

## Detection and Analysis in Theory of CO by Dynamic Measurement Based on a Single SnO<sub>2</sub> Gas Sensor

MENG Fan-li<sup>1</sup>, HUANG Xing-jiu<sup>1,2</sup>, Sun Yu-feng<sup>1,2</sup>, Liu Jin-huai<sup>1</sup>

(1. Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;  
2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** The gas sensing behavior of a single SnO<sub>2</sub> sensor was investigated in detecting carbon monoxide gas based on a dynamic measurement method in which temperature was modulated by heating waveform and frequency. The set of devices of detecting carbon monoxide gas and the whole operating processing was illuminated. The selectivity to carbon monoxide detecting of the SnO<sub>2</sub> gas sensor was raised by the dynamic measurement method. Finally, the mechanism of dynamic measurement was given based on the relation between electric conductivity of semiconductor material and concentration and mobility of charge carrier (electron and hole).

**Key words:** SnO<sub>2</sub> sensor; dynamic measurement; carbon monoxide

## 基于 SnO<sub>2</sub> 气体传感器对 CO 的动态检测及原理分析

孟凡利<sup>1</sup>, 黄行九<sup>1,2</sup>, 孙宇峰<sup>1,2</sup>, 刘锦淮<sup>1</sup>

(1. 中国科学院合肥智能机械研究所, 中国科学院研究生院, 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031;  
2. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

**摘要:** 研究以单个 SnO<sub>2</sub> 传感器为敏感元件对 CO 进行动态检测; 讨论了 SnO<sub>2</sub> 气体传感器动态检测方法的理论基础。结果表明, 运用动态检测方法明显提高了 SnO<sub>2</sub> 传感器对 CO 的选择性, 动态检测方法是建立在半导体电导率温度依赖特性基础上的。

**关键词:** SnO<sub>2</sub> 传感器; 动态检测; 一氧化碳

**中图分类号:** TP212.2    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1004-1699(2005)01-0053-04

CO 是人们日常生活中经常接触到的有毒气体, 煤气泄漏而导致的死亡事件时有发生, 因此, CO 的检测方法成为国内外科学家的研究热点。目前主要采用电化学传感器和金属氧化物半导体传感器对 CO 进行检测<sup>[1,2]</sup>。与电化学传感器相比, 金属氧化物半导体传感器有耐热性、耐蚀性强, 材料成本低廉, 元件制作工艺简单的优点, 再加上其易于与微处理电路组合及易于制成便携式仪器而

被广泛应用。但仍然存在选择性和稳定性差的问题。目前多是通过掺杂改性的方法改善 SnO<sub>2</sub> 传感器的灵敏度和稳定性。刘凤敏等人<sup>[3]</sup>通过掺入 BaTiO<sub>3</sub> 来调整 SnO<sub>2</sub> 基 CO 气敏元件的温度系数, 进而改善了气敏元件的长期稳定性。G. G. Mandayo、王岚和易家保等人通过掺杂 Pt、Pd 等来提高 SnO<sub>2</sub> 气体传感器对 CO 的灵敏度和稳定性<sup>[4-6]</sup>。

我们曾有报道, 基于传统的 SnO<sub>2</sub> 气敏材料, 利

收稿日期: 2004-07-30

基金项目: 国家自然科学基金(60274061); 安徽省自然科学基金(01041404)资助项目

作者简介: 孟凡利(1980-), 男, 硕士研究生, 从事敏感材料研究, mfl9898@yahoo.com;

黄行九(1972-), 男, 博士研究生, 从事敏感材料研究, xingjiuhuang@163.com;

孙宇峰(1965-), 男, 副教授, 博士研究生, 从事敏感材料研究, sunyufeng274@sohu.com;

刘锦淮(1957-), 男, 研究员, 博士生导师, 从事传感技术与仿生材料研究, jhliu@iim.ac.cn.

用动态检测方法对蔬菜、水果中有机磷农药残留进行检测并进行定量分析;系统地讨论了动态检测方法的影响因素<sup>[7-10]</sup>。

本文讨论以 SnO<sub>2</sub> 传感器为敏感元件采用动态检测方法对危险气体如 CO 进行检测。并从理论上讨论动态检测方法的本质。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示,单个的 SnO<sub>2</sub> 传感器被固定在密闭的测试室中。测试室两端分别有两个进气口和一个排气口,都接有阀门,进气口分别与空气和 CO 相连,排气口连有真空泵。传感器与控制电路和数据采集电路相连,由计算机控制对传感器的输出电压波形,并且对传感器进行数据采集和分析。

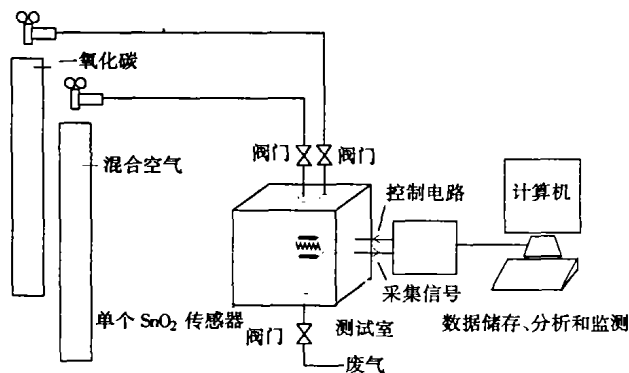


图 1 实验装置示意图

### 1.2 实验过程

空气为载气,固定流速为 10 mL/s,CO 的流速是根据实验要求可调的。实验前,关闭空气和 CO 的阀门,打开排气口的阀门,将测试室中的气体抽出。然后关闭排气口阀门,关闭真空泵,打开空气阀门放入空气,适时关闭空气,打开 CO 阀门以固定流速注入 CO。根据实验要求控制流入时间适时关闭 CO 阀门,开始检测。通过记录 CO 的通入时间可以计算 CO 的浓度。当实验结束后,打开真空泵将测试室中的混合气体排空。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SnO<sub>2</sub> 传感器对 CO 的动态响应

图 2 是对传感器施加的加热电压波形。在动态检测过程中,可以对传感器施加不同的加热波形(锯齿波、三角波、正弦波和方波等)<sup>[8]</sup>,本文采用方波调制方式。

传统的 SnO<sub>2</sub> 气体传感器的检测方法为静态检

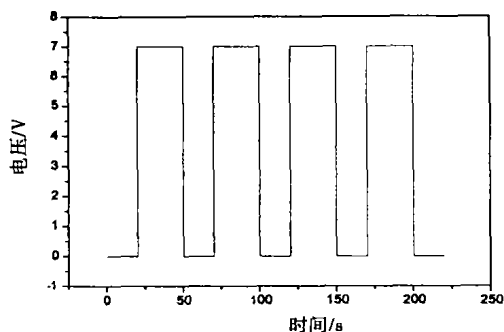


图 2 加热电压波形图

测方法,即 SnO<sub>2</sub> 传感器在恒定的外加加热电压下工作。只要检测气体与传感器表面发生吸附及氧化反应,传感器就会产生响应,它的缺点是干扰气体多、选择性差。动态检测的方法就是对 SnO<sub>2</sub> 传感器施加周期性可变的加热电压,通过传感器对检测气体的响应信号特征来判断气体种类的检测方法<sup>[7]</sup>。动态检测方法可以有效的排除干扰,提高传感器的选择性,但信号识别系统要相对复杂一些。

不同浓度 CO 的动态响应曲线如图 3 所示。图 4 是 SnO<sub>2</sub> 传感器对乙醇、甲醇、甲醛和环己酮的动态响应曲线。从两幅图的对比可以看到 SnO<sub>2</sub> 传感器对 CO 的响应曲线与对其它气体的响应曲线存在着明显的不同,从图 3 中可以明显地捕捉到 CO 的特征峰(图中箭头所指)。运用动态检测的方法明显地提高了 SnO<sub>2</sub> 传感器对 CO 的选择性。图 3 中 1-4 的 CO 浓度逐渐减小,从图中可以看出随着 CO 的浓度不同,SnO<sub>2</sub> 传感器对它响应的特征峰显著程度也不相同。当浓度低于 10<sup>-7</sup> mol/L 时,传感器的响应很弱,接近空气峰;有趣的是当 CO 浓度超过 5 × 10<sup>-6</sup> mol/L 时,传感器的响应信号特征也逐渐变得不明显。这个现象可能与 CO 在敏感膜表面的吸附有关,我们正在进一步研究。

### 2.2 动态测试方法的理论探讨

对动态测试方法影响因素的讨论,我们已有报道<sup>[7-10]</sup>,本文不再赘述。动态测试方法的参数(占空比、加热电压等)对传感器的影响归根结底就是温度对传感器的影响,传感器的工作温度是影响传感器响应的最本质因素。下面从理论上推导传感器的电阻与其工作温度之间的关系,即半导体电导率的温度依赖特性。

$$\text{半导体的电导率为: } \sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$$

其中:  $n$ 、 $p$  分别表示电子和空穴的浓度,  $\mu_n$  和  $\mu_p$  分别为电子和空穴的迁移率。因为  $n$ 、 $p$ 、 $\mu_n$  和  $\mu_p$  都是温度的函数,所以电导率  $\sigma$  是温度的函数。

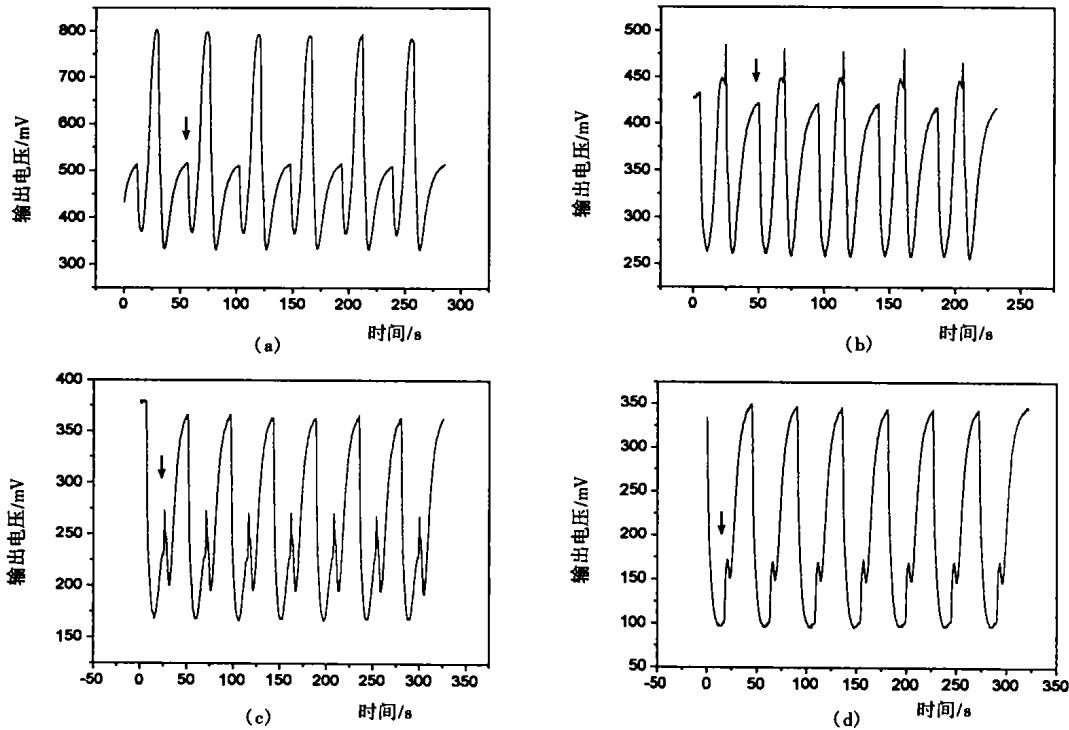


图 3 CO 的动态响应曲线, 占空比 30/(30+20), 加热电压 7 V  
1:  $5 \times 10^{-6}$  mol/L, 2:  $10^{-6}$  mol/L, 3:  $5 \times 10^{-7}$  mol/L, 4:  $10^{-7}$  mol/L

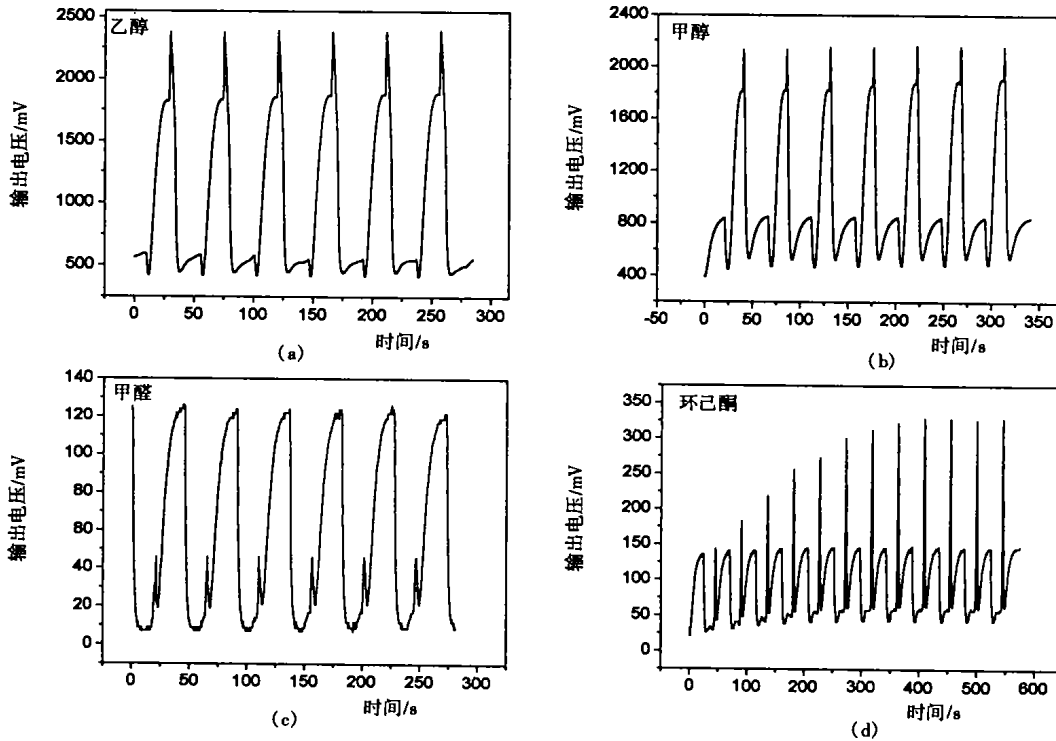


图 4 SnO<sub>2</sub> 传感器对不同气体的动态响应曲线<sup>[8]</sup>

1) 非简并半导体的载流子浓度的温度依赖特性, 实际应用的半导体材料一般都是掺有一定种类和数量杂质的半导体。在这种半导体内, 载流子的来源有两个途径: 本征激发和杂质电离。其效果都是产生电子和空穴。由于半导体内所含杂质种

类和数量不同, 它们所产生的电子和空穴浓度也不相同。电子浓度大于空穴浓度的称为 N 型半导体, 相反, 空穴浓度大于电子浓度的称为 P 型半导体。下面以 N 型半导体为例推导载流子与温度的依赖性。

在施主杂质未全部电离情况下,电子浓度的表达式可写成:

$$n_0 = \frac{N_c}{4} \exp\left(-\frac{E_D}{k_0 T}\right) \left[ \sqrt{1 + \frac{8N_D}{N_c} \exp\left(\frac{E_D}{k_0 T}\right)} - 1 \right]$$

在很低温度下,杂质电离很弱,则有:

$$\frac{8N_D}{N_c} \exp\left(\frac{E_D}{k_0 T}\right) \gg 1$$

可得电子浓度的表达式:

$$n_0 = \sqrt{\frac{N_D N_c}{2}} \exp\left(-\frac{E_D}{2k_0 T}\right)$$

可见在低温杂质弱电离范围,电子浓度随温度上升基本上呈指数关系增大。

随温度的升高,半导体过渡到杂质电离饱和区再到高温本征激发区。在杂质部分电离和杂质电离饱和区,本征激发作用可以忽略,多数载流子主要来源于电离杂质。当温度继续上升,本征激发产生的载流子数迅速增加,杂质提供的载流子实际上维持不变。只要温度足够高,本征激发对载流子的影响必然大于杂质的影响,成为载流子的主要来源。因此可以认为,在杂质电离区,对电导率的影响是载流子浓度及迁移率共同作用的结果,而在杂质电离饱和区和本征激发区则是以迁移率的作用为主。

## 2) 迁移率 $\mu_n$ 和 $\mu_p$ 的温度依赖关系

实际的半导体中存在着各种因素,例如杂质、晶格缺陷、晶格热振动以及实际晶体有限尺寸带来的界面等,它们都破坏了晶格场的严格周期性,产生一个附加势场,它的存在可以直接影响晶体中的电子运动,即产生散射。迁移率与散射之间存在如下关系:

$$\text{电子的迁移率为: } \mu_n = \frac{e\tau_n}{m_n^*}$$

$$\text{空穴的迁移率为: } \mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p^*}$$

根据量子力学中跃迁理论的计算结果,对具有单一极值、球形等能面的半导体,得到位垒对电子的散射几率:

$$P_s = \frac{16\pi^3 \epsilon_c^2 k_0 T (m_n^*)^2}{\rho h^4 u^2} v_T$$

其中: $\rho$  为晶体的密度。因为电子的热运动速度  $v_T$  与  $T^{1/2}$  成正比,可得声学波的散射几率:

$$P_s \propto T^{3/2}$$

由上式得:

$$\tau = \frac{1}{P} \propto T^{-3/2}$$

$$l = v_T \tau = \frac{\rho h^4 u^2}{16\pi^3 \epsilon_c^2 k_0 T (m_n^*)^2}$$

$$\mu \propto \tau \propto T^{-3/2}$$

由此可见,温度越高,晶格振动越强烈,对电子的散射几率就越大,电子的自由路程越短,迁移率就越低。

我们曾经以丙酮为例讨论了不同温度区间传感器对气体的动态响应曲线<sup>[8]</sup>。在低温区,响应曲线非常简单,随着温度的升高而上升,随着温度的降低而下降;在高温区,传感器对丙酮的特定响应被逐渐地反应出来。

在不同的温度下,CO 分子与 SnO<sub>2</sub> 传感器表面结合的状态是不同的<sup>[8]</sup>。图 3 中 CO 的动态响应曲线是在 7V 的加热电压下得到的,即是在高温区间的动态响应曲线,传感器对 CO 的特定响应信息被充分地反映出来。随着加热温度的升高,传感器对 CO 分子的吸附增加,传感器的载流子浓度增大,其电阻率也随之增大,从而输出电压增大;当达到特定温度时,CO 分子与 SnO<sub>2</sub> 传感器表面结合的状态发生改变,从而降低了载流子的浓度,输出电压也随之减小,传感器对 CO 响应的特征峰形成。

从实验结果和理论上都可以看到温度是影响 SnO<sub>2</sub> 传感器动态检测的本质因素。

## 3 结 论

实验结果表明,动态检测方法能够明显地提高 SnO<sub>2</sub> 传感器的选择性,能够对 CO 气体进行准确地识别。理论分析表明,SnO<sub>2</sub> 传感器的动态检测方法是建立在半导体电导率温度依赖特性的基础上的。半导体的电导率是载流子浓度和迁移率的函数,而载流子浓度和迁移率都是温度的函数,所以半导体的电导率是温度的函数。

## 参考文献:

- [1] 孙成文,王鹏,王梅东等. 测空气中微量 CO 的 Pt/YSZ 电位型传感器[J]. 传感技术学报,1995,(4):16-21.
- [2] 杨邦朝,段建华. 一氧化碳传感器的应用与进展[J]. 传感器技术,2001,20(12):1-4.
- [3] 刘凤敏,全宝富,陈丽华等. BaTiO<sub>3</sub> 对 SnO<sub>2</sub> 基 CO 气敏元件性能影响[J]. 传感器技术,2003,22(2):5-7.
- [4] Mandayo G G, Castano E, Gracia F J, et al. Strategies to enhance the carbon monoxide sensitivity of tin oxide thin films[J]. Sensors and Actuators: B, 2003, 95:90-96.

(下转第 62 页)

## 5 结 论

本文从理论上分析了 CCD 暗电流和光电响应不均匀性产生的原因,根据光电响应模型提出了 CCD 像素光电响应不均匀性的校正方法,方法具有随能量变化而变化的自适应校正特性,推导出了像素光电响应不均匀性的校正系数的计算方法用于计算校正量,并给出了校正性能评价方法。针对实际校正中干扰光的影响,提出了采用变波长去除干扰方法,用以对校正方法进一步修正和加强校正的稳定性。仿真和实验对校正方法和校正系数算法进行了验证,证明提出的方法可以有效地校正 CCD 像素光电响应的不均匀性。

### 参考文献:

- [1] Wan G, Gong X, Luo Z, et al. Studies on the measurement of charge transfer efficiency and photo-response non-uniformity of linear charge-coupled devices[J]. *Optical Engineering*, 1995, 34(11):3254 - 3260.
- [2] Tabatabai A J, Mitchell R, Edge Location to Sub - pixel Values in Digital Imagery[J]. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1984, 6(2): 188 - 201.
- [3] Baba M, Ohtani K. A novel subpixel edge detection system for dimension measurement and object localization using an analogue-based approach [J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2001, 3(4):276 - 283.
- [4] Wang R, Chen P and Tsien P. An improved non-uniformity correction algorithm for infrared focal plane arrays which is easy to implement [J]. *Infrared Physics & Technology*, 1998, 39:15 - 21.
- [5] Chhen M and Cauwenberghs G, Floating-Gate Adaptation for Focal Plane Online Non-uniformity Correction [J], *IEEE Transactions on Circuit and Systems- II : Analog and Digital Signal Processing*, 2001, 48(1):83 - 89.
- [6] 张丕壮,路宏年. 面阵 CCD 微光像感器图像的校正 [J], *兵工学报*, 2000, 21(40):361 - 364.
- Zhang Pi-zhuang and Lu Hong-nian, The correction of image photographed by CCD image sensors [J]. *ACTA ARMAMENTARI*, 2000, 21(4):361 - 364 (in Chinese).
- [7] 3260W. Gross, Hierl T and Schulz Max. Correctability and long-term stability of infrared focal plane arrays [J]. *Optical Engineering*, 1999, 38(5):862 - 869.
- [8] Piterman A, Ninkov Z. Sub-pixel sensitivity maps for a back-illuminated charge-coupled device and the effects of non-uniform response on measurement accuracy [J]. *Optical Engineering*, 2002, 41(6): 1192 - 1202.
- [5] 王 岚,何敬文,刘雅言等. 常温一氧化碳气敏元件制备及气敏机理研究[J]. *传感器技术*, 2001, 20(9): 16 - 17.
- [6] 易家保. 新型一氧化碳敏感元件研究[J]. *传感器世界*, 2001, (1): 23 - 26.
- [7] 黄行九,孙宇峰,刘锦淮等. 一种利用单个 SnO<sub>2</sub> 气体传感器检测农药残留的新方法[J]. *传感技术学报*, 2003, 16(4): 495 - 500.
- [8] Huang Xingjiu , Meng Fanli, Pi Zongxin, et al. Gas sensing behavior of a single tin dioxide sensor under dynamic temperature modulation [J]. *Sensors and Actuators B*, 2004, 99(2 - 3): 444 - 450.
- [9] Huang Xingjiu, Wang Lianchao, Sun Yufeng, et al. Quantitive analysis of pesticide residue based on the dynamic response of a single SnO<sub>2</sub> gas sensor[J]. *Sensors and Actuators B*, 2004, 99(2 - 3): 330 - 335.
- [10] Huang Xingjiu, Liu Jinhui, Pi Zongxin, et al. Detecting pesticide residue by using modulating temperature over a single SnO<sub>2</sub>-based gas sensor[J]. *Sensors*, 2003, 3: 361 - 370.

\* \* \* \* \*

(上接第 56 页)