

## 新型传感材料与器件研究进展

屠海令, 赵鸿滨, 魏峰, 张青竹, 樊彦艳, 杜军

(北京有色金属研究总院智能传感功能材料国家重点实验室, 北京 100088)

**摘要:** 新型传感技术融合了材料科学、微纳电子技术、生物技术等学科, 是人工智能、精准医疗、新能源等战略前沿的先导和基础, 也是智慧城市、智慧医疗等物联网应用的技术关键。智能化、微型化、多功能化、低功耗、低成本、高灵敏度、高可靠性是新型传感器件的发展趋势和主要研究方向。新型传感器件的传感性能很大程度上取决于传感材料的化学成分、表面修饰、传感层微观结构和完整性等因素。近年来, 新型传感材料与器件的研究方兴未艾, 为现代传感技术的深入开发与应用带来了新的机遇。本文综述了新型传感材料, 包括硅纳米线、石墨烯、碳纳米管、二维材料、金属有机框架材料、水凝胶材料以及有机半导体材料等在力学传感、声学传感、生物传感、爆炸物监测等方面的应用。讨论了微机电系统 (MEMS) 和纳机电系统 (NEMS) 传感技术, 以及柔性可穿戴传感器相关材料、器件结构和制造方法的最新进展。

**关键词:** 传感材料; 传感器件; 石墨烯; 有机半导体; 生物传感; 微机电系统

doi: 10.13373/j.cnki.cjrm.XY18090024

中图分类号: TN304 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2019)01-0001-24

## Research Progress in Advanced Sensing Materials and Related Devices

Tu Hailing, Zhao Hongbin, Wei Feng, Zhang Qingzhu, Fan Yanyan, Du Jun

(State Key Laboratory of Advanced Materials for Smart Sensing, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract:** New sensing technology, which combines materials science, micro-nano-electronics and biotechnology, is regarded as the foundation and strategic frontier of the artificial intelligence, precision medical treatment and new energy technologies. It is also key technique for Internet of Things (IoT) applications including smart cities, smart health care systems. As new sensing technology develops towards intelligent, miniaturized, high sensitive and multi-functional stage, the major scientific research focuses on reducing micro power consumption and cost, increasing high reliability and performance. Previous study indicated that the sensor performance was largely influenced by the chemical composition, surface modification and microstructural morphology of the sensing material. In recent years, new materials and new devices were in the ascendant and had brought new opportunities to the in-depth development and application of modern sensor technology. In this paper, the current research and development of sensing materials including silicon nanowires, graphene, carbon nanotubes, two-dimensional materials, metal organic framework materials, water gel materials and organic semiconductors were summarized. The device applications of these materials to mechanics, acoustic sensor, biological sensing, explosives monitoring were comprehensively reviewed. Finally, the latest research progress in wearable sensing and the development strategy of micro-electro-mechanical (MEMS) and nano-electro-mechanical system (NEMS) sensors were prospected.

**Key words:** sensing materials; sensing devices; graphene; organic semiconductors; biosensors; micro-electro-mechanical (MEMS)

传感器 (transducer/sensor) 是能感受规定的被测量并按一定规律 (如数学函数法则) 转换为可用输出信号的器件或装置。工业和信息化部电子技术情报研究所发布的《中国传感器产业发展白

皮书 (2014)》中将我国传感器的发展分为三个阶段: 第一阶段始于 20 世纪 50 年代, 结构型传感器出现, 它利用结构参量变化来感受和转化信号。第二阶段始于 20 世纪 70 年代, 固体型传感器逐渐发

收稿日期: 2018-09-18; 修订日期: 2018-11-26

基金项目: 国家国际科技合作专项项目 (2015DFA00730) 资助

作者简介: 屠海令 (1946-), 男, 北京人, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向: 电子材料, 电话: 010-82241880, E-mail: tuhl@grimm.com

展,这种传感器由半导体、电介质、磁性材料等固体元件构成。利用材料的热电效应、霍尔效应,分别制成热电偶传感器、霍尔传感器等。第三阶段由20世纪末开始,智能型传感器出现并快速发展。智能型传感器是计算机技术与检测技术相结合的产物,使传感器具有人工智能的特性。我国从1986年开始将传感器列入国家重点攻关项目,经过几十年的发展,传感器产业已经形成从技术研发、设计、生产到应用的完整产业链,共有10大类42小类6000多种产品,但数字化、智能化、微型化的新型传感器产品缺失仍然十分严重<sup>[1-3]</sup>。

新型传感器是信息时代的感知层,接收海量数据和传递信息,同时也是人工智能的神经末梢和万物互联的核心器件。我国近年来非常重视新型传感器的发展,国务院印发的“十三五”国家科技创新规划中将新型传感器列为发展新一代信息技术的重点。目的是要形成一批自主研发的高端传感器产品,支撑我国智能制造的长期发展。2017年12月14日,工业和信息化部印发了《促进新一代人工智能产业发展三年行动计划(2018-2020年)》,将重点发展智能传感器,夯实人工智能产业发展的硬件基础。世界发达国家非常重视传感器的研发,例如,2017年美国发布新版《国家创新战略》,其中九大重点领域中的四项都要通过传感技术进行突破。2017年,意念操控的机械假肢被列为世界十大科学进展之一,显示出新型传感器的重要性<sup>[4]</sup>。由此可见,新型传感材料与器件将是未来技术特别是人工智能发展的重要支撑。

材料科学的进步,使人们可以设计和利用各种功能材料制造性能优异的传感器<sup>[5]</sup>。例如,硅基材料在功能化、智能化、微型化、集成化等方面优势明显;半导体光电材料精度与灵敏度较高适用于制造光纤、红外与激光等传感器件;纳米材料及其制备技术的发展可改善传统生物传感器环境耐受与稳定性差的问题,由此推动生物传感进入到一个新的发展阶段。石墨烯(graphene)材料虽然仅被发现十几年,但已经应用于传感技术的多个方向。石墨烯的引入有效地解决了单纯金属氧化物气体传感材料的诸多问题,可以显著降低工作温度,提高灵敏度,其在传感过程中不仅增加了目标气体吸附表面积、还加快了生成电子转移速率。

微机电系统(MEMS)是融合了材料、微电子、机械等技术领域的微型化力电耦合系统<sup>[6]</sup>。近十年来,MEMS传感器进入快速发展时期,随着制备技术与工艺向微型化发展,其量子尺寸效应、表面效应和量子隧道效应对器件性能的影响愈发显著,纳机电系统(NEMS)传感器受到了越来越广泛的关注。

当前新技术革命和产业变革正蓄势待发,学科领域交叉融合、互相渗透,新型传感器的发展将进入一个重要历史阶段。未来将有更多的新型材料应用于传感技术,推动新型传感器的发展,有利于人类全面的认识和感知,进而改造外部世界。本文将从新材料、新原理和新工艺等方面梳理新型传感材料与器件的发展现状,希望能够为新型传感技术的应用及未来发展提供参考。

## 1 硅纳米线传感材料与器件

硅纳米线(Si NW)具有制备简单、生物兼容性好、稳定性高、易表面修饰等特点,是一类应用广泛的传感材料。目前,Si NW的制备主要有“自下而上”(bottom-up)和“自上而下”(top-down)两条技术路线。“自下而上”是指利用硅材料自身的化学性质,以硅原子为单元通过自组装来生长出Si NW,然后将Si NW转移到硅基底上,通过半导体制备工艺完成器件制作<sup>[7-8]</sup>。“自上而下”的方法采用类似互补金属氧化物半导体(CMOS)集成电路制造工艺,在硅晶圆上通过光刻、刻蚀、沉积等步骤制备出Si NW器件<sup>[9]</sup>。相比而言,“自上而下”制备Si NW的方法具有精确度高、与COMS工艺相互兼容、可大批量和低成本制造等优势。Si NW材料的杨氏模量比体硅材料明显减小,压阻系数则比体硅材料增大,其特殊的物理性质适用于制备涉及物理量纲的传感器。下面介绍SiNW在传感器件方向的应用进展。

Si NW压阻系数与体硅材料压阻系数比为 $\sim 10^2$ ,微型化优势突出。2006年,加州大学伯克利分校的Yang等采用化学气相沉积(CVD)法制备出压阻系数为 $3550 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ 的Si NW,并对不同尺寸Si NW的压阻系数与电阻率关系做了系统研究,总结出当Si NW直径小于300 nm,电阻率大于 $0.004 \Omega \cdot \text{cm}$ 可提升压阻系数<sup>[10]</sup>。2008年,Reck等

利用电子束曝光的方法将纳米结构转移到 Au/Ti (60 nm/10 nm) 上,然后利用 Au/Ti 作为金属掩膜完成纳米结构的刻蚀,获得尺寸为 140 nm × 200 nm,电阻率为 0.4 Ω·cm 的 Si NW,压阻系数达到  $910 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ [11]。2010 年,Ravaux 等也利用电子束曝光的方法制备了厚度均为 5 nm,电阻率为 20 Ω·cm,宽度从 25 nm ~ 1 μm 的纳米线,其压阻系数范围从  $1350 \times 10^{-11} \sim 1538 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ [12]。2011 年,Yang 等使用晶向为(100)的 SOI 片,采用 CMOS 工艺步骤,反复去除热氧化层减薄,通过光刻与刻蚀工艺形成压阻器件图形,然后离子注入,沉积铝电极形成欧姆接触,最终获得 13 nm 厚的 Si NW,其电阻率为  $1.5 \times 10^{-2} \text{ Ω} \cdot \text{cm}$ ,压阻系数为  $460 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ [13]。

日本立命馆大学的 Dao 等以注氧隔离(SI-MOX)技术获得宽为 128 nm 的 Si NW[14],在实验室条件下制成体积为 500 μm × 500 μm × 400 μm 的加速度计,灵敏度为 50 μV·g<sup>-1</sup>,分辨率为 0.03 g[15]。巴塞罗那国家微电子中心(IMB-CNM)的研究人员在 SOI 片上使用刻蚀的方法制备出机械和压阻性能优异的 Si NW 超灵敏压阻传感器,这种 Si NW 传感器以纳米线簇形式增加敏感应力,通过测试曲线估算出器件灵敏度为  $1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ ,比基于体硅的压阻悬臂结构高出一个数量级[16]。新加坡国立大学的 Lou 等制作出长度 1 μm,宽度 100 nm,厚度 100 nm 的 Si NW 阵列,并利用 SiN<sub>x</sub>/Si NW 双层薄膜制成 NEMS 压力传感器,其灵敏度比单层氮化硅薄膜提高一倍[17]。

以 Si NW 材料为基础的电子器件正在成为一类新型直接探测生物和化学物质的超灵敏传感器,将极大地影响人类的健康检测方式。2001 年,哈佛大学的 Lieber 等首次报道了 Si NW 场效应管传感器用于生化检测[18]。他们将硼掺杂的 Si NW 用于 pH 检测,通过将生物素分子修饰在 Si NW 表面,实现了无标记、高灵敏实时检测链酶亲和素(streptavidin),灵敏度达到 10 pmol·L<sup>-1</sup>。随后,他们又采用金纳米团簇催化化学气相沉积法制备了硼掺杂 Si NW,将其装配在含有肽核酸受体的传感器上,并用干预抗生物素蛋白质(intervening avidin protein)层将受体与 Si NW 连接在一起,用于识别囊性纤维化跨膜受体基因 ΔF508 突变位点。研究

结果表明此种 Si NW 传感器可以进行无标记、实时、有效及选择性的检测浓度低于的  $1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 DNA[19]。2017 年,Mu 等采用超灵敏的 Si NW 场效应晶体管传感器对血清中小于 20 fmol·L<sup>-1</sup> 到大于 200 pmol·L<sup>-1</sup> 的 IL-2 进行了检测,如图 1 所示,该方法适用于多种分析物,为发展高敏感、微型化和高集成的 Si NW 生物传感器铺平了道路[20]。2018 年,Zafar 等采用 CMOS 兼容工艺在 8 英寸 SOI 片上制备了的 Si NW 场效应管传感器,其亚阈值摆幅  $S = (60 \pm 1) \text{ mV} \cdot \text{decade}^{-1}$ ,并且器件间的参数变化率为 ~1.7%,比目前文献报道数值低一个数量级。这项工作使 Si NW 传感器技术向疾病早期诊断和监测商业化应用产品又迈进了一步[21]。

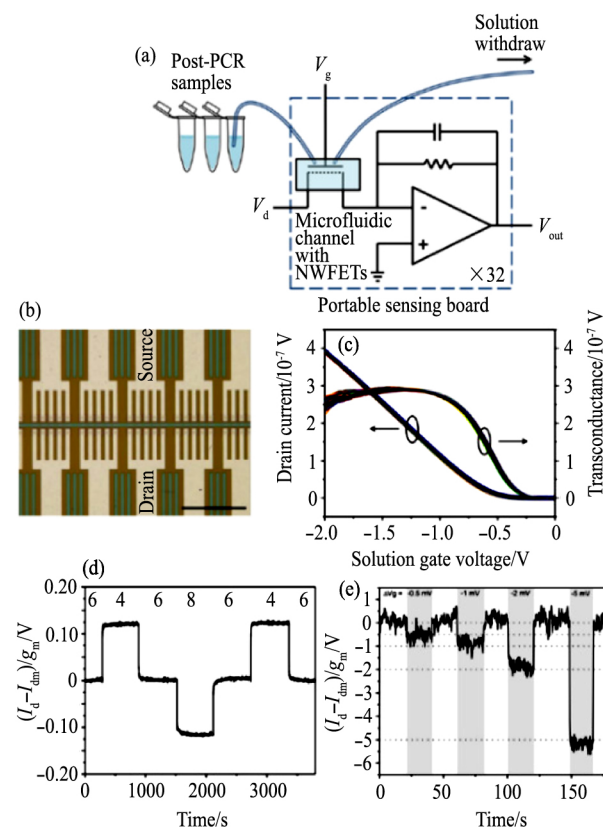


图 1 Si NW 传感器测试机制与器件表征

Fig. 1 Measurement setup and device characteristics

(a) Schematic of portable sensing board for simultaneous device measurement; (b) Optical image of Si NWFET devices on a sensor chip; (c) Drain current and transconductance vs gate voltage scans of 15 devices on one chip; (d) pH sensing over the range of interest from a representative device; (e) Signal responses to gate steps on a representative device[20]

## 2 石墨烯材料与传感器件

石墨烯是由单层碳原子紧密排列形成的具有蜂窝状结构的二维晶体材料,具有高的载流子迁移率、电导率、热导率、力学强度等优异性能。通过栅压调节零带隙石墨烯的费米能级可使其获得空穴和电子两种载流子,这种双极性行为可以使石墨烯获得多种传感信号的同时调节其灵敏度。石墨烯材料具有比表面积高、环境敏感、信噪比高、生物兼容性好等优势,在新型传感器件领域具有很好的发展潜力。下面将分别介绍应用于力学传感、声学传感、光学传感、电化学传感和气体传感方面的石墨烯器件。

Zhou 和 Zettl<sup>[22]</sup> 首先报道了基于石墨烯的静电式扬声器,实现在 20 Hz ~ 20 kHz 频段的声学输出,其频谱响应特性达到商用耳机水平。2015 年,他们又制备了基于石墨烯材料的超声波麦克风和超声波无线电原型器件,其理想的平带频率响应

具有重要的应用价值<sup>[23]</sup>。Bae 等<sup>[24]</sup> 和 Xu 等<sup>[25]</sup> 研究了基于聚偏氟乙烯(PVDF)和石墨烯材料三明治结构的压电式扬声器,这种扬声器具有柔性透明的特点。2017 年,Tao 等<sup>[26]</sup> 研制出了智能石墨烯人工喉,如图 2 所示,该人工喉分别利用石墨烯的热声效应和压阻效应来发射和接收声波,实现了单器件的双向功能。器件使用的多孔石墨烯材料具有热导率高和热容率低的特点,能够发出 100 Hz ~ 40 kHz 的宽频谱声波。其多孔结构对压力也极为敏感,能够感知喉咙发声的微弱振动,可以通过压阻效应接收声频信号,能够准确感知聋哑人低吟、尖叫等特殊声波,并转换为频率、强度可控的声音。

2010 年, Lee 等<sup>[27]</sup> 首先报道了基于 CVD 方法制备石墨烯的应力传感器,其灵敏度系数为 6.1。2011 年,Zhang 课题组报道了通过预拉伸聚二甲基硅氧烷(PMDS)与褶皱的石墨烯带、石墨烯薄膜集成制备应力传感器,其弯曲与拉伸过程中的电阻特性证明石墨烯可应用于高性能应力传感器<sup>[28]</sup>。

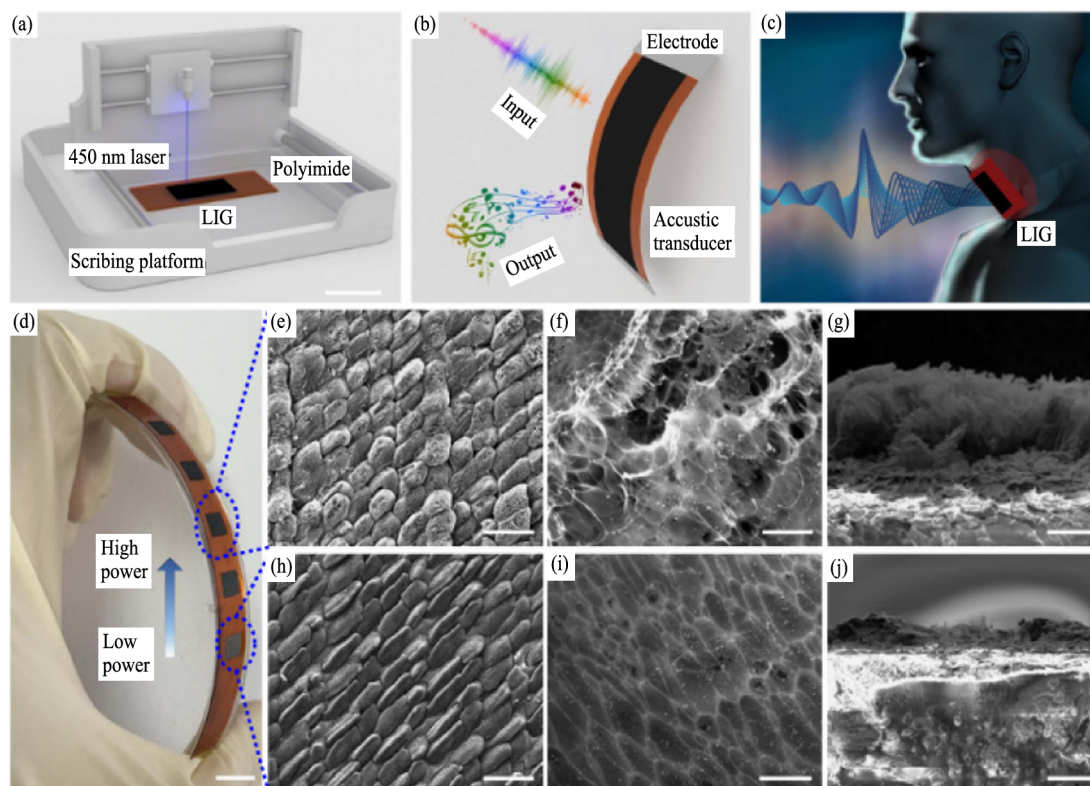


图 2 激光直写还原氧化石墨烯(LIG)制作工艺的示意图与材料形貌

Fig. 2 Schematic illustration of fabrication process and morphology of LIG<sup>[26]</sup>

(a) One-step fabrication process of LIG; (b) Emitting and detecting sound in one device made of LIG; (c) Artificial throat detecting movement of throat and generating controllable sound, respectively; (d) Six LIG samples produced by 450 nm laser; (e) ~ (j) Morphology of LIG samples under scanning electron microscopy



随后该课题组通过系统研究石墨烯薄膜的厚度以及导电率制备出灵敏度系数 300 的应变传感器<sup>[29]</sup>。Yu 等研究了单层石墨烯应力传感器的可靠性问题,结果表明单层石墨烯只有在拉伸率低于 4.5% 以内才是可以恢复的<sup>[30]</sup>。瑞典皇家理工学院的 Lemme 等采用 NEMS 兼容工艺制备了石墨烯压力传感器,并实现压力的直接读取<sup>[31]</sup>。Yu 等通过结构设计,制备了海绵状石墨烯压力传感器,其灵敏度高达  $0.26 \text{ kPa}^{-1}$ ,但压力大于 2 kPa 以后,灵敏度会下降为  $0.03 \text{ kPa}^{-1}$ 。因此今后研究在较宽压力范围内具有高灵敏度的石墨烯压力传感器具有重要意义<sup>[32]</sup>。受到人体皮肤表皮对压力敏感启发,最近 Ren 等通过 PDMS 转移砂纸形貌并与还原氧化石墨烯(rGO)构建具有随机棘突微观结构的压力传感器。结果表明该传感器在 0 ~ 2.6 kPa 的宽线性区域内,灵敏度达到  $25.1 \text{ kPa}^{-1}$ <sup>[33]</sup>。目前基于石墨烯材料的应力传感器研究中存在两大共性问题:一方面受到制备工艺的制约,工艺过程中容易引入沾污和预应力,另一方面是石墨烯可承受的拉伸范围较小,可靠性较低。目前报道的石墨烯压力传感器难以同时满足检测灵敏度和压力范围的要求,也成为其应用的重要障碍。

光学领域石墨烯的代表性传感器件为光电探测器。2009 年, Xia 等制备了基于单层与少层石墨烯材料的晶体管光电探测器,其光响应在 40 GHz 光调制下没有退化现象,采用 1550 nm 的入射光源,光电探测灵敏度为  $0.5 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ <sup>[34]</sup>。Konstantatos 等<sup>[35]</sup>通过在单层或者双层石墨烯表面制备一层 PbS 胶体量子点薄膜形成高灵敏度光电探测器,探测灵敏度为  $0.25 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 。该探测器中量子点层吸收光产生电荷,电荷转移到石墨烯层中,由于石墨烯的高电子迁移率和量子点层较长的陷阱电荷寿命,这些电荷会在石墨烯中可多次循环。但是由于量子点层光吸收波长的限制,其探测波长局限于可见光区域。Freitag 等<sup>[36]</sup>研究了光电效应、热电效应和温度效应对基于石墨烯材料的光响应器件的影响,并讨论了其在不同条件下主导作用机制。Wang 等<sup>[37]</sup>将 Graphene/Si 异质结应用于硅光波导,实现了  $2.75 \mu\text{m}$  的红外光探测,其探测灵敏度为  $0.13 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 。通过上述研究表明石墨烯材料在光电探测领域具有良好的应用前景。

在生物传感器方面,2010 年, Dong 等<sup>[38]</sup>制备了液体栅极石墨烯晶体管,通过测试其对目标单链脱氧核糖核酸转移曲线的位移变化,实现了灵敏度为  $0.01 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 DNA 液相检测。并通过在石墨烯表面修饰金纳米颗粒的方法使该传感器对单链脱氧核糖核酸的检测上限从  $10 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  提高到  $500 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。2014 年, Yan 等首次制备了基于全石墨烯材料的液体栅极晶体管,应用于探测小分子神经递质多巴胺,其检测限达到  $1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,比传统的电化学检测方法提高了 3 个量级。该研究团队通过在石墨烯栅电极上修饰 nafion 薄膜,并利用 nafion 膜在电解质溶液中的静电作用,极大地提高了传感器的选择性,干扰物质的响应比多巴胺要低 3 ~ 4 个量级<sup>[39]</sup>。最近,英国巴斯大学团队制备了基于石墨烯材料的柔性非侵入式皮肤贴片,并透过毛囊从细胞间的液体中采集血糖储存在微型贮液器中,然后通过石墨烯微型传感器进行测量获得血糖水平。这一成果有望摆脱频繁且痛苦的采血测试,造福众多糖尿病患者<sup>[40]</sup>。

Kumar 等使用化学法合成的石墨烯纳米片作为电极,直接观察到细胞色素 C(Cyt. c)的电子转移行为,并且发现石墨烯的边缘缺陷能够促进 Cyt. c 与石墨烯电极之间的反应<sup>[41]</sup>。氧化石墨烯(graphene oxide)在水溶液中具有优良的分散性,利用这一特性可以制备氧化石墨烯修饰电极,然后还原获得高导电性石墨烯修饰电极。通过这一方法制备的酶修饰电极能够有效促进酶的直接电子转移<sup>[42-44]</sup>。石墨烯材料的高化学稳定性,使其表面呈现出惰性、疏水性、与其他物质相互作用弱等特点,因此在构建电化学生物传感器的实际应用过程中常出现石墨烯片层的团聚、与酶复合性差等问题,还需要功能化来进一步改善。

石墨烯气体传感器的工作原理是石墨烯和气体分子作用时导致电导率发生变化,从而获得气体浓度变化与电导率变化之间的函数关系。2007 年,诺贝尔奖获得者 Geim 组首次报道了石墨烯场效应晶体管气体传感器,通过漏电流-栅电压( $I_d - V_g$ )曲线的变化检测到浓度为  $1 \times 10^{-9}$  的  $\text{NO}_2$ ,石墨烯室温下超高的电导率和低本征噪声是其检测气体分子灵敏度高的原因<sup>[45]</sup>。这一开创性的工作推动了石墨烯气体传感器的应用研究<sup>[46-47]</sup>。本征

石墨烯气体传感器工作温度较高,并且仅对  $\text{NO}_2$  和  $\text{NH}_3$  等少数气体有较高的灵敏度,通过掺杂 B 和 N 等元素可提升石墨烯对特定气体的选择性和灵敏度。Sun 等开发了一种新型的石墨烯传感器(图 3),该传感器通过施加电场将  $\text{CO}_2$  分子一个接一个地吸附到石墨烯(排列成蜂巢状六方晶格结构的单层石墨烯)上,从而检测  $\text{CO}_2$  分子浓度。通过监测具有导电性的石墨烯束发现,在吸附和解吸  $\text{CO}_2$  分子的过程中,石墨烯呈现“量子化”的电阻变化。采用这种方式检测浓度约为  $30 \times 10^{-9}$  的  $\text{CO}_2$  气体,仅需要几分钟的时间<sup>[48]</sup>。

石墨烯材料在霍尔传感器制备中同样具有明显的优势。在医学、机械、工业生产等许多领域中,都需要进行微小磁场信号的探测。石墨烯霍尔元件能够同时实现超灵敏和精确的磁场测量,且在测试中保持着良好的线性,在对灵敏度和分辨率均要求很高的磁探测领域具有广泛的应用前景<sup>[49-52]</sup>。

石墨烯由于在传感器领域有巨大应用潜力而备受关注,从发现至今的十几年里,石墨烯传感器在器件优化、结构设计以及表面改性等方面都取得了一定进展。然而应用过程中也发现存在器件性能重复性差、可靠性低以及尺寸缩小后结构优化困难等尚未解决的实际问题。此外,对石墨烯结构与性质、石墨烯与待测物质之间的作用本质,以及传感机制的研究还有待加强。石墨烯可以感知的

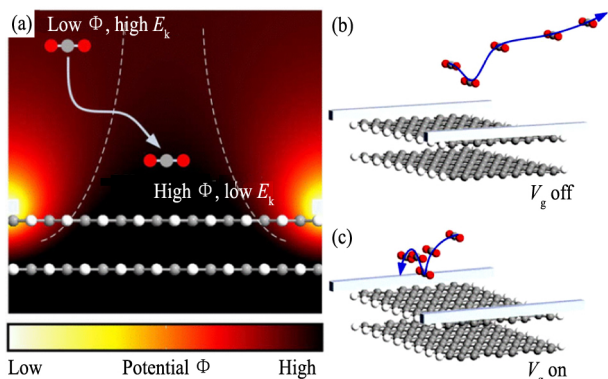


图 3 电场作用下石墨烯表面的二氧化碳运动的分子动力学模拟

Fig. 3 Molecular dynamics simulations of  $\text{CO}_2$  motion over a graphene surface in an electric field<sup>[48]</sup>

(a) Potential distribution on graphene surface with application of back-gate voltage; (b) and (c) Molecular dynamics simulations of trajectory of a free  $\text{CO}_2$  molecule near graphene surface

物质种类应进一步拓展,在器件结构设计等方面也需要做深入的研究。

其他二维碳传感材料方面,Luo 等<sup>[53]</sup>提出了一种灵巧的溶剂挥发诱导胶束聚集与自组装相结合的方法,成功制备了具有二维六方介孔及屈曲大孔结构的有序介孔碳(OMCs)用于气体传感。该 OMCs 具有独特的纤维状形态,比表面积为  $571 \sim 880 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔体积为  $0.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,大孔孔径高达  $36.3 \text{ nm}$  且具有高密度活性位点。OMCs 具有尺寸大的孔隙、高的表面积和丰富的活性位点,所制备的 OMCs 气体传感器在感测  $\text{NH}_3$  时表现出优异的性能,如工作温度低且响应速度快( $< 2 \text{ min}$ )、检测限低于  $1 \times 10^{-6}$ ,并具有良好的选择性。

### 3 碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)材料与传感器件

CNT 的性质与其结构密切相关,根据直径和管壁的螺旋角不同,CNT 既可表现出金属行为的导电性,也可出现半导体特性,同时也是良好的热导体<sup>[54]</sup>,可应用于多种传感器件<sup>[55]</sup>。

CNT 材料孔隙结构与大比表面积决定了其对特定气体分子能够产生很强的吸附能力。吸附的气体分子与 CNT 相互作用时费米能级发生改变,导致宏观电阻发生大幅变化,因此通过电阻变化即可检测气体的成分。2000 年 Kong 等<sup>[56]</sup>首次报道了半导体特性的单壁 CNT 在  $\text{NO}_2$  和  $\text{NH}_3$  环境下其电阻急剧增大或者减小,证明 CNT 对气体分子的敏感特性。采用 CNT 制成的气体传感器比传统的固态气体传感器体积更小、灵敏度更高、工作温度更低、响应速度更快<sup>[57]</sup>。Kumar 和 Ramaprabhu<sup>[58]</sup>发现在 CNT 表面修饰钯纳米催化剂能够提高其对  $\text{H}_2$  的敏感度,与未经修饰的 CNT 相比,相同的环境下对  $\text{H}_2$  的敏感度提高了一个数量级,并且通过 Pd 和 Pt 的修饰能在提高 CNT 气体传感器的灵敏度的同时降低其检测极限。Penzaa 等<sup>[59]</sup>在多壁 CNT 表面修饰了 Pd 和 Pt,并比较了该传感器对  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  4 种气体的检测极限,研究发现修饰后的多壁 CNT 能够检测到更低浓度的气体,而且 Pt 比 Pd 修饰的效果更好。

近年来,科研人员用不同催化金属开展了 CNT 表面功能化修饰工作,有效提升了 CNT 气体

传感器的选择性、响应时间及灵敏度。未来,采用功能化修饰方法以及选择多种功能化材料制备基于 CNT 材料的气体传感器有望广泛应用于环境保护、工业生产和医疗救助等场合。

CNT 依直径大小与结构方向,禁带宽度从 0 ~ 2 eV 可调,易于制备宽范围红外波段的光学传感器。CNT 红外传感器目前可分为光电流和光电压两种。光电流红外传感器通过检测恒压下器件电流在光作用下的变化,来表征红外强度。由于红外光作用产生的非平衡载流子会增加 CNT 的导电性,光电流随之上升。光电压红外传感器通过检测器件两端电压来表征红外强度,通过设计合适的非对称器件结构,红外光作用产生的非平衡载流子会定向移动,从而检测到两电极的电压变化<sup>[60-61]</sup>。Barone 等<sup>[62]</sup>首先利用单壁 CNT 制备了近红外传感器,使用  $\beta$ -D-glucose 作为一个模型系统,通过调节 CNT 来响应特定生物分子的吸附。最近,Huang 等<sup>[63]</sup>对比了将 CNT 分别集成到 SiO<sub>2</sub> 与 PMMA 衬底上的红外传感器,发现 CNTs/SiO<sub>2</sub> 将传感器的响应速度提高到 50 ms,并成功检测手指运动,表明 CNT 材料可应用于微弱热辐射或远红外辐射检测。近年来基于 CNT 的力传感器也成为研究热点<sup>[64-65]</sup>。CNT 具有优异的导电和电荷存储能力,良好的机械性能,在拉伸时不容易断裂,由于其网络结构随应力发生密度变化从而导致电阻的变化,因此可通过检测器件电阻或者电容变化获取施加力的大小。将一维的 CNT 和零维的金属纳米颗粒复合,能提高器件的灵敏度、恢复性和稳定性。Zhang 等<sup>[66]</sup>通过 CNT 和银纳米颗粒复合,制备出拉伸度大且灵敏度高的拉力传感器。Liu 等通过掩模辅助 Ni 涂层和 CNT 织物的融合制备了大面积织物基压力传感器阵列。该织物传感单元具有高灵敏度(14.4 kPa<sup>-1</sup>)、低探测极限(2 Pa)、快速响应(24 ms)和低能量消耗(<6  $\mu$ W),并可在复杂的形变下保持机械稳定性,可探测手指运动、手势、声音振动和实时脉搏信号<sup>[67]</sup>。

Jiang 等研究组发现在 CNT 薄膜两端施加带有音频信号的交变电流后,CNT 薄膜会发出频率为  $1 \times 10^2$  Hz ~  $1 \times 10^2$  kHz 的声波,便于声学传感。分析发现该现象源于热声效应,因为 CNT 薄膜具有非常小的单位面积热容<sup>[68]</sup>。此类声学传感器件透

明且可拉伸,能悬空或贴于各种基底上。Aliev 等<sup>[69]</sup>的研究表明该碳纳米管薄膜做成的声学传感器件还可以在水下工作。

基于 CNT 光学特性的传感器研究相对较少,但其可在细胞内进行检测是生物传感器发展的重要方向。Besteman 等<sup>[70]</sup>利用 CNT 场效应晶体管实现了对葡萄糖的高灵敏检测,开创了基于 CNT 传感器件用于生物分子检测的先河。CNT 场效应晶体管还可应用于识别各种生物分子(如蛋白质分子、DNA、核苷酸等)。美国匹兹堡大学的 Star 等用化学气相沉积生长 CNT 材料,并构建场效应晶体管实现了对蛋白质的高灵敏实时检测<sup>[71]</sup>。Dong 等<sup>[72]</sup>通过制备较大开关比的场效应晶体管,将目标 DNA 通过部分碱基配对固定在连有记录 DNA 的金纳米粒子表面,利用金纳米粒子的信号放大提高了 CNT 场效应晶体管对 DNA 的识别灵敏度。该研究工作进一步证明了 CNT 场效应晶体管在超高灵敏生物传感领域的应用前景。

## 4 二维过渡金属硫化物材料与传感器件

二维过渡金属硫化物(2D-TMD)的化学表达式可表述为 MX<sub>2</sub>,M 为过渡金属元素(M = W, Ta, Mo, Re 等),X 代表硫族元素(X = S, Se, Te)。作为二维材料,其层状结构可用 X-M-X 表示,由于过渡金属原子配位方式不同,2D-TMD 存在多种结构相,最常见为三菱柱和八面体配位两种。2D-TMD 层内由过渡金属原子与硫族原子以共价键结合,层间以范德华力相连,这种层间弱相互作用决定了其可由机械剥离的方式获取单层或者薄层材料。2D-TMD 具有独特的电学、光学、机械等性能和大比表面积及易于功能化等特点。2D-TMD 材料与纳米粒子或者有机材料复合后,可显著提高其电化学活性、生物兼容性以及表面固定生物分子识别的选择性与灵敏度<sup>[73-74]</sup>,因此非常适合作为传感器材料<sup>[75-76]</sup>。

二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)是 2D-TMD 材料中的典型代表<sup>[77-78]</sup>。MoS<sub>2</sub> 分子层由两个六边形结构的 S 原子层中夹着一层 Mo 原子层通过共价键形成,分子层之间以范德华力堆叠在一起。由于层间的弱范德华力作用,MoS<sub>2</sub> 具有较大的禁带宽度、低摩擦系数、强吸附能力、大比表面积、高反应活性、易修

饰等优点。

Zhang 等系统研究了机械剥离法制备的不同层数 MoS<sub>2</sub>FET 对 NO 气体吸附产生的电学响应。结果显示 2~4 层 MoS<sub>2</sub>FET 表现出对 NO 气体的高敏感性,其检测极限为  $0.8 \times 10^{-6}$ ,而单层 MoS<sub>2</sub>FET 对气体响应迅速但不稳定<sup>[79]</sup>。随后,该课题组又以 Pt 修饰的 MoS<sub>2</sub> 为沟道材料,还原氧化石墨烯 (rGO) 为电极制备出柔性薄膜晶体管气体传感器用于 NO<sub>2</sub> 探测。结果表明修饰后的 MoS<sub>2</sub> 基传感器与修饰前相比灵敏度提高 3 倍,其检测极限为  $0.2 \times 10^{-9}$ <sup>[80]</sup>。Late 等<sup>[81]</sup> 构建了双层和多层 MoS<sub>2</sub>FET 用于气体检测,发现多层 MoS<sub>2</sub>FET 与双层相比,其对 NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 气体、水蒸气及气压的响应灵敏度更高,灵敏度可通过施加栅压或光照射来进行调控。Zeng 等<sup>[82]</sup> 利用锂插入法剥离的单层 MoS<sub>2</sub> 检测 NO 时,发现当 NO 分子吸附时会引起器件电流升高;当 NO 分子脱附时,器件电流降低,这与机械剥离制备的 MoS<sub>2</sub> 传感器表现出相反的电学响应特性。Kang 等<sup>[83]</sup> 基于应变理论合成了具有梯度应力效应的 3D 中空 MoS<sub>2</sub> 纳米片,制备的气体传感器具有很高的灵敏度。目前,基于 MoS<sub>2</sub> 材料的气体传感器除了能检测 NO, NO<sub>2</sub>, CO 等有害气体以外,还能检测三氯甲烷、乙腈、甲醇等有毒溶剂的蒸气,在环境的监测中可发挥重要作用<sup>[84]</sup>。

Zhao 等利用机械剥离方法制备出了具有干净表面的 MoS<sub>2</sub> 场效应晶体管能够灵敏感知外界湿度变化。如图 4 所示,由于水分子的掺杂作用,随着湿度地增加,器件的电阻有明显的降低,当相对湿度从 0% 变化至 35% 时,电阻有近  $1 \times 10^4$  的增加,且迁移率和电流开关比也随着湿度的增加线性减小。除了具有超高灵敏度外,由于对水分子的吸附是纯粹的物理吸附,因此可以很容易地对器件进行脱吸附,相应的响应时间和恢复时间分别为 10 和 60 s。此外,这种具有优异性能的湿度传感器也可以加工成一系列的器件阵列,从而对不同湿度的外界空间分布起到定位作用<sup>[85]</sup>。生物传感方面,Zhang 等首次发现了单层 MoS<sub>2</sub> 具有高的荧光淬灭效率并对单链 DNA 与双链 DNA 表现出不同的亲和力,因此构建了 MoS<sub>2</sub> 纳米片 DNA 传感器件,其线性检测范围为  $0 \sim 15 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,检测极限为  $0.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[86]</sup>。此外,MoS<sub>2</sub> 纳米片易于大规模制取,

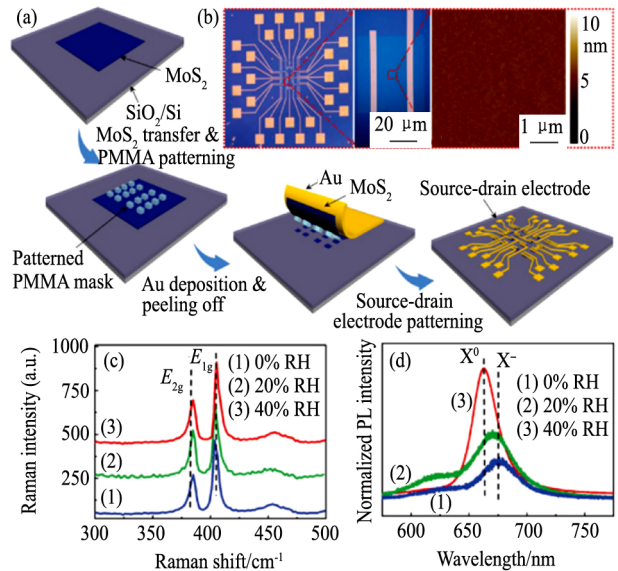


图 4 单层 MoS<sub>2</sub> 场效应晶体管阵列的制造过程示意图 (a) 和二硫化钼器件阵列的光学图像 (b) 及 MoS<sub>2</sub> 在不同 RHs (从 0% 到 40%) 的拉曼位移 (c) 和光致发光谱 (d)

Fig. 4 Schematic illustration of fabrication process of monolayer MoS<sub>2</sub> FETs array (a); Optical image of MoS<sub>2</sub> devices array (b); Raman shift (c) and PL spectrum (d) of MoS<sub>2</sub> under different RHs (from 0% to 40%), respectively<sup>[85]</sup>

且不需其他处理过程就可用于淬灭剂,为简单、快速、低成本纳米探针发展并应用于分子诊断提供了很好的机会。Qu 等制备了适体功能化的 MoS<sub>2</sub> 荧光生物传感器用于前列腺特异抗原 (PSA) 的检测<sup>[87]</sup>。Lee 等<sup>[88]</sup> 根据 MoS<sub>2</sub> 材料的疏水特性制备了无栅介质层的 MoS<sub>2</sub>FET 器件。他们先将 PSA 抗体修饰到 MoS<sub>2</sub> 表面,然后加入 PSA 抗原,随着 PSA 浓度的增加,关态电流显著降低,以此来定量检测 PSA 抗原,检测极限为  $1 \text{ pg} \cdot \text{ml}^{-1}$ ,远低于其他已报道的 MoS<sub>2</sub>FET 生物传感器。除此以外,Wu 等<sup>[89]</sup> 还报道了利用电化学方法制备还原性 MoS<sub>2</sub>,用于对葡萄糖、多巴胺等生物物质的检测。

Bie 等<sup>[90]</sup> 研究了双分子层 MoTe<sub>2</sub> P-N 结光电探测器。将 2D-TMD 发光二极管集成到硅光子器件可以实现点对点光学链接,此外,通过将 2D-TMD 增益材料与光子晶体纳米腔集成可实现窄带激光输出。窄带激光器可与波导耦合进一步提高光耦合效率并允许芯片波分复用。Feng 等<sup>[91]</sup> 利用液相剥离制备出 c 轴取向的 VS<sub>2</sub> 纳米片材料用于湿度传



感,可对空间湿度进行高灵敏检测。最近, Im 等<sup>[92]</sup>利用高密度 MoS<sub>2</sub>-Graphene 曲面图像传感器阵列构建了人眼激发软光电子器件。并通过理论建模和有限元分析证实了所提出的软材料和超薄器件设计的有效性。他们认为超薄半球形弯曲图像传感器的阵列可以作为软视网膜中的成像元件。这种装置将编程的电刺激施加到视神经,对视网膜的机械副作用很小,是一种极具应用前景的传感器件。

基于 2D-TMD 材料已经在诸多传感器领域都取得了显著进展,然而目前 2D-TMD 器件多为耗尽型,其灵敏度及选择性仍难令人满意。而且其传感机制、分子特异性识别、器件的重复性与可靠性以及如何与现有技术兼容等方面尚需深入研究,未来在 2D-TMD 材料表面进行功能化修饰将有助于开发更高性能的传感器。

## 5 金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料与传感器件

MOFs 材料是通过金属离子或金属簇作为节点与有机配体的配位自组装形成二维或三维具有周期性多孔网络结构的晶态材料<sup>[93-94]</sup>。1995 年, Yaghi 课题组首次在 Nature 上报了 MOFs 材料并得到学术界广泛重视<sup>[95]</sup>。MOFs 材料相较于传统的多孔材料,具有晶态结构、多孔、强的金属-配体作用,并兼有无机材料的刚性和有机材料的柔性特点。此外, MOFs 材料还具有高比表面积、强吸附力、高孔隙率、良好的催化能力和表面活性高等优势,因此作为传感器的构建材料有着巨大应用潜能<sup>[96]</sup>。

吸附挥发性离子或气体分子会变色的 MOFs 材料可用于离子或气体分子的检测<sup>[97-98]</sup>。2010 年, Hupp 等将具有强气体吸附能力的沸石咪唑酯骨架薄膜(ZIF-8)应用于气体传感器<sup>[99]</sup>。ZIF-8 薄膜的孔道疏水,亲水的分子很难进入,其孔径仅有约 0.34 nm,可实现对分子的选择性,如正己烷可进入 ZIF-8 薄膜孔道中并被检测,而环己烷则由于分子太大无法被检测到。最近, Salama 等制备了 In-MOF 用于室温下 SO<sub>2</sub> 气体的检测,检测浓度达到  $75 \times 10^{-9}$ ,检测限为  $5 \times 10^{-9}$ ,并且具有高选择性<sup>[100]</sup>。Zhao 等合成了具有荧光特性的二维 MOFs,

实现了对挥发性有机气体的传感<sup>[101]</sup>。Su 等认为的二维 MOFs 材料的稳定性与灵敏性是用于爆炸物检测的关键,可通过配体的选择与设计进一步增强其性能<sup>[102]</sup>。2015 年,他们通过制备具有丰富  $\pi$  电子的二维双层 MOFs 实现了对 TNP 的高灵敏的可靠检测<sup>[103]</sup>。

化学与生物传感是 MOFs 材料重要的功能化应用之一。研究表明,许多 MOFs 材料具有荧光发光特性,因而可用于硝基苯类爆炸物等小分子的荧光传感检测<sup>[104]</sup>。Rachuri 等<sup>[105]</sup>合成了具有荧光性的 MOF [Cd(5-BrIP)(TIB)]<sub>n</sub>,并发现水溶液中 2,4,6-三硝基苯酚(TNP)对 Cd(II) MOF 具有高达 84.5% 的荧光淬灭效率,可实现水相介质中 TNP 的高灵敏和选择性检测。Xia 等首次系统研究了 MOFs 纳米片及其在荧光生物传感器中的应用。他们合成与表征了一系列的超薄 MOFs-Ln 纳米片,并开发了一种新型的基于 MOFs-Ln 纳米片的双色荧光生物传感器。该传感器可精确监控 ATP 分子在单个细胞中的分布;与传统荧光生物传感器相比,能有效避免假阳性结果对检测的干扰,从而真实展现出 ATP 等生物大分子在细胞内的分布情况<sup>[106]</sup>。MOFs 的金属阳离子具有荧光淬灭作用,且 MOFs 的有机配体中多含共轭  $\pi$  电子体系,与单链 DNA 相结合,可用于 DNA 的检测<sup>[107-108]</sup>。Zhang 等通过仿生设计,并基于表面活性剂辅助的合成方法,首次用类血红素的配体 TCPP(Fe)合成了超薄的二维双金属 MOFs 系列纳米片 MTCPP(Fe)(M 为 Co, Cu 或 Zn),并成功用于电化学传感<sup>[109]</sup>。此外,还有些 MOFs 的金属与有机配体间存在氧化还原反应,其优异的电化学活性使其可应用于电化学与催化传感领域<sup>[110]</sup>,实现对葡萄糖<sup>[111]</sup>、抗坏血酸<sup>[112]</sup>等物质的高灵敏稳定检测。

MOFs 具有杂化的多孔结构,可以用作光致发光(PL)传感器对客体分子进行检测。但其选择性会受到相似目标分子的干扰,因此制备具有高选择性的 MOF-PL 传感器仍然面临挑战。Chen 等组装了 Zn-MOF(Zn(hpicf)(DMF)(H<sub>2</sub>O))材料,如图 5 所示。该 Zn-MOF 具有两亲性的微孔(<0.3 nm)结构,可以通过简单的气流吹扫或温和和加热(70 °C)实现结合水的可逆去除,表现出了优异的

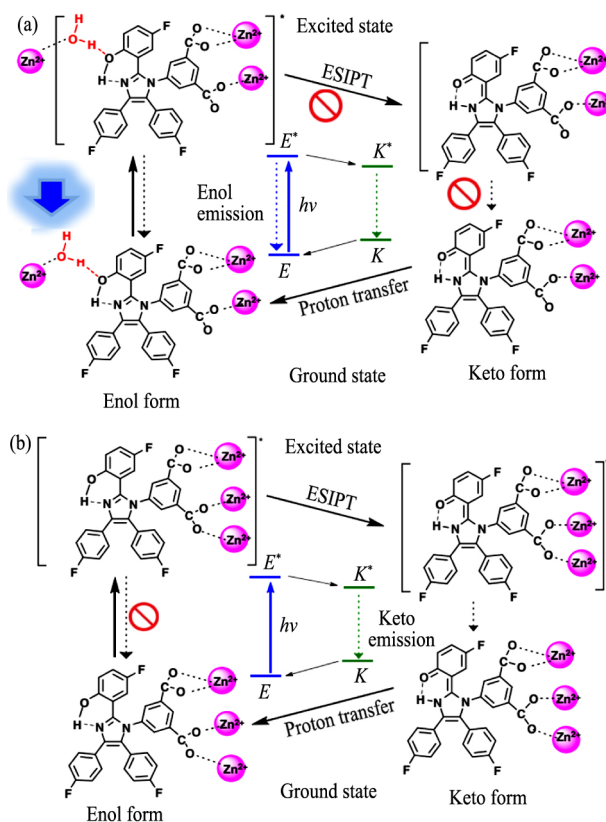


图5 基于不同的 ESIPT 过程的发光转变机制

Fig. 5 Luminescence switching mechanism<sup>[113]</sup>

Schematic representation of water PL-sensing mechanism based on different ESIPT processes in hydrated LIFM-CLI-H<sub>2</sub>O (a) and dehydrated LIFM-CLI (b) structures

动态可逆配合行为,能够实现灵敏的双色光致发光切换,对分子级的水分具有快速(秒级)和高度灵敏的响应。Chen 等还分别制备了纸和 ZnO 支撑的 Zn-MOF 传感膜,其在湿度监测(RH < 1%)、有机溶剂中痕量水检测(< 0.05%, 体积分数)、热成像和温度计等方面有较好的应用前景<sup>[113]</sup>。

## 6 水凝胶材料与传感应用

水凝胶由亲水的聚合物链在水中发生交联后形成,可通过静电作用、共价化学键交联等方法制备。分析物响应型水凝胶能整合生物分子固有的识别性质、凝胶溶胀和脱水收缩反应等,是一类具有广阔应用前景的传感材料。图6所示为分析物响应型水凝胶模拟分子识别过程<sup>[114]</sup>。

合成水凝胶可以通过整合诱饵分子或分子印迹进行分子识别。一旦水凝胶结合分析物,就会发生溶胀或消溶胀进行信号转导,并兼有体积变化和

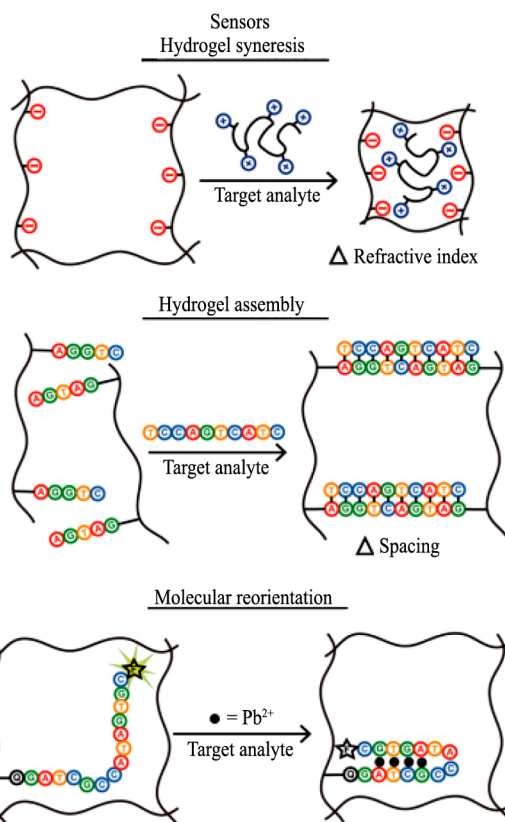


图6 水凝胶可以被设计成使用各种分子识别方法响应不同的分析物

Fig. 6 Hydrogels designed to respond to diverse analytes using a variety of molecular recognition approaches

折射率变化。例如,光子晶体的衍射波长取决于胶体阵列晶格间距,与分析物结合后会引起其晶格间距的变化,从而产生颜色变化。Asher 等应用这个概念检测各种分析物<sup>[114]</sup>。聚合过程中官能团进入水凝胶使他们能够检测金属阳离子(Pb<sup>2+</sup>)<sup>[115]</sup>,小分子(葡萄糖)<sup>[116]</sup>,和蛋白质(刀豆蛋白 A)<sup>[117]</sup>等。Xiao 等<sup>[118]</sup>研究了新型光子晶体水凝胶材料在 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 吸附和检测方面的应用。通过 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 与多种配体的官能团结合,进而引发光子晶体水凝胶材料的衍射峰波长蓝移,实现了对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的吸附和浓度检测,对 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的最低检测浓度为 10 nmol·L<sup>-1</sup>,最大吸附量在 298 K 时达到了 169.67 mmol·kg<sup>-1</sup>。生物分子封闭型水凝胶利用了生物分子良好的识别性质,通过信号转导,改善传感器的检测限。一些课题组利用大分子单体丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的核酸适配体用于分子印迹检测<sup>[119-120]</sup>。分子印迹和酶响应是分析物响应水凝胶传感材料中非常

有用的类型。分析物响应型水凝胶的反应酶或防护酶一旦加入分析物可能会产生构象的变化而实现信号的检测。此外,酶处于小体积的水凝胶中,局部浓度高,可以实现灵敏检测<sup>[121-122]</sup>。

水凝胶材料还可以用来制备具有高灵敏和良好力学特性的离子皮肤传感器<sup>[123]</sup>。Wu 等受自然界中虾壳结构和生物体内矿化过程的启发,利用无定形碳酸钙(ACC)纳米粒子、聚丙烯酸(PAA)和海藻酸钠三者物理交联制备矿物水凝胶具有独特的粘弹性质,基于其构筑的电容式传感器具有较高的灵敏度和良好的力学适应性,可用于感知微小压力变化<sup>[123]</sup>。在水凝胶传感器阵列制备方面,Zhang 等发展了一种新型光学微制造技术,用于 PAA 实现微结构与器件制备<sup>[124]</sup>。他们通过精确动态控制曝光及光聚合过程,在直径 30  $\mu\text{m}$  的光纤表面原位制造总长度为 2 cm 的周期性 PAA 微结构阵列,激发了光纤模式耦合与共振,制成了高灵敏微型光学 pH 传感器。这种快速大面积原位制造技术,可作为水凝胶材料微纳加工的普适方法,促进其在微小型功能器件上的应用和发展。

## 7 有机半导体传感材料与器件

有机半导体材料作为  $\pi$  共轭体系,与外界物质容易发生非共价键弱相互作用,在化学与生物传感领域具有突出优势。近年来,科研人员研制了多种兼具优异电荷传输性能和传感功能的有机半导体材料;通过开发新型传感器件结构和构建策略,器件的传感性能指标大幅提升,推动了有机半导体材料在新型传感器件应用中的快速发展<sup>[125-127]</sup>。

Someya 等将柔性有机半导体场效应晶体管与驱动电路以及压敏橡胶集成,制备出一系列柔性压力传感阵列,可同时实现压力信号的二维空间识别与压力信息存储功能<sup>[128]</sup>。他们在聚酰亚胺(PI)衬底上将压敏橡胶与基于并五苯材料的晶体管集成,开发出可折叠的  $4 \times 36$  的压力传感阵列<sup>[129]</sup>,可缠绕在导管上测量压力分布,显示了在医疗领域的应用前景。而后,该课题组又实现了超轻薄和高柔性压力传感阵列<sup>[130]</sup>。2010 年,Bao 等将微结构化 PDMS 绝缘层引入到有机半导体场效应晶体管中,利用红荧烯单晶(rubrene)作为半导

体材料,首次制备了基于单个有机半导体场效应晶体管的高灵敏柔性压力传感器<sup>[131]</sup>,器件的检测灵敏度可达  $0.55 \text{ kPa}^{-1}$ ,检测限为 3 Pa。随后,他们将 Rubrene 替换为 Polyisoidigobithiophene-siloxane 聚合物半导体材料,进一步优化器件结构,构建了柔性聚合物压力传感器,并将压力响应灵敏度提高到  $8.4 \text{ kPa}^{-1}$ <sup>[132]</sup>。该器件还具有响应速度快(响应时间  $< 10 \text{ ms}$ )、循环使用率高( $> 15000$  次)和功耗低( $< 10 \text{ mW}$ )的优点,并成功实现了人体脉搏监测。由于 PDMS 的绝缘层受自身弹性限制,难以实现超高灵敏度(灵敏度  $\geq 100 \text{ kPa}^{-1}$ )的压力检测。Chen 等<sup>[133]</sup>制备了柔性浮栅有机场效应晶体管,有效突破了 PDMS 的弹性极限问题,显示出高达  $192 \text{ kPa}^{-1}$  的超高灵敏度,超低检测限( $< 1 \text{ Pa}$ )和快的响应速度( $< 10 \text{ ms}$ )。该类传感器通过功能层调控,可以调节压力响应区间和灵敏度,满足不同的实际应用需求;除此之外,还具有生产成本低、可柔性加工、制备工艺简单等优点,可缠绕贴附在手腕上监测脉搏,通过对栅极的进一步优化,也可实现对声波的识别。

有机半导体材料气体传感器的原理是利用被检测气体在有机半导体层表面和晶界处或者半导体/绝缘层界面发生氢键、偶极及  $\pi$ - $\pi$  等弱相互作用实现气体检测<sup>[134]</sup>。通过分子设计与合成的方法将传感性官能团引入并用于特异性化学作用或反应是构筑有机半导体气体传感器的有效方法。并五苯是研究广泛的 p 型有机半导体材料之一,Yu 等基于氦气对传输空穴的俘获效应,利用并五苯制备了氦气传感器。还原性气体氦气的进入使得器件的源漏电流下降、阈值电压增大,从而实现了对氦气的定量检测<sup>[135]</sup>。而 Zhu 等将 n 型半导体材料 NDI(2OD) (4tBuPh)-DTYM2 暴露到氦气中,氦气的给电子掺杂效应引起器件电流的定量增加,也可以用于氦气检测<sup>[136]</sup>。Zhang 等通过设计合成具有亚甲基丙二腈活性官能团的 p 型 2,2'-(5,5'-(3,7-dicyano-2,6-bis(dih-exylamino) benzo [1,2-b:4,5-b'] difuran-4,8-diyl) bis(thiophene-5,2-diyl)) bis(methanylylidene) dimalononitrile (BDFPM) 半导体分子,制备了基于被检测物和半导体麦氏加成化学反应的  $\text{H}_2\text{S}$  传感器<sup>[137]</sup>,其检测限可达 10 ppb,并显示出良好的选择性。

Roberts 等<sup>[138]</sup>使用 5,5'-bis-(7-dodecyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiophene (DDFTTF) p 型半导体层和交联的超薄聚乙烯苯酚-六肽二酐(PVP-HAD)作为绝缘层制备了可在水溶液中稳定运行的有机场效应晶体管,器件的操作电压降低到 1 V 以下,如图 7 所示。上述器件在源漏电极被氧化硅保护后可在水溶液中稳定运行多达  $1 \times 10^4$  个循环。实现了对溶液 pH 和三硝基苯等化学物质的灵敏检测,检测限低达  $300 \times 10^{-9}$ 。Guo 等通过在高介电常数(High-k)绝缘层  $\text{HfO}_2$  上旋涂寡聚噻吩(Pentathiophene)半导体薄膜,获得了操作电压小于 2 V 的单分子层传感器件<sup>[139]</sup>。基于独特的包层结构以及致密、连续的特性,大幅度提升器件的稳定性。研究人员进一步将该器件运用于水相中微量的三聚氰胺检测,由于单层膜结构和三聚氰胺与噻吩骨架之间的电子转移,器件的最低检测线达到  $10 \times 10^{-9}$ 。Knopfmacher 等<sup>[140]</sup>将异靛青的烷基侧链更换成新型的硅氧烷(PII2T-Si)制备了第一个可以在海水环境稳定工作的有机场效应传感器件。由该类分子堆积形成于 30 nm 的致密薄膜,可防止海水扩散进入导电沟道,实现在复杂液相环境里的长期稳定工作。并且利用该器件实现了海水环境下的汞离子选择性检测。

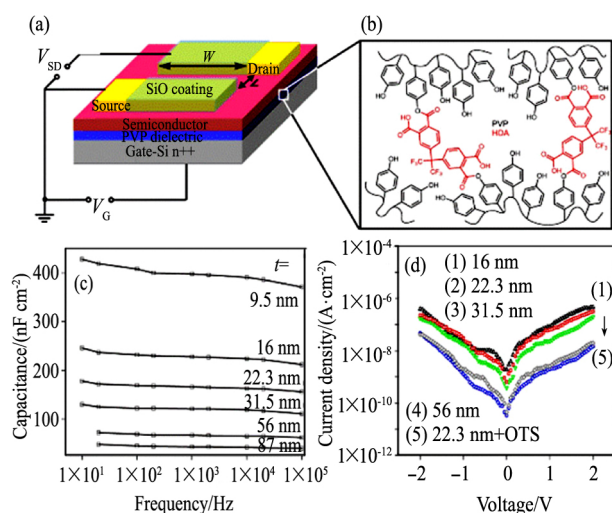


图 7 液相稳定工作的有机半导体传感器示意图 (a) 及绝缘层材料分子结构 (b) 和频率响应特性 (c) 与 PVP-HDA 薄膜的漏电特性 (d)

Fig. 7 Cross-linked polymer gate insulator and its corresponding electrical properties<sup>[138]</sup>

(a) Structure of the top-contact OTFT sensor; (b) Chemical structure of cross-linked PVP with HDA; (c) Capacitance vs. frequency; (d) Leakage current vs. voltage for various PVP-HDA films

有机半导体传感材料已应用于检测化学、生物、物理参数等多个方面,传感灵敏度等性能指标也得到了大幅度提高。尽管如此,有机半导体材料的凝聚态结构调控仍面临挑战,开发新型分子设计和功能基团接枝方法,探寻调控载流子迁移率和传感功能的平衡点,仍然是今后有机半导体传感材料与器件研究的重点。

## 8 柔性可穿戴传感材料与器件

随着物联网与智能终端的发展,开发同时具有优异力学性能和高响应灵敏性度的柔性传感材料在实时健康监测、电子皮肤、感知假肢、仿生机器人等领域具有广阔的应用前景。美国斯坦福大学化学工程系鲍哲南教授、西北大学 Rogers 教授等<sup>[141-147]</sup>在柔性可穿戴传感领域取得了多项重要进展,并系统总结了材料和器件的进展和潜在应用。本文仅简单介绍柔性可穿戴传感材料与器件的最新进展。

在探索新型功能材料的传感性能方面,二维过渡金属碳化物层状材料(MXene)凭借优异得电、光、机械和热性能,有望用于新型传感器<sup>[148]</sup>。MXene 纳米量级层间距较大,在微力作用下会产生相应的变化,这种特性为探测某些微弱生命活动的高灵敏和高柔性的力传感器提供了工作机制和物质基础。Ma 等<sup>[149]</sup>用柔性聚酰亚胺叉指电极制备了一种层间距大幅可调的 MXene 压阻传感器。该器件显示了较高的灵敏度(GF: 180.1),较快的响应时间( $< 30$  ms),较好的循环稳定性( $> 4000$  次),为拓宽 MXene 的应用提供了新的途径。南京工业大学的 Cai 等<sup>[150]</sup>将  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 与 CNTs 复合制备出用于应变传感器的新型材料,该应变传感器具有超低检测极限(0.1% 应变),高拉伸性(达 130%),高灵敏度(灵敏度系数  $\sim 772.6$ ),可调节的应变检测范围(30% ~ 130%),超薄器件尺寸( $< 2 \mu\text{m}$ )及优异的耐久性和稳定性( $> 5000$  次循环)。

PVDF 是最典型的压电高分子聚合物,经过极化处理后具有压电效应,是迄今发现的压电性能最好的高分子材料。其结构如图 8 所示,PVDF 的  $\alpha$  相分子偶极子是反平行的,导致非极性晶体结构。 $\beta$  相的所有的偶极子是平行的,可表现出优异



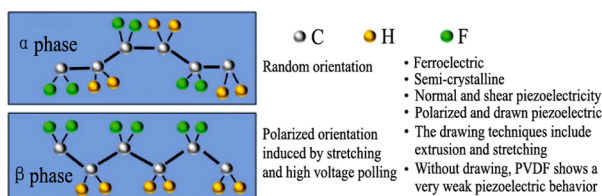


图8 PVDF结构示意图(α相无压电特性,β相具有压电特性)

Fig. 8 Structures of non-piezoelectric (α-phase) and piezoelectric (β-phase) PVDF<sup>[151]</sup>

的压电特性。然而,与无机压电材料相比,β-PVDF压电性能不够强,导致传感器的灵敏度较低。最近,Yang等研制了一种基于免极化、新型高结晶hβ-PVDF压电纳米发电机的自驱动加速度传感器<sup>[151]</sup>。这种高压熔体结晶制备的hβ-PVDF的结晶度高达86.48%。并且制备过程中形成纳米片结构,表现出压电增强性(短路电流密度可达 $145 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。在 $5 \sim 30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 的外部加速度下,制备的传感器输出电流和加速度之间呈线性关系,灵敏度为 $2.405 \text{ nA} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ 。

Hu等<sup>[152]</sup>采用聚合物微球表面包覆金属银的核壳结构杂化导电粒子与聚二甲基硅氧烷复合,通过丝网印刷技术实现了柔性电路与柔性传感器的大面积批量制备,有效降低了导电复合材料中贵金属的实际填充量并保持较高的电导率。在银含量仅约为36.7%(质量分数)时制备的传感器表现出高电导率( $1.65 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ )、宽应变范围(>80%)、高灵敏度(6.0~78.6)、低电阻过冲(<15%)及优异的长期湿热稳定性(1750 h)。此外,通过对杂化导电粒子填充量的控制,可进一步对传感器的导电性能、机械性能及应变传感性能等进行调控。该导电弹性复合材料成功应用于可拉伸电极、柔性精细印刷线路及人体运动行为监测传感器,展示了良好应用效果。

在新型可穿戴传感器件方面,Ouyang等<sup>[153]</sup>使用自驱动主动式传感技术将机械振动信号直接转化为电信号从而解决功耗和灵敏度的矛盾,实现低功耗高灵敏度的自驱动传感。他们研究了一种自驱动超高灵敏脉搏传感器(SUPS)。SUPS是基于摩擦发电的主动式传感器,可输出电压1.52 V,具有很高的峰值信号与噪声比(45 dB),是医用光电传感器的10倍,在工作一千万次循环后仍有较好

的输出特性,且制备成本只有医用光电传感器的1/5。Ren等提出了一种基于石墨烯纸张的高性能压力传感器,压力范围为0~20 kPa,灵敏度高达 $17.2 \text{ kPa}^{-1}$ 。可应用于脉冲检测,呼吸检测,语音识别以及多种强烈运动检测<sup>[154]</sup>。Atalay等<sup>[155]</sup>开发了可定制的可拉伸纺织硅胶复合电容式传感器,用于监测人体关节。使用组合制造大型传感器片材和激光切割的批量制造工艺制作了具有一致属性或任意形状的传感器的方法。传感器表现出高线性度和低滞后特性。该传感系统不但便于整合在服装上,用于监测人体活动,而且适用于集成到软体机器人及可穿戴机器人中,以协助移动和抓握。

开发具有自修复功能的柔性传感材料是可穿戴电子器件领域亟待解决的重要问题之一。已报道的柔性的应变敏感元件多为无机导电涂层,如碳纳米管、金纳米颗粒等,因其本身并不具备自修复功能,导致长期使用的可靠性和稳定性受到影响。Zhang等设计对纳米微晶纤维素(cellulose nanocrystals, CNC)进行表面接枝或化学修饰,在橡胶基体与填料导电网络间构建具有自修复功能的多重氢键、配位键、动态离子键等超分子可逆交联网络,在室温下实现材料的实时多次自修复,并利用层层组装加工方法制备具有超高灵敏度、可监测咳嗽、吞咽等微小生理活动的自修复有机柔性传感材料,为可穿戴传感器及电子学应用提供关键材料和技术<sup>[156-157]</sup>。

## 9 其他新型传感材料与结构

爆炸物的传感检测对安全生产、反恐等领域具有重要意义。通常爆炸物蒸气分子浓度在 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-5}$ 的范围,敏感材料通过吸附能感知到的爆炸物分子极少,这就需要传感材料与器件具有极高的检测灵敏度。针对该问题,Dou等构建了石墨烯/氧化锌/硅纳米线三元肖特基结作为检测爆炸物气氛的高灵敏传感材料<sup>[158]</sup>,如图9所示。在此基础上,通过调节468 nm单色LED光源形成8种不同光强周期性照射肖特基结,即可得到由8个传感器组成的传感器阵列。

光照会调控肖特基势垒的高度与载流子浓度,同时调控分析物的吸附-脱附平衡。不同光强下,对

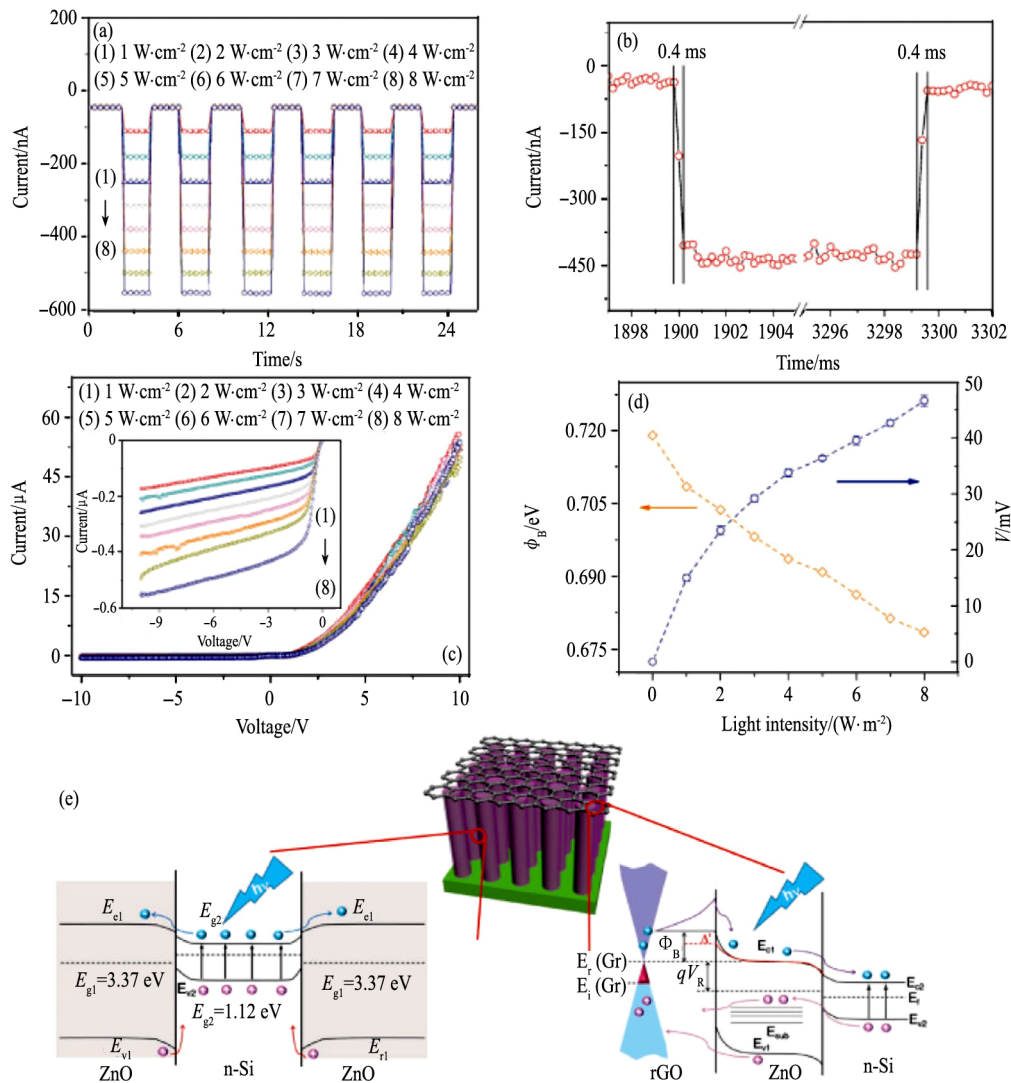


图9 传感器的光敏响应以及能带结构分析

Fig. 9 Time-dependent photoresponse of sensor<sup>[157]</sup>

(a) Measured by periodically turning on and off a 468 nm monochromatic LED light; (b) Showing both a rise time and a decay time under 468 nm light ( $6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) at a bias of  $-1 \text{ V}$ ; (c) Corresponding I-V characteristics of sensor; (d) Variation of  $\Phi_B$  and  $V_{oc}$  at different light intensities; (e) Energy band diagram of Schottky junction under light illumination

同一爆炸物分子,肖特基结会产生不同的响应特性。由于不同爆炸物分子得失电子的能力也不同,因此在相同光强下,不同的爆炸物肖特基结响应也不同。通过分析与管理可实现对 TNT, DNT, PNT, PA, RDX, Urea, BP 和 AN 等爆炸物的快速高灵敏检测。该传感器制备方法简单,在检测不同浓度的同一种爆炸物时,其响应数据在主成分空间中会落在一个线性区。因此,将该传感器应用于未知爆炸物检测时,可同时实现爆炸物的识别与半定量分析。

自 2012 年美国佐治亚理工学院王中林研究组提出摩擦纳米发电机概念以来,在有关摩擦纳米发电机的基本机制和自驱动系统等方面取得了不少突破。摩擦纳米发电机在微纳能量收集上有许多优势,可广泛应用于传感器件<sup>[159-160]</sup>。最近,他们又提出了基于液态金属摩擦纳米发电机的自驱动加速度传感器,该传感器主要由液态金属以及纳米纤维薄膜组成。应用聚合物纳米纤维结构可以显著提高加速度传感器的输出性能,其量程达到  $0 \sim 60 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ,灵敏度高达  $0.26 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ ,当加速度为  $60 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$  时,该传感器可以产生  $15.5 \text{ V}$  的

电压以及 300 nA 的电流。液态金属赋予了该加速度传感器优异的耐久性能,在连续测试 200000 个周期后,其输出电压基本没有变化,预计在振动监测、分析以及可穿戴设备中具有极高的应用前景<sup>[161]</sup>。

钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{MAPbX}_3$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 系列材料由于其在光电子领域特别是太阳能电池方面应用而备受关注。最近, Liu 等通过调控晶体成核和生长过程,开发了一种低温梯度结晶方法生长高质量的钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  单晶的方法,其载流子迁移率可达  $(81 \pm 5) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,载流子寿命为  $(899 \pm 127) \text{ ns}$ ,以及  $(6.2 \pm 2.7) \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  低缺陷态密度。该材料制备的平面光电传感器阵列显示出高响应速度 ( $\sim 40 \mu\text{s}$ ),优良的探测性 ( $\sim 10^{13}$  Jones) 以及耐水性和环境稳定性,其中一些性能指标甚至优于单晶硅和 InGaAs 材料<sup>[162]</sup>。

## 10 展 望

随着信息技术发展,传统传感器已不能满足大数据时代微型传感器应用的需求。MEMS 传感技术是集成电路制造技术和微机械加工技术的结合,具有体积小、质量轻、易集成、多功能化和适于批量化生产的特点,其主要产品包括:压力传感器、加速度传感器、微机械陀螺仪、惯性传感器、微型麦克风等,可应用到汽车、生物医学、消费电子、航空、军事、通信等领域。基于 MEMS 技术的超声测距、超声指纹传感器已应用于自动驾驶、指纹识别。MEMS 环境传感器已实现多功能集成,在降低成本、缩小体积、扩大应用场景等方面具有显著优势。MEMS 扬声器具有体积更小、声音更清晰、能效更高、兼容性更好等优势推动音频产业发生变革。基于体声波(BAW)原理的 MEMS 惯性传感器,由于内部不存在活动件,具有坚固、尺寸小、精确等特点,正在成为未来主流产品。

目前 MEMS 传感器的一个重要挑战是功耗,一个长期使用的传感器要在精度与功耗间达到平衡。提高 MEMS 精度需要同时考虑设计和制造工艺改善。对 MEMS 传感器而言,通过优化测试和校准的过程可大幅提升传感器精度。

随着物联网的发展,研究人员通过探索新材料和新工艺并应用于 MEMS 传感器,不断提高精

度并促进其向智能化、微型化、多功能和低功耗发展<sup>[163]</sup>。然而微米或纳米量级的 MEMS 传感器与宏观机械系统的力学行为存在较大差距,对于微型 MEMS 系统运动规律、物理特性及承受载荷时力学行为等问题仍需做进一步研究。另外在 MEMS 传感器中还存在着尺度效应和粘附效应,目前大部分研究仍仅依靠经验和大量试错的方式进行摸索,因此对 MEMS 传感器的系统设计理论和方法有着非常迫切的需求。有关 MEMS 传感器技术的未来重要的研究方向,我们将在后续文章中详细论述。

近年来量子技术的研发进展显著,并在很多方面得到了应用。量子效应在传感器中占据越来越重要的地位,量子传感器开始用于量子调控、状态检测等方面。2016 年,美国加州大学 Ania 等研究出可在 6 K 低温下工作的 NV 扫描磁力计量子传感器,该传感器具有小于 100 nm 的空间分辨率和  $3 \mu\text{T} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  的场灵敏性,突破了研究超低温凝聚态物质现象的现有技术<sup>[164]</sup>。

2011 年日本地震导致福岛核电站疏散,核电站传感器因为传输中断无法输出信号,间接导致了随后系列灾难。因此研制抗辐照性能良好的传感器具有重要的意义<sup>[165]</sup>。近年来,美国空军研究实验室空间飞行器理事会开展了“先进光电空间传感器项目”,目的在于研发能在空间环境中正常运行的传感器。研究人员期望传感器芯片在受到激光及高光辐照时,能保持性能不受影响。抗辐照传感器是未来航天航空以及军事领域的重要研究方向。

高性能生化传感器一直是现代生物科学领域的研发重点。现代微流控学和光子学的研发进展催生了新一代的传感技术。众所周知,流体是各种化学大分子和生物分子的良好载体,上述粒子可随流体进入光流控传感器实现高灵敏度和高效率的分析检测。例如,光子晶体谐振腔与光流控等技术相结合组成光流控传感器,不但可测量气体、液体和生物物质的浓度,而且可应用于 DNA 分析以及病毒颗粒,淋巴细胞等生物分子的检测<sup>[166-168]</sup>。清华大学张靖与合作团队首次在光机械系统中观测到由混沌导致的随机共振现象,他们对回音壁或光学微腔的基本原理研究引起了学术界的重视。该器件可能应用于生物传感等

领域<sup>[169]</sup>。

当前人工智能正处于从感知智能向认知智能过渡的阶段,智能化成为新一代技术和产业发展的重要方向。传感器作为人工智能的硬件基础,是实现大规模应用的不可或缺的条件。人工智能应用领域广泛,如自动驾驶汽车和智能机器人等均依赖新型传感器技术。传感器能产生许多高度变化的数据,用于构建更好的人工智能模型,而机器人需要依靠这些模型进行实时决策,也是自动驾驶在真实环境中进行导航的依据。未来,随着智能传感器的持续发展,信息、制造、交通、家居、安防、医疗以及物流领域将发生颠覆性变化。

## 11 结 语

20年前,Saffo发表了题为《传感器:下一个信息技术创新浪潮》的文章<sup>[170]</sup>,随着新材料,新技术的广泛应用,基于各种功能材料的新型传感器件得到快速发展。目前,高性能传感材料与器件的研究与开发仍然存在许多挑战。但我们相信,未来20年,更多功能,更富兼容性,更加经济的新型传感器将对新一轮科技革命和产业变革产生不可替代的推动作用。

### 参考文献:

- [1] White Paper on China's Sensor Industry Development [M]. Beijing: Institute of Electronic Science and Technology Information. Ministry of Industry and Information Technology, 2014. 1.  
(中国传感器产业发展白皮书[M].北京:工业和信息化部电子科学技术情报研究所,2014. 1.)
- [2] Wang Y L, Wang W Y, Li X X, Jiao J W, Lu D R, Xiong B, Luo L, Wu Y M, Li T, Yang J Y. Work inspiration of the state key laboratory of transducer technology for 16 years [A]. 8th Sensors and Transducers Conference of China Proceedings [C]. Beijing: China Instrument and Control Society, 2003. 1.  
(王跃林,王渭源,李昕欣,焦继伟,陆德仁,熊斌,罗乐,吴亚明,李铁,杨建义.传感技术国家联合重点实验室十六年工作启示[A].第八届敏感元件与传感器学术会议论文集[C].北京:中国仪器仪表学会,2003. 1.)
- [3] Liu J, Liu D R, Han B J. Fundamentals of Sensors and Application [M]. Xi'an: Xidian University Press, 2013. 1.  
(刘靳,刘笃仁,韩保君.传感器原理及应用技术[M].西安:西安电子科技大学出版社,2013. 1.)
- [4] Farina D, Vujaklija I, Sartori M, Kapelner T, Negro F, Jiang N, Bergmeister K, Andalib A, Principe J, Aszmann O C. Man/machine interface based on the discharge timings of spinal motor neurons after targeted muscle reinnervation [J]. Nature Biomedical Engineering, 2017, 1(2): 0025.
- [5] Moseley P T, Crocker J. Sensor Materials [M]. CRC Press, 1996. 1.
- [6] Feng S L, Wang W Y, Wang Y L, Zhu X R. Micro system technology [J]. Scientific Chinese, 2003, (9): 26.  
(封松林,王渭源,王跃林,祝向荣.微系统技术[J].科学中国人,2003,(9): 26.)
- [7] Morales A M, Lieber C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires [J]. Science, 1998, 279(5348): 208.
- [8] Fontcuberta i M A, Arbiol J, Prades J D, Cirera A, Morante J R. Synthesis of silicon nanowires with wurtzite crystalline structure by using standard chemical vapor deposition [J]. Advanced Materials, 2007, 19(10): 1347.
- [9] Pui T S, Agarwal A, Ye F, Tou Z Q, Huang Y, Chen P. Ultra-sensitive detection of adipocytokines with CMOS-compatible silicon nanowire arrays [J]. Nanoscale, 2009, 1(1): 159.
- [10] He R, Yang P. Giant piezoresistance effect in silicon nanowires [J]. Nature Nanotechnology, 2006, 1(1): 42.
- [11] Reck K, Richter J, Hansen O, Thomsen E V. Piezoresistive effect in top-down fabricated silicon nanowires [A]. 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) [C]. Arizona: IEEE, 2008. 1.
- [12] Passi V, Ravoux F, Dubois E, Raskin J P. Backgate bias and stress level impact on giant piezoresistance effect in thin silicon films and nanowires [A]. 2010 IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) [C]. Hong Kong: IEEE, 2010. 464.
- [13] Nghiê m T T, Aubry F V, Chassat C, Bosseboeuf A, Dollfus P. Giant piezoresistance effect in p-type silicon



- [A]. 2010 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices ( SISPAD) [C]. Bologna: IEEE ,2010. 321.
- [14] Bui T T , Dao D V , Toriyama T , Sugiyama S. Evaluation of the piezoresistive effect in single crystalline silicon nanowires [A]. 2009 IEEE Sensors [C]. Christchurch: IEEE ,2009. 41.
- [51] Dao D V , Toriyama T , Sugiyama S. Noise and frequency analyses of a miniaturized 3-DOF accelerometer utilizing silicon nanowire piezoresistors [A]. 2004 IEEE Sensors [C]. Vienna: IEEE ,2004. 1464.
- [16] Fernández-Regúlez M , Plaza J A , Lora-Tamayo E , San Paulo A. Lithography guided horizontal growth of silicon nanowires for the fabrication of ultrasensitive piezoresistive strain gauges [J]. *Microelectronic Engineering* , 2010 , 87( 5) : 1270.
- [17] Lou L , Park W T , Zhang S , Lim L S , Kwong D L , Lee C. Characterization of silicon nanowire embedded in a MEMS diaphragm structure within large compressive strain range [J]. *IEEE Electron Device Letters* , 2011 , 32( 12) : 1764.
- [18] Cui Y , Wei Q , Park H , Lieber C M. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species [J]. *Science* , 2001 , 293( 5533) : 1289.
- [19] Hahn J I , Lieber C M. Direct ultrasensitive electrical detection of DNA and DNA sequence variations using nanowire nanosensors [J]. *Nano Letters* , 2004 , 4( 1) : 51.
- [20] Mu L , Droujinine I A , Lee J , Wipf M , Davis P , Adams C , Reed M A. Nanoelectronic platform for ultrasensitive detection of protein biomarkers in serum using DNA amplification [J]. *Analytical Chemistry* , 2017 , 89( 21) : 11325.
- [21] Zafar S , D'Emic C , Jagtiani A , Kratschmer E , Miao X , Zhu Y , Mo R , Sosa N , Hamann H F , Shahidi G , Rielet H. Silicon nanowire field effect transistor sensors with minimal sensor-to-sensor variations and enhanced sensing characteristics [J]. *ACS Nano* , 2018 , 12( 7) : 6577.
- [22] Zhou Q , Zettl A. Electrostatic graphene loudspeaker [J]. *Applied Physics Letters* , 2013 , 102( 22) : 223109.
- [23] Zhou Q , Zheng J , Onishi S , Crommie M F , Zettl A. Graphene electrostatic microphone and ultrasonic radio [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences* , 2015 , 112( 29) : 8942.
- [24] Bae S H , Kahya O , Sharma B K , Kwon J , Cho H J , Ozyilmaz B , Ahn J H. Graphene-P ( VDF-TrFE) multilayer film for flexible applications [J]. *ACS Nano* , 2013 , 7( 4) : 3130.
- [25] Xu S C , Man B Y , Jiang S Z , Chen C S , Yang C , Liu M , Zhang C. Flexible and transparent graphene-based loudspeakers [J]. *Applied Physics Letters* , 2013 , 102( 15) : 151902.
- [26] Tao L Q , Tian H , Liu Y , Ju Z Y , Pang Y , Chen Y Q , Wang D Y , Tian X G , Yan J C , Deng N Q , Yang Y , Ren L T. An intelligent artificial throat with sound-sensing ability based on laser induced graphene [J]. *Nature Communications* , 2017 , 8: 14579.
- [27] Lee Y , Bae S , Jang H , Jang S , Zhu S E , Sim S H , Ahn J H. Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films [J]. *Nano Letters* , 2010 , 10( 2) : 490.
- [28] Wang Y , Yang R , Shi Z W , Zhang L , Shi D X , Wang E G , Zhang G Y. Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors [J]. *ACS Nano* , 2011 , 5( 5) : 3645.
- [29] Zhao J , He C L , Yang R , Shi Z W , Cheng M , Yang W , Xie G B , Wang D M , Shi D X , Zhang G Y. Ultra-sensitive strain sensors based on piezoresistive nanographene films [J]. *Applied Physics Letters* , 2012 , 101( 6) : 063112.
- [30] Fu X W , Liao Z M , Zhou J X , Zhou Y B , Wu H C , Zhang R , Jing G Y , Xu J , Wu X S , Guo W L , Yu D P. Strain dependent resistance in chemical vapor deposition grown graphene [J]. *Applied Physics Letters* , 2011 , 99( 21) : 213107.
- [31] Smith A D , Niklaus F , Paussa A , Vaziri S , Fischer A C , Sterner M , Forsberg F , Delin A , Esseni D , Palestri P , Ostling M , Lemme M C. Electromechanical piezoresistive sensing in suspended graphene membranes [J]. *Nano Letters* , 2013 , 13( 7) : 3237.
- [32] Yao H B , Ge J , Wang C F , Wang X , Hu W , Zheng Z J , Ni Y , Yu S H. A flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design [J]. *Advanced Materials* , 2013 , 25( 46) : 6692.
- [33] Pang Y , Zhang K , Yang Z , Jiang S , Ju Z , Li Y , Wang X , Wang D , Jian M , Zhang Y , Liang R , Tian H , Yang Y , Ren T. Epidermis microstructure inspired graphene pressure sensor with random distributed spinosum for high sensitivity and large linearity [J]. *ACS Nano* ,

- 2018, 12(3): 2346.
- [34] Xia F, Mueller T, Lin Y M, Valdes-Garcia A, Avouris P. Ultrafast graphene photo detector [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(12): 839.
- [35] Konstantatos G, Badioli M, Gaudreau L, Osmond J, Bernechea M, Arquer, F P G, Gatti F, Koppens F H. Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultra-high gain [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(6): 363.
- [36] Freitag M, Low T, Xia F, Avouris P. Photoconductivity of biased graphene [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(1): 53.
- [37] Wang X, Cheng Z, Xu K, Tsang H K, Xu J B. High-responsivity graphene/silicon-heterostructure waveguide-photodetectors [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(11): 888.
- [38] Dong X, Shi Y, Huang W, Chen P, Li L J. Electrical detection of DNA hybridization with single-base specificity using transistors based on CVD-grown graphene sheets [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(14): 1649.
- [39] Zhang M, Liao C, Yao Y, Liu Z, Gong F, Yan F. High-performance dopamine sensors based on whole-graphene solution-gated transistors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(7): 978.
- [40] Lipani L, Dupont B G R, Doungmene F, Marken F, Tyrrell R M, Guy R H, Ilie A. Non-invasive, transdermal, path-selective and specific glucose monitoring via a graphene-based platform [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13: 504.
- [41] Alwarappan S, Joshi R K, Ram M K, Kumar A. Electron transfer mechanism of cytochrome c at graphene electrode [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(26): 263702.
- [42] Unnikrishnan B, Palanisamy S, Chen S M. A simple electrochemical approach to fabricate a glucose biosensor based on graphene-glucose oxidase biocomposite [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 39(1): 70.
- [43] Sun W, Hou F, Gong S, Han L, Wang W, Shi F, Xi J W, Wang X L, Li G. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin on three-dimensional graphene modified carbon ionic liquid electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 219: 331.
- [44] Cui M, Xu B, Hu C, Shao H B, Qu L. Direct electrochemistry and electrocatalysis of glucose oxidase on three-dimensional interpenetrating, porous graphene modified electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 98: 48.
- [45] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9): 652.
- [46] Varghese S S, Lonkar S, Singh K K, Swaminathan S, Abdala A. Recent advances in graphene based gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 218: 160.
- [47] Yuan W, Shi G. Graphene-based gas sensors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35): 10078.
- [48] Sun J, Muruganathan M, Mizuta H. Room temperature detection of individual molecular physisorption using suspended bilayer graphene [J]. *Science advances*, 2016, 2(4): e1501518.
- [49] Williams J R, DiCarlo L, Marcus C M. Quantum Hall effect in a gate-controlled pn junction of graphene [J]. *Science*, 2007, 317(5838): 638.
- [50] Xu H, Huang L, Zhang Z, Chen B, Zhong H, Peng L M. Flicker noise and magnetic resolution of graphene hall sensors at low frequency [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(11): 112405.
- [51] Xu H, Zhang Z, Shi R, Liu H, Wang Z, Wang S, Peng L M. Batch-fabricated high-performance graphene Hall elements [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1207.
- [52] Huang L, Zhang Z, Chen B, Ma X, Zhong H, Peng L M. Ultra-sensitive graphene hall elements [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(18): 183106.
- [53] Luo W, Zhao T, Li Y H, Wei J, Xu P C, Li X X, Wang Y W, Zhang W Q, Elzatahry A A, Alghamdi A, Deng Y C, Wang L J, Jang W, Liu Y, Kong B, Zhao D Y. A micelle fusion-aggregation assembly approach to mesoporous carbon materials with rich active sites for ultrasensitive ammonia sensing [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(38): 12586.
- [54] Harris P J F. *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 1.
- [55] Chandrasekhar P. *CNT Applications in Sensors and Actuators* [M]. Berlin: Springer, 2018. 53.
- [56] Kong J, Franklin N R, Zhou C W, Chapline M G, Peng S, Cho K, Dai H. Nanotube molecular wires as chemical sensors [J]. *Science*, 2000, 287(5453): 622.
- [57] Goldoni A, Larciprete R, Petaccia L, Lizzit S. Single-

- wall carbon nanotube interaction with gases: sample contaminants and environmental monitoring [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125(37): 11329.
- [58] Kumar M K, Ramaprabhu S. Palladium dispersed multi-walled carbon nanotube based hydrogen sensor for fuel cell applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(13): 2518.
- [59] Penza M, Rossi R, Alvisi M, Cassano G, Signore M A, Serra E, Giorgi R. Pt- and Pd- nanoclusters functionalized carbon nanotubes networked films for sub-ppm gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 135(1): 289.
- [60] Kim Y L, Jung H Y, Park S, Li B, Liu F Z, Hao J, Kwon Y, Jung Y J, Kar S. Voltage-switchable photocurrents in single-walled carbon nanotube-silicon junctions for analog and digital optoelectronics [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(3): 239.
- [61] Lu R, Christianson C, Kirkeminde A, Ren S, Wu J. Extraordinary photocurrent harvesting at type-II heterojunction interfaces: toward high detectivity carbon nanotube infrared detectors [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(12): 6244.
- [62] Barone P W, Baik S, Heller D A, Strano M S. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes [J]. *Nature Materials*, 2015, 4(1): 86.
- [63] Huang Z, Gao M, Pan T, Wei X, Chen C, Lin Y. Interface engineered carbon nanotubes with SiO<sub>2</sub> for flexible infrared detectors [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 413: 308.
- [64] Lipomi D J, Vosgueritchian M, Tee B C, Hellstrom S L, Lee J A, Fox C H, Bao Z. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(12): 788.
- [65] Yamada T, Hayamizu Y, Yamamoto Y, Yomogida Y, Izadi-Najafabadi A, Futaba D N, Hata K. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(5): 296.
- [66] Zhang S, Zhang H, Yao G, Liao F, Gao M, Huang Z, Li K Y, Lin Y. Highly stretchable, sensitive, and flexible strain sensors based on silver nanoparticles/carbon nanotubes composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 652: 48.
- [67] Liu M, Pu X, Jiang C, Liu T, Huang X, Chen L, Du C H, Sun J M, Hu W G, Wang Z L. Large-area all-textile pressure sensors for monitoring human motion and physiological signals [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(41): 1703700.
- [68] Xiao L, Chen Z, Feng C, Liu L, Bai Z Q, Wang Y, Qian L, Zhang Y Y, Li Q Q, Jiang K L, Fan S. Flexible, stretchable, transparent carbon nanotube thin film loudspeakers [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(12): 4539.
- [69] Aliev A E, Lima M D, Fang S, Baughman R H. Underwater sound generation using carbon nanotube projectors [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(7): 2374.
- [70] Besteman K, Lee J O, Wiertz F G M, Heering H A, Dekker C. Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(6): 727.
- [71] Kauffman D R, Star A. Electronically monitoring biological interactions with carbon nanotube field-effect transistors [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(6): 1197.
- [72] Dong X, Lau C M, Lohani A, Mhaisalkar S G, Kasim Johnson, Shen Z X, Ho X N, Rogers J A. Electrical detection of femtomolar DNA via gold-nanoparticle enhancement in carbon-nanotube-network field-effect transistors [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(12): 2389.
- [73] Su S, Sun H, Xu F, Yuwen L, Fan C, Wang L. Direct electrochemistry of glucose oxidase and a biosensor for glucose based on a glass carbon electrode modified with MoS<sub>2</sub> nanosheets decorated with gold nanoparticles [J]. *Microchim Acta*, 2014, 181(13): 1497.
- [74] Zhu L M, Luo L Q, Wang Z X. DNA electrochemical biosensor based on thionine-graphene nanocomposite [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 35(1): 507.
- [75] Tu H L, Zhao H B, Wei F, Zhang Q Z, Du J. Research progress in two-dimensional atomic crystal materials and Van der Waals heterostructures [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(5): 449.
- (屠海令, 赵鸿滨, 魏峰, 张青竹, 杜军. 二维原子晶体材料及其范德华异质结构研究进展 [J]. *稀有金属*, 2017, 41(5): 449.)
- [76] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A. 2D transition metal dichalcogenides [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(8): 17033.
- [77] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub> [J]. *Nano Letters*, 2010, 10

- (4): 1271.
- [78] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti I V, Kis A. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147.
- [79] Li H, Yin Z, He Q, Li H, Huang X, Lu G, Fam D W H, Tok A I Y, Zhang Q, Zhang H. Fabrication of single- and multilayer MoS<sub>2</sub> film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature [J]. *Small*, 2012, 8(1): 63.
- [80] He Q, Zeng Z, Yin Z, Li H, Wu S, Huang X, Zhang H. Fabrication of flexible MoS<sub>2</sub> thin-film transistor arrays for practical gas-sensing applications [J]. *Small*, 2012, 8(19): 2994.
- [81] Late D J, Huang Y K, Liu B, Acharya J, Shirodkar S N, Luo J, Yan A, Charles D, Waghmare U V, Dravid V P, Rao C N. Sensing behavior of atomically thin-layered MoS<sub>2</sub> transistors [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 4879.
- [82] Zeng Z, Yin Z, Huang X, Li H, He Q, Lu G, Boey F, Zhang H. Single-layer semiconducting nanosheets: high-yield preparation and device fabrication [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(47): 11093.
- [83] Kang M A, Han J K, Cho S Y, Bu S D, Park C Y, Myung S, Song W, Lee S S, Lim J, An K S. Strain-gradient effect in gas sensors based on three-dimensional hollow molybdenum disulfide nanoflakes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(50): 43799.
- [84] Samnakay R, Jiang C, Romyantsev S L, Shur M S, Balandin A A. Selective chemical vapor sensing with few-layer MoS<sub>2</sub> thin-film transistors: comparison with graphene devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(2): 023115.
- [85] Zhao J, Li N, Yu H, Wei Z, Liao M, Chen P, Wang S, Shi D X, Sun Q J, Zhang G. Highly sensitive MoS<sub>2</sub> humidity sensors array for noncontact sensation [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(34): 1702076.
- [86] Wang X, Nan F, Zhao J, Yang T, Ge T, Jiao K. A label-free ultrasensitive electrochemical DNA sensor based on thin-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets with high electrochemical activity [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 64: 386.
- [87] Kong R M, Ding L, Wang Z, You J, Qu F. A novel aptamer-functionalized MoS<sub>2</sub> nanosheet fluorescent biosensor for sensitive detection of prostate specific antigen [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(2): 369.
- [88] Lee J, Dak P, Lee Y, Park H, Choi W, Alam M A, Kim S. Two-dimensional layered MoS<sub>2</sub> biosensors enable highly sensitive detection of biomolecules [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 7352.
- [89] Wu S, Zeng Z, He Q, Wang S J, Du Y P, Yin Z Y, Sun X P, Chen W, Zhang H. Electrochemically reduced single-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets: characterization, properties, and sensing applications [J]. *Small*, 2012, 8(14): 2264.
- [90] Bie Y Q, Grosso G, Heuck M, Furchi M M, Cao Y, Zheng J, Bunandar D, Navarro-Moratalla E, Zhou L, Efetov D K, Taniguchi T, Watanabe K, Kong J, Englund D, Jarillo-Herrero P. A MoTe<sub>2</sub>-based light-emitting diode and photodetector for silicon photonic integrated circuits [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(12): 1124.
- [91] Feng J, Peng L, Wu C, Sun X, Hu S, Lin C, Dai J, Yang J, Xie Y. Giant moisture responsiveness of VS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets for novel touchless positioning interface [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(15): 1969.
- [92] Im C, Choi C, Kim D H, Son D, Joh E, Lee G J, Cho K W, Kim M, Joh E, Lee J, Son D, Kwon S, Jeon N L, Song Y M, Lu N, Kim D. Human eye-inspired soft optoelectronic device using high-density MoS<sub>2</sub>-graphene curved image sensor array [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1664.
- [93] Moulton B, Zaworotko M J. From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(6): 1629.
- [94] Long J R, and Yaghi O M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1213.
- [95] Ondreiovic G, Sirota A. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1995, 378(6558): 14.
- [96] Lustig W P, Mukherjee S, Rudd N D, Desai A V, Li J, Ghosh S K. Metal-organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3242.
- [97] Khatua S, Goswami S, Biswas S, Tomar K, Jena H S, Konar S. Stable multiresponsive luminescent MOF for colorimetric detection of small molecules in selective and



- reversible manner [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(15): 5349.
- [98] Ma J P, Yu Y, Dong Y B. Fluorene-based Cu(II)-MOF: a visual colorimetric anion sensor and separator based on an anion-exchange approach [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(24): 2946.
- [99] Lu G, Hupp J T. Metal-organic frameworks as sensors: a ZIF-8 based Fabry-Pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(23): 7832.
- [100] Chernikova V, Yassine O, Shekhah O, Eddaoudi M, Salama K N. Highly sensitive and selective SO<sub>2</sub> MOF sensor: the integration of MFM-300 MOF as a sensitive layer on a capacitive interdigitated electrode [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(14): 5550.
- [101] Zhang M, Feng G, Song Z, Zhou Y P, Chao H Y, Yuan D, Tan T T, Guo Z, Hu Z, Tang B Z, Liu B, Zhao D. Two-dimensional metal-organic framework with wide channels and responsive turn-on fluorescence for the chemical sensing of volatile organic compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(20): 7241.
- [102] Zhang S R, Du D Y, Qin J S, Bao S J, Li S L, He W W, Lan Y Q, Shen P, Su Z M. A fluorescent sensor for highly selective detection of Nitroaromatic explosives based on a 2D, extremely stable, metal-organic framework [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2014, 20(13): 3589.
- [103] Hu X L, Liu F H, Qin C, Shao K Z, and Su Z M. A 2D bilayered metal-organic framework as a fluorescent sensor for highly selective sensing of nitro explosives [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(17): 7822.
- [104] Wang Y, Cheng L, Liu Z Y, Wang X G, Ding B, Yin L, Zhou B B, Li M S, Wang J X, Zhao X J. An ideal detector composed of two-dimensional Cd(II)-Triazole frameworks for nitro-compound explosives and potassium dichromate [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2015, 21(40): 14171.
- [105] Rachuri Y, Parmar B, Bisht K K, Suresh E. Mixed ligand two dimensional Cd(II)/Ni(II) metal organic frameworks containing dicarboxylate and tripodal N-donor ligands: Cd(II) MOF is an efficient luminescent sensor for detection of picric acid in aqueous media [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(18): 7881.
- [106] Wang H S, Li J, Li J Y, Wang K, Ding Y, Xia X H. Lanthanide-based metal-organic framework nanosheets with unique fluorescence quenching properties for two-color intracellular adenosine imaging in living cells [J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(3): e354.
- [107] Zhao H Q, Qiu G H, Liang Z, Li M M, Sun B, Qin L, Yang S P, Chen W H, Chen J X. A zinc(II)-based two-dimensional MOF for sensitive and selective sensing of HIV-1 ds-DNA sequences [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 922: 55.
- [108] Ling P, Lei J, Zhang L, Ju H. Porphyrin-encapsulated metal-organic frameworks as mimetic catalysts for electrochemical DNA sensing via allosteric switch of hairpin DNA [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(7): 3957.
- [109] Wang Y, Zhao M, Ping J, Chen B, Cao X, Huang Y, Tan C, Ma Q, Wu S, Yu Y, Lu Q, Chen J, Zhao W, Ying Y, Zhang H. Bioinspired design of ultrathin 2D bimetallic metal-organic-framework nanosheets used as biomimetic enzymes [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(21): 4149.
- [110] Usov P M, Fabian C, D'Alessandro D M. Rapid determination of the optical and redox properties of a metal-organic framework via in situ solid state spectroelectrochemistry [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(33): 3945.
- [111] Khan I A, Badshah A, Nadeem M A, Haider N, Nadeem M A. A copper based metal-organic framework as single source for the synthesis of electrode materials for high-performance supercapacitors and glucose sensing applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(34): 19609.
- [112] Wu X Q, Ma J G, Li H, Chen D M, Gu W, Yang G M, Cheng P. Metal-organic framework biosensor with high stability and selectivity in a bio-mimic environment [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(44): 9161.
- [113] Chen L, Ye J W, Wang H P, Pan M, Yin S Y, Wei Z W, Zhang L Y, Wu K, Fan Y N, Su C Y. Ultrafast water sensing and thermal imaging by a metal-organic framework with switchable luminescence [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15985.
- [114] Culver H R, Clegg J R, Peppas N A. Analyte-responsive hydrogels: intelligent materials for biosensing and drug delivery [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(2): 170.

- [115] Cai Z, Smith N L, Zhang J T, Asher S A. Two-dimensional photonic crystal chemical and biomolecular sensors [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87 (10): 5013.
- [116] Zhang JT, Wang L, Luo J, Tikhonov A, Kornienko N, Asher S A. 2-D array photonic crystal sensing motif [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (24): 9152.
- [117] Ben-Moshe M, Alexeev V L, Asher S A. Fast responsive crystalline colloidal array photonic crystal glucose sensors [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78 (14): 5149.
- [118] Zhang JT, Cai Z, Kwak D H, Liu X, Asher S A. Twodimensional photonic crystal sensors for visual detection of lectin concanavalin A [J]. *Analytical chemistry*, 2014, 86 (18): 9036.
- [119] Xiao F, Sun Y, Du W, Shi W, Wu Y, Liao S, Wu Z, Yu R. Smart photonic crystal hydrogel material for uranyl ion monitoring and removal in water [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(42): 1702147.
- [120] Helwa Y, Dave N, Froidevaux R, Samadi A, Liu J. Aptamer-functionalized hydrogel microparticles for fast visual detection of mercury(II) and adenosine [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4 (4): 2228.
- [121] Kiyonaka S, Sada K, Yoshimura I, Shinkai S, Kato N, Hamachi I. Semi-wet peptide/protein array using supramolecular hydrogel [J]. *Nature Materials*, 2004, 3 (1): 58.
- [122] Yan L, Zhu Z, Zou Y, Huang Y, Liu D, Jia S, Xu D, Wu M, Zhou Y, Zhou S, Yang C J. Target-responsive "Sweet" hydrogel with glucometer readout for portable and quantitative detection of non-glucose targets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(10): 3748.
- [123] Lei Z, Wang Q, Sun S, Zhu W, Wu P. A bioinspired mineral hydrogel as a self-healable, mechanically adaptable ionic skin for highly sensitive pressure sensing [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (22): 1700321.
- [124] Yin M J, Yao M, Gao S, Zhang A P, Tam H Y, Wai P K A. Rapid 3D patterning of poly (acrylic acid) ionic hydrogel for miniature pH sensors [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(7): 1394.
- [125] Sokolov A N, Roberts M E, Johnson O B, Cao Y, Bao Z. Induced sensitivity and selectivity in thin-film transistor sensors via calixarene layers [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(21): 2349.
- [126] Zang Y, Huang D, Di C A, Zhu D. Device engineered organic transistors for flexible sensing applications [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4549.
- [127] Zang Y P, Di C A, Zhu D B. Advances of organic field-effect transistor based sensors [J]. *Scientia Sinica Chemica*, 2016, 46: 1023.  
(臧亚萍,狄重安,朱道本. 有机场效应晶体管传感器研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2016, 46: 1023.)
- [128] Sekitani T, Yokota T, Zschieschang U, Klauk H, Bauer S, Takeuchi K, Takamiya M, Sakurai T, Someya T. Organic nonvolatile memory transistors for flexible sensor arrays [J]. *Science*, 2009, 326(5959): 1516.
- [129] Sekitani T, Zschieschang U, Klauk H, Someya T. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability [J]. *Nature Materials*, 2010, 9 (12): 1015.
- [130] Kaltenbrunner M, Sekitani T, Reeder J, Yokota T, Kuribara K, Tokuhara T, Drack M, Schwödiauer R, Graz I, Bauer-Gogonea S, Bauer S, Someya T. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics [J]. *Nature*, 2013, 499(7459): 458.
- [131] Mannsfeld S C, Tee B C, Stoltenberg R M, Chen C V H, Barman S, Muir B V, Sokolov A N, Reese C, Bao Z. Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(10): 859.
- [132] Schwartz G, Tee B CK, Mei J, Appleton A L, Kim D H, Wang H, Bao Z. Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1859.
- [133] Chen X, Wu Z, Xu S, Wang L, Huang R, Han Y, Ye W, Xiong W, Han T, Long G, Wang Y, He Y, Cai Y, Sheng P, Wang N. Probing the electron states and metal-insulator transition mechanisms in molybdenum disulphide vertical heterostructures [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6088.
- [134] Someya T, Dodabalapur A, Huang J, See K C, Katz H E. Chemical and physical sensing by organic field-effect transistors and related devices [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(34): 3799.

- [135] Yu J, Yu X, Zhang L, Zeng H. Ammonia gas sensor based on pentacene organic field-effect transistor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 173: 133.
- [136] Zhang F, Di C A, Berdunov N, Hu Y, Hu Y, Gao X, Meng Q, Siringhaus H, Zhu D. Ultrathin film organic transistors: precise control of semiconductor thickness via spin-coating [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(10): 1401.
- [137] Luo H, Chen S, Liu Z, Zhang C, Cai Z, Chen X, Zhang G, Zhao H, Decurtins S, Liu S, Zhang D. A Cruciform electron donor-acceptor semiconductor with solid-state red emission: 1D/2D optical waveguides and highly sensitive/selective detection of H<sub>2</sub>S gas [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(27): 4250.
- [138] Roberts M E, Mannsfeld S C, Queralto N, Reese C, Locklin J, Knoll W, Bao Z. Water-stable organic transistors and their application in chemical and biological sensors [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(34): 12134.
- [139] Chen H, Dong S, Bai M, Cheng N, Wang H, Li M, Du H, Hu S, Yang Y, Yang T, Zhang F, Gu L, Meng S, Hou S, Guo X. Solution-processable, low-voltage, and high-performance monolayer field-effect transistors with aqueous stability and high sensitivity [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(12): 2113.
- [140] Knopfmacher O, Hammock M L, Appleton A L, Schwartz G, Mei J, Lei T, Pei J, Bao Z. Highly stable organic polymer field-effect transistor sensor for selective detection in the marine environment [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 2954.
- [141] Yu K J, Yan Z, Han M, Rogers J A. Inorganic semiconducting materials for flexible and stretchable electronics [J]. *npj Flexible Electronics*, 2017, 1(1): 4.
- [142] Rogers J A. Wearable electronics: nanomesh on-skin electronics [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(9): 839.
- [143] Ma Y, Feng X, Rogers J A, Huang Y, Zhang Y. Design and application of 'J-shaped' stress-strain behavior in stretchable electronics: a review [J]. *Lab. on a Chip*, 2017, 17(10): 1689.
- [144] Zhang Y, Zhang F, Yan Z, Ma Q, Li X, Huang Y, Rogers J A. Corrigendum: printing, folding and assembly methods for forming 3D mesostructures in advanced materials [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(4): 17029.
- [145] Bao Z. Skin-inspired organic electronic materials and devices [J]. *MRS Bulletin*, 2016, 41(11): 897.
- [146] Someya T, Bao Z, Malliaras G G. The rise of plastic bioelectronics [J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 379.
- [147] Chortos A, Liu J, Bao Z. Pursuing prosthetic electronic skin [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(9): 937.
- [148] Hantanasirisakul K, Gogotsi Y. Electronic and optical properties of 2D transition metal carbides and nitrides (MXenes) [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(52): 1804779.
- [149] Ma Y, Liu N, Li L, Hu X, Zou Z, Wang J, Luo S, Gao Y. A highly flexible and sensitive piezoresistive sensor based on MXene with greatly changed interlayer distances [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1207.
- [150] Cai Y, Shen J, Ge G, Zhang Y, Jin W, Huang W, Shao J, Yang J, Dong X. Stretchable Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/carbon nanotube composite based strain sensor with ultrahigh sensitivity and tunable sensing range [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 56.
- [151] Jin L, Ma S, Deng W, Yan C, Yang T, Chu X, Tian G, Xiong D, Lu J, Yang W. Polarization-free high-crystallization  $\beta$ -PVDF piezoelectric nanogenerator toward self-powered 3D acceleration sensor [J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 632.
- [152] Hu Y, Zhao T, Zhu P, Zhang Y, Liang X, Sun R, Wong C P. A low-cost, printable, and stretchable strain sensor based on highly conductive elastic composites with tunable sensitivity for human motion monitoring [J]. *Nano Research*, 2017, 11(4): 1938.
- [153] Ouyang H, Tian J, Sun G, Zou Y, Li H, Zhao L, Shi B, Fan Y, Fan Y, Wang Z L, Li Z. Self-powered pulse sensor for antidiastole of cardiovascular disease [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(40): 1703456.
- [154] Tao L Q, Zhang K N, Tian H, Liu Y, Wang D Y, Chen Y Q, Yang Y, Ren T L. Graphene-paper pressure sensor for detecting human motions [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 8790.
- [155] Atalay A, Sanchez V, Atalay O, Vogt D M, Haufe F, Wood R J, Walsh C J. Batch fabrication of customizable silicone-textile composite capacitive strain sensors for human motion tracking [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(9): 1700136.
- [156] Liu X, Lu C, Wu X, Zhang X. Self-healing strain sensors based on nanostructured supramolecular con-

- ductive elastomers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(20): 9824.
- [157] Han Y, Wu X, Zhang X, Lu C. Self-healing, highly sensitive electronic sensors enabled by metal-ligand coordination and hierarchical structure design [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(23): 20106.
- [158] Guo L, Yang Z, Dou X. Artificial olfactory system for trace identification of explosive vapors realized by optoelectronic schottky sensing [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(5): 1604528.
- [159] Chen J, Wang Z L. Reviving vibration energy harvesting and self-powered sensing by a triboelectric nanogenerator [J]. *Joule*, 2017, 1(3): 480.
- [160] Wang Z L. On Maxwell's displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators [J]. *Materials Today*, 2017, 20(2): 74.
- [161] Zhang B, Zhang L, Deng W, Jin L, Chun F, Pan H, Gu B, Zhang H, Lv Z, Yang W, Wang Z L. Self-powered acceleration sensor based on liquid metal triboelectric nanogenerator for vibration monitoring [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7): 7440.
- [162] Liu Y C, Zhang Y X, Zhao K, Yang Z, Feng J S, Zhang X, Wang K, Meng L N, Ye H C, Liu M, Liu S Z. A 1300 mm<sup>2</sup> ultrahigh-performance digital imaging assembly using high-quality perovskite single crystals [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(29): 1707314.
- [163] Eun D S, Kong D Y, Yoo H J, Hong Y M, Jang J M, Kang T W, Lee J H. Design and fabrication of a MEMS-based multi-sensor [A]. 3rd IEEE International Conference on In Nano/Micro Engineered and Molecular Systems [C]. Sanya: IEEE, 2008. 588.
- [164] Pelliccione M, Jenkins A, Ovarthaiyapong P, Ovarthaiyapong P, Reetz C, Emmanouilidou E, Ni N, Jayich A C B. Scanned probe imaging of nanoscale magnetism at cryogenic temperatures with a single-spin quantum sensor [J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(8): 700.
- [165] Nuclear Street News Team. DOE Awards U. of Pittsburgh Nearly \$ 1M to Develop Radiation-Resistant Sensors [EB/OL]. [http://nuclearstreet.com/nuclear\\_power\\_industry\\_news/b/nuclear\\_power\\_news/archive/2014/10/23/doe-awards-u.-of-pittsburgh-nearly-2400-1m-to-develop-radiation-2400-resistant-sensors-102301#.XC6plna-cil](http://nuclearstreet.com/nuclear_power_industry_news/b/nuclear_power_news/archive/2014/10/23/doe-awards-u.-of-pittsburgh-nearly-2400-1m-to-develop-radiation-2400-resistant-sensors-102301#.XC6plna-cil), 2014-10-23/2019-1-4.
- [166] Psaltis D, Quake S R, Yang C. Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics [J]. *Nature*, 2006, 442(7101): 381.
- [167] Sünner T, Stichel T, Kwon S H, Schlereth T W, Höfling S, Kamp M, Forchel A. Photonic crystal cavity based gas sensor [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(26): 261112.
- [168] Suter J D, Howard D J, Shi H, Caldwell C W, Fan X. Label-free DNA methylation analysis using opto-fluidic ring resonators [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26(3): 1016.
- [169] Monifi F, Zhang J, Özdemir Ş K, Peng B, Liu Y, Bo F, Nori F, Yanget L. Optomechanically induced stochastic resonance and chaos transfer between optical fields [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(6): 399.
- [170] Saffo P. Sensors: the next wave of innovation [J]. *Communications of the ACM*, 1997, 40(2): 93.