

DOI: 10.7652/xjtuxb201810013

一种高灵敏度氧化石墨烯气敏传感器的构造方法及性能研究

邱海峰¹, 赵丹², 腾建强¹, 贾唐浩², 雷绍充², 王常³, 李昕², 刘卫华², 王小力²
(1. 中国石化西北油田分公司石油工程技术研究院, 830011, 乌鲁木齐; 2. 西安交通大学电子与信息工程学院, 710049, 西安; 3. 广东顺德西安交通大学研究院, 528300, 广东佛山)

摘要: 采用紫外光与臭氧(UVO)法原位制备氧化石墨烯薄膜,以氧化石墨烯薄膜结合二端电子器件构造高性能气敏传感器。测试了氧化石墨烯气敏传感器对 NH₃ 的灵敏度、时间响应、选择性、保持率等特性,测试结果表明:由 UVO 法获得的氧化石墨烯气敏传感器的时间响应速度快、恢复性能好、稳定性强;UVO 法的处理时间等工艺参数对氧化石墨烯气敏传感器的性能有很大影响,当处理时间为 7 min 时,氧化石墨烯气敏传感器对 NH₃ 的灵敏度达到最高值,功耗低(测试功率≤1 mW)且长期保持率好;以丙酮和无水乙醇为对比气体,该传感器对 NH₃ 表现出明显的选择性。UVO 法制备的氧化石墨烯比化学法制备对器件的污染更少,且可实现氧化石墨烯薄膜图形化工艺与集成电路制造工艺相兼容。

关键词: 石墨烯;紫外光与臭氧法;气敏传感器;灵敏度;选择性

中图分类号: TN305.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2018)10-0095-07

A Construction Method and Gas Sensitive Characteristics of Graphene Oxide Sensors

QIU Haifeng¹, ZHAO Dan², TENG Jianqiang¹, JIA Tanghao², LEI Shaocong²,
WANG Chang³, LI Xin², LIU Weihua², WANG Xiaoli²

(1. Petroleum Engineering Technology Research Institute, Northwest Oilfield Branch of SINOPEC, Urumchi 830011, China;
2. School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. Guangdong Shunde Xi'an Jiaotong University Academy, Foshan, Guangdong 528300, China)

Abstract: Graphene oxide films are prepared in situ by the ultraviolet light and the ozone (UVO) method and then combined with a two-terminal electronic device to construct gas sensing sensors with high performance. The sensitivity, time response, selectivity and retention rate of the graphene oxide gas sensing sensor to NH₃ are tested. Results show that the graphene oxide gas sensing sensor obtained by the UVO method has fast response speed, good recovery performance and nigh stability. The processing parameters such as UVO treatment time have significant influences on the performance of the graphene oxide gas sensing sensor. When the time of UVO process is 7 min, the sensitivity of the graphene oxide gas sensing sensor to NH₃ reaches the maximum, and power consumption is low (test power is less than 1 mW) and the long-term retention rate is nigh. The sensor shows obvious selectivity for NH₃ compared with acetone and absolute ethanol. Graphene oxide prepared by the UVO method has less pollution to devices than

收稿日期: 2018-04-10。 作者简介: 邱海峰(1980—),男,高级工程师;李昕(通信作者),女,教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51625504,61671368);广东省科技计划资助项目(2012B090900017)。

网络出版时间: 2018-07-13 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20180713.2121.008.html>

that by the chemical method. The patterning process of graphene oxide film is compatible with the integrated circuit manufacturing process.

Keywords: graphene; ultraviolet light and ozone method; gas sensor; sensitivity; selectivity

在环境、汽车、化学工业和医疗诊断领域,人们越来越关注有害气体的检测^[1]。在废气排放中,有害气体占很大比例,能对人体和动物的上呼吸道黏膜造成很大伤害,轻度吸入会引起炎症、呼吸困难等,过多呼吸可能危及生命;并且对皮肤和眼结膜造成严重灼伤,甚至失明。人体持续吸入浓度过高的有害气体如 NH_3 、 H_2S 等,在短时间内即可中毒甚至危及生命^[2]。因此,研究高性能的有害气体传感器是非常有必要的,用它来监测环境中的有害气体泄露量有利于保卫生命安全和健康。

有害气体传感器主要有电化学类气体传感器,红外气体传感器和电参量气体传感器。电化学类气体传感器主要是灵敏度高、选择性好,但电解液的蒸发或污染会导致传感器信号衰减,寿命缩短^[3]。红外气体传感器的输出都是微小的模拟信号,一般用户不可以直接使用。电参量气体传感器成本低,可批量生产,通过其电学信号变化便可测得气体浓度,其中电阻型半导体类气体传感器可根据敏感材料设计对应的气体传感器^[4]。但是,目前很多半导体类气体传感器仍存在很多缺陷,如选择性不好,灵敏度也并不突出,工作寿命短,最麻烦之处在于必须在高温下工作且预热时间较长,功耗大难以实现长期在线监测,因此,提高传感器性能的方法之一便是制备性能更好的敏感表面覆膜^[5]。氧化石墨烯是二维柔性材料,具有高缺陷结构易于形成特定“选择性基团”,可选择性识别不同组分的气体^[6-7]。Yu 小组在氧化石墨烯上引入 ZnO 掺杂的 SnO_2 纳米线实现了二组分混合识别,以丁酮为背景识别了乙醇^[8]。Wang 等人将二乙炔装载于氧化石墨烯表面实现了二组分混合识别,以氯仿为背景识别了甲醇^[9]。本文课题组采用单宁酸修饰氧化石墨烯实现了 3 组分混合识别,以乙醇、丙酮为背景识别了氨气,灵敏度为 $1\ 000 \times 10^{-6}$ (质量分数)^[10]。制备氧化石墨烯的方法有 Hummers 法、Brodie 法和 Standenmaier 法等,这些方法均属于化学方法,而化学方法制备氧化石墨烯则无法与集成电路兼容^[11]。为此,本文提出对 CVD 工艺获得的石墨烯进行紫外光与臭氧法处理(UVO),实现原位制备 CVD 氧化石墨烯薄膜,该工艺与集成电路制造工艺兼容。以 CVD 氧化石墨烯为气体敏感膜构建气敏传感器,以期获得具有低

功耗和高灵敏度、选择性、稳定性的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器。

1 气体传感器的结构设计

本文提出的 CVD 氧化石墨烯传感器属于电阻型半导体传感器,其工作原理为:当被测气体分子吸附在 CVD 氧化石墨烯薄膜上,会产生电荷转移,因此会改变传感器的阻值,根据传感器的阻值变化可以测出对应气体浓度^[12]。CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的制作工艺流程图如图 1 所示。首先,以玻璃作为传感器衬底,通过设计的掩模对该衬底进行磁控溅射得到钛铜(TiCu)合金电极图形;接着,使用自行研究的湿法转移方法^[4]把石墨烯转移至 TiCu 电极上,并使用丙酮去除石墨烯表面光刻胶;最后,对二端器件表面转移的石墨烯进行 UVO 法处理,得到 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器。本文制备 CVD 石墨烯所采用的方法为 LPCVD 法,在制备过程中以 Cu 箔为衬底,甲烷为碳源。该 CVD 石墨烯薄膜的制备工作报告见文献^[13]。将 CVD 石墨烯传感器进行 UVO 法不同时间的处理,得到一系列 CVD 氧化石墨烯敏感膜传感器。采用图 2 所示的测试装置对本文 CVD 氧化石墨烯敏感膜气体传感器进行气体测试。气敏测试装置由混合气体测试腔和数据采集系统组成,测试腔可以实现多种混合气体的测试,数据采集部分主要是由吉时利

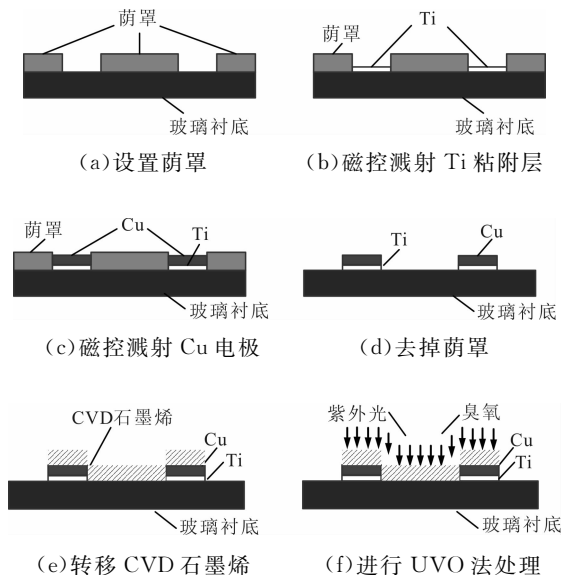


图 1 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的制作工艺流程图

Keithley2000 电阻测试仪和相应接口线路组成,可将气敏传感器的感应阻值传输到计算机上。数据采集是利用 LAB-VIEW 软件实现实时记录。

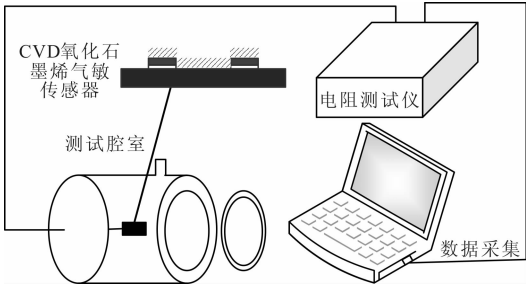


图 2 气敏传感器测试台架结构示意图

2 UVO 法处理与分析

在 Cu 衬底上生长获得毫米级单晶 CVD 石墨烯的扫描电子显微镜(SEM)图已经在文献[13]中报道过,在此不再赘述。采用 UVO 法对 CVD 石墨烯进行处理,获得原位制备的 CVD 氧化石墨烯,并通过拉曼光谱其进行了对比分析。本实验中使用的 UVO 法仪器型号为 Model No. 42-220(美国 Jelight 公司制造),该仪器通过时间参数来控制紫外光照和臭氧轰击的工作过程;使用波长为 532 nm 的拉曼光谱仪对所有样品进行表征,光谱仪(麦森控制香港有限公司制造)焦长为 800 mm,分辨率为 0.35 ~ 0.65 cm^{-1} 。

采用 UVO 法,在不同时长时对 CVD 石墨烯进行处理,时长分别为 1、3、5、7、9、11 min。图 3 为采用 UVO 法在不同时长下处理 CVD 氧化石墨烯的拉曼光谱。通常石墨烯拉曼光谱中,有 3 个峰值,依次为 D 峰($1\,350\text{ cm}^{-1}$)、G 峰($1\,580\text{ cm}^{-1}$)和 2D 峰($2\,700\text{ cm}^{-1}$)。其中 2D 峰为石墨烯的特征峰,D 峰为缺陷峰。2D 峰与 G 峰的比值可估算判断石墨烯的层数。其中处理时长为 0 min 的样品为 CVD 石

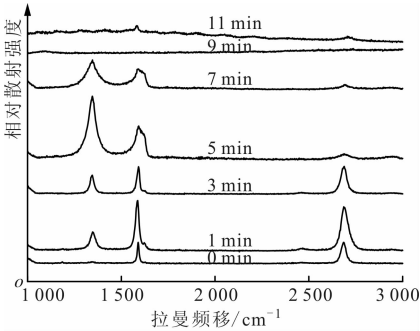


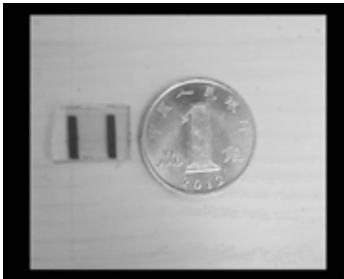
图 3 不同 UVO 法时长处理的 CVD 氧化石墨烯的拉曼光谱

墨烯,2D 峰与 G 峰的比值大于 1,且 D 峰不可见,表现出标准的单层石墨烯拉曼特征谱。随着处理时长的增加,2D 峰减弱,同时 D 峰加强,表明 UVO 法处理带来的含氧基团的出现,为 CVD 石墨烯引入了缺陷。

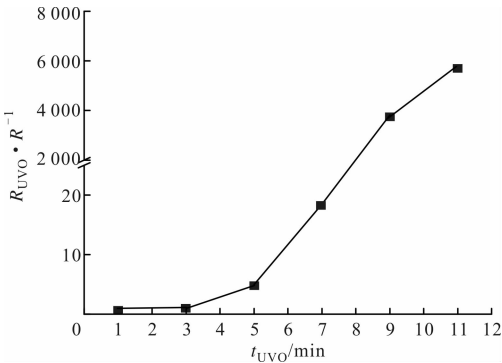
3 气敏测试及分析

3.1 阻值特性

将不同 UVO 法处理时长对应的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器进行阻值变化测试结果如图 4 所示,其中阻值变化倍率是指 CVD 石墨烯薄膜在 UVO 法处理前后的阻值之比 R_{UVO}/R 。通过阻值变化倍率与 UVO 处理时长的关系来体现 CVD 石墨烯薄膜的氧化程度。图 4a 为 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的实物图,以一角硬币为参照物给出了该传感器的对比尺寸。



(a)实物图



(b)阻值变化倍率

图 4 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器阻值变化倍率与时间的关系

在 UVO 法处理之前,对 CVD 氧化石墨烯薄膜的阻值进行测试,得出其阻值范围为 1~4 $\text{k}\Omega$ 。由图 4b 可见:随着 UVO 法处理时间的增加,阻值明显呈上升趋势,其中经 UVO 法处理 1 min 后的样品阻值变化倍数小于 1,即阻值下降,这是因为 UVO 法处理具有清洁作用,通过 1 min UVO 法处理后,清洁了石墨烯表面残留的光刻胶,从而降低了

CVD 氧化石墨烯薄膜的阻值^[14];在 UVO 法处理时间大于等于 3 min 时,阻值变化倍数大于 1,即阻值增加,由此可以推断,CVD 氧化石墨烯薄膜表面的石墨烯开始氧化,随着处理时间的增长,氧化程度更大;在 UVO 法处理时间大于 9 min 后,CVD 氧化石墨烯薄膜样品阻值变化倍数急剧增大,造成这种结果的原因可能如下:尽管石墨烯初始导电性能非常好,但随着 UVO 法处理时间的增加,石墨烯经过 UVO 法中 O_3 分子的轰击,表面不仅缺陷增加,而且破损裂纹程度更为严重^[14],所以 UVO 法处理时间超过 9 min 后其阻值急剧增大了 2 个数量级,而当 UVO 法处理 11 min 时,大多数样品的阻值增加了 3 个数量级甚至更大,有些则趋于无穷大而完全断裂。

3.2 气敏测试

对 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器进行 NH_3 气敏测试,以期获取 UVO 法处理的最佳时间。图 5 分别为 UVO 法处理 1、3、5、7、9、11 min 后的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器随着 NH_3 质量分数 w_{NH_3} 变化的气敏响应曲线。响应灵敏度 S 定义为^[15]

$$S = \frac{R_1 - R_{ini}}{R_{ini}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_1 为注入气体后在规定时间内(20~30 min)内响应值时所对应的传感器阻值。 R_{ini} 为注入气体之前该传感器的初始阻值。

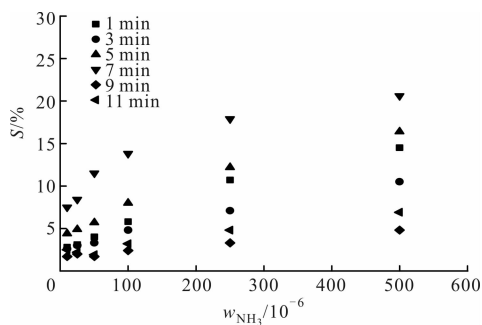


图 5 不同时长 UVO 法处理后的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的灵敏度与气体质量分数的关系

随着 UVO 法处理时长的增加,石墨烯表面的含氧官能团(C—O、C=O、O—C=O 等)比例也在不断增加^[10],表明 UVO 处理后有利于提高 CVD 氧化石墨烯的含氧官能团,继而可提高传感器气敏性能。从图 3 拉曼光谱可见,UVO 法处理 7 min 和 5 min 的样品具有最高的缺陷峰,有助于提高气敏特性。从图 4 的阻值变化倍率分析,7 min 和 5 min 的样品的倍率分别为 18.33 和 5.03,可见 7 min 样

品具有更好的阻值变化倍率。从图 5 所示的响应度关系中可以看出来,UVO 法处理 7 min 后,气敏传感器的响应最大,而 3、9 和 11 min 的处理使得响应反而比 UVO 法处理 1 min 的响应还低。原因分析如下:在图 4 中,由 UVO 法处理 1 min 后的样品阻值反而降低,这是由于处理 1 min 的气体传感器的石墨烯未变性或者变性程度很低,而处理 3 min 的气体传感器,因 UVO 法对原始 CVD 石墨烯破坏后,所加载在该石墨烯表面的官能团数量不够多,所以未能达到处理 1 min 后的传感器的气敏性能;而处理 9 min 和 11 min 的气敏性能明显没有处理 1 min 的样品好,可能是由于 UVO 法处理 9 min 以后,严重破坏了石墨烯的结构、增加了更大的缺陷^[14],所以破坏了其气敏性能,导致气敏响应急剧下降。在本研究中,UVO 法处理 9 min 以后,传感器的气敏性能明显降低,表明随着 UVO 法处理时间的增加,石墨烯表面不仅仅是含氧官能团的增加,其表面缺陷也在不断增大^[14],因此,UVO 法处理时间过长反而会影响 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的气敏性能。综上分析可知,CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的 UVO 法优化处理时间为 7 min 时,该传感器能达到最好佳气敏性能。

3.3 响应时间

不同时长 UVO 法处理的传感器的响应时间^[16] t_{RES} 定义为

$$t_{RES} = (t_1 - t_0) \times 90\% \quad (2)$$

式中: t_0 为开始注气时所对应的时间点; t_1 为注入气体后在规定时间内传感器阻值上升到峰值时所对应的时间点。各传感器时间特性曲线如图 6(响应时间)和图 7(恢复时间)所示。从图 6 可知,UVO 法处理 7 min 的传感器,它的响应时间在 16~19 min 之间,其响应时间相对于其他传感器来说是最短的,因此,也证明了经过 UVO 法 7 min 处理后,传感器

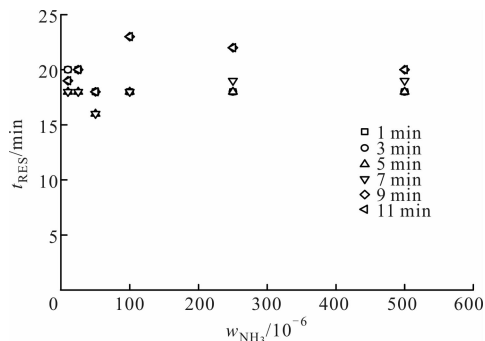


图 6 不同时长 UVO 法处理后的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的响应时间 t_{RES} 与气体质量分数的关系

的时间响应速度更快。

3.4 恢复时间特性

图 7 所示为每个传感器在不同气体浓度下的恢复时间特性,恢复时间 t_{REC} 定义^[16]为

$$t_{\text{REC}} = (t_2 - t_1) \times 90\% \tag{3}$$

式中: t_2 为打开腔室放气后,传感器阻值下降到注气前的阻值时对应的时间点。从图 7 可知,UVO 法处理 7 min 的传感器,它的恢复时间在不同 NH_3 浓度下均较快,恢复时间在 2~9 min 之间。综合灵敏度特性,该传感器的恢复时间相对于其他传感器来说是最优的。因此,相比之下,UVO 法处理 7 min 的传感器恢复性能良好。

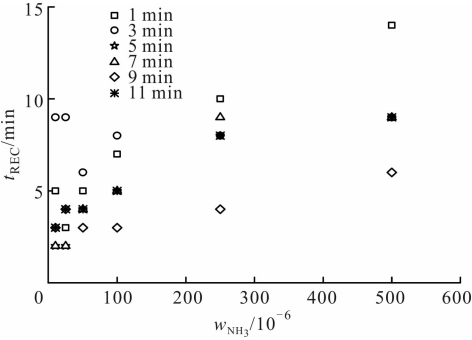


图 7 不同时长 UVO 法处理后的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的恢复时间 t_{REC} 与气体质量分数的关系

分析以上结果,UVO 法处理 7 min 后,传感器不仅对 NH_3 的气敏响应有了显著提升,而且响应速度更快,恢复性能也很好。因此,经 UVO 法处理 7 min,CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的性能达到最佳。

3.5 稳定性和选择性

对性能最好的传感器进行了稳定性和选择性测试。以丙酮、无水乙醇为对比气体,研究 UVO 法处理 7 min 的传感器的选择性。图 8 所示为 CVD 氧化石墨烯薄膜分别对 NH_3 、丙酮和乙醇的气敏吸附示意图。由图 8a 可见, NH_3 相比于 CVD 氧化石墨烯呈 N 型,当 NH_3 分子吸附于 CVD 氧化石墨烯表面时将释放一个电子,同时从薄膜中获得一个质子,所释放的电子与薄膜上的空穴结合,导致薄膜载流子流失电阻增大;由图 8b 可见, O^- 和 H_2O^- 等干扰负离子和 CH_3COCH_3 同时被吸附于 CVD 氧化石墨烯表面, CH_3COCH_3 相比于薄膜呈 P 型,从薄膜中获取 1 个电子同时失去 1 个质子;由图 8c 可见, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与 CH_3COCH_3 的性能相似,相比于 CVD 氧化石墨烯薄膜也呈 P 型。

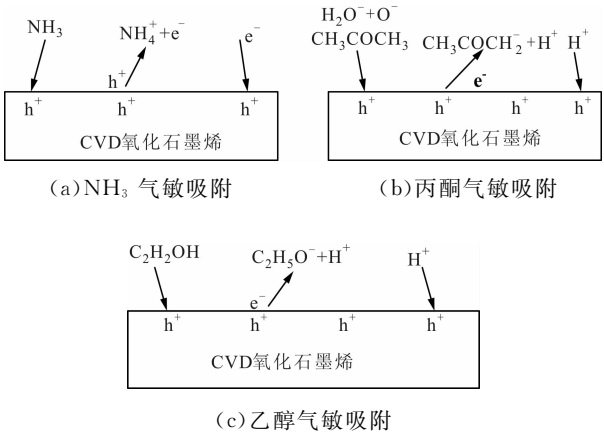


图 8 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏吸附原理示意图
(图中 h^+ 为空穴)

3.6 响应灵敏度

图 9 所示为 UVO 法处理 7 min 的传感器对丙酮、无水乙醇和 NH_3 的响应灵敏度特性散点图。从图中可观察,传感器随丙酮浓度的增大,响应值有略微的增加,然后又略微降低,变化规律不明显,且最大响应小于 3%,这种原因可能如下:石墨烯在紫外光照下对丙酮分子的吸附能力很强,无紫外光照射时对丙酮吸附力很低^[17];单层石墨烯为 P 型,当有紫外光照的情况下,有大量电子空穴对的产生,使石墨烯表面吸附更多的 O 和 H_2O 致使其从 P 型转变为 N 型,而丙酮气体被吸附在石墨烯表面时充当弱电受体,因此转型后的石墨烯对丙酮的吸附力很强^[17];当无紫外光照时,石墨烯与丙酮分子均为 P 型,所以对丙酮的吸附力很低。

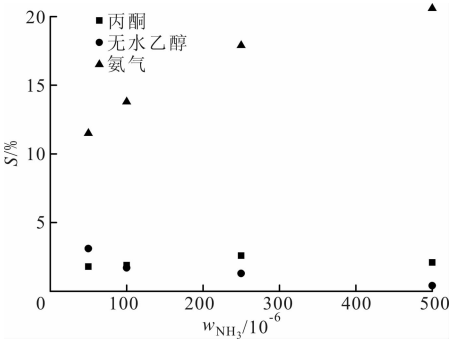


图 9 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器分别对丙酮、无水乙醇和 NH_3 的选择性响应特性

图 9 中,随丙酮浓度的增大,传感器响应先略微增加的原因可能是丙酮在挥发过程中,O 和 H_2O 等干扰负离子浓度大于丙酮分子浓度,吸附在传感器薄膜表面使其阻值略微增加,当丙酮浓度高于干扰负离子浓度时,吸附在薄膜表面后增加了薄膜的空穴浓度,则降低了薄膜阻值,同时也降低了该传感器

的灵敏度,示意图如图 8b 所示。因此,该薄膜气敏传感器在无紫外光照情况下对丙酮的响应特性不明显。相比较而言,UVO 法处理 7 min 的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器对于氨气的灵敏度更高(最高可达 19%),从图中更能直观的看出各气体在相同浓度下,该传感器对氨气的响应度比其他 2 种气体要高的多。

3.7 测试分析

从图 5、6、7 可观察其时间响应速度快、恢复性能高、稳定性更好。因此,经 UVO 法处理 7 min 的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器对 NH₃ 具有选择性。另外,随着乙醇浓度的增加,该传感器的响应值呈下降趋势,这种下降趋势的原因是:无水乙醇相对于 CVD 生长的 P 型石墨烯呈 P 型,为弱电受体,即当乙醇分子吸附在石墨烯表面,不仅会与石墨烯表面的电子结合减少电子浓度,还会增加空穴载流子的浓度,因此在注入无水乙醇的瞬间,石墨烯阻值会下降,无水乙醇浓度越大,石墨烯阻值下降更明显,随之响应也会随乙醇浓度的增大而减小,示意图如图 8c 所示。但从图 9 可得,该传感器对无水乙醇最大的响应也在 3% 左右,这可能是因为薄膜表面的空穴浓度远大于电子浓度,当注入浓度过高的乙醇时,CVD 氧化石墨烯薄膜上的负电荷与乙醇分子所释放的质子结合瞬间达到饱和;而且这与该传感器对氨气的气敏响应情况刚好相反,所以对乙醇的响应几乎可以忽略,因此,相比于无水乙醇,UVO 法 7 min 处理后的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器对 NH₃ 的选择性很好。

进一步测试研究 UVO 法处理 7 min 的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的稳定性^[18]。测试了该传感器的重复性和保持率(指传感器放置一段时间后所测的响应值占初始响应值的百分比)。表 1 为该气体传感器放置 40 d 后,在 3 种不同 NH₃ 质量分数(25×10⁻⁶、100×10⁻⁶、250×10⁻⁶)下分别重复测试 3 次的响应灵敏度值 S 以及 3 组 S 值的平均值。图 10 所示为 UVO 法处理 7 min 的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器,分别在 3 种不同 NH₃ 质量分数下所测的初始响应曲线与放置 40 d 后的响应曲线的比较图。

从图 10 可见,放置 40 d 后,CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器对氨气的气敏性能有所下降,响应时间也有所增加。根据表 1 中的平均响应值,以及本试验中新鲜传感器的初始响应值,获取 UVO 法处理 7 min 的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的

保持率,如表 2 所示。根据表 2 可得,该气体传感器的保持率大于 60%。由于所研究的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器样品在实验室中,未进行任何封装,在存放过程中难免会受到空气、灰尘等外界因素的污染,因此会直接影响到传感器的性能,尽管如此,所研究的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器的保持率还能达到 60% 以上,这表明该气敏传感器具有良好的保持性能。

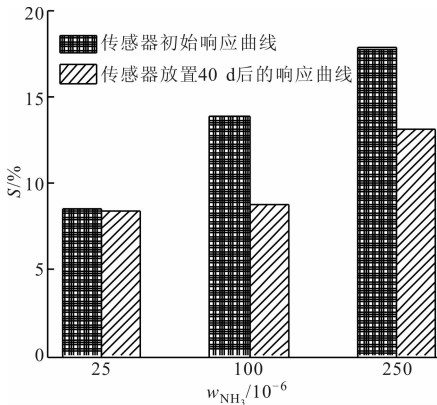


图 10 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器在不同 NH₃ 质量分数下所测的初始响应值和放置 40 天后的响应值

表 1 放置 40 d 后灵敏度的重复性

$w_{\text{NH}_3}/10^{-6}$	$S_1/\%$	$S_2/\%$	$S_3/\%$	S 平均值
25	8.4	8.0	8.6	8.3
100	8.7	9.2	8.9	8.9
250	12.1	13.3	12.6	12.7

表 2 放置 40 d 后灵敏度的保持率

$w_{\text{NH}_3}/10^{-6}$	S 平均值/%	S 初始值/%	保持率/%
25	8.3	8.4	98.8
100	8.9	13.8	64.5
250	12.7	17.9	70.9

选择性和稳定性对于传感器来说是非常重要的,通过以上实验结果可证明,经 UVO 法 7 min 处理的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器不仅对 NH₃ 的气敏检测具有一定的选择性,而且还具有很好的稳定性。

4 结 论

本文通过对 CVD 石墨烯进行 UVO 法处理,实现了原位制备 CVD 氧化石墨烯,以此作为气体敏感膜构建了在室温下工作的高性能 NH₃ 气敏传感器。本文采用掩模替代了光刻,不仅操作简单,而且

避免了光刻胶对金属电极和石墨烯的污染,不会影响石墨烯与金属的接触。通过实验证明了 UVO 法处理石墨烯薄膜的最佳时间为 7 min,并且证明了在该最佳时间处理后的 CVD 氧化石墨烯薄膜气敏传感器具有最好的灵敏度、时间响应、选择性和保持率。本文研究工作表明,UVO 法处理优化时间为 7 min 时,气敏传感器对 NH_3 的灵敏度达到最高值,时间响应速度快、功耗低(测试功率 $\leq 1 \text{ mW}$)且长期保持率好。以丙酮和无水乙醇为对比气体,该传感器表现出明显的选择性(灵敏度最大相差 19%)。

参考文献:

- [1] TIMMER B, OLTHUIS W, VAN A, et al. Ammonia sensors and their applications; a review [J]. *Sensors and Actuators; B Chemical*, 2005, 107(2): 666-677.
- [2] 郑建旭, 管永川, 冉慧丽, 等. 氨气传感器的应用和研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2010, 38(2): 6-8.
ZHENG Jianxu, GUAN Yongchuan, RAN Huili, et al. Application and research progress of ammonia sensor [J]. *New Chemical Material*, 2010, 38(2): 6-8.
- [3] 陈长伦, 何建波, 刘伟, 等. 电化学式气体传感器的研究进展 [J]. *传感器世界*, 2014, 10(4): 11-15.
CHEN Changlun, HE Jianbo, LIU Wei, et al. The research advance of electrochemical gas sensors [J]. *Sensor World*, 2014, 10(4): 11-15.
- [4] 李昕, 郭士西, 宋辉, 等. 石墨烯晶体管研究进展 [J]. *西安交通大学学报*, 2014, 48(10): 1-9.
LI Xin, GUO Shixi, SONG Hui, et al. Latest advance and research of graphene transistors [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2014, 48(10): 1-9.
- [5] 牛蒙年. 半导体场效应型气体传感器的研究现状与未来 [J]. *传感器技术*, 1993(3): 6-11.
NIU Mengnian. The present and future of semiconductor field-effect gas sensors [J]. *Sensor & Transducer Technology*, 1993(3): 6-11.
- [6] NAGELLI E, NAIK R, XUE Y, et al. Sensor arrays from multicomponent micropatterned nanoparticles and graphene [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(44): 444010.
- [7] YANG Guohai, LI Yongjie, RANA R K, et al. Pt-Au/nitrogen-doped graphene nanocomposites for enhanced electrochemical activities [J]. *Journal of Materials Chemistry; A*, 2013, 1(5): 1754-1762.
- [8] YU Lingzhu, SONG Hongjie, TANG Yurong, et al. Controllable deposition of ZnO-doped SnO_2 nanowires on Au/graphene and their application in cataluminescence sensing for alcohols and ketones [J]. *Sensors & Actuators B; Chemical*, 2014, 203: 726-735.
- [9] WANG Xiaona, SUN Xiuling, ZHANG Jia, et al. Colorimetric sensor based on self-assembled polydiacetylene/graphene-stacked composite film for vapor-phase volatile organic compounds [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(48): 6044-6050.
- [10] YOO S, LI X, WU Y, et al. Ammonia gas detection by tannic acid functionalized and reduced graphene oxide at room temperature [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014(7): 1-6.
- [11] KEI T, RYO F, SHINYA H, et al. Recent progress in application of graphene oxide for gas sensing; a review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 878(9): 43-53.
- [12] SONG Hui, LI Xin, CUI Ping, et al. Sensitivity investigation for the dependence of monolayer and stacking graphene NH_3 gas sensor [J]. *Diamond & Related Materials*, 2017, 73: 56-61.
- [13] 李昕, 张娟, 李全福, 等. 面向集成电路的大尺寸单晶石墨烯的可控制备方法 [J]. *西安交通大学学报*, 2014, 48(6): 103-109.
LI Xin, ZHANG Juan, LI Quanfu, et al. A controllable preparation method for IC-oriented large scale single crystal graphene [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2014, 48(6): 103-109.
- [14] SUN Hongyan, CHEN Ding, WU Yuming, et al. High quality graphene films with a clean surface prepared by an UV/ozone assisted transfer process [J]. *Journal of Materials Chemistry; C*, 2017, 5(8): 1880-1884.
- [15] HOU Shuyong, HU Zhubin, GUAN Fuxin, et al. Effect of ozone treatment on gas-sensitivity of graphene-based NO_2 gas sensor [J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2014, 33(8): 15-17.
- [16] BAI Shouli, ZHAO Yangbo, SUN Jianhua, et al. Ultrasensitive room temperature NH_3 sensor based on a graphene-polyaniline hybrid loaded on PET thin film [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(35): 7524-7527.
- [17] YANG C M, CHEN T, YANG Y C, et al. Ultraviolet illumination effect on monolayer graphene-based resistive sensor for acetone detection [J]. *Vacuum*, 2017, 140: 89-95.
- [18] CHUNG M G, KIM D H, LEE H M, et al. Highly sensitive NO_2 gas sensor based on ozone treated graphene [J]. *Sensors and Actuators; B Chemical*, 2012, 166/167(6): 172-176.

(编辑 刘杨)