

Novel Gas Sensors and Analysis Systems

Qi Qi, Xian-hui Wang

Beijing Elite Tech Co., Ltd, Beijing, China

Email: technique@elitetech.cc

Abstract: With the development of material synthesis and semiconducting fabrication, many novel gas sensing materials and gas sensors have gained special focus driven by their high sensitivity, quick response and recovery, and good selectivity and stability. These novel sensors are supposed to substitute traditional side-heated gas sensors, which are based on semiconducting powders. Simultaneously, these sensing materials and gas sensors need upgraded gas sensing analysis systems to measure them. This paper introduces some novel sensing materials, gas sensors, and some gas sensing analysis systems. Moreover, some development features in the coming years are briefly analyzed.

Keywords: gas sensors; gas sensing analysis; nanomaterials; semiconducting materials; one dimensional materials

新型气体传感器与分析设备

漆 奇, 王宪辉

¹北京艾立特科技有限公司, 北京, 中国, 100871

Email: technique@elitetech.cc

摘 要: 随着材料合成技术与半导体制造工艺的飞速发展, 各种新型的气敏材料与其相应的传感器件相继问世, 这些传感器具有高灵敏度、快响应恢复以及优良的选择性、稳定性等特点, 将有望于取代基于半导体粉体材料的旁热式气体传感器。同时, 这些新型的材料与器件也对气敏分析设备提出了新的要求。本文介绍了几种新型的气敏材料与传感器件, 及其气敏分析系统, 并扼要地分析了今后的发展方向。

关键词: 气体传感器; 气敏分析; 纳米材料; 半导体材料; 一维材料

1 引言

早在 1962 年, 人们已经了解到气体吸附在半导体表面后, 半导体表面电阻会发生变化^[1]。从那时以来, 人们就展开了以半导体材料对气体吸附现象为中心的基础研究工作。1968 年日本费加罗研制生产的分立烧型 SnO₂ 气体传感器第一次进入市场^[2]。20 世纪 70 年代初, 随着 Si 技术的发展, 出现了以 Si 技术为基础的压力、加速度等物理传感器。自 80 年代起 Si 技术也同样成功地应用于化学传感器, 包括气体传感器。于是出现了大量利用半导体技术制作的薄膜平面型气体传感器^[3-4]。

近年来, 随着材料科学的发展与半导体工艺的进步, 人们逐渐开始研究各种新型材料的气敏特性并制造气体传感器, 这些新材料包括低维纳米材料^[5]、微孔与

介孔材料^[6]、碳纳米材料^[7]等, 所制作的传感器包括 MEMS 气体传感器^[8]、微纳传感器等^[9]。相较于传统的基于半导体粉体材料的烧型气体传感器, 这些新型气体传感器表现出更加优良的敏感特性^[10]。为满足气敏材料与传感器件的发展, 气敏分析技术也不断地提高, 各种新的分析设备也不断涌现。

本文介绍了几种新型的气敏材料与传感器件及其分析系统, 并扼要的分析了今后的发展方向。

2 新型气敏材料与传感器件

2.1 一维纳米材料

一维纳米材料是指有两维处于纳米尺度 ($10^{-9}\sim 10^{-7}\text{m}$) 的材料, 如纳米线、纳米纤维、纳米棒、纳米管等^[11]。一维纳米材料不仅为人们研究材料的电子、光学、输运性质、机械等性能与量子尺度的关系提供了物质模型, 而且也为纳米结构的合成和组装创

资助信息: 中国高技术研究发展计划资助项目 (2007AA313080)。

造了新的机遇。已有的研究表明，一维纳米材料在纳米电子器件、纳米光学器件、大面积平面显示技术、超强超硬复合材料、新型显微镜探针、传感器、功能纳米结构材料等方面显示出重要的应用价值^[11]。在气体传感器方面，一维纳米材料由于具有比表面积大、电子有向传导、易于在传感器表面形成网状结构等特点，因此制作的气体传感器普遍表现出高的灵敏度和快的响应恢复等特性^[12]。

图 1(a)为 X.L. He 等人制作的基于 SnO_2 纳米纤维的微结构气体传感器，该传感器对乙醇的响应恢复曲线如图 1(b)所示^[13]。作者通过静电纺丝法合成一维的 SnO_2 纳米纤维，并将纤维直接喷至带有电极的 Si 微结构传感器衬底上，传感器中央区域的加热区面积为 2mm^2 ，所制作的气体传感器对于乙醇气体的检测极限小于 10ppb ，响应和恢复时间都小于 14s 。作者认为该传感器高的敏感特性是由于 SnO_2 纳米纤维在传感器表面形成网状结构，有利于气体的吸附与脱附，从而表现出极低的探测极限与较短的响应恢复时间。

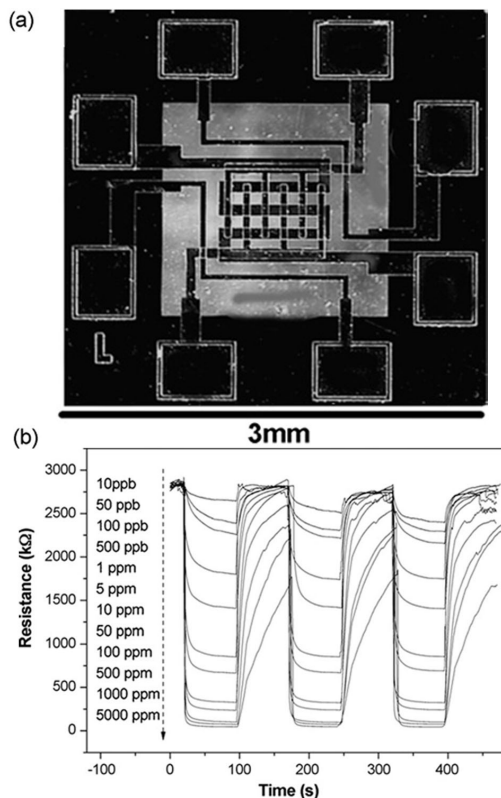


Figure 1. A photograph of a SnO_2 nanofiber-based micro gas sensor and the sensor response-recovery curves to ethanol^[13]

图 1. 基于 SnO_2 纳米纤维的微结构气体传感器照片与其对乙醇的响应恢复曲线^[13]

2.2 微孔与介孔材料

微孔与介孔材料具有比表面积大、孔径均匀可控等优点，因此常被选择作为基体材料或者掺杂剂而应用于气体传感器中，研究发现在金属氧化物粉体敏感材料中掺杂孔材料能够有效地提高传感器的灵敏度^[14-15]。此外，由于孔材料的孔径和孔深等参数可控，因此可以通过选择掺杂合适的孔材料来过滤掉干扰气体，从而提高传感器的选择性。早期应用于气体传感器的孔材料多以稳定的 Si 分子筛(如 SBA-15 与 MCM-41)为主，由于 Si 分子筛本身不具备敏感特性，因此在传感器中仅起到增大比表面积的作用。近些年来，人们直接将一些敏感材料制作出孔结构，如图 2(a)所示的 TiO_2 纳米管阵列是 O.K. Varghese 等人利用 0.25mm 厚度的 Ti 金属片，在 0.5% 的氢氟酸电解液环境中制备所得^[16]。测试发现该种 TiO_2 孔材料在 290°C 对于 H_2 敏感，且孔的直径变小灵敏度呈升高趋势，图 2(b)为不同直径的 TiO_2 纳米管阵列对 1000ppmH_2 的响应恢复曲线。

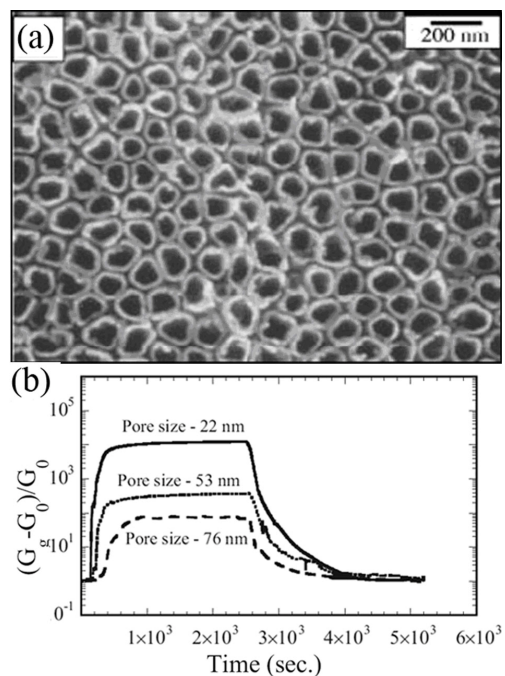


Figure 2. SEM image of TiO_2 nanotube array and TiO_2 nanotube array (with different pore sizes) responses to 1000ppmH_2 ^[16]

图 2. TiO_2 纳米管阵列的 SEM 图片与不同孔径 TiO_2 纳米管对 1000ppmH_2 的响应恢复曲线^[16]

2.2 碳纳米材料

碳纳米材料如碳纳米管等具有长径比大、电阻率小、可批量生产等特点^[17]。碳纳米材料作为气敏材料，对多种气体敏感，且其半径、长度、电导率等参数可控，研究者们致力于将气体传感器、导线、各种外围电路都制作在碳纳米材料上。T.H. Wang 等人已在碳纳米管上制造出了多种气体传感器与门电路，如图3为T.H. Wang 等人利用多壁碳纳米管制作的气体传感器对NO的响应恢复曲线，该传感器对NO₂、C₂H₂、乙醇也都具有良好的敏感特性，并具有低电阻率的特点^[18]。

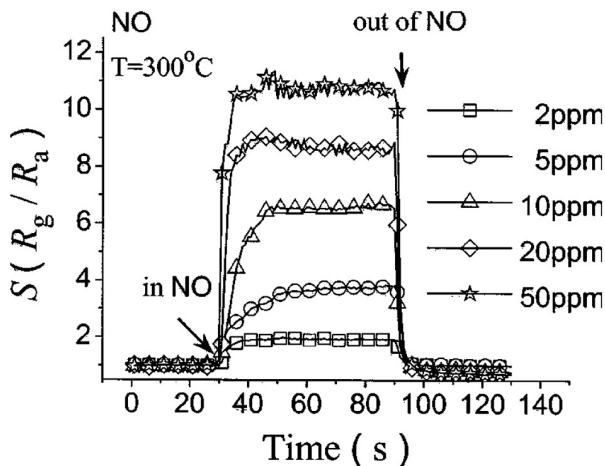


Figure 3. Response and recovery curves of C nanotube sensor to NO at 300°C^[18]

图3. 碳纳米管气体传感器对在不同浓度的NO的响应恢复曲线^[18]

2.2 微纳气体传感器

以半导体制造工艺为基础的微纳气体传感器一直是传感器领域研究的热点之一，特别是基于单根的纳米材料的微纳气体传感器，可以排除材料团聚或敏感层厚度对气敏特性的影响，对这类气体传感器的研究对分析纳米材料本质的气敏特性与敏感机理有着举足轻重的作用，因此成为了现今气敏研究最前沿的课题之一^[7]。制作基于单根纳米材料的气体传感器可通过超声将材料分散，再沉积到传感器的信号电极之间，并通过微米探针调节材料的位置来测试材料的气敏特性。图4(a)为L. Liao等人利用Zn粉在O₂环境中气相沉积获得了ZnO纳米线，并制作出单根ZnO纳米线的纳米传感器，作者研究了该种单根ZnO纳米线对于

H₂S的敏感特性，其响应恢复曲线如图4(b)所示^[19]。

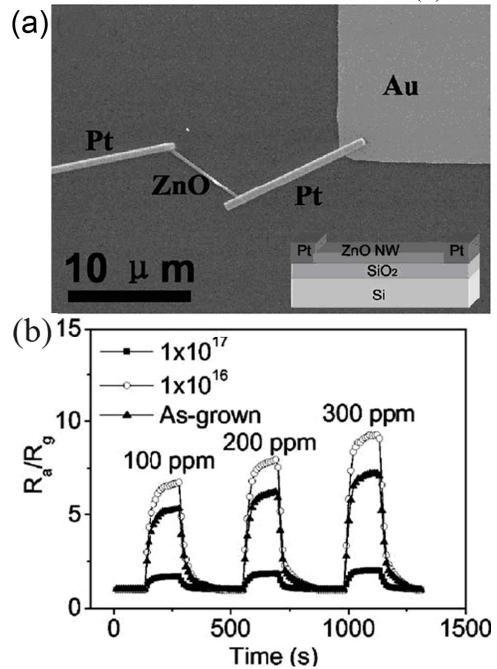


Figure 4. A photograph of a single-ZnO nanowire-based gas sensor and sensor response and recovery curves to H₂S^[19]

图4. 基于单根ZnO纳米线的气体传感器与其对H₂S气体的响应恢复曲线^[19]

3 新型气敏分析系统

3.1 宽测量范围的气敏分析系统

传统的气体传感器测试系统多是针对旁热式烧结型气体传感器开发的，如青岛大学的RQ系列气体传感器测试仪^[20]，其测量范围大都在100Ω—100MΩ之内，原因是因为早期的气体传感器多是利用金属氧化物半导体粉体材料制作的，其基础电阻值可以通过研磨掺杂来进行调节，为了满足实用化的需求，传感器的灵敏度必须控制在一定的范围内才能制作传感器模块与相关测量、报警装置。另一方面，高的电阻意味着低的电信号强度，这对于检测设备、湿度与电场都有严格的要求。然而，利用研磨掺杂来调节材料的电阻值范围将会影响敏感材料的形貌和结构，如使得纳米纤维断裂，团聚的ZnO纳米棒分散，因此所测得的数据无法反映材料的真实特性，且很多材料是难以甚至是无法进行掺杂的。各种新型敏感材料的出现，使得对宽测量范围的气敏分析设备的需求越来越高。图5为北京艾立特科技有限公司的CGS-8(Chemical gas sensor-8)气敏分析系统^[21-22]，该系统测量范围达1Ω—

500MΩ, 可以对碳纳米管等低电阻材料、金属氧化物粉体等中间范围电阻材料、和高电阻材料(如单根 ZnO 棒、有机敏感材料等)进行分析。且该系统还具有多通道完全独立, 可单独进行加热电流设置等特点。

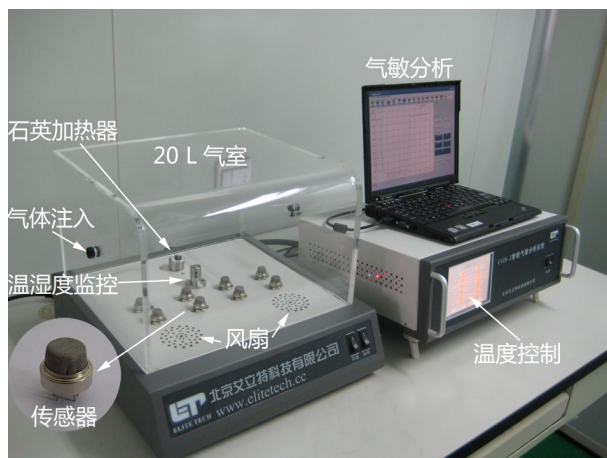


Figure 5. A photograph of a gas sensing analysis system with wide measurement range

图 5. 宽测量范围的气敏分析系统照片

3.1 宽测量范围的气敏分析系统

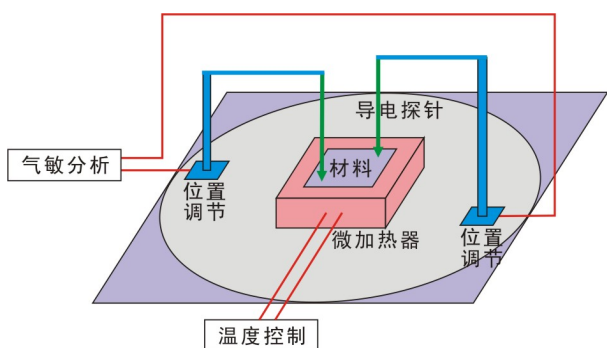


Figure 6. Schematic illustration of a gas sensing analysis system with external temperature control

图 6. 通过外部控温的气敏分析系统结构示意图

目前, 绝大部分的气敏分析系统都需要将材料制作在有加热丝传感器上才能测试, 这带来了多方面的不便^[23]: 首先, 在制作成传感器的过程中需要将传感器进行研磨、调和成浆料, 该过程会对材料的形貌与结构造成损伤; 另一方面, 薄膜材料或者直接生长在一些金属平面上的敏感材料无法直接调和成浆料; 再者, 由于气体传感器的体积较小, 因此工作温度难

以准确探测, 有一种方法是将热电偶直接制作与气体传感器中, 许多微结构气体传感器采用了这种方法, 但是该测温方法需要增加多次的蒸发、溅射、光刻、腐蚀等过程, 提高了器件的制作的复杂度与成本。利用外部控温的气敏分析系统分析材料的敏感特性时只需将敏感材料放置到分析系统的加热区域, 并通过探针连接敏感材料即可, 该类分析系统操作简单且无需制作器件, 特别适合对薄膜材料、纳米材料的气敏特性分析^[24]。

3.1 集成动态配气系统的气敏分析系统

静态配气系统是通过计算目标浓度、气室大小、气室内外温度差等参数来得出所需注入气室的气体或者液体的体积^[25]。静态配气系统操作简单、成本低廉, 但是配气精度低, 在 10ppm 左右就有较大的误差。动态配气系统是通过调节背景气体和目标气体的流量比来调节气氛浓度, 其操作复杂、成本高, 但是可以配备 ppb 乃至 ppt 档次的气氛。早期动态配气系统多用于一些物理传感器中, 在传统的基于半导体粉体材料的气体传感器中, 由于其本身的检测极限就不低, 因此应用较少。近年来不少性能优异的新型气体传感器检测极限都达到了 ppb 量级, 因此很多课题组都使用了集成动态配气系统的气敏分析系统来进行气敏研究, 如图 7 所示的分析系统为 G. Neri 等人搭建的智能化高精度气敏分析系统^[25]。

值得一提的是, 动态配气系统是通过调节流量计来控制气体的流量与比例的, 因此气氛的变化需要一定时间进行缓冲, 在测量具有快速响应恢复特性的气体传感器是就显得相形见绌了。

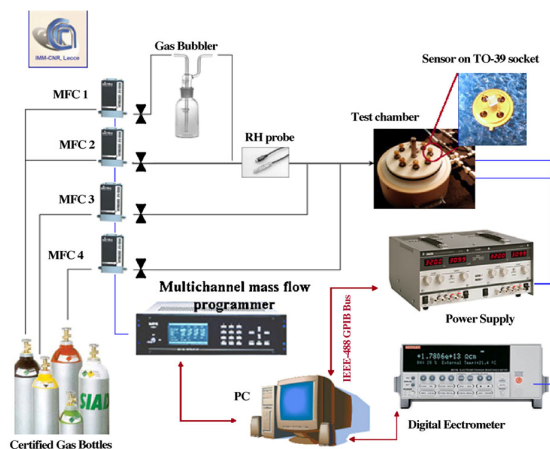


Figure 7. Schematic illustration of a gas sensing analysis system with dynamic gas distribution^[25]

图 7. 集成动态配气系统的气敏分析系统结构示意图^[25]

4 结语

随着材料科学的进步, 新型的气敏材料将层出不穷, 相关的器件以及测量设备也将不断的发展。在材料方面, 目前研究的重点仍然是如何合成出具有高灵敏度、快响应恢复和良好选择性的敏感材料。结合不同结构材料的优势, 如合成带孔的纳米纤维, 与在孔材料或一维纳米材料中进行掺杂来制作多元的复合型材料都是提高材料敏感特性的有效方法。器件方面, 纳米级别的一体化传感器及其模块的研究将会是未来研究的热点之一, 也代表着传感器集成化研究的方向。此外, 配备多种配气系统的智能化全自动气敏分析系统将是测量设备的发展趋势之一。

5 致谢

作者感谢北京自动化所张启文老师提供文献资料。

References (参考文献)

- [1] Seiyama T, Kato A, Fujiishi K, et al. Effects of additives on semiconductor gas sensors [J]. *Anal Chem*, 1962, 34: 1502-1503.
- [2] Hui C, Xu AL, Xu YL. MEMS gas sensors [J]. *J Funct Mater*, 2003, 2(34): 133-139.
惠春, 徐爱兰, 徐毓龙 [J]. *功能材料*, 2003, 2(34): 133-139.
- [3] Yang ZH, Yu P, Xiao DQ. Progresses of the thin film gas sensors based on semiconducting ceramics [J]. *J Funct Mater*, 2004, 1(35): 4-10.
杨志华, 徐萍, 肖定全 [J]. *功能材料*, 2004, 1(35): 4-10.
- [4] Fert A, Piroux L. Magnetic nanowires [J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 200 (338-358).
- [5] Kim ID, Rothschild A, Lee BH, et al. Ultrasensitive chemiresistors based on electrospun TiO₂ nanofibers [J]. *Nano Lett*, 2006, 6(9): 2009-2013.
- [6] Qi Q, Zhang T, Zheng X, et al. Preparation and humidity sensing properties of Fe-doped mesoporous silica SBA-15 [J]. *Sens Actuators B*, 2008, 135: 255-261.
- [7] Kong J, Franklin NR, Zhou C, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors [J]. *Science*, 2000, 287: 622-625.
- [8] Liu L, Zhang T, Qi Q, et al. Study of micro-structure ethanol gas sensor based on La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃ [J]. *J. Semiconductors*, 2007, 28(4): 610-613.
刘丽, 张彤, 漆奇, 等. [J]. *半导体学报*, 2007, 28(4): 610-613.
- [9] Zhang D, Liu Z, Li C, et al. Detection of NO₂ down to ppb levels using individual and multiple In₂O₃ nanowire devices [J]. *Nano Lett*, 2004, 4(10): 1919-1924.
- [10] Huang XJ, Cho YK. Chemical sensors based on nanostructured materials [J]. *Sens Actuators B*, 2007, 122: 659-671.
- [11] Qi Q. Study on the Sensing Properties of Low-dimensional Nanostructure Metal-oxide Semiconductors [D], doctoral dissertation, 2009.
漆奇. 低维纳米金属氧化物半导体敏感特性的研究 [D], 吉林大学博士论文, 2009.
- [12] Kolmakov A, Moskovits M. Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures [J]. *Annu Rev Mater Res*, 2004, 34: 151-180.
- [13] Zhang Y, He X, Li J, et al. Fabrication and ethanol-sensing properties of micro gas sensor based on electrospun SnO₂ nanofibers [J]. *Sens Actuators B*, 2008, 132: 67-73.
- [14] Wang Y, Jiang X, Xia Y. A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO₂ nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 16176-16177.
- [15] Geng W, Wang R, Li X, et al. Humidity sensitive property of Li-doped mesoporous silica SBA-15 [J]. *Sens Actuators B*, 2007, 127: 323-329.
- [16] Varghese OK, Gong D, Paulose M, et al. Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure [J]. *Adv Mater*, 2003, 15: 624-627.
- [17] Kauffman DR, Star A. Carbon nanotube gas and vapor sensors [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 6550-6570.
- [18] Liang YX, Chen YJ, Wang TH. Low-resistance gas sensors fabricated from multiwalled carbon nanotubes coated with a thin tin oxide layer [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 666-668.
- [19] Liao L, Lu HB, Li JC, et al. The sensitivity of gas sensor based on single ZnO nanowire modulated by helium ion radiation [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 173110/1-173110/3.
- [20] Qi Q, Zhang T, Liu L, et al. Synthesis and toluene sensing properties of SnO₂ nanofibers [J]. *Sens Actuators B*, 2009, 137: 471-475.
- [21] Zhang H, Li Z, Liu L, et al. Enhancement of hydrogen monitoring properties based on Pd-SnO₂ composite nanofibers [J]. *Sens Actuators B*, 2010, 147: 111-115.
- [22] Liu L, Cguo C, Li S, et al. Improved H₂ sensing properties of Co-doped SnO₂ nanofibers [J]. *Sens Actuators B*, accepted, available online.
- [23] Zhang T, Qi Q, Liu KX, et al. Temperature measurement based on radialization power for micro-hotplate [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16: 780-784.
- [24] www.elitotech.cc.
- [25] Kang CH, Tang SW. [M]. Gas, humidity sensors and their applications. 康昌鹤, 唐省吾. [M]. 气、湿敏感器件及其应用, 1988.
- [26] Neri G, Bonavita A, Rizzo G, et al. Towards enhanced performances in gas sensing: SnO₂ based nanocrystalline oxides application [J]. *Sens Actuators B*, 2007, 122: 564-571.