纳米结构薄膜型气敏传感器的研究进展*

戴正飞 李越[†] 蔡伟平^{††} (中国科学院合肥物质科学研究院 合肥 230031)

Nano-structured thin film gas sensors

DAI Zheng-Fei LI Yue[†] CAI Wei-Ping^{††} (Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

摘 要 薄膜型气敏器件对气体具有探测灵敏度高、响应时间快、制备成本较低、 易于小型化等特点,并且适于制备微型传感器,因此成为近年来传感器研究的重点。将纳 米结构材料制作成薄膜型气敏传感器,具有常规传感器不可替代的优点:纳米结构构成的 固体材料具有庞大的界面,提供了大量气体通道,从而大幅度提高了灵敏度和降低了工作 温度,并可缩小传感器的尺寸。文章主要介绍了当前国内外纳米结构薄膜型气敏传感器的 研究现状,概述了几种常见的纳米结构单元薄膜的气敏特性,扼要地分析了今后纳米薄膜 型传感器的研究趋势。

关键词 薄膜,气敏传感器,纳米结构

Abstract Recently, thin film gas sensors have become a hot topic in the development of gas sensors, due to their high detection sensitivity, quick response, low cost in preparation, and easy miniaturization. In particular, the use of nanomaterials in the thin films gives these sensors incomparable advantages over conventional sensors. Solid state nanostructures have very large interface surface areas and many gas channels so the sensitivity can be greatly enhanced, which can reduce the operating temperature and sensor size. This article reviews current domestic and foreign research on nanostructured thin film sensors, and outlines the gas sensing properties of several common films with different nano-structural units. Finally, future directions in this field are analyzed.

Keywords thin film, gas sensors, nano-structures

1 引 言

气敏传感器是一种检测特定气体的传感器, 在大气污染监控、工业、国防、食品安全以及医 疗检测等领域,均具有非常重要的应用价值。通 常,传感器在不同浓度的待检测气体中,其内部 的传感材料会发生一定的物理化学变化(一般为电 学信号),根据这些电信号的强弱即可获得与待测 气体在环境中的存在情况有关的信息,从而实现 对气体的检测、监控、报警。半导体电阻型气体 传感器件由于其灵敏度高、响应速度快、体积 小、重量轻、易于兼容Si基工艺等一系列优点, 而倍受人们的青睐^[1]。目前,在工业实际应用 中,电阻型传感器占主导地位。

在气体传感器研究中,器件的高性能是人们 追求的主要目标。所谓的高性能,是指传感器有

2013-03-26收到

- † email: yueli@issp.ac.cn
- †† email: wpcai@issp.ac.cn
 DOI:10.7693/wl20140602

^{*}国家自然科学基金(批准号: 10974203, 51002158)资助项目

高的灵敏度,快的响应和恢复时间,高的选择 性,好的稳定性以及低的工作温度,这些也是衡 量气体传感器性能通常采用的五个主要指标^[2]。 而这些重要参数主要取决于所使用敏感材料的微 结构和表面物理、化学特性,即材料表面活性 点、化学/热稳定性、颗粒(晶)尺寸、微孔尺 寸、薄膜厚度等^[3,4]。传统的块体材料,其晶粒或 者孔尺寸较大,导致其表面积小,而且膜厚度 大,气敏性能控制性较差,故不利于制备高性能 器件。所以,当前构筑高性能的传感器的核心就 是寻找一种较为优越的敏感材料。国际上相关气 体传感器的材料研究也一直集中在材料制作工艺 和材料微观体系两个方面^[5]。

目前国际上的研究,从传感器制造工艺来 看,正在从传统的烧结型、厚膜型转向与硅半 导体工艺兼容的薄膜型²¹。烧结型和厚膜型是 将敏感材料浆体涂抹干带有电极引线的陶瓷管 或压印在预先安装有电极和加热元件的陶瓷基 片上,再经高温煅烧而成。这些方法制成的器 件特征尺寸(如器件的厚度、测试电极间的距 离等)往往在百微米到毫米量级,材料的微观 结构在加工过程中时常被破坏,导致器件的一 致性和重复性较差。由于薄膜型气敏器件对气 体具有探测灵敏度高、响应时间快、制备成本 较低、易于小型化等特点,而且适于制备微型传 感器,通过MEMS技术可以用作"电子鼻",因 此成为近年来传感器研究的重点[6,7]。人们认为, 薄膜型气敏器件是未来气敏传感器的发展方 向。采用薄膜形式的敏感材料是因为气体响应过 程主要发生在敏感材料的表面;而且薄膜材料 还具有容易掺杂、热质量小以及可批量制备等 特点。

从传感材料的体系上来看,越来越多的研究 集中使用纳米材料作为敏感材料的气敏传感器^[8]。 纳米材料,是指其结构单元的尺寸介于1 nm— 100 nm范围之间。由于它的尺寸已经接近电子的 相干长度,它的性质因为强相干所带来的自组织 而发生很大变化。相比于大块物质,纳米粒子其 表面积相对增大,表面具有高表面能的不安定原 子¹⁹。这类原子极易与外来原子吸附键结,同时 因粒径缩小而提供了大表面的活性原子。由于其 比表面积大,吸附强,颗粒尺寸小,可提供更多 的表面活性点,故有望实现传感器的高性能,因 此纳米材料已越来越多被应用于气敏传感器研究 中^[10]。将纳米结构材料制作成薄膜型气敏传感 器,具有常规传感器不可替代的优点^[2]:纳米结 构构成的固体材料具有庞大的界面, 表面具有大 量的悬挂键,更容易与探测气体分子发生相互作 用, 使传感器的灵敏度大大提高, 较小的纳米结 构单元,提供了大量气体通道,使气体可以在更 大程度上与表面的结构单元发生作用,可使传感 器具有较快的响应与恢复能力;纳米材料的表面 活性高,相比于块体材料,具有更强的与气体分 子结合的能力,因而具有更高的检测下限,并且 可以在相对较低的工作温度下实现对目标气体分 子的探测,纳米材料的表面活性较高,可以通过 微量的掺杂实现对表面活性的调制,实现对不同 气体的选择性探测,纳米材料较小的结构单元, 与先进的微(纳)系统加工技术结合,可使传感器 的尺寸缩小^[11]。更重要的是,利用纳米技术制作 传感器,是站在原子尺度上,从而极大地丰富了 传感器的理论,推动了传感器的制作水平,拓宽 了传感器的应用领域。

目前制作纳米结构薄膜型气敏传感器主要是 将纳米敏感材料的浆体人工刷涂或者丝网印刷在 传感电极上,通过后续热处理获得所需的半导体 薄膜,因而制备的薄膜一致性和性能再现性较难 保证;而且在强外力的作用下,可导致部分纳米 结构单元被破坏;此外,还存在着薄膜厚度和敏 感材料的颗粒度不均匀、纯度低、难于定位制作 和不易掺杂等问题,这些都给传感器制作的一致 性及其性能的可靠性带来一定困难。近些年来, 随着纳米材料研究的进一步深入,也出现了采用 单根纳米线(带)材料制作气体传感器,其灵敏度 达到ppm量级,响应时间在秒量级。但是这些器 件都是在采用自下而上方法制备的材料中,通过 挑选单个纳米结构单元,在原子力显微镜(AFM) 或扫描电子显微镜(SEM)的辅助下进行组装、焊 接制作传感器,不仅操作繁琐、效率低,而且制 作成本高,器件的一致性、重复性、抗干扰能力 同样难以保证^[12]。因而,发展一种快速均匀的薄 膜型传感器制作方法仍然为人们所期待。本文主 要介绍了当前国内外纳米结构薄膜型气敏传感器 的研究现状,概述了几种常见的纳米结构单元薄 膜的气敏特性,扼要分析了今后纳米薄膜型传感 器的研究趋势。

2 基于不同纳米结构单元的薄膜的气 敏特性

2.1 基于纳米颗粒的薄膜材料的气敏特性

近年来,金属氧化物纳米颗粒薄膜气敏传感 器由于其较好的性能,逐渐受到人们的青睐,由



图1 (a)通过一种简便的水热法分别合成了SnO₂正八面体和柳叶形八面体纳米 晶及其对乙醇气体在同等条件测试下的气敏曲线⁽¹³⁾(其中 R_{ait} 和 R_{EOH}分别是气敏 薄膜在空气中的电阻和在乙醇气氛中的电阻),(b)使用化学沉淀法在低温下合成 了正八面体及十四面体的ZnSnO₃微晶,对H₂S,HCHO和C₂H₅OH表现出了高的 灵敏度、快的响应和恢复速率^[14]

于纳米颗粒制备方法简单,颗粒尺寸较易控制, 以及器件制作过程简单,因此不同材料(如SnO₂、 ZnO、Fe₂O₃和In₂O₃等)纳米颗粒薄膜气敏传感器 已经实用化和商品化。

在上个世纪,Yamazoe等^[1,4,10]系统研究了 SnO₂纳米颗粒对各种气体的检测,并对其气敏机 制进行了详细研究。云南大学的王毓德与Smarsly 等^[8]通过聚合物辅助的溶胶一凝胶法,合成Sb⁵⁺掺 杂的SnO₂颗粒薄膜,在136℃的温度下对甲醛检 测的灵敏度最高,其检测下限可达到130 ppb左 右。此外,多面体纳米晶颗粒材料的优异气敏性 能得到研究人员的关注,并且取得了较大的突 破。厦门大学的江智渊等^[13]通过一种简便的水热 法,合成了SnO₂正八面体、柳叶形八面体以及 拉长八面体的纳米晶,并使用这三种结构的 SnO₂纳米晶分别对乙醇气体进行同等条件下的

> 气敏性能测试,研究发现高指数面 有利于提高气敏活性(如图1(a)), 该结果为研究新型气敏器件的机理 提供了新思路。安徽师范大学的耿 保友等[14]利用化学沉淀法,在低温 下合成了正八面体、尖端被截断的 八面体以及十四面体的 ZnSnO₃ 微 晶,无需任何后续的热处理过程, 此类ZnSnO₃材料对H₂S, HCHO和 C₂H₅OH表现出了高的灵敏度、快的 响应和恢复速率,其中十四面体的 ZnSnO₃微晶,因其具有更多的反应 面而展现了较好的选择性(图1(b))。 为了更大地提高比表面积以及气敏 活性,科学家们把目光逐渐从实心颗 粒转向空心球,并取得了很大的进 展。韩国高丽大学的Lee等人[15],在 300 nm的Ni颗粒表面生长SnO层, 退火后,再将其置于弱酸溶液中浸泡 以去除Ni核,最终形成了内壁有NiO 的SnO₂空心球结构,在450℃和20— 100 ppm的乙醇中, 表现出了较快的 响应速度和恢复速度(2-5 s)。

2.2 基于一维或准一维纳米结构薄膜材料的 气敏特性

零维纳米材料团聚现象比较严重,比表面积 可控制性有限,以及结构的调制性不强,而一维 或准一维纳米材料在一定程度上可以克服这些缺 点。因此,近年来一维或准一维纳米材料得到了 越来越多的科研工作者的关注,有关其气敏特性 得到了广泛研究¹¹⁶。按传感材料的微结构单元来 分,主要有纳米线、纳米管、纳米纤维、纳米 棒、纳米带等。

李静等¹⁷⁷将单壁碳纳米管组成的薄膜置于叉 指电极(IDE)上,对NO₂和N₂进行了气敏测试,其 检测下限分别为44 ppb和262 ppb,实验还发现, 在紫外光的照射下,气体检测的灵敏度和响应速 率均得到一定程度的提高(图2(a))。意大利布雷西 亚大学的 Sberveglieri与佐治亚理工大学的王中林 等¹¹⁸¹通过热蒸发合成了3维网络的WO₃纳米线薄 膜,其对于NO₂具有极强的选择性,最低可以检测 到50 ppb(图2(b))。

近年来发展起来的电纺丝技术,因为其合成

过程迅速、简便, 也被用于生长纳米线或者纳米 纤维。韩国电子通信研究院的 Moon 等^[19]通过电 纺丝技术获得了掺Pd的TiO2纳米纤维,并将之覆 在叉指电极上, 该传感器对NO2在低的工作温度 下表现出很好的灵敏度,对于2.1 ppm的NO₂,灵 敏度仍然高达38。韩国高等技术研究院的Rothschild和Kim^[20],通过电纺丝技术在叉指电极上原 位生长并退火后,获得掺Pd的SnO₂纳米纤维, 相比于未掺杂的 SnO₂的纳米纤维,掺 Pd 使得该 纳米纤维对H2的灵敏度有极大提高,通过降低对 NO₂的灵敏度(图 3(a)),实现对H₂的选择性。此 外,纳米棒和纳米带等结构的一维纳米材料也被 广泛应用于一维纳米结构的气敏传感器研究。南 洋理工大学的孙小卫等人[21],通过简单的水热法 在ZnO薄膜上生长出直径30—100 nm的ZnO纳 米棒,在室温下该纳米棒薄膜对H2具有较高的灵 敏度,在250℃可以检测到20 ppm的H₂(图3(b))。

2.3 基于纳米片薄膜材料的气敏特性



此外,二维纳米结构单元材料,如纳米片



等,其气敏性能研究也是当今气敏传感器研究的 重要组成部分。韩国高丽大学的 Moon 等人^[22]用 溶液还原法合成了掺 Pt 的形貌和尺寸可控的 SnO₂ 纳米片(图 4(a)—(c)),由于团聚较少、结构 较薄和 Pt 的催化作用,相比于 SnO₂粉末,基于该 纳米片的传感器对 CO 气体显现出了更高的灵敏 度(2.34)和更快的响应速度(6 s)。天津大学的别利 剑等人^[23],通过 SnCl₂·5H₂O和CO(NH₂)₂ 共沉淀的 方法,快速简便地合成了高分散的 SnO₂ 纳米片, 该纳米片对 100 ppm 的乙醇气体的灵敏度和响应 时间分别为48.377 和 8 s(图 4(d), (e))。

3 基于微/纳分级结构单元的薄膜材料 的气敏特性

寻求一种薄膜孔隙率和微孔尺寸可控、膜厚 均匀的多孔结构薄膜合成方法,对发展新型纳米 结构高性能气敏传感器件具有十分重要的意义。 众所周知,微米尺度体系的材料比较稳定,但是 比表面积较小,表面活性不高,纳米尺度体系的 材料具有高比表面积、强吸附和高活性等优点, 但是易团聚,稳定性较差。所以,近些年来,越 来越多的科学家们将目光聚集在集两者优点于一 身的微/纳分级结构单元的材料。

3.1 微/纳结构多孔薄膜

微/纳米结构有序多孔薄膜^[24],含有序排列的 孔,孔径为微米、亚微米尺度,而骨架(即孔壁, 由纳米颗粒构成)厚度为纳米尺度,其结构单元 (孔)在薄膜上均匀分布。这种薄膜由于其高度的 有序性和高的比表面积,不仅膜厚的均匀性可以 得到保证,薄膜上结构单元(孔)的均匀分布也确 保了薄膜各部分性质的均一性(在远大于孔径的尺 度范围)。因而,微/纳米结构有序多孔薄膜是新 一代气敏元件最具潜力的候选材料之一。

通常制作有序多孔薄膜的方法有光刻法、电 子束刻蚀、微接触压印技术等,但其价格昂贵、 操作复杂。同时,也难以在非平整表面上直接合 成有序孔薄膜。而近年来国际上兴起的单层有机



图4 溶液还原 SnO 前驱体合成的掺 Pt 的 SnO₂ 纳米片的扫 描电镜图片,其中 (a) 为 SnO 纳米片, (b),(c) 为 SnO₂ 纳米 片,(c) 为(b) 的高倍 放大图⁽²²⁾,通过 Sn-Cl₂·5H₂O和CO(NH₂)₂ 共沉淀的方法快速 简便合成的高分散 的 SnO₂ 纳米片的 SEM 图像(d)以及对 100 ppm的乙醇气体 的气敏曲线(e)⁽²³⁾

胶体晶体模板法^[25],提供了一种操作简便、价格低廉的有序 多孔薄膜合成方法,即:以紧 密排列的胶体球组成的单层胶 体晶体为模板,通过不同的 方法在其上沉积所需物质,进 而去除有机胶体球,获得有序 多孔薄膜。如美国麻省理工 学院(MIT)的Kim等人^[26]通过脉 冲激光沉积技术(PLD),采用 PMMA单层胶体球模板,合成 了CaCu₃Ti₄O₁₂薄膜,相比于未 采用模板的块体材料,该微/纳 分级薄膜表现出了更好的气敏 性能(图5(a))。

更为重要的是,单层的胶体晶体会因为水对衬底和胶体 晶体的浸润性差别以及水的表 面张力作用而脱离衬底,漂浮 在水面上,进而可用其他衬底 将其捞起,实现单层胶体晶体 的转移,为在所需衬底上制作



图5 (a)通过脉冲激光沉积技术(PLD),采用 PMMA 单层胶体球模板,合成了 CaCu₃Ti₄O₁₂薄膜,相比于采用模板的块体材料,该微/纳分级薄膜表现出更好的气敏性能^[26], 其中左图为合成流程图,右上图为CaCu₃Ti₄O₁₂孔薄膜的扫描电镜图片,右下图为 CaCu₃Ti₄O₁₂对H₂的气敏曲线;(b)使用200 nm PS球模板,通过层层堆积的方法合成的 Cr₂O₃掺杂 In₂O₃双层多孔薄膜的扫描电镜图片(左图,掺杂量为1%),以及不同浓度 Cr₂O₃掺杂的In₂O₃双层多孔薄膜在60℃对500 ppm的乙醇和氨水的气敏曲线(右图)^[29]

微/纳米结构有序多孔薄膜提供可能。我们小组的 孙丰强等人^[27, 28]进一步将这种胶体晶体的可转移 性发展到了以前驱体溶液为介质,将这种多孔薄 膜直接制作在预制有电极的陶瓷管表面(管内含电 阻丝加热器),获得了气敏传感器件。通过调节胶 体球的直径,实现对灵敏度和反应时间的控制, 而且膜的均匀性和实验重复性较好。此外,为了 提高器件的灵敏度,人们也经常选择一种或者多 种别的物质来对传感基材改性。典型的有贵金属 (Pt、Pd、Au和Ag等)、过渡金属(Cu、Cr、Ir等) 和金属氧化物。如图5(b)所示,通过掺杂1%的Cr³⁺ 离子,双层单一直径的In₂O₃多孔薄膜对500 ppm 的乙醇气体分别实现了选择性^[29]。

3.2 复杂微/纳结构多孔薄膜

我们小组贾丽超等人^[29,30]在孙丰强的研究基础上,采用二维胶体晶体模板法,以层层堆积的方式(见图 6(a))合成了二维复杂有序微/纳结构多 孔薄膜。基于此策略,可以在任何衬底上获得双 层异质、异径或者离子掺杂的薄膜(见图 6(b)), 而且膜厚度、化学组成和几何学特征可以通过调 节堆积层数、前驱体溶液组成、每层胶体球大小 和加热时间等参数来进行按需控制。对于这种双 层异径的微/纳米结构多孔薄膜,他们研究了其对 多种气体在不同浓度下的灵敏度和响应时间,如 图 6(c)所示,对于不同浓度的 NH₃,该多孔薄膜 相比于单一孔直径的多孔薄膜,在灵敏度和响应 时间上都比较优越,在一定程度上实现了对灵敏 度和响应时间的调控。

然而,在日常生活和工业应用中所使用的气 敏传感器,灵敏度过低将无法探测和使用,而灵 敏度过高又容易受一些非测试气体的影响而错误 报警,另一方面,响应时间过长,不能给人们足 够的时间来防止突发事件的发生;但是在实际应 用中,不同的场合所需要的传感参数不同,并没 有严格的界线来限定这些参数。鉴于上述情况, 受到材料学中的温度—成分二维相图的启发,贾 丽超等^[29,30]基于对 In₂O₃双层有序多孔膜的气敏性 能研究,提出了一种灵敏度*S*和反应时间 t_&的二 维构图,将二维相图分为A,B,C和D共4个区 域(见图7(a)),不同的颜色代表不同的区域。A为 快速响应区,灵敏度低;B为低响应速度区,灵 敏度低;C为低响应速度区,灵敏高;D为快速 响应区,灵敏度高。

从图7中可以清楚地看到: 当底层孔径相同

图6 (a)基于模板 转移技术通过层层 堆积的方式制作双 层微/纳结构有序多 孔膜的流程图:(b) (1000/200 nm)双层 异径的 In₂O₃ 多孔 薄膜的扫描图像; (c)为(b)图中薄膜在 60℃对 500 ppm 的 NH₃的灵敏度与时 间的曲线^[29, 30](Rair为 薄膜在空气中的电 阻, R_{gas}为薄膜在检 测气体中的电阻, Rair/ Rgas为气敏响应, S为 灵敏度(在检测气体 中气敏响应的稳定 值), t_R为响应时间)



时,灵敏度S主要取决于上层孔径的大小,并随着上层孔径的减小而提高;响应时间ta主要依赖于底层孔径的大小。这就意味着可以通过控制上层孔径来控制灵敏度S,通过控制底层孔径来控制响应时间 tra。依靠这种规律,就可以根据实际需要,通过选取不同的胶体晶体模板设计和制备任意参数的传感器。假如需要设计一个灵敏度和响应时间位于图中所示黑点e处的传感器,从上述的结果可以推断:需要一个上层孔径介于1000 nm和350 nm之间,即图中的a点和b点

之间;下层孔径介于1000 nm和200 nm之间,并 且靠近1000 nm,即对应于图中的 a 点和 d 点。 实验结果和推断完全吻合,当选择底层孔径为 750 nm、上层孔径为500 nm组合成750 nm/500 nm 的异径有序多孔膜时,气敏元件的灵敏度为6.6, 响应时间为46 s,传感参数恰好处于 e 点处。进 一步的实验结果有力地证明了实验规律的准确性 和可靠性。此外,我们小组还采用一步旋涂法合 成了单层异直径的胶体晶体模板,进而合成了单 层异孔径的微纳米多孔薄膜(见图7(b)),该薄膜 在 60℃、500 ppm 浓度下对 NH₃ 的灵敏度和响应 时间均表现较好(图7(c)),相比双层异径的多孔薄 膜,制备上更为简单快速。

4 结束语

气敏传感器技术发展的半个多世纪以来,科 学家们取得了一些喜人的成果。尽管气敏传感器 技术日益受到重视,但是由于在应用中仍然存在 一定问题,限制了其广泛使用,比如,如何在低 温下保证其工作的长期稳定性,如何在室温下实

100 - (a)(200 / 200 nm 80 60 $t_{\rm R}/{\rm S}$ 750 nm / 500 nm 40 $(c)^{1}$ (1000 / D ي چ⁸⁶ 12 (00 nm)纳米颗粒 (1000 / 200 nm) S=14 20 (1000 / 1000 nm) 0 20 10_{s} 200 300 100

图7 (a)在60℃,500 ppm 氨气条件下,In₂O₃双层有序多孔膜的灵敏度和响应时间的二维构图;(b)通过二元胶体晶体模板合成的1000—200 nm 单层异径 In₂O₃有序多孔膜的扫描电镜图片;(c)在60℃、500 ppm 氨气条件下,1000— 200 nm 单层异径In₂O₃有序多孔膜的气敏响应曲线^[29,30]

现一定的气敏性能,如何在更大程度上实现其对 于多种混合气体的选择性,如何在恶劣的条件下 实现传感器的抗中毒能力等这些亟待解决的问 题。屈原曰:"路漫漫其修远兮,吾将上下而求 索"。这些问题都需要我们气敏传感器的研究人 员去不断探索研究和解决。

因此,我们仍需进一步研究微纳米有序多孔 薄膜的气敏性能及其影响因素,深入探究其敏感 机理,改进实验方法,严格控制气敏传感测试的 条件。更重要的是,研究气敏传感器要从实际出 发,结合具体的应用环境去研究不同类型的气敏 传感器,不能一味追求高灵敏、快响应等性能, 这样才能做到有的放矢、因地制宜。在上述研究 的基础上,我们还需开发设计低成本的气敏传感 器,这样才能广泛应用于我们的工业和民用行业。

总之,气敏传感器的高稳定性、高选择 性、室温测量和微型化仍然是当前气敏传感器 研究的巨大挑战。当前我们只有在借鉴前人优 秀成果的基础上,不断开拓创新,才能将气敏 传感实现真正的实用化和产业化,为我们人类 谋福利。

参考文献

- [1] Yamazoe N, Sakai G, Shimanoe K. Catal. Surv. Asia, 2003, 7 (1):63
- [2] Jimenez-Cadena G, Riu J, Rius F X. Analyst, 2007, 132:1083
- [3] Xu C, Tamaki J, Miura N et al. Sensor. Actuat. B-Chem., 1991,

3(2):147

- [4] Yamazoe N, Shimanoe K, Sensor. Actuat. B-Chem., 2009, 138 (1): 100
- [5] Potje-Kamloth K. Chem.Rev., 2008, 108 (2): 367
- [6] Hagleitner C, Hierlemann A, Lange D et al. Nature, 2001, 414 (6861):293
- [7] Doleman B J, Severin E J, Lewis N S. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1998, 95 (10): 5442
- [8] Wang Y D, Djerdj I, Antonietti M et al. Small, 2008, 4 (10): 1656
- [9] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构.科学出版社,2000
- [10] Yamazoe N. Sensor. Actuat. B-Chem., 2005, 108 (1-2):2
- [11] Tricoli A, Righettoni M, Teleki A. Angew. Chem. Int. Edit., 2010,49:7632
- [12] Singh N, Yan CY, Lee PS. Sensor. Actuat. B-Chem., 2010, 150:19
- [13] Han X G, Jin M S, Xie S F et al. Angew. Chem. Int. Edit., 2009, 48 (48):9180
- [14] Geng B Y, Fang C H, Zhan F M et al. Small, 2008, 4(9): 1337
- [15] Kim H R, Choi K I, Kim K M et al. Chem.Commun., 2010, 46 (28):5061
- [16] Wang Z L. Mat. Sci. Eng. R, 2009, 64(3-4):33

- [17] Li J, Lu Y, Ye Q et al. Nano Lett., 2003, 3(7):929
- [18] Ponzoni A, Comini E, Sberveglieri G et al. Appl. Phys. Lett., 2006,88(20):203101
- [19] Moon J, Park J A, Lee S J et al. Sensor. Actuat. B-Chem., 2010, 149(1):301
- [20] Yang D J, Kamienchick I, Youn D Y et al. Adv. Funct. Mater., 2010, 20 (24):4258
- [21] Wang J X, Sun X W, Yang Y et al. Nanotechnology, 2006, 17 (19):4995
- [22] Moon C S, Kim H R, Auchterlonie G et al. Sensor. Actuat. B-Chem, 2008, 131 (2): 556
- [23] Xu M H, Cai F S, Yin J et al. Sensor. Actuat. B-Chem, 2010, 145(2):875
- [24] Jia F, Yu C, Ai Z et al. Chem. Mater, 2007, 19 (15): 3648
- [25] Yang S M, Jang S G, Choi D G et al. Small, 2006, 2(36484): 458
- [26] Kim I D, Rothschild A, Hyodo T et al. Nano Lett., 2006, 6:193
- [27] Sun F Q, Cai W P, Li Y et al. Adv. Mater., 2005, 17(23):2872
- [28] Li Y, Cai W, Duan G. Chem. Mater., 2008, 20(3):615
- [29] Jia L C, Cai W P. Adv. Funct. Mater, 2010, 20(21): 3765

[30] Jia L C, Cai W P, Wang H Q et al. ACS Nano, 2009, 3(9):2697

