

固態氣體感測器介紹

Introduction of Solid-state Gas Sensor

楊力儼、柯廷勳、曾文甲

Li-Yan Yang, Ting-Syun Ken, Wenjea J. Tseng

固態氣體感測器常用來檢測易燃氣體與有毒氣體，隨其感測機制的不同具有不同的優缺點。舉例而言，觸媒燃燒式氣體感測器具有不受環境溫濕度影響的優點；固態電解質氣體感測器具有良好的選擇性、高導電率與靈敏度；半導體氧化物氣體感測器則具有靈敏度相對高、可偵測低濃度氣體、小型化與適合低價量產等優點。本文將針對以上幾種固態氣體感測器作介紹，另外也將選擇介紹幾種用於製備固態氣體感測器的材料製程技術。

Solid-state gas sensors are commonly used to detect flammable and toxic gases. Depending on the sensing mechanisms, the sensors possess different advantages and disadvantages. For example, catalytic combustion gas sensors are less likely to be affected by ambient temperature and humidity. Solid electrolytes gas sensors present good selectivity, high conductivity and sensitivity. Semiconducting oxide gas sensors have advantages such as high sensitivity, capability of detecting gas in low concentration, miniaturization, and capability of cost-effective, scale-up production. This article is intended to give a brief introduction of the above gas sensors together with materials and processes commonly used for preparing the solid-state gas sensors.

一、簡介

所謂氣體感測器，就是將氣體（一般指空氣）中含有的特定氣體（即待測氣體），以適當的電子訊號（電壓、電流、電阻等）轉換成可以監測或計量之數據的元件，相當於動物的嗅覺，俗稱「電子鼻」。隨著科技的蓬勃發展，許多的氣體被廣泛的應用在不同的領域中，隨著對環境保護的要求不斷提高，氣體監測的需求也隨之變得重要。以下就以廣泛被應用的三種氣體感測器為主軸進行介紹。

二、固態氣體感測器介紹

1. 觸媒燃燒式

早年 Baker、Jones (1959, 1987 年) 等人在英國謝菲德健康與安全執行實驗室 (Health and Safety Executive Laboratories in Sheffield, UK) 以觸媒感測器監測甲烷或其他易燃氣體與空氣的爆炸性混合物，使用的設備被稱為“Pellistor”，如圖 1⁽¹⁾ 示，此裝置在白金絲的表面製備耐高溫的催化劑層，並使用加熱器讓催化劑保持在高溫，以確保可燃氣體

分子快速燃燒，當空氣與可燃性氣體混合時，可燃性氣體被氧化與觸媒接觸產生熱，使白金絲表面溫度上升，溫度越高電阻越大，藉此獲得電子訊號，測量白金絲電阻值變化就可以知可燃性氣體濃度，多用於檢測可燃性氣體。此種感測器的優點為靈敏度高、較不受環境因素影響；缺點為不具備選擇性、非可燃性氣體無法測量、與無法測量低濃度氣體等，普遍用於居家廚房、石油化工廠和礦井。然而經過幾年的發展，此種感測器仍無法將其檢測靈敏度範圍降低至低於 500 ppm 以下。

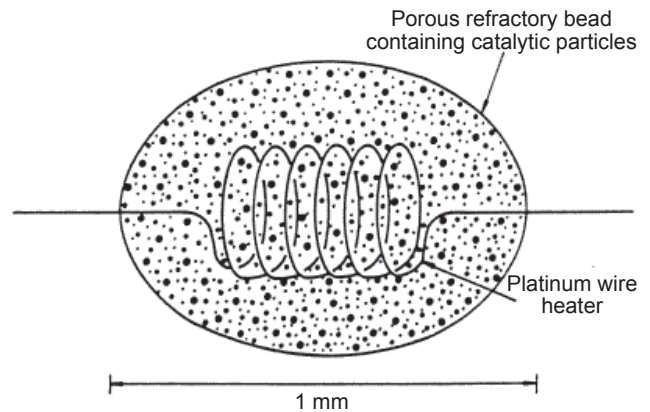


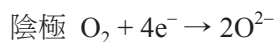
圖 1. 觸媒氣體感測器⁽¹⁾。

2. 固態電解質式

第二種常用的感測器為固態電解質氣體感測器，其具有良好的選擇性、高導電率與靈敏度等優點，在環保、節能、礦業、汽車工業等領域有非常廣泛的應用。

固態電解質是一種可傳遞離子但不能傳遞電子的材料，且與液態電解質相同，兩者皆可用於電化學電池。固態電解質的機制可用消耗氫氣的固態氧化物燃料電池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 來簡單的說明，如圖 2⁽²⁾ 示。

電極的反應如下：



這兩個反應中，氧離子於陰極解離後藉由固態電解質傳遞至陽極，而電子則藉由外部電路傳遞。在感測器的運用中則通過解離吸附於電極上的氣體進而產生離子形成通路，並測量通過兩端電極的電位、電流或電荷來達成感測的功能。

固態電解質應用於化學感測中已有相當長的時間，可源自於 1899 年瓦爾特·能斯特 (Walther Nernst) 發現於穩定氧化鋯中摻雜具有最低穩定價態陽離子的材料 (例如： Ca^{2+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 等)，可增強氧離子導電率。這項發現成為了現今汽車排氣系統中使用的氧氣感測器的基礎。在汽車排氣系統中使用的氧氣感測器通常為一封閉端管，如圖 3⁽¹⁾ 所示，通過測量在穩定氧化鋯陶瓷薄膜中電極間的

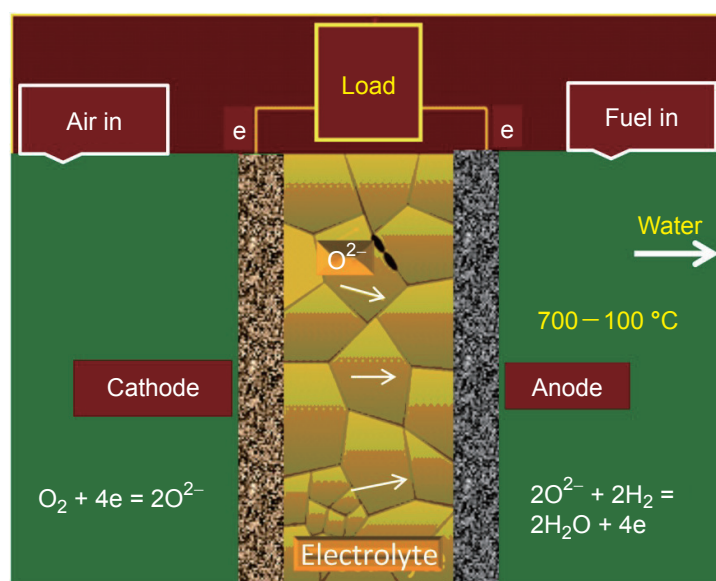


圖 2. 固態氧化物燃料電池基本運作原理示意圖⁽²⁾。

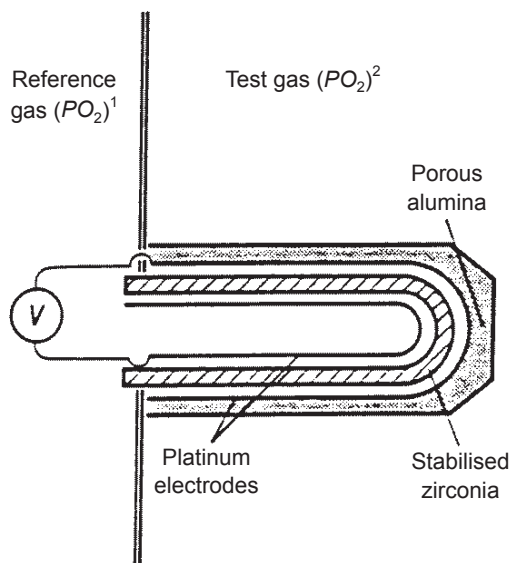


圖 3. 用於汽車排氣系統的氧氣感測器示意圖⁽¹⁾。

電位差，來獲得與電極接觸的相應氧分壓 $(P_{O_2})_1$ 與 $(P_{O_2})_2$ 的比率：

能斯特方程式：
$$V = \frac{RT}{4F} \log_e \frac{(P_{O_2})_1}{(P_{O_2})_2}$$

其中， R 為氣體常數， F 為法拉第常數， T 為絕對溫度。待測氣體 $(P_{O_2})_2$ 為車尾氣中的氣氛，參考氣體 $(P_{O_2})_1$ 為空氣。

固態電解質氣體感測器可被分為下列三類：

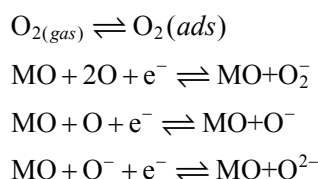
1. 吸附氣體解離出的離子與電解質中移動離子相同的感測器，例如氧氣感測器。
2. 吸附氣體解離出的離子與電解質中移動離子不同的感測器，例如由固態電解質 SrF_2H 和 Pt 電極組成的氣體感測器。
3. 吸附氣體解離出的離子與電解質中移動離子以及材料中固定離子都不同的感測器，如由固體電解質 NASICON 和輔助電極材料 $Na_2CO_3-BaCO_3$ 或 $LiCO_3-CaCO_3$ 、 $LiCO_3-BaCO_3$ 組成的 CO_2 感測器。

3. 半導體氧化物式

第三種被廣泛應用的氣體感測器其元件由金屬氧化物半導體組成。感測材料通常具有高的比表面積，並被置於兩個金屬電極間的絕緣加熱板或管

上。涉及與待測氣體分子間的反應發生在半導體表面，分子的吸或脫附會改變載子電荷的密度，故感測器的電導率隨氣氛組成而改變。半導體氣體感測器最初在日本商業化 (Taguchi 1970)。最常使用氧化錫作為感測的材料，在應用中最為人詬病的缺點之一是往往在氣體選擇性的表現不佳，而易受環境干擾氣體存在的影響，在應用上因此受到限制。現今則選用更多種類的材料，例如： In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 等，用來檢測有毒氣體、易燃氣體和氧氣等氣體。因其具有靈敏度相對高、可偵測低濃度氣體、小型化與適合低價量產等優點，半導體氣體感測器為上述三種固態感測器中成長最快的。

半導體氧化物製備的氣體傳感器的有效性取決於某些因素，包括氧化物表面、溫度、表面的催化性能、氧化物的電子性質和微觀結構。半導體氣體感測材料在偵測氣體時，電阻會產生變化。若以 n 型半導體 (ZnO 、 In_2O_3 、 SnO_2 等) 作為氣體感測器材料，空氣中的 O_2 在 $30-150^\circ C$ 、 $150-300^\circ C$ 、 $300^\circ C$ 以上的環境會分別以 O_2 、 O^- 、 O^{2-} 等型態吸附在材料表面並奪取電子⁽¹²⁾，其吸附方程式如下：



氧分子抓取導帶 (conduction band) 電子形成氧離子吸附於表面，會使接近表面的能帶向上彎曲，可通過的電子數減少，進而產生表面電位能障 (surface potential barrier)⁽³⁾ 如圖 4 所示。

由於表面電位能障的生成，電子無法傳遞至表面，而在電子傳輸通道與表面之間形成空乏層 (depletion layer)，如圖 5⁽⁴⁾ 所示，產生的空乏層使電子傳輸通道變窄，電子流動受阻，因 n -type 半導體的載子為電子，故電阻上升；若與還原性氣體反應，電阻將下降。反之， p -type 半導體載子為電洞，與氧化性氣體反應將使載子濃度上升，電阻下降；若與還原性氣體反應，表面氧離子被還原，載子濃度下降，電阻上升。應將使載子濃度上升，電阻下降；若與還原性氣體反應，表面氧離子被還原，載子濃度下降，電阻上升。

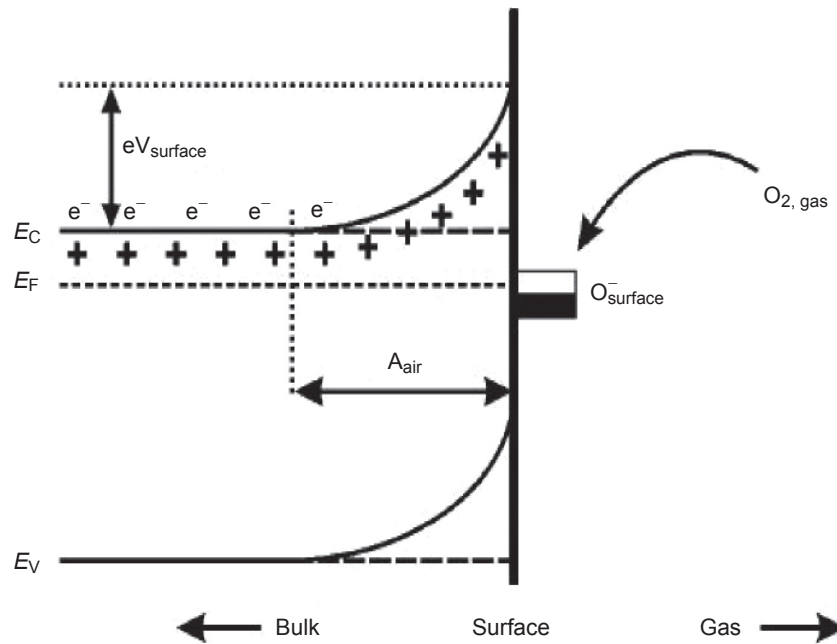


圖 4. 氧氣吸附於 n-type 半導體之能帶彎曲示意圖⁽³⁾。

對 n 型半導體而言，吸附氧氣後，再與其他氧化性氣體如 NO_2 、 O_3 、 Cl_2 等反應時，空乏層會持續向內擴張，電阻隨之上升，若與還原性氣體如 CO 、 H_2S 、 NO 等反應，接受電子會使空乏層縮小，載子濃度上升，電阻下降，如圖 6⁽⁴⁾ 示。

三、常用製程介紹

隨著科技發展日新月異，科技對奈米材料的需求也日益提升。奈米材料與塊材有著截然不同的電學、化學與光學等性質。其中，其優異的光電特性也被廣泛應用於氣體感測器中。

在固態氣體感測材料的製備上，我們通過對材料的形貌、應用等不同的需求，來選擇不同的製程技術與方法。在此為幾種常用來製備固態氣體感測器材料的製程方法做簡單的介紹。

1. 薄膜沉積

薄膜沉積 (thin film deposition) 是將約幾奈米到 100 微米或幾個原子厚度的材料薄膜塗在基板表面上，或塗到事先沉積的塗層上以形成塗層的技術，是當今磁碟、太陽能板、半導體等工業的核心。薄膜沉積通常分為兩大類：化學氣相沉積 (chemical

vapor deposition, CVD) 與物理氣相沉積 (physical vapor deposition, PVD)。其中，在 PVD 裡最常見的兩項技術熱蒸鍍 (thermal evaporation) 與濺鍍 (sputtering) 也常被使用於氣體感測材料的製作。

(1) 熱蒸鍍 (thermal evaporation)

熱蒸鍍藉由在高真空腔體中加熱固態材料，使其由固態熔解然後汽化或者直接昇華為氣體，表面原子具有足夠的能量後離開材料表面，並藉由熱能穿越真空腔體作為塗層或薄膜黏附於材料上方的基板上的製程，如圖 7⁽⁵⁾。

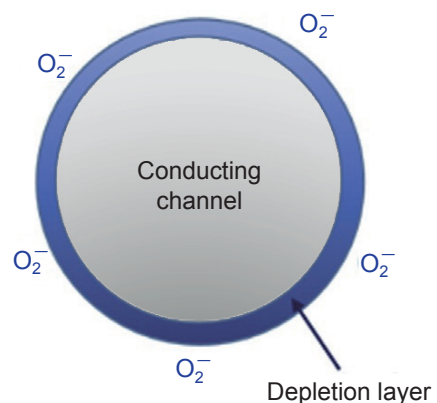


圖 5. 氧氣吸附於 n-type 半導體之橫截面示意圖⁽⁴⁾。

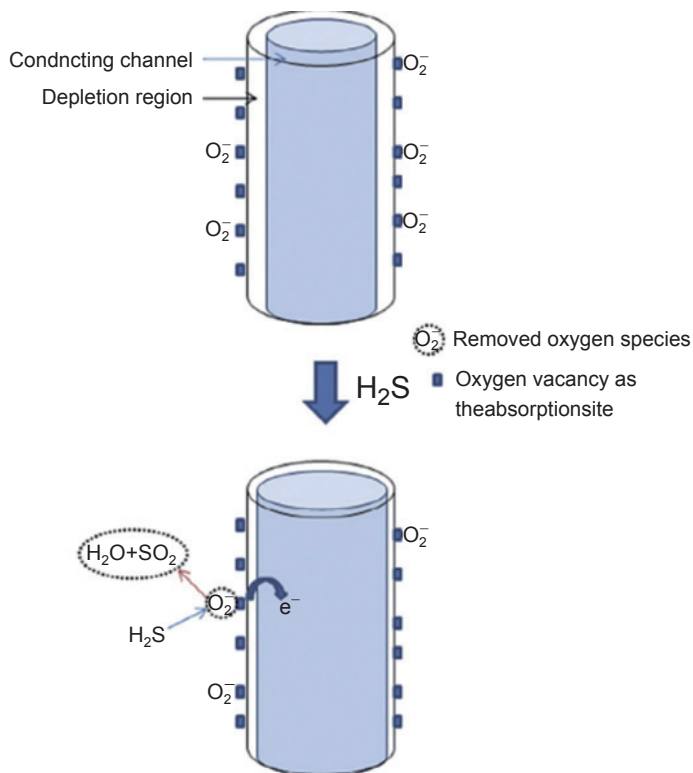


圖 6. n-type 半導體吸附還原性氣體前後之橫截面示意圖⁽⁴⁾。

應用於熱蒸鍍的材料可以是純元素原子，包括金屬和非金屬，也可以是像氧化物或氮化物的分子，並且可以以各式各樣的材料作為基板，如太陽能電池、光學元件與半導體晶片等。

在熱蒸鍍時主要用來加熱材料的方法有兩種。一種其透過簡單的電熱元件或燈絲加熱，被稱為燈絲加熱法 (filament evaporation)；另一種則被稱為電子束加熱法 (electron beam (E-Beam) evaporation)，其以電子束作為熱源，用電子束瞄準材料使材料蒸發進入氣相。

熱蒸鍍可藉由高純度的固態材料蒸鍍高純度的薄膜且蒸鍍的監控容易，是最便宜簡單的 PVD 製程。但也由於其製程單純，能控制的製程變數不多。

(2) 濺鍍 (sputtering)

1977 年 Peter J. Clarke 開發出第一支濺射槍⁽⁶⁾，其能夠在真空中精準地用電漿態電子和離子沉積原子尺寸的材料，因此推動了半導體工業的發展。

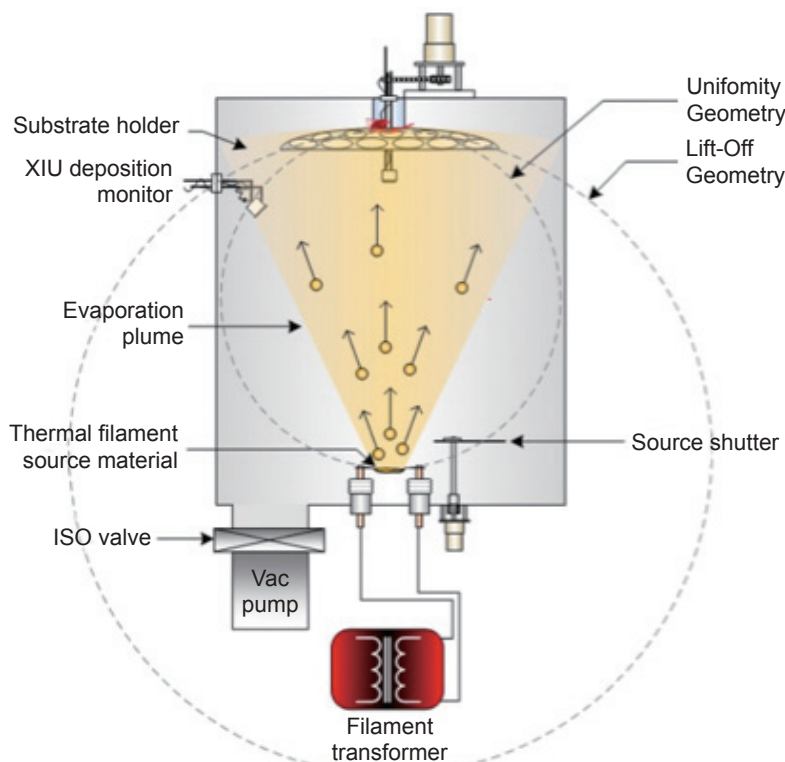


圖 7. 熱蒸鍍製程示意圖⁽⁵⁾。

濺鍍是藉由高能粒子轟擊固體材料表面，使固體材料的原子基於動量轉移 (momentum transfer) 的原理，從帶有高能量的粒子取得動能，自表面被擊出並沉積於基板上的製程。在濺鍍開始前，待塗覆的基板被放置於通入惰性氣體－氬氣 (Ar) 的真空腔體中。濺鍍時，於靶材及基板間施加一高電位差，此高電位差將氬氣游離為帶正電的氬離子 (Ar^+)，以非常高的速度被吸引至帶負電的陰極靶材上，並由於碰撞時的動量轉移，從靶材濺射出原子尺寸的顆粒並產生二次電子，材料顆粒便作為薄膜材料沉積於待塗覆的基板上。而濺射時所產生的二次電子則在被高速吸引至陽極的途中促成更多氬氣游離，如圖 8⁽⁵⁾。

濺鍍可形成相當均勻的薄膜，其有良好的附著性且能在較低溫度下製備高熔點材料的薄膜等優點，在半導體器件和集成電路製造中獲得廣泛的應用。

2. 氣相輸送

氣相傳輸製程 (vapor-phase transport process)^(7, 8) 屬於化學氣相沉積 (chemical vapor deposition (CVD))，是目前合成一維奈米材料最為廣泛的方法。一般是在水平石英或氧化鋁管狀爐中央放置氧化鋁承載皿，並於承載皿中放入金屬氧化物粉末與石墨作為原始材料 (source material)，另外於矽基板上濺鍍一層金屬催化劑作為觸媒 (catalyst)。待加熱至所需溫度後，通入固定流量的氧氣或是氧/氬氣的混和氣體做為載流氣體，並保持一段適當時間。藉由石墨將金屬氧化物還原產生金屬蒸氣，金屬蒸氣再藉由載流氣體輸送沉積至下游基板，經由 vapor-liquid solid (VLS) 或 vapor-solid (VS) 的成長機制，可製備出長度約數個至數十個 μm ，直徑約

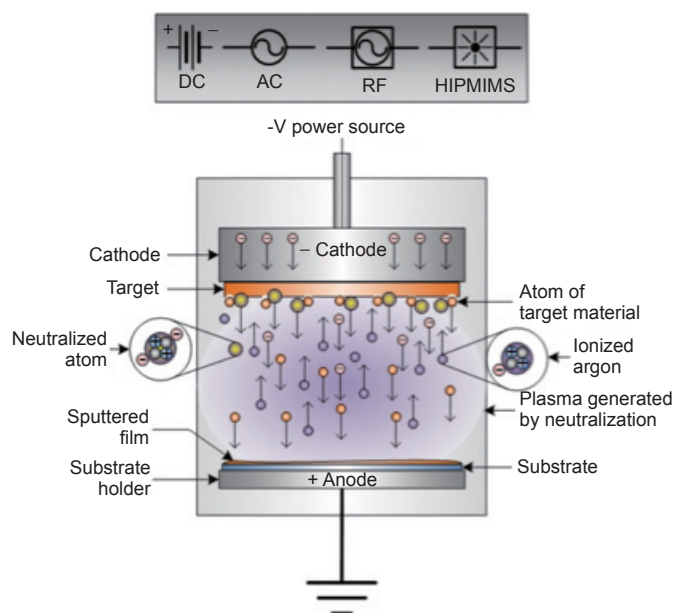


圖 8. 濺鍍過程示意圖⁽⁵⁾。

數十至數百 nm 的金屬氧化物奈米線。圖 9 是氣相傳輸製程的設備，通常氣相傳輸製程使用的原始材料是金屬氧化物與石墨的混和粉末，加熱溫度大多在 900°C 以上。

其中 vapor-liquid-solid (VLS) 機構是由 Wanger 和 Ellis 於 1964 年發表⁽¹⁰⁾。以 VLS 法生成奈米線在溫度升高時，基板上的金屬觸媒會聚集形成一顆顆金屬液珠，而藉由載流氣體輸送來的金屬蒸氣會溶解在觸媒中，形成合金液珠。此合金液珠的大小扮演著控制奈米線粗細的角色。為了讓成長出的奈米線能與觸媒以液相共存，所以製程溫度必須高於兩者的共晶溫度 (eutectic temperature)。當合金液珠中的濃度不斷增加，一旦達成過飽和 (supersaturated)，金屬便會析出而生成金屬奈米線，若此時通入氧氣，金屬奈米線便會氧化形成金

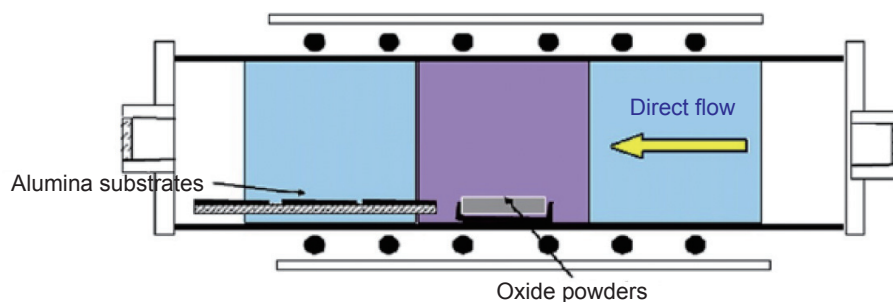


圖 9. 氣相傳輸設備示意圖⁽⁹⁾。

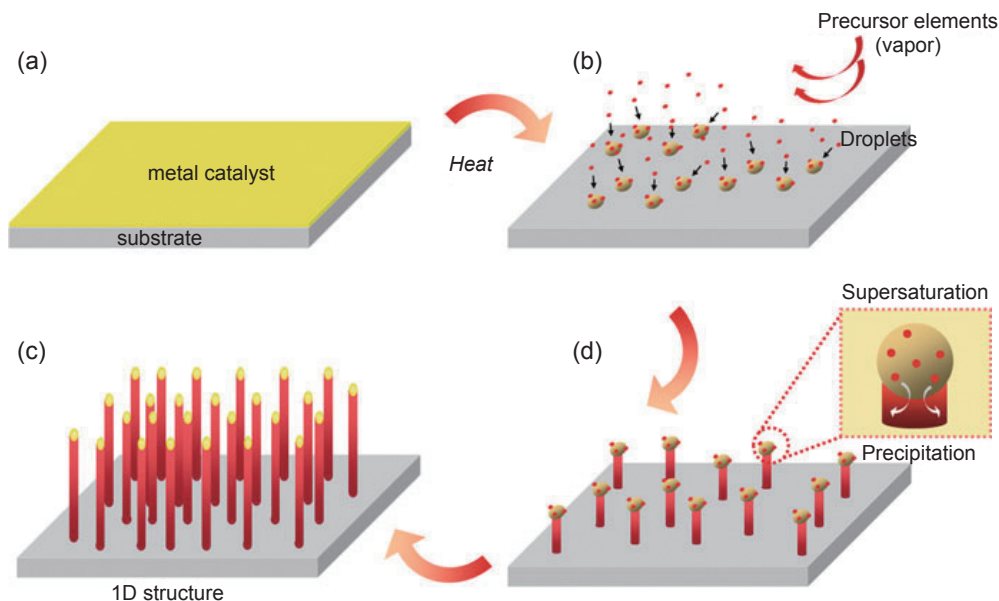


圖 10. VLS 法成長機制示意圖⁽¹¹⁾。

屬氧化物奈米線，如圖 10 所示⁽¹¹⁾。

VLS 法可藉由調整製程參數來控制奈米線的成長，也可藉由觸媒的圖形鍍層讓奈米線在基板上有選擇性的成長，是目前合成一維奈米線的主流成長機制。

此外，傳統的金屬氧化物半導體感測材料多以二維結構為主，除了上述介紹的薄膜方式外，利用溼式製程將包含有感測功能的氧化物半導體粉體在基板上以網印方式形成厚膜，再經熱處理而得厚膜感測元件。隨著奈米科技的推波助瀾，一維奈米管狀及線狀材料紛紛出籠，具有較佳的結晶性及較大的比表面積，能快速與氛圍氣體發生吸、脫附並將其交換成電流載子輸出，因此能有效提升氣體感測能力，且因其奈米尺寸，使得其有效靈敏度提升，氣感元件的尺寸亦得以縮小，兼具成本減少的優點，已逐漸取代傳統的薄膜結構材料為主之氣體感測器⁽¹²⁾。值得一提的是，一維奈米材料相較於二維結構材料在低溫時能有效提供較多的活性中心 (active sites)，使得氣體在低溫時能夠有效吸、脫附於半導體表面，改善氣體感測器的低溫靈敏度；此外，一維奈米材料易於藉由摻雜其他金屬或半導體材料獲得異質奈米半導體結構，或是結合有機的導電高分子，除了增加其比表面積之外，也期待兩種材料 (或以上) 的複合結構能相輔相成，在

氣感特性上發揮綜效 (synergy)⁽¹³⁻¹⁵⁾。檢視已知文獻，形成異質結構的氣體感測機制隨形貌之不同有相當大的變化，其基本架構包含形成 p-n 異質結構 (heterojunction)，當 p 型半導體與 n 型半導體接觸時，其界面處之費米能階 (Fermi level) 為達到電位相同 (使能量平衡)，產生能帶的局部彎曲，造成電荷轉移 (電子會由高電位到低電位) 及空間電荷層的形成，能障的形成使得待測氣體吸、脫附時的電性變化量增加，進而達到氣體感測器靈敏度增加的特性。

依據異質複合形貌及感測機制的不同，階層化低維度半導體結構約可區分為混合一維奈米結構 (mixed 1d-1d nanostructures)、核殼狀異質奈米結構 (core-shell structure)、樹枝狀異質結構 (dendrite heterostructure)、空心異質奈米結構 (hollow heterostructure) 等數種。其中，混合一維奈米結構是將 n 型金屬氧化物半導體材料及 p 型金屬氧化物半導體混合成一體作為線型感測材料，兩種材料因奈米晶粒的存在，於晶粒界面形成 p-n 異質結構。舉例而言，Choi 等人⁽¹⁶⁾ 發現當兩種不同半導體材料混合時，其一奈米晶粒會被另外一種奈米晶粒包圍，因而形成 p-n 異質結構，在其調查的 SnO₂-CuO 材料系統，如圖 11 示摻雜 0.3CuO 於奈米 SnO₂ 纖維的結構，圖 12 示此摻雜能將原本需

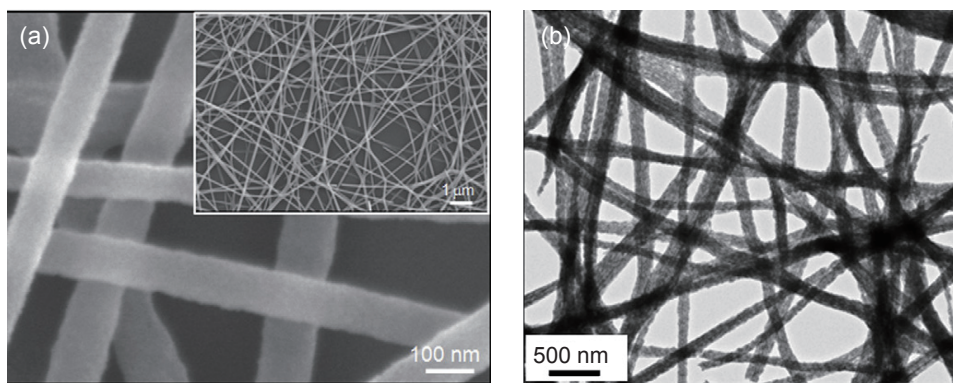


圖 11. Choi 等人製備的 $0.3\text{CuO}-0.7\text{SnO}_2$ 複合纖維的 (a) FE-SEM 圖與 (b) TEM 圖⁽¹⁶⁾。

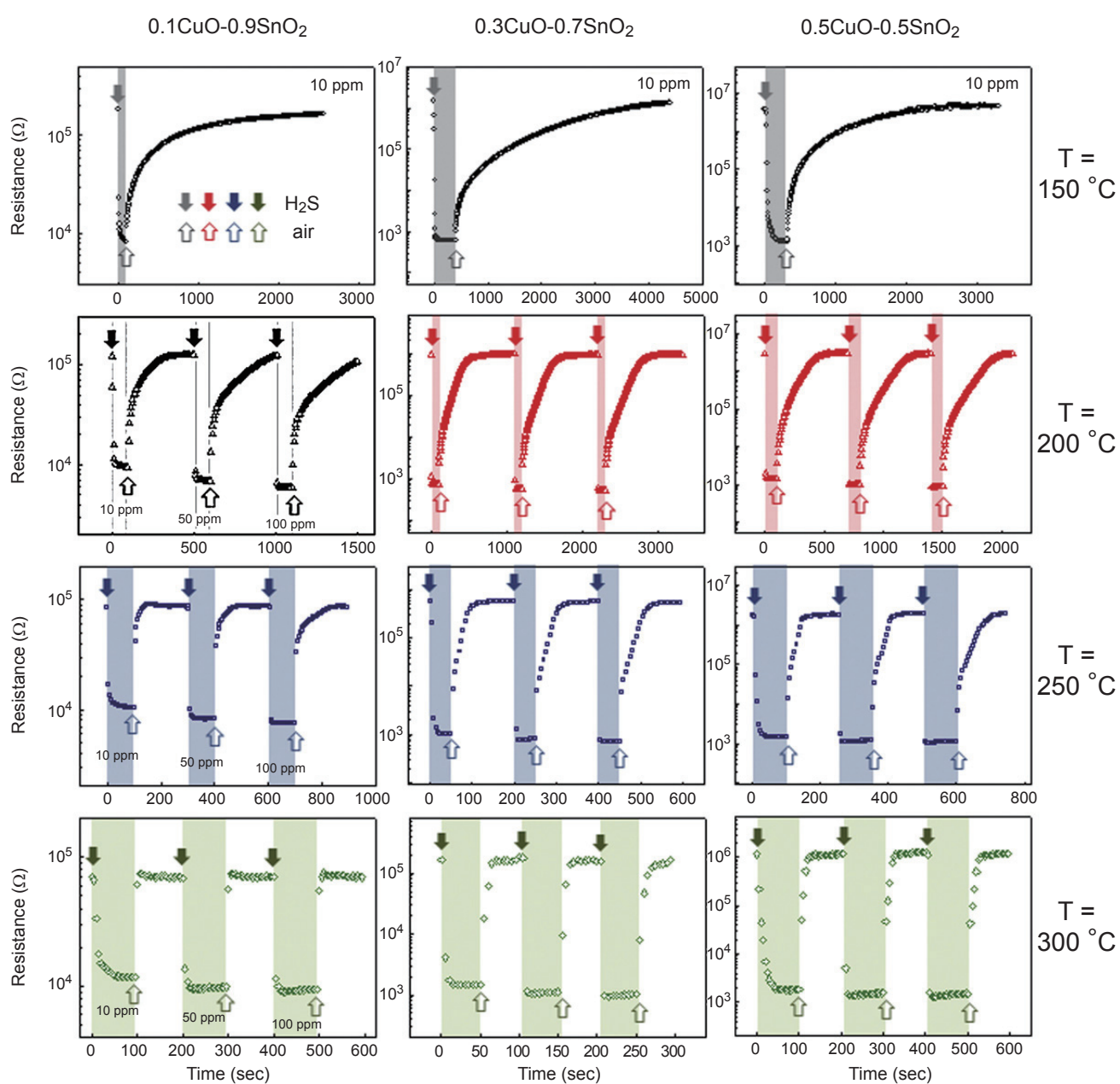


圖 12. Choi 等人改變 $\text{CuO}:\text{SnO}_2$ 混合比例之異質 $\text{CuO}-\text{SnO}_2$ 複合纖維對 H_2S 氣體的感測比較圖⁽¹⁶⁾。

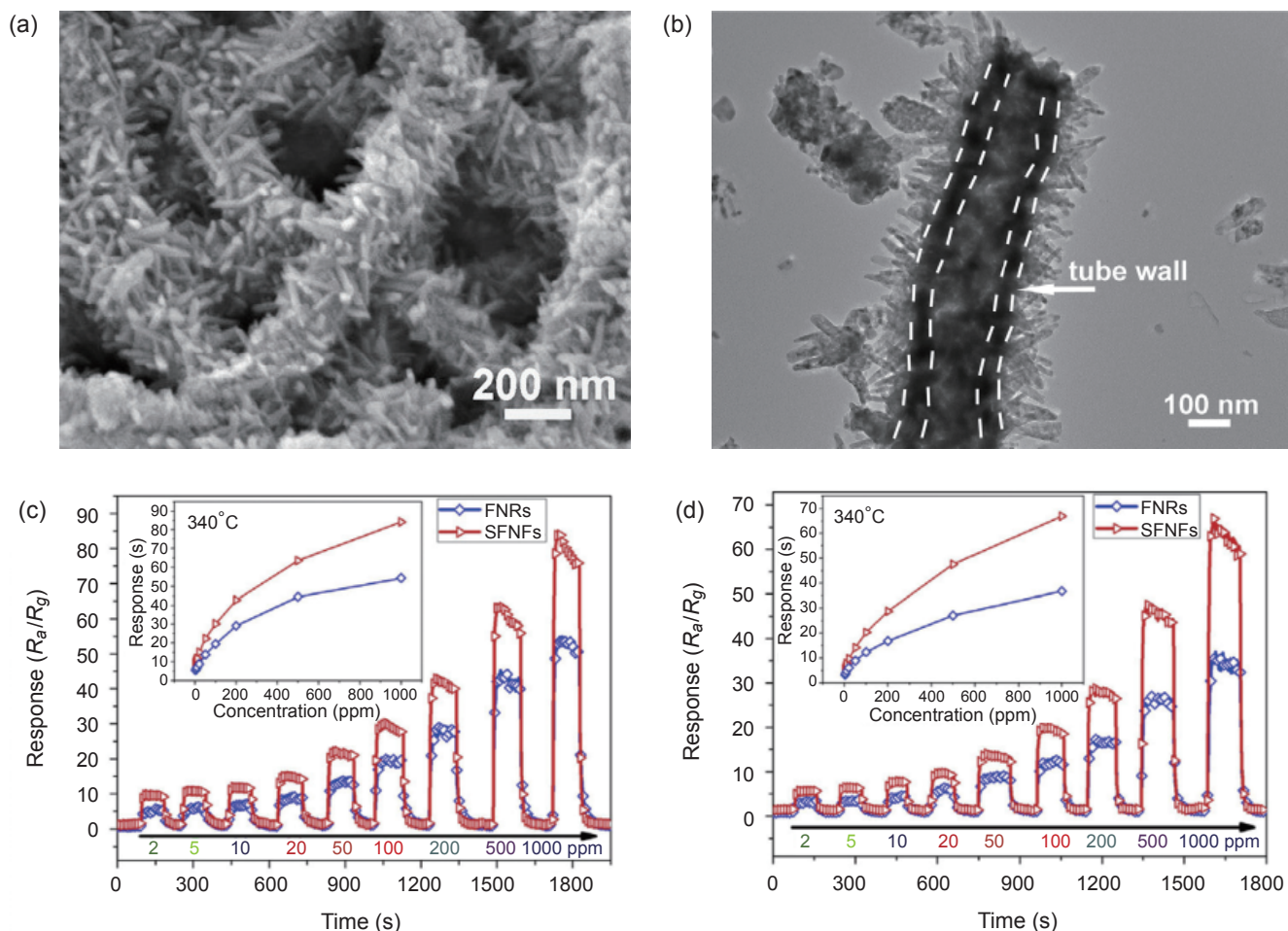


圖 13. Wang 等人合成之中空 $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 核殼異質一維奈米結構之 (a) SEM 及 (b) TEM 微結構，與其對 (c) 丙酮及 (d) 酒精之氣感靈敏度(註：氣體濃度範圍為 2 至 1000 ppm，藍色的 FNRs 代表海膽狀 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 對照組，紅色的 SFNFs 為 $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 實驗組)⁽¹⁷⁾。

要在高工作溫度 (約 300 °C) 環境才能感測有毒氣體的 SnO_2 材料，在 150 °C 即可進行感測。

前述階層化低維度半導體結構中，核殼狀異質奈米結構通常以一固態奈米線、奈米管、奈米棒等做為核，而外層則以另外一種材料包覆以形成 p-n 異質接面結構，如圖 13 示 Wang 等人⁽¹⁷⁾ 製備之異質接面材料的核殼異質奈米結構，其界面接觸面積能有效增加，反應在對丙酮及酒精之氣感靈敏度明顯優於海膽狀 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 對照組。

空心異質奈米結構依異質接合形貌可分為兩種；一種為中空殼層結構，另一種為中空結構表面鑲嵌奈米顆粒，而在顆粒與中空球的界面形成異質接面，此種結構的氣感特性在於反應時間短、靈

敏度佳。前述 Wang 等人合成之中空 $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 核殼異質一維奈米結構⁽¹⁷⁾ 即在中空 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一維管材上修飾 SnO_2 半導體奈米殼質；另外，吾人實驗室亦曾以模板植入方式製作中空 n 型 In_2O_3 微球⁽¹⁸⁾，如圖 14 示，圖 14(a) 為其 SEM 與 TEM 微結構，特殊的模板植入製程可獲得單分散、次微米粉體徑的中空 In_2O_3 微球，圖 14(b) 示此零維粉體的外徑可隨有機 InCl_3 前驅物的濃度調整，圖 14(c) 則示此中空微球對 CO 氣體的偵測特性，隨 InCl_3 前驅物的濃度減少，平均粒徑愈小之 In_2O_3 微球，其比表面積依序為 260 (@0.01g InCl_3)、69 (@0.05g InCl_3)、15 (@0.10g InCl_3) m^2/g ，對 CO 氣體的敏感性因此有效提高。

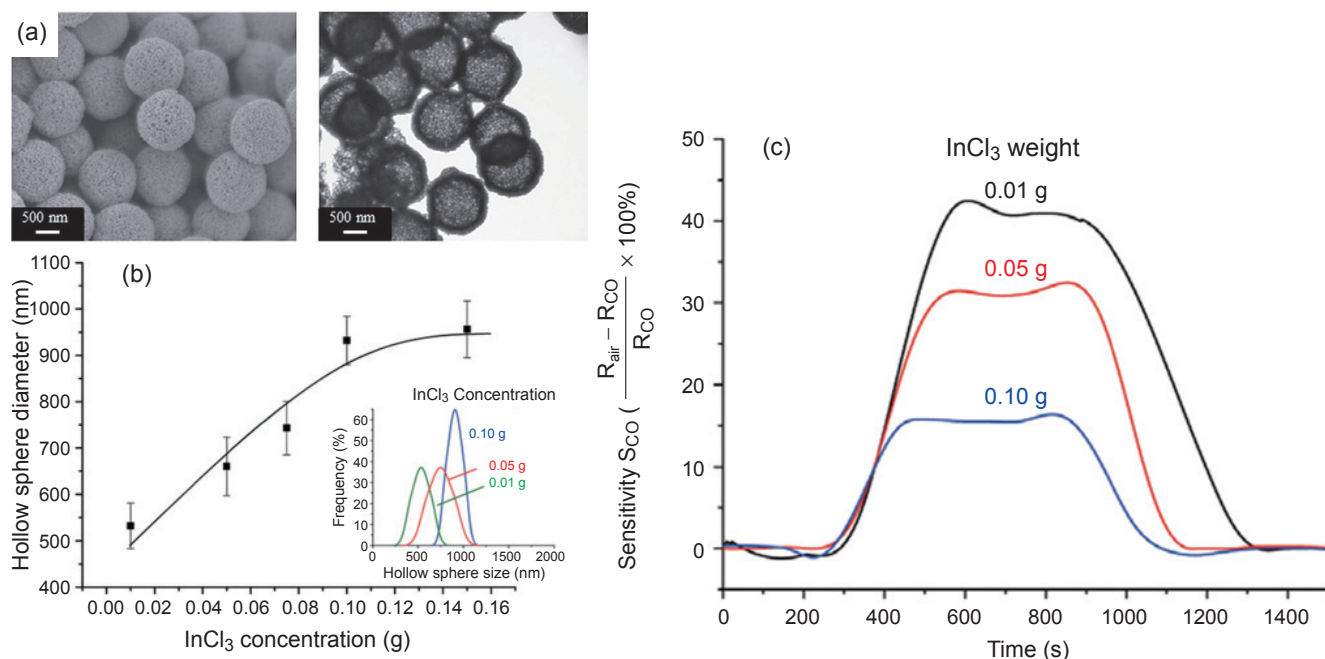


圖 14. 吾人實驗室以模板植入製程製作的中空 n 型 In_2O_3 微球之 (a) SEM、TEM 微結構，(b) 隨 InCl_3 前驅物的濃度調整所合成之粉體的粒徑與粒徑分布，與 (c) 對 CO 氣體的氣感靈敏度⁽¹⁸⁾。

樹枝狀異質結構利用一種材料作為主幹而另一種材料作為旁支，其接合處會形成 p-n 接合界面所形成的異質結構，許多梳子狀、刷子狀、樹枝狀等結構皆屬此類。以吾人實驗室曾合成的 p- TeO_2 /n- SnO_2 環狀與樹枝狀異質結構為例⁽¹⁹⁾，圖 15 分別示純 SnO_2 半導體奈米線及由刷子與環狀結構修飾在 n 型 SnO_2 半導體奈米線上所組成，此異質接合結構表現在偵測 NO_2 氣體的氣感性能明顯優於純 SnO_2 及純 TeO_2 奈米線，如圖 16 示，純 TeO_2 半導體奈米線及由 TeO_2 半導體奈米刷子修飾在 n 型 SnO_2 半導體奈米線複合結構，對氧化性的 NO_2 氣體展現典型的 p 型半導體行為，吸附 NO_2 氣體時之電阻降低；而對純 SnO_2 半導體奈米線及由 p 型 TeO_2 半導體奈米環狀結構修飾在 n 型 SnO_2 半導體奈米線複合結構，對氧化性的 NO_2 氣體則展現典型的 n 型半導體行為，於吸附 NO_2 氣體時之電阻上升。有趣的是，針對 30 ppm 濃度的 NO_2 氣體而言，p- TeO_2 /n- SnO_2 環狀與樹枝狀異質結構於室溫就分別具有靈敏度將近 18 與 4 的水準，顯示此一維複合結構材料作為氣感應用的潛力。

值得一提的是，將奈米基材表面施予官能基化 (含有機和無機修飾材)，藉此表面修飾還能獲

得選擇性氣體感測性能。舉例而言，當以有機 3-氨基丙基三乙氧基矽烷 (aminopropyltriethoxysilane, APTES) 修飾無機奈米線，形成之有機-無機混成材料，除常用作各式生物感測器外，亦有報導顯示 APTES 分子易與三硝基甲苯 (trinitrotoluene, TNT，俗稱炸藥的一種) 產生 meisenheimer complex，使得空氣中的 TNT 蒸氣含量即使極為稀少 (低於飛莫耳 (10–15 M) 程度) 亦能被選擇性的準確偵測⁽²⁰⁾。

針對選擇性氣體感測性能，個人實驗室曾嘗試以奈米無機材質 (含金屬觸媒及/或氧化物半導體) 修飾無機奈米半導體線，形成階層化奈米無機複合結構，如圖 17(a)、(b) 之例示，將 p-CuO 奈米顆粒以島嶼型態分散存在於 n- V_2O_5 奈米線之階層化複合結構⁽²¹⁾，將其用於選擇偵測還原性微量 H_2S 氣體時，圖 17(c) 示其能對 H_2S 氣體選擇性偵測，明顯高於同屬還原性的 CO 和氧化性的 NO_2 氣體，且其靈敏度隨 H_2S 濃度由 7 ppm 提高至 23 ppm 顯著提升；有趣的是，相較於未修飾的純 n- V_2O_5 奈米線而言，如圖 17(d) 示，對 H_2S 氣體之選擇性表現非但不明顯，且其感測靈敏度亦不突出，凸顯複合結構對 H_2S 氣體之選擇性偵測能力。圖 17(e)

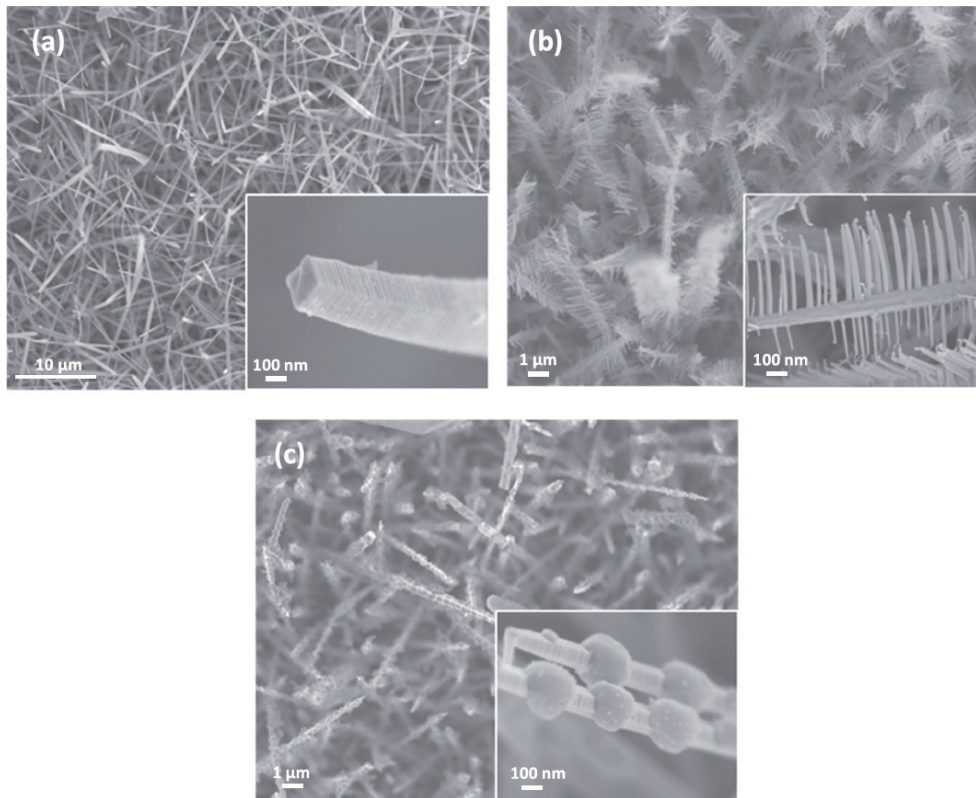


圖 15. 吾人實驗室合成的 (a) $n\text{-SnO}_2$ 奈米線、與 (b) $p\text{-TeO}_2/n\text{-SnO}_2$ 刷子、(c) $p\text{-TeO}_2/n\text{-SnO}_2$ 環狀異質半導體結構的 SEM 圖⁽¹⁹⁾。

示單根 $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_5$ 奈米線之能帶圖；圖 17(f) 為多根 $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_5$ 奈米線之電流載子傳遞示意圖，具 $p\text{-CuO}$ 異質半導體接合的修飾對傳遞電流的影響，相較於 CuO 與 H_2S 氣體反應成為導電的 CuS 修飾場合截然不同。吾人探究選擇性靈敏度能提升的主要原因如下：首先， $p\text{-n}$ 異質接合形成的界面會造成局部能帶彎曲及空間電荷層的變形，圖 17(e) 示理論計算之界面空間電荷層約 14 nm (合併 CuO 與 V_2O_5 部分)，對單根 CuO 修飾的 V_2O_5 而言，流經直徑約 150 nm 的內部電流，因表面空間電荷層的存在會造成約 13% 的截面積縮減，且電流需迂迴前進 (如位於 (e) 圖上方之綠色箭號示)，相較於未修飾的純 $n\text{-V}_2\text{O}_5$ ，電阻值勢必上升；對電極間存在多根 $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_5$ 的奈米線而言，奈米線間易形成由 CuO 直接接觸的架橋形式 (如 (f) 圖之 i 示)，位於接點處的空間電荷層會影響電流自電極一端之奈米線傳遞到鄰近奈米線的有效電阻值，此影響是 $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_5$ 奈米線在 H_2S 氣體未導入前的空氣氣

氛之初始電阻值會高於純 V_2O_5 奈米線 (詳細請參見文獻⁽²¹⁾ 之圖五與圖七)；接著，當 H_2S 導入空氣氣氛時， $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_5$ 奈米階層化複合結構中的 CuO 會與 H_2S 反應生成導電性良好的 CuS ，造成電阻值明顯降低，如圖 17(f) 之 ii 示意圖示，電流載子易傳遞；反映在靈敏度是，此處之奈米複合結構之電阻比值是以空氣氣氛時之高初始電阻值除以 H_2S 導入後之低電阻值，其比值遂明顯增加，因此， $\text{CuO}/\text{V}_2\text{O}_5$ 奈米階層化複合結構僅會針對 H_2S 氣體顯現出高選擇性的靈敏度。且 $\text{CuO}\text{-CuS}$ 相變化為可逆反應，吾人曾反覆循環測試 Air 與 $\text{H}_2\text{S}/\text{Air}$ 氣氛，如圖 17(g) 示，在長達 14 日的時間內，週期性 H_2S 導入並未影響電訊號的穩定性。

四、結論

隨著新興科技與應用不斷的湧現，氣體感測器的技術也不斷的進步。為了判斷感測器是否能符合

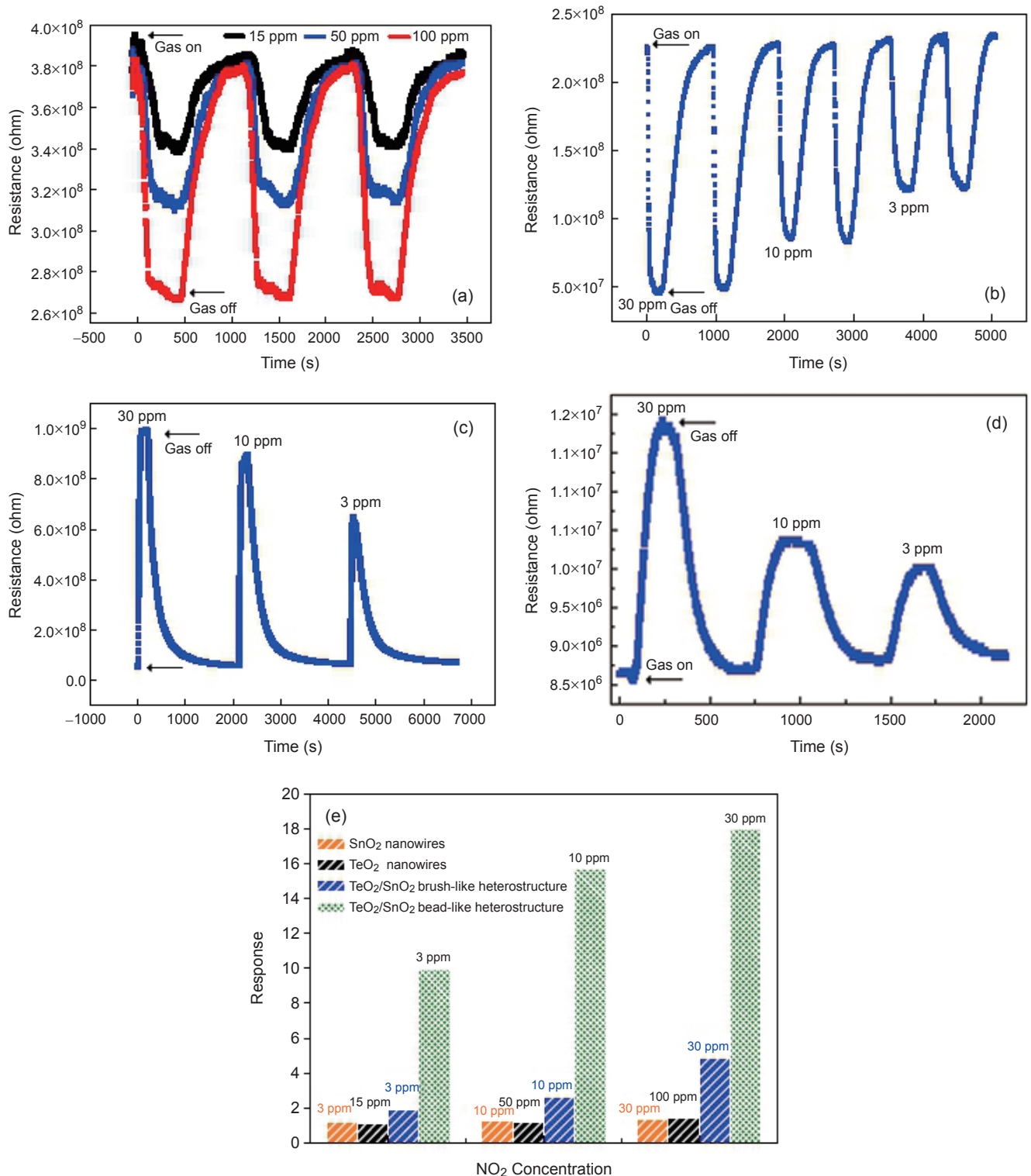


圖 16. 吾人實驗室合成的 (a) 純 TeO_2 奈米線 (比較組)、(b) $\text{p-TeO}_2/\text{n-SnO}_2$ 刷子、(c) $\text{p-TeO}_2/\text{n-SnO}_2$ 環狀異質半導體結構、與 (d) 純 SnO_2 半導體奈米線 (比較組) 對 3 至 100 ppm 濃度 NO_2 氣體的動態室溫感測圖。(e) 圖示其室溫靈敏度之條狀分布圖⁽¹⁹⁾。

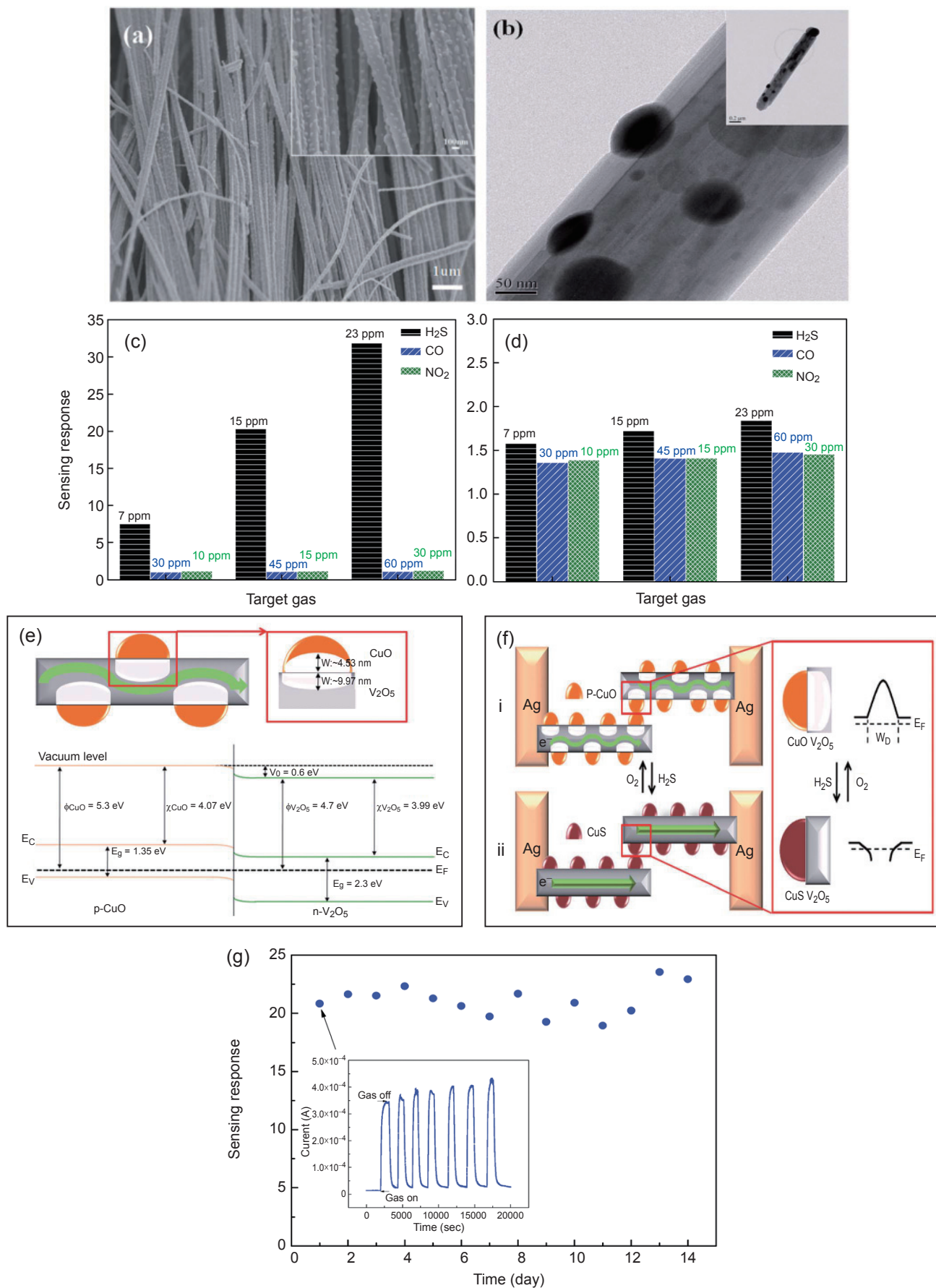


圖 17. 吾人實驗室合成的 (a)、(b) CuO/V₂O₅ 奈米階層化複合結構；(c) CuO/V₂O₅ 與 (d) V₂O₅ 分別對 H₂S、CO、NO₂ 氣體之靈敏度(工作溫度為 220–300 °C)；(e)單根 CuO/V₂O₅ 奈米線之能帶圖；(f)多根 CuO/V₂O₅ 奈米線之電流載子傳遞示意圖；與 (g) CuO/V₂O₅ 奈米階層化複合結構對 15 ppm H₂S 之長效測試⁽²¹⁾。

市場的需求，我們可藉由感測器的主要特性：靈敏度、選擇性、反應速率、穩定性等，來做初步的判別。在本文介紹的三種固態氣體感測器中，半導體式氣體感測器兼具有靈敏度高、成本相對低、易小型化、且可偵測到較低濃度的氣體等優點，但其對氣體的選擇性或在干擾性氣氛存在時的靈敏度較低，偵測也容易受到環境濕度等的影響，仍存在改善空間；對觸媒燃燒式氣體感測器而言，由於其藉由燃燒來改變偵測的電阻，因此受環境濕度的影響較小，但其也因為感測器表面的多孔結構，而使感測器表面易受汙染，進而影響感測的結果。上述介紹的各種氣體感測器，因為其材料的選用、運行的機制不同，皆存在優缺點，如何在不影響其優點的情況下改善感測器的缺點是目前仍待解決的課題，也是吾人對守護永續環境與人類福祉責無旁貸的挑戰。

參考文獻

1. P. T. Moseley, *Measurement Science and Technology*, **8**, 223 (1997).
2. S. P. S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings and A. Kulkarni, *The Australian Ceramics Society*, **50**, 23 (2014).
3. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang and R. Gao, *Sensors*, **10**, 2088 (2010).
4. L. Zhu and W. Zeng, *Sensors and Actuators A-Physical*, **267**, 242 (2017).
5. M. Hughes (2014). What Is Thin Film Deposition? Please refer to the web site:
<http://www.semicore.com/news/81-what-is-thin-film-deposition>. (March 8, 2019).
6. J. E. Greene, *Vacuum Science & Technology A*, **35** (5), 05C204 (2017).
7. Y. Liu, W. Yang and D. Hou, *Superlattices and Microstructures*, **43** (2) 93 (2008).
8. G. Sberveglieri, et al., *Sensor and Actuators B*, **121** (1), 208 (2007).
9. A. Vomiero, et al., *Thin Solid Films*, **515** (23), 8356 (2007).
10. R. S. Wanger and W. C. Ellis, *Apply Physics Letters*, **4** (5), 89 (1964).
11. H. J. Choi, "Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires.", In: Yi GC. (eds) *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*. NanoScience and Technology. Springer, Berlin, Heidelberg, (2012).
12. S. Sharma and M. Madou, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **370** (1967), 2448 (2012).
13. Q. Xu, et al., *Sensors and Actuators B*, **225**, 16 (2016).
14. Y. O. Wu, et al., *Sensors and Actuators B*, **195**, 181 (2014).
15. Z. Liu, et al., *Applied Physics Letters*, **90** (17), 173119 (2007).
16. S. W. Choi, A. Katoch, J. Zhang and S. S. Kim, *Sensors and Actuators B*, **176**, 585 (2013).
17. B. B. Wang, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, **587**, 82 (2014).
18. W. J. Tseng, et al., *Journal of the American Ceramic Society*, **96** (3), 719 (2013).
19. B.-Y. Yeh, P.-F. Huang and W. J. Tseng, *Nanotechnology*, **28** (4), 045501 (2016).
20. Y. Engel, et al., *Angewandte Chemie International Edition*, **49** (38) 6830 (2010).
21. B.-Y. Yeh, B.-S. Jian, G.-J. Wang and W. J. Tseng, *RSC Advances*, **7** (78), 49605 (2017).



楊力儼先生現為國立中興大學材料科學與工程學系碩士生。

Li-Yan Yang is currently a M.S. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Chung

Hsing University.



柯廷勳先生現為國立中興大學材料科學與工程學系碩士生。

Ting-Syun Ken is currently a M.S. student in the Department of Materials Science and Engineering at National

Chung Hsing University.



曾文甲先生為美國羅徹斯特大學材料科學博士，現為國立中興大學材料科學與工程學系教授。

Wenjea J. Tseng received his Ph.D. in Materials Science from University

of Rochester, USA. He is currently a professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Chung Hsing University.