

# 检测技术基础 新型传感器II



精勤求学 敦笃励志 果毅力行 忠恕任事



西安交通大学  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY



# 气敏传感器

**气敏传感器**是能感知环境中某种气体及其浓度的一种装置或者器件，能将气体种类及与其浓度有关的信息转换成电信号（电压或电流）。

**易燃易爆气体**（氢气、煤矿瓦斯、天然气、液化石油气等）；

**有害气体**（一氧化碳、氟利昂、氨气等）

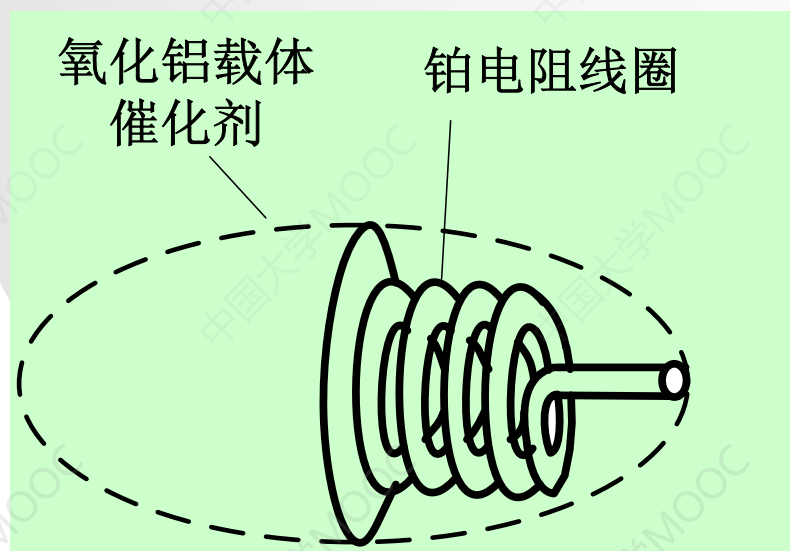
本节介绍接触燃烧式气体传感器、半导体气体传感器、氧气传感器

名称	检测原理、现象		代表性气敏元件及材料	检测气体
半导体气敏元件	电阻型	表面控制型	$\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 等	可燃性气体、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C-Cl}_2$ - $\text{F}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 等
		体控制型	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等	可燃性气体 $\text{O}_2$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 等
	非电阻型	二极管整流作用	$\text{Pd/CdS}$ 、 $\text{Pd/TiO}_2$ 、 $\text{Pd/ZnO}$ 等	$\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SiH}_4$ 等
		FET气敏元件	以Pd、Pt、 $\text{SnO}_2$ 为栅极的MOSFET	$\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$
		电容型	$\text{Pd-BaTiO}_3$ 、 $\text{CuO-BaSnO}_3$ 、 $\text{CuO-BaTiO}_3$ 、 $\text{Ag-CuO-BaTiO}_3$ 等	$\text{CO}_2$
固体电解质气敏元件	电池电动势		$\text{CaO-ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 等	$\text{O}_2$ 、卤素、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 等
	混合电位		$\text{CaO-ZrO}_2$ 、有机电解质等	$\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$
	电解电流		$\text{CaO-ZrO}_2$ 、 $\text{YF}_6$ 、 $\text{LaF}_3$	$\text{O}_2$
	电流		$\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$
接触燃烧式	燃烧热（电阻）		Pt丝+催化剂	可燃性气体
电化学式	恒电位电解电流		气体透过膜+贵金属阴极+贵金属阳极	$\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$
	伽伐尼电池式		气体透过膜+贵金属阴极+贱金属阳极	$\text{O}_2$ 、 $\text{NH}_3$
其他类型	红外吸收型、石英振荡型、光导纤维型、热传导型、异质结构、气体色谱法、声表面波气体传感器			无机气体和有机气体



# 接触燃烧式气体传感器

❖ **检测原理**：~~可燃性气体（ $H_2$ 、CO、 $CH_4$ 等）与空气中的氧接触，发生氧化反应，产生反应热（无焰接触燃烧热），使铂丝温度升高、电阻值增大。一般可燃气体都可以完全燃烧，通过检测铂丝的电阻变化值，即可检测空气中可燃气体含量。~~



气敏元件内部示意图

- 铂金属丝，直径50-60微米，纯度99.999%，线圈直径约0.5mm。
- 氧化铝和氧化硅为载体的贵金属（铂、钯）催化剂，可以提高检测元件的响应特性，延长使用寿命。



# 接触燃烧式气体传感器

$$E = E_0 \left[ \frac{(R_{F_1} + \Delta R_F)}{(R_{F_1} + R_{F_2} + \Delta R_F)} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right]$$

$$\approx E_0 \left[ \frac{R_1}{(R_{F_1} + R_{F_2})(R_1 + R_2)} \right] \Delta R_F$$

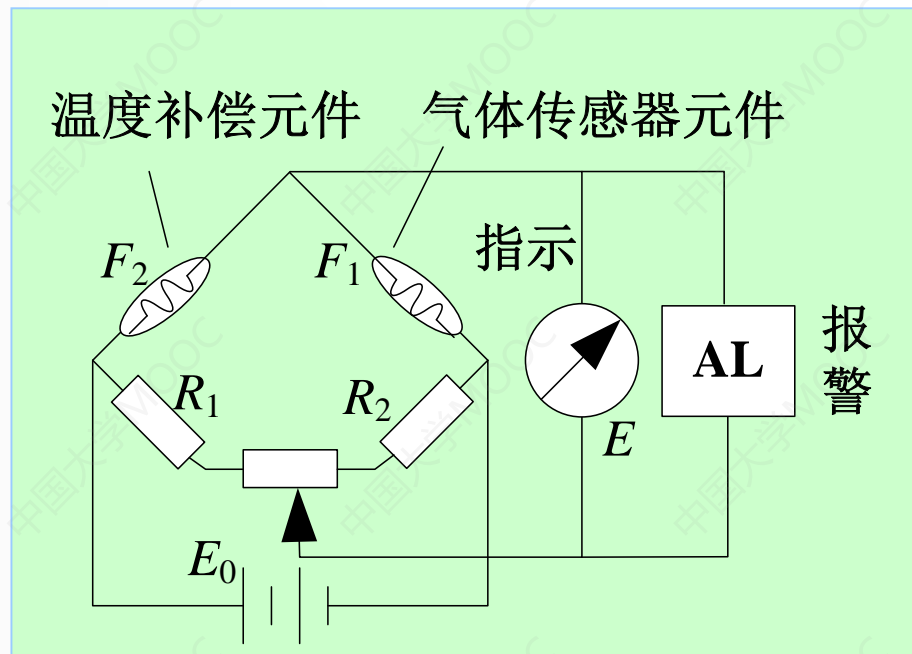
$$= k \Delta R_F$$

$$= k \rho \Delta T$$

$$= k b m$$

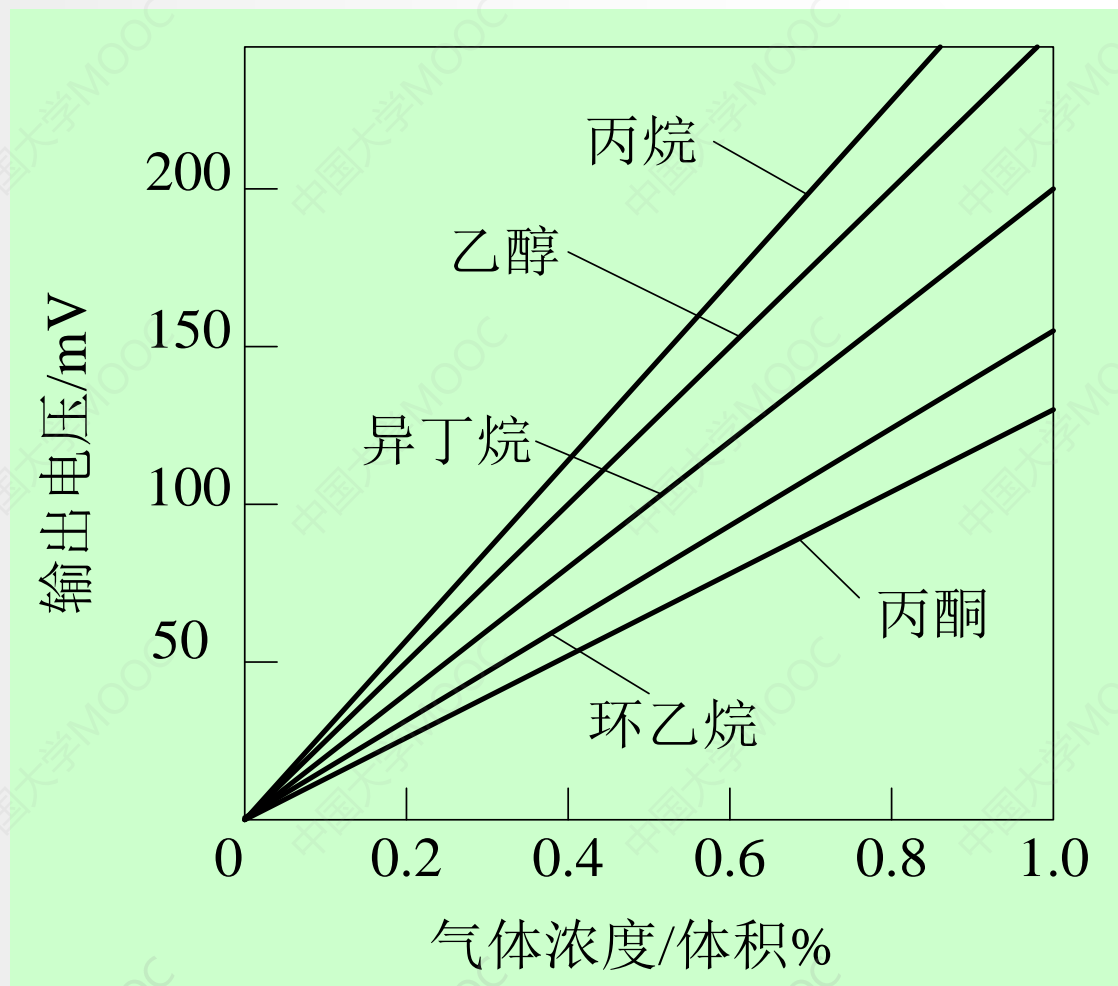
$\rho \Delta T \rightarrow$  检测元件电阻温度系数  $\times$  接触燃烧引起的温度增值

$b m \rightarrow$  与检测元件、气体种类、催化剂有关的常数  $b \times$  可燃气体浓度  $m$





# 接触燃烧式气体传感器



接触燃烧式气敏元件感应特性示意图





# 半导体气体传感器

❖ **检测原理**：以金属氧化物半导体为基础材料，当被测气体在该半导体表面吸收后，引起其电学特性（如电导率）发生变化。

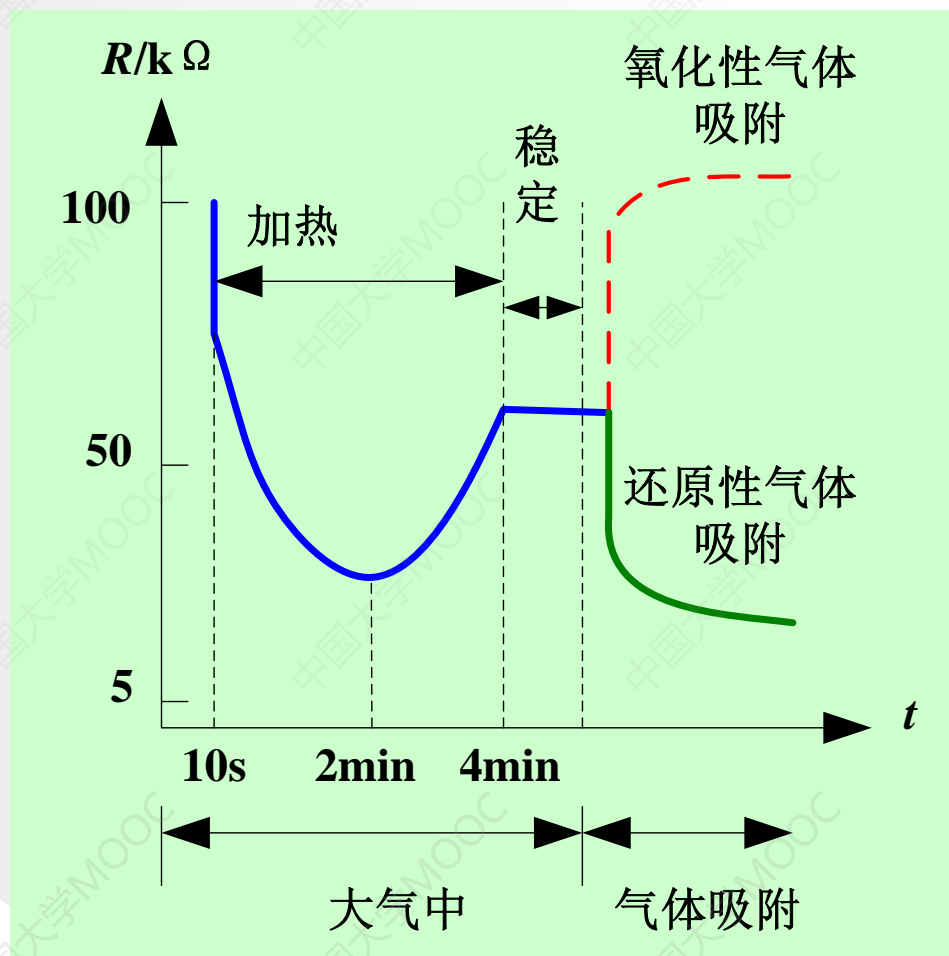
❖ **特性参数**：

- **电阻值**：常温下洁净空气中的固有阻值；（ $10^3 \sim 10^5 \Omega$ ）
- **灵敏度**：电阻比灵敏度、气体分离度、输出电压比灵敏度；
- **分辨力**：对被测气体的识别力和对干扰气体的抑制能力；
- **响应时间**：从接触被测气体到达稳态值的63%所需时间；
- **恢复时间**：从离开被测气体到洁净空气中阻值的63%；
- **加热电阻和加热功率**：为气敏元件提供所需工作温度（200摄氏度以上）。



# 半导体气体传感器

## ◆ 表面电阻控制型——N型氧化物半导体吸附气体后阻值变化



表面吸附的气体  
改变了载流子  
(电子或空穴)  
的浓度。

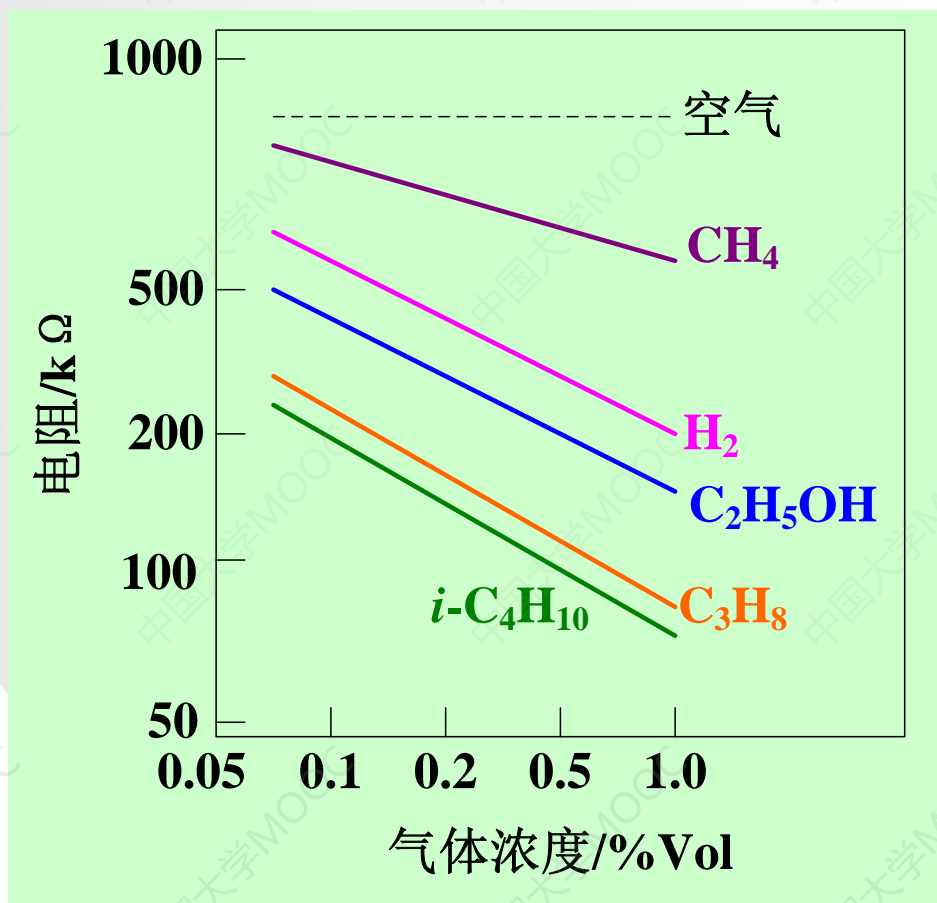
代表性材料:  
 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 。





# 半导体气体传感器

❖ 体电阻控制型 ——  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  气敏元件对不同气体的响应特性



$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  对丙烷和异丁烷（液化石油气主要成分）灵敏度高，被称为“城市煤气传感器”

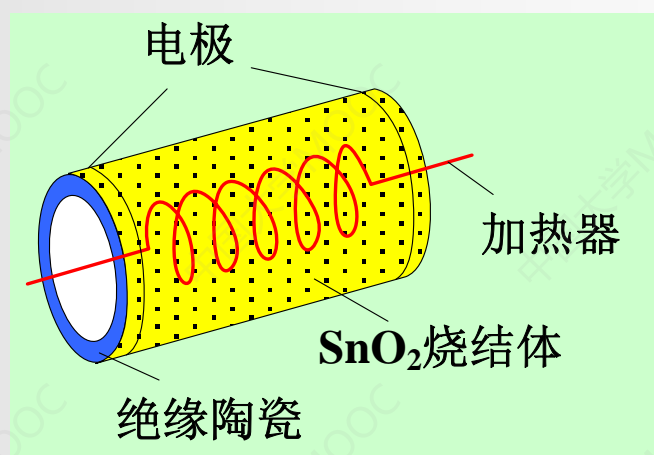
代表性材料：

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$



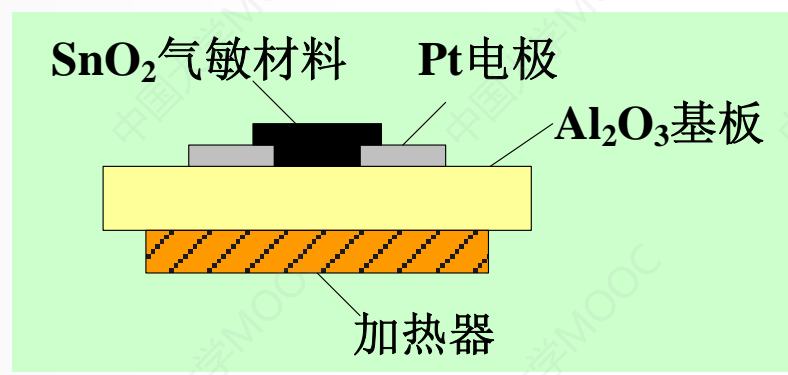
# 半导体气体传感器

## ❖ $\text{SnO}_2$ 气敏元件

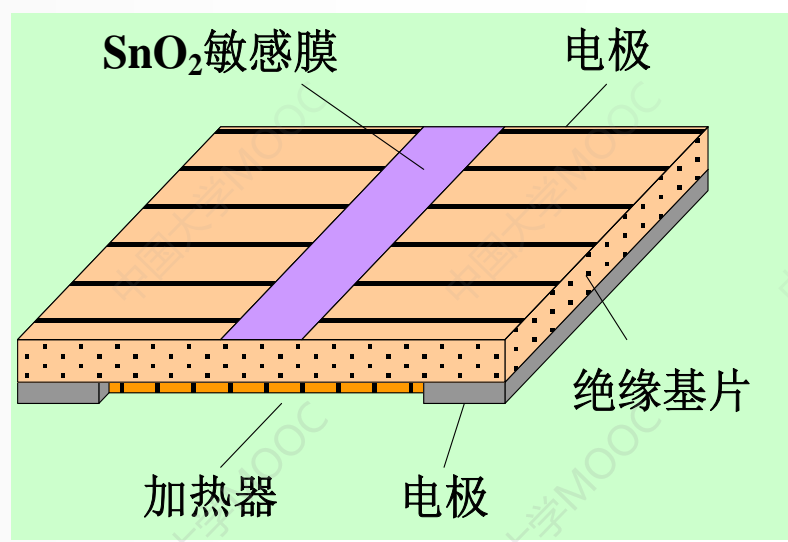


烧结型\*

\* 主要检测可燃还原性气体，工作温度约 $300^\circ\text{C}$



厚膜型



薄膜型

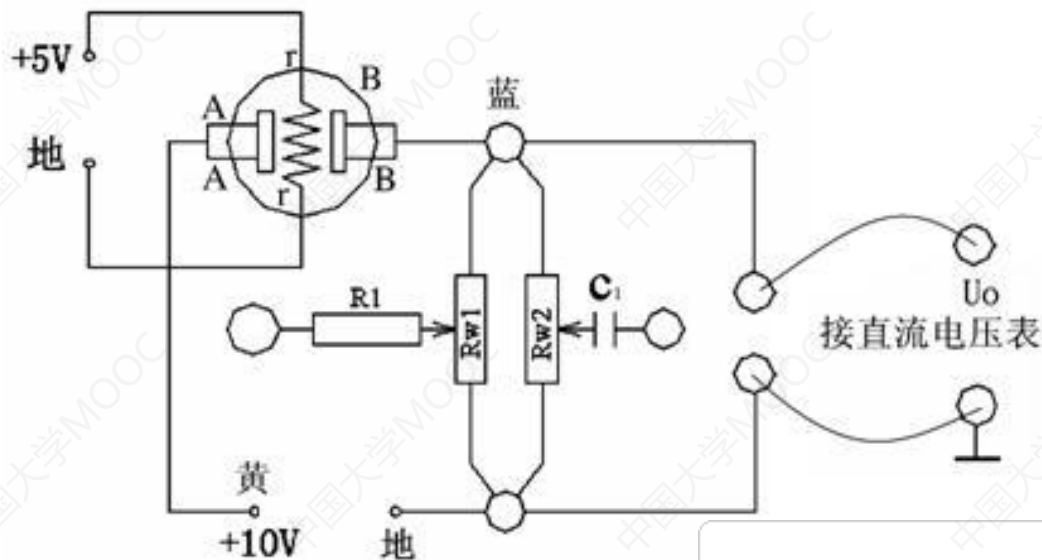


# 半导体气体传感器

$\text{SnO}_2$ （氧化锡）半导体气敏传感器属电阻型气敏元件，利用气体在半导体表面的氧化和还原反应导致敏感元件阻值变化：若气浓度发生，则阻值发生变化，根据这一特性，可以从阻值的变化得知，吸附气体的种类和浓度。

加热电极+气敏电阻的电极

用浸透酒精的小棉球，靠近传感器，并吹2次气，使酒精挥发进入传感器金属网内，电压表读数发生变化。常用于交通片警检查有否酒后开车





# 半导体气体传感器

## ■ 气敏（可燃气体）传感器

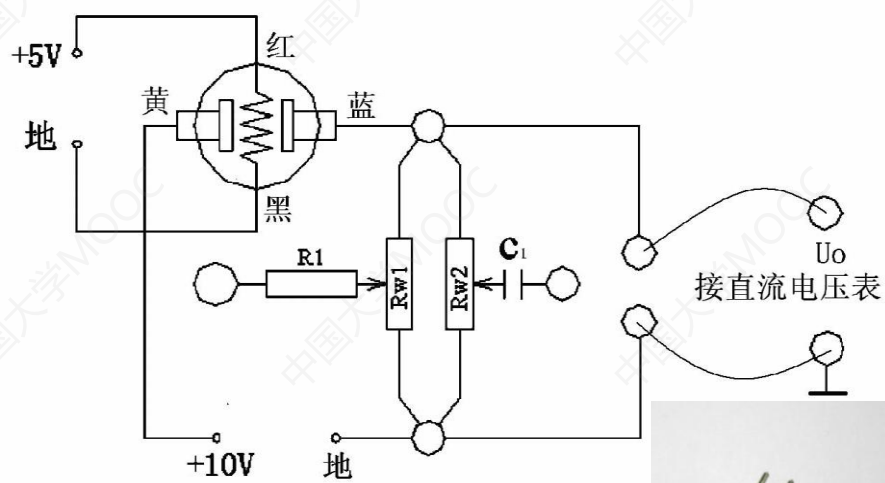
气敏元件是利用半导体表面因吸附气体引起半导体元件电阻值变化特征制成的一类传感器。MQ-7型可燃气体检测传感器是一种**表面电阻控制型半导体气敏器件**，主要是靠**表面电导率变化的信息**来检测被接触**气体分子**。传感器内部附有**加热器**，提高器件的**灵敏度和响应速度**。

传感器的表面电阻 $R_s$ ，与其串联的负载电阻 $R_L$ 上的有效电压信号输出 $VR_L$ 。二者之间的关系为：

$$R_s/R_L = (V_c - VR_L) /$$

$VR_L$

该电压变量随气体浓度增大而成正比例增大，MQ-7可用于家庭、环境的一氧化碳探测装置。适宜于一氧化碳、煤气等的探测。





# 氧气传感器

## ❖ 检测原理

### ■ 氧化物半导体型

**在一定温度下，金属氧化物的电导率与氧分压有关：**

当氧分压很低时，氧化物中的氧原子向外逸出，氧化物呈现以电子为多数载流子的N型导电性，其电导率随氧分压的降低而增大；

当氧分压很高时，氧化物中的氧原子过剩而形成金属原子空位，呈现以空穴为多数载流子的P型导电性，其电导率随氧分压的增大而增大；

当氧分压处于中间状态时，电子或空穴都很少，导电性为离子导电。

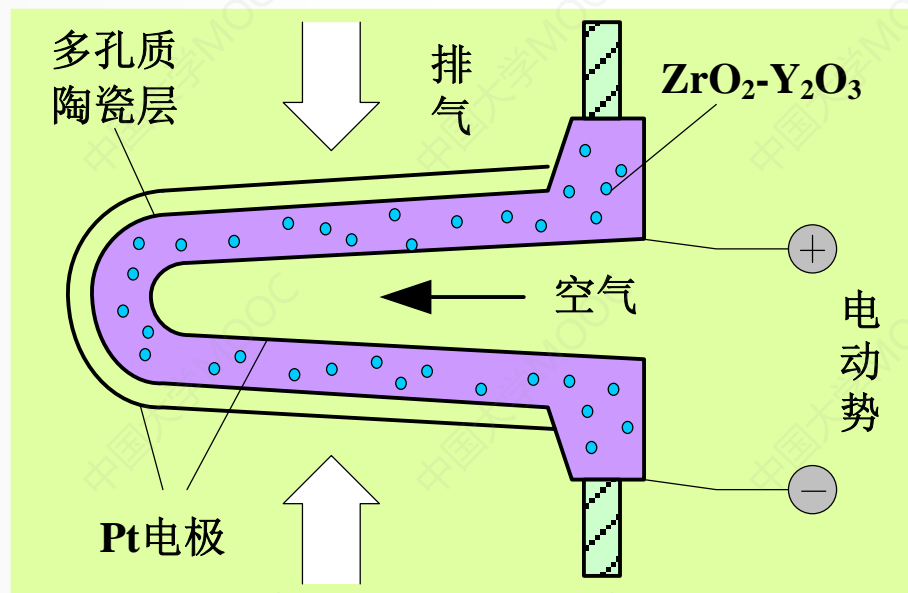
代表性敏感材料：N型 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ （铌），属于体电阻控制型。



# 氧气传感器

## ■ 浓差电池型

**固体电解质（氧化锆 $\text{ZrO}_2$ ）**  
**在高温下（未达到熔融温度）**  
**具有氧离子导电性**；在纯净氧化锆中添加不同比例的氧化钙或三氧化二钇，其导电性将发生改变。



工作温度大于 $600^{\circ}\text{C}$

当两侧氧气浓度不同时，高浓度一侧的氧从Pt电极上得到电子，以离子形式向低浓度一侧迁移，并使低浓度一侧铂电子带负电。

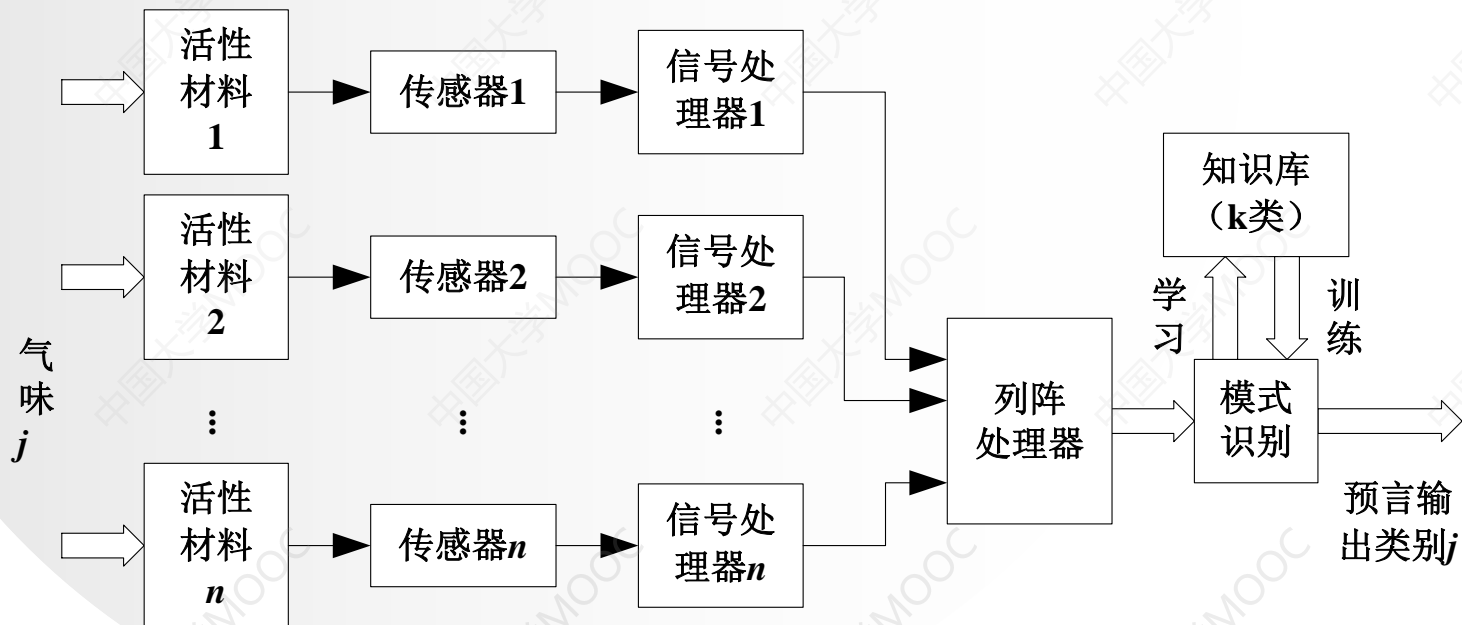
常用于检测发动机空燃比、钢水含氧量、环境氧测定等。





# 电子鼻

❖ **基本概念：**是一种能够感知和识别气味的电子系统，即电子嗅觉系统，由一个具有部分专一性的电子化学传感器阵列和一个合适的模式识别系统组成，能够识别单一的或复合的气味或气体。





# 电子鼻

- **气体传感器阵列**
- 主要采用**金属氧化物半导体型**、**电导聚合物（CP）型**、**石英晶体微天平（QCM）型**、**声表面波（SAW）型**、**MOS场效应晶体管（MOSFET）型**等。
- **信号处理系统**：对采集的 $n$ 维向量信号进行某些处理，为模式识别做准备。
- **模式识别系统**：通过训练学习建立判别模型，再用所得模型对未知气味进行判定。



# 电子鼻



pen3电子鼻：嗅气体，辨“身份”



离子迁移谱电子鼻



电子鼻（智鼻）



电子感官分析工具



# 湿敏传感器

- ❖ **湿度**直接关系到产品的质量，精密仪器、半导体集成电路元器件制造、气象、医疗、食品加工等。
- ❖ 湿敏传感器根据**所用材料不同**，分为：
  - **电解质型**——**氯化锂**为例，易潮解，电阻随湿度升高而减小；
  - **陶瓷型**——以**金属氧化物制成的多孔陶瓷**，其阻值对水蒸汽含量敏感。
  - **高分子型**——在绝缘基板上蒸镀梳状电极，在基板上涂覆**有机高分子感湿膜**，原理因材料而异。
  - **半导体型**——单晶硅，二极管型、MOSFET型，易集成。



# 湿敏传感器

## ❖ 湿度表示法

- 质量百分比和体积百分比：水蒸气/混合气体 × 100%

$$\frac{m}{M} \times 100\%$$

$$\frac{v}{V} \times 100\%$$

- 相对湿度（RH）：在一定温度下，混合气体中水蒸气分压同饱和蒸汽压的百分比；
- 绝对湿度：单位体积空气所含水蒸气的质量（g/m<sup>3</sup>）；
- 露（霜）点：在同样的空气水蒸气压下，温度降低时，饱和蒸汽压随之降低，降到露点温度时，水蒸气凝结成露珠（0℃以下是霜）。

在100%的相对湿度时，周围环境的温度就是露点温度



# 湿敏传感器

## ❖ 湿敏传感器主要参数

- **湿度量程**：用相对湿度0-100%RH表示，分为全湿通用型、低湿型、高湿型；
- **感湿特征量**：电阻、电容等，电阻为多。分为正特性和负特性；
- **感湿灵敏度**：相对湿度每改变1%RH时，特征量变化值或百分率；
- **感湿温度系数**：在规定的两个温度下，湿敏传感器电阻值（或电容值）达到相等时，其所对应的湿度之差与温差的比值；或者环境温度引起的湿度误差；
- **响应时间**：电参量达到稳态值所规定比例需要的时间；
- **电压特性**：使用小于10V的交流电压，减少温度误差，防止水分子电离。





# 湿敏传感器

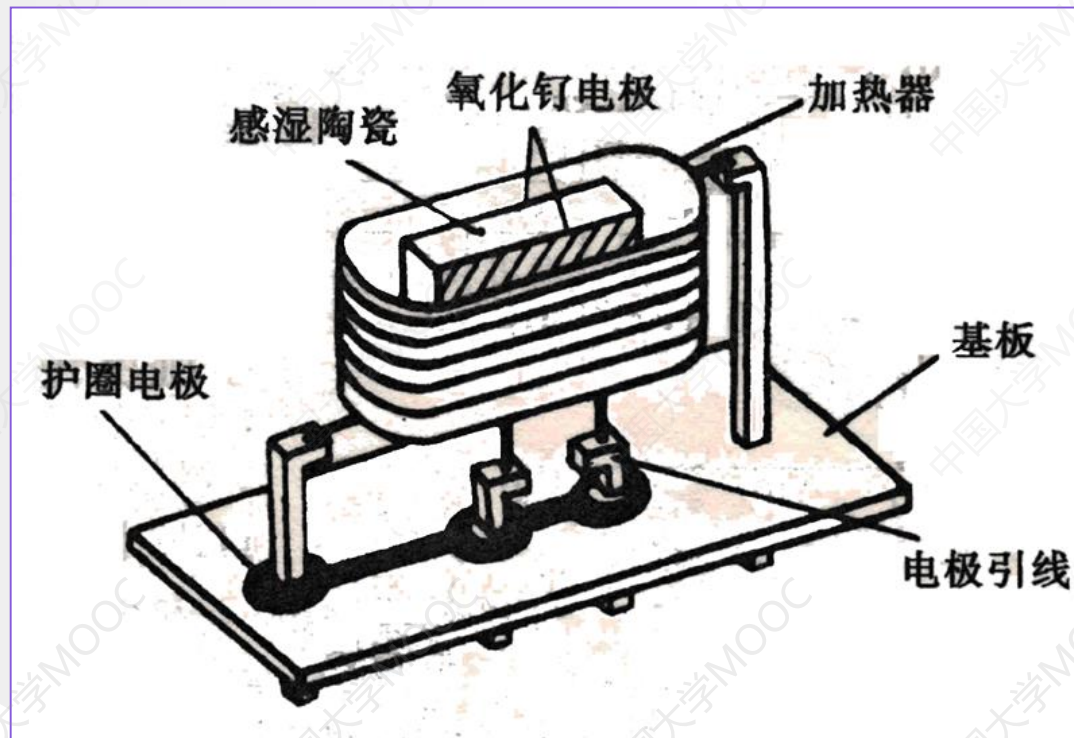
## ❖ 陶瓷湿敏传感器

- **特点**：可实现全湿范围内的测量；工作温度高，可达 $800^{\circ}\text{C}$ ，响应时间短，精度高，抗污染能力强，工艺简单，成本低廉。
- **湿敏元件种类**： $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{TiO}_2$ 系、 $\text{TiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{ZnO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O}_5$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 系、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{MgO}$ 系、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 系、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 系等，大多数为电阻型，少数为电容型。
- **烧结型占50%以上**，厚膜型和薄膜型各占15~20%。



# 湿敏传感器

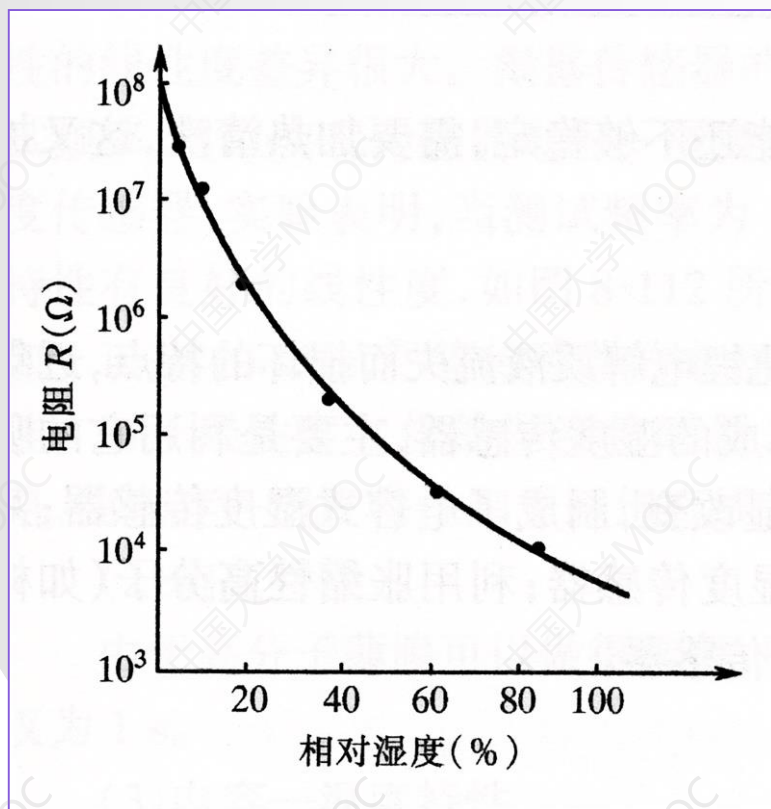
- ❖ **陶瓷湿敏元件结构**——感湿体是**铬酸镁-二氧化钛** ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ ) **多孔陶瓷**，平均气孔直径在100~300nm范围内，相当于一种开口毛细管，容易吸附水分。





# 湿敏传感器

## ■ 主要特性与性能:



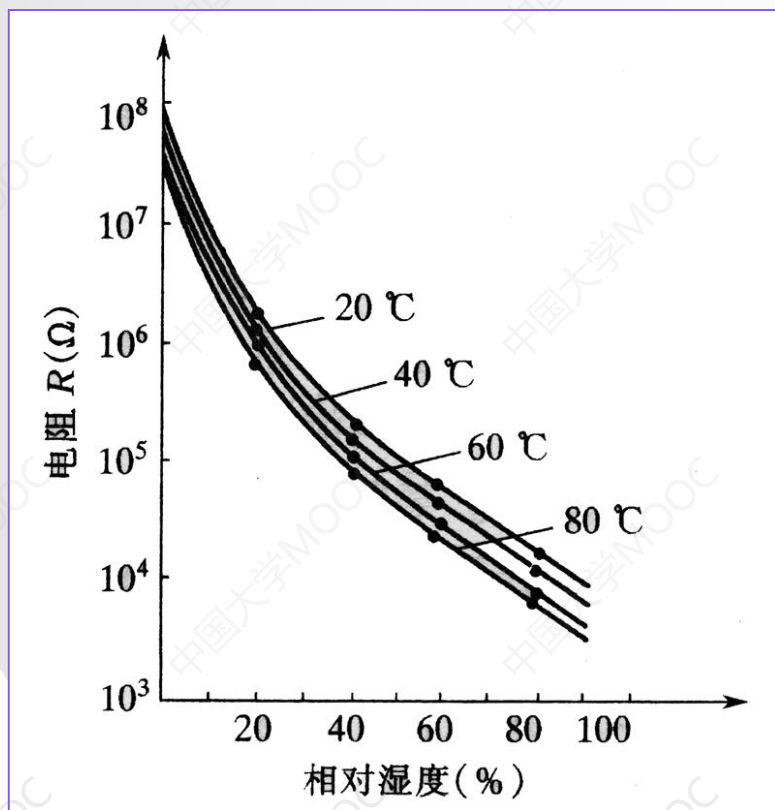
电阻-湿度特性

- ◆ 在0~100%RH范围内, 电阻值变化了3个数量级 ( $10^7 \sim 10^4 \Omega$ ), 易于检测
- ◆ 响应时间 < 10s
- ◆ 稳定性较好, 可以满足大多数测量场合



# 湿敏传感器

## ■ 主要特性与性能:



电阻-温度特性

- 在不同温度下曲线基本一致，呈负温度系数，负温度系数约为 $-0.38\%RH/^{\circ}C$ ，在精确测量中需要进行温度补偿。



# 湿敏传感器

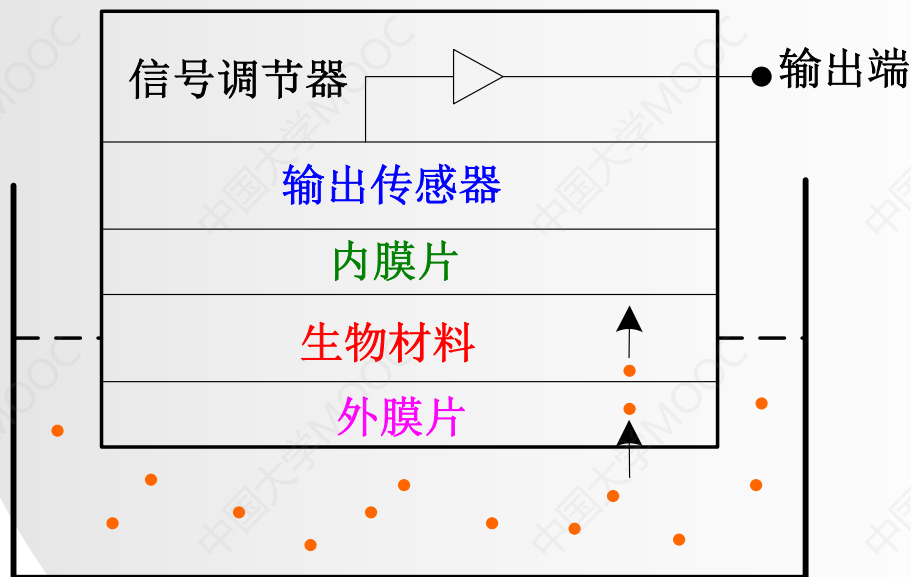
采用水分子亲和力型中的高分子材料湿敏元件。高分子电容式湿敏元件是利用元件的电容值随湿度变化的原理。具有感湿功能的高分子聚合物，例如，乙酸—丁酸纤维素和乙酸—丙酸比纤维素等，做成薄膜，它们具有迅速吸湿和脱湿的能力，感湿薄膜覆在金箔电极（下电极）上，然后在感湿薄膜上再镀一层多孔金属膜（上电极），这样形成的一个平行板电容器就可以通过测量电容的变化来感觉空气湿度的变化。





# 生物敏传感器

生物敏传感器是含有生物敏感元件的器件，它们能对化学成分、特别是与生物相关联的分子提供特殊而灵敏的响应。



生物敏传感器的基本结构

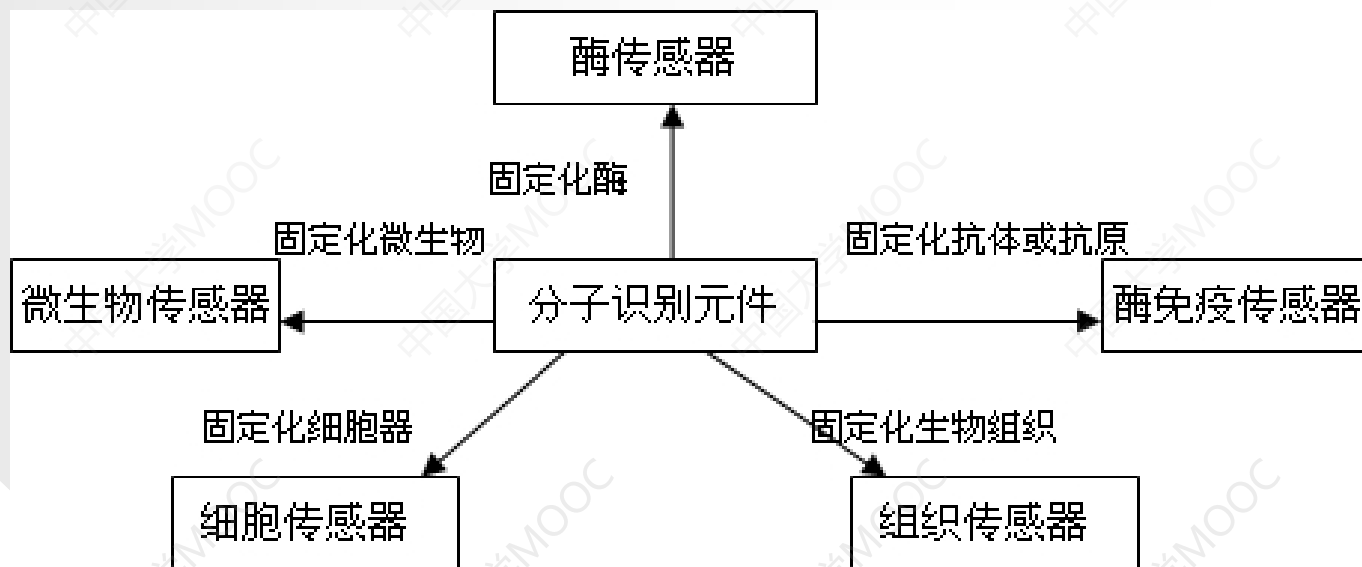
- ◆ 外膜片允许目标分析物渗透，但排除其它物质的进入；
- ◆ 生物元件通过生物化学反应，将分析物转换成不同的化学成分，释放化学物质或改变分析物的电特性、机械特性、光学特性等。





# 生物敏传感器

生物敏传感器是**分子生物学**与微电子学、电化学、光学等结合的产物。它采用**固定化的细胞、酶、抗体、抗原、激素**等生物活性物质与换能器相配合组成传感器。这种传感器利用生物特有的生化反应，有针对的对有机物进行简便而迅速的测定。它有良好的选择性，噪声低，操作简单，重复性好，能以**电信号方式**直接输出，容易实现检测自动化。





# 生物敏传感器的组成

生物敏传感器由**分子识别元件（敏感基元）**和与之结合的**信号转换器件（换能器）**两部分组成。

**敏感基元**是指对目标物进行选择作用生物活性单元。它可以是生物体成分或生物体本身。敏感基元的主要功能是特异的识别各种被测物并与之反应。

**换能器**是指能捕捉敏感基元与目标物之间的作用过程，并将其表达为物理信号的元件。常用的换能器有电化学电极、离子敏场效应晶体管（ISFET）、热敏电阻及微光管等。



# 生物敏传感器的工作方式

## 1. 将化学变化转变为电信号

以酶传感器为例，酶能催化特定的物质发生反应，从而使特定物质的量有所增减。用能把这类物质的量的改变转换为电信号的装置与固定化酶相耦合，即组成酶传感器。常用的信号转换装置有氢离子电极、过氧化氢电极以及其它离子选择性电极、ISFET离子敏场效应管等。

## 2. 将热变化转变为电信号

固定化的生物物质在进行分子识别时经常伴随有热量变化，例如大多数酶反应。借助热敏电阻可以把反应的热转变为电阻值的变化完成热电转换。



# 生物敏传感器的工作方式

## 3. 将光效应转变为电信号

有些酶能催化产生化学发光，例如过氧化氢酶能催化过氧化氢产生化学发光。许多酶反应都伴随有过氧化氢产生，如果将过氧化氢酶同其它催化酶一起做成复合酶膜，再与光电流测定装置相连，就可以通过测定光电信号来检测所发生的化学反应。

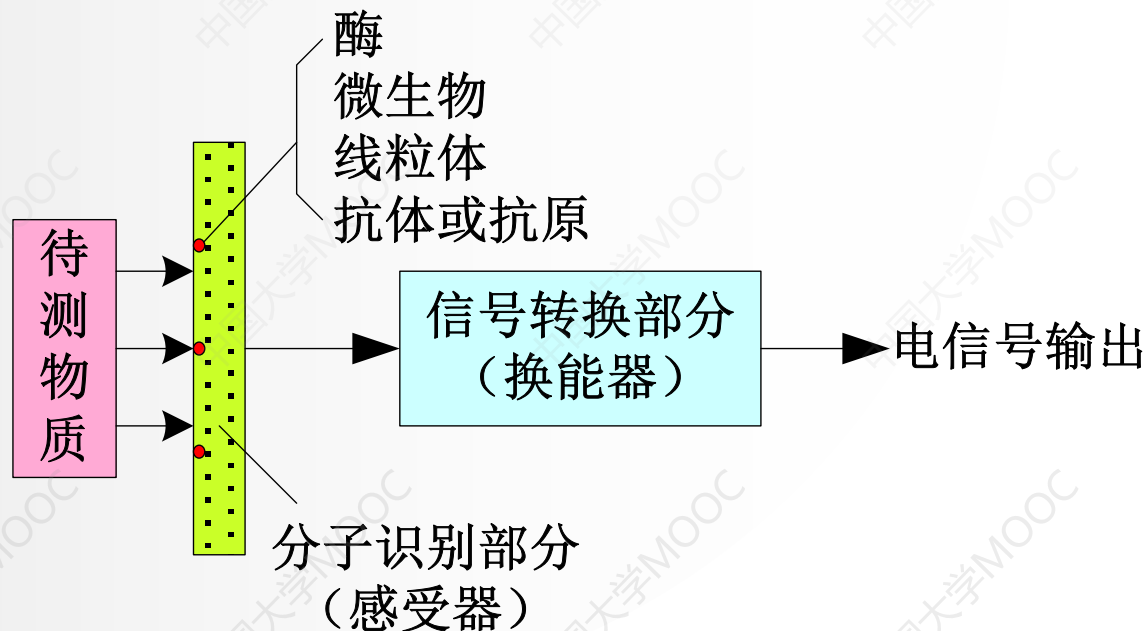
## 4. 直接产生电信号方式

分子识别元件同待测物质发生化学反应时伴随的电子转移、微生物细胞氧化等电信号的变化可以直接或通过电子传递体的作用由电极导出。



# 场效应晶体管（FET）

场效应晶体管生物敏传感器由**分子识别部分**（感受器）和**信号转换部分**（换能器，FET）两部分构成。感受器部分主要指一种膜，生物敏感物质附着其上或包含在膜中。待测物质与敏感物质接触时，发生物理或化学变化，这种变化通过**离子敏场效应晶体管（ISFET）**转换成电信号输出。

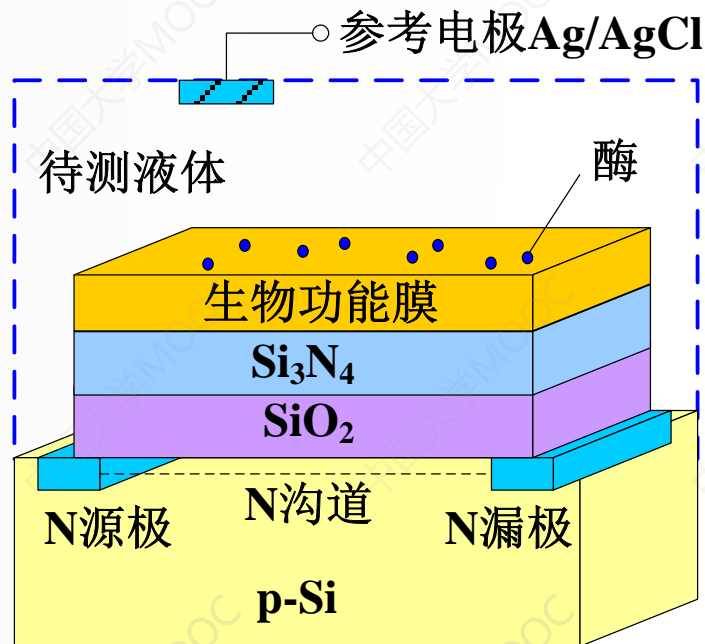




# 酶场效应晶体管

酶场效应晶体管由**酶膜**和**ISFET**构成，ISFET多为对 $H^+$ 敏感的pH-ISFET。把酶膜固定在栅极绝缘膜（ $Si_3N_4-SiO_2$ ）上。进行测量时，由于酶的催化作用，使待测的有机分子反应生成ISFET能够响应的离子。

$Si_3N_4$ **表面离子浓度变化**时，表面电荷将发生变化，场效应晶体管栅极对表面电荷非常敏感，由此引起**栅极的电位变化**，从而对漏极电流进行调制。



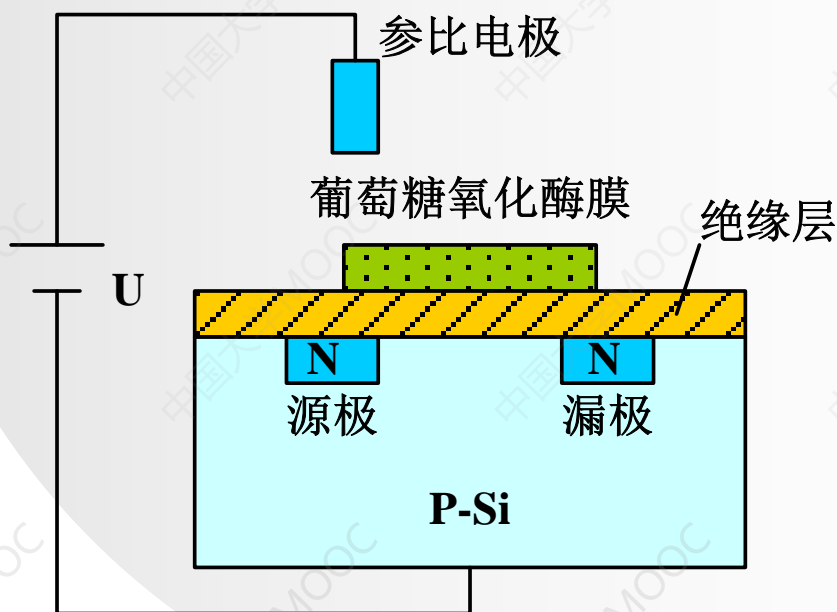




# 酶场效应晶体管

## 1. 葡萄糖—FET

测定葡萄糖的酶传感器由对 $H^+$ 敏感的pH-ISFET和固定在栅极上的葡萄糖氧化酶膜构成。



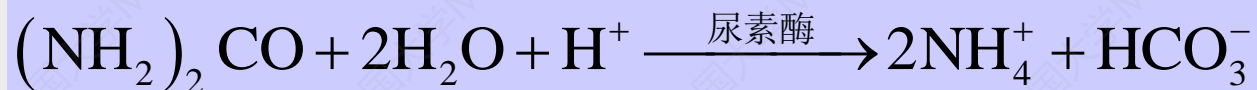
$H^+$ 浓度变化，离子敏感膜的界面电位发生变化。根据ISFET的特性，当其漏极电流、漏—源电压恒定时，栅极电压的变化量正比于溶液中pH值的变化量。因此，采用恒压电路可将栅压的变化由记录仪描绘下来。pH变化量又与葡萄糖含量有关，所以该系统可以用于葡萄糖测定。



# 酶场效应晶体管

## 2. 尿素酶—FET

临床检查上，定量分析血清和体液中的尿素，对于肾功能衰竭患者的诊断是必不可少的。尿素在尿素酶的催化作用下，按下式分解：



尿素—尿素酶反应时消耗溶液中的 $\text{H}^+$ ，尿素酶—FET的工作原理就是利用ISFET检验尿素—尿素酶反应时溶液中的pH值发生的变化。



# 生物敏传感器

## 3. 青霉素—FET

将青霉素酶涂覆在 $H^+$ —ISFET栅上，就构成了青霉素酶场效应晶体管，可以用来测定青霉素的含量。青霉素水解为青霉菌酸（Penicilloic acid）放出 $H^+$ ，使电极表面的pH值下降，降低值与待测样品中青霉素含量有关。这种青霉素—FET检测青霉素浓度的线性范围为 $0.2 \sim 2.5 \text{ m mol/L}$ （毫摩尔/升），响应时间约为10s。

## 生物敏传感器的特点和应用：

灵敏性、专一性、快速反应、只需少量样品等，可能代替生物鉴定和显微分析，已用于物质快速测量、食品和医药测试、环境检测等。



# DNA生物敏传感器

DNA生物敏传感器由**固定已知核苷酸序列的单链DNA(ssDNA)的电极和换能器**两部分组成。固定在传感器电极上的ssDNA与待测样品的目标DNA杂交，形成双链DNA(dsDNA)，杂交反应在传感器电极上直接完成，换能器将杂交过程所产生的变化转换成电、光、声等物理信号。

**基本类型：电化学DNA生物敏传感器、压电石英晶体DNA生物敏传感器、光学DNA生物敏传感器**

**应用：基因诊断**

传统方法中，细菌感染是通过血液体外培养来诊断的，往往需要几天甚至几十天时间，这对尽早发现和治疗疾病很不利。使用DNA传感器，可以在**10~20min**内，在**ng/ml水平上**直接检测到病原微生物的存在。另外对**癌症和HIV-1**都可以进行成功诊断和治疗。

# Thank You !



西安交通大学  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY