

陈 艾 主编

敏感材料与传感器



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

图书在版编目 (CIP) 数据

敏感材料与传感器/陈艾主编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 7
ISBN 7-5025-5969-8

I. 敏… II. 陈… III. 传感器 IV. TP212

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 081866 号

敏感材料与传感器

陈 艾 主编

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 林

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印刷

北京市兴顺印刷厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 25 $\frac{3}{4}$ 字数 460 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5969-8/TB·64

定 价: 55.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着近代科学技术的飞速发展,工农业生产乃至国防工业的迫切需求,信息技术、材料科学、能源工业以及生命科学等,已成为被世人共同认可的四大支柱性的学科领域。而在这些现代科技中,又无一不是与传感技术的进步与应用息息相关的。甚至有人认为,航天飞行器便是一个高性能传感器的综合体。一个现代电子设备,从信息的获取、信息的分析和处理,直到结果的读出和执行,往往都是与传感技术密切相关联的,其中尤其缺少不了对敏感材料和传感器的研究和开发。因此近年来从事该领域方向的教学与研究、产品开发、技术应用等方面的人员越来越多,其涉及的方向和部门也越来越广,发展速度十分迅猛。在本书的编撰过程中,仅作者所涉猎的国内有关传感器专著即逾百部。这些著作各具特色,各从不同的视点对相关的基本理论、结构特性和开发应用等各个层面进行了十分有益分析和论述。然而,也正是由于敏感材料的飞速发展、日新月异;对传感器性能的要求不断提高和更加严格;传感技术的外延及与相关科技领域的交叉更加突出;应用范围的日益扩展,社会也就十分迫切地希望能不断有新的参考资料和读物问世。

本书就是在这一背景下,应化学工业出版社的要求编写的。本书的编著者均为相关高校在该领域内从事教学、科研及技术开发多年的教师,书中归纳了大家多年来所开设课程的讲授资料,并参阅了大量国内外近期发表的专著和文献。全书以不同功能的敏感材料和与其相对应的传感器相结合分章编写,由于门类过于繁多,而本书所定篇幅有限,在内容的选定上,则只涉及理论相对成熟、当前应用最广的七大主要类型进行编写。此外,在绪论中对传感方式、传感效应机理、传感系统特性和模型作了综合性地介绍,第9章则对于当今十分具有发展前景的课题和新方向作了展望,以期引起读者的关注。

鉴于传感器特性本质上决定于敏感材料,而传感器自身较少有重大或特殊的结构设计。本书的特色在于,以不同功能类型的敏感材料为主线展开讨论,叙述中着重分析材料的物理性能及其形成机理,特别对于新型传感器常用的膜结构材料的制备及其特性,进行了较为深入的讨论。在力学量敏感材料一章中,特别提出了十分具有发展前景的电流变材料及其应用。在气敏材料及气体传感器一章中,从材料的电子结构及晶体结构出发,着重对当前具有气敏特性

的金属氧化物及气体传感器中具有显著推动作用的研究成果,包括作者本人的大量工作进行了阐述。在湿敏材料及传感器一章中,主要介绍了陶瓷、高分子和半导体型湿敏材料的湿敏机理,展望了湿度传感器的发展趋势;在磁敏材料与磁性传感器一章中,较系统地介绍了近年来十分引人关注的包括金属超晶格、多层膜、纳米颗粒合金膜、非连续多层膜中的巨磁电阻效应,以及非晶、纳米晶和薄膜中的巨磁阻抗效应及其传感器。

本书第1章、第2章、第9章由电子科技大学陈艾编写,第3章由电子科技大学周鸿仁编写,第4章由四川大学朱建国编写,第5章由四川大学余萍编写,第6章由电子科技大学黄书万和李燕编写,第7章由电子科技大学钟智勇编写,第8章由四川大学张其翼编写。全书由陈艾教授统稿。

本书可供从事该领域及相关学科的工程技术人员,以及大专院校的师生参考阅读,并希望能对我国传感技术事业的发展尽绵薄之力。

本书在立题及编辑出版过程中,始终得到化学工业出版社的热情支持和悉心帮助,在此谨深表感谢。作者尚对为本书的编写提出宝贵意见的电子科技大学王恩信教授,及给予热情支持的吴孟强副教授表示诚挚的谢意。

由于编著者学识水平及所掌握资料的局限,编辑出版时间仓促,书中缺陷、疏漏之处在所难免,在此诚盼读者不吝批评指正。

编 者

于电子科技大学东苑

2004年6月

内 容 提 要

由于敏感材料的日新月异,对传感器性能要求不断提高和更加严格,传感技术与相关科技领域的交叉与不断外延,应用领域的日益扩展,当今社会十分迫切地希望不断有新的参考资料和读物问世。本书辑纳了编著者多年来开设相关课程的讲授资料,参阅大量国内外近期发表的专著和文献,以不同功能的敏感材料和与其相对应的传感器相结合分章编写。由于门类过于繁多,篇幅有限,在几个章节的选定上,只涉及理论相对成熟、应用最广的七大主要类型,绪论对传感方式、传感效应机理、传感系统特性和模型作了综合性介绍,第9章对当今十分具有发展前景的课题和方向作了展望,以期引起读者的关注。

本书的特色在于以不同功能类型的敏感材料为主线展开讨论,着重分析物理性能及形成机理,特别对新型器件常用的膜结构材料的制备及特性,进行了较深入的讨论。

本书可供从事该领域及相关学科的工程技术人员,以及大专院校的师生参阅。

目 录

第 1 章 导论	1
1.1 概述	1
1.2 敏感材料类别	2
1.2.1 按工作原理分类	2
1.2.2 按功能类型分类	3
1.2.3 按材料结构类型分类	4
1.2.4 其他分类法	4
1.3 信号传感方式及材料传感效应机理	5
1.3.1 采用固定信号的直接传感方式	6
1.3.2 采用补偿信号的传感结构方式	7
1.3.3 采用差动信号的传感结构方式	8
1.3.4 采用平均信号的传感结构方式	8
1.3.5 采用零示法和反馈法方式	9
1.4 传感器系统的特性及其数学模型	11
1.4.1 传感器特性的静态模型及静态特性	11
1.4.2 传感器特性的动态模型及动态特性	18
1.5 传感技术与高新科技	23
1.5.1 传感器网络技术	23
1.5.2 传感器智能化及智能传感器结构	24
1.5.3 微电子-机械系统 (MEMS) 技术	25
1.5.4 传感器技术在现代探测控制系统中的应用	26
参考文献	26
第 2 章 力学量敏感材料与力传感器	27
2.1 金属应变材料与应变传感器	27
2.1.1 应变效应和电阻应变工作原理	27
2.1.2 应变计测量桥路	31
2.1.3 应变传感器应用实验——电阻应变片式电子秤	34
2.2 电容式力学量敏感材料与传感器	35

2.2.1 电容式力学量传感器工作原理	36
2.2.2 电容式力学量传感器的应用	41
2.3 压电材料及压电传感器	43
2.3.1 压电效应及压电方程	43
2.3.2 常见压电材料	49
2.3.3 压电元件的主要性能	57
2.3.4 压电敏感材料与传感器的应用	61
2.4 电流变材料及智能控制机构	67
2.4.1 概述	67
2.4.2 电流变现象和电流变效应	68
2.4.3 电流变体的结构及组成	71
2.4.4 电流变效应机理	74
2.4.5 电流变材料在智能控制中的应用实例	79
参考文献	84

第3章 温度敏感材料与温度传感器 85

3.1 金属电阻温度计	87
3.1.1 金属电阻温度计的工作原理	87
3.1.2 铂电阻温度计	91
3.1.3 铜电阻温度计	93
3.1.4 镍电阻温度计	95
3.1.5 铂薄膜温度传感器	96
3.1.6 厚膜铂电阻	98
3.2 热电式传感器	100
3.2.1 热电偶的工作原理	100
3.2.2 热电极材料及常用热电偶	103
3.2.3 热电偶的结构	105
3.2.4 热电偶冷端补偿方式	106
3.3 热敏电阻	107
3.3.1 工作原理	108
3.3.2 热敏电阻的主要特性	108
3.3.3 热敏电阻的主要参数	111
3.3.4 热敏电阻的结构和应用	112
3.3.5 SiC 薄膜热敏电阻	114
3.4 pn 结温度传感器	115

3.4.1 温敏二极管	115
3.4.2 温敏三极管	117
3.4.3 集成温度传感器	119
3.5 红外温度传感器	121
3.5.1 红外辐射的基本特性	121
3.5.2 红外传感器的分类和特性参数	122
3.5.3 热释电型红外温度传感器	126
参考文献	128
第4章 湿度敏感材料与湿敏传感器	129
4.1 概述	129
4.1.1 湿度的定义	129
4.1.2 湿度测定原理	130
4.1.3 湿度敏感材料及传感器发展简况	131
4.2 电解质湿度敏感材料	132
4.2.1 电解质感湿机理	132
4.2.2 LiCl 电解质	133
4.3 陶瓷湿度敏感材料	135
4.3.1 多孔陶瓷的感湿机理	135
4.3.2 尖晶石型陶瓷敏感材料	138
4.3.3 钙钛矿型结构陶瓷湿度敏感材料	145
4.3.4 厚膜型陶瓷湿度敏感材料	149
4.4 半导体结型与 MOS 型湿度敏感材料	153
4.4.1 SnO ₂ 结型湿敏敏感材料	153
4.4.2 半导体多孔 SiO ₂ 湿度敏感材料	154
4.4.3 硅 MOS 型 Al ₂ O ₃ 湿度敏感材料	156
4.5 高分子湿度敏感材料	158
4.5.1 高分子湿度敏感材料的分类	158
4.5.2 羟乙基纤维素碳湿度敏感材料	160
4.5.3 聚苯乙烯磺酸锂湿度敏感材料	164
4.6 湿度传感器	166
4.6.1 湿敏传感器的参数	166
4.6.2 湿敏传感器的种类	167
参考文献	174
第5章 气敏材料与气敏传感器	177

5.1 气敏传感器的分类	177
5.2 半导体气敏材料及气敏传感器	179
5.2.1 电阻式半导体气敏传感器器件结构	184
5.2.2 电阻式半导体气敏传感器工作原理及基本特性	190
5.2.3 电阻式半导体气敏传感器敏感材料	195
5.2.4 结型与 MOS 型半导体气敏传感器	206
5.3 燃烧式气体传感器	207
5.4 电化学气体传感器	208
5.4.1 固体电解质氧传感器	210
5.4.2 固体电解质 SO_x 传感器	211
5.4.3 固体电解质 CO_2 传感器	212
参考文献	212
第 6 章 光敏材料与光传感器	214
6.1 概述	214
6.2 光电导效应	217
6.2.1 本征光电导效应	218
6.2.2 杂质光电导效应	220
6.2.3 杂质光电导与本征光电导的比较	220
6.2.4 光电导探测器种类和结构	222
6.2.5 光导探测器材料	223
6.3 光生伏特效应	225
6.3.1 p-n 结光生伏特效应	225
6.3.2 肖特基势垒光生伏特效应	227
6.3.3 异质结光生伏特效应	229
6.3.4 体积光生伏特效应	230
6.3.5 光伏型光敏传感器	232
6.4 外光电效应与光电管	242
6.4.1 金属光电发射	242
6.4.2 碱金属光电发射	243
6.4.3 半导体光电发射	244
6.4.4 光电管和光电倍增管	247
6.5 固体图像传感器	249
6.6 与光有关的效应	254
6.6.1 线性光学与非线性光学	254

6.6.2	电光效应	256
6.6.3	磁光效应	258
6.6.4	光与运动物体有关的效应	260
6.6.5	喇曼和布里渊效应	262
6.6.6	声光效应和压光效应	264
6.7	光纤材料及传感器	266
6.7.1	光纤的基本结构	266
6.7.2	光纤的传输特性	268
6.7.3	光纤传感器	273
	参考文献	277
第7章	磁性敏感材料与磁传感器	279
7.1	概述	279
7.2	霍尔传感器	283
7.2.1	霍尔效应	283
7.2.2	霍尔传感器材料	286
7.2.3	霍尔传感器的结构与特性	287
7.2.4	霍尔传感器的典型应用	294
7.3	磁电阻材料与传感器	298
7.3.1	引言	298
7.3.2	非磁体的磁电阻效应——洛伦兹磁电阻效应	300
7.3.3	各向异性磁电阻效应及传感器	303
7.3.4	巨磁电阻效应及传感器	304
7.4	巨磁阻抗效应与传感器	318
7.4.1	巨磁阻抗效应	318
7.4.2	巨磁阻抗材料与性能	319
7.4.3	巨磁阻抗效应的应用	322
7.5	磁致伸缩材料与传感器	323
7.5.1	引言	323
7.5.2	磁致伸缩效应的表征	324
7.5.3	巨磁致伸缩材料	327
7.5.4	磁致伸缩传感器的应用	329
7.6	磁通门传感技术	333
7.6.1	磁通门的基本原理	333
7.6.2	磁通门传感器探头磁芯材料	335

7.6.3 微型磁通门传感器	335
参考文献	338
第8章 生物医学敏感材料及生物传感器	340
8.1 概述	340
8.1.1 生物功能物质分子识别原理	340
8.1.2 生物传感器的分类	343
8.2 生物敏感膜的固定技术	343
8.2.1 生物组分固定化方法的类别	343
8.2.2 吸附法	344
8.2.3 包埋法	345
8.2.4 共价键固定法	347
8.2.5 LB膜法	349
8.3 酶敏感材料	350
8.3.1 酶的本质	350
8.3.2 应用实例	352
8.4 免疫敏感材料	352
8.4.1 基本抗体结构	353
8.4.2 单克隆抗体	354
8.4.3 免疫传感器的类型	354
8.5 微生物敏感材料	356
8.5.1 微生物的特征	356
8.5.2 应用实例	357
8.6 细胞及细胞器和组织敏感材料	358
8.7 基因敏感材料	359
8.7.1 DNA生物传感器的设计原理	359
8.7.2 DNA生物传感器的优点	359
参考文献	361
第9章 展望——从敏感、灵巧材料到智能材料	363
9.1 敏感、灵巧材料与智能材料	365
9.1.1 灵巧与智能材料的含义	366
9.1.2 智能材料与结构的基本特征	369
9.2 智能材料与结构的仿生思考	374
9.2.1 仿生材料学	374
9.2.2 仿生材料复合结构的研究	375

9.3 智能超分子体系	382
9.3.1 超分子 LB 人工膜技术	383
9.3.2 超分子自组装 SA 和 SO 人工膜技术	387
9.4 多传感器信息融合技术	390
9.4.1 多传感器的系统数据融合设计及建模	391
9.4.2 多传感器信息融合系统结构及控制方法	393
9.4.3 多传感器系统信息融合技术	394
参考文献	397

第1章 导 论

1.1 概述

当今，人类跨进了信息科学全新发展的 21 世纪，信息技术被认为是当代科技的四大支柱之一。现代信息技术的基础包括信息的采集（感测技术）、传输（通信技术）和执行处理（计算机技术）三个重要组成部分。信息的采集过程通常是获取一种物理（化学或生物）的“自然信息”，但是，必须要将其转化为“电信息”，方可进行加工、处理；此外，经过处理的电信息，又必须再度转换成为“自然信号”，方可达到最终被运用的目的。这样，一项“电与非电信息转换的任务”便迫切地向人们提了出来，于是一种补充、延伸人们感官功能的器件乃至材料的研究便应运而生。

人们很有兴趣地发现，电子信息技术中也存在并需要与人体“五官”十分类似的“电子五官”。一个失去五官的人难以生存，更不能正常工作，电子五官的重要意义和高性能对于信息乃至整个工业技术也同样十分重要。随着科学技术的日新月异和向着高精度要求发展，仪器设备自动化、智能化程度不断提高，电子五官在灵敏度、精确性、高速度、抗恶劣环境等方面的要求，远远是人体器官所无法比拟的。

根据国家标准 GB 7665—87，传感器(transducer sensor)被定义为：能够感受规定的被测量，并按照一定规则将其转换为可用输出信号的器件或装置。美国测量协会对传感器的定义是：对于特定被测量提供有效电信号输出的器件。传感器的工作模式框图可示于图 1-1。

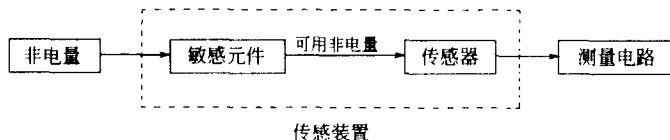


图 1-1 传感器工作模式示意框图

其中敏感元件(sensing element)是指“能直接感受被测量的部分”，转换

元件(transduction element) 则是指传感器中将敏感元件输出量转换为适于传输和测量电信号的部分。不言而喻, 其中的核心和关键便是对于“敏感材料”(sensing materials) 的研究, 包括敏感材料的基础研究(即其物理现象、化学反应和生物效应), 新现象、新原理的发现和采用, 新工艺和新材料的开发, 及其新功能和新应用的扩展等。实际上, 传感元件与转换元件两个部分常常是不可分割、合为一体的。传感器的工作方式与人体的机能相仿, 并且正按照人体的模式向着自动化、智能化的方向发展。图 1-2 示出了传感系统的工作模式与人体机能相对应的关系。

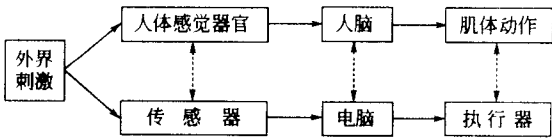


图 1-2 传感系统与人体机能对应关系框图

可以认为, 传感器是将输入非电量转换为与之相对应的输出电量的器件或装置, 是非电系统与电系统的接口。但是严格说来, 所要测量的非电量常常远不就是所要被转换的那种非电量, 其间还存在着一种处于中间过程的“敏感元件”(sensing element), 即电敏感元件, 先将被测量的非电量转换成为可用非电量, 而传感器再将后者转变成为可被传输或测量的电量。例如, 压力传感器中通常是将电阻应变片粘贴在一个弹性元件上, 弹性元件是一种敏感元件, 它将被测量的压力先转换成为应变, 而应变片则是一种传感器, 它可将应变转换成为可用的电阻变化。设敏感元件物理量的转换关系可用下式表示:

$$y=\varphi(x)$$

传感器的转换关系则可表示为:

$$z=\psi(y)=\psi[\varphi(x)]=f(x)$$

1.2 敏感材料类别

构成传感器的核心是敏感材料, 其品种十分纷繁。与其他电子元器件相仿, 从不同角度出發, 有着不同的分类方法, 其间又是相互交叉和关联的。

1.2.1 按工作原理分类

按照敏感材料的工作原理划分, 可分为结构型、物性型和复合型三类。结

构型敏感材料开发较早，至今仍在工业检测中被广泛应用。它是基于物理学中场与运动的关系构成的，其着眼点基本上并不依据材料的内部特性，而是取决于其外部结构的变化进行的。如基于对厚度、角度、位置、压力、位移量、流量、温度等的变化，进行测量的平衡式、振弦式、变极矩电容式、变气隙电感式传感器等。

物性型敏感材料则是利用材料的某种宏观属性的变化构成的，这种属性主要包括物理特性、化学特性和生物特性等。根据物理特性变化实现信息转换的敏感材料，如热敏电阻、光敏电阻、巨磁阻效应等。其中，如根据能量形成方式和能量转换特点不同来划分，物性敏感材料（器）又可分为能量转换型和能量控制型两类。能量控制型敏感材料（器）本身并不能进行能量的转换，被测量非电量只是被调节和控制，在信息的变换过程中，能量需由外电源提供，故又称为“有源敏感材料（器）”，如电阻式、电容式、电感式等电路参量的敏感材料（器），基于应变电阻效应、热阻效应、磁阻效应、光电效应、霍尔效应等达到传感目的的均属此类；能量转换型敏感材料（器）则可将非电能量直接转换为电能量，无需外加电源，故又称为“无源敏感材料”，如热电偶、超声压电片等。此外，化学特性敏感材料则是利用电化学反应原理，将物质的组成成分、浓度、酸碱度等的变化转换成为电量信号。生物效应敏感材料则是利用生物活性物质被选择性地识别、测定生物体和化学物质成分和特性而达到目的的，由于敏感元件为材料本身，则无所谓“结构”的变化。通常具有响应速度快，有利于集成化、智能化发展的特征。

复合型敏感材料是上述物性型敏感材料而外，尚需叠加另一种中间转换环节的敏感材料。因为在大量的待测非电量中，只有少数能够直接利用敏感材料的物质特性被转换成为电信号的，如应变、光、磁、热、水分和某些气体等。对于大多数情况，需要将那些不能直接转换成电信号的非电量，先转换成上述少数量中的一种，然后，再利用相应的物性型敏感特征，将其转换成可用电信号。显然，复合型敏感材料的性能需取决于上述两个部分的选用和设计。

1.2.2 按功能类型分类

实际运用中，人们常常根据被测参数的功能类型来划分敏感材料（器），例如温度敏感材料、湿度敏感材料、压力敏感材料、位移敏感材料、照度敏感材料等。表 1-1 列举了按功能类型的分类法。

表 1-1 敏感材料功能分类法

被测量量类别	被 测 量 参 数 值
几何特性	长度、角度、位移、形状、表面状态、黏度
力学特性	力、力矩、转矩、振幅、加速度、流量、硬度、脆性
温、湿度特性	温度、热量、热容、热分布、湿度、含水量
电特性	电流、电压、电阻、电容、电感、频率、相位、霍尔效应
磁特性	磁通、磁感应、磁矩、磁场强度、磁阻
声、光特性	噪声、声压、频率、照度、颜色、透明度、图像
射线特性	剂量、剂量率、波长
生、化特性	浓度、浊度、pH 值、血压、脉搏、体温、心电、脑电、血氧饱和度、酶及抗体识别

1.2.3 按材料结构类型分类

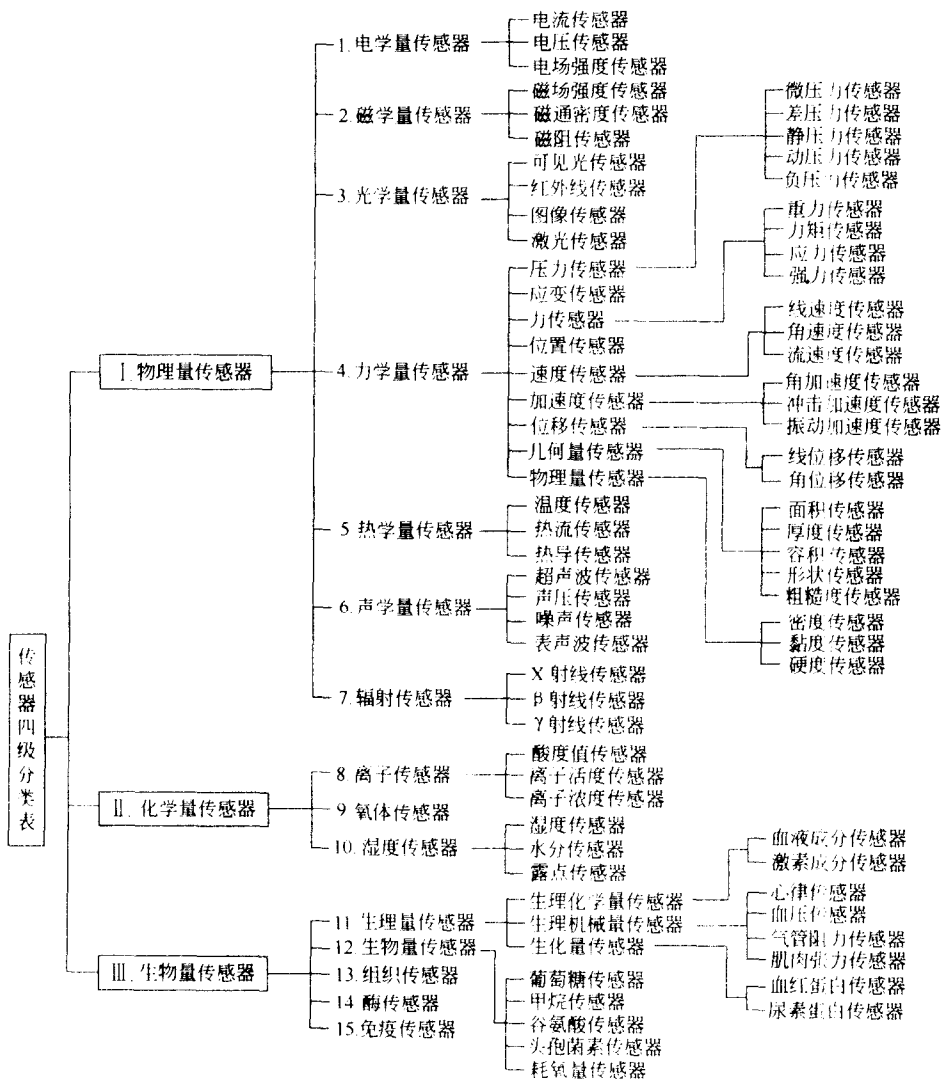
为了从物质的微观结构本质对敏感材料特性进行深入分析研究，以便于创新，也常见按照敏感材料结构类型进行分类的。该分类法包括半导体敏感材料、陶瓷敏感材料、金属敏感材料、有机高分子敏感材料、光纤敏感材料、磁性敏感材料、快离子导体（固体电解质）敏感材料、复合敏感材料等。这里不作详细讨论。

1.2.4 其他分类法

此外，根据需要尚可从其他不同角度对敏感材料（器）进行分类。如按物理原理分类为：电参量式敏感材料，如电阻式、电容式、电感式等；磁电式敏感材料，如电磁感应式、霍尔效应式、磁阻式等；压电式敏感材料；光电（热电）式敏感材料；高频率敏感材料，如红外、超声、微波敏感材料。也可以按照不同工作方式来分类敏感材料：如差动式、电能式、涡流式、同步感应式、容栅式等。采用上述各种分类法，有利于传感器专业工作者及使用者从原理与设计工作需要上进行归纳性的分析和研究，乃至选择应用。

应该指出，由于敏感材料和传感器的数量特别多，类别十分繁复，相互之间又有着交叉和重叠，这里就不再赘述。为了给出一个较宏观的明细概念，表 1-2 给出了根据被测量对传感器（材料）进行的四级分类体系图，该表分为类、族、组、支四级，大致包括了目前常见的大部分传感器门类。

表 1-2 按被测量分类的传感器四级分类表



1.3 信号传感方式及材料传感效应机理

传感器的核心为转换材料（元件）或敏感材料（元件），前者可将被测非电量直接转换为与之有确定关系的电信号，常见实例为热敏电阻。当温度变化时材料的阻值变化，从而根据读取输出电路电流值示出温度。为了扩大传感器