

DOI:10.19651/j.cnki.emt.2107755

硅基还原氧化石墨烯热电阻温度传感器*

张君娜¹ 梁庭¹ 雷程¹ 赵珠杰¹ 齐蕃²

(1. 中北大学 仪器科学与动态测试教育部重点实验室 太原 030051; 2. 北方自动控制技术研究所 太原 030006)

摘要: 为了解决传统的铂电阻、金属等温度传感器灵敏度不高及性能不稳定的问题,选用新型纳米材料还原氧化石墨烯为温敏材料,利用 mcms 工艺制备了叉指电极热敏电阻,通过滴涂法将还原氧化石墨烯与叉指电极有效组装起来,制备了一种硅基还原氧化石墨烯热电阻温度传感器,对还原氧化石墨烯形貌进行了扫描电子显微镜(SEM)表征,并搭建了测试系统对性能进行了测试。结果表明,从 30 ℃~210 ℃范围内,传感器的电阻随温度的上升而下降,传感器的灵敏度约为 85.977 19 Ω/℃,线性度高达 0.980 49,同时具有极小的迟滞性和良好的稳定性。

关键词: 还原氧化石墨烯;叉指电极;滴涂法;温度传感器;测试

中图分类号: TP212 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.1

Silicon based reduced graphene oxide RTD temperature sensor

Zhang Junna¹ Liang Ting¹ Lei Cheng¹ Zhao Zhujie¹ Qi Lei²

(1. Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement, Ministry of Education, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. North Automatic Control Technology Institute, Taiyuan 030006, China)

Abstract: In order to solve the problem of low sensitivity and unstable performance of traditional platinum resistance, metal and other temperature sensors, selects a new nanomaterial reduced graphene oxide as the temperature-sensitive material and prepares the interdigital electrode thermistor by using the mems process, and effectively assembles the reduced graphene oxide and the interdigital electrode by drop coating method to prepare a silicon-based reduced graphene oxide thermistor temperature sensor. The reduced graphene oxide morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM), and a test system was built to test the performance. The results show that the resistance of the sensor decreases with the increase of temperature in the range from 30 ℃ to 210 ℃. The sensitivity of the sensor is about 85.977 19 Ω/℃, and the linearity is as high as 0.980 49, while it has a very small hysteresis and good stability.

Keywords: reduced graphene oxide; the interdigital electrode; drop coating method; temperature sensor; testing

0 引言

当今社会科技迅速发展,人们处于信息化时代,对信息的实时采集及调节要求更高。温度与人的生活息息相关,从工业检测、环境温度控制、到人体温度监控、医疗健康、矿井检测等各个领域温度发挥了重要作用^[1-4]。对温度的检测和调节离不开传感技术。于是,温度传感器应运而生^[5]。

在日常生活中,温度传感器按工作原理分为两种:热电偶、热电阻传感器。热电偶传感器的基本原理^[6]是塞贝克效应,利用2种不同材料的导线形成闭合回路,导体的端点存在温度差引起电流形成电动势来测量温度。热电阻传感器的工作原理^[7]是传感器的阻值随温度实时变化,从而实

现对温度的测量。两者相对比而言,热电阻传感器具有性能稳定、使用灵活、可靠性高、体积较小、方便大量生产等优点。

热电阻传感器主要是依靠温敏材料实现测量的。传统的温敏材料是铂^[8]、镍铬^[9]等各种金属,成本昂贵,传感性能不稳定,灵敏度低^[10]。为此,科学家及科研人员对新型材料进行了探索。石墨烯于2004年被Novoselov等发现,发展迅速,其被公认为在纳米材料中物理性能最佳的材料。石墨烯是特殊的二维蜂窝状层状结构,并且具有优异的原子排列,石墨烯的电子迁移率很高,能保证电子的极快运输,有极大的比表面积,便于感知热和导热,导热系数比碳纳米管等纳米材料要优异许多,导电性和导热性良好,在电

收稿日期:2021-09-01

* 基金项目:山西省自然科学基金项目(201801D221203)、高等学校科技创新项目(1810600108MZ)资助

学领域备受青睐^[11]。陶雪^[10]尝试将氧化石墨烯涂覆于PI基板上制备成温度传感器,发现氧化石墨烯导电性较差,其作为温敏材料,回复性较差,在实际应用处于劣势。Zeng等^[12]研究基于还原氧化石墨烯薄膜的温度传感器,在宽的工作温度范围和灵活性、灵敏度方面要高于传统的温度传感器。2018年Sehrawat等^[13]共同研发了还原氧化石墨烯温度传感器,测试高温范围内(303 K~373 K),即(30℃~100℃)的性能,电阻温度系数(TCR)为0.801%/K,响应时间为52 s。2021年国内电子科技大学刘坤林等^[14]利用石墨烯制备温度传感器,测试温度范围为20℃~90℃,该传感器的电阻温度系数为0.388%/℃,从室温到80℃的响应时间为5 s。

基于此,本文研究并制备了硅基还原氧化石墨烯热电阻温度传感器,揭示了温度传感机理,并搭建了相关的测试系统进行有关测试,发现该传感器在30℃~210℃范围内灵敏度约为85.977 19 Ω/℃,线性度高达0.980 49,具备快的响应时间和好的稳定性,可应用于温度监控与调节方面。

1 传感器的设计

1.1 温度传感机理

还原氧化石墨烯的电子-声子耦合能力相当弱,即在较高的温度下,能够通过热电子效应制备灵敏度高的温度传感器^[15]。另外,还原氧化石墨烯拥有超大的比表面积,使得接触热流的面积很大,当其所处周围环境温度增加时,表面会增加很多褶皱,电声子耦合率也会相应改变,从而导致其电学性质的变化,而且其超高的热导率使得其响应速度也非常快^[16]。同时,还原氧化石墨烯也含有键能很强大的碳六元环,其化学键很稳定,使之在高温下保持着结构稳定性。

1.2 传感器的尺寸设计

本传感器选用了叉指电极作为金属电极,其结构简单,灵敏度高、体积小。它的对数 N 、长度 A 、宽度 B 、相邻叉指间的距离 C 、每个叉指电极与连接焊盘电极之间的距离 D 等因素都会直接影响传感器的性能,叉指电极的设计如图1所示,叉指电极的具体参数如表1所示。

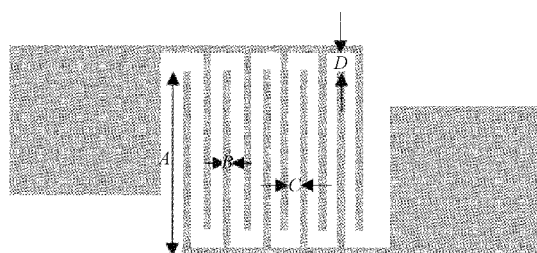


图1 叉指电极的尺寸

表1 叉指电极参数

$N/\text{对}$	$A/\mu\text{m}$	$B/\mu\text{m}$	$C/\mu\text{m}$	$D/\mu\text{m}$
5	520	30	30	30

2 传感器的制作

2.1 温敏材料的制备

首先利用Hummers法将纯石墨通过预氧化处理、氧化、清洗处理、超声分散、剥离等步骤得到了单层氧化石墨烯,它比纯石墨更富含羟基、羧基等大量的官能团,但使用范围相当有限;接着,利用还原剂还原制取单层的还原氧化石墨烯粉末,其相对于氧化石墨烯导电性大大加强;最后用电子天平称取200 mg还原氧化石墨烯粉末与10 mg十二烷基磺酸钠(分散剂)倒入含100 mL的烧杯中,经超声分散约1 h,溶液制备完成。

2.2 传感器的制备

1)准备硅晶圆:实验中选用4英寸的单抛硅片,厚度为550 μm,采用RCA标准清洗法进行洗涤,使硅晶圆先在 $V(\text{浓H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_2\text{O}_2)=3:1$ 的酸性水溶液、150℃条件下清洗15 min,再用去离子水冲洗;紧接着用 $V(\text{NH}_4\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1:2:7$ 的碱性溶液在60℃条件下连续冲洗5 min,再紧接着用去离子水清洗并吹干;2)绝缘层沉积:将上述备好的硅片利用感应耦合等离子体增强型化学气相沉积法(ICPECVD)沉积一层300 nm的 SiO_2 作为绝缘层和氧化层;3)叉指电极图形的制备:采用光刻技术制备出叉指电极图形;4)溅射金属层:利用磁控溅射先后沉积20 nm Cr黏附层、200 nm Au金属层;5)剥离(Lift-Off):将溅射金属层的硅片用丙酮、酒精各超声剥离5 min左右,直至硅片上多余部分的金属去除;6)滴涂石墨烯:利用1 mL的注射器抽取石墨烯溶液,然后滴涂在叉指电极区域,最后使其在100℃的加热台烘干。图2为传感器的制备工艺流程。

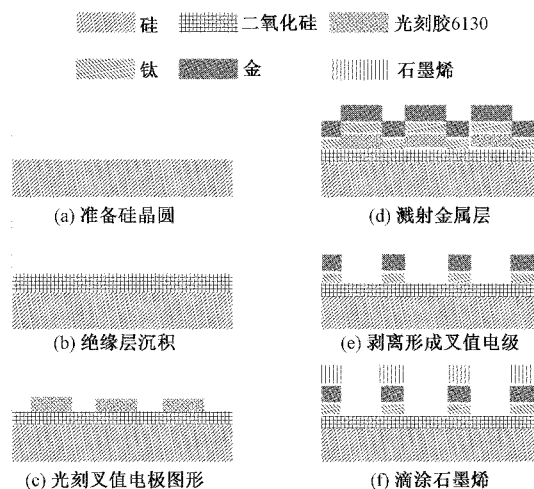


图2 传感器的制备工艺流程

2.3 传感器的实物

通过对传感器的实物进行观察,可明显发现该传感器体积小,易于批量化生产,图3是传感器的实物图。

另外,为了研究此温敏材料的外观特点,对还原氧化石

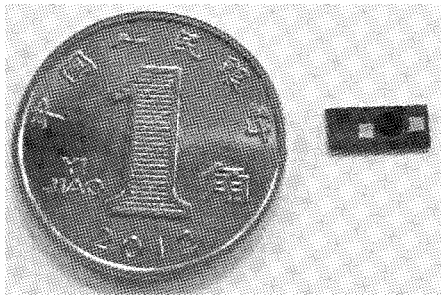


图 3 传感器的实物图

石墨烯薄膜进行了扫描电子显微镜(SEM)观察,如图 4 所示,可以看出还原氧化石墨烯有极大的比表面积和许多褶皱,利于感知温度。

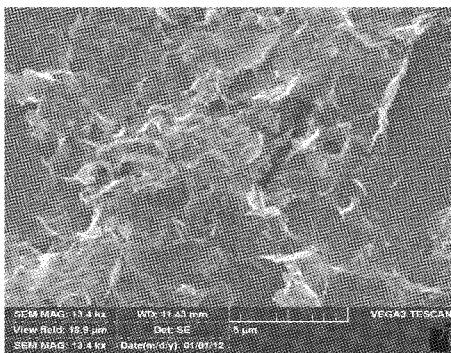


图 4 还原氧化石墨烯 SEM 图

3 测试与结果

为了验证该传感器的电阻温度特性、灵敏度、迟滞性、稳定性等具体性能,搭建了如图 5 所示的测试系统进行测试。测试中,将石墨烯电阻传感器放在加热台(无锡德凡仪器有限公司(DLAB)型号为 HP550-S)上,通过改变加热台的温度利用数字万用表(Agilent 34401A)实时检测传感器在不同温度下的电阻值,利用数据采集软件(AG34401A Controller V0.21)和转接线在电脑上实时显示数据。本实验的相关测试均在实验室常湿条件(30%RH)下进行,温度测试范围是 30℃~210℃。

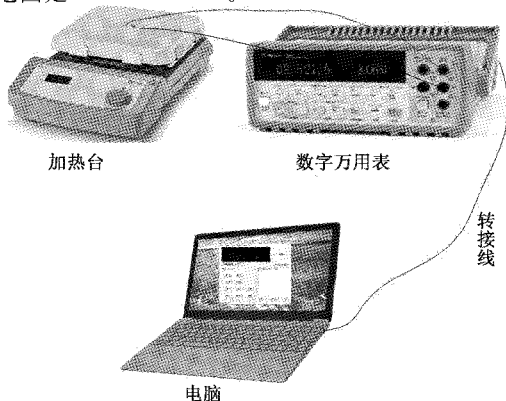


图 5 传感器测试系统

3.1 电阻温度特性与灵敏度

电阻温度系数(TCR)是指温度升高 1℃,电阻变化的百分比,用来表示导体或半导体的电阻率随温度的变化程度,是衡量传感器性能的一大因素。电阻的相对变化率(β)是指温度传感器的电阻随温度的变化的变动量与原来电阻的比值,反映了电阻温度系数的变化趋势。灵敏度是指传感器的电学特性在环境温度下的变化程度,常用 S 表示。灵敏度的大小直接影响对电学信号的检测。

$$R(T) = R(T_0) \times (1 + TCR \Delta T) \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\Delta R}{R(T_0)} \quad (2)$$

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad (3)$$

其中, $R(T)$ 为环境改变后的温度对应下的电阻, $R(T_0)$ 为环境改变前的温度对应的电阻值, β 表示电阻的相对变化率, ΔT 为环境改变后的温度与环境改变前的温度的差值。

将制备好的传感器放入上述搭建的测试系统中,通过改变系统的温度来实时测试传感器的电阻值。系统的测试温度为 30℃, 60℃, 90℃, 120℃, 150℃, 180℃, 210℃。每个温度阶段使电阻保持稳定再进入下一个阶段。从图 6 可以看出,传感器的电阻随温度的上升而下降,通过计算可得,在 30℃~210℃ 范围内,该传感器的电阻温度系数为 $-0.51\%/^{\circ}\text{C}$,传感器的电阻相对变化率为 91.5%,传感器的灵敏度约为 $85.977\ 19\ \Omega/^{\circ}\text{C}$,线性度高达 0.980 49。该测试相对于 2021 年电子科技大学刘坤林等^[14]研究的石墨烯温度传感器测试温度范围增大、电阻温度系数提升,由 30℃~90℃ 变为 30℃~210℃,电阻温度系数由 $0.388\%/^{\circ}\text{C}$ 变为 $-0.51\%/^{\circ}\text{C}$ 。

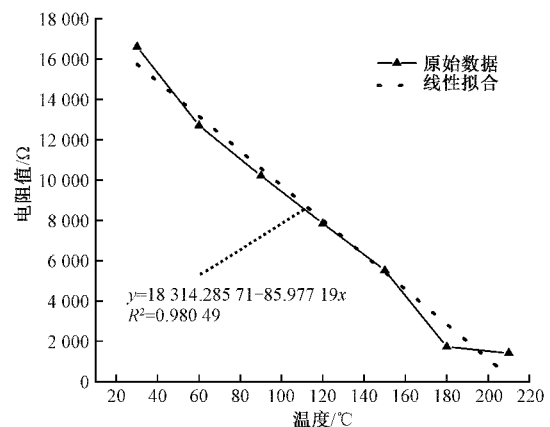


图 6 传感器在各种工作温度条件下的电阻值

3.2 响应时间

响应时间更精确地体现了在环境温度变化时,温度传感器的输出信息发生变化的快慢程度。实验中,将加热台升温到 150℃,将该温度传感器快速从自然环境放入加热台上,分析电阻随时间的响应曲线。如图 7 所示,可以发现

当环境温度从室温到 150 °C,该传感器的响应时间约为 4 s。该测试相对于 2021 年电子科技大学刘坤林等^[14]研究的石墨烯温度传感器响应时间更快,由从室温到 80 °C 的响应时间为 5 s,变为由从室温到 150 °C 的响应时间为 4 s,温度变化范围大 70 °C,但响应时间缩短 1 s。

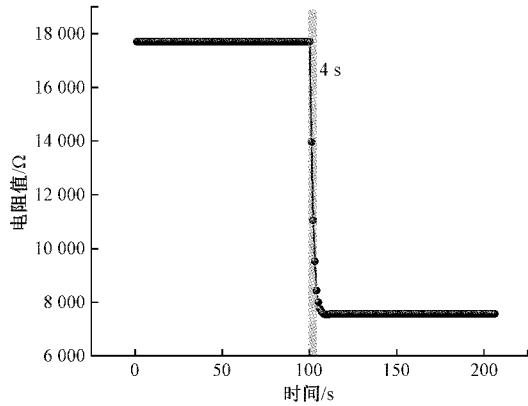


图 7 传感器从室温到 150 °C 的响应时间测试

3.3 迟滞性

迟滞性描述的是传感器在输入值增大(正向)和减小(相反)的测试中输出值与输入值曲线不一致的趋势,常用迟滞误差表示。迟滞误差具体指对于一个实际输入信号来说,正向、反向两个过程中实际输出的最大偏差与满量程输出之比的百分数。迟滞误差是表征传感器的重要参数,迟滞误差越小,传感器性能越好。将该传感器正向和反向测量,记录下每阶段的稳定值,迟滞回线如图 8 所示。迟滞误差如式(4)所示计算。

$$\gamma_H = \frac{\Delta H_{\max}}{Y_{FS}} \times 100\% \quad (4)$$

其中, ΔH_{\max} 为正、反向实际输出的最大偏差, Y_{FS} 为满量程输出^[16]。 $\Delta H_{\max} = 2 \Omega$, $Y_{FS} = 15\,190 \Omega$, 所以 $\gamma_H = 0.013\%$ 。该测试相对于 2021 年电子科技大学刘坤林等^[14]研究的石墨烯温度传感器增加了降温测试,以及传感器迟滞性的分析。

3.4 稳定性

为了测试传感器的稳定性,将传感器放入测试系统中,将温度分别设置为 90 °C、150 °C、210 °C,测试时间为恒定的温度下测量 30 h,数据实时显示在电脑上,将测得的数据进行分析。如图 9 所示。在 90 °C 下,传感器的电阻最大变化量为 1.4 Ω,相对变化率为 0.008 43%,在 150 °C 下,传感器的电阻最大变化量为 1.7 Ω,相对变化率为 0.010 2%,在 210 °C 下,传感器的电阻最大变化量为 1.9 Ω,相对变化率为 0.011 44%,传感器的稳定性良好。该测试相对于 2021 年电子科技大学刘坤林等^[14]研究的石墨烯温度传感器稳定性性能更加良好:由测试 20 °C、40 °C、60 °C 变为测试 90 °C、150 °C、210 °C;由测 1 h 的电阻变化情况变为 30 h 内的电阻变化情况,由 20 °C、40 °C 和 60 °C 下电阻的相对变化

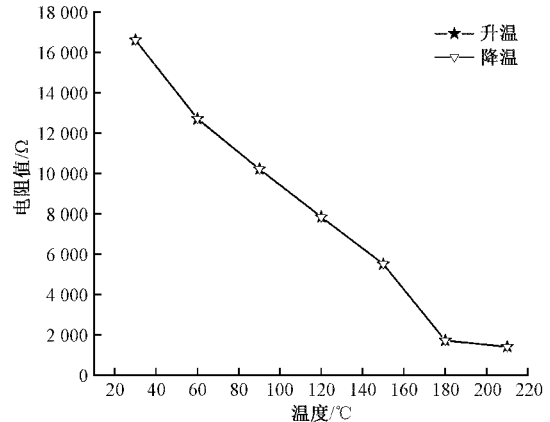


图 8 传感器升温、降温的迟滞回线

率:0.07%、0.08%和 0.05%,变为 90 °C、150 °C 和 210 °C 下的电阻相对变化率:0.008 43%、0.010 2%和 0.011 44%,测试温度更高,测试时间更长,但电阻的相对变化率更低。

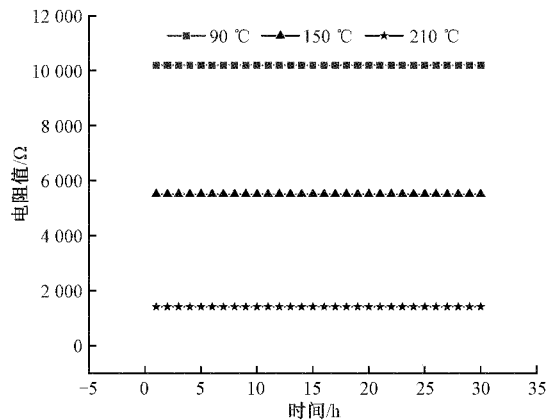


图 9 传感器在不同温度下的稳定性的测试

4 结 论

本文针对传统温度传感器灵敏度不高及性能不稳定的特点,制备了硅基还原氧化石墨烯热电阻温度传感器。该传感器采用还原氧化石墨烯为温敏材料,叉指电极作为热敏电阻,制作简单,成本低廉。实验搭建了完整的系统进行不同温度条件的测试,结果显示,从 30 °C ~ 210 °C 范围内,传感器的电阻随温度的上升而下降,传感器的检测灵敏度约为 85.977 19 Ω/°C,电阻改变量与温度改变量接近于线性,电阻温度系数约为 -0.51%/°C,电阻相对变化率为 91.5%,当环境温度从室温到 150 °C,该传感器的响应时间约为 4 s,在升温降温过程中,迟滞误差为 0.013%,在 90 °C、150 °C、210 °C 为期 30 h 的恒温测试中,电阻最大相对变化率仅为 0.011 44%,传感器性能优异。现阶段温敏材料采用还原氧化石墨烯材料,后续可以用金属颗粒对还原氧化石墨烯进行修饰进一步提高性能。

参考文献

- [1] CUI Z, POBLETE F R, CHENG G, et al. Design and operation of silver nanowire based flexible and stretchable touch sensors [J]. *Journal of Materials Research*, 2015, 30(1):79-85.
- [2] LIEW Q J, RASHID N A, LEE H W, et al. Inkjet-printed flexible temperature sensor using hybrid reduced graphene oxide-silver nanoparticles (rGO/AgNPs) conductive ink and silver nanoparticles ink [J]. *Journal of Physics Conference Series*, 2021, 1878(1):012059.
- [3] KANAO K, HARADA S, YAMAMOTO Y, et al. Highly selective flexible tactile strain and temperature sensors against substrate bending for an artificial skin [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(38):30170-30174.
- [4] 孟祥忠,王蔚溪. 基于 Smith 预估控制的温度传感器检测装置的研制 [J]. *电子测量技术*, 2016, 39(11): 183-186.
- [5] 何希才,薛永毅. 传感器及其应用实例 [M]. 北京:机械工业出版社, 2004.
- [6] 程冬. 浅析热电偶传感器的测温原理 [J]. *景德镇学院学报*, 2016, 31(6):6-8.
- [7] ANANDANATHARAJAN R, MANGALANATHAN U, GANDHI U. Performance enhancement and fault identification using Kalman filter in a resistive temperature sensor interface [J]. *Measurement*, 2021, 183:109836.
- [8] 侯晓伟,刘莉娜,吕阳,等. MEMS 铂薄膜温度传感器的电阻温度系数研究 [J]. *传感技术学报*, 2020, 33(6): 825-829.
- [9] 兰云萍,施云波,冯侨华,等. 一种镍铬合金膜加热温度可控环境参数集成传感器:CN204479095U [P]. 2015-07-15.
- [10] 陶雪. 基于三维网络石墨烯的电阻式温度传感器研究 [D]. 广州:暨南大学, 2020.
- [11] 陈丹丹. 石墨烯复合材料的导电与导热性能研究 [D]. 沈阳:沈阳航空航天大学, 2019.
- [12] ZENG Y, LI T, YAO Y, et al. Thermally conductive reduced graphene oxide thin films for extreme temperature sensors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(27):1901388.
- [13] SEHRAWAT P, ABID, ISLAM S S, et al. Reduced graphene oxide based temperature sensor: Extraordinary performance governed by lattice dynamics assisted carrier transport [J]. *Sensors and Actuators*, 2018, B258:424-435.
- [14] 刘坤林,刘杨. 基于石墨烯的柔性温度传感器制备 [J]. *科技风*, 2021(2):87-89.
- [15] 张鹏,马中发,吴勇,等. 一种石墨烯温度传感器及其制备工艺:CN103630254A [P]. 2014-03-12.
- [16] 田敏. 基于石墨烯的机器人用柔性温度传感器的研究 [D]. 合肥:合肥工业大学, 2015.

作者简介

张君娜, 硕士研究生, 主要研究方向为 MEMS 气敏、湿敏、温敏传感器设计及制备。

E-mail: nuczjn@163.com

梁庭(通信作者), 博士, 副教授, 主要研究方向为光学气体传感器和高温压力传感器。

E-mail: liangtingnuc@163.com