

研究与探讨

MEMS 痕量爆炸物传感器的探测选择性分析*

齐永光^{1,2}, 孔德义¹

(1. 中国科学院合肥智能机械研究所 传感技术国家重点实验室 安徽省仿生感知与
先进机器人技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学 自动化系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 利用 MEMS 传感器对被测物进行高选择性探测。对几种不同探测原理的 MEMS 痕量爆炸物传感器进行了分析与比较, 指出其在选择性探测方面的不足与缺陷, 提出了可提高选择性的解决方法。

关键词: 选择性探测; 痕量爆炸物探测; 微硅梁; 微悬臂梁; 微电子机械系统

中图分类号: TN305 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9787(2008)07-0009-03

Detection selectivity analysis of MEMS trace explosive sensor*

QI Yong-guang^{1,2}, KONG De-yi¹

(1. Key Laboratory of Biomimetic Sensing Robot Technology of Anhui Province, State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. Department of Automation, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: High selectivity detection of measured substance is made with MEMS sensor. Some kinds of detecting methods based on different principles are summarized, their deficiencies on the aspect of detection selectivity are pointed out, and the possible solutions of this problem are also proposed.

Key words: detection selectivity; trace explosive detection; micro silicon beam; microcantilever; MEMS

0 引言

自从微悬臂梁被用做敏感元件以来, 就以其对多种环境变化高度敏感而著称, 如, 微悬臂梁对温度、湿度和环境压强等变化非常敏感^[1]。1995 年, 美国橡树岭实验室的 Thundat T 等人采用微电子机械系统 (MEMS) 技术研制出一种用于气体检测的谐振硅梁^[2], 为日后采用该技术检测爆炸物奠定了较好的基础。运用 MEMS 技术制造的微悬臂梁的显著特点是厚度小、体积小、质量轻、表面积与体积之比大, 这个特性使得微悬臂梁对许多化学、物理量的变化非常敏感。例如: 由于微悬臂梁质量非常轻, 吸附微量的粉尘或其他物质也会使其谐振频率发生变化^[3-6]; 较小的应力作用也能使悬臂梁发生弯曲^[4]; 微小的热量可以引起微悬臂梁本身温度的显著变化等^[7,8]。从而可以根据爆炸物固有的一些特点对微悬臂梁产生的影响来检测痕量爆炸物的存在与种类。例如: 可以根据微悬臂梁对爆炸物进行选择性吸附产生的质量变化引起的谐振频率变化^[3-6]或者根据爆炸物熔化^[7]、爆燃^[8]等吸、放热过程中热量变化引起

悬臂梁温度的变化等来对爆炸物进行检测。此外, 基于爆炸物的特征吸收光谱也可以进行痕量爆炸物探测^[9,10]。

MEMS 痕量爆炸物探测器已经能够检测出 10^{-12} 量级的爆炸物蒸汽, 并且实现了微型化^[11-14], 目前面临的最主要问题是探测选择性问题, 即如何识别出检测到的爆炸物为何种爆炸物。

1 几种不同探测原理的 MEMS 痕量爆炸物探测器

1) 中国科学院上海微系统与信息技术研究所李昕欣等人利用 MEMS 技术研制出一种用于检测痕量爆炸物的四悬臂梁微传感器结构^[12], 其中, 2 个微悬臂梁为传感梁, 另 2 个为参考梁。由于在传感梁的上表面修饰了一层自组装单分子膜 6-MNA (6-mercaptopnicotinic acid) 作为选择性吸附膜, 这样, 可以通过检测分子 (如 TNT) 中的 $-NO_2$ 团和 6-MNA 中的 $-COOH$ 团的配位键联接将检测分子吸附住, 在选择性吸附膜与检测分子特异性结合时产生表面应力, 引起悬臂梁弯曲, 进而产生弯曲应力, 该应力就由位于悬臂梁表面附近的压阻检测到, 并通过集成的惠斯通电桥输出

电压信号。

2) 美国橡树岭实验室 Pinnaduwa L A 等人在 2007 年发表的一篇文章中指出其研制了一种用于检测化学和爆炸物气体的压阻微悬臂梁的微型传感器单元^[13], 实现了对 10^{-12} 量级气体的 DMMP 的检测。其前端检测器件也是通过悬臂梁上的压敏电阻联成的惠斯通电桥输出电压信号。所不同的是微悬臂梁由杨氏模量较小, 耐化学药品和生物相容的 SU-8 材料制成, 其上修饰的自组装单分子层为 4-MBA(4-mercaptobenzoic), 提高了检测灵敏度, 检测的对象选择的二甲基磷酸甲脂 DMMP, 但其原理仍为依靠自组装单分子层中的 -COOH 团与检测分子中 -NO₂ 团的特异性结合来产生表面应力使微悬臂梁产生弯曲。他们也并没有给出混合气体检测的实验结果, 根据吸附原理同样存在选择性问题。

3) 美国橡树岭实验室以 Rajic S 为代表的另一个研究小组 1999 年开发出一种新颖的基于红外光谱微热量计的化学物品检测技术^[10]。其中的红外光谱微热量计原理示意图如图 1, 不同波长的光子入射在线性排列的不同的热量检测器件上。吸附于热-机械元件表面的待测分子吸收不同波长的光子, 这样, 就形成了一个各不相同的光-热谱。

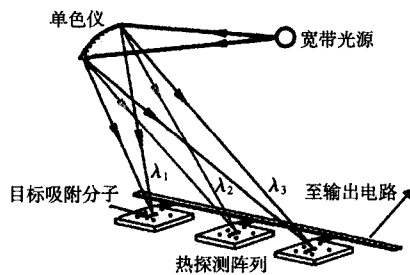


图 1 红外光谱微热量计原理示意图

Fig 1 Schematic diagram of principle of microcalorimetric spectroscopy

实验中, 用于吸附被测物分子和检测吸收的热量的微悬臂梁为双材料五梁结构, 其中, 悬臂梁尖端相当于热量检测器件, 在这里热-机械响应是借助于光学方法检测出来的。以检测 TNT 分子为例, 首先, TNT 分子吸附于悬臂梁尖端平台上, 这个过程可以借助于对某一类化学物质具有选择性的化学薄膜, 其选择性吸附膜只是对被测物适当的进行选择, 实质的化学选择性是由光谱特性决定的。当波长范围在 2.5~14.5 μm 范围内的光波扫描经过器件的悬臂梁尖端时, 悬臂梁上吸附的 TNT 单分子层吸收入射光子, 将悬臂梁加热, 双金属微结构使悬臂梁尖端发生偏转。在 TNT 分子不大量吸收的波长段, 器件迅速降温, 悬臂梁尖端变直, 产生较小甚至不产生偏转信号。这样, 原本照射在悬臂梁尖端上的一束激光的反射方向也随着悬臂梁尖端的偏转而发生改变, 利用位置敏感元件定量测出反射光线偏转量

大小, 此量大小正比于悬臂梁尖端偏转量, 进而正比于被测物分子吸收的热量和吸附于悬臂梁尖端的被测物质质量, 这样, 借助于特征吸收光谱就可以定性且定量地进行检测。

Rajic S 等人提出的利用红外光谱微热量计对化学物质进行选择性的方法比较新颖, 选择性较好。但是, 其缺点也是显而易见的, 整个装置中包含两套光学系统, 严重限制了整个装置的微型化。

4) 中国科学院合肥智能机械研究所于 2005 年成功研制了利用爆炸物熔化过程中吸热使 MEMS 微硅梁温度变化进行检测的痕量爆炸物检测系统, 实现了对 μg 量级的 TNT 和 RDX 的检测^[7,15]。系统中所用硅梁示意图如图 2 所示。

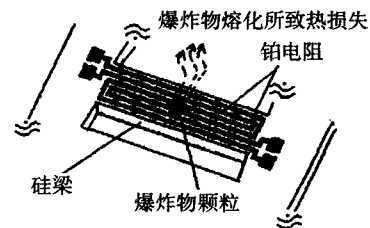


图 2 传感器阵列示意图

Fig 2 Schematic diagram of sensor array

由于每一种爆炸物都有固定的熔点, 这样, 通过加热过程中硅梁温度曲线上有无突变判断有无爆炸物存在, 通过温度突变点参照各个爆炸物熔点确定吸附的爆炸物的种类。该微硅梁上并无选择性吸附膜, 该系统利用风机将爆炸物颗粒吸入反应室, 利用集成于硅梁表面的 Pt 电阻对硅梁进行加热, 使粘附于硅梁表面的爆炸物颗粒升温, 当温度达到爆炸物的熔点附近时爆炸物颗粒开始熔化, 熔化过程大量吸热, 延缓硅梁升温速度, 表现为吸附有爆炸物颗粒的检测梁和未吸附爆炸物的参考梁的温度变化曲线在爆炸物熔点附近有微小差异, 用热敏电阻器将此温度差异转换为惠斯通电桥的输出电压信号。

爆燃是多数爆炸物除了熔化之外的另一个显著特性^[16,17]。1998 年, 杜克大学的 Fair R B 撰文指出, 在没有约束的情况下, 微量的 TNT 微粒被加热到高温时不会爆炸, 而是爆燃^[16]。而且, 痕量爆炸物爆燃过程中放出的热量远远大于同量爆炸物熔化过程中吸收的热量, 且有不同的爆炸物其爆燃点各不相同的物理特性, 所以, 利用爆燃的方法也可以检测出爆炸物的存在和种类, 并且, 比熔化的方法具有更高的灵敏度。

目前, 本文作者所在实验室正在研究利用同一硅梁的自差分输出信号, 实现了对 ng 量级的 TNT 和 RDX 蒸汽的检测。实验中所用的四臂硅梁通过 4 个端子与基底硅片相连, 在硅梁上集成有加热和测温 Pt 电阻, 测温电阻作为惠斯通电桥的一臂, 温度的变化通过电桥以电压信号输出。由于每一种爆炸物的熔点和爆燃点都各不相同, 因此, 利用

熔化和爆燃现象检测爆炸物的存在和种类的方法在理论上可以极大地提高检测选择性。但是,当实验中所用硅梁表面积过大或者爆炸物颗粒在硅梁表面分布不均匀时,爆炸物可能在不同的时刻发生熔化或爆燃,影响检测准确性。利用爆燃方法检测时,如果硅梁体积过大,硅梁本身过大的热容量就会使其升温缓慢且升幅较小,使得检测灵敏度降低。

2 检测选择性问题的解决途径

上述4种爆炸物探测方法中,前2种都是依靠选择性吸附膜来解决爆炸物检测中的选择性问题,只是所选用的吸附膜有所不同,但从吸附原理上可以看出:不管是4-MBA还是6-MNA都是通过其自身的-COOH团与检测分子的-NO₂团的特异性结合来吸附检测分子,这样,它们就都不能够实现对某一特定被测物的选择性吸附,而是对多种含有-NO₂团的分子都产生吸附作用,检测中选择性不很理想。

后2种方法都是利用爆炸物本身特性实现选择性探测。其中,第三种利用红外光谱微热量计的方法在选择性上没有依赖不稳定的选择性吸附膜,而是利用每种物质的特征吸收光谱,提高了选择性,但在微型化与稳定性方面,装置中两套光学系统显然成了最大的障碍。

本文作者所在实验室采用痕量爆炸物爆燃放热的方法实现了对ng量级RDX的检测。由于判断爆炸物种类的依据是爆炸物的熔点或爆燃点等物理特性,理论上利用此方法可以很好地识别出爆炸物的种类,但是,硅梁体积和表面积的大小影响了检测灵敏度的提高。

综上所述,痕量爆炸物探测选择性问题的可能解决方案可以归纳为两点:

1) 利用选择性吸附膜和多传感器数据融合技术联用的方法。例如:在一个传感器组件中包含多个微悬臂梁,在每个悬臂梁上修饰不同的选择性吸附膜,每一种膜可以吸附多种具有某种相同特性的不同分子,每一种分子又能被多种选择性吸附膜所吸附,再利用多传感器数据融合技术判断检测样品中含有哪种或者哪些爆炸物分子。

2) 利用每种爆炸物本身固有特性引起硅梁某一参数变化的方法实现对痕量爆炸物的选择性检测。

3 结束语

通过分析,利用微硅梁结构检测痕量爆炸物时,运用选择性吸附膜与多传感器数据融合技术联用或根据爆炸物本身物理特性引起的硅梁某一参数变化等2种方法可以提高检测选择性。前一种方法类似电子鼻应用,重点在于研制吸附性能好的选择性吸附膜。后者理论上检测选择性很好,今后研究的重点在于研制出高灵敏度的硅梁结构,提高检测极限。

参考文献:

- [1] Binning G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope[J]. *Phys Lett*, 1986(56): 930-933.
- [2] Thundat T, Chen G Y, Warmack R J, et al. Vapor detection using resonating microcantilever[J]. *Anal Chem*, 1995, 67(3): 519-521.
- [3] Pinnaduwege L A, Gehl A, Hedden D L, et al. A microsensor for trinitrotoluene vapour[J]. *Nature*, 2003(425): 474.
- [4] Michael Sepaniak, Panos Datskos, Nickolay Lavrik. Microcantilever transducers: A new approach in sensor technology[J]. *Analytical Chemistry*, 2002(1): 568-575.
- [5] Suman Cherian, Thomas Thundat. Determination of adsorption induced variation in the spring constant of a microcantilever[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(12): 2219-2221.
- [6] Chen G Y, Thundat T, Wachter E A, et al. Adsorption-induced surface stress and its effects on resonance frequency of microcantilevers[J]. *Appl Phys*, 1995(77): 3618.
- [7] Tao Yongchun, Kong Deyi, Tao Mei, et al. Development of an explosive detector with a MEMS sensor array[J]. *International Journal of Information Acquisition*, 2004, 1(4): 1-7.
- [8] Qi Yongguang, Zhu Jianbin, Kong Deyi, et al. Development of an explosive detector with a MEMS sensor array[C]// *Proceedings of the 2007 International Conference on Information Acquisition*, 2007: 341-344.
- [9] Fire R B, Vamsee Pamula, Michael Pollack. MEMS-based explosive particle detection and remote particle stimulation[C]// *Part of the SPIE Conference on Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets*, 1997: 671-679.
- [10] Rajic S, Datskos P G, Datskou I, et al. Ultra-responsive thermal sensors for the detection of explosives using Calorimetric Spectroscopy(CalSpec)[C]// *Part of the SPIE Conference on Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets*, 1999: 356-361.
- [11] Pinnaduwege L A, Hedden D L, Gehl A, et al. A sensitive handheld vapor sensor based on microcantilevers[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2004(75): 4554-4557.
- [12] Li Xinxin, Zuo Guomin, Li Peng, et al. Four-cantilever trace explosive sensors with dual SAMS functionalized for specific-sensing improvement and nonspecific-adsorption depression[C]// *TRANSDUCERS. 07, 2007*: 999-1002.
- [13] Pinnaduwege L A, Gehl A C, Allman S L, et al. Miniature sensor suitable for electronic nose applications[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2007(78): 55-101.
- [14] Pinnaduwege L A, Boiadjev V, Hawk J E, et al. Sensitive detection of plastic explosives with self-assembled monolayer-coated microcantilevers[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(7): 1471-1473.

中, p_{hydrogen} 是与 H_2 体积分数成比例的 H_2 分压。因此, 图 3 中, 灵敏度将要随 H_2 体积分数的增加而不断增大。

根据公式(1), 此传感器与其他传感器探测灵敏度的比较结果如下: 根据 Fields L L 小组^[5]的报道, SnO_2 单根纳米带气体传感器在 H_2 体积分数为 $20\,000 \times 10^{-6}$ 时, 探测灵敏度基本保持为 0.6; Gong J W 小组^[9]报道的由 Pt 和 Ag 掺杂的 SnO_2 膜气体传感器在 H_2 体积分数为 $1\,000 \times 10^{-6}$ 时, 传感器的探测灵敏度为 0.3; Davazoglou D 小组^[10]报道的 WO_3 膜气体传感器在 H_2 体积分数为 $1\,000 \times 10^{-6}$ 时, 探测灵敏度为 0.54; Trinchi A 小组^[11]报道的 Pt 掺杂的 Ga_2O_3 膜气体传感器在 H_2 体积分数为 $10\,000 \times 10^{-6}$ 时, 探测灵敏度为 0.26; Wang H T 小组^[12]报道的 Pd 掺杂的 ZnO 纳米棒气体传感器在 H_2 体积分数为 500×10^{-6} 时, 探测灵敏度为 0.042。在图 3 中, 自组装型 SnO_2 纳米线气体传感器在 H_2 体积分数为 500×10^{-6} 时, 探测灵敏度已达到 0.7。通过以上比较可知, 在 H_2 体积分数相对低或相等的情况下, 自组装型 SnO_2 纳米线气体传感器具有更高的探测灵敏度。

3 结论

通过自组装方式成功地制备了对 H_2 具有高探测灵敏度的 SnO_2 纳米线气体传感器。实验证明: 这种传感器对于相当低的 H_2 体积分数范围 $10 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ 具有很好的气敏特性。研究显示: SnO_2 纳米线的灵敏度随 H_2 体积分数的增加而增大。

参考文献:

- [1] Huang H, Tano K, Lee Y C, et al. Semiconductor gas sensor based on tin oxide nanorods prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition with postplasma treatment [J]. Appl Phys Lett, 2005(87):163123-163125.
- [2] Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, et al. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts [J]. Appl Phys Lett, 2002(81):1869-1871.
- [3] Kolmakov A, Zhang Y X, Cheng G S, et al. Detection of CO and O_2 using tin oxide nanowire sensors [J]. Adv Mater, 2003(15):997-1000.
- [4] King L H, Messer B, Kim F, et al. Photochemical sensing of NO_2 with SnO_2 nanoribbon nanosensors at room temperature [J]. Angew Chem Int Ed, 2002(41):2405-2408.
- [5] Fields L L, Zheng J P. Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt [J]. Appl Phys Lett, 2006(88):263102-263104.
- [6] Wang Y L, Jiang X C, Xia Y N. A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO_2 nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions [J]. J Am Chem Soc, 2005(125):16176-16177.
- [7] Wan Q, Li Q H, Chen Y J, et al. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors [J]. Appl Phys Lett, 2004(84):3654-3656.
- [8] Scott W J, Yang S M, Chabanis G, et al. Tin dioxide opals and inverted opals: Near-ideal microstructures for gas sensors [J]. Adv Mater, 2001(13):1468-1472.
- [9] Gong J W, Chen Q F, Fei W F, et al. Micromachined nanocrystalline SnO_2 chemical gas sensors for electronic nose [J]. Sens Actuators B, 2004(102):117-125.
- [10] Davazoglou D, Dritsas T. Fabrication and calibration of a gas sensor based on chemically vapor deposited WO_3 films on silicon substrates application to H_2 sensing [J]. Sens Actuators B, 2001(77):359-362.
- [11] Trinchi A, Wlodarski W, Li Y X. Hydrogen sensitive Ga_2O_3 Schottky diode sensor based on SiC [J]. Sens Actuators B, 2004(100):94-98.
- [12] Wang H T, Kang B S, Ren F. Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods [J]. Appl Phys Lett, 2005(86):243503-243505.

作者简介:

王冰(1979-), 女, 山东淄博人, 博士, 讲师, 主要从事低维纳米电子材料与器件研究。

nologies for Mines and Minelike Targets, 1998:409-417.

- [17] Pinnaduwage L A, Wig A, Hedden D L, et al. Detection of trinitrotoluene via deflagration on a microcantilever [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(10):5871-5875.

作者简介:

齐永光(1982-), 男, 辽宁葫芦岛人, 中国科学技术大学硕士研究生, 主要从事 MEMS 微传感器研究。

(上接第 11 页)

- [15] Kong Deyi, Mei Tao, Tao Yongchun, et al. A MEMS sensor array for explosive particle detection [C]// Proceedings of 2004 International Conference on Information Acquisition, Hefei, China, 2004: 278-281.
- [16] Fair R B, Pollack M, Pamula V K. MEMS devices for detecting the presence of explosive material residues in mine fields [C]// Part of the SPIE Conference on Detection and Remediation Tech-