

气敏半导体元件的温度效应*

孔繁敖 陈祖耀

(中国科学技术大学化学系)

氧缺位的二氧化锡显示了n型半导体的性质^[1],对微量有毒、有害、易爆气体十分敏感,由此制成的气敏半导体元件为检出这些气体提供了新的途径^[2-5].目前此种元件的稳定性还很不理想.元件的工作温度对气敏元件的灵敏度、稳定性和选择性等都有极大影响,但温度的变化规律迄今未见仔细研究^[6].本文试从能量平衡的观点导出稳态时元件的热平衡方程,并据此研究各种工作条件下的温升规律和热自激现象,以期对提高气敏元件的稳定性有所帮助.

理论部分

最常见的气敏检测电路由电热丝加热电路及测量元件阻值的电路组成(图1),两个回路在元件上所产生的电热功率分别为

$$P_1 = I'V', \quad (1)$$

$$P_2 = \left(\frac{V}{R + R_s}\right)^2 R, \quad (2)$$

其中 I' 和 V' 是加热丝上的电流和端电压, V 和 R_s 是测量回路中的电压和取样电阻,元件阻值为 R .

气敏元件的测量总是在一定的气氛下进行,因此还要考虑由于气体在元件表面上的化学吸附和反应所引起的加热功率 P_3 ,我们把 P_1 , P_2 及 P_3 之和统称为气敏元件的加热流 P_1 , 即

$$\begin{aligned} P_1 &= P_1 + P_2 + P_3 \\ &= I'V' + \left(\frac{V}{R + R_s}\right)^2 R + P_3. \end{aligned} \quad (3)$$

另一方面,通过表观表面积为 S 的气敏元件的散热流是

$$P_{11} = P_4 + P_5 = S\alpha(T - T_s) + S\epsilon\sigma T^4, \quad (4)$$

其中 P_4 表示温度为 T_s 的环境气体通过热传导及对流使温度为 T 的气敏元件冷却的散热流; α 为散热系数; P_5 为辐射散热流; ϵ 是非黑体与黑体辐射效率之比,纯二氧化锡的 ϵ 为 0.2 左右; $\sigma = 5.679 \times 10^{-12}$, 因该项与 T^4 成正比,故在高温时必须加以考虑.

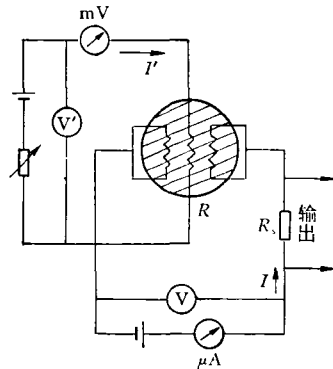


图1 气敏元件典型探测电路原理
阴影部分为气敏元件

加热流与散热流之差引起了元件的温度变化,其变化率为

$$\frac{d(mcT)}{dt} = P_1 - P_{11}, \quad (5)$$

式中 m 和 c 分别是元件的质量和比热.当达到稳态时,元件温度不随时间 t 发生变化,此时 $\frac{dT}{dt} = 0$, 即

$$\begin{aligned} I'V' + \frac{V^2 R}{(R + R_s)^2} + P_3 - S[\alpha(T - T_s) \\ + \epsilon\sigma T^4] = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

或散热流 P_{11} 与加热流 P_1 相等. (6) 式是研究气敏元件稳态的基本方程,称之为稳态方程.

* 1979年7月27日收到.

实验部分

按我们的实验方法制备形状如小圆球，直径为1—3毫米的气敏元件^[7]，根据组分的不同，可分别制成对氢气或甲烷敏感和不敏感的元件。我们将微型热电偶埋在元件体内，直接测量元件温度的变化，并同时测量不同温度时的各项参数，实验程序是先作出在纯净空气中的热平衡曲线即元件的散热曲线，然后再分别研究在有不同敏感气体（氢和甲烷）时的温度变化。在此，我们报道主要实验结果，并加以简要讨论。

1. 散热流

气敏元件在空气中用电热丝加热，此时可使 $P_2 = P_3 = 0$ ，这样便可确定不同温度下的散热流 P_{11} （图2中的曲线a），而稳态方程可简化为

$$P_1 - P_4 - P_5 = I'V' - S\alpha(T - T_s) - 5.68 \times 10^{-12} \epsilon ST^4 = 0. \quad (7)$$

当温度低于500K时， P_5 项可以不计。由图2曲线a可见，当元件与环境的温差（ $T - T_s$ ）逐渐增加时，曲线渐趋平缓，散热系数 α 增加。

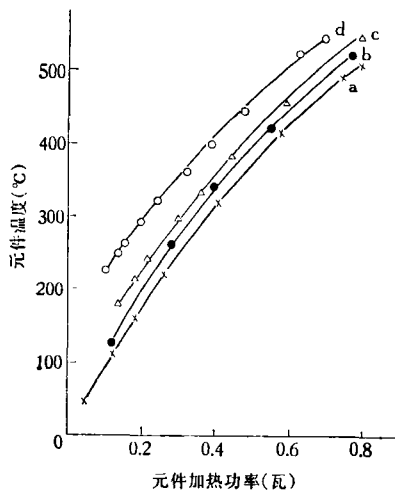


图2 气敏元件在氢气气氛中的温度曲线
a——纯净空气； b——1%氢-空气； c——2%氢-空气；
d——4.5%氢-空气

当 $T > 500^\circ\text{K}$ 后，辐射项 P_5 的贡献不断增加。

2. 元件的温度

在不同的稳态工作条件下测量元件的温度曲线，并把这种曲线去和元件在纯净空气中的散热曲线作比较，可以发现，在 500°C 以下时纯二氧化锡元件在不同浓度的甲烷气氛中的温度曲线几乎与在空气中的散热曲线完全一致，这说明 P_2, P_3 均可略去。

该种元件在氢气气氛中，虽然电阻降低不多（ $P_2 \approx 0$ ），但因氢气在空气中能被二氧化锡催化氧化，故必须考虑 P_3 项的贡献，此时元件温度较在空气中的正常温度有所升高，我们把这种温差称为附加升温。气体浓度越大，附加升温也越大。例如在空气含4.5%的氢，附加升温可达 100°C 以上（图2）。掺钨的二氧化锡元件在接触氢气后也有较大的附加升温，这时不仅有化学反应热效应 P_3 ，而且由于元件电阻降低很大， P_2, P_3 共同作用的结果导致附加升温更甚。

3. 热自激

当元件电阻值本来很低或遇到很浓气体时，元件往往迅速升温直至红热，我们称这种现象为热自激。热自激有时能使元件的老化性能改变，能燃尽吸附在元件表面上的物质而使元件的某些电学性质得以恢复，热自激甚至能将其铂丝电极烧断。

导致热自激的原因有两个。其一，当气敏元件在高温下的阻值 $R(T)$ 已经降得很低，导致 P_2 项贡献增大而引起电阻的进一步降低，如此循环影响，终使元件达到很高温度。例如，掺钨的二氧化锡元件在空气中渐渐增加电热功率至 P_1 达1.4瓦时，电流 I 和温度 T 相互影响，几秒钟之内即能引发热自激，此时观察到的回路电流值大大超过7毫安，元件温度在 760°C （实验测量上限）以上（图3中曲线a和e）。

引起热自激的第二个原因是 P_3 项贡献增大。当气体越浓时，在元件表面上进行的化学

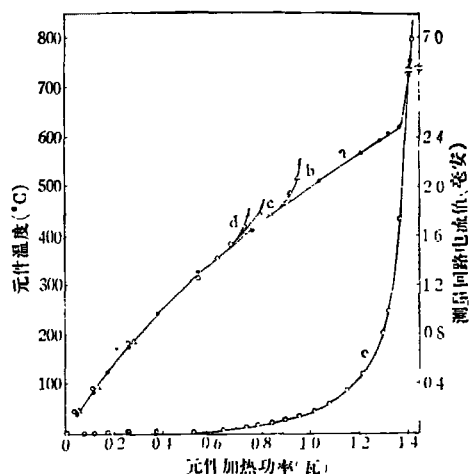


图3 气敏元件在甲烷-空气中的热自激

- (1) a, b, c, d 为以下浓度的甲烷-空气气氛中的温度曲线
a—0% (即纯净空气) b—1.5%, c—5%, d—10%
(2) e 为元件在纯净空气中, 测量回路中的电流 I 变化曲线;
(3) 箭头表示测量回路电流和元件温度同时急剧增加而引起热自激

反应越强, 反应热使元件温度迅速增高, 这又引起了上述电阻降低, P_2 增加, 温度升高的循环效果, 导致热自激。由图3可见, 此元件遇到较浓的甲烷气体时, 即使元件加热丝功率不大, 但由于甲烷在元件表面上的反应所放出的热量使

元件温度升高, 结果, 较在空气中提前发生热自激。

概括起来, 我们认为稳态方程(6)能恰当地表征气敏元件的热平衡。元件的升温除通过电热丝加热外, 还由于内阻降低和吸附热反应热释出所致, 在敏感气体浓或元件温度高时, 这些效应更加显著, 一旦升温速率大大超过散热速率, 就会引起急剧升温发生热自激。了解上述规律及原因对于选择合适的工作温度, 以提高元件的灵敏度、选择性和稳定性等都有一定帮助。

本文得到杨承宗教授的指导, 我们在此表示感谢。我们还向对本工作有过帮助的柴璋、马兴孝、钱明伦等同志表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 溝川悠久, 中村勝吾, 真空, 15 (1972), 292.
[2] Seiyama T., Kagawa S., *Analytical chemistry*, 34-11 (1962), 1502.
[3] 中国科学院应用化学研究所, 辽原电子实验厂, 应用化学 1 (1974), 28.
[4] 光藤裕之, 电子材料, 17-8 (1978), 58.
[5] 編集部, 电子材料, 16-10 (1977), 2; 16-11 (1977), 2.
[6] 清山哲郎, 江頭誠, エレクトロニク. セラミクス, 5-1 (1974), 9.
[7] 陈小明, 廖有贵, 江龙生, 陈祖耀, 中国科学技术大学学报 6-(1-2) (1976), 178.

提拉法液流模拟实验的初步结果*

喻 先 铎

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

在提拉法晶体生长中, 液流是十分重要的因素。由于它与很多参数有关, 特别是由于晶体生长多在密闭及高温条件下进行, 研究液流的规律相当困难。因此, 长期以来很少进行深入的研究。

近年来, 人们对液流发生了浓厚的兴趣, 这不仅因为液流是一个普遍现象, 更主要的是它综合反映了晶体生长的环境对晶体的生长规律、晶体质量、杂质分布等起着非常重要的作用。我们在生长红宝石过程中, 深切体会到液

流的重要作用^[1]。因此, 用简单方法进行模拟观察, 并对实验结果作了初步的研究和讨论。

一、模拟实验装置

根据流体力学的相似性原理^[2], 在模拟实验中, 几何形状和雷诺数 (Re) 的相似是容易达到的, 而欲同时达到几何形状与格拉索夫数

* 1978年12月4日收到。