

TiO₂ 薄膜型气体传感器研究进展

Study of the TiO₂ Film Gas Sensors

华中理工大学 姜涛 吴一平 陈建国 胡一帆 孙培祯
 Jiang Tao Wu Yiping Chen Jianguo Hu Yifan Sun Peizhen
 (Huazhong University of Technology)

[摘要] 综述了国内外 TiO₂ 气体传感器的发展状况、工作原理以及不同类型的 TiO₂ 传感器。微电子加工技术和薄膜技术的引入, 为实现气体传感器小型化、集成化、高灵敏度化提供了重要手段。

关键词: TiO₂ 气体传感器 薄膜 掺杂

[Abstract] The development of titanium dioxide gas sensors and the principle of working and the different types of titanium dioxide gas sensors have been commented in this paper. The miniature and assemblage and high sensitivity of gas sensors have been provided many important methods by the introduction of microelectricity and film technology.

Keywords: titanium dioxide gas sensor film doping

1 概述

60年代初, 清山哲郎等人用 ZnO 薄膜研制成最早的半导体型气体传感器以来, 这类气敏元件在工业、交通、能源以及民用设施与用具等方面得到了广泛应用, 并使日本成了世界上头号生产和使用气体传感器的国家^[1-3]。表 1^[4]列出了日本 1993 年以前在半导体传感器研制与应用方面的发展概况, 由该表可以看出, 仅在 80 年代初研制成的 TiO₂ 气敏材料, 到 90 年代便开拓出了多种应用, 从汽车空气燃料比控制用的氧传感器到食品保鲜, 无不采用。以汽车用阻抗变化型氧传感器为例, 日本便研制出了多种类型, 而所用材料均为 TiO₂ (见表 2)。现在, TiO₂ 气体传感器已在工业炉燃烧气氛的控制、烟气排放标准、空气净化、石油化工、煤气泄漏、空调机与微波炉等家用电子器件的控制以及医疗器械、纺织机器、农业测量等^[5-9]方面得到广泛使用, 其发展潜势受到普遍关注。

近些年来, 环境科学的发展要求检测微量气体的领域日益扩大, 如用于水处理、杀菌和除臭用的 ppb 级的臭氧的测定; H₂S 污染 (ppb 级) 的检测等等, 使 TiO₂ 薄膜气敏传感器应运而生, 为实现气体传感器小型化、高灵敏度化、集成化、多功能化提供了有效手段。它与集成技术、图形识别技术相结合, 将使气体传感技术朝智能化方向大大前进一步。本文将对 TiO₂ 气敏元件的发

展做一综合评述。

表 1 日本半导体气敏传感器的发展及应用史

| 年代 | 发展 | 应用 |
|------|--|--------------------------------|
| 1962 | ZnO ₂ 半导体传感器 SnO ₂ 半导体传感器 | |
| 1968 | SnO ₂ 半导体传感器 | |
| 1974 | SnO ₂ 半导体 CO 传感器 | 使用恒电势电解槽检测 CO |
| 1979 | 微波炉用 SnO ₂ 半导体传感器 | 通过 SnO ₂ 半导体传感器自动烹调 |
| 1980 | SnO ₂ 半导体城市气体传感器 | SnO ₂ 半导体传感器城市气体报警 |
| 1981 | SnO ₂ 半导体 H ₂ S 传感器 | 催化剂燃烧传感城市气体报警 |
| 1982 | TiO ₂ 氧传感器 | 开始实际应用 |
| 1983 | 烧结 SnO ₂ 半导体 CO 传感器 | 可燃性气体不完全燃烧报警 |
| 1988 | SnO ₂ 薄膜 | 同上 |
| 1989 | SnO ₂ 半导体氟里昂传感器 | 混有氟里昂泄露报警 |
| 1990 | TiO ₂ 半导体 NO _x 传感器 | 氟里昂泄露检测 |
| 1993 | TiO ₂ 半导体传感器 | 鱼制品加工业中三甲胺检测 |

表 2 汽车用阻抗变化型氧传感器

| 材料 | 型式 | 方法 | 特性 |
|--|------|------|------------------|
| TiO ₂ | 球块 | 烧结 | 最早提出 |
| TiO ₂ ·Nb ₂ O ₅ | 球块 | 烧结 | 不需温度补偿 |
| TiO ₂ | 厚膜 | 丝网印刷 | 响应快速 |
| Nb ₂ O ₅ | 厚膜 | 丝网印刷 | 响应快, 范围大 |
| TiO ₂ | 厚膜 | 丝网印刷 | 不需温度补偿 |
| TiO ₂ | 厚膜 | 丝网印刷 | 范围大 |
| TiO ₂ | 球形厚膜 | 丝网印刷 | 恢复性好 |
| TiO ₂ | 薄膜 | CVD | 无需温度补偿, 响应快, 范围大 |

2 TiO₂ 的气敏特性

本世纪 50 年代, 发现 n 型金属氧化物半导体的电导率十分敏感地随着气体环境变化而变化的现象^[10], 从而产生了半导体电阻型气敏传感器, 它具有灵敏度高、外围线路简单、重量轻、价廉等优点, 但存在着高温高湿条件下电导率明显增加、长期稳定性和选择性也有待改善等实际问题。为此, 从 80 年代初人们开始研究金属氧化物半导体的表面过程和气敏作用机理。如: 气体到固体表面的输运, 气体在固体表面的吸附, 被吸附气体间的反应, 被吸附物的脱附, 脱附物及反应产物离开固体表面的输运等过程及相关的电子过程。除此之外, 还要研究各种添加剂对这些过程的作用。

纯净的 TiO₂ 材料, 因存在本征缺陷(氧空位和钛间隙)而成为弱 n 型材料。用它制作传感器之前, 常掺入与 Ti⁴⁺ 半径相近的离子, 作为施主掺杂而得到低的电阻率。一般选用的离子有 Nb⁵⁺、Ta⁵⁺、Sb⁵⁺ 和 W⁶⁺。下面以氧敏原理为例简单地阐明 TiO₂ 的气敏作用机理。

TiO₂ 材料的三种晶型中, 金红石是氧敏传感器最常用的结构。该种结构的 TiO₂ 在低温到熔点的升温过程中, 没有晶相转变, 不需要参比气, 因而结构简单。用于汽车上, 由于尺寸小, 使用灵活、安装方便, 而且生产成本低, 并有耐铅中毒的能力。氧分压变化引起 TiO₂ 材料电阻改变公式如下:

$$R_t = A \exp(E/KT) P_{O_2}^2$$

其中 A 为常数, E 为导电活化能, n 是敏感材料与气氛相平衡时主导缺陷所决定的常数, 在 n 型半导体中为负, 即电阻随分压升高而下降。

从 TiO₂ 氧敏公式可以看出, 当温度保持恒定时, 氧敏阻值只依赖于气体中的氧浓度, 这是 TiO₂ 氧传感器

不同于 ZrO₂ 氧传感器的一个优点。TiO₂ 传感器通常以多孔片状、厚膜型式出现, 目前正朝薄膜型发展^[11~13]。ZrO₂ 传感器虽研制较早、使用准确性高、性能稳定, 但制造成本较高、工艺复杂, 人们为了避免 ZrO₂ 氧传感器的缺点, 如烧成温度高(1800℃)、结构复杂, 贵金属催化剂易受铅毒(车用汽油多含四乙铅)等而致力于 TiO₂ 系氧化传感器开发。目前两种传感器都已投入实用^[14]。在汽车发动机闭环控制系统中, 氧传感器的反应速度是影响控制的一个重要因素。薄膜 TiO₂ 传感器在汽车 A/F 实时控制方面具有较大的优越性。无论 TiO₂ 氧敏传感器还是 ZrO₂ 浓差电池电势, 从原理上讲都是关于氧分压的慢函数(对 TiO₂ 氧敏电阻: $R \propto P_{O_2}^{-1} e^{-K/T}$, 对 ZrO₂ 浓差电池 $E \propto 1/T \ln P_{O_2}$), 且受温度波动影响大。而当 A/F 处于稀薄侧或富化侧时, 尾气氧浓度变化很小, 结合尾气温度的、气流量变化大小、发动机电噪声水平等因素, TiO₂ 和 ZrO₂ 对 A/F 在化学计量比以外起区域变化敏感性很低^[15]。所以, 必须采用新的工艺手段, 如薄膜传感器, 或利用新的工作原理方可适应广域 A/F 控制的需要。

TiO₂ 氧敏传感器的响应时间依赖于体缺陷与环境氧分压达到平衡所需的时间, 故强烈地依赖于敏感材料的空隙度。空隙度越大, 响应时间越短, 直至在某一定度处, 响应时间不再缩短。这个极限时间还可通过掺入贵金属催化剂 Pt 和 Pa 而进一步缩短, 这个方法在较低温度时尤为明显^[16]。关于 TiO₂ 金红石结构的主要性能见表 3。

表 3 TiO₂ 金红石结构的主要性能

| 晶系 | 空间群 | 外形 | 晶格常数 nm | 密度 g·cm ⁻³ | 莫氏 硬度 | 线膨胀 系数 | 相对介 电常数 | 熔点 ℃ |
|----|-----------------|----|----------------------|--------------------------|----------|---------------------------|------------|---------|
| 四方 | P4/mmm (136) | 针形 | a=0.4594 c=0.2962 | 4.75 | 6 | 9.14 ×10 ⁻⁶ | 114 | 1840 |

气体传感器的灵敏度与气体浓度及温度范围密切相关, 对于不同的气体, 灵敏度最高时的温度不同。一般说来, 加入贵金属添加剂和减小晶粒尺寸都能显著提高灵敏度。

3 TiO₂ 敏感薄膜的制备

随着微电子加工技术的发展, 气体传感器逐渐采用薄膜技术制作。薄膜型气体传感器具有灵敏度高、一致

性好、小型化等优点,已开发出检测微量毒性气体的各种传感器^[17,18,19]。在薄膜技术基础上发展起来的超微粒薄膜技术,由于其薄膜具有粒径小、呈多孔针状或海绵状结构的表面特性,即便不渗贵金属催化剂也具有优于烧结型、厚膜型和普通薄膜型的气敏性、选择性和稳定

性^[20]。超微粒薄膜技术已发展成为制作气体传感器所特有的薄膜工艺。不同膜层厚度气体传感器的特性对比示于表4,可见膜层厚度越薄,灵敏度越高,响应速度越快,工作温度越低。

表4 不同膜层厚度气体传感器的比较

| | 烧结型 | 厚膜型 | 薄膜型 | 超微粒薄膜 | LB膜型 |
|---------|-------------------|-------------------|----------------------|----------------------|-----------|
| 材料 | 金属氧化物半导体 固体电解质 | 金属氧化物半导体 固体电解质 | 金属氧化物半导体 固体电解质 | 金属氧化 物半导体 | 有机半导 体 |
| 一致性 | 差 | 中 | 好 | 好 | 好 |
| 膜厚 | 颗粒粒径>数百nm | >1 μ m | <1 μ m | 1~100nm | 分子级膜厚 |
| 工作温度 | 350 $^{\circ}$ C | 250 $^{\circ}$ C | 200~250 $^{\circ}$ C | 100~200 $^{\circ}$ C | 常温 |
| 灵敏度 | 中 | 中 | 高 | 高 | 高 |
| 响应速度 | 中 | 中 | 快 | 快 | 快 |
| 元件体积 | 大 | 中 | 小 | 小 | 小 |
| 与微电子兼容性 | 欠佳 | 好 | 好 | 好 | 好 |

普通TiO₂薄膜的制备有三种方法:(1)反应溅射。利用反应溅射可得到柱状结构的多晶膜;(2)真空蒸发。将高纯氧化物烧结作为蒸发源进行电子束蒸发,通过控制膜厚、蒸发速度、基片温度等来控制膜的电特性;(3)热分解氧化。包括CVD法和涂膜热分解氧化法。CVD法采用有机金属化合物作为原料,用Ar气等作起泡剂通入反应管中,在加热的基片上同O₂反应。涂膜热分解法是用醇盐类等有机金属化合物的乙醇溶液涂在基片上,干燥后烧结成膜。反应溅射方法所得的膜通常呈柱状,比表面积较大;而采用后两种方法,膜的比表面积小,表面活性也较小,适于检测微量气体的气敏膜。

超微粒集成半导体气敏传感器,采用集成电路工艺在硅单晶衬底上淀积超微粒薄膜。首先在单晶硅上制作扩散电阻作为加热器,同时制作一个P-N结二极管作为湿度传感器,然后生长一层(约1 μ m)SiO₂膜作为绝缘层。在其上淀积(生长)超微粒(几十~几百nm)TiO₂薄膜。

超微粒薄膜常用的制备方法包括真空蒸发法、射频溅射和离子体增强化学气相沉积法。三者中,用真空蒸发法制作的气敏膜其密度低于射频溅射法制作的气敏膜,用化学气相沉积法虽然操作比较简便,但膜的机械强度低,附着力较差。比较起来,射频溅射法是最为

可取的方法。

为进一步提高薄膜传感器的气敏性、选择性和稳定性,可对TiO₂薄膜进行掺杂,以改善其性能和应用范围。烧结型和厚膜结构易于掺杂,而薄膜掺杂难度较大,造价较高,生产过程较难控制。目前有关TiO₂薄膜掺杂还未看到报道,而纯TiO₂薄膜以及采用等离子体化学气相沉积的方法合成TiO₂掺杂FeO₂薄膜的技术国内已有报道^[21,22],因此可借鉴该方法来对TiO₂薄膜进行掺杂。根据TiO₂气体传感器用途,选用不同掺杂物,如掺杂Nb₂O₅可提高其氧敏性能,掺杂碱金属离子可提高其湿敏性能,掺杂Ru和In等可提高对TMA敏感性能等。可选择易挥发、无腐蚀性源物质,控制其挥发温度,用氧气做氧化剂并兼载气,在10~30Pa压和高频辉光下反应20min,即可生成掺杂的TiO₂薄膜。

4 结语

TiO₂气体传感器具有对多种气体的敏感特性,微电子加工技术和薄膜技术的引入,为实现其小型化、集成化和高灵敏度化提供了重要手段。进一步减小膜厚以及薄膜掺杂技术,提高了与微电子技术和集成技术的兼容性,可望制造出多功能的智能化的TiO₂薄膜型气体传感器。

(下转第34页)

合材料硬度大得多的对磨材料时的磨损量。纤维的增强效果在300℃~400℃最显著。

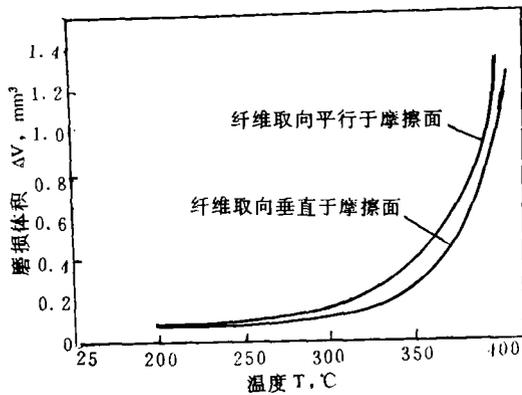


图6 纤维不同取向对热磨损性能的影响

(3) α - Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 纤维增强同种基体时,

* * * * *

(上接第26页)

参考文献

- 1 清山哲郎. 化学传感器. 北京: 化学工业出版社, 1990
- 2 易惠中. 传感器技术, 1992, (1): 1~7
- 3 吴冲若. 传感技术学报, 1990, 3 (2): 47~49
- 4 S. Matsuura. New Developments and Applications of gas sensors in Japan. Sensors and Actuators B, 1993, (13~14): 7~11
- 5 S. P. paper ed. Mc. Graw-Hill Encyclopedia of Environment Science. 2nd edition. Mcgraw-Hill book co. New York, st. louis. San Francisco, 1980, 82
- 6 H. Kondo, H. Talahashi, T. Takeuchi and I. Igarashi. Proc. 3rd Sensors Symposium, Tsukuba, Japan. 1983, (6): 185~190
- 7 N. Yamazoe and Y. Shimizu. Humidity Sensors Principles and Applications. Sensors and Actuators, 1986, (10): 379~398
- 8 K. Miwa, T. Takurage and H. Iida, Studies on protecting methods of occurrence of bad odors and their removing methods in fisheries processing factories-II. cooking odor and drying odor of fish, Bull. Takai Reg. Fish, Res. Lab. 1976, (86): 7~27
- 9 Yasuhiro Shimizu, Kazushi Fakuda, Yuji Takao and Makoto E-

以 α - Al_2O_3 纤维增强的复合材料更耐磨; 同种纤维增强不同基体, 以 Mg、Cu 含量高的合金为基体的复合材料更耐磨。

(4) 纤维取向垂直于摩擦面的耐磨性优于纤维取向平行于摩擦面的耐磨性。

参考文献

- 1 于琨, 李成功. 金属基复合材料现状与发展. 材料科学与工程, 1989, (1): 6~12
- 2 耿文范. 金属基复合材料发展现状. 国外金属材料, 1989, (1): 1~11
- 3 F. K. chi, et al. Short aluminosilicate fiber reinforced aluminium alloy. Proceedings of ICCM-VI. 1987. 2449~2457
- 4 蔡泽高等. 金属磨损与断裂. 上海交通大学出版社, 1985
- 5 K. H. 哈比希著. 材料的磨损与硬度. 机械工业出版社, 1987
- gashira. Sensors and Actuators, 1993, (13~14): 623~624
- 10 G. Heiland. Zum Einfluss von adsorbierten. Sauerstoff auf die elektrische leitfähigkeit von ZnO-Kristallen. Z. Physik, 1954 t38: 459~464
- 11 孙鸿涛, 武明堂. 传感技术学报, 1990, 3 (2): 50~55
- 12 Y. Shimizu, H. Arai and T. Seiyama. Sensors and Actuators, 1983, (4): 85
- 13 孙鸿涛, 武明堂. 材料科学进展
- 14 T. Takauchi. Sensors and Actuators, 1989, (14): 109
- 15 D. Pribat and G. Velasco. Sensors and Actuators, 1988, (13): 173
- 16 M. J. Esper, E. M. Logothetis and J. C. Chen. SAE Paper 790140, 1978
- 17 酒井才, 高田义. センサ技术, 1988, 8 (8): 46~48
- 18 孙良彦. 传感器技术, 1990, (2): 1~5
- 19 江原藤夫. エレクトロニクセラミタ, 1980, (9): 79~85
- 20 中野内幸雄, 砚部满夫. センサ技术, 1988. 8 (8): 46~48
- 21 沈渝生, 张俊颖, 杨承宗. 传感技术学报, 1989, 2 (1): 1~6
- 22 徐甲强, 沈渝生. 传感器技术, 1990, (6): 26~30