无机、有机、金属和合成材料等。其中使用较多的是无机材料，亦即陶瓷材料。传感器用陶瓷材料与传统的陶瓷材料截然不同，它是以化学合成的物质作为原料，在纯度和物理形态上都有较高的要求，通过各种的特殊工艺方法制成，是一种具有特殊性能的陶瓷材料，其组织结构需有良好的均匀一致性。通常，人们把这种陶瓷称为功能陶瓷。由于功能陶瓷有着诸如介电、压电、热释电、光电、磁性和半导体等许多独特的性能并可按一定化学剂量比制成所要求的任意形状的传感器，而这种传感器又具有微形化、多功能化、集成化、灵敏度高、响应快以及稳定性和可靠性高等一系列优点，因此被公认为是一种具有发展前景和富有生命力的传感器，在国外已被广泛用于宇航、工业、农牧渔、医疗、环境保护、食品加工以及民用电器的各个领域。

为了促进国内传感技术的发展，特别是陶瓷传感器的开发和应用。本书介绍了近几年来国外，特别是在国际上占有领先地位的日本有关陶瓷传感器的材料设计、加工技术、各类型陶瓷传感器的结构、特性以及它们的应用，以供从事传感技术、电子技术、自动控制技术、计算机技术、材料设计等有关工程技术人员参考，亦可为大专院校有关专业师生的参考教材。

由于水平有限，谬误之处在所难免，望读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 陶瓷传感器的材料设计	(1)
§ 1.1 陶瓷传感器材料的特性及设计.....	(1)
§ 1.2 陶瓷传感器材料的设计分析.....	(2)
第二章 陶瓷传感器材料的加工技术	(5)
§ 2.1 非晶化技术.....	(5)
§ 2.2 超微粒子化技术.....	(7)
§ 2.3 叠层化技术.....	(8)
§ 2.4 多孔化技术.....	(9)
§ 2.5 超晶格化技术.....	(11)
第三章 陶瓷温度传感器及其应用	(12)
§ 3.1 热敏电阻.....	(12)
§ 3.2 热敏铁氧体.....	(17)
§ 3.3 热释电型红外线温度传感器.....	(17)
§ 3.4 声表面波温度传感器.....	(20)
§ 3.5 水晶温度传感器.....	(21)
第四章 陶瓷加速度、力传感器及其应用	(26)
§ 4.1 加速度传感器.....	(27)
§ 4.2 力传感器.....	(30)
第五章 陶瓷超声波传感器及其应用	(32)
§ 5.1 金属型密封超声波传感器.....	(33)
§ 5.2 树脂型高频超声波传感器.....	(34)
§ 5.3 超声波浓度传感器.....	(37)
§ 5.4 超声波障碍物检测传感器.....	(38)
§ 5.5 超声波探头.....	(38)
§ 5.6 超声波气体漏泄检测器.....	(41)
第六章 陶瓷光电传感器及其应用	(43)
§ 6.1 透明铁电陶瓷的特性.....	(43)
§ 6.2 陶瓷光快门.....	(45)
§ 6.3 光纤用光开关.....	(48)
§ 6.4 PLZT光阀阵列.....	(49)
§ 6.5 彩色电视摄象机用电子寻象器.....	(49)
第七章 陶瓷气体传感器及其应用	(51)
§ 7.1 氧化锌系气体传感器.....	(52)

§ 7.2 氧化铁系气体传感器.....	(58)
§ 7.3 氧气传感器.....	(61)
第八章 陶瓷湿度传感器及其应用.....	(65)
§ 8.1 二氧化钛—五氧化二钒湿度传感器.....	(65)
§ 8.2 水合磷灰石系湿度传感器.....	(68)
§ 8.3 铬酸锌系湿度传感器.....	(70)
§ 8.4 镁尖石系湿度传感器.....	(72)
§ 8.5 二氧化锆厚膜湿度传感器.....	(76)
第九章 陶瓷传感器在控制系统中的应用.....	(80)
§ 9.1 陶瓷传感器在安全系统中的应用.....	(80)
§ 9.2 陶瓷传感器在室内监控系统中的应用.....	(83)
§ 9.3 陶瓷传感器在食品工业中的应用.....	(83)

第一章 陶瓷传感器的材料设计

材料的研究和发展需要很长时间，有时即使耗费了大量的财力和物力也不一定保证成功。材料设计，就是通过合成或选择来提供所需性能材料的科学方法，也就是在材料研究和发展的各个阶段上用科学的指导原则以求得成功的概率。目前有很多协会和研究所探索材料的设计问题。

§1.1 陶瓷传感器材料的特性及设计

一般陶瓷材料在稳定性、耐过载性、可靠性及寿命等方面优于其它材料，其缺点是互换性和制造材料的再现性差。对制造传感器采用的陶瓷材料性能的要求列于表1—1。

表1—1 对传感器材料性能要求

传感器性能			对材料性能的要求	备 注
功 能 特 性	检测范围/动态范围，灵敏度/检测极限		必须宽	根据材料的基本特性
	响应速度/响应频率		在主要过程中响应速度快	
	选择性、精度		优异的选择功能，校正和补偿输出特性容易	线性输出，对数输出
可 靠 性	准确度		材料具有长期稳定性	漂移和滞后在允许范围之内
	耐过载		当输入量过大时，不变质损坏	冲击性负载
	坚固性		在机械和热处理中不损坏	冲击、振动、热冲击、热循环
	耐环境性		在使用环境条件下不变质	高温、低温、高湿度
	寿命		疲劳磨损、消耗变质少	环境气体、污染、振动
经 济 性	保 养 性	互换性	材料特性的制造再现性好	
		保存性	长期存贮时质量无变化	
		保养费	创造无污染、无干扰、变质的环境条件	
	生 产 性	生产合格率	材料特性的制造再现性好	
		生产工艺成本	生产工艺简单，易控制	
		材料成本	避免使用高价材料	

根据对材料性能的要求，材料的设计通常分为三个阶段：

1. 探索新的功能材料；
2. 将新的功能材料实用化；

3. 从材料的数据中推断或选择期望的必需品。

对于功能陶瓷材料的设计, 最重要的特

点是寻找正确的指导原则, 表1—2列出了寻找新材料方法分类。

表1—2

寻找新材料方法分类

对原有材料新功能的挖掘 (偶然发现)	例: 1. 改进耐火材料中发现氧化锆固体电解质 2. 改进烧结工艺中发现半导体陶瓷钛酸钡 (PTC) 3. 将一级PTC材料与 Bi_2O_3 一起加热发现两级PTC效应
结晶化学的研究	例: 1. $\text{BiO}_2 (+\text{Y}_2\text{O}_3) - \text{ZrO}_2 (+\text{Y}_2\text{O}_3)$ 固体电解质 2. $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ 高灵敏度气体传感器
相互作用的利用	例: 1. 酸—碱相互作用— $\text{MgCr}_2\text{O}_4, \text{TiO}_2$ 湿度传感器 2. 施主—受主相互作用, $\text{ZnO} - \text{Li}_2\text{O}$ 湿度传感器 3. Pn或非欧姆结, $\text{NiO} - \text{ZnO}$, $\text{CuO} - \text{ZnO}$, $\text{Pd} - \text{ZnO}$ 湿度或气体传感器

表1—2中第一组是原有材料新功能的挖掘。科学研究者在此偶然的机遇中能够发现重要线索, 如在改进耐火材料性质的探索中发现了氧化锆固体电解质; 在寻找烧结剂时, 发现了正温度特性的半导体陶瓷钛酸钡; 在加热过的氧化铋的炉子中加热一级PTC材料时发现两级PTC效应。表1—2中第二组是结晶化学研究。由于理论上合成材料技术是从结晶化学开始的。如果我们比较一下 $\text{AlN} \cdot \text{BeO}$, SiC 和 BN 的结晶结构和原子性能, 就可推断这些材料有相同的热导率数量级。 AlN 值目前还很小, 主要是它的纯度还不够高, 用 Y_2O_3 作烧结剂, 通过形成 $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (石榴石) 有可能消除 AlN 晶粒中的污染物; 氧化铋陶瓷传感器的显微结构和电导率就是利用了结晶化学设计; 氧化锆可以作稳定多孔结构的添加剂, 它对于吸附—解吸型气体传感器是有利的, 但它会增大电导率, 使对可燃性气体的灵敏度降低; 渗入氧化锂可增加晶粒集团颈部和表面附近的电阻率, 再按顺序掺杂氧化铝使多孔结构稳定, 再浸渗含氧化锂的溶液可使氧化铋陶瓷传感器获得较高的灵敏度和稳定性。表1—2中第三组是相互作用的利用。两种不同

材料的相互作用可产生新的性能。如混合碱性耐火材料 ($\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) 和酸性耐火材料 (TiO_2), 混合后物质对湿度很灵敏, 又因其是耐火材料, 故对碳氢化合物燃烧的污染很稳定; Pn结对湿度通常很灵敏; 氧化铋—氧化锂系统中发现的施主—受主现象, 对湿度也很灵敏。

§1.2 陶瓷传感器材料设计分析

一、氧化铋系传感器

氧化铋材料用于制造检测可燃性气体的传感器。为使传感器具有较高的灵敏度, 要求传感器是多孔结构以及其电阻在适当的动态范围之内。首先作为多孔结构的气敏元件的氧化铋表面应具有吸附和解吸特征, 当它吸附氧气时, 电阻值增高, 而解吸时电阻值降低。根据这一特性就可检测可燃性气体。

多孔结构的电阻值很小 (载流子 n 密度很高), 因此对氧气的吸附和解吸所引起载流子密度的变化几乎很小, 可以忽略不计。但是对载流子迁移性大的材料 (陶瓷材料, 通常为 n 型) 的电导率, 载流子浓度的微小变化也

会引起电导率很大的变化,有必要控制 $\Delta n \sim n$ 接近于 n 。

控制氧化锌的电导率和烧结特性,可少量添加固溶材料 Al_2O_3 和 Li_2O 。添加 Al_2O_3 可提高电子密度。在烧结时,作为扩散材料的锌,晶格间距变小,即通过添加 Al_2O_3 使电导率升高,能够较容易地获得多孔结构。另一方面, Li_2O 在低浓度时,通过 Li^+ 和 Zn^{2+} 的离子交换,形成固溶体。 Li_2O 的固溶又降低了电导率,故易烧结。在期望获得多孔结构的情况下,添加 Al_2O_3 是有效的,但是在电阻过于小时才可能添加。

可采用两次添加的方法。首先添加 Al_2O_3 ,制成稳定的多孔体,然后在多孔体表面用蒸发法或浸渍法添加 Li_2O 。图1-1示出气体灵敏度与氧化锌气体传感器电阻率的关系。

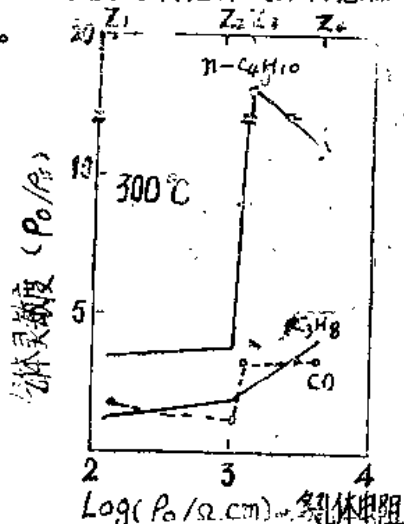


图1-1 气体灵敏度与氧化锌气体传感器电阻率的关系

Z_1 = 添加 Al_2O_3 (2mol%)

Z_2 = 添加 Al_2O_3 (1mol%)

Z_3 = 在 Z_1 样品上蒸发 Li_2O

Z_4 = 将 Z_2 样品在 Li_2 中

浸渍

P_o —空气电阻

P_R —导入气体时电阻

(800ppm)

二、氧化锌系非欧姆接触传感器

制造P型的半导体氧化物NiO和n型的半导体氧化物ZnO结。通过变化湿度可观察到其V—I特性的变化。混合ZnO同NiO粉末,如图1-2所示,混合后的灵敏度比NiO或ZnO单项的灵敏度增高。将ZnO与 Li_2O 混合,使气体传感器显示出优异的特性。如对异丁烷气体,采用Pn结可将传感器的灵敏度提高两位数。

P型半导体NiO可用CuO代替,图1-3示出其V—I特性与湿度的关系。

众所周知,金属和半导体氧化物的非欧姆结,其V—I特性与环境气体有关,因此,必须明确,要通过更有效的手段来开发新的气体传感器。

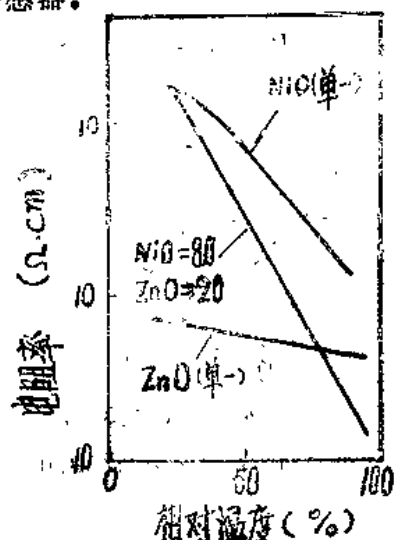


图1-2 NiO—ZnO混合烧结体(800°C)的湿特性感

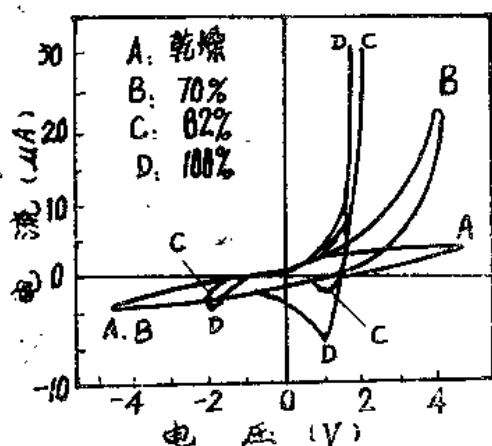


图1-3 CuO—ZnO异质结的V—I特性与湿度的关系

三、酸—碱系传感器

酸—碱系内具有代表性的传感器是松下电器研制的湿度传感器，它采用了 TiO_2 （酸性） MgCr_2O_4 （碱性）。作为耐火材料，使用的基本是耐久性较好的材料，以便在通过加热清洗粘附的油污等，不用担心性能恶化。传感器是通过对水蒸气的吸附，引起电导率的变化，从而对湿度进行检测。两种材料的混合要比单一材料的 TiO_2 或 MgCr_2O_4 的灵敏度要好，而且酸—碱系的晶界附近，水分子也易分解。

四、施主—受主型传感器

施主—受主型传感器的代表是往 ZnO 中添加 Li_2O 。 Li_2O 的添加量同晶格常数的关系如图1—4所示。当 Li_2O 不超过 10^{-3} 时

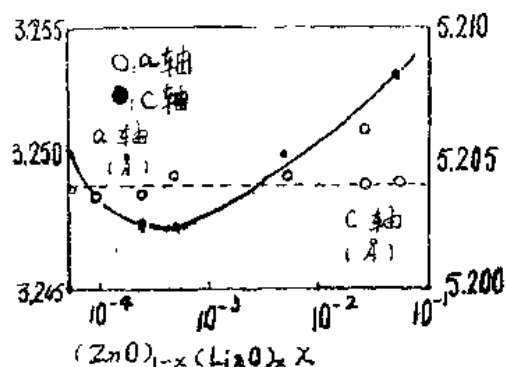


图1—4 晶格常数与 ZnO 中固溶 Li_2O 的关系

分辨率时 Li^+ 和 Zn^{2+} 成为置换固溶体。如果 Li_2O 的浓度超过上述分辨率时， Li^+ 进入晶格间隙，成为间隙固溶体，由于晶格间存在着固溶的 Li^+ ，从而呈现出感湿特性。

含有 Li_2O 的氧化铈系湿度传感器，为了实用，必须提高其稳定性，因此需添加 Cr_2O_3 ， V_2O_5 或 Al_2O_3 。那么晶格间隙内 Li^+ 就起到受主作用，而 ZnO 就起到施主作用。

五、氧化铋系固体电解质

通过掺杂 Y_2O_3 制备稳定的 Bi_2O_3 和掺杂 Y_2O_3 制备稳定的 ZrO_2 固溶体，可获得很高的离子电导特性，而且伴随着 Bi_2O_3 的稳定化过程，离子电导率也不断增高。由于氧化铋系晶格常数大，因而有可能探索其转换为单相的组成，其组成为 $\text{Bi}_{0.774}$ ， $\text{Zr}_{0.120}$ ， $\text{Y}_{0.108}$ ， $\text{O}_{2.874}$ ，在 500°C 时，其离子电导率为 $10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$ 。

从信息化观点来看在陶瓷传感器材料设计中，探索新材料的方法，最基本的还是有待于对结晶化学和相互作用做进一步研究。如相互作用中的酸—碱系，Pn结，施主—受主作用等。

第二章 陶瓷传感器材料的加工技术

随着科学技术的发展,近年来不断推陈出一些新的电子陶瓷材料,然而这些材料并非都是新开发出来的材料。新的加工技术正在制出具有新功能的陶瓷传感器用材料。诸如非晶化技术,超微粒子化技术、叠层技术、多层薄膜化技术,多孔化技术以及超晶格化技术等。

§2.1 非晶化技术

作为适合工业用的非晶材料,近年来一直受到关注,这是因为非晶材料可作为半导体、介电体、磁性体在今后的电子和能源的应用领域里会有广阔的发展前景。

非晶磁性合金和非晶硅已处于实用阶段,目前正在开展的众多研究工作是如何实现陶瓷的非晶态化,并继续探索晶态物质所不具备的功能。现已用非晶化技术试制出带状铁氧体和强磁性铁氧体。由于非晶磁性材料的原子排列无规律性,故具有以下特点:

- (1) 电导率低;
- (2) 无结晶滑动面,机械强度大;
- (3) 磁晶无各向异性,有较高的磁导率

一、非晶铁氧体的特性

制造非晶铁氧体是在铁氧体的基体上,添加 P_2O_5 ,在 $1450^{\circ}C$ 温度下,熔融20分钟后。通过每分钟为2000转的双辊,压制而成。

磁特性。用 $CoFe_2O_4$, $(Mn \cdot Zn)Fe_2O_4$, Fe_3O_4 制成的三种非晶铁氧体的饱和磁化值与温度的关系如图2—1所示。由图2—1可看出,在 $80^{\circ}K$ 以下低温区域内,饱和磁化强度明显增大。这是非晶铁氧体固有的特性,这对结晶铁氧体来说是看不到

的。

为了研究这种非晶铁氧体的磁结构,测定的穆斯堡尔谱如图2—2所示。在室温下测

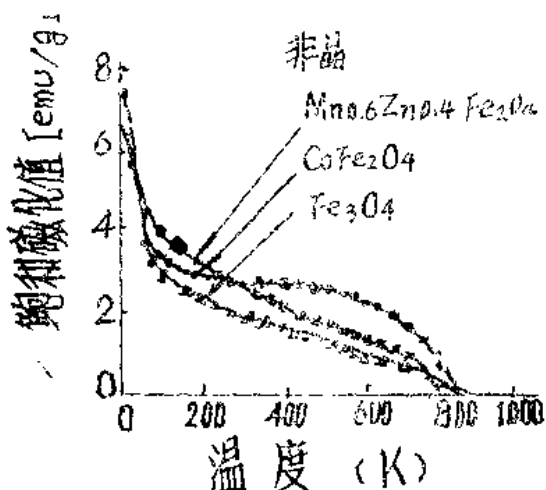


图2—1 非晶铁氧体的温度特性

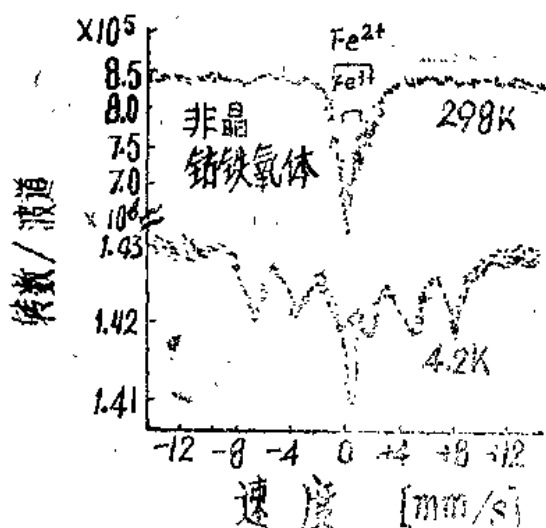


图2—2 非晶钴铁氧体材料的穆斯堡尔谱
定的谱线大部呈现出顺磁性,六线塞曼分裂峰只在扫描线上看到。这种现象符合在室温下所呈现的弱的铁磁特性。另外在室温条件下,对液体氮所测定的穆斯堡尔谱中,顺磁

线峰消失，取而代之的是出现了显示铁磁性的六线峰和超顺磁线峰。然而，这个谱线与结品的 CoFe_2O_4 谱线不同，即其内磁场强度为462KOe，与结品的 CoFe_2O_4 磁场强度（510~540KOe）相比是很小的。另外，六线峰也较宽。

（一）热稳定性

通过对非晶铁氧体再加热后的结晶化温度和磁特性的变化的研究，用 $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ， $\text{MnFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ 制成的非晶铁氧体对环境气体中的氧分压较敏感。如将该样品在减压条件下封装于派拉克斯管并进行热处理，非晶铁氧体的饱和磁化值在550°C到650°C温度之间开始增大，如加热温度再升高，有急剧而且直线上升的趋向。这种饱和磁化值剧增是由于样品在晶化过程中，非晶相中析出尖晶石相。但是，饱和磁化值急剧增大时的温度，对应于非晶样品的晶化温度。若把各种非晶铁氧体在低于其晶化温度20~30°C的情况下进行再加热，则其饱和磁化值要比热处理前增大约3倍。

不同非晶铁氧体的晶化温度亦不同，并按如下顺序依次升高。 $\text{CuFe}_2\text{O}_4 < \text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4 < \text{MnFe}_2\text{O}_4 < \text{CoFe}_2\text{O}_4 < \text{NiFe}_2\text{O}_4$ 。而晶化温度的顺序又与铁氧体的原材料熔点密切相关，即用高熔点铁氧体基体制成的非晶铁氧体的晶化温度也高。

（二）光特性

15 μm 以下的铁磁性铁氧体膜，肉眼也能看透。非晶 CoFe_2O_4 的透射率与波长的关系如图2—3所示。在可见光域透射率很低，而在650 μm 长波一侧的红外区透射率则急剧上升，并在波长接近800 μm 时，其透射率达到60%。当波长达到1200 μm 时，经测定，其透射率仍能保持60%以上，具有良好的透射特性。

有关样品的吸收系数 $[\alpha]$ 同波长的关系如图2—4所示。含 P_2O_5 成份多的样品，

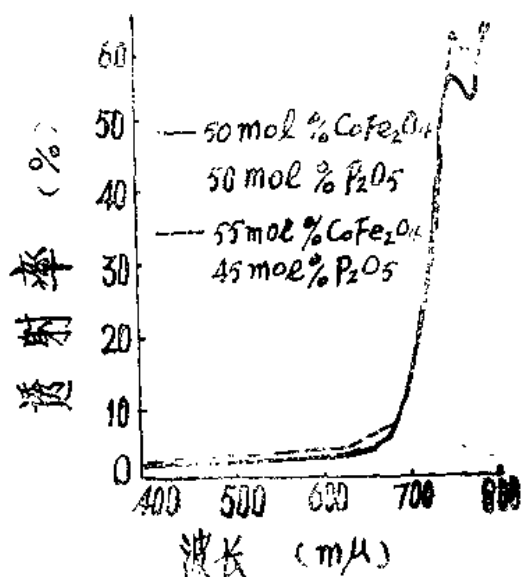


图2—3 非晶钴铁氧体的透射特性

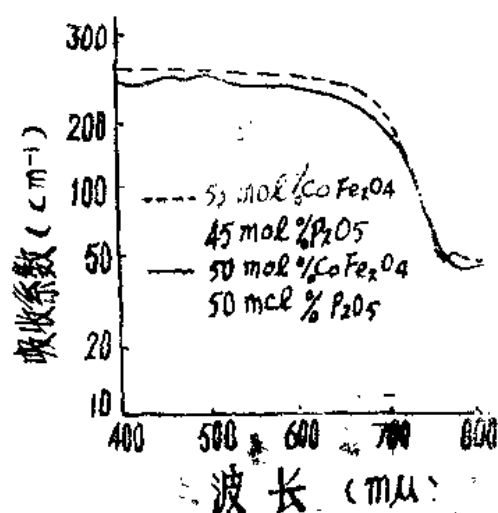


图2—4 非晶钴铁氧体的吸收特性

吸收系数小些可认为光容易透过，但差别不大。 MgFe_2O_4 ， $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ， NiFe_2O_4 在红外区域吸收系数通常都较小。另外YIG在500~1200 μm 波长范围内，吸收系数也小，在800 μm 时 α 约为40 cm^{-1} 。

二、非晶铁氧体的应用

铁磁性铁氧体的重要特征是当制成的薄膜达到10 μm 时，在近红外区的吸收系数变小，有良好的光透射性。另外，吸收系数与

波长的依赖关系是根据铁氧体基体及其添加物的不同来进行推断。所以，今后要重复地进行试验，以获得各种波长特性。利用这种光的透射性和磁特性的复合可制成光—磁传感器。光磁记录介质等，为新的光磁材料开辟了应用途径。

§2.2 超微粒子化技术

一般块状、薄膜和厚膜之类的材料，如果使其超微粒子化（数十Å）并控制其平均

粒径和组成，就能显示出本来觉察不出的本征性质。

实现超微粒子化有两种途径：一是通过机械粉碎，使粉末更细化；另一种方法是生长成具有规定尺寸的粒子。前一种方法不能形成平均粒径十~数十Å的超微粒子，因此实际上，超微粒子化技术的应用只限于后一种方法，它能根据原子的状态生长所需尺寸超微粒子，如液相和汽相超微粒子生长法。

关于超微粒子材料的用途如图2—5所示。

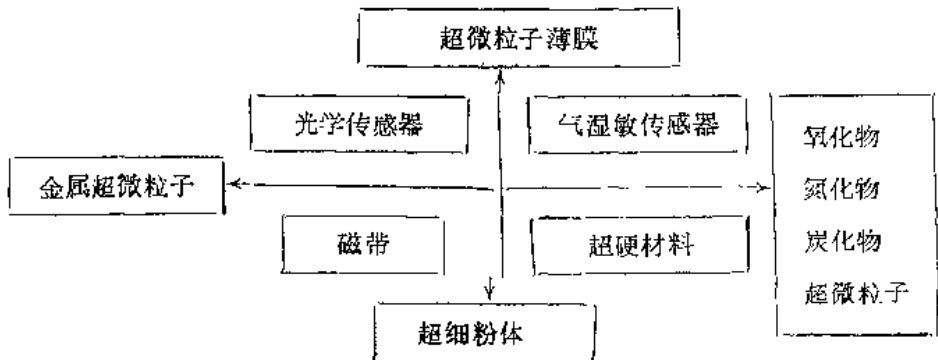


图2—5 超微粒子材料的用途

可见，超微粒子材料在光学、气体、湿度传感器方面已得到了实际应用。如采用SiO₂超微粒子材料制成的集成化气体传感器等。

通常，气体传感器的感应部份一加热到数百度以上就不能工作，因而不能获得所需的灵敏度和响应速度。而集成化所必需的微处理器的半导体集成电路板只能在低于一百几十度以下的温度条件下工作。但是，从前虽然同样在单片式半导体集成电路板上也制成薄膜和厚膜型的气体感应膜，但集成化传感器却不能正常工作。就是原烧结型的气体传感器也因不能同单片式半导体集成电路一体化也同样不能正常工作。

用超微粒子制成的气体感应膜却能在一百几十度以下的低的工作温度下正常工作，所以被用于开发集成化的超微粒子气体传感器。使实现包括微处理器在内的单片式集成化超微粒子气体传感器成为现实。其结构如

图2—6所示。

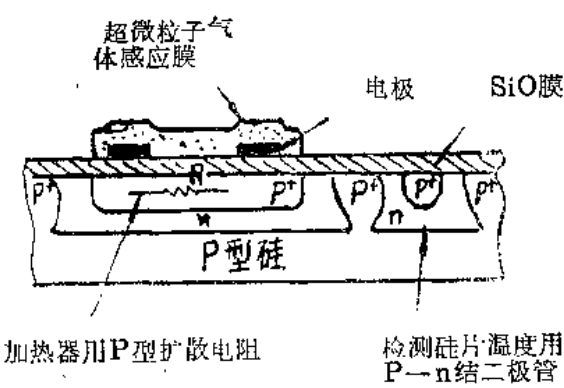


图2—6 集成超微粒子气体传感器的结构

开始，先在硅片内制成扩散电阻和二极管，然后在作为绝缘膜的SiO₂膜上制成电极，再形成超微粒子气体感应膜。超微粒子气体感应膜不仅与膜的形成条件有关，也可通过电极的形状进行控制。在P⁺型扩散电阻的两端通电，使其发热，并透过大约1μm厚的SiO₂膜对感应膜进行加热。

另外,气体感应膜在减压的氧气气氛中,平均粒径为,十几~十几Å。能生长成比表面积很大的超微粒子。

图2—7示出超微粒子气体感应膜的电阻值与气体浓度的关系。 $\log R$ 同 $\log C$ 之比为1:1,显示出较大的梯度(以前的气体传感器大致为1/2)图2—8示出超微粒子气体传感器的响应特性。

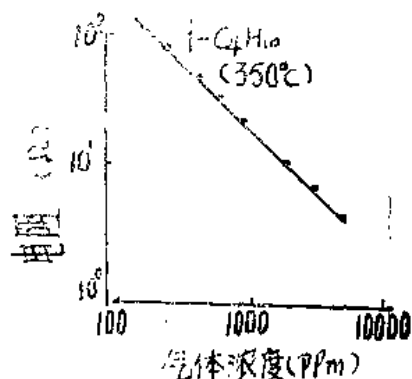


图2—7 集成化超微粒子气体传感器的电阻值与气体浓度的关系

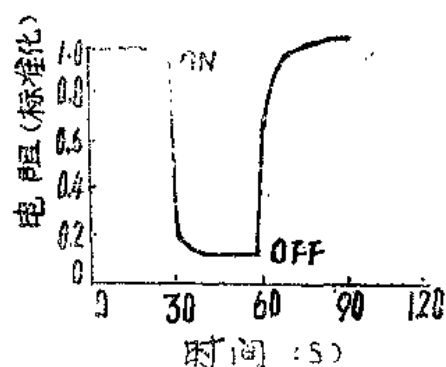


图2—8 集成化超微粒子气体传感器的响应特性

§2.3 叠层化技术

随着集成电路和超大规模集成电路的发展,元件的小型集成化的步伐也在加快。叠层技术被广泛应用于制造叠层压敏电阻、叠层压电体、片状叠层线圈,叠层电池,叠层基板以及叠层传感器等。

无论哪种叠层元件,基本上都是重叠薄的片状物,以谋求实现元件整体小型化和获

得新的特性。叠层元件按其单层的功能大致可分为两类。一类是每个单层具有相同的功能,因此单层功能的量的增加与重叠的层数成正比。另一类是通过把具有不同功能的单层重叠来取得集成不同功能的叠层元件。这类元件通常具备有一种或多种功能。前者例如叠层电容器、叠层压敏电阻。叠层压电体等,后者如叠层基板,叠层传感器等。这里只对叠层压敏电阻作一介绍。

随着加工技术的多方面进展(如精确制作薄膜,大面积印刷以及制作多层压制、切削,热处理和低温烧结等),制出了310~400μF的大容量叠层陶瓷电容器,制造叠层压敏电阻的方法同制造叠层电容器一样。为了使压敏电压 V_{1mA} 低电压化、压敏电阻小型化以及改善通流量,采用印刷基片方式。图2—9示出 V_{1mA} 与印刷基片厚度的关系。由图可看出,两者成比例关系,通过印刷基片的厚度可检查 V_{1mA} 。40μm厚的印刷基片能获得 $V_{1mA}=4.2V$ 的低压压敏电阻。这种叠层压敏电阻的非线性系数为30~38。而同样单片形压敏电阻的非线性系数 $\alpha < 20$,因此在性能方面得到了很大的改善。

图2—10示出了压敏电阻的V—I特性。漏电流小,曲线上升的特性也好。几乎同齐纳二极管的特性相同。

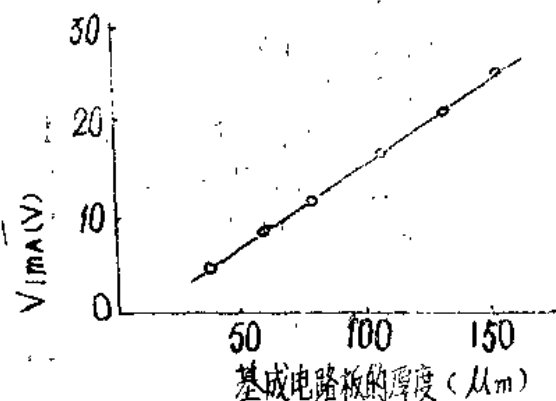


图2—9 压敏电压 V_{1mA} 与印刷基片厚度的关系

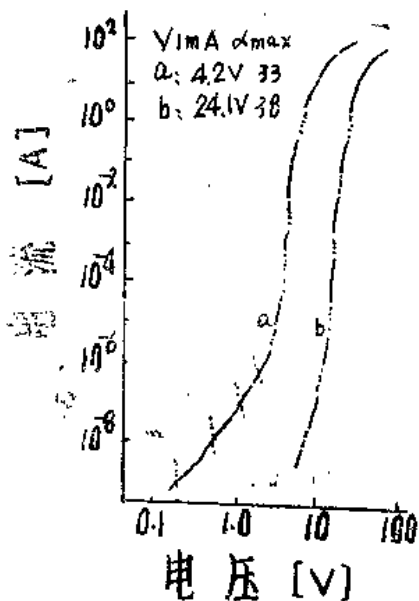


图2-10 叠层压敏电阻的V—I特性

§2.4 多孔化技术

迄今，人们对电子陶瓷材料都要求其密度尽量高，气孔尽量少。因此如何获得致密烧结体是一个重要的技术课题。然而就环境气氛传感器来说（如气体传感器和湿度传感器），其感应体只要在机械强度允许范围之内，却希望气孔越多越好。随着环境气氛传感器的研究、开发工作进一步活跃，多孔陶瓷材料在电子陶瓷领域已逐渐占有重要地位。环境气氛传感器是巧妙地利用了多孔陶瓷这一特性，从而获得比表面积极大的感应体。多孔陶瓷的应用不仅局限于环境气氛传感器，它在PTC热敏电阻、气体传感器、湿度传感器方面也发挥出其特异的功能。

一、PTC材料

用La和Bi半导体化的钛酸钡 $BaTiO_3$ 系陶瓷，通常具有93~96%的相对密度和20~60 μm 大小的平均粒径，一般显示出 $10^2 \sim 10^4$ PTC效应、当微量添加受主杂质 Mn和Cr后，能把PTC效应增大到 $10^6 \sim 10^7$ 倍。目前市场上出售的PTC材料，几乎都是添加此类受主杂质，是提高PTC效应不可少的材料。

最近，日本桑原诚又研制出一种新的PTC材料，其平均粒径为2~5 μm ，相对密度为70~90%。这种多孔PTC材料在不添加Mn和Cr等杂质的情况下，就能达到 $10^7 \sim 10^8$ 倍PTC效应。

由 $Ba_{0.998}Sb_{0.002}TiO_3$ 组成的样品，相对密度分别为67%，80%，93%，其电阻率—温度特性如图2—11所示。由图知，烧结温度低的样品，其电阻率在居里温度以

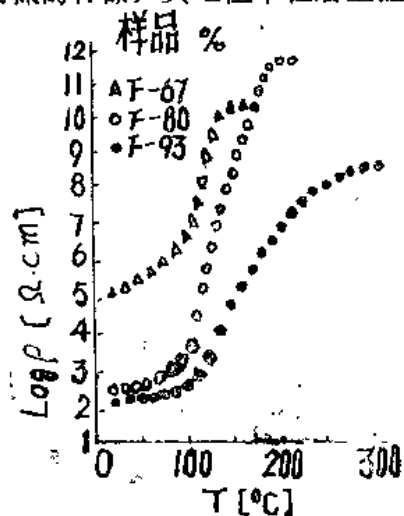


图2-11 具有不同相对密度样品的PTC效应

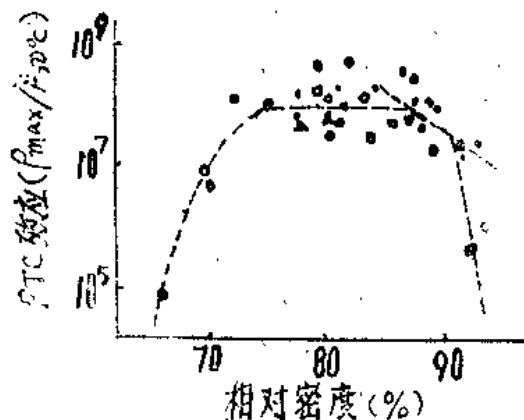


图2-12 多孔PTC材料PTC效应的大小与相对密度的关系

下较高，而烧结温度高的样品不仅在室温条件下电阻率低，就是在居里温度以上最大电阻值也低，结果使大的PTC效应反而变小。所以必须推算出对应最大PTC效应的最佳密度。图2—12示出了各种样品的最大PTC效应与相对密度的关系。根据图已推算出对应于PTC效应大小存在公认最佳烧结

密度,很清楚,它在70~90%范围内。除此,多孔陶瓷PTC材料如图2-13所示,具有在300°C以上的居里点,能获得极大的PTC效应。

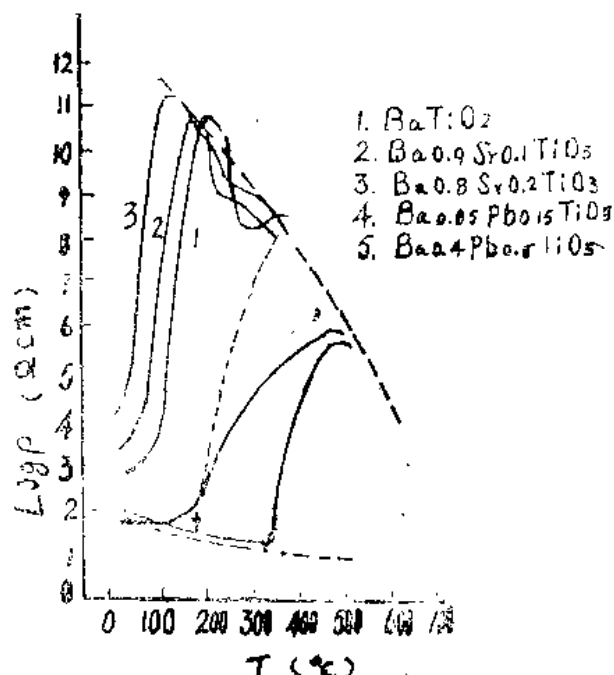


图2-13 不同居里点的PTC材料的PTC特性

二、气体传感器材料

由金属氧化物半导体材料制成的气体传感器已知有 $\gamma-Fe_2O_3$, ZnO , SnO_2 等系列。下面先以 $\gamma-Fe_2O_3$ 系气体传感器为例作一介绍。

将 Fe_2O_3 针状粉末内埋设白金电极并加压成小圆柱形($\Phi 5mm \times t 3mm$),然后在真空750°C温度下烧结1小时后,获得 Fe_2O_3 烧结体。要制成 $\gamma-Fe_2O_3$ 气体传感器还需在空气中350°C的温度下,经过20小时的热处理(氧化)。这种烧结体具有极多孔的微细结构。

$\gamma-Fe_2O_3$ 气体传感器内设有加热器,先用加热器给气体传感器的感应体加热,通过测量白金电极间的电阻值变化就可测出 $\gamma-Fe_2O_3$ 传感器对气体的感应特性。图2-14示出工作温度为300°C时,对具有代表性的可燃性气体的感应特性。对饱和的碳氢化合物,随着碳的增加,灵敏度也会逐渐增大。

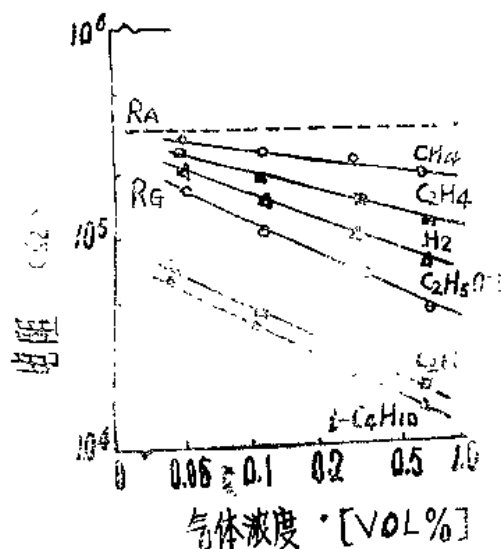


图2-14 $\gamma-Fe_2O_3$ 烧结体对不同气体的感应特性

三、湿度传感器材料

表2-2 示出各种湿度传感器用陶瓷材料。陶瓷湿度传感器的种类很多。这里只对 $ZnCrO_4$ 系和 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 系的陶瓷湿度传感器作简要介绍。

$ZnCr_2O_4$ 系湿度传感器利用多孔陶瓷表面对水份吸附和解吸特性所引起电阻值变化的原理工作。陶瓷气孔率是支配传感器电阻值的重要因素。考虑到其互换性,气孔越小,越均匀越好。因此要求陶瓷粉末的颗粒小,而且具有一定形状。这里选择难烧结的 $ZnCr_2O_4$ 尖晶石系化合物。尖晶石系是属于立方晶型的结晶结构,其粒子的生长是各向同性,有可能获得均匀的粒径。为使湿度传感器长期可靠的工作,必须保证陶瓷粒子的表面相对空气的稳定性。因此, $ZnCr_2O_4$ 粒子的表面通过一般的烧结工艺将含有感湿性强的Li离子的熔融玻璃被覆其表面。然后,在高温下通过老化试验使其稳定化。 $ZnCr_2O_4$ 系陶瓷的气孔径分布在0.1~0.4 μm 狭小的范围内。平均气孔径为0.3 μm ,气孔率为12%。

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 系湿度传感器是在350kg/ cm^2 压力下,将水合磷灰石粉末加压成型后烧结,然后切成5×5mm²,厚度

表2-1 各种陶瓷温度传感器的材料

材 料	形 式	检测方式
Al_2O_3	涂敷膜	电阻、容量
Cr_2O_3	涂敷膜	电阻
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C}$	涂敷膜	电阻
Fe_2O_3	涂敷膜	电阻
ZnO	涂敷膜	电阻
Fe_3O_4	胶质膜	电阻
CoO	涂敷膜	电阻
$\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$	烧结体	电阻
$\text{TiO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	涂敷膜	电阻
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O}$	涂敷膜	电阻
$\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	涂敷膜	电阻
BaTiO_3	喷镀膜	电阻
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{玻璃}$	涂敷膜	电阻
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$	涂敷膜	电阻
TiO_2	涂敷膜	电阻
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Si}$	涂敷膜	电阻
$\text{CrO}_3 + \text{玻璃}$	抛光膜	电阻
$\text{ZnO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5$	烧结体	电阻
$\text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$	烧结体	电阻
$\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$	沉淀膜	电阻
$\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$	烧结体	电阻
$\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$	烧结体	电阻
$\text{BaTiO}_3 + \text{SrTiO}_3$	烧结体	电阻
$\text{Ca}_{1-x}(\text{PO}_3)_x(\text{OH})$	烧结体	电阻
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{O}$	烧结体	电阻
热敏电阻	烧结体	电阻
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{MnO}_2$	阳极氧化膜	容量
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{TiO}_2$	涂敷膜	电阻
MnWO_4	涂敷膜	电阻
Li_2NbO_3	涂敷膜	电阻
沸石, MgAl_2O_3 , MgFe_2O_4	烧结体	电阻

为0.8mm的薄片,并研磨成厚度为0.3mm的芯片就可制成。为了降低水合磷灰石系传感器的电阻值,用Na置换10%的Ca。水合磷灰石的特性在加热过程中是变化的。图2-15示出其线性收缩率,气孔率与温度的关系。可见,当温度在1000°C以上时,气孔率是比较大的。

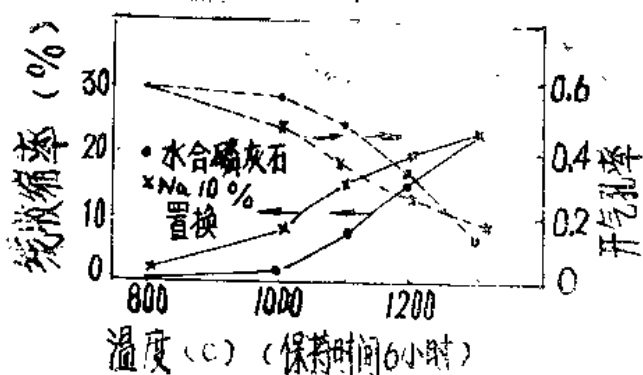


图2-15 线收缩率、气孔率的温度特性

§2.5 超晶格化技术

过去的材料开发主要集中于以晶体结构化学键和成份上的差异为基础的新材料,办法是利用构成元素的多样性来改变每种元素的组合。虽然这仍是今后材料开发的重要手段,但能用这种方法开发的材料已趋于极限。因此,正在尝试通过两种或多种材料的混合,诸如复合和混合材料,通过二种以上物质的混合或两种以上的化学组合变化来开发新材料是今后的发展方向。许多复合材料显示了添加的性能或相当于两种材料的性能。今后希望能象混合材料那样,以原子、分子为单位,从微观的角度来控制其结构。尤其是在半导体和金属领域,现在积极尝试利用规则叠置的不同材料来形成人工晶格作为人工新材料的材料设计方法,被称为人工超晶格。众所周知的一种人工超晶格是利用分子束外延先进技术和使用昂贵设备制作的GaAs—Ga_{1-x}Al_xAs。如果这种人造超晶格能用氧化物陶瓷制作的话,其应用前景是无法估量的。

在研究利用氧化物“人工超晶格”方面,人们目前已从NiO—Fe₃O₄系,CoO—Fe₃O₄系材料上获得了引人注目的磁特性数据。但工作刚刚开始,期待今后取得新的进展。

第三章 陶瓷温度传感器及其应用

温度传感器是传感器中应用最早最普遍的一种。根据其测量方式可分为两类：一类是直接接触被测物体或环境的接触式温度传感器；另一类是不直接接触物体或环境，而

是利用被测物体在一定距离上所放射的能量进行测量的非接触式温度传感器。表3—1列出各种类型陶瓷温度传感器以及它们所用的材料。

表3—1 陶瓷温度传感器及其使用的材料

热敏电阻	材 料		用 途
	NTC	$\text{NiO}, \text{FeO}, \text{CoO}, \text{MnO}, \text{SiC}$	电子体温计、复印机、冰箱、汽车、空调等
	PTC	BaTiO_3	电子灶、电饭锅、彩电消磁
	CTR	$\text{VO}_2, \text{V}_2\text{O}_5$	电子灶、复印机、自动销售机、空调机、磁带录相机
热敏铁氧体	Mn—Zn系		电子灶、复印机、自动销售机、空调机、磁带录相机
热释电型红外传感器	$\text{LiTaO}_3, \text{LiNaO}_3, \text{PZT}, \text{PLZT}, \text{SrTiO}_3, \text{PbTiO}_3$		电子食品加热器、安全系统、检测运动
热电元件	Si—Al, InSb—Te		红外分光、放射计、放射温度计
SAW温度传感器	LiNaO_3		研磨机、检测运动物体
水晶温度传感器	水晶		水晶温度计

§3.1 热敏电阻 [3]

一、热敏电阻的结构及特性

热敏电阻是指其电阻随温度变化而变化的半导体热敏元件。目前使用较多的是陶瓷热敏电阻。根据其物理特性可分为NTC热敏电阻，PTC热敏电阻及CTR热敏电阻三种。图3—1示出三种不同类型热敏电阻的温度特性。

(一) NTC热敏电阻的特点是当温度升高时，其电阻值呈指数函数关系减少，具有负温度系数的热敏元件。它以氧化镍、氧化钴、氧化锰、碳化硅等过渡性金属氧化物为主要成份，并以其中二种以上的成份混合、成型、烧结而成的。这种烧结体具有半导

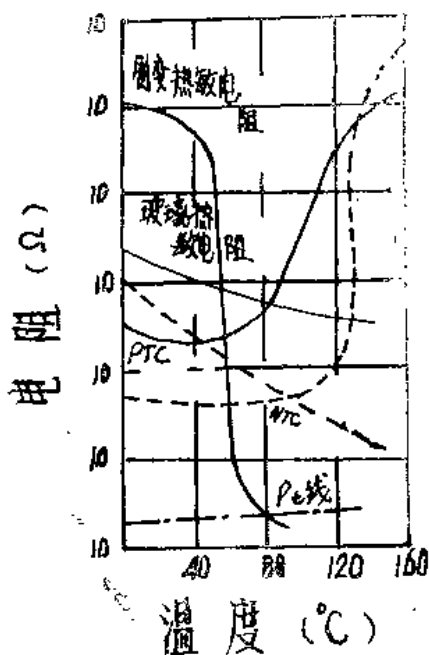


图3—1 热敏电阻的温度特性