

⑥
297-300

厚膜二氧化锡材料的气敏特性研究

侯榆青

(西北大学电子科学系, 710069, 西安, 33岁, 女, 讲师)

TN304.21
TP212

摘要 用液相结晶和高温分解法制备偏离化学计量比的二氧化锡材料, 对此二氧化锡进行掺杂, 制成由一定原料配方组成的厚膜浆料, 以此浆料用丝网印刷技术制备 SnO₂ 厚膜气敏元件。然后, 对系列元件进行气敏特性测试, 所制备的 SnO₂ 气敏元件表现出对乙醇气体的选择敏感性。

关键词 二氧化锡; 厚膜; 气敏元件; 乙醇气
分类号 O649

气敏性 半导体

半导体气体传感器是以半导体为基本材料, 利用气体吸附于其表面上引起半导体材料电性能变化来检测气体浓度的传感器。它具有检测灵敏度高, 性能稳定, 工艺简单等特点。发达国家对半导体气敏元件及传感器的研究非常重视, 并取得了较好的成绩^[1~3]。

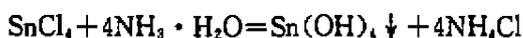
国外有将 SnO₂ 材料作为气敏材料, 对不同气体具有选择敏感性的报道^[3], 我们在实验室条件下, 制备了以非晶 SnO₂ 为材料的厚膜气敏元件, 并对此系列气敏元件在不同参数下的气敏性进行了反复测试, 获得了对乙醇气具有较好选择性的 SnO₂ 气敏元件。

1 SnO₂ 气敏材料的制备

基质材料的性质和结构对气敏性影响较大, SnO₂ 基质材料分两步制备。

1.1 液相结晶 Sn(OH)₂

在一定量 SnCl₄ · 5H₂O 中加入适量蒸馏水, 并滴加浓盐酸, 使其溶解, 加热后将沉淀过滤、烘干。反应方程如下:



1.2 制备 SnO₂

用于制备气敏元件的二氧化锡一般是偏离化学计量比的, 化学计量比的偏离程度, 直接影响晶体中载流子的浓度及其导电性能, 这是制备气敏 SnO₂ 的关键一步。

SnO₂ 一般在高温下制备, 如果制备时气氛中氧含量过高过某一临界值时, 气相中的氧将向晶体内扩散, 在达成固气两相热平衡时, 可在晶体中产生一定量的超过化学计量比的过剩氧, 快速冷却时, 晶体中过剩氧冻结在晶体中, 使化学计量比发生正偏离。与之相反, 如果生成晶体气氛中氧分压低于某一临界值, 产生化学计量比的负偏离。

氧过剩时, 在 SnO₂ 禁带中价带顶附近引入受主能级, 可以增加 P 型半导体材料的电导率。氧不足时, 在导带下方方的禁带中形成施主能级, 增加 N 型材料的电导率。

我们采用缺氧气氛下, 分解 Sn(OH)₂ 生成 SnO₂。

2 SnO₂ 厚膜气敏元件的制备

用 SnO₂ 直接做厚膜气敏元件非常困难,强度差,电阻率过高,我们给 SnO₂ 加入一定比例氧化铈、氧化铅、二氧化硅、三氧化二锑、三氧化硼作为基质材料,添加适当比例的钯(Pd)以乙基纤维素溶于松油醇作为有机载体,以适当比例加入基质材料,形成厚膜浆料。气敏元件的加热电阻,加热器电极,测量电极及气敏层都用厚膜丝网印刷烧结方法制成。加热器制在基片背面,敏感层制在基片正面。元件结构如图 1。图 2 为厚膜气敏层的高倍数电子扫描图。

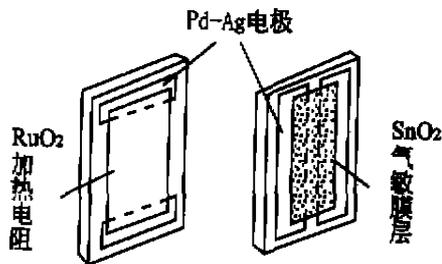


图 1 厚膜 SnO₂ 气敏元件结构图
Fig. 1 The Design of Thick Film SnO₂ Gas Sensing Part



图 2 气敏层的电子扫描图
Fig. 2 The Microstructure of the Thick Film Layer

3 测试和讨论

在室温 20℃,相对湿度为 60%;工作温度为 350℃(3.2.1 节测试除外),乙醇气浓度为 1.0×10^{-3} (3.2.2 节测试除外)的情况下,测试过程及结果如下。

3.1 早期电阻特性

对几种不同掺钯量的气敏元件,在较洁净的空气中测它们早期电阻的变化特性,结果如图 3 所示。由图 3 可见,元件早期电阻值变化幅度较大,几小时后变化较慢,经 1~2 d 后阻值基本稳定。

3.2 对各种气体敏感性的测试

3.2.1 工作温度与灵敏度关系 对不同材料配比、不同工艺条件下制备的气敏元件的气敏性进行了反复测试,比较结果是元件 B-30 的气敏性最好。图 4 为气敏元件 B-30 在不同工作温度下对各种气体的灵敏度。结果是在工作温度为 350℃时,对乙醇气灵敏度最高。

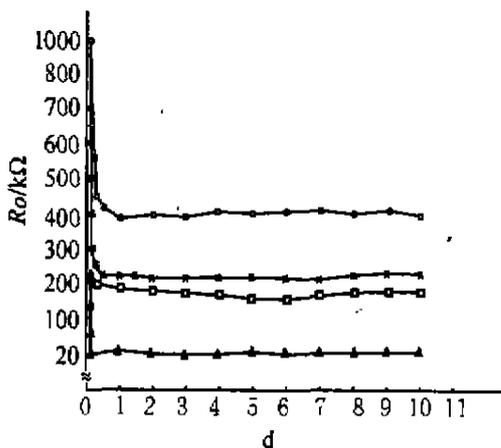


图 3 早期电阻特性
Fig. 3 The Electric Resistance Properties of the Gas Sensing Part in Early Period
× A-30(Pd0.1%), ○ B-30(Pd0.5%),
△ C-30(Pd1%), □ D-30(Pd1.5%)

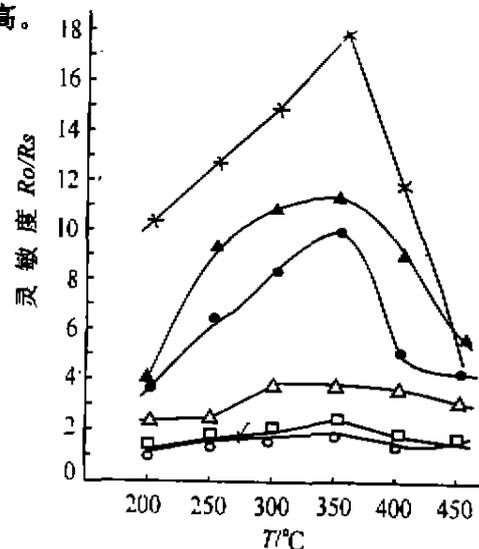


图 4 灵敏度与工作温度的关系
Fig. 4 The Correlation Between Working Temperature and Sensitivity
× 乙醇, ● 乙醚, △ 汽油, ○ 一氧化碳,
□ 液化石油气, ▲ 丙酮

3.2.2 灵敏度与气体浓度的关系 对 B-30 元件,测其在 350℃ 工作温度下,对各种气体的灵敏度与气体浓度的关系,结果如图 5 示。从图可见,元件对几种气体的灵敏度都随气体浓度的增加而增加,浓度达成一定值时,元件对气体的灵敏度基本达到饱和。在各种气体浓度下,元件对乙醇气有较好的选择气敏性。元件对乙醇气最低检测限量是 5.0×10^{-5} , 6.0×10^{-3} 以后灵敏度基本不变。

3.2.3 响应时间和恢复时间 图 6 和图 7 分别为 B-30 元件对乙醇气的响应时间曲线和恢复时间曲线。气敏元件响应时间小于 6 秒,恢复时间小于 30s。

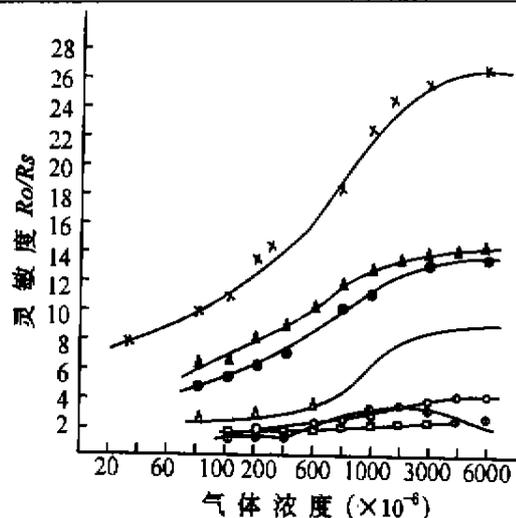


图 5 灵敏度与气体浓度的关系

Fig. 5 The Correlation Between Gas Density and Sensitivity

× 乙醇, ● 乙醚, △ 汽油, ○ 一氧化碳,
□ 液化石油气, ⊙ 甲烷, ▲ 丙酮

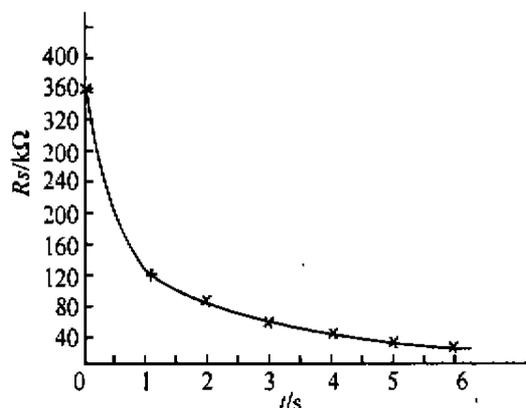


图 6 响应时间曲线

Fig. 6 The Curve about the Responsive Procedure

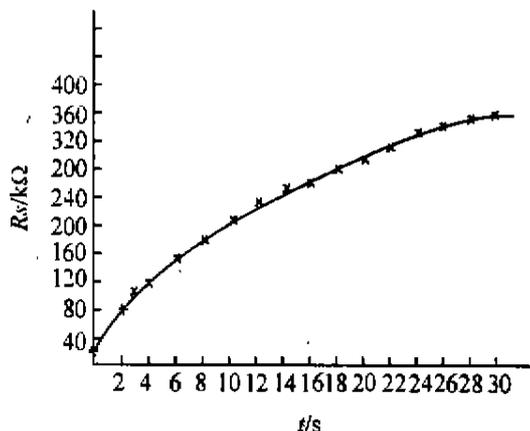


图 7 恢复时间曲线

Fig. 7 The curve about the Restoring Procedure

4 结论

通过控制化学反应过程和烧结气氛,可以制备粒度小,比表面积大的二氧化锡气敏材料。用丝网印刷技术制备的厚膜二氧化锡气敏元件对一氧化碳、液化石油气、甲烷、丙酮、乙醚等不敏感,对乙醇气具有较好的选择敏感性。如配以合适的辅助电路,可以制成具有实用价值的乙醇气传感器。

参 考 文 献

- 1 White N, Cranny A. Design and fabrication of thick film sensors. Hybrid circuits, 1987, 12, 32~35
- 2 Gentry S J G, Jones T A. The role of catalysis in solid-state gas sensors. Sens. & actuators, 1986, 10(1~2): 141~163
- 3 Matsuo K, Egashira M. Gas sensing properties of tin oxide sensors doped with noble metals. Rep. Fac. Eng. Nagasaki Univ., 1987, 17(28): 67~73

A Study on the Gas Sensing Properties of Thick Film SnO₂ Materials

Hou Yuqing

(Department of Electronics Science, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract The Special SnO₂ materials were prepared in chemical method. By doping Pb, these SnO₂ mixed with other materials made the mixture for thick film. The SnO₂ thick film gas sensing parts were made in Screen-printing method. The properties of the gas sensitive film were studied. The results show that they have a high sensitivity for alcohol-gas.

Key words tin-oxide; thick-film; gas sensing part; alcohol-gas

(上接第 296 页)

5 应用

在用 C++ 建立了这个 CASE 对象模型的框架结构后,我们先后在其支持下完成了面向对象的分析与设计工具 OmtTool 和基于 Petri 网的半形式化面向对象开发工具 CpnTool,并分别通过鉴定和验收。与会专家一致认为,该项技术达到 90 年代国际先进水平。进一步,我们将完成在框架支持下的多种 CASE 工具并逐步建立开放式 CASE 环境。

参 考 文 献

- 1 黄日日,杨美清.对计算机辅助软件工程的若干看法.计算机科学,1995,22(2):38~42
- 2 车敦仁,周立柱,杨亚奇.Client/Server 计算与现代 DBMS 的体系结构.计算机科学,1995,22(5):26~33
- 3 Gane C. Computer-Aided Software Engineering. New Jersey, Prentice-Hall, 1990. 1~105
- 4 Berson A. Client/Server Architecture. New York, McGraw-Hill, 1992. 1~99
- 5 Kroha P. Objects and Databases. New York, McGraw-Hill, 1993. 1~33
- 6 Zand M. A Survey of Current Object-Oriented Databases. The Data Base for Advances in Information System, 1995, 26(1): 8~15
- 7 Chen M. A Framework for Intergrated Case. IEEE Software, 1992, 41(3): 35~42

责任编辑 曹大刚

A Case Model Based on Client/Server Architecture

Zhu Jun

(Institute of Software, Chinese Academic of Scinces, 100080, Beijing)

Abstract CASE technology has made significant advances recently, but its potential is limited by integration difficulties. There is as yet no coherent strategy for building and using integrated CASE. In order to solve this problem, a reference model is proposed on the basis of the Client/Server architecture. Using the model, an integrated CASE environment will be as adaptable, flexible and dynamic as required by the enterprise, projects and people it supports. Using object model technology, the CASE reference model supplies not only the reusable components, but also the reusable architecture.

Key words CASE; Client/Server architecture; reuse; object-oriented