

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0320

基于 Ag-In₂O₃ 的碳基 FET 型室温甲烷传感器研究

张 勇^{1,2}, 许 浩¹, 刘勃豪¹

(1.湘潭大学 物理与光电工程学院, 湖南 湘潭 411105;

2.湖南先进传感与信息技术创新研究院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 甲烷(CH₄)作为一种相对清洁的化石能源在居民生活与工业生产领域应用广泛,但其泄漏带来的安全隐患不容忽视,研发无须加热的室温CH₄传感器对安全检测意义重大。目前室温CH₄传感器因室温环境难以提供反应所需的活化能,致使气敏信号微弱,存在灵敏度低、检测下限高的不足。为此,设计了一种基于Ag掺杂氧化铟(Ag-In₂O₃)敏感材料的碳基场效应晶体管(FET)型传感器,利用Ag的催化作用降低CH₄在In₂O₃表面反应所需的活化能,同时结合FET具有对微弱信号的放大能力,实现在室温环境下对体积分数 $20\times 10^{-6}\sim 500\times 10^{-6}$ CH₄的检测。该传感器具备检测下限低(体积分数 20×10^{-6})、抗湿性能良好、重复性优异(相对标准偏差小于5%)、长期稳定性较好等优点,可为开发高性能室温CH₄传感器提供参考。

关键词: 甲烷; 室温检测; 场效应晶体管; 碳纳米管; Ag-In₂O₃

中图分类号: TP212

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132(2025)06-0031-10

甲烷(CH₄)作为具有应用价值的相对清洁化石能源,在燃料供给、发电及化工原料生产等领域发挥着重要作用,但其泄漏造成的安全隐患不容忽视。美国国家职业安全卫生研究所(NIOSH)规定:CH₄的健康接触限值为体积分数 $1\,000\times 10^{-6}$,更高的体积分数可能导致人员窒息、爆燃,甚至爆炸,严重威胁人类安全^[1-3]。为实现对CH₄上述阈值的预警,根据我国《作业场所环境气体检测报警仪器通用技术要求》^[4],对工作场所二级报警检测设限,须对体积分数低至 100×10^{-6} CH₄进行精确检测,这对检测CH₄提出了较高要求。目前,CH₄的检测方式主要包括光谱分析^[5]、色谱分析^[6]、质谱分析^[7]和传感器分析^[8-9]等,前三种方式因成本高、便携性差而难以普及。相比之下,传感器分析成本低、便携性好,因此广受关注。

传感器气敏性能的关键在于对敏感材料的选择。在众多敏感材料中,金属氧化物半导体(MOS)材料因其成本低、灵敏度高、稳定性良好成为CH₄

传感器的主流敏感材料^[10-12]。其中氧化铟(In₂O₃)凭借其使用寿命较长以及对CH₄的特异性吸附,成为理想的CH₄敏感材料^[13-14]。然而,大多数In₂O₃基传感器须在高温(200~500℃)环境下工作,这为传感器在矿井等密闭环境中应用带来了潜在的安全风险。尽管室温环境下CH₄传感器可以提升检测的安全性,但灵敏度低、检测下限较高等不足制约了这类传感器的应用。原因在于室温环境下难以提供CH₄反应所需的活化能,导致气敏信号微弱。因此,如何在室温下实现更灵敏的检测是CH₄传感器面向安全检测应用的难点和亟待解决的问题。

为提升传感器在室温环境下的检测能力,须降低CH₄反应所需的活化能。贵金属修饰敏感材料可降低CH₄反应所需的活化能,进而提升传感器在较低温度下的响应值^[15]。Xue等^[16]设计了一种Pt修饰氧化锡(SnO₂)的化学电阻型传感器,在100℃时对体积分数 500×10^{-6} CH₄的响应值为1.96%,是单一SnO₂传感器响应值的2倍;Zhang等^[17]利用

收稿日期: 2025-03-25

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(62471425, 62071410)

第一作者: 张 勇, 教授, 主要研究方向为气体、湿度传感器。E-mail: zhangyong@xtu.edu.cn

Au 修饰氧化锌 (ZnO) 作为 CH_4 的敏感材料, 传感器在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时对体积分数 $100\times 10^{-6}\text{ CH}_4$ 的响应值为 4.16% 。除上述贵金属外, Ag 不仅对 CH_4 催化活性高, 同时具有良好的导电性和稳定性, 而且价格相对低廉, 是理想的修饰材料。Wang 等^[18]制备了一种基于 Ag 修饰 In_2O_3 敏感材料的传感器, 显著降低了传感器的工作温度 (从 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $120\text{ }^\circ\text{C}$)。Wang 等^[19]制备了一种基于 Ag 修饰 ZnO 复合敏感材料的传感器, 与单一 ZnO 传感器相比, 其在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时对体积分数 $500\times 10^{-6}\text{ CH}_4$ 的响应值提高显著。尽管贵金属修饰在一定程度上降低了传感器的工作温度, 但在室温环境下仍然难以检测到 CH_4 。原因是在室温环境下, CH_4 反应所需活化能过高, 难以在材料表面发生反应, 导致气敏信号微弱。因此, 如何通过器件特性放大微弱的气敏信号成为实现室温环境下精准检测 CH_4 的关键。

近年来, 随着半导体技术的飞速发展, 场效应晶体管 (FET) 型气体传感器因其集成度高、尺寸小以及互补金属氧化物半导体 (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, CMOS) 工艺兼容性良好等优势受到广泛关注。利用 FET 的信号放大特性可以提升传感器对低浓度气体的检测性能。Huang 等^[20]设计了一种基于 SnO_2 量子点敏感材料的浮栅型 FET 传感器, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时可以检测到体积分数为 10^{-9} 量级的一氧化碳 (CO), 但由于室温环境下难以为 CO 反应提供充足的活化能, 使得该传感器在室温环境下的响应值急剧减小。Ji 等^[21]利用 FET 可以放大气敏信号的特点, 实现了在室温环境下对体积分数 $100\times 10^{-6}\text{ CH}_4$ 的检测, 但其响应值仅为 1.69% 。制约 FET 传感器响应值大小的原因在于敏感材料与气体反应所需的活化能不足。因此, 利用贵金属修饰敏感材料有助于进一步提升 FET 气体传感器的响应值。

作为国际上最前沿的碳基电子器件之一, 碳基 FET 采用具有较长平均载流子自由程的碳纳米管 (CNT) 作为沟道, 其载流子散射显著下降的特性降低了碳基场效应晶体管的基线噪声, 有利于提升低浓度气体检测的信噪比^[22]。基于此, 本文开发了一种 Ag 修饰 In_2O_3 (Ag- In_2O_3) 气敏薄膜的碳基 FET 传感器, 通过贵金属修饰来降低 CH_4 反应的活化能, 利用 FET 具有放大信号的特性, 在最佳

背栅电压驱动下实现对体积分数 $20\times 10^{-6}\sim 500\times 10^{-6}\text{ CH}_4$ 的室温检测; 同时, 系统研究了该传感器的敏感机理以及 Ag 对 In_2O_3 基传感器的增敏机制。研究结果可为室温环境下高性能气体传感器设计与优化提供参考。

1 实验部分

1.1 敏感材料与传感器的制备

所有化学材料和试剂均购自阿拉丁生化科技有限公司。 In_2O_3 纳米材料的制备方法如下: 首先将 2 mmol 的 $\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 16 mL 甘油和 60 mL 异丙醇混合, 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌 30 min (搅拌速率 600 r/min), 直至形成均匀溶液; 然后将该溶液密封在聚四氟乙烯衬里的高压反应釜中, 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 3 h ; 最后将沉淀物离心分离, 用蒸馏水和乙醇交替洗涤数次后干燥, 在空气环境下 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 3 h , 获得 In_2O_3 材料。Ag- In_2O_3 纳米材料的制备方法如下: 首先将 0.2 mmol 的 In_2O_3 材料加入到 20 mL 去离子水中超声分散; 接着将 0.015 mmol 的 AgNO_3 和 0.1 mmol 的 NaOH 与上述分散液混合并搅拌 4 h ; 然后用去离子水和乙醇洗涤数次, 并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h ; 最后将干燥后样品置于马弗炉中, 在空气环境下 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 1 h , 得到 Ag- In_2O_3 纳米复合材料。

碳基 FET 气体传感器的制备流程如图 1 所示。

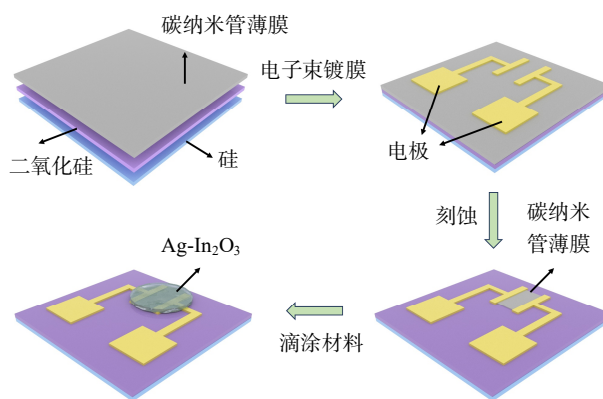


图 1 传感器制备流程

首先采用激光直写光刻技术在带有 CNT 薄膜的硅片表面定义源漏电极的图形; 接着通过电子束蒸发依次沉积 Ti/Pd/Au (厚度分别为 0.6 、 20.0 、 40.0 nm), Ti 与 CNT 表现出良好的浸润性, 能够紧密附着在 CNT 表面, 并作为源漏电极与 CNT 之

间的黏合层,降低电极与 CNT 之间的接触电阻,提升器件的长期可靠性,Pd 作为一种高功函数金属(约 5.1 eV)可与 CNT 形成欧姆接触,从而进一步降低接触电阻,Au 作为最外层金属,其延展性和稳定性适合封装需求,且与 Pd 兼容性较好,不会引发界面问题^[23];然后再次采用激光直写光刻技术定义沟道区域,通过反应离子刻蚀(氧气与四氟化碳体积比为 4:1 的混气环境,射频功率为 60 W,偏置电压为 200 V,蚀刻 60 s)去除多余的 CNT,得到 300 μm×600 μm 的沟道;最后在 CNTs 沟道上滴涂 1 μL 的 Ag-In₂O₃ 纳米复合材料水分散液(1.35 g/L),60 ℃干燥后得到传感器。

1.2 表征与传感器的测试

采用多种表征技术对碳纳米管薄膜和 Ag-In₂O₃ 纳米复合材料进行分析。拉曼光谱用于评估 CNT 的缺陷程度和直径,场发射电子显微镜(SEM)用于提供碳纳米管薄膜和 Ag-In₂O₃ 纳米复合材料的形貌信息;利用 X 射线能谱仪(EDS)分析 Ag-In₂O₃ 纳米复合材料的化学组成;利用 X 射线衍射仪(XRD)确认 Ag-In₂O₃ 纳米复合材料的晶相信息。

图 2 为传感器实物、光学照片以及测试系统示意图。采用 DGL-III 型湿度可控气液分配系统(北京艾立特科技有限公司)进行动态配气,空气(21% O₂、79% N₂)与 CH₄(1% CH₄、99% N₂)购自大连大特气体有限公司。通过调控各组分的流量比例来实现不同浓度气体的配制,总气体流量恒定为 1 L/min。在室温(25 ℃)环境下采用智能气敏分析系统(北京艾立特科技有限公司)测试碳基 FET 传感器的电学和气敏性能,该系统通过数模转换(ADC)方式处理信号,采样频率为 1 Hz。测试过程中固定源漏偏置电压($V_{ds}=-0.1$ V),探究不同背栅电压下气体对传感器电流 I_{ds} 的影响。文中传感器的响应值定义为

$$\frac{|I_g - I_a|}{I_a} \times 100\%$$

器件恢复率定义为^[24]

$$\frac{|I_g - I_r|}{I_g - I_a} \times 100\%$$

式中: I_a 和 I_g 分别表示空气背景和目标气体环境下传感器电流; I_r 表示恢复终态下传感器电流。

相对标准偏差为

$$R_x = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\%$$

式中: R_x 表示相对标准偏差; x_i 表示实验中单次测得的数值(如响应值、亚阈值摆幅和开关比等), $i=1,2,\dots,n$; $\bar{x}$ 表示平均值; n 表示抽取目标值的数量。

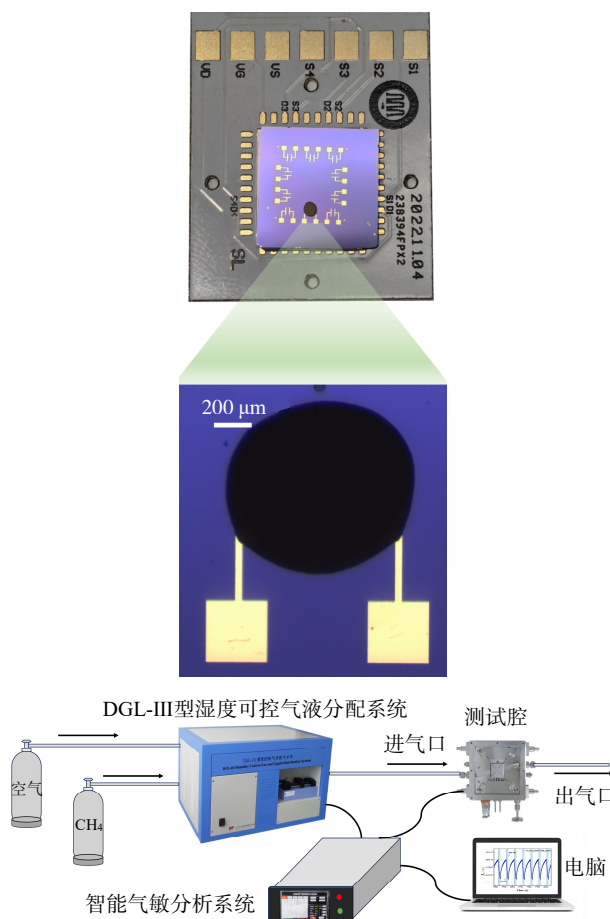


图 2 传感器实物、光学照片以及测试系统示意图

2 结果与讨论

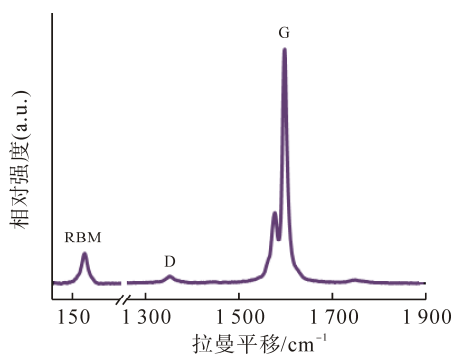
2.1 表征

低缺陷 CNTs 薄膜具有超长的载流子平均自由程,有利于提升碳基 FET 气体传感器对低浓度气体气敏信号的信噪比,是实现优异气敏性能的关键因素。为表征 CNTs 薄膜的纯度和缺陷占比,图 3 (a)展示了 CNTs 薄膜的拉曼光谱,可以观察到三个特征峰,分别为径向呼吸(RBM)峰(170 cm⁻¹)、缺陷诱导(D)峰(1340 cm⁻¹)、石墨(G)峰(1590 cm⁻¹),这与 CNTs 的典型拉曼特征峰位相符^[25]。较高的 G 峰与 D 峰强度比(27)表明,

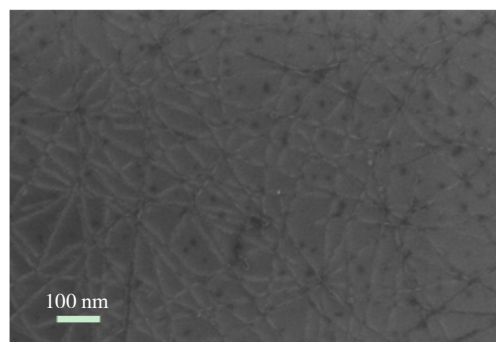
CNTs 纯度高、缺陷少,显著降低了载流子在传输过程中遭受的晶格散射几率,提高了载流子的平均自由程^[26]。此外,根据 RBM 峰位置,可计算得到单根 CNT 厚度约为 1.45 nm^[27]。同时可观察到整个 CNTs 薄膜中 CNT 堆叠数较少,推断 CNTs 薄膜厚度为几个纳米,这有助于提升敏感材料对 CNTs 的电学调控能力,从而提高传感器的灵敏度^[27]。

图 3 (b) 为 CNTs 薄膜的 SEM 图像,展示了 CNTs 在沟道区域均匀分布并形成的随机网络结构,清晰的刻蚀界面(图 3 (c))证实了沟道区域制备的可控性。图 3 (d) 展示了 Ag-In₂O₃ 纳米复

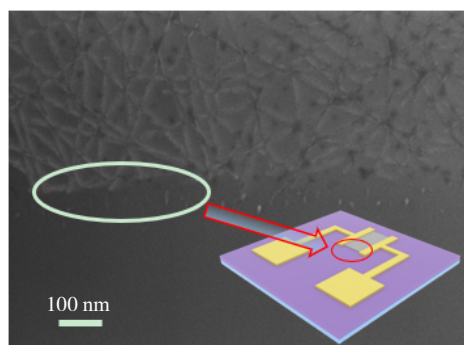
合材料的 XRD 图谱,可观察到 In₂O₃ 衍射峰与 In₂O₃ 立方晶相(JCPDS#06-0416)的标准衍射峰高度吻合。对于 Ag-In₂O₃,除了 In₂O₃ 特征峰外,还可观察到 Ag 的(111)、(200)、(220)、(311)特征峰(JCPDS#01-1164),证实了复合材料中 Ag 的存在。通过 Ag-In₂O₃ 复合敏感材料的 SEM 形貌(图 3 (e))可知,材料整体呈现疏松多孔结构、比表面积大,有利于捕获更多的气体分子,从而提升传感器的气敏性能。图 3 (f) 展示了 Ag-In₂O₃ 敏感材料的 EDS 元素分布,可观察到 In、O、Ag 元素均匀分布在材料表面,证明 Ag 在 In₂O₃ 中均匀掺杂。



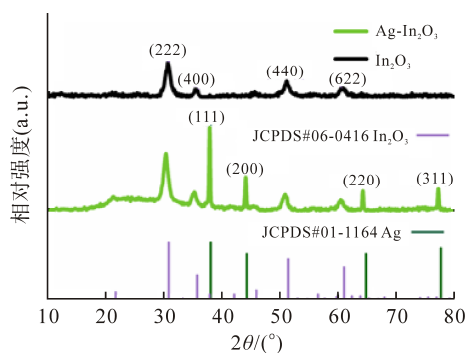
(a) CNTs 薄膜的拉曼光谱



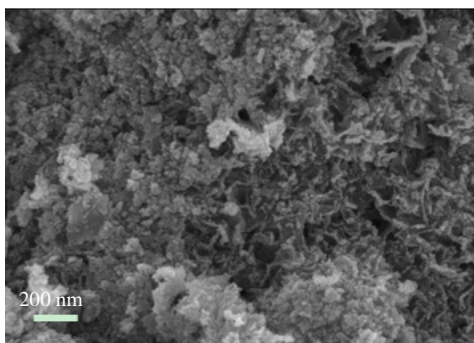
(b) CNTs 薄膜的 SEM 形貌



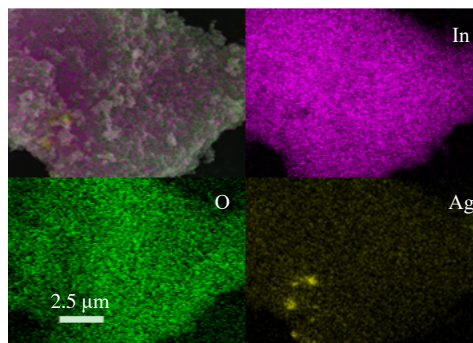
(c) CNTs 蚀刻界面的 SEM 形貌



(d) Ag-In₂O₃ 纳米复合材料的 XRD 图谱



(e) Ag-In₂O₃ 敏感材料的 SEM 形貌



(f) Ag-In₂O₃ 敏感材料的 EDS 元素分布

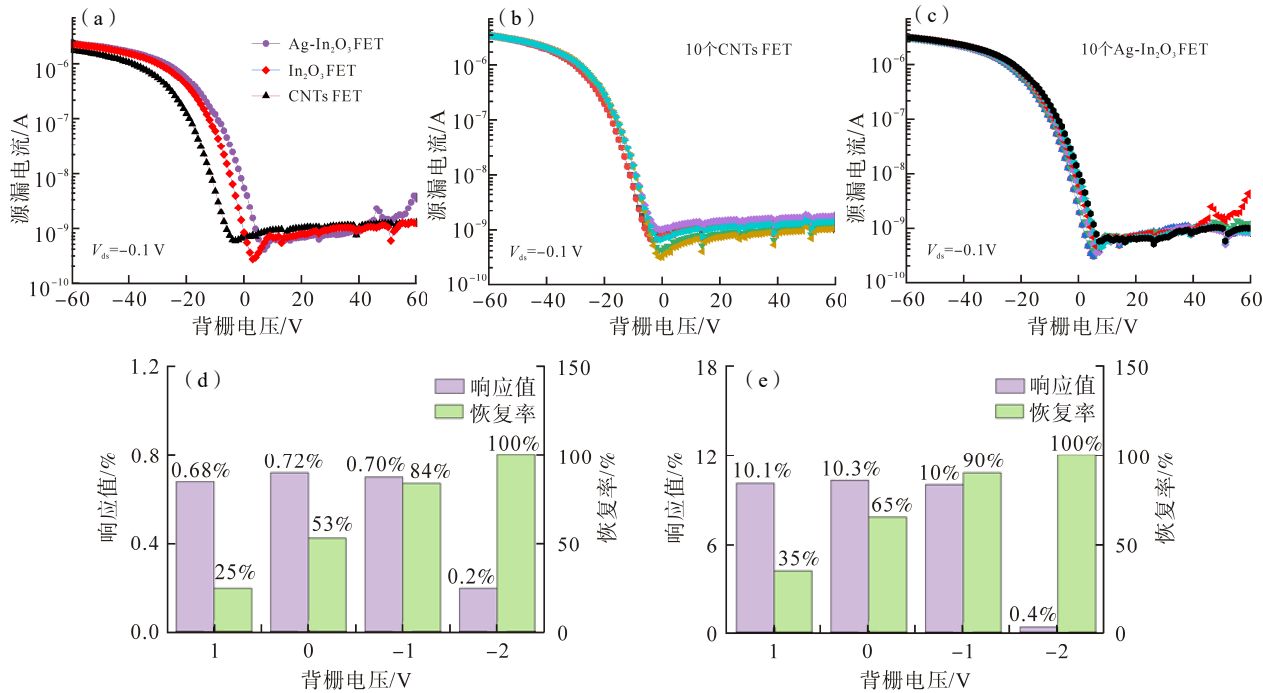
图 3 FET 传感器沟道与敏感材料表征

2.2 传感器的电学性能与最佳工作背栅电压

图 4 (a) 为未附着敏感薄膜 (CNTs FET) 与附着 In₂O₃ (In₂O₃ FET)、Ag-In₂O₃ (Ag-In₂O₃ FET) 敏感薄膜后 FET 传感器的转移特性曲线对比。与 CNTs FET 传感器相比, 由于敏感材料的引入改变了栅极材料的功函数^[28], In₂O₃ FET 与 Ag-In₂O₃ FET 传感器的转移特性曲线出现了水平偏移。在背栅电压 -60~60 V 区间内, 分别测试 10 个 CNTs FET 传感器与 10 个 Ag-In₂O₃ FET 传感器的转移特性曲线 (图 4 (b) 和图 4 (c)), 传感器的开关比超过 3 个数量级, 开关特性良好。随机抽取 6 个器件进行计算, CNTs FET 亚阈值摆幅 (SS) 的相对标准

偏差 (R_{SS}) 为 6.99%, 开关比 (I_{on}/I_{off}) 的相对标准偏差 (R_I) 为 6.99%; 而 Ag-In₂O₃ FET 的 R_{SS} 为 2.39%, R_I 为 4.96%。相关参数见表 1, 结果表明传感器批次一致性良好。

背栅电压是影响 FET 传感器气敏性能的重要参数, 图 4 (d) 展示了 In₂O₃ FET 传感器在不同背栅电压 (1、0、-1、-2 V) 下对体积分数 100×10^{-6} CH₄ 的响应值与恢复率。当背栅电压 -1~1 V 时, 响应值无明显变化, 恢复率在背栅电压为 -1 V 时最高 (83%), 1 V 时最低 (25%)。当背栅电压为 -2 V 时, 传感器虽可完全恢复 (100%), 但其响应值急剧下降 (0.2%)。



(a) In₂O₃、Ag-In₂O₃ FET 传感器和 CNTs FET 传感器的转移特性曲线; (b) 随机选择的 CNTs FET 传感器转移特性曲线; (c) 随机选择的 Ag-In₂O₃ FET 传感器转移特性曲线; (d) In₂O₃ FET 传感器在不同背栅电压下测试体积分数 100×10^{-6} CH₄ 的响应值和恢复率; (e) Ag-In₂O₃ FET 传感器在不同背栅电压下测试体积分数 100×10^{-6} CH₄ 的响应值和恢复率。

图 4 CNTs FET 与 Ag-In₂O₃ FET 传感器的电学性能与最佳工作背栅电压对比

表 1 器件相关参数的具体数据及相对标准偏差

器件	CNT FET	CNT	Ag-In ₂ O ₃	Ag-In ₂ O ₃	CNT FET	CNT	Ag-In ₂ O ₃ FET	Ag-In ₂ O ₃
	SS/(V·dec ⁻¹)	$R_{SS}/\%$	FET SS/(V·dec ⁻¹)	$R_{SS}/\%$	I_{on}/I_{off}	$R_I/\%$	I_{on}/I_{off}	$R_I/\%$
器件 1	8.43	6.99	8.49	2.39	1 132.12	6.99	1 063.52	4.96
器件 2	10.07		8.75		980.23		994.44	
器件 3	9.03		8.33		970.14		980.32	
器件 4	8.63		8.24		1 045.45		1 100.81	
器件 5	9.74		8.68		963.36		1 040.67	
器件 6	9.52		8.37		1 100.46		970.41	

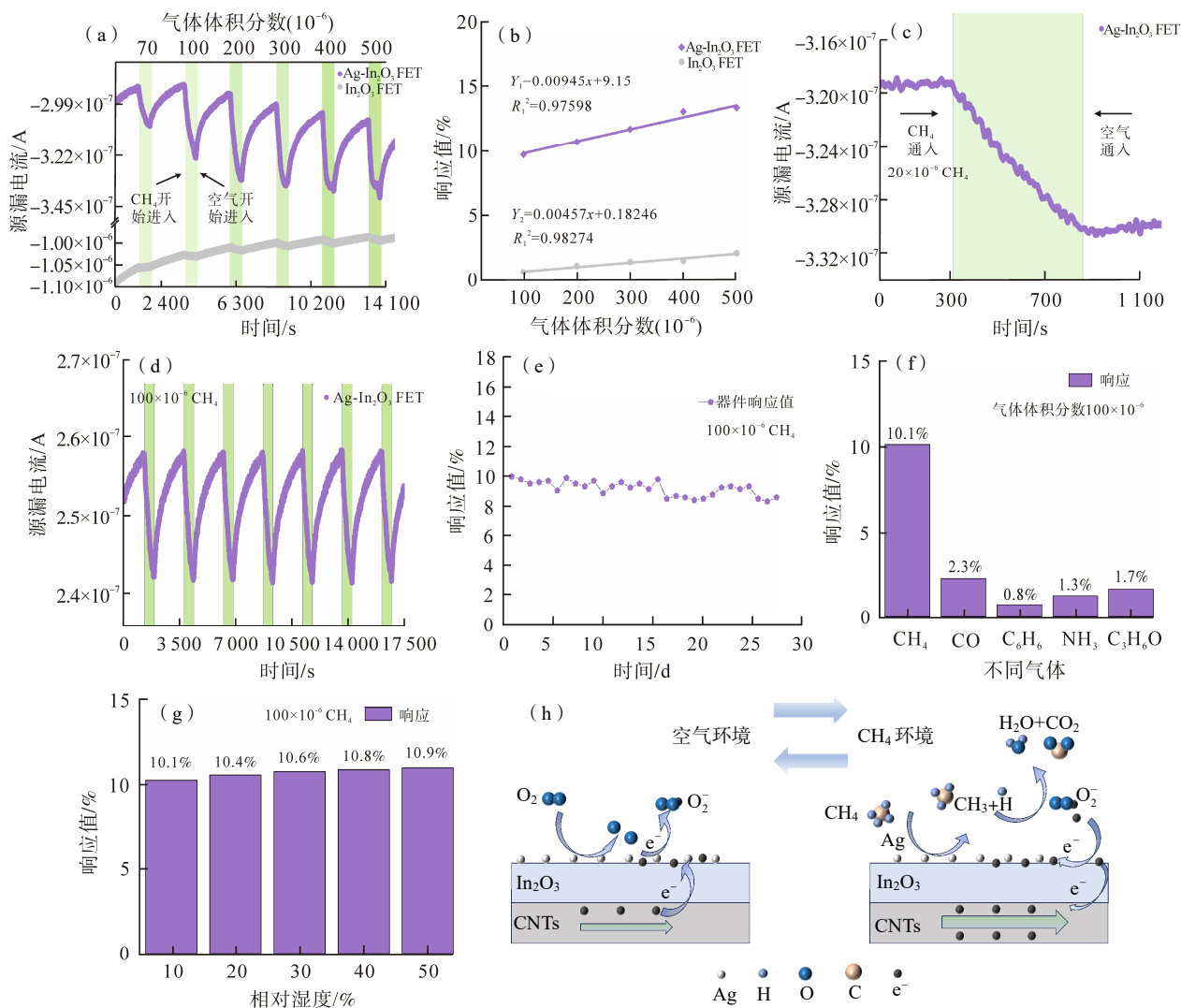
图 4 (e) 展示了 Ag-In₂O₃ FET 传感器在不同背栅电压 (1、0、-1、-2 V) 下对体积分数 100×10^{-6} CH₄ 的响应值与恢复率。当背栅电压在 -1~1 V 时, 响应值未发现明显变化, 恢复率在背栅电压为 -1 V 时最高 (90%), 1 V 时最低 (35%)。可以发现, In₂O₃ FET 传感器的响应值与恢复率的变化趋势与 Ag-In₂O₃ FET 传感器一致。表明背栅电压为负值时能提升传感器的恢复能力, 但负电压过高会降低传感器的响应值, 而背栅电压为正值时不利于提升传感器的恢复率, 原因是负电压产生的偏置电场能加快 CH₄ 的解吸附, 从而提升传感器的恢复能力, 正电压抑制了 CH₄ 的解吸附, 导致传感器恢复率下降^[29]。

此外, 过高的负电压会导致 CH₄ 的解吸附能力大于吸附能力, 从而降低传感器的响应值。

综上所述, 为了使传感器具有良好的响应和恢复能力, 选择背栅电压为 -1 V 进行后续气敏性能测试。

2.3 传感器的气敏性能与机理

图 5 (a) 为 In₂O₃ FET 传感器和 Ag-In₂O₃ FET 传感器对 CH₄ 浓度梯度 (体积分数 70×10^{-6} ~ 500×10^{-6}) 测试。通入 CH₄ 后, In₂O₃ FET 传感器的电流几乎无变化, 表明 In₂O₃ FET 传感器对 CH₄ 不敏感; 而 Ag-In₂O₃ FET 传感器对 CH₄ 有明显的电流变化, 表明 Ag 修饰可提升 In₂O₃ 基传感器的性能。



(a) In₂O₃ FET 和 Ag-In₂O₃ FET 传感器对体积分数 70×10^{-6} ~ 500×10^{-6} CH₄ 动态气敏响应曲线; (b) 响应值拟合曲线对比; (c) Ag-In₂O₃ FET 传感器的检测下限; (d) Ag-In₂O₃ FET 传感器的重复性测试; (e) Ag-In₂O₃ FET 传感器的长期稳定性; (f) Ag-In₂O₃ FET 传感器的选择性; (g) Ag-In₂O₃ FET 传感器的抗湿性; (h) Ag-In₂O₃ FET 传感器的敏感机理。

图 5 Ag-In₂O₃ FET 传感器的气敏性能与敏感机理

图 5(b) 是 In₂O₃ FET 传感器和 Ag-In₂O₃ FET 传感器的响应值拟合曲线, 可见 Ag-In₂O₃ FET 传感器对 CH₄ 浓度梯度 (体积分数 $100 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$) 具有良好的线性检测能力。结合表 2 数据可发现, 相同体积分数 CH₄, Ag-In₂O₃ FET 传感器的响应值是 In₂O₃ FET 传感器的 7 倍以上。

表 2 Ag-In₂O₃ FET 传感器与 In₂O₃ FET 传感器的 CH₄ 响应值对比

CH ₄ 体积 分数	Ag-In ₂ O ₃ FET 传感器响应值/%	In ₂ O ₃ FET 传感器响应值/%	响应值 比值
100×10^{-6}	10.00	0.70	14.29
200×10^{-6}	11.00	1.20	9.17
300×10^{-6}	12.00	1.50	8.00
400×10^{-6}	13.40	1.70	7.88
500×10^{-6}	14.00	2.00	7.00

注: 响应值比值为 Ag-In₂O₃ FET 传感器响应值与 In₂O₃ FET 传感器响应值之比。

图 5(c) 是 Ag-In₂O₃ FET 传感器对体积分数 20×10^{-6} CH₄ 的测试结果, 其响应值为 3%, 表明该传感器检测下限较低。

图 5(d) 是 Ag-In₂O₃ FET 传感器对体积分数 100×10^{-6} CH₄ 的循环测试结果, 可以发现在 7 次响应-恢复循环过程中响应值和恢复率的相对标准偏差均不超过 5%, 表明传感器的重复性良好。

为验证传感器的长期稳定检测性能, 进行了 30 d 连续气敏测试, 结果如图 5(e) 所示。Ag-In₂O₃ FET 传感器的响应值在 30 d 内无明显衰减, 传感器响应值的相对标准偏差为 5.65%, 表明传感器具有较好的长期稳定性能, 具体数据见表 3。

表 3 Ag-In₂O₃ FET 传感器长期稳定性数据及其相对标准偏差计算结果

时间	x_i /%	$\bar{x}$ /%	$\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2 / \%^2$	R_F /%
第 1 天	10.70	10.17	1.65	5.65
第 5 天	10.60			
第 10 天	10.20			
第 15 天	9.80			
第 20 天	9.20			
第 25 天	10.50			

注: x_i 为响应值; $\bar{x}$ 为响应值的平均值; R_F 为相对标准偏差。

选择性是传感器在实际应用中须考虑的重要

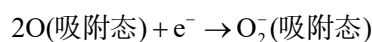
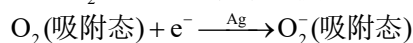
因素, 图 5(f) 为室温环境下 Ag-In₂O₃ FET 传感器对煤矿和工厂中常见的 CH₄、氨气 (NH₃)、CO、丙酮 (C₃H₆O) 和苯 (C₆H₆) 等不同气体气敏响应值的对比结果, 所有测试气体的体积分数均为 100×10^{-6} 。Ag-In₂O₃ FET 传感器对特定气体的选择比定义为器件对于干扰气体与 CH₄ 响应值的比值, 计算可得 NH₃、CO、C₃H₆O 和 C₆H₆ 的选择比分别为 13%、23%、17% 和 8%, 表明在相同浓度下干扰气体对 CH₄ 传感器的影响较小, 传感器具有良好的选择性^[30]。

在实际应用中需要考虑湿度对传感器气敏性能的影响, 图 5(g) 为 Ag-In₂O₃ FET 传感器在相对湿度为 10%~50% 环境下对体积分数 100×10^{-6} CH₄ 的响应值, 其相对标准偏差不超过 10%, 证明传感器抗湿性能良好。

综上所述, Ag-In₂O₃ FET 传感器在室温环境下具有检测下限低 (体积分数 20×10^{-6})、灵敏度高、可靠性良好的特性, 有望在环境监测中广泛应用。

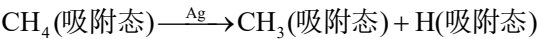
In₂O₃ FET 传感器的室温气敏机理解释如下: 吸附氧的种类和数目是气敏响应的关键, 主要存在三种形态: O₂⁻、O⁻ 和 O²⁻, 其种类取决于所处的环境温度。在室温环境下吸附氧的主要形式是 O₂⁻^[31], 因此氧气在室温环境下吸附在 n 型半导体 In₂O₃ 表面, 从 In₂O₃ 获取电子形成 O₂⁻^[32], 导致 In₂O₃ 电子浓度减少。为补充缺失的电子, CNTs 沟道倾向为 In₂O₃ 提供电子以减少两者之间的电子浓度差, 导致传感器在空气环境下 I_{ds} 变小。在 CH₄ 环境中, 由于 CH₄ 分子与 O₂ 之间发生氧化还原反应, 产生的电子被重新释放到 In₂O₃, 为了减少 In₂O₃ 与 CNT 之间的电子浓度差, 多余的电子将重新补充到 CNTs 沟道中, 使 I_{ds} 变大, CH₄ 和 O₂ 之间的反应活化能不足, 上述氧化还原反应效率较低, 导致 In₂O₃ 传感器在室温环境下气敏性能欠佳。

图 5(h) 为 Ag-In₂O₃ FET 传感器的气敏机理示意图。Ag 修饰可以促进氧分子解离成氧原子, 解离的氧原子吸附在 In₂O₃ 表面, 捕获 In₂O₃ 上的电子形成 O₂⁻^[18]。反应方程式为

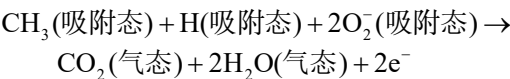


上述过程可增加氧气吸附量和氧气分子-离子转化率, 为 In₂O₃ 提供更多的 CH₄ 活性吸附位点^[18]。

当传感器暴露在 CH₄ 环境中, Ag 能够降低 CH₄ 中 C—H 键解离所需活化能, 促使 CH₄ 解离, 形成更多的高活性 CH₃ 和 H^[33], 反应方程式为



随后, 吸附在 In₂O₃ 表面的高活性 CH₃ 和 H 直接与预吸附的 O₂ 发生反应, 反应方程式为^[34]



上述反应进一步加快了 CH₄ 的分解与吸附, 导致 In₂O₃ 表面电子浓度增大, Ag-In₂O₃ 传感器 I_{ds} 变化更为剧烈。总之, 采用 Ag-In₂O₃ 作为敏感材料能够在室温环境下有效捕获 CH₄ 分子, 从而实现室温环境下对低浓度 CH₄ 的检测。

表 4 为本研究与近年报道 CH₄ 气体传感器性能对比。从表 4 可见, 本研究设计的 Ag-In₂O₃ FET 气体传感器能够在室温环境下工作, 且 CH₄ 响应值较高, 表明本研究设计的 CH₄ 传感器具有较好的潜在应用前景。

表 4 本研究和近年报道 CH₄ 传感器的性能对比

敏感材料	传感器类型	工作温度/℃	CH ₄ 体积分数	响应值/%	参考文献
Pt 修饰 SnO ₂	电阻型	25	500×10 ⁻⁶	1.96	[16]
Au 修饰 ZnO	电阻型	250	100×10 ⁻⁶	4.16	[17]
Pd/VO ₂ 修饰 CNT	FET 型	25	100×10 ⁻⁶	1.69	[21]
Pd 修饰 SnO ₂	电阻型	340	100×10 ⁻⁶	4.38	[35]
Ag 修饰 ZnO	电阻型	270	500×10 ⁻⁶	2.29	[36]
V ₂ O ₅	电阻型	25	100×10 ⁻⁶	0.25	[37]
Ag 掺杂 In ₂ O ₃	FET 型	25	100×10 ⁻⁶	10.00	本文

3 结论

通过微纳米加工工艺制备了一种 Ag-In₂O₃ 碳基 FET 气体传感器。基于 Ag 的催化作用以及 FET 对微弱气敏信号的放大效应, 该传感器具备室温环境下对 CH₄ 的较好检测性能。与单一 In₂O₃ FET 传感器相比, Ag-In₂O₃ FET 传感器在室温环境下对体

积分数 70×10⁻⁶~500×10⁻⁶ CH₄ 展现出优异的气敏性能。进一步研究发现, 该传感器不仅检测下限低 (体积分数 20×10⁻⁶), 且抗湿性、可重复性和稳定性良好。同时, 揭示了传感器的气敏机理以及 Ag 催化特性对传感器气敏性能的提升机制。研究结果可为开发高性能 CH₄ 气体传感器提供参考, 并可将其应用于工业安全的预警领域。

参考文献:

[1] ALDHAFEERI T, TRAN M K, VROLYK R, et al. A review of methane gas detection sensors: recent developments and future perspectives[J]. *Inventions*, 2020, 5(3):28.

[2] KGOMO M B, SHINGANGE K, NEMUFULWI M I, et al. Belt-like In₂O₃ based sensor for methane detection: influence of morphological, surface defects and textural behavior[J]. *Materials research bulletin*, 2023, 158: 112076.

[3] SHABDIN N H, TAMUNAIDU P, RAMBAT S, et al. Greenhouse gas emissions trend in old landfill, Malaysia [J]. *Chemical engineering transactions*, 2019, 72:211-216.

[4] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 作业场所环境气体检测报警仪器 通用技术要求: GB 12358—2024[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.

[5] SHEMSHAD J, AMINOSSADATI S M, KIZIL M S. A review of developments in near infrared methane detection based on tunable diode laser[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2012, 171:77-92.

[6] LI C F, JI Q G, FU X S, et al. Low-cost detection of methane gas in rice cultivation by gas chromatography-flame ionization detector based on manual injection and split pattern[J]. *Molecules*, 2022, 27(13):3968.

[7] MAO X F, ZHENG P C, WANG X F, et al. Breath methane detection based on all-optical photoacoustic spectrometer[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2017, 239:1257-1260.

[8] GUPTA S, KNOEPFEL A, ZOU H Y, et al. Investigations of methane gas sensor based on biasing operation of n-ZnO nanorods/p-Si assembled diode and Pd functionalized Schottky junctions[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2023, 392:134030.

[9] 刘勃豪, 谢光忠, 段再华, 等. 一体化摩擦电自供能气湿传感器研究进展[J]. *电子学报*, 2024, 52(2):660-677.

[10] LIU F M, ZHANG Y Q, YU Y S, et al. Enhanced sensing performance of catalytic combustion methane sensor by using Pd nanorod/γ-AL₂O₃[J]. *Sensors and actuators B:*

- chemical, 2011, 160(1):1091-1097.
- [11] SHAALAN N M, RASHAD M, MOHARRAM A H, et al. Promising methane gas sensor synthesized by microwave-assisted Co₃O₄ nanoparticles[J]. Materials science in semiconductor processing, 2016, 46:1-5.
- [12] FU L, YOU S X, LI G J, et al. Application of semiconductor metal oxide in chemiresistive methane gas sensor: recent developments and future perspectives[J]. Molecules, 2023, 28(18):6710.
- [13] SHAALAN N M, HAMAD D, SABER O. Co-evaporated CuO-doped In₂O₃ 1D-nanostructure for reversible CH₄ detection at low temperatures: structural phase change and properties[J]. Materials, 2019, 12(24):4073.
- [14] XUE D P, WANG Y, ZHANG Z Y, et al. Porous In₂O₃ nanospheres with high methane sensitivity: a combined experimental and first-principle study[J]. Sensors and actuators A: physical, 2020, 305:111944.
- [15] ZHANG D Z, CHANG H Y, SUN Y E, et al. Fabrication of platinum-loaded cobalt oxide/molybdenum disulfide nanocomposite toward methane gas sensing at low temperature[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2017, 252:624-632.
- [16] XUE D P, WANG P T, ZHANG Z Y, et al. Enhanced methane sensing property of flower-like SnO₂ doped by Pt nanoparticles: a combined experimental and first-principle study[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2019, 296:126710.
- [17] ZHANG B, WANG Y, MENG X N, et al. High response methane sensor based on Au-modified hierarchical porous nanosheets-assembled ZnO microspheres[J]. Materials chemistry and physics, 2020, 250:123027.
- [18] WANG Y, SUN X Y, CAO J L. Enhanced methane sensing performance of Ag modified In₂O₃ microspheres [J]. Journal of alloys and compounds, 2022, 895:162557.
- [19] WANG Y, CUI Y Y, MENG X N, et al. A gas sensor based on Ag-modified ZnO flower-like microspheres: temperature-modulated dual selectivity to CO and CH₄[J]. Surfaces and interfaces, 2021, 24:101110.
- [20] HUANG Y, ZHOU Y, LIU Y W, et al. SnO₂/carbon nanotube floating-gate field-effect transistor gas sensor for ppb-level CO detection[J]. ACS applied nano materials, 2024, 7(14):16119-16126.
- [21] JI F F, HU J Y, ZHANG Y. Functionalized carbon-nanotubes-based thin-film transistor sensor for highly selective detection of methane at room temperature[J]. Chemosensors, 2023, 11(7):365.
- [22] LIU B H, CHEN Q Q, HU J Y, et al. Amplifying electron-donor signal of the “water gate” enabled low detection ability of a field-effect transistor-based humidity sensor[J]. Analytical chemistry, 2025, 97(5): 2779-2785.
- [23] SHI L, TANG P H, HU J Y, et al. A strategy for multigas identification using multielectrical parameters extracted from a single carbon-based field-effect transistor sensor [J]. ACS sensors, 2024, 9(6):3126-3136.
- [24] SUN Y, ZHANG Y. Wafer-scale floating-gate field effect transistor sensor built on carbon nanotubes film for ppb-level NO₂ detection[J]. Chemical engineering journal, 2023, 473:145480.
- [25] KALBAC M, HSIEH Y P, FARHAT H, et al. Defects in individual semiconducting single wall carbon nanotubes: Raman spectroscopic and *in situ* Raman spectro-electrochemical study[J]. Nano letters, 2010, 10(11): 4619-4626.
- [26] MA Y J, MA J S, LV Y L, et al. Effect of mono vacancy defect on the charge carrier mobility of carbon nanotubes: a case study on (10, 0) tube from first-principles[J]. Superlattices and microstructures, 2016, 99:140-144.
- [27] ZOU Q Q, LIU B, ZHANG Y. Design of an array structure for carbon-based field-effect-transistor type gas sensors to accurately identify trace gas species[J]. Journal of materials chemistry A, 2023, 11(29):15811-15820.
- [28] ZHANG Z Y, WANG S, DING L, et al. Self-aligned ballistic n-type single-walled carbon nanotube field-effect transistors with adjustable threshold voltage[J]. Nano letters, 2008, 8(11):3696-3701.
- [29] LEE S H, IM J S, KANG S C, et al. An increase in gas sensitivity and recovery of an MWCNT-based gas sensor system in response to an electric field[J]. Chemical physics letters, 2010, 497(4/5/6):191-195.
- [30] KIM S J, HWANG I S, KANG Y C, et al. Design of selective gas sensors using additive-loaded In₂O₃ hollow spheres prepared by combinatorial hydrothermal reactions[J]. Sensors, 2011, 11(11):10603-10614.
- [31] JIAO M Z, CHEN X Y, HU K X, et al. Recent developments of nanomaterials-based conductive type methane sensors[J]. Rare metals, 2021, 40(6):1515-1527.
- [32] MAJHI S M, RAI P, YU Y T. Facile approach to synthesize Au@ZnO core-shell nanoparticles and their application for highly sensitive and selective gas sensors [J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(18): 9462-9468.
- [33] TAIT S L, DOHNÁLEK Z, CAMPBELL C T, et al. Methane adsorption and dissociation and oxygen

- adsorption and reaction with CO on Pd nanoparticles on MgO(100) and on Pd(111)[J]. Surface science, 2005, 591(1/2/3):90-107.
- [34] WANG Y, MENG X N, YAO M X, et al. Enhanced CH₄ sensing properties of Pd modified ZnO nanosheets[J]. Ceramics international, 2019, 45(10):13150-13157.
- [35] YAO L J, LI Y X, RAN Y, et al. Construction of novel Pd-SnO₂ composite nanoporous structure as a high-response sensor for methane gas[J]. Journal of alloys and compounds, 2020, 826:154063.
- [36] HAN L Y, ZHANG S S, ZHANG B, et al. The rapid detection for methane of ZnO porous nanoflakes with the decoration of Ag nanoparticles[J]. Frontiers of materials science, 2021, 15(4):621-631.
- [37] BASU R, RESHMA P R, PRASAD A K, et al. Near room temperature CH₄ sensing and role of oxidation states for phase pure Wadsley V_nO_{2n+1} nanostructures[J]. Materials chemistry and physics, 2020, 248:122901.

A carbon-based FET-type room-temperature methane sensor based on Ag-In₂O₃

ZHANG Yong^{1,2}, XU Hao¹, LIU Bohao¹

(1.School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2.Hunan Institute of Advanced Sensing and Information Technology, Xiangtan 411105, China)

Abstract: As a relatively clean fossil fuel, methane (CH₄) is widely used in both residential life and industrial production. However, the safety hazards caused by its leakage cannot be ignored. Therefore, the development of room-temperature CH₄ sensors without heating is of great significance for safety monitoring. Room-temperature CH₄ sensors suffer from limitations such as low sensitivity and insufficient detection limits, which are primarily attributed to the insufficient activation energy provided at room temperature for the chemical reactions, resulting in the weak gas-induced sensing signals. To address these shortcomings, this work designed a carbon-based field-effect transistor (FET) sensor based on Ag-doped indium oxide (Ag-In₂O₃) sensing material. By combining the catalytic effect of Ag to reduce the reacting activation energy of CH₄ on the In₂O₃ surface and the weak sensing signal amplification capability of the FET, the Ag-In₂O₃ FET sensor successfully achieved a room temperature detection toward 70×10^{-6} – 500×10^{-6} of CH₄. The sensor also exhibited a low detection limit (20×10^{-6}), good humidity resistance, excellent repeatability (relative standard deviation<5%), and long-term stability. The research provides a new design concept for developing high-performance room-temperature methane sensors.

Keywords: methane; room-temperature detection; field-effect transistor; carbon nanotube; Ag-In₂O₃

(责任编辑 史小丽)