



第7章 气敏传感器和湿敏传感器

1

第7.1章 气敏传感器

2

第7.2章 湿敏传感器





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

气敏传感器是用来测量气体的类别、浓度和成分的传感器，而半导体气敏传感器是目前实际使用最多的是半导体气敏传感器。

- ◆ 由于气体种类繁多，性质也各不相同，不可能用一种传感器检测所有类别的气体，因此半导体气敏传感器的种类非常多。
- ◆ 目前半导体气敏传感器常用于工业上天然气、煤气、石油化工等部门的易燃、易爆、有毒、有害气体的监测、预报和自动控制。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

10.1.1 气敏电阻的工作原理

- ◆气敏电阻的材料是金属氧化物，在合成材料时，通过化学计量比的偏离和杂质缺陷制成，金属氧化物半导体分N型半导体，如氧化锡、氧化铁、氧化锌、氧化钨等，P型半导体，如氧化钴、氧化铅、氧化铜、氧化镍等。为了提高某种气敏元件对某些气体成分的选择性和灵敏度，合成材料有时还渗入了催化剂，如钯（Pd）、铂（Pt）、银（Ag）等。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

- ◆ 金属氧化物在常温下是绝缘的，制成半导体后却显示气敏特性。通常器件工作在空气中，空气中的氧和 NO_2 这样的电子兼容性大的气体，接受来自半导体材料的电子而吸附负电荷，结果使N型半导体材料的表面空间电荷层区域的传导电子减少，使表面电导减小，从而使器件处于高阻状态。一旦元件与被测还原性气体接触，就会与吸附的氧起反应，将被氧束缚的电子释放出来，敏感膜表面电导增加，使元件电阻减小。



第7章 气敏传感器和湿敏传感器

◆ 该类气敏元件通常工作在高温状态（ $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ ），目的是为了加速上述的氧化还原反应。

例如，用氧化锡制成的气敏元件，在常温下吸附某种气体后，其电导率变化不大，若保持这种气体浓度不变，该器件的电导率随器件本身温度的升高而增加，尤其在 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 范围内电导率变化很大。显然，半导体电导率的增加是由于多数载流子浓度增加的结果。气敏元件的基本测量电路如图10-1 (a) 所示。氧化锡、氧化锌材料气敏元件输出电压与温度的关系如图10-1 (b) 所示。

第7章 气敏传感器和湿敏传感器

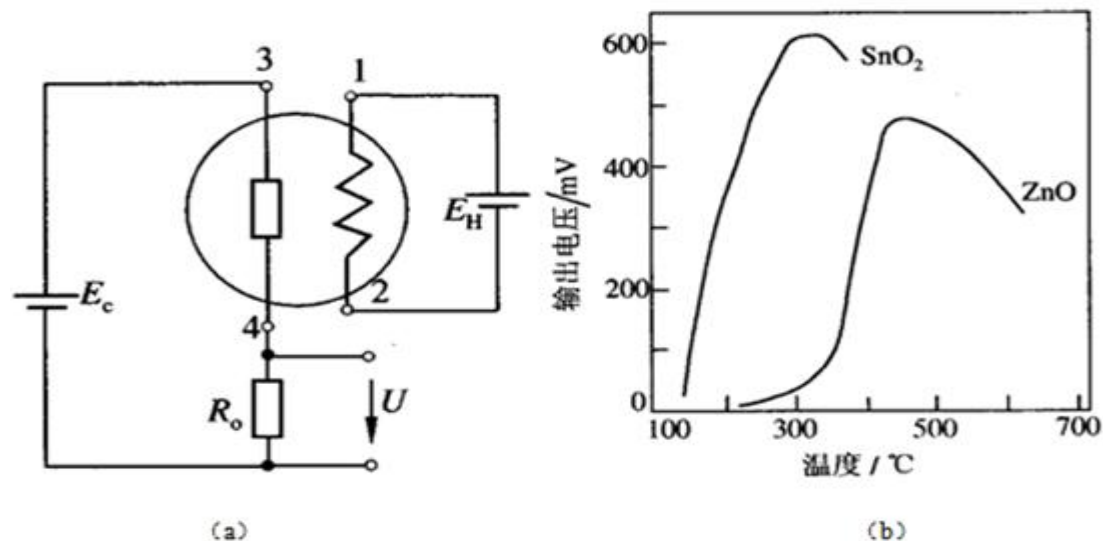


图10-1 输出电压与温度关系

图中 E_H 为加热电源， E_C 为测量电源，电阻中气敏电阻值的变化引起电路中电流的变化，输出电压（信号电压）由电阻 R_o 上取出。

第7章 气敏传感器和湿敏传感器

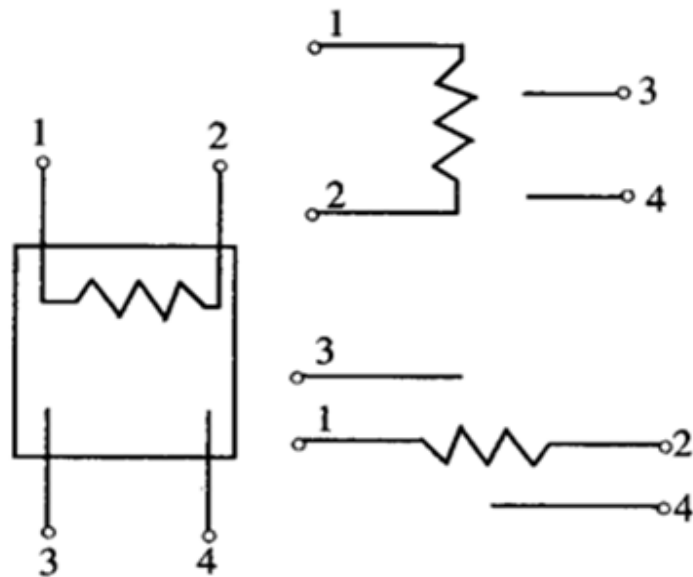


图10-2 气敏元件结构

- ◆ 气敏元件工作时需要本身的温度比环境温度高很多。因此，气敏元件结构上，有电阻丝加热，结构如图10-2所示，1和2是加热电极，3和4是气敏电阻的一对电极。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

10.1.2 气敏传感器的种类

◆气敏电阻元件种类很多，按制造工艺上分烧结型、薄膜型、厚膜型。

1. 烧结型气敏元件将元件的电极和加热器均埋在金属氧化物气敏材料中，经加热成型后低温烧结而成。目前最常用的是氧化锡（ SnO_2 ）烧结型气敏元件，它的加热温度较低，一般在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ ， SnO_2 气敏半导体对许多可燃性气体，如氢、一氧化碳、甲烷、丙烷、乙醇等都有较高的灵敏度。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

2. 薄膜型气敏元件采用真空镀膜或溅射方法，在石英或陶瓷基片上制成金属氧化物薄膜（厚度 $0.1\mu\text{m}$ 以下），构成薄膜型气敏元件。氧化锌（ ZnO ）薄膜型气敏元件以石英玻璃或陶瓷作为绝缘基片，通过真空镀膜在基片上蒸镀锌金属，用铂或钯膜作引出电极，最后将基片上的锌氧化。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

- ◆ 氧化锌 (ZnO) 薄膜型气敏元件以石英玻璃或陶瓷作为绝缘基片，通过真空镀膜在基片上蒸镀锌金属，用铂或钯膜作引出电极，最后将基片上的锌氧化。氧化锌敏感材料是N型半导体，当添加铂作催化剂时，对丁烷、丙烷、乙烷等烷烃气体有较高的灵敏度，而对H₂、CO₂等气体灵敏度很低。若用钯作催化剂时，对H₂、CO有较高的灵敏度，而对烷烃类气体灵敏度低。因此，这种元件有良好的选择性，工作温度在400~500℃的较高温。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

3. 厚膜型气敏元件将气敏材料（如 SnO_2 、 ZnO ）与一定比例的硅凝胶混制成能印刷的厚膜胶。把厚膜胶用丝网印刷到事先安装有铂电极的氧化铝（ Al_2O_3 ）基片上，在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 的温度下烧结 $1\sim 2$ 小时便制成厚膜型气敏元件。用厚膜工艺制成的器件一致性较好，机械强度高，适于批量生产。
- ◆ 以上三种气敏器件都附有加热器，在实际应用时，加热器能使附着在测控部分上的油雾、尘埃等烧掉，同时加速气体氧化还原反应，从而提高器件的灵敏度和响应速度。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

湿度是指大气中的水蒸气含量，通常采用绝对湿度和相对湿度两种表示方法。绝对湿度是指单位空间中所含水蒸汽的绝对含量或者浓度或者密度，一般用符号AH表示。相对湿度是指被测气体中蒸汽压和该气体在相同温度下饱和水蒸气压的百分比，一般用符号RH表示。相对湿度给出大气的潮湿程度，它是一个无量纲的量，在实际使用中多使用相对湿度这一概念。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

◆水的饱和蒸气压随温度的降低而逐渐下降。在同样的空气水蒸气压下，温度越低，则空气的水蒸气压与同温度下水的饱和蒸气压差值越小。当空气温度下降到某一温度时，空气中的水蒸气压与同温度下水的饱和水蒸气压相等。此时，空气中的水蒸气将向液相转化而凝结成露珠，相对湿度为100%RH。该温度称为空气的露点温度，简称露点。如果这一温度低于0℃时，水蒸气将结霜，又称为霜点温度。两者统称为露点。空气中水蒸气压越小，露点越低，因而可用露点表示空气中的湿度。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

- ◆根据水分子易于吸附在固体表面并渗透到固体内部的这种特性（即水分子亲和力），湿敏传感器可分为水分子亲和力型湿敏传感器和非水分子亲和力型湿敏传感器。
- ◆下面介绍一些至今发展比较成熟的几类湿敏传感器。



第7章 气敏传感器和湿敏传感器

10.2.1 氯化锂湿敏电阻

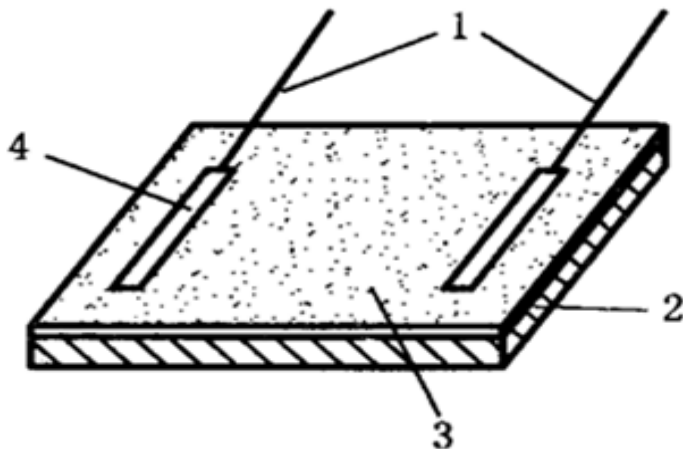


图10-3 湿敏电阻结构示意图

1-引线；2-基片；3-感湿层；4-金属电极

◆氯化锂湿敏电阻是利用吸湿性盐类潮解，离子导电率发生变化而制成的测湿元件。该元件的结构如图10-3所示，由引线、基片、感湿层与电极组成。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

- ◆ 氯化锂通常与聚乙烯醇组成混合体，在氯化锂（LiCl）溶液中，Li和Cl均以正负离子的形式存在，而Li⁺对水分子的吸引力强，离子水合程度高，其溶液中的离子导电能力与浓度成正比。当溶液置于一定温湿场中，若环境相对湿度高，溶液将吸收水分，使浓度降低，因此，其溶液电阻率增高。反之，环境相对湿度变低时，则溶液浓度升高，其电阻率下降，从而实现对湿度的测量。
- ◆ 氯化锂湿敏元件的优点是滞后小，不受测试环境风速影响，检测精度高达±5%，但其耐热性差，不能用于露点以下测量，器件性能的重复性不理想，使用寿命短。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

10.2.2 半导体陶瓷湿敏电阻

◆ 半导体陶瓷湿敏电阻通常是用两种以上的金属氧化物半导体材料混合烧结而成的多孔陶瓷。这些材料有 $\text{ZnO-LiO-V}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{Si-Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{TiO}_2\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系、 Fe_3O_4 等，前三种材料的电阻率随湿度增加而下降，故称为负特性湿敏半导体陶瓷，最后一种的电阻率随湿度增大而增大，故称为正特性湿敏半导体陶瓷（为叙述方便，有时将半导体陶瓷简称为半导瓷）。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

1. 负特性湿敏半导瓷的导电机理

- ◆ 由于水分子中的氢原子具有很强的正电场，当水在半导瓷表面吸附时，就有可能从半导瓷表面俘获电子，使半导瓷表面带负电。如果该半导瓷是P型半导体，则由于水分子吸附使表面电势下降，将吸引更多的空穴到达其表面，于是，其表面层的电阻下降。





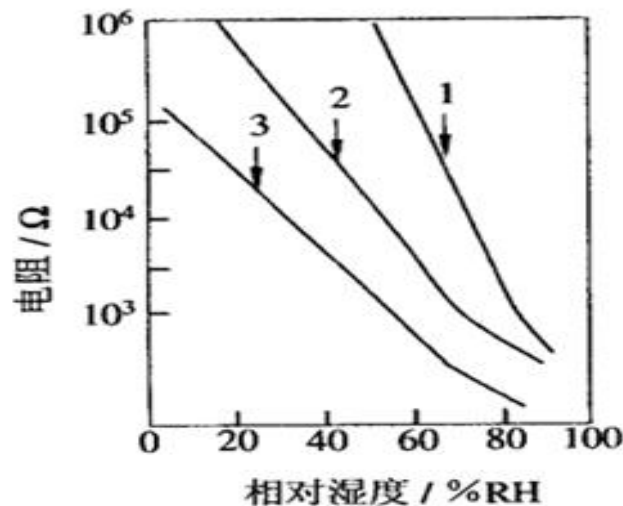
第7章 气敏传感器和湿敏传感器

- ◆若该半导瓷为N型，则由于水分子的附着使表面电势下降，如果表面电势下降较多，不仅使表面层的电子耗尽，同时吸引更多的空穴达到表面层，有可能使到达表面层的空穴浓度大于电子浓度，出现所谓表面反型层，这些空穴称为反型载流子。



第7章 气敏传感器和湿敏传感器

- ◆ 它们同样可以在表面迁移而对电导做出贡献，由此可见，不论是N型还是P型半导瓷，其电阻率都随湿度的增加而下降。图10-4表示了几种负特性半导瓷阻值与湿度之关系。



1-ZnO-LiO-V₂O₅系; 2-Si-Na₂O-V₂O₅系; 3-TiO₂-MgO-Cr₂O₃系

图10-4 几种半导瓷湿敏负特性



第7章 气敏传感器和湿敏传感器

2. 正特性湿敏半导瓷的导电机理

- ◆ 正特性湿敏半导瓷的导电机理的解释可以认为这类材料的结构、电子能量状态与负特性材料有所不同。当水分子附着半导瓷的表面使电势变负时，导致其表面层电子浓度下降，但还不足以使表面层的空穴浓度增加到出现反型程度，此时仍以电子导电为主。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

- ◆ 于是，表面电阻将由于电子浓度下降而加大，这类半导瓷材料的表面电阻将随湿度的增加而加大。如果对某一种半导瓷，它的晶粒间的电阻并不比晶粒内电阻大很多，那么表面层电阻的加大对总电阻并不起多大作用。





第7章 气敏传感器和湿敏传感器

- ◆ 不过，通常湿敏半导瓷材料都是多孔的，表面电导占的比例很大，故表面层电阻的升高，必将引起总电阻值的明显升高；但是，由于晶体内部低阻支路仍然存在，正特性半导瓷的总电阻值的升高没有负特性材料的阻值下降得那么明显。图10-5给出了 Fe_3O_4 正特性半导瓷湿敏电阻阻值与湿度的关系曲线。



第7章 气敏传感器和湿敏传感器

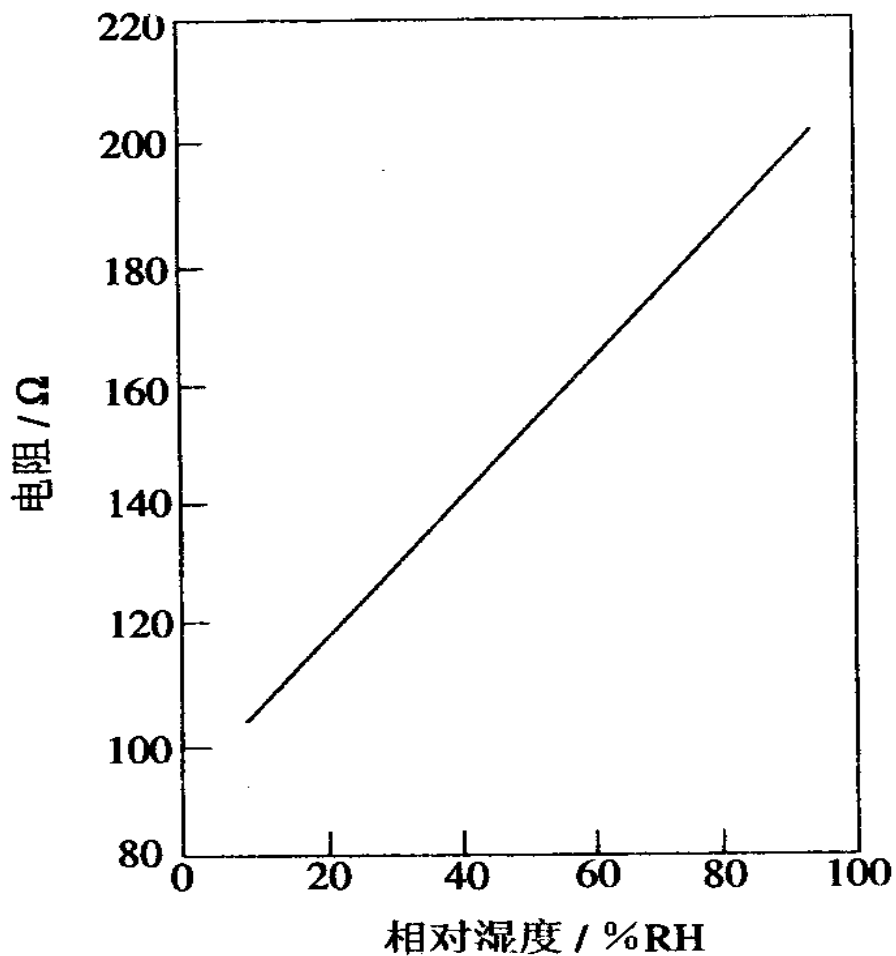


图10-5 Fe₃O₄半导瓷湿敏电阻特性



第7章 气敏传感器和湿敏传感器

3. 典型半导瓷湿敏元件

(1) $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 湿敏元件

- 氧化镁复合氧化物——二氧化钛湿敏材料通常制成多孔陶瓷型“湿—电”转换器件，它是负特性半导瓷， MgCr_2O_4 为P型半导体，它的电阻率低，阻值温度特性好，结构如图10-6所示。



第7章 气敏传感器和湿敏传感器

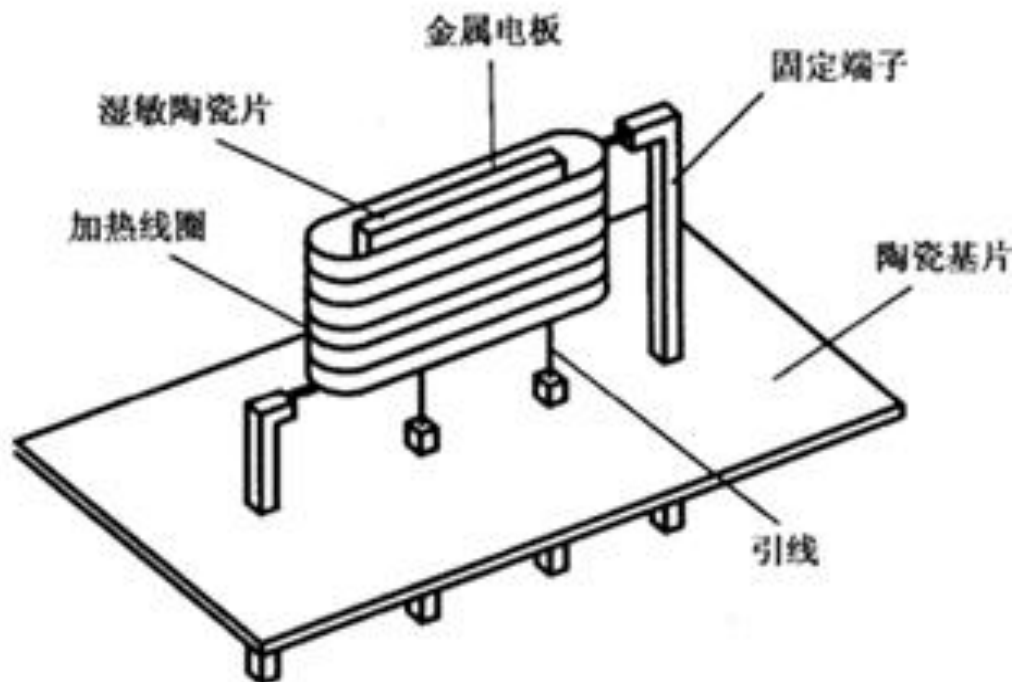


图10-6 $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 陶瓷湿度传感器结构



第7章 气敏传感器和湿敏传感器

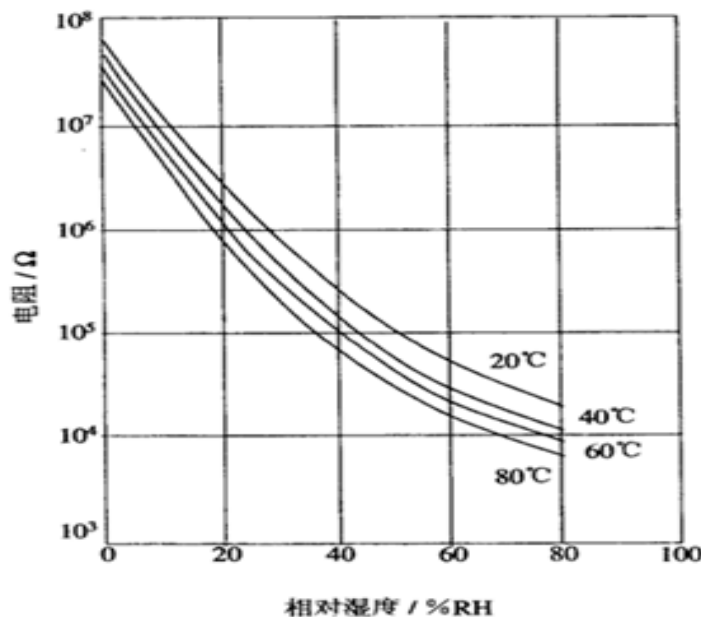


图10-7 MgCr₂O₄-TiO₂陶瓷湿度传感器相对湿度与电阻的关系

● MgCr₂O₄-TiO₂陶瓷湿度传感器的相对湿度与电阻值之间的关系，见图10-7所示。传感器的电阻值既随所处环境的相对湿度的增加而减少，又随周围环境温度的变化而有所变化。

第7章 气敏传感器和湿敏传感器

(2) ZnO-Cr₂O₃陶瓷湿敏元件

- ZnO-Cr₂O₃湿敏元件的结构是将多孔材料的电极烧结在多孔陶瓷圆片的两表面上，并焊上铂引线，然后将敏感元件装入有网眼过滤的方塑料盒中用树脂固定而做成的，其结构如图10-8。

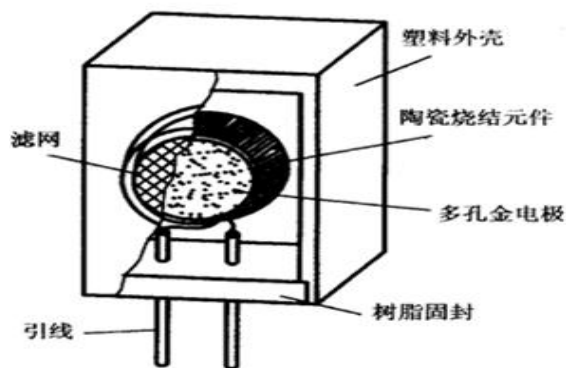


图10-8 ZnO-Cr₂O₃陶瓷湿敏传感器结构