

基于流体模型的碳纳米管电离式传感器的结构优化方法

吴健 韩文 程珍珍 杨彬 孙利利 王迪 朱程鹏 张勇 耿明昕 景夔

Structure optimization of carbon nanotube ionization sensor based on fluid model

Wu Jian Han Wen Cheng Zhen-Zhen Yang Bin Sun Li-Li Wang Di Zhu Cheng-Peng Zhang Yong Geng Ming-Xin Jing Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 090701 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201828

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201828>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于向日葵型圆形光子晶体的高灵敏度太赫兹折射率传感器

High sensitivity terahertz refractive index sensor based on sunflower-shaped circular photonic crystal

物理学报. 2019, 68(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191024>

2 μm 波段再入射离轴积分腔输出光谱设计与实验

Design and experiment of re-injection off-axis integrated cavity output spectroscopy technology in 2 μm band

物理学报. 2019, 68(12): 129201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190061>

一种高灵敏度复合环形腔结构的光纤激光拍频位移传感方案

High sensitivity fiber displacement sensor based compound ring laser cavity with linear variation of beat frequency signal

物理学报. 2020, 69(18): 184217 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200385>

不同缓冲气体中ArF准分子激光系统放电特性分析

Analysis of ArF excimer laser system discharge characteristics in different buffer gases

物理学报. 2020, 69(17): 174207 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200087>

氩气空心阴极放电复杂动力学过程的模拟研究

Simulation on complex dynamics of hollow cathode discharge in argon

物理学报. 2019, 68(21): 215101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190734>

大气压介质阻挡辉光放电脉冲的阴极位降区特性及其影响因素的数值仿真

Simulations of the cathode falling characteristics and its influence factors in atmospheric pressure dielectric barrier glow discharge pulse

物理学报. 2017, 66(2): 025203 <https://doi.org/10.7498/aps.66.025203>

基于流体模型的碳纳米管电离式传感器的结构优化方法*

吴健¹⁾²⁾ 韩文²⁾ 程珍珍¹⁾ 杨彬²⁾ 孙利利¹⁾ 王迪¹⁾
朱程鹏¹⁾ 张勇^{1)†} 耿明昕²⁾ 景龔²⁾

1) (西安交通大学电气工程学院, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

2) (国网陕西省电力公司电力科学研究院, 西安 710199)

(2020年11月2日收到; 2020年12月11日收到修改稿)

与常规电离式传感器相比, 碳纳米管三电极电离式气体传感器具有体积小、工作电压低的优势, 对智能电网、泛在物联网的发展具有重要作用, 但存在输出电流低、灵敏度低的缺点, 需要从结构上对其进行优化. 本文基于汤生放电原理, 采用 COMSOL Multiphysics 多物理场直接耦合分析软件, 建立了传感器二维等离子体放电流体仿真模型. 研究得到了 8 种不同结构的传感器, 在氮气背景中的静电场分布及传感器收集极平均电流密度. 通过对比不同结构参数下的电场强度及电流密度值, 得到了最优传感器结构. 结合仿真结果, 制备了 8 种优化结构的传感器进行实验验证, 最优传感器结构具有最高的收集电流密度, 与仿真结果一致, 证明了本文提出的结构优化方法的可行性. 基于最优结构, 制作了 100 和 120 μm 极间距的传感器, 获得了 NO/SO₂ 两组分混合气体的敏感特性. 与其他技术相比, 最优传感器的灵敏度比现有技术高 1—2 个数量级, 展示了三电极电离式碳纳米管传感器的应用潜力.

关键词: 流体模型, 碳纳米管电离式传感器, 结构优化, 高灵敏度

PACS: 07.07.Df, 52.65.-y, 79.20.Ap, 61.43.Bn

DOI: 10.7498/aps.70.20201828

1 引言

随着工业、农业等基础行业以及电子、IT 等新兴行业的共同发展, 国家对电力、煤炭等能源物联网的发展提出了更高的要求, 而气体传感器能够为物联网实时地, 按一定频率周期地采集环境信息, 是物联网至关重要的组成部分^[1,2]. 目前, 金属氧化物半导体 (MOS) 传感器^[3,4] 和固态电解质传感器^[5,6] 占据着气体传感器的绝大部分市场. 但二者都需要在较高温度下工作, 消耗功率大、灵敏度低、抗干扰能力较差, 使用不便. 碳纳米管 (CNTs)

具有优良的物理化学特性及气敏特性, 成为了一种新型气体敏感材料, 基于 CNTs 的气体传感器展现出了比前两者更快的反应速度, 更大的灵敏度, 而且能在室温下工作. 其中吸附式碳纳米管气体传感器^[7,8] 普遍具有易饱和、测量范围窄、解吸附时间长, 且需要经过复杂的修饰改性工艺等缺点, 使其应用受到了极大的限制. 而碳纳米管电离式传感器基于气体放电原理, 利用其纳米尖端能够在低电压下产生较高的电场强度, 使气体发生电离; 电离形成的离子被传感器极板收集, 通过收集电流的大小获得被测量的值^[9-12]; 能够检测多种气体, 具有功耗低、抗干扰能力强等优势; 但仍然存在收集电流

* 国家自然科学基金 (批准号: 51577142, 61422061807)、国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0404102, 2017YFB1200902-09) 和国家电网有限公司总部管理科技项目 (批准号: 520900180008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhyong@mail.xjtu.edu.cn

小、灵敏度低的缺点. 传感器的结构影响着放电场域空间的电场分布, 进而影响气体电离及正离子的产生, 最终影响传感器的性能; 因此, 需要对传感器的结构进行优化, 提高传感器的输出电流, 增加传感器灵敏度, 提高传感器的性能.

由于等离子体被看成是一种多成份 (电子、离子和中性粒子) 的流体, 通过求解各种粒子相应的流体力学方程组, 并耦合质量守恒方程、电子能量守恒方程及泊松方程, 得到等离子体的一些宏观和微观特性. 因此近年来, 许多国内外学者和专家提出了基于流体模型的静电场和低温等离子体仿真方法, 用于传感器结构和电极间粒子的运动分析. Govardhan 等^[13] 基于 COMSOL 有限元仿真对金属氧化物半导体气体传感器的结构优化进行了建模, 完成了传感器气体敏感室的结构优化. Wilde 和 Lai^[14] 采用 COMSOL 软件建立了涡流传感器监测系统模型, 优化了涡流传感器的结构参数. Atieh^[15] 基于流体模型, 针对两电极击穿型电离式碳纳米管气体传感器做了结构优化, 通过减小电极间距和生长直立碳纳米管, 降低了击穿电压. Chivu 等^[16] 基于 COMSOL 软件, 对两电极击穿型电离式纳米线气体传感器做了结构优化, 主要分析纳米线结构形貌对击穿电压的影响. 以上研究均证明了采用流体模型及 COMSOL 仿真软件进行传感器结构优化的可行性. 因此, 本文也选用 COMSOL Multiphysics 多物理场直接耦合分析软件, 对传感器的静电场及极间放电进行仿真建模, 通过分析不同结构下的静电场分布、场域空间放电过程 (离子密度、电子密度等) 及收集电流的大小, 来获得引出电流大、灵敏度高的传感器优化结构, 为确定及制作何种结构的电离式传感器提供了科学依据.

2 传感器的工作原理及仿真模型的建立

2.1 传感器的工作原理

传感器结构示意图如图 1 所示 (1#传感器), 传感器由 3 个电极构成, 分别为碳纳米管阴极、引出极和收集极. 3 个电极尺寸相同, 阴极具有两个圆形扩散孔, 引出极中心具有 1 个圆形引出孔, 收集极中心有 1 个长方形盲孔. 3 个电极之间由绝缘层隔离, 不同厚度的绝缘层可用来调节传感器的极间距, 传感器的阴极-引出极间距 d 与引出极-收集极间距 d 相同.

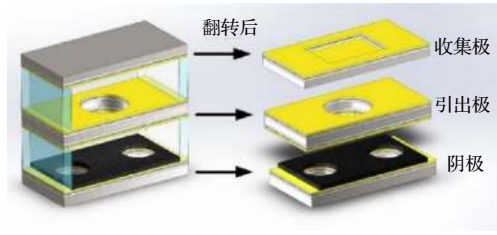


图 1 碳纳米管三电极传感器示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the carbon nanotube triple electrode sensor.

三电极传感器测量电路如图 2 所示, 工作时阴极接地、引出极-阴极间加直流电压 U_c 、阴极-收集极加直流电压 U_e , $U_e > U_c$. 通过电极电压控制方式在传感器的极间产生两个反向电场 E_1 和 E_2 . 由于碳管具有纳米尖端形貌, 因此在碳纳米管尖端附近有较高的电场强度, 气体分子通过碰撞电离产生电子和正离子, 大多数的正离子会向引出极扩散. 通过引出孔后, 在反向电场 E_2 的作用下, 正离子会加速运动到收集极, 作为传感器的输出电流 I_c 输出.

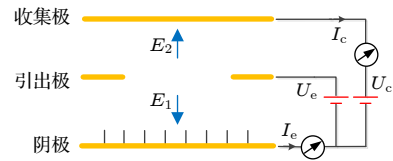


图 2 传感器测量电路示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the measuring circuit.

三电极传感器工作在非自持放电状态, 基于气体放电理论, 气体第一电离系数 α 和场强 E 及压力 P 存在指数关系^[17], 即

$$\alpha = APe^{-BP/E}, \quad (1)$$

式中, A 和 B 是与气体成分、温度有关的常数; P 为气体分压强, 取决于气体浓度 φ ; E 为电场强度.

同时, 收集电流 I_c 为总放电电流 I 的一部分^[17],

$$I = I_0 e^{\alpha d}, \quad (2)$$

式中, I_0 为初始放电电流. 因此, 当传感器结构固定时, 收集电流 I_c 的值取决于传感器极间距 d 、气体浓度 φ 与温度 T .

传感器内部电场分布将根据传感器结构的变化而发生改变, 正向电场 E_1 的分布变化会影响电子发射及电子能量的分布, 进而影响到正离子的生成; 反向电场 E_2 的分布变化会影响收集极对正离子的收集, 最终影响收集电流 I_c 的大小. 因此,

对传感器结构的优化能够提升传感器收集电流的大小, 提高传感器的检测性能.

2.2 传感器静电场仿真模型的建立

选择 COMSOL 软件中的静电模块建立传感器静电场仿真模型. 由于电极结构和电极电压是电场分布的决定因素, 所以建立三电极电离式碳纳米管传感器极间电场的二维仿真模型时, 需要在简化模型时尽可能多包含传感器电极的几何结构特点, 便于求解计算. 沿图 3(a) 左一图虚线所示截面, 依次截取获得图 3(a) 右二、右一图所示截面, 用来建立传感器的二维轴对称模型, 并在阴极上均匀设置碳纳米管阵列 (图 3(b)). 图 3 的建模参数如表 1 所列 (该结构为 1#传感器).

1) 仿真模型静电特性的控制方程及边界条件对于静电场模型, 采用拉普拉斯方程描述空间

场域电场分布, 控制方程如下:

$$E = -\nabla V, \quad (3)$$

式中, E 为电场强度, V 为电势.

模型边界条件如下:

$$V = V_0, \quad (4)$$

式中, V_0 为电极边界的电势.

根据传感器电路测量示意图可知: 对于阴极边界, $V_0 = 0 \text{ V}$; 对于引出极边界, $V_0 = 100 \text{ V}$; 对于收集极边界, $V_0 = 1 \text{ V}$. 模型添加的边界条件如图 4 所示 (图中长度单位是 μm).

2) 网格剖分

模型采用自由三角剖分, 网格剖分尺寸设置如表 2 所列.

剖分后获得传感器模型的网格剖分如图 5 所示, 图中长度单位是 μm .

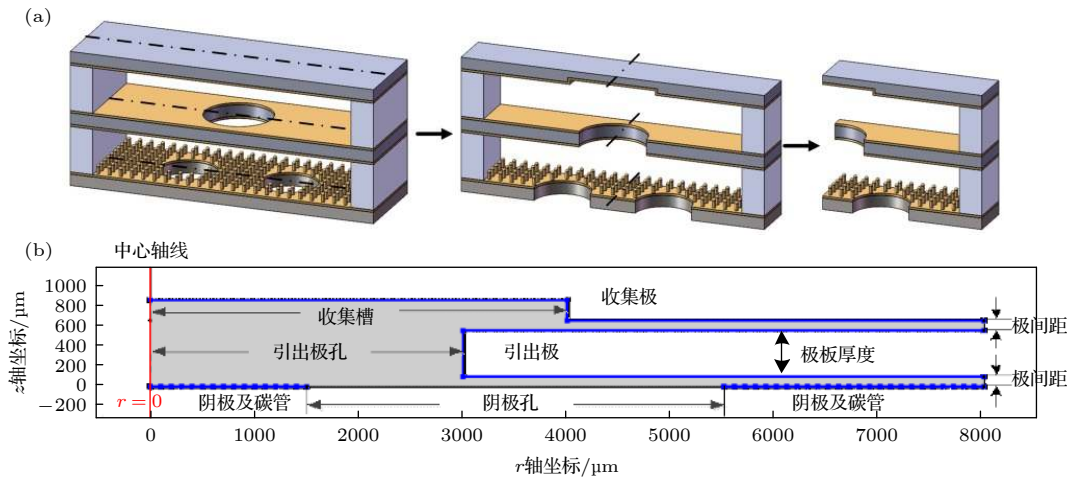


图 3 传感器仿真模型 (a) 传感器的二维模型示意图; (b) 传感器的静电场二维轴对称仿真场域模型

Fig. 3. Simulation model: (a) Longitudinal section diagram of the two-dimensional model; (b) two-dimensional axisymmetric field simulation model of the electrostatic field.

表 1 仿真建模参数

Table 1. Parameters of the simulation model.

	$d/\mu\text{m}$	U_e/V	U_c/V	极板厚度/ μm	收集极槽参数	引出极孔半径/ mm	阴极孔半径/ mm	碳纳米管参数
数值	100	100	1	450	6 mm × 8 mm, 200 μm 深	3	2	长: 5 μm , 尖端半径: 10 nm, 间距: 200 nm

表 2 网格剖分尺寸

Table 2. Mesh size of the model.

	整体区域	阴极碳纳米管边界	阴极非碳纳米管边界	引出极、收集极边界
最大单元尺寸/ μm	40	0.5	20	30
最小单元尺寸/ μm	10	0.001	20	30
最大单元增长率	1.25	1.25	—	—
曲率解析度	0.25	0.2	—	—
狭窄区域解析度	1	1	—	—

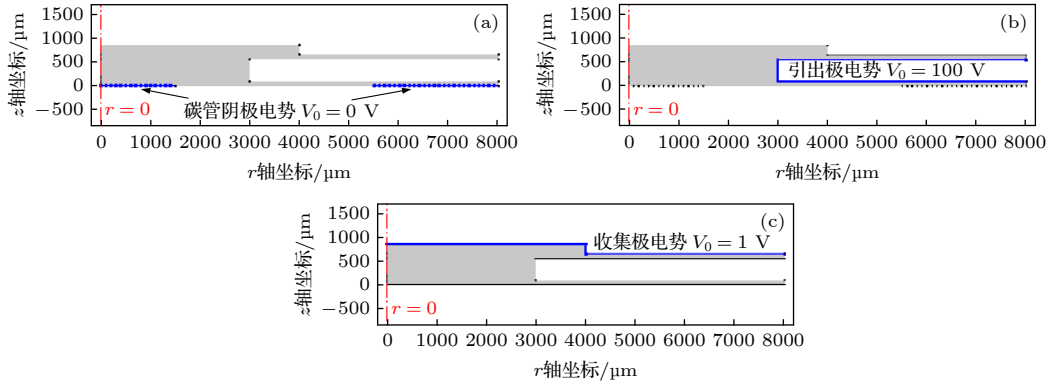


图4 模型添加的边界条件 (a) 阴极边界; (b) 引出极边界; (c) 收集极边界

Fig. 4. Boundary conditions: (a) The cathode; (b) extracting electrode; (c) collecting electrode.

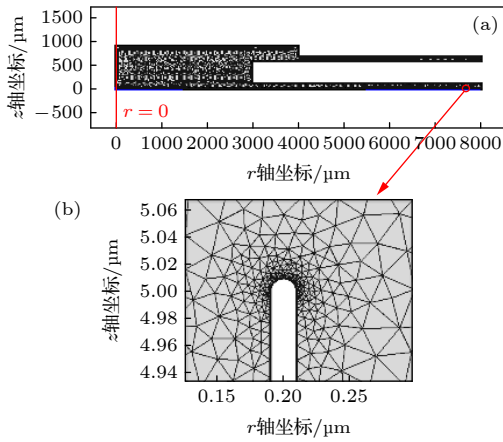


图5 传感器极间一半场域模型网格剖分图 (a) 极间一半场域剖分; (b) 单根碳管周边局部场域剖分

Fig. 5. Grid mesh of sensor model in the half region of interelectrode: (a) Mesh in the half region of interelectrode; (b) mesh in the local region around carbon nanotube.

3) 求解以及结果处理

选择 COMSOL 的稳态求解器, 采用有限元方法对静电场模型进行直接迭代计算, 即可获得仿真结果. 通过对仿真结果中正向电场与反向电场分布分析, 为电极结构的优化提供科学依据.

2.3 传感器极间放电仿真模型的建立

采用 2.2 节静电场建模中介绍的二维轴对称模型, 基于以下流程建立传感器极间放电模型.

1) 气体基本粒子及其化学反应的添加

碳纳米管电离式传感器的检测背景是氮气, 主要的活性粒子包括电子、正离子 (N_2^+ , N_4^+)、激发态粒子 ($N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$) 和基态粒子 (N_2) 等. 化学反应包括气体放电空间中的化学反应和电极与材料表面的化学反应. 主要反应方程如表 3 所

列 [18–21], 包括电子碰撞反应 (R1–R7) 和重粒子反应 (R8–R15).

在传感器电极表面, 各种粒子都会跟电极作用, 发生表面化学反应, 反应生成物有的在电极上消失, 有的回馈到等离子体中, 还需要在模型中添加表面化学反应, 参数如表 4 所列. 其中 γ_e 为二次电子发射系数, ϵ_r 为二次电子平均能量.

2) 场域模型的控制方程

流体模型通过求解质量守恒方程、能量守恒方程和泊松方程来求解等离子体内部各种粒子密度 [22].

3) 场域模型的边界条件

(1) 粒子质量守恒方程边界条件

电子、离子会在电场和热运动下轰击传感器电极, 被电极完全吸收, 同时正离子轰击电极还可能发生二次电子发射. 对于电子, 边界通量是电场迁移形成的通量、热运动形成的通量和正离子轰击阴极发射二次电子形成的通量之和, 如 (5) 式; 而对于正离子和负离子的边界条件分别如 (6) 式和 (7) 式所示:

$$\Gamma_e \cdot \mathbf{n} = -\delta\mu_e E \cdot \mathbf{n}n_e + 0.25\nu_{th,e}n_e - \gamma \sum_+ \Gamma_+, \quad (5)$$

$$\Gamma_+ \cdot \mathbf{n} = \delta\mu_+ E \cdot \mathbf{n}n_+ + 0.25\nu_{th,+}n_+, \quad (6)$$

$$\Gamma_- \cdot \mathbf{n} = \delta\mu_- E \cdot \mathbf{n}n_- + 0.25\nu_{th,-}n_-, \quad (7)$$

式中, Γ_e 为电子通量; Γ_+ 为正离子通量; Γ_- 为负离子通量; \mathbf{n} 为电极边界外法线向量; μ_e 为电子迁移系数; μ_+ 为正离子迁移系数; μ_- 为负离子迁移系数; n_e 为电子密度; n_+ 为正离子密度; n_- 为负离子密度; ν_{th} 为粒子热运动速度; γ_e 为离子轰击阴极的二次电子发射系数; 下角标“+”代表正离子, 下角标“-”

表 3 气体电离流体仿真模型的区域反应
Table 3. Regional reactions of the fluid simulation model on gas ionization.

类型	序号	反应式	反应率系数 $k/(\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1})$	参考文献
电子碰撞	R1	$e + \text{N}_2 \rightarrow e + \text{N}_2$	$f(T_e)$	[18]
	R2	$e + \text{N}_2 \rightarrow e + \text{N}_2 (A^3\Sigma_u^+)$	$f(T_e)$	[18]
	R3	$e + \text{N}_2 \rightarrow e + \text{N}_2 (a'^1\Sigma_u^-)$	$f(T_e)$	[18]
	R4	$e + \text{N}_2 \rightarrow 2e + \text{N}_2^+$	$f(T_e)$	[18]
重粒子反应	R5	$e + \text{N}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	$4.73 \times 10^{-11}/(T_e^{0.53})$	[18]
	R6	$e + \text{N}_2 + \text{N}_2^+ \rightarrow 2\text{N}_2$	$3.12 \times 10^{-35}/T_e^{1.5}$	[18]
	R7	$e + e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2$	$1 \times 10^{-31} \times (T_g/T_e)^{4.5}$	[18]
	R8	$\text{N}_2 (A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2 (a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow e + \text{N}_2 + \text{N}_2^+$	5.0×10^{-17}	[19]
	R9	$\text{N}_2 (a'^1\Sigma_u^-) + \text{N}_2 (a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow e + \text{N}_2 + \text{N}_2^+$	2.0×10^{-16}	[19]
	R10	$\text{N}_2 (A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2 (a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow e + \text{N}_4^+$	5.0×10^{-17}	[20]
	R11	$\text{N}_2 (a'^1\Sigma_u^-) + \text{N}_2 (a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow e + \text{N}_4^+$	2.0×10^{-16}	[20]
	R12	$\text{N}_2 (A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	3.0×10^{-22}	[19]
	R13	$\text{N}_2 (a'^1\Sigma_u^-) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	2.3×10^{-19}	[21]
	R14	$\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2$	$1 \times 10^{-41} \times (300/T_e)$	[18]
	R15	$\text{N}_4^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2$	$2.1 \times 10^{-16}\exp(T_g/121)$	[18]

表 4 电极表面化学反应

Table 4. Chemical reactions on the electrode surface.

序号	表面化学反应	碳纳米管材料边界		其他电极边界	
		γ_e	ε_r/eV	γ_e	ε_r/eV
1	$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{电极} \rightarrow \text{N}_2$	0	0	0	0
2	$\text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) + \text{电极} \rightarrow \text{N}_2$	0	0	0	0
3	$\text{N}_2^+ + \text{电极} \rightarrow \text{N}_2$	0.2	2	0	0
4	$\text{N}_4^+ + \text{电极} \rightarrow 2\text{N}_2$	0.2	2	0	0

代表负离子; 当带电粒子运动方向跟电极边界外法向向量一致时, δ 取值 1, 否则为零.

对于中性粒子, 电极边界条件主要取决于中性粒子的热运动. 因此, 中性粒子的电极边界条件为

$$\Gamma_i \cdot \mathbf{n} = 0.25p_i\nu_{\text{th},e}n_e - \sum_{k \neq i} \beta_{k,i}p_k\Gamma_k, \quad (8)$$

式中, p 为中性粒子与电极表面的反应率; 若第 k 种粒子与电极表面反应转换为第 i 种粒子, $\beta_{k,i}$ 为 1, 否则为零.

(2) 电子能量守恒方程边界条件

电子能量在边界的通量由热运动电子能量的通量和二次发射电子的能量通量之差构成, 所以电

子温度守恒方程的边界条件为

$$\Gamma_\varepsilon \cdot \mathbf{n} = \frac{5}{6}\nu_{e,\text{th}}n_\varepsilon - \varepsilon_r\gamma \sum_p \Gamma_p \cdot \mathbf{n}. \quad (9)$$

式中, Γ_ε 为电子平均能量通量, $\nu_{e,\text{th}}$ 为电子热运动速度; ε_r 为二次发射电子的能量; Γ_p 为二次发射电子能量通量.

(3) 泊松方程边界条件

阴极一端接地, 引出极一端接 100 V 电压, 收集极接 1 V 电压.

4) 传感器放电模型的求解

模型依旧采用自由三角剖分, 剖分参数与 2.2 节相同. 由于有限体积法具有很好的守恒性, 可以克服泰勒展开离散的缺点, 对网络的适应性也很好, 因此采用有限体积法进行数值求解. 计算时通过逐步调节空间网格和时间步长来实现结果收敛, 当相对误差小于 0.001 时, 结束本次迭代, 进行下一步迭代计算. 设置的时间步长: 从 10^{-11} s 开始, 以 $10^{0.06}$ s 为步长, 计算到 0.1 s 结束.

求解过程中, 根据表 3 和表 4 中的反应式, 耦合 (5)—(9) 式, 可以计算获得电子浓度 n_e 、正离子

浓度 n_+ 等参量, 在结果中查看这些参量并了解其分布情况, 进而可以计算得到电流密度 j_c :

$$j_c = en_+\mu_+E. \quad (10)$$

3 传感器的结构优化仿真

采用 2.2 节静电场仿真模型, 获得了 1#传感器的电场分布 (图 6), 蓝色区域正向电场小于零, 红色区域反向电场大于零, 蓝色和红色区域交界是电场为零的边界. 1#传感器在引出孔中间较大范围内没有反向电场, 致使部分正离子不能通过迁移到达收集极, 减小了正离子收集量, 从而影响传感器收集电流的大小, 影响传感器的灵敏度. 增加收集电流及灵敏度, 成为传感器结构优化研究的方向. 本文分别从传感器的 3 个电极出发, 建立不同结构传感器放电流体模型, 在相同条件下仿真获得不同结构传感器的收集电流, 确定最优化传感器结构.

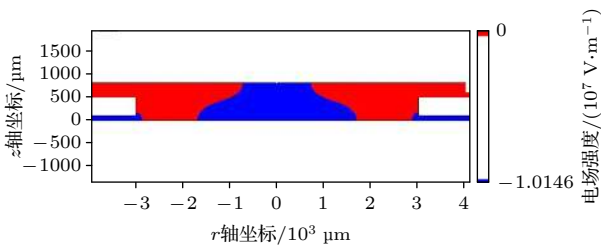


图 6 传感器的纵向电场分布

Fig. 6. Longitudinal electric field distribution of the sensor.

3.1 收集极结构对传感器放电过程的影响

收集极用于收集正离子, 形成传感器的输出电流 I_c . 设计研究 4 种不同形貌的收集极电极结构, 保持引出极和阴极结构不变, 即引出极中心有一个直径为 6 mm 的引出孔, 阴极有两个直径为 4 mm 的透气孔, 如图 7 所示. 图 7(a) 1#传感器收集极中心有一个尺寸为 6 mm × 8 mm 深度为 200 μm 的矩形盲孔 (考虑硅片面积只有 14 mm × 10 mm, 而且硅片两边还需要粘接绝缘条和导线, 所以, 收集极盲孔面积取 6 mm × 8 mm). 图 7(b) 2#传感器是平板收集极, 用于研究中心矩形盲孔是否对传感器收集电流有作用. 图 7(c) 3#传感器是在图 7(a) 基础上, 将收集极中心矩形盲孔深度 200 μm 减小为 50 μm, 用于矩形盲孔深度对传感器性能的研究. 图 7(d) 4#传感器是将图 7(a) 中的一个中心矩形盲孔设计为 12 个 1.2 mm × 1.2 mm 深度为 200 μm 的小矩形盲孔, 研究这种分散矩形盲孔对传感器收集正离子是否有帮助.

建立这 4 种结构传感器的放电流体模型, 其中, 传感器极间距均为 100 μm, 放电环境为氮气, 气压为 1 个标准大气压, 温度为 30 °C, 在 $U_c = 100$ V 和 $U_a = 1$ V 条件下, 仿真获得 4 种不同结构的传感器放电参数, 如表 5 所列.

由表 5 可知, 对比 1#和 2#传感器, 当传感器收集极有盲孔时, 仿真电子浓度、正离子浓度、平均收集电流密度, 比没有盲孔的收集极更大, 这说

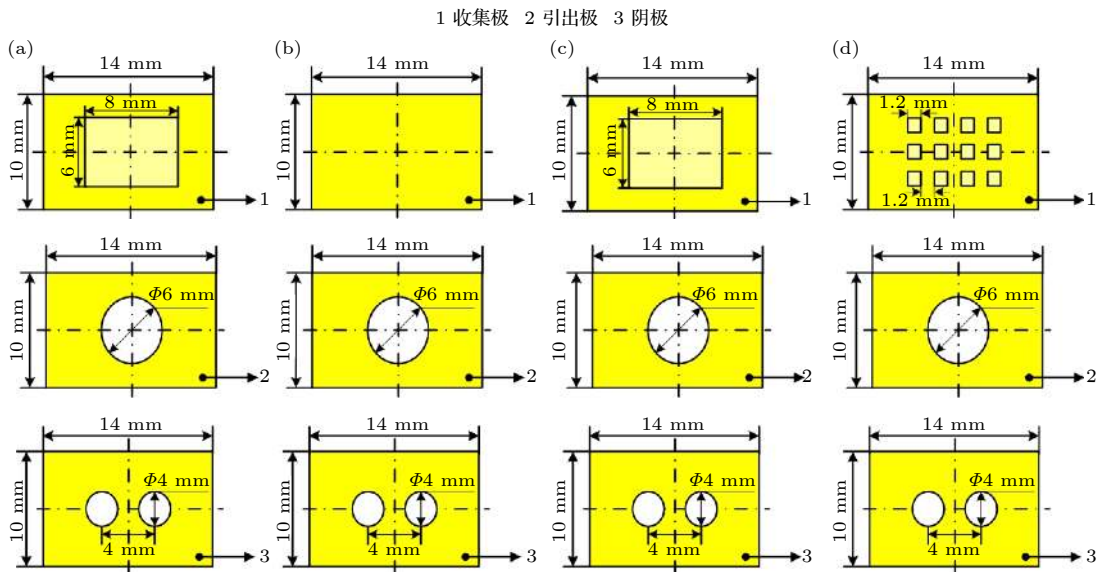


图 7 4 种不同收集极结构的传感器电极示意图 (a) 1#传感器; (b) 2#传感器; (c) 3#传感器; (d) 4#传感器

Fig. 7. Schematic diagram of the electrodes with four different collecting structures: (a) 1# sensor; (b) 2# sensor; (c) 3# sensor; (d) 4# sensor.

明盲孔有助于传感器收集更多正离子. 对比 1#和 3#传感器, 当盲孔深度由 200 μm 减小为 50 μm 时, 传感器放电参数均有所减小, 放电强度减弱, 这说明盲孔深度越深, 产生和收集的正离子越多. 考虑硅片厚度只有 450 μm , 因此, 收集极盲孔深度取 200 μm . 1#和 4#传感器相比, 中心有一个尺寸为 6 mm \times 8 mm、深度为 200 μm 的矩形盲孔的电极, 相比 4#传感器收集极的多个小矩形盲孔, 具有较大的平均收集电流密度. 因此, 收集极中心有一个尺寸为 6 mm \times 8 mm, 深度为 200 μm 矩形盲孔的 1#传感器结构, 是 4 种收集极结构中的最优结构 (图 7(a)).

表 5 4 种不同收集极结构的传感器的仿真放电参数
Table 5. Simulation discharge parameters of the four sensors with different collecting electrode structures.

传感器型号	电子浓度/ m^{-3}	正离子浓度/ m^{-3}	平均收集电流密度/ $(\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$
1	4.88×10^{11}	9.30×10^{13}	6.50×10^{-4}
2	3.32×10^{11}	4.85×10^{13}	4.09×10^{-4}
3	4.36×10^{11}	6.10×10^{13}	4.67×10^{-4}
4	4.61×10^{11}	6.29×10^{13}	4.96×10^{-4}

3.2 引出极结构对传感器放电过程的影响

在 3.1 节中获得的 1#传感器收集极为优化结构的基础上, 保持收集极和阴极结构不变, 即收集极中心有 1 个尺寸为 6 mm \times 8 mm、深度为 200 μm 的矩形盲孔, 阴极有两个直径为 4 mm 的透气孔, 建立引出极引出孔直径分别为 4, 3, 2, 1.2 和 1 mm 的传感器静电场仿真模型 (图 8), 研究不同引出极结构的影响.

由图 6 和图 8 可知, 随着引出孔的孔径由 6 mm 逐渐减小到 1 mm, 反向电场红色场域先增大后减小, 当引出孔孔径为 1.2 mm 时, 反向电场场域面积最大. 根据传感器不同孔径引出极静电场仿真结果, 建立了 3 种结构传感器 (图 9) 的放电流体模型. 图 9(a) 1#传感器引出极有 1 个直径为 6 mm 的引出孔, 图 9(b) 5#传感器引出极有 6 个直径为 2 mm 的引出孔, 图 9(c) 6#传感器引出极有 9 个直径为 1.2 mm 的引出孔. 仿真获得了 3 种不同引出极结构的传感器仿真放电参数, 如表 6 所列.

1#, 5#和 6#传感器的放电参数仿真对比 (表 6) 说明, 引出极具有 9 个直径为 1.2 mm 引出

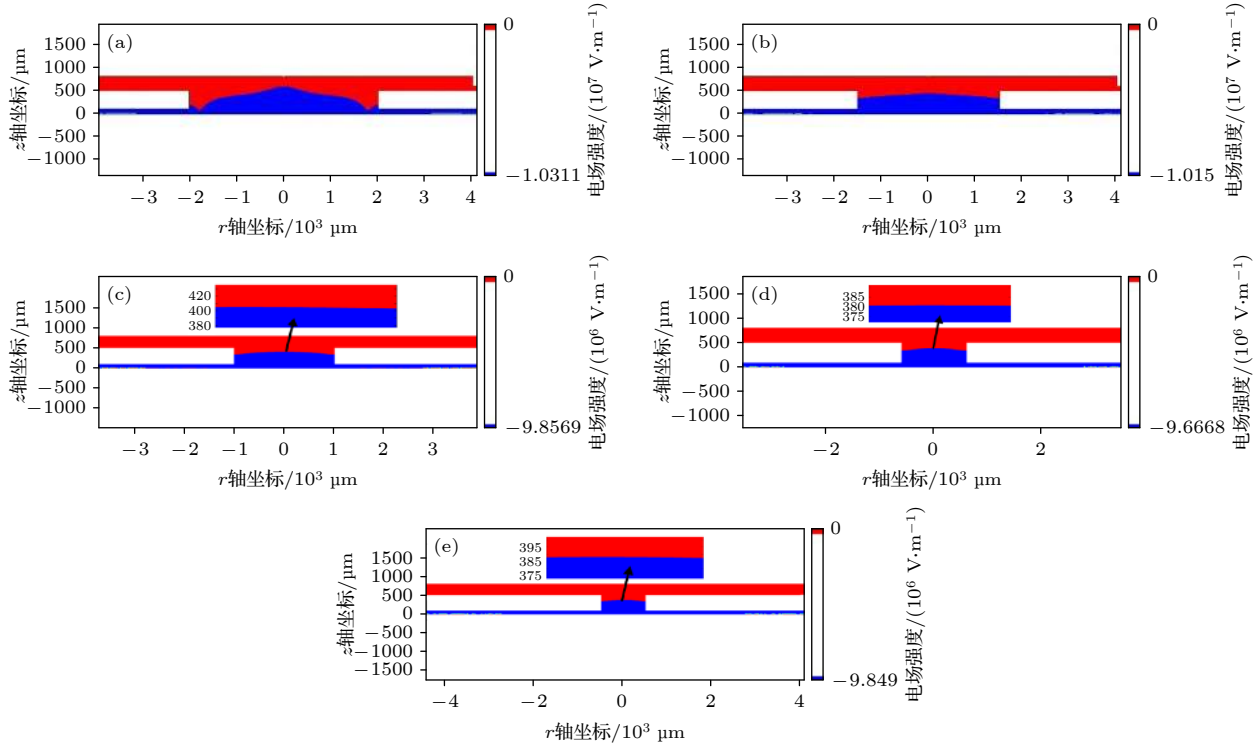


图 8 不同引出孔直径传感器静电场仿真 (a) 引出孔直径 4 mm; (b) 引出孔直径 3 mm; (c) 引出孔直径 2 mm; (d) 引出孔直径 1.2 mm; (e) 引出孔直径 1 mm

Fig. 8. Electrostatic field simulation of the sensors with different outlet diameters of (a) 4 mm, (b) 3 mm, (c) 2 mm, (d) 1.2 mm, and (e) 1 mm.

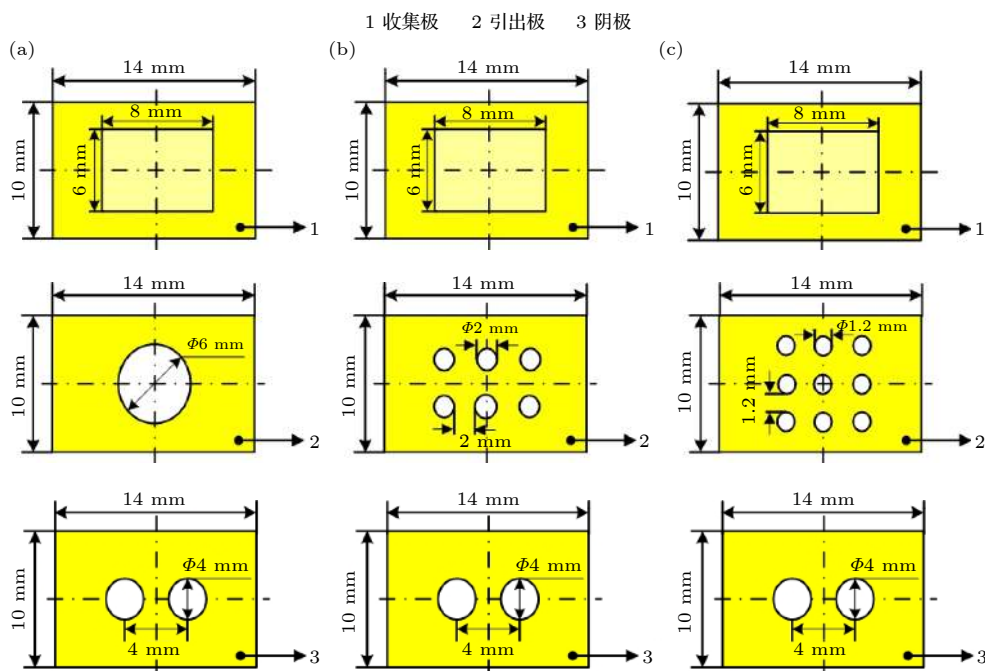


图 9 3 种不同引出极结构的传感器电极示意图 (a) 1#传感器; (b) 5#传感器; (c) 6#传感器

Fig. 9. Schematic diagram of the electrodes with three different extracting electrode structures: (a) 1# sensor; (b) 5# sensor; (c) 6# sensor.

表 6 3 种不同引出极结构的传感器的仿真放电参数
Table 6. Simulation discharge parameters of the three sensors with different extracting electrode structures.

传感器型号	电子浓度/ m^{-3}	正离子浓度/ m^{-3}	平均收集电流密度/ $(A \cdot m^{-2})$
1	4.88×10^{11}	9.30×10^{13}	6.50×10^{-4}
5	6.87×10^{11}	1.12×10^{14}	7.77×10^{-4}
6	2.15×10^{12}	3.25×10^{14}	9.99×10^{-4}

感器阴极结构设计了两个直径为 2 mm 的扩散孔. 建立了这 3 种结构传感器的放电流体模型, 仿真获得了 3 种不同阴极结构的传感器放电参数 (表 7).

表 7 3 种不同阴极结构的传感器的仿真放电参数
Table 7. Simulation discharge parameters of the sensors with three different cathode structures.

传感器型号	电子浓度/ m^{-3}	正离子浓度/ m^{-3}	平均收集电流密度/ $(A \cdot m^{-2})$
6	2.15×10^{12}	3.25×10^{14}	9.99×10^{-4}
7	2.28×10^{12}	3.67×10^{14}	1.00×10^{-3}
8	1.99×10^{12}	3.09×10^{14}	9.93×10^{-4}

孔的 6#传感器放电参数仿真结果最大. 因此, 6#传感器所具有的 9 个直径为 1.2 mm 的引出孔结构, 是最佳引出极结构.

3.3 阴极结构对传感器放电过程的影响

原有传感器阴极有两个直径为 4 mm 的扩散孔, 有利于气体的扩散及热量的散失. 保持收集极和引出极结构不变, 即收集极中心有一个尺寸为 6 mm × 8 mm 深度为 200 μm 的矩形盲孔 (基于 1#传感器优化结果), 引出极有 9 个直径为 1.2 mm 的引出孔 (基于 6#传感器优化结果), 分别设计研究 3 种不同孔径的阴极电极结构, 如图 10 所示. 其中, 图 10(a) 6#传感器阴极结构设计了两个直径为 4 mm 的扩散孔, 图 10(b) 7#传感器阴极结构设计了两个直径为 3 mm 的扩散孔, 图 10(c) 8#传

感器阴极孔径由 4 mm 减小到 3 mm 时, 仿真放电参数均变大. 但是, 当 8#传感器阴极孔径减为 2 mm 时, 传感器放电参数反而减小, 说明阴极孔径太小, 不利于传感器收集更多正离子. 因此, 6#, 7#和 8#传感器的对比说明, 7#传感器所具有的有 2 个直径为 3 mm 通孔的阴极, 是最佳阴极结构.

通过传感器收集极、引出极和阴极结构的优化, 仿真获得 7#传感器为最优电极结构, 即收集极中心有 1 个尺寸为 6 mm × 8 mm、深度为 200 μm 的矩形盲孔, 引出极有 9 个直径为 1.2 mm 的引出孔, 阴极有 2 个直径为 3 mm 的阴极孔.

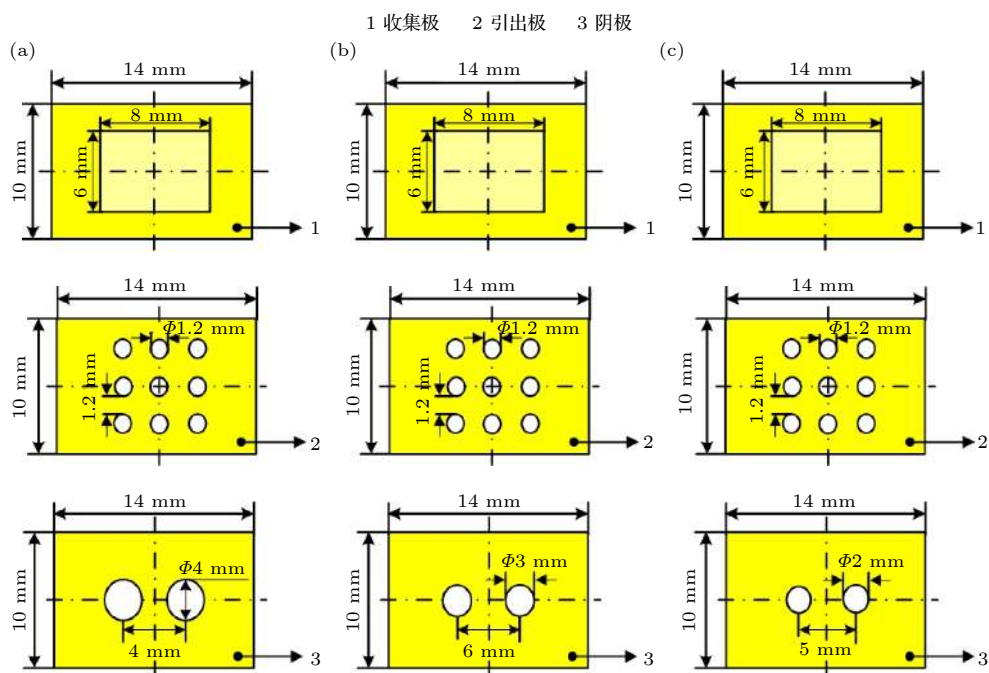


图 10 3 种不同阴极结构的传感器电极示意图 (a) 6# 传感器; (b) 7# 传感器; (c) 8# 传感器

Fig. 10. Schematic diagram of the electrodes with three different cathode structures: (a) 6# sensor; (b) 7# sensor; (c) 8# sensor.

3.4 传感器结构优化的实验验证

为了验证传感器结构优化仿真结果的正确性以及仿真优化方法的可行性,按照图 7、图 9 和图 10 所示的 1#—8# 传感器结构,分别制作了极间距均为 100 μm 的 1#—8# 八只传感器。

在与仿真相同条件下,实验测量了 8 个不同结构传感器的收集电流 I_c 。已知传感器收集极极板面积 S_e 为 140 mm^2 (14 mm \times 10 mm),实验收集电流密度 j_c 等于收集电流 I_c 除以收集极极板面积 S_e ,由此计算出实验收集电流密度,与仿真平均收集电流密度进行对比 (图 11)。虽然仿真和实验所获得

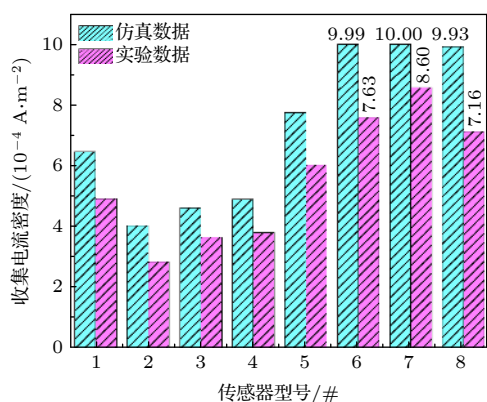


图 11 仿真与实验电流密度对比

Fig. 11. Comparison of current densities obtained through simulation and experiment.

的收集电流密度有些差异,但气体放电流体模型仿真的收集电流密度变化趋势与实验结果相近,说明建立的气体电离流体模型可以在一定程度上反映传感器结构变化的真实情况,因此采用仿真方法来优化传感器结构不仅是可行的,而且可以降低传感器的设计成本。图 11 说明,7# 传感器具有最大的收集电流密度,为最优结构,与仿真结果一致。

4 优化结构的传感器对 NO/SO₂ 两组分混合气体的响应特性

采用两只极间距分别为 100 μm 和 120 μm 的优化结构传感器,检测了两组分混合气体 NO/SO₂,实验条件如表 8 所列。其中,100 μm 传感器用来检测 NO 浓度,120 μm 传感器用来检测 SO₂ 浓度。实验获得了传感器阵列收集电流与氮气背景中 NO 和 SO₂ 两组分混合气体浓度的响应特性曲线 (图 12)。由图 12 看出,阵列中两个传感器的响应特性曲线,都随 NO 和 SO₂ 气体浓度的增大而呈现单调下降趋势,而且不同极间距传感器的响应特性显著不同。对于 100 μm 极间距的 NO 传感器,SO₂ 浓度不变时,收集电流随着 NO 体积分数从 0 增加到 1114×10^{-6} 而单调递减;并在不同的 SO₂ 浓度下,获得了四条截然不同的响应特性曲线

(图 12(a)). 对于 120 μm 极间距的 SO₂ 传感器, NO 浓度不变时, 收集电流随着 SO₂ 体积分数从 0 增加到 735 × 10⁻⁶ 而单调递减; 并且在不同的

NO 浓度下, 获得了四条截然不同的响应特性曲线 (图 12(b)). 表明传感器既可以检测单一气体浓度, 也可以同时检测混合气体, 能够很好地识别混合气体组分.

表 8 传感器阵列测量 NO 和 SO₂ 两组分混合气体的实验条件

Table 8. Experimental conditions of NO and SO₂ mixtures detection with a sensor array.

实验条件	NO 传感器	SO ₂ 传感器
极间距/μm	100	120
阴极电压/V		0
引出极电压/V		150
收集极电压/V		10
NO 体积分数	0—1114 × 10 ⁻⁶	
SO ₂ 体积分数		0—735 × 10 ⁻⁶

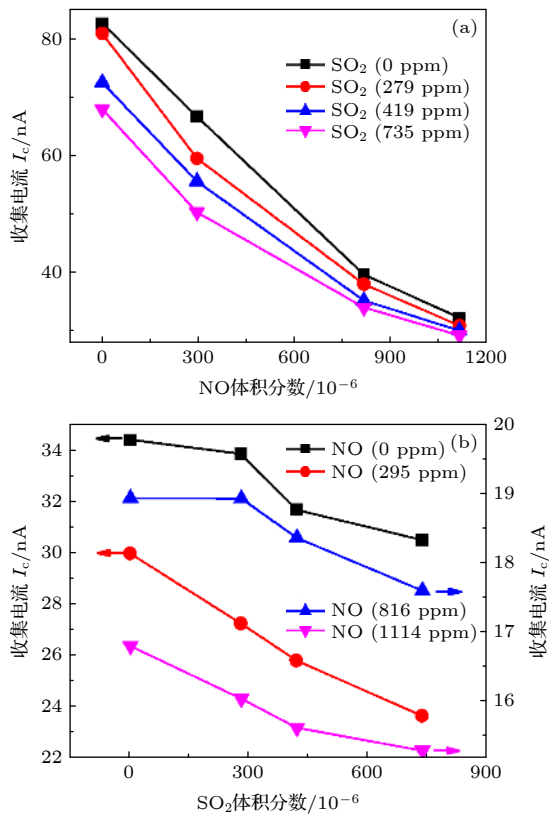


图 12 氮气背景 NO 和 SO₂ 混合气体敏感特性曲线 (a) 不同 SO₂ 的体积分数 (1 ppm = 10⁻⁶) 下 100 μm 极间距 NO 传感器收集电流与 NO 的体积分数的关系曲线; (b) 不同 NO 的体积分数下 120 μm 极间距 SO₂ 传感器收集电流与 SO₂ 的体积分数的关系曲线

Fig. 12. Sensitivity characteristic curves of the sensor array for measuring NO and SO₂ mixture in nitrogen: (a) Collecting currents of the NO sensor with the electrode spacing of 100 μm versus volume fraction of NO under different volume fractions of SO₂; (b) collecting currents of the SO₂ sensor with the electrode spacing of 120 μm versus volume fraction of SO₂ under different volume fractions of NO.

灵敏度数值是衡量传感器性能的一个重要指标, 灵敏度越高, 表示相同的输入改变量引起的输出变化量越大, 性能越好. 为了与其他不同原理的传感器对比, 灵敏度计算时输出量采用相对变化量形式:

$$S = \frac{\Delta y/y}{\Delta x}, \quad (11)$$

式中, Δx 和 Δy 分别为输入量和输出量的变化量, y 为输出量程. 碳纳米管三电极传感器与现有 NO 和 SO₂ 传感器产品的性能相比 (表 9)^[23–27], 碳纳米管三电极传感器的灵敏度高了 1—2 个数量级, 说明经过本文优化方法对传感器结构的优化, 使得三电极电离式碳纳米管结构传感器的性能得到了提升, 不仅验证了本文传感器结构优化方法的可行性, 还展示了三电极电离式 MEMS 传感器在气体检测领域的巨大应用潜力.

表 9 碳纳米管三电极传感器与现有 NO, SO₂ 传感器的性能对比

Table 9. Performance comparison of carbon nanotube based triple electrode sensors with the existing NO and SO₂ sensors.

传感器型号	量程/10 ⁻⁶	灵敏度 S _N /10 ⁶
三电极碳纳米管 NO 传感器	0—1114	-1.6 × 10 ⁻²
三电极碳纳米管 SO ₂ 传感器	0—735	-1.0 × 10 ⁻²
NO-B1 NO 传感器 ^[23]	0—250	4.0 × 10 ⁻³
NX1 CiTiceL NO 传感器 ^[24]	0—5000	2.0 × 10 ⁻⁴
3SF CiTiceL SO ₂ 传感器 ^[25]	0—2000	5.0 × 10 ⁻³
5SF CiTiceL SO ₂ 传感器 ^[26]	0—2000	5.0 × 10 ⁻³
GS+7SO ₂ SO ₂ 传感器 ^[27]	0—1000	1.0 × 10 ⁻³

5 结 论

本文根据传感器的电极结构, 采用流体模型对碳纳米管三电极传感器进行了静电场及极间放电仿真建模. 采用有限体积法对模型进行求解计算, 仿真获得了传感器的电场分布及收集极平均收集电流密度. 分别从传感器的 3 个电极结构优化出发, 设计了 8 种不同结构的传感器, 建立了不同结构传感器的放电流体模型; 在相同电压和温度条件

下, 仿真获得了不同结构传感器的平均收集电流密度; 通过对比, 确定了最优化的传感器结构; 并制作了对应优化结构的传感器, 进行了实验验证. 制作了两只不同极间距的优化结构传感器, 组成了传感器阵列, 检测了 NO 和 SO₂ 气体浓度; 并与现有产品进行了性能对比, 表明优化结构的传感器具有明显的性能优势. 实验结果验证了本文设计的传感器结构优化方法的可行性, 为后续传感器的新型结构设计奠定了基础.

参考文献

- [1] Gomes J B A, Rodrigues J J P C, Rabelo R A L, Tanwar S, Al-Muhtadi J, Kozlov S 2020 *Trans. Emerging Tel. Tech.* **4** e3967
- [2] Vijayalakshmi J, Puthilibhai G, Siddarth S R L 2019 *Proceedings of the Third International Conference on I-SMAC Palladam, India, December 1-4, 2019* p778
- [3] Mubin M H, Chaudhary K, Haider Z, Dabagh S, Ali J 2018 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **15** 1059
- [4] Sun D J, Luo Y F, Debliqy M, Zhang C 2018 *Beilstein J. Nanotechnol.* **9** 2832
- [5] Zhang J, Jiang G P, Cumberland T, Xu P, Wu Y L, Delaat S, Yu A P, Chen Z W A 2019 *InfoMat* **1** 234
- [6] Wu M L, Shin J M, Hong Y, Jang D, Jin X S, Kwon H I, Lee J H 2018 *Sens. Actuators, B* **259** 1058
- [7] Sayago I, Terrado E, Lafuente E, Horrillo M C, Maser W K, Benito A M, Navarro R, Urriolabeitia E P, Martinez M T, Gutierrez J 2005 *Synth. Met.* **148** 15
- [8] Li C L, Su Y, Lv X Y, Xia H L, Wang Y J 2010 *Sens. Actuators, B* **149** 427
- [9] Zhang J Y, Zhang Y, Pan Z G, Yang S, Shi J H, Li S T, Min D M, Li X, Wang X H, Liu D X, Yang A J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 093104
- [10] Pan Z G, Zhang Y, Cheng Z Z, Liang B D, Zhang J Y, Li X, Wang X H, Liu D X, Yang A J, Rong M Z, Chen X W 2017 *Sens. Actuators, B* **245** 183
- [11] Pan Z G, Zhang Y, Cheng Z Z, Tong J M, Chen Q Y, Zhang J P, Zhang J X, Li X 2017 *Sensors* **17** 473
- [12] Zhang Y, Li S T, Zhang J Y, Pan Z G, Min D M, Li X, Song X P, Liu J H 2013 *Sci. Rep.* **3** 1267
- [13] Govardhan K, Narmada K, Grace N 2013 *Proceedings of 2013 COMSOL Conference Bangalore, India, October 23-25, 2013* p182099
- [14] Wilde J, Lai Y Q 2003 *Microelectron. Reliab* **43** 345
- [15] Atieh R K 2012 *M. S. Thesis* (Seri Iskandar: University Teknologi Petronas)
- [16] Chivu N, Kahrizi M 2012 *IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT) Athens, Greece, March 19-21, 2013* p178
- [17] Abdel-Salam M, Anis H, El-Morshedy A, Radwan R 2000 *High-Voltage Engineering: Theory and Practice* (New York: Dekker) pp11-120
- [18] Sakiyama Y, Graves D B, Chang H W, Shimizu T, Morfill G E 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 425201
- [19] Brunet H, RoccaSerra J 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 1574
- [20] Guerra V, Sá P A, Loureiro J 2001 *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **34** 1745
- [21] Zhao G B, Hu X D, Argyle M D, Radosz M 2004 *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** 5077
- [22] Hagelaar G J M, Pitchford L C 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 722
- [23] Alphasense. NO-B1 Nitric Oxide Sensor NO Gas Sensor. <https://www.isweek.com/Uploads/20160129/56ab1f1083efc.pdf>
- [24] City. NX1 CiTiceL Nitric Oxide Sensor NO Gas Sensor. <https://www.citytech.com.cn/PDF-Datasheets/nx1.pdf>
- [25] City Technology. 3SF CiTiceL Sulphur dioxide (SO₂) Gas Sensor. <http://www.citytech.com.cn/PDF-Datasheets/3sf.pdf>
- [26] City Technology. 5SF CiTiceL Sulphur dioxide (SO₂) Gas Sensor. <http://www.citytech.com.cn/PDF-Datasheets/5sf.pdf>
- [27] DD Scientific. GS+7SO₂ Sulphur Dioxide Sensor (SO₂). http://www.ddscientific.com/uploads/5/7/1/3/57136893/gs_7so2_datasheet.pdf

Structure optimization of carbon nanotube ionization sensor based on fluid model*

Wu Jian¹⁾²⁾ Han Wen²⁾ Cheng Zhen-Zhen¹⁾ Yang Bin²⁾ Sun Li-Li¹⁾
Wang Di¹⁾ Zhu Cheng-Peng¹⁾ Zhang Yong^{1)†}
Geng Ming-Xin²⁾ Jing Yan²⁾

1) (*State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

2) (*Electric Power Research Institute of State Grid Shaanxi Electric Power Company, Xi'an 710199, China*)

(Received 2 November 2020; revised manuscript received 11 December 2020)

Abstract

Compared with the traditional ionization sensor, triple electrode ionization gas sensor based on carbon nanotubes features excellent performances of small size and low operation voltage, and plays an important role in developing smart grids and the ubiquitous Internet of Things. However, they exhibit the disadvantages of small collecting current and low sensitivity, and need to be optimized in structure. Based on the Townsend discharge mechanism and three governing equations of particle mass conservation, electron energy conservation and Poisson equations, a two-dimensional plasma discharge fluid simulation model of the sensor is established by using the COMSOL Multiphysics software. According to gas composition, component concentration, structure of the sensor and voltage applied to the electrodes, we determine the chemical reaction, reaction rate coefficient, field control equation, initial values and boundary conditions. In order to calculate the interior distribution of charged particles inside the boundary, the inter-electrode space region is meshed. Initial values of mesh are set, such as a dense mesh of nano-meter length around the electrode having micro-nano structure, and a rough mesh of micro-meter length in the other region of inter-electrode space. The initial values of time-step are set for each mesh grid, and the discharge model of each mesh grid is numerically solved by the finite volume method. The three linkage governing equations are discretized and calculated iteratively in time and space, and the mesh values and time-steps are adjusted to make the results converged. The electrostatic field distribution and the average collecting current density of the eight kinds of sensors are obtained in the background gas of nitrogen. The optimal sensor structure is obtained by comparing the electric field intensities and current densities under different structure parameters. The eight kinds of the sensors are prepared for experimentally verifying the optimization method. The optimal structure of the 7# sensor has the highest collecting current density in the eight kind structures, which is consistent with the simulation results, and proves the feasibility of the structure optimization method proposed in the paper. Based on the optimal structure, the sensors, respectively with the electrode spacings of 100 and 120 μm , are fabricated, and the response characteristics of NO/SO₂ mixture gas are obtained. Compared with other technologies, the sensor with optimal structure exhibits 1–2 orders of sensitivity higher than the others. The optimized triple electrode ionization sensor based on carbon nanotubes exhibits many potential applications.

Keywords: fluid model, carbon nanotube based ionization sensor, structure optimization, high sensitivity

PACS: 07.07.Df, 52.65.-y, 79.20.Ap, 61.43.Bn

DOI: 10.7498/aps.70.20201828

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51577142, 61422061807), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2017YFB0404102, 2017YFB1200902-09), and the Headquarters Management Technology Project of the State Grid Corporation, China (Grant No. 520900180008).

† Corresponding author. E-mail: zhyong@mail.xjtu.edu.cn