

# 化学传感器陶瓷点缺陷及其应用

周志刚, 唐子龙

(清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷和精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 化学传感器是一种重要的绿色传感器, 在环境保护、催化合成等领域的工业过程和质量控制方面有着广泛应用. 近来由于其在临床诊断、安全警报、缉毒安检和反恐防恐等方面的特殊功用, 倍受重视而得到了很大的发展. 本文就当今化学传感器陶瓷研究的一个热点—点缺陷与周围环境物理-化学交互作用, 如点缺陷在氧化、还原和掺杂以及光、电、颜色等化学环境变化所导致的新应用和新进展作系统论述, 以期有助于今后我国在该领域的基础研究和原创性、开拓性绿色事业研究的开展, 在当前全球性经济危机下, 具有特别重要的意义.

**关键词:** 绿色传感器; 点缺陷; 氧空位; 化学键; Brouwer-Kröger-Vink 线图

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Point Defects and Applications of Chemical Sensors Ceramics

ZHOU Zhi-Gang, TANG Zi-Long

(Department of Material Science & Engineering, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Chemical sensors, an important green sensor, in view of the relation of the structure-sensitive and the physico-chemistry interaction with the surrounding environment for the point defects on the change of chemical surrounding in redox, additive and optical-electro-color fields are the key of the new applications and new developments in this paper. The knowledge of how the point defects influence the ceramics/device performance was revealed and provides very useful tools for understanding their basic characteristics and to open up their potentiality of the new applications in the near future.

**Key words:** green sensor; point defect; oxygen vacancy; chemical bound; Brouwer-Kröger-Vink diagram

化学传感器是借助于化学相互作用, 将其周围环境的化学信息转换成电讯号的小型装置. 通常, 化学传感器分成: 气体传感器、湿度传感器、电化学传感器和生物传感器等四大类. 这些传感器大多由半导体、陶瓷、玻璃、聚合物和金属等五种基础材料组成. 陶瓷材料, 特别是半导体陶瓷在传感电子学的很多方面, 从微型元件以至复杂的集成电路芯片等都有极其重要的应用. 这是因为传感过程是借助于材料表面的物理-化学吸附进行的, 它与材料内部结构灵敏性密切相关; 陶瓷材料具有良好的可控性, 可借改变化学组分或采用不同工艺过程调整显微组织和点缺陷的结构来满足各种特定需求.

化学传感器陶瓷的结构灵敏性是指陶瓷材料表面与周围环境进行物理-化学交互作用导致性能变异的灵敏程度. 它与晶体结构和点缺陷结构的表面态和

能量的高低密切相关; 通常, 高对称性与高稳态的陶瓷材料的结构灵敏性较低. 本文主要论述传感过程中, 体点缺陷结构在外场作用下所发生的变异对物理-化学性能的影响.

缺陷化学为剖析点缺陷对陶瓷材料特性提供了极其有效的工具. 陶瓷材料的电导率、扩散传导、化学反应速率和传质的动力学都与缺陷的形态和数目密切相关. 本文所描述的各种陶瓷传感器的电性能都受点缺陷控制.

## 1 敏感陶瓷<sup>[1-35]</sup>

当前在聚合物、金属、陶瓷、半导体和玻璃等五种化学传感器的基础材料中, 以功能陶瓷和纳米陶瓷发展最快. 这是因为陶瓷的表面和开口气孔容易被气体

和/或水蒸汽吸附和凝聚. 而半导体陶瓷传感器的电性能又与材料的孔隙率、气孔的大小、形态和分布、开口气孔的连通性等密切相关.

1.1 陶瓷气体传感器<sup>[1-8]</sup>

空气质量的优劣不仅影响人体健康, 甚至会危及生命. 因此高灵敏的气体传感器早已在 50 多年前已被用来检测汽车尾气、易燃和易爆气体. 气体传感器是借助于材料的传导率或电位的变化来检测各种气体的浓度.  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  和其它一些金属氧化物陶瓷得到了迅速地发展.

检测汽车尾气的氧传感器材料的性能要求可归纳为以下六点: (1) 高电导率与尾气的氧分压密切相关; (2) 低的电阻温度系数; (3) 高的氧晶格缺陷 (例如氧空位) 迁移率和离子迁移率; (4) 高孔隙率和细晶粒陶瓷; (5) 高催化活性和良好的氧传输特性; (6) 宽广的氧分压和温度稳定范围. 几种常用陶瓷气体传感器如表 1 所示.

表 1 几种常用气敏陶瓷  
Table 1 Some gas ceramics

Detecting function	Applications	Compositions examples
Electric resistance	Inflammability, explosive, VOC, alcoholic, LPG, city gas, mal-odor, and toxic gases ( $\text{CO}$ , $\text{NO}_2$ , and $\text{H}_2\text{S}$ )	Porous metal-oxides or modified with monolayer or dot with rare earth metal and metal-oxide surface catalysis $\text{SnO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{WO}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{CuO}$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{NiO}$ , $\text{CoO}$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{MoO}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{RuO}_2$ , $\text{LaCO}_3$ and $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$
	Exhaust gas, oxygen, HCs and other gases in harsh environments	$\text{TiO}_2$ , $\text{CoO}$ , $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{Sr}(\text{Ti-Fe})\text{O}_3$ , $\text{Pt/SiO}_2/\text{SiC}$
Frequencies in BAW and SAW	QCM arrays for alcoholic, mal-odor, toxic gases and waste water treatment and molecular interactions in the related liquid as “electronic noses” or “electronic tongues”	$\text{LiNbO}_3$ , $\text{LiTaO}_3$ , quartz and related coating materials (such as polystyrene). LGS, LGN, LGT and $\text{SiC-TiO}_2\text{-SnO}_2$
Electric potential, amperometric	Exhaust gas, hydrocarbon, oxygen, and other gases in harsh environments	YSZ, $\text{Na } \beta\text{-}\beta'$ alumina, $\text{LaSrMnO}_3$ , $\text{La}(\text{SrFe})\text{GaO}_3$ , NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ )

表 2 常用湿敏陶瓷  
Table 2 Some humidity ceramics

Detecting function	Applications	Compositions examples
Electric resistance	Moisture detecting in air conditioning, drier, stove and cooker.	CNTs and NTCs. Porous metal-oxides as: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ , $\text{MgCrO}_4\text{-TiO}_2$ , $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ , $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , $\text{Sr}(\text{Ti-Fe})\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,
Electric capacity	Sensitive and nondestructive moisture detecting in LSI package	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{MnO}_2$
Temperature	Soil-moisture sensors with non-destructive and continuous measurement.	$\text{H}_2\text{O}$ (capacitance and conduction)
Q value	Moisture detecting in the grain, timber, tobacco and paper.	$\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-TiO}_2$

表 3 几种常用固体电解质电化学敏感陶瓷  
Table 3 Electrochemical sensitive ceramics

Detecting function		Applications	Compositions examples
EMF/ $\mu$ V	Exhaust gas ( $T > 700^{\circ}\text{C}$ )		Cationic conductors; alkali metal sulfates of lithium, sodium and potassium, $\beta - \beta''$ alumina $\text{Na}_2\text{O} \cdot (5 - 9) \text{Al}_2\text{O}_3$ , and sodium ion conductor NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ )
EMF/ $\mu$ V	Low concentrations of $\text{H}_2$ and $\text{CO}_2$ in air		Protonic conductors; $\text{BaSrCeO}_3$ , $\text{NH}_4^+ \beta'' \text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{AlPO}_4$ , $\text{LaSrMnO}_3$ , and $\text{La}(\text{SrFe})\text{GaO}_3$
Protonic conductivity			
EMF/ $\mu$ V	$\text{SO}_x$ sensor		Metal sulfates, sodium $\beta$ alumina ( $1.20\text{Na}_2\text{O} - 0.11\text{Al}_2\text{O}_3$ ), and NASICON
EMF/ $\mu$ V	ISEs (ion-selective electrode sensors) for $\text{O}_2$ , $\text{CO}$ , pH, pNa, p $\text{NH}_4$ , $\text{SO}_2$ , etc. gases and liquid ion exchanger sensors and ISFET		Silver halides ( $\text{AgCl}$ ), silver sulphide ( $\text{AgSO}_2$ ), lanthanum fluoride ( $\text{LaF}_3$ ), inorganic salt ( $\text{LiAlSiO}_4$ )

1.3 电化学传感器<sup>[19]</sup>

电化学传感器实际上是一个电化学电池. 它由两个或多个电极以及电极之间的离子固体或液态的电解质所组成. 电化学探测的优越性在于电信息是由化学吸附检测电导率/电容、电位和电压等变化. 也就是说, 电极之间产生的电压/电流(电动势)高低取决于试样的化学浓度. 电化学传感器的基体材料由三部分组成: 基片、电极和封装绝缘层. 常用固体电解质电化学传感器实例如表 3 所示.

1.4 光电陶瓷<sup>[20-21]</sup>

光电传感器是以光导效应为基础. 它借由吸收电磁辐射后, 在非金属材料内自由电子载流子变异导致电导率变化. 一般, 各种绝缘体和半导体都具有光电导率. 光电导材料按波长可粗略地分为高、中、低三类, 如表 4 所示. 其中  $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{PbSe}$  和  $\text{PbTe}$ 、 $\text{CdS}$  等光电导传感器陶瓷已得到广泛应用<sup>[20]</sup>. 诸如: (1) 模拟器件: 电视收发装置, 照相机的曝光计, 自动光控的数字开关, 以及电子器官的显示电路等; (2) 数字器件: 自动开关, 光编码器, 读卡机, 电子相机的快门, 脉冲及室外的太阳能时钟, 电子计算器和电子日历; (3) 显示装置: 大面积映画复制, 显示装置, 图像强化器和电子摄像仪等等<sup>[21]</sup>. 新型辐射传感器将向高光敏性、快响应和高可靠性等三方面发展.

表 5 一些纳米敏感陶瓷及其应用举例  
Table 5 Application of some nanosensing ceramics

Detecting function		Applications	Compositions examples
Quantum size effect	Quantum yield	Photocatalysis	$\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{CdS}$ , $\text{ZnS}$ , $\text{PbS}$
Density of photocurrent	Ratio of photo-electric transfer	Solar energy cell Photoelectric cell	$\text{ZnO}$ , $\text{CdS}$ , $\text{CdSe}$ , $\text{WO}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5$
Electric resistance		Detecting for toxic gas and exhaust gas	$\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ , $\text{SrTiO}_3$

表 4 常用几种光电导材料的分类及应用

Table 4 Type of photoconducting sensitive ceramics

Radiation detection	Wavelength region/nm	Typical materials
Ultraviolet radiation	300 - 400	$\text{ZnO}$ , $\text{ZnS}$
Visible radiation	400 - 800	$\text{CdS}$ , $\text{CdSe}$ ,
Infra-red radiation	800 - 6000	$\text{PbS}$ , $\text{PbSe}$ , $\text{InSb}$ , $\text{GeAu}$

1.5 纳米传感器陶瓷<sup>[22-35]</sup>

近十年迅速发展起来的纳米晶体、纳米粒子、纳米相、多层纳米薄膜和以半导体纳米粒子作基体吸附中心的量子点等纳米材料已经得到了广泛应用.

纳米陶瓷具有很细的颗粒(粒径  $< 100\text{nm}$ ), 很大的晶界, 高体积含量界面和很强的化学活性. 它为气相反应和催化开创了全新的局面. 纳米陶瓷的量子限制效应将为设计新型微电子和光电子传感器提供可能. 一些由硫化物、卤化物、碳化物和氮化物等无机非金属化合物制成的半导体纳米陶瓷新一代化学传感器将在光催化<sup>[22-25]</sup>、光电池<sup>[26-29]</sup>和环境保护<sup>[30-35]</sup>等方面得到更广泛的应用. 纳米光催化陶瓷涂料将会在空气和水的净化、抑制细菌孳生、分解有害物质、减轻污染等方面起重要作用. 一些纳米陶瓷传感器的新应用如表 5 所示.

## 2 点缺陷在陶瓷材料敏感过程中的作用<sup>[36-80]</sup>

### 2.1 氧化和还原反应<sup>[40-45]</sup>

氧化和还原是一种相反而可逆的热力学过程. 剖析缺陷在氧化和还原化学反应中的变异是掌握化学传感器陶瓷机制的关键. 现以 O<sub>2</sub>、CO 和 CO<sub>2</sub> 等气体作为环境气氛, 对缺陷在陶瓷材料敏感过程中的功用作进一步讨论.

#### 2.1.1 氧和阳离子空位的消耗

氧化物表面随周围气氛变化而致的氧化或还原反应中, 缺陷的生成或排除可表征为

$$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{O}_0^x + \text{V}_{\text{Mg}}'' + 2\text{h}^\bullet \quad (1)$$

$$\text{O}_0^x = \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{V}_0^{\bullet\bullet} + 2\text{e}' \quad (2)$$

$$\text{null} = \text{e}' + \text{h}^\bullet \text{ 和 } \text{V}_0^{\bullet\bullet} + \text{e}' = \text{V}_0^\bullet \quad (3)$$

氧化作用可被视为氧或阳离子空位的消耗:

$$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}' = \text{O}_0^x + \text{V}_{\text{Mg}}'' \quad (4)$$

$$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{V}_0^{\bullet\bullet} = \text{O}_0^x + 2\text{h}^\bullet \quad (5)$$

$$\text{null} \leftrightarrow \text{e}' + \text{h}^\bullet \quad (6)$$

平衡常数为:

$$K_S = \frac{p^2}{[\text{V}_0^{\bullet\bullet}]p_{\text{O}_2}^{1/2}} = K_S' \exp\left[-\frac{\Delta g_0}{k_B T}\right] \quad (7)$$

$$K_R = n^2[\text{V}_0^{\bullet\bullet}]p_{\text{O}_2}^{1/2} = K_R^0 \exp\left[-\frac{\Delta g_R}{k_B T}\right] \quad (8)$$

和

$$K_i = [\text{e}'][\text{h}^\bullet] \quad (9)$$

具电中性条件:

$$2[\text{V}_{\text{Mg}}''] + [\text{e}'] = 2[\text{V}_0^{\bullet\bullet}] + [\text{h}^\bullet] \quad (10)$$

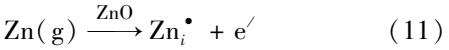
式中氧分压与氧活度等价,  $K_S'$  和  $K_R^0$  为常数,  $\Delta g_0$  和  $\Delta g_R$  为氧化和还原反应的自由能. 式(1)~(5)所示的氧化/还原化学过程是交替进行的, 并以特有的缺陷形态表示. 本文选用当前最通用的缺陷系统表示, 以利于应用.

就纯 MgO 来说, 在 MgO 中形成 Schottky 缺陷的焓  $\Delta H_S = 6.5\text{eV}^{[40]}$ , 带隙  $E_g = 7.3\text{eV}^{[41]}$ , 平衡常数  $K_S$  (约  $3.9 \times 10^{29}$ ),  $K_i$  (约  $4.1 \times 10^{22}$ ) 和  $K_R$  (约  $3.4 \times 10^{41}$ ). 它的单位与应用密切相关, 如氧分压和浓度的单位为 MPa, 缺陷浓度为数目/cm<sup>3</sup>.

#### 2.1.2 缺氧的氧化物

在一些系统中, 金属具有一定的蒸气压 (例如

ZnO 被加热成锌蒸气). 所得过量锌的非计量晶体 Zn<sub>1+x</sub>O 或缺氧氧化物 ZnO<sub>1-δ</sub> 的反应为



其平衡常数:

$$K = [\text{Zn}_i^\bullet] + [\text{e}']/p_{\text{Zn}} \quad (12)$$

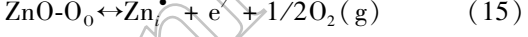
处于间隙位置的锌原子电离为 Zn<sup>+</sup> 离子的浓度为

$$[\text{Zn}_i^\bullet] = [\text{e}'] = Kp_{\text{Zn}}^{1/2} \quad (13)$$

其半导体性与锌的蒸气压成比例, 即

$$\sigma \propto p_{\text{Zn}}^{1/2} \quad (14)$$

若 ZnO 在真空中加热, 则晶体将脱氧, 生成 Zn<sub>1+x</sub>O. 其化学反应和平衡常数分别为



$$K = [\text{Zn}_i^\bullet][\text{e}']p_{\text{O}_2}^{1/2}/[\text{ZnO}][\text{O}_0] \quad (16)$$

$$K_1 = [\text{Zn}_i^\bullet][\text{e}']p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (17)$$

式(15)也可表示为

$$[\text{Zn}_i^\bullet] = [\text{e}'] = K_1 p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (18)$$

但  $[\text{Zn}_i^\bullet] + [\text{h}^\bullet] = [\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}]$ , 则缺陷数目和电导率与氧分压呈 1/4 比例关系, 即:

$$\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (19)$$

可见, p 型氧化物的电导率随氧分压增大而减小. 纯的和掺 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ZnO 缺陷浓度分布如图 1、2 所示.

### 2.2 施主和受主<sup>[39, 48]</sup>

施主和受主普遍用于借助增加电子或空穴的浓度未提高 n 型或 p 型半导体化学传感器陶瓷的电导率. 其中, 空位和填隙离子所导致的电活性的缺陷, 具有较高浓度而较为重要. 借阳离子掺杂或还原反应生成缺陷所致的 n 型半导体氧化物, 具有较好的室温电导率.

#### 2.2.1 荷电缺陷和缺陷电荷的补偿

导带 (CB) 附近的缺陷具有一定能级, 可将一个

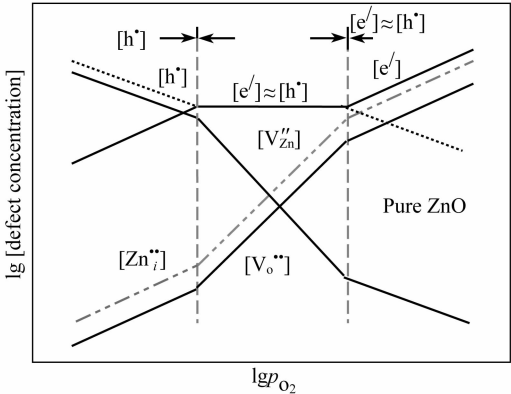


图 1 ZnO 氧分压与缺陷浓度的 lg-lg (Brouwer-Kröger-Vink) 图. 其中氧 Frenkel 缺陷浓度  $[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}]$  和  $[\text{V}_0^{\bullet\bullet}]$  为控制本征缺陷结构<sup>[3]</sup>

Fig. 1 The Brouwer-Kröger-Vink diagram for ZnO is a lg-lg plot of the defect concentrations in which oxygen Frenkel defects  $\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}$  and  $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$  dominate the intrinsic defect structure<sup>[3]</sup>

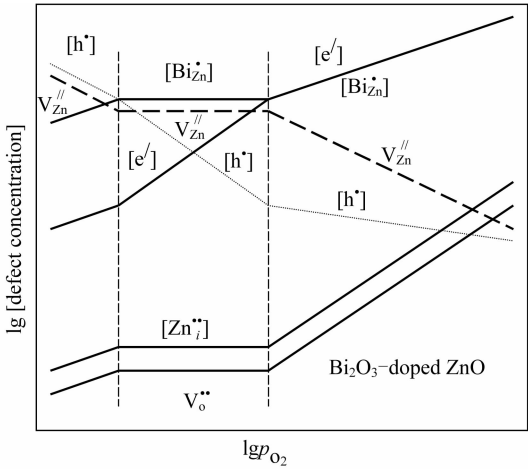


图 2 掺 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ZnO 陶瓷的 Brouwer-Kröger-Vink 相图. 几乎在所有的氧分压下, 锌离子的浓度 [Zn<sub>i</sub><sup>••</sup>] 和占锌位的铋离子浓度 [Bi<sub>Zn</sub><sup>•</sup>] 对空间电荷起控制作用<sup>[3]</sup>

Fig. 2 The Brouwer-Kröger-Vink diagram for Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO. The oxygen Frenkel defects [Zn<sub>i</sub><sup>••</sup>], and positive [Bi<sub>Zn</sub><sup>•</sup>] dominate the space charge for almost all oxygen pressures<sup>[3]</sup>

电子输送给导带, 或从价带 (VB) 接受一个电子, 分别称为施主或受主. 在离子晶体中, 所有具非零有效电荷的离子缺陷都可视为施主或受主. 显然, 还原反应将产生氧空位 (如式 (2)), 而离子化 (如式 (3)) 又会生成电荷补偿电子. 所以, 氧空位也可视为一种施主, 如图 2 所示.

MgO 的氧化作用导致镁空位和空穴补偿 (如式 (4)), 因此, 镁空位也是受主. 而施主则是一种具正有效电荷的缺陷 (如 Al<sub>Mg</sub><sup>•</sup> 或 V<sub>O</sub><sup>••</sup>). 为了晶格的离子化, 施主输出电子. 相对来说, 具负有效电荷的受主缺陷, 如 V<sub>Mg</sub><sup>••</sup>, 则从完善晶格接受电子.

在三元系的半导体氧化物 BaTiO<sub>3</sub> 中, 阳离子固溶体中的钡可被镧 (如以三价杂质 La 取代 Ba, 成施主 La<sub>Ba</sub><sup>•</sup>) 或钛置换 (如以小尺寸的 Fe 取代 Ti, 成受主 Fe<sub>Ti</sub><sup>•</sup>). 但是钇却不同: 它既可作施主 (Y<sub>Ba</sub><sup>•</sup>), 也可作受主 (Y<sub>Ti</sub><sup>•</sup>), 取决于被替换的阳离子而定. 这是因为 Y<sup>3+</sup> 的离子半径处于 Ba<sup>2+</sup> 和 Ti<sup>4+</sup> 之间, Y<sup>3+</sup> 对各种不同 A/B 比率成分的阳离子都很敏感. 所以, 一些溶质的多重电离态是可能的, 虽然它们的价态和能级各不相同.

2.2.2 能级

施主或受主在输出或获得电子后, 其缺陷能级的状态将转换成不同符号. 电离前施主缺陷 (如 Al<sub>Mg</sub><sup>•</sup> 或 V<sub>O</sub><sup>••</sup>) 的荷电状态和电离后受主缺陷 (V<sub>Mg</sub><sup>••</sup>) 的荷电状态的符号如图 3 所示.

2.2.3 质子导电过程

氢-氧化和氧化-还原反应, 在敏感电极上生成的电化学反应电位 (势) 为:

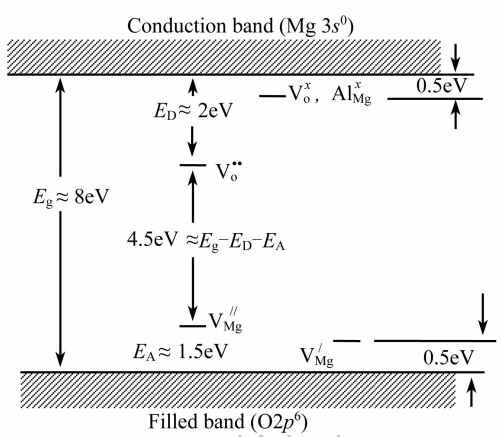
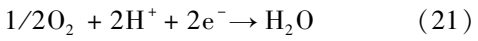
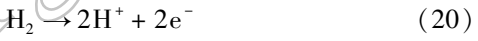


图 3 MgO 晶体的能级

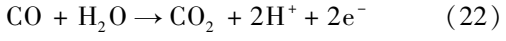
Fig. 3 Estimated defect energy levels in MgO

In which the band gap is about 710–760 kJ/mol (7.4–7.9 eV) and  $V_O^{\bullet\bullet} = V_O^{\bullet} + e'$  ( $\Delta h \approx 0.5 \text{ eV}$ ),  $V_O^{\bullet\bullet} = V_O^{\bullet\bullet} + e'$  ( $\Delta h \approx 2 \text{ eV}$ ),  $V_{Mg}^{\bullet} + e' = V_{Mg}^{\bullet\bullet}$  ( $\Delta h \approx 0.5 \text{ eV}$ ),  $V_{Mg}^{\bullet} + e' = V_{Mg}^{\bullet\bullet}$  ( $\Delta h \approx 1.5 \text{ eV}$ )<sup>[3]</sup>



这些反应几乎同时在一个局域的单元内进行, 直至电极的电位趋于稳定的掺杂电位 (EM). 即阳极和阴极间电流达等值时的电位, 或由阳极和阴极大化曲线交叉而成.

固体质子-导电材料的电化学单元, 是在室温下检测氢的理想器件<sup>[63]</sup>. 如果 H<sub>2</sub> 的浓度远小于 O<sub>2</sub>, 则不难发现 H<sub>2</sub> 的浓度与电导率对数呈线性关系. 而从 CO 也可观察到类似情况. 式 (21) 可变换为:



这就是说, 质子导体必须处于潮湿环境, 避免测量干燥气体. 这也就限制了这种传感器的使用. 从而也表明难于准确无误地在不稳定的高湿度环境中检测气体浓度的缘由.

2.3 光催化<sup>[47-58]</sup>

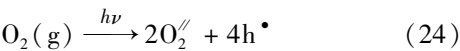
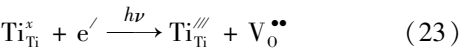
光催化是指半导体颗粒在光照下被激导致的催化作用. 它虽是一种被动发光, 却可借助于缺陷的作用操控化学反应, 而深受瞩目. 目前, 硫化物 (CdS, ZnS)、氧化物 (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) 等光敏陶瓷已经得到了很多应用. 其中, 板钛矿、金红石和锐钛矿型的二氧化钛仍然是应用最广泛的光催化体<sup>[47]</sup>. 尤以锐钛矿最为有效<sup>[48]</sup>. 可以预期, 光催化陶瓷及其相关传感器将很快会在保护生态环境、污水处理和室内空气清洁中得到广泛的应用<sup>[50-56]</sup>.

2.3.1 光催化机制

TiO<sub>2</sub> 电极上水的光催化分解, 为异质光催化开创了新应用<sup>[49-50]</sup>. 近来, 借助于光催化氧化作用, 由 TiO<sub>2</sub> 粉末和 TiO<sub>2</sub> 包裹的亲水性粉料表面的自洁净与感光性染料作用, 已能化解被污染的空气和废水中的有机

化合物, 作为一种新颖的环境清浄剂得到商业性应用. 在  $\text{TiO}_2$  薄膜中掺加一定百分率的  $\text{SiO}_2$  还可提高紫外线辐照后的亲水性能. 此时, 半导体颗粒中的电子-空穴对将以两种不同的方式存在, 如图 4 所示.

如果光的能量等于或大于价带的能量,  $\text{TiO}_2$  在吸收光能后, 电子从价带激发到导带, 导致  $\text{Ti}^{4+}$  还原到  $\text{Ti}^{3+}$ . 氧化后  $\text{O}^{2-}$  成为氧原子, 产生新的氧空位, 将空穴传至表面:



2.3.2 光催化的缺陷过程

半导体颗粒经过光激发, 电子将从还原剂(氧化)到氧化剂(还原)流动. 在这一电子流过程的光致敏感反应, 使光辐照的半导体颗粒成为类微型电化学电池(如图 5). 氧化还原过程是逐渐可逆地从纳米尺度的亲水性和憎水性相之间进行. 氧化还原过程中, 当受光激发的半导体颗粒所消耗的激发电子和空穴的数目相同时, 就不再发生其它化学变化. 这些缺陷也可借由亲和力, 增加五配位 Ti 周围的化学吸附水生成亲水(亮)区域(斑点大小约 30 ~ 80nm), 减少剩余的憎水(暗)区域, 使光致电子被转移到表面成为  $\text{Ti}_{\text{Ti}}^x$ ; 吸附氧分子后, 则成为  $\text{Ti}_{\text{Ti}}^{\text{III}}$  (如式(23)). 这就是说, 空位-空穴的耦合是环境清洗剂的催化载体. 典型的光催化系统如图 4 和 5 所示.

但是, 分子氧在被捕获的缺陷位置上的电子传输过程仍然很慢. 当前,  $\text{TiO}_2$  光催化技术的实际应用仍受限于较低的光量子效率和较慢的反应率. 研究表明: 减少陶瓷表面复合中心和增加电子-空穴对的光催化活性是今后的发展方向<sup>[51-52]</sup>.

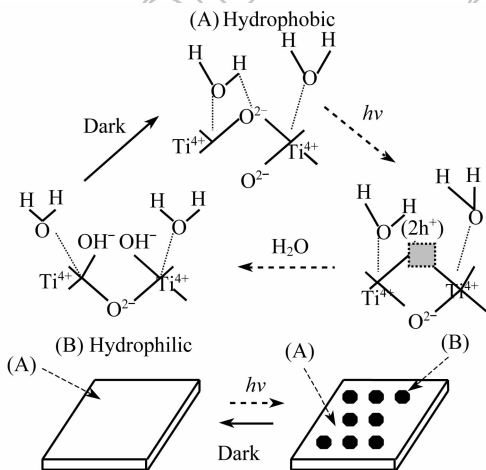


图 4 半导体颗粒内氧空位-空穴对的光催化功能  
Fig.4 Schematic drawing of the role of oxygen vacancies and holes in photocatalysis

After UV illumination, the formation of hydrophilic (bright) areas (A) and oleophilic (dark) areas (B) was clearly seen on the surface<sup>[3]</sup>

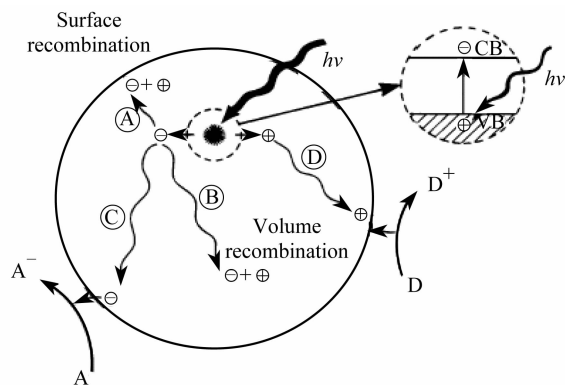


图 5 半导体颗粒光激发时光催化原理图  
Fig.5 Schematic processes of photocatalysis at semiconductor particles by deexcitation events

The surface can donate electrons to reduce an electron acceptor (usually oxygen in an aerated solution as pathway C); and a hole can migrate to the surface where an electron from a donor species can combine with the surface hole oxidizing the donor species (pathway D). Recombination of the separated electron and hole can occur in the volume (pathway B) and on the surface (pathway A) of the semiconductor particle. The A<sup>-</sup>-A and D<sup>+</sup>-D means an ion pair of the acceptor anion (A<sup>-</sup>) and donor cation (D<sup>+</sup>), respectively<sup>[54]</sup>

2.4 颜色和色心<sup>[59-63]</sup>

颜色和色心是一个事物的两方面, 点缺陷和溶质在决定材料颜色上起重要的作用. 那些能使吸收光在可见光谱段导致色彩上可察觉的变化处称为色心. 材料的颜色取决于晶体和结构的非完善性. 例如, LiF 晶体中的过量锂能使它变成粉红, 过量钾又会使 KCl 转蓝; NaCl 晶体中过量钠又会使晶体变黄. 所以, 色心是绝缘型和半导体晶体中一种具有有效电荷的结构缺陷和电子缺陷. 磁共振和其它许多研究方法已经检测出多种色心结构(谐振中心).

2.4.1 F 心

F 心来自德国字 Farbzentrum. F 心是由改性的阳离子掺杂缔合而成, 而 V 心则是被捕获的空穴中心. F 心是材料(例如碱性卤化物)中主要的吸收带或是由化学计量变化所致. F 心可按许多不同方法产生, 如光辐照、电解着色和淬灭等. 碱卤化物中多种本征缺陷和杂质的研究表明: 碱金属的吸收带借由非化学计量可使晶体着色(颜色), 卤素空位或金属空隙是两种可能模型. 如果在卤化物离子空位发生捕获, 则不管 Frenkel 或 Schottky 缺陷就都会生成 F 心. 碱卤化物中卤素空位或阳离子空位所捕获空穴列于表 6, 其中 S-S 符号是由 Sonder 和 Sibley 命名所致<sup>[75]</sup>. 离子晶体中几种常见的电色心和空穴中心见图 6.

2.4.2 电荷传输过程

众所周知, 在蓝宝石中掺铁和钛后具有着(蓝)色效应. 这些杂质能以多种价态( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ )存在, 而与蓝宝石的浓度、温度和氧分压密切相关. 这是因为无色的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  离子被两个近邻  $\text{Al}^{3+}$  离子替

表 6 卤族敏感陶瓷色心符号  
Table 6 Summary of the color center notation for halogens

Type	S-S*	Common
Halogen vacancy	$F^+$	$\alpha$
Halogen vacancy with one trapped electron	$F$	$F$
Halogen vacancy with two trapped electron	$F^-$	$F'$
Two adjacent $F$ centers	$F_2$	$M$
Three adjacent $F$ centers	$F_3$	$R$
Four adjacent $F$ centers	$F_4$	$N$
Cation vacancy trap a hole	—	$V_F$
Self-trapped hole adjacent cation V	$[X_2^-]$	$V_K$

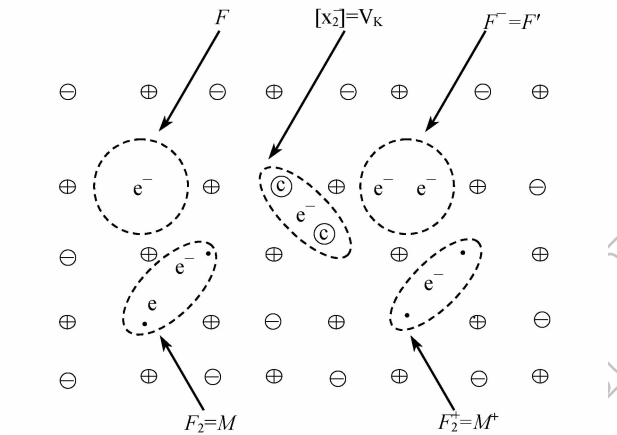
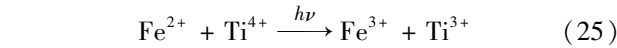


图 6 离子晶体中几种常见的电色心和空穴中心  
Fig. 6 Schematic types of usual electron color centers in an ionic crystal

These include an electron  $e^-$  trapped in an anion vacancy as  $F$  center; a second electron  $e^-$  trapped  $F$  centers are converted into  $F^-$  or  $F'$  centers;  $F_2$  center is two adjacent interacting  $F$  centers; two adjacent halide vacancies with but a single electron  $e^-$  trapped as  $F_2^+$ ; and two centers involving  $[x_2^-]$  molecular ions, namely, the self-trapped hole ( $V_k$ )<sup>[3]</sup>

代后,使电子从一个离子转移到另一个离子,在红色光谱上呈现宽广的吸收带,就使晶体变蓝. 例如  $Fe^{2+}$  失去一个电子成为  $Fe^{3+}$ , 而  $Ti^{4+}$  得到电子变为  $Ti^{3+}$ . 该种吸收起源于电子在相邻离子之间的转移,甚至单离子在  $d$  轨道之间的迁移. 所以,蓝宝石中颜色变化归因于氧化还原过程中电荷转移:



式(25)中,右边激发态(ES)的能量,高于左边基态(GS)约 2.11eV. 为了便于电荷转移,相关离子和钛必须彼此靠近晶格而具有适宜的价态. 它的机制和能级配置示于图 7. 它清楚地说明了蓝宝石的蓝/蓝绿二色性.

如果两者在氧化后才进入  $Fe^{3+}$  和  $Ti^{3+}$ , 就不会发生电荷转移. 因此,控制价态是关键. 当然,也可以借烧结气氛和温度,由光化学的氧化-还原反应来调整颜色.

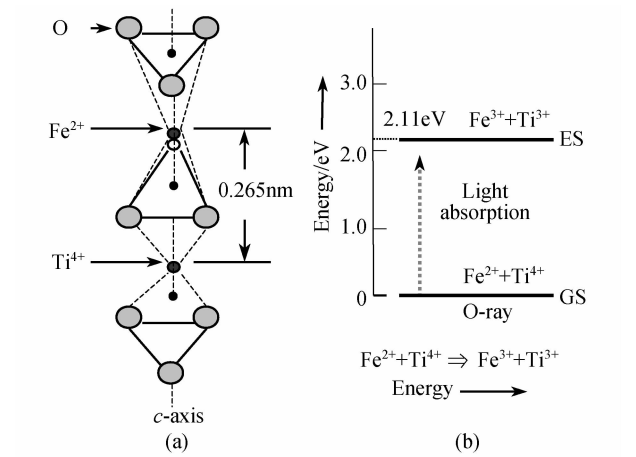


图 7 光化学的氧化还原和电荷转移过程  
Fig. 7 Scheme of photochemical oxidation-reduction process  
Two adjacent octahedral sites containing  $Fe^{2+}$  and  $Ti^{4+}$  (a) and transition from the ground state (GS) to the exited state (ES) in blue sapphire (b). If  $Fe^{2+}$  and  $Ti^{4+}$  (colorless) are both present, interaction between them becomes possible as they are located on adjacent Al sites in the  $Al_2O_3$ <sup>[3]</sup>

2.5 电化学电势(位)<sup>[39,64-80]</sup>

电化学势和外电势是离子系统中同时存在的缺陷转移驱动力. 在无外电场时,由于内电场的电荷不均匀分布,也会驱使缺陷转移. 但就驱动力来说,电化学势仍然优于化学势. 在电化学泵和燃料电池(SEFC)等陶瓷传感器中,固体电解质氧传感器已由离子传导系统来监控燃烧. 离子导体(阳离子,阴离子或质子)的电导率约为( $10^{-8} \sim 10^2$ ) S/m 之间,其温度变化按指数增大.

2.5.1 迁移率和扩散率

迁移率定义为单位驱动力实体的漂移速度(如化学势梯度、电势电场-梯度、界面能梯度和弹性应变能梯度等). 当前,通过试验可以有效确定原子、电子、位错、晶界,或其它与缺陷相关的实体漂移速度. 扩散系数  $D_i$  与原子绝对迁移率  $B_i$  成正比:

$$D_i = K_B T B_i$$

(26)

式中  $K_B$  是波尔曼常数. 若  $R$  为气体常数,  $N_a$  是 Avogadro 常数, 则  $K_B = R/N_a$ . 绝对迁移率  $B_i$  (mole  $\cdot$  cm<sup>2</sup>/J  $\cdot$  s) 起因于驱动力梯度(单位局域场强漂移速度). 电迁移率  $\mu_i$  可由能斯特-爱因斯坦关系(Nernst-Einstein relation)定义:

$$\mu_i = \frac{v_i}{E} = \frac{z_i e D_i}{K_B T}$$

(27)

式中  $e$  为电子电荷,  $z_i$  为由能阶和费米能之间关系决定的离子缺陷  $i$  的有效电荷( $\pm$ )数目. 式(27)可用来确定电子和离子荷电缺陷和扩散系数. 缺陷扩散时,任何一个有效荷电缺陷都将产生离子电导率. 载体的迁移率与载体的扩散系数  $D_T$  和温度  $T$  等密切相关. 而电导率  $\sigma_i$  可用下式计算.

$$\sigma_i = n_i z_i e \mu_i = \frac{D_i z_i^2 e^2 n_i}{f k_B T}$$

(28)

$$\mu_i = \frac{\mu_i^\circ}{T} \exp \left( - \frac{\Delta H_m}{RT} \right)$$

(29)

式中  $n$  为每单位体积荷电粒子数,  $f$  为关联因数 ( $f=1$  时为填隙扩散,  $f<1$  为空位扩散),  $\Delta H_m$  为缺陷的迁移焓。

在离子系统中载流子对离子的吸力导致区域的极化(称为偏离子)可能大于或小于晶胞尺寸. 在  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$  和  $\text{CeO}_2$  等离子系统中, 电子(空穴)和周期的晶格电位之间的相互作用还很强, 电子(空穴)有效质量  $m_e^*$  ( $m_h^*$ ) 较大. 但在一些较小的偏离子系统中(其室温时的迁移率都很小, 仅为  $0.1\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  或更小), 电子(空穴)将被热活化(称为跳跃机制). 一些半导体材料室温时电子和空穴的迁移率如表 7 所示<sup>[39]</sup>.

2.5.2 离子和电导率

陶瓷的电导可由离子、电子或缺陷迁移率产生的离子传导、电子传导和空穴传导等来表征. 电导率  $\sigma_i$  定义为单位场强电通量, 单位为  $\Omega/\text{cm}$  或  $\text{S}/\text{m}$  ( $\text{S}=\Omega^{-1}$ ). 它与扩散率成正比, 且有相近的数值. 室温时陶瓷的导电率约在 25 个数量级范围内变化.

$$\sigma_i = \frac{J_i z_i e}{E} = \frac{c_i z_i e v_i}{E} = c_i z_i e \mu_i$$

(30)

式中  $J_i$  是颗粒  $i$  的电通量. 由式 (27) 和 (30) 可得离子材料电迁移率  $\mu_i$  和扩散率  $D_i$  之间的关系为:

$$\sigma_i = c_i z_i e \mu_i = \frac{c_i z_i^2 e^2 D_i}{K_B T}$$

(31)

混合电导率主要由电子缺陷和离子缺陷电导率组成. 当电流的主要载流子是电子或空穴时, 材料将呈电子电导或金属性导电.

2.5.3 电化学传感器和能斯特方程

电化学势包含化学势和电势及其相互作用. 这一原理是燃料电池和电池、离子泵、离子活性探针等电化学传感器的发展基础. 大多数汽车都用原电池型氧传感器 (galvanic oxygen sensor) 测量排出废气的氧分压 (图 8). 离子输送对保持一定氧分压, 确立氧浓度梯度是必需的. 当然, 电子电导必须避免电解质的短路. 离子导体系统达到平衡时, 电解质两边的电化学电势相等:

$$\eta_i(\text{side I}) = \eta_i(\text{side II})$$

此时, 越过电解质的电势与化学势之差密切相关. 即:

$$\mu_i(\text{side I}) - \mu_i(\text{side II}) = \int_I^{II} -z_i F \frac{d\phi}{dx} = -z_i F \Delta\phi$$

(32)

若汽车中氧的化学势为  $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}}^\circ + 1/2RT \ln p_{\text{O}_2}$ , 一边是  $p_{\text{O}_2}^I \sim 2.127825 \times 10^4 \text{Pa}$ , 而另一边  $p_{\text{O}_2}^{II}$  废气将减少为  $1.01325 \times (10^{-4} \sim 10^{-16}) \text{Pa}$ . 则从上式可得电池的电压和电动势 (EMF) 的能斯特方程:

$$\Delta\phi = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^I}{p_{\text{O}_2}^{II}}$$

(33)

在电导率不完全为离子时, 开路电势的减少将与离子的迁移数  $t_i$  成比例:

$$\Delta\phi = t_i \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^I}{p_{\text{O}_2}^{II}}$$

(34)

式中  $t_i$ 、 $R$ 、 $T$  和  $F$  分别表示电解质的离子迁移数 (对于完全离子导体  $t_i=1$ )、气体常数、绝对温度和法拉第常数. 4 表示 4 个电子 ( $\text{O}_2$  分子在阴极变为  $2\text{O}^{2-}$ , 然后在阳极复原为  $\text{O}_2$  分子). 在  $350^\circ\text{C}$  的典型工作温度下, 传感器的电压约为  $0.25 \sim 0.60 \text{V}$ .

表 7 一些半导体材料室温时载流子的电子和空穴迁移率  
Table 7 Approximate carrier mobilities at room temperature

Crystal	Mobility ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )		Crystal	Mobility ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	
	Electrons	Holes		Electrons	Holes
Diamond	1800	1200	PbSe	900	700
Si	1600	400	PbTe	1700	930
Ge	3800	1800	AgCl	50	—
InSb	100000	1700	CdTe	600	—
InAs	23000	200	GaAs	8000	3000
InP	3400	650	SnO <sub>2</sub>	160	—
GaP	150	120	SrTiO <sub>3</sub>	6	—
AlN	—	10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	—
FeO, MnO, CoO, NiO	—	~0.1	TiO <sub>2</sub>	0.2	—
GaSb	2500–4000	650	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	0.1
PbS	600	200	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$10^{-4}$	$10^{-8}$



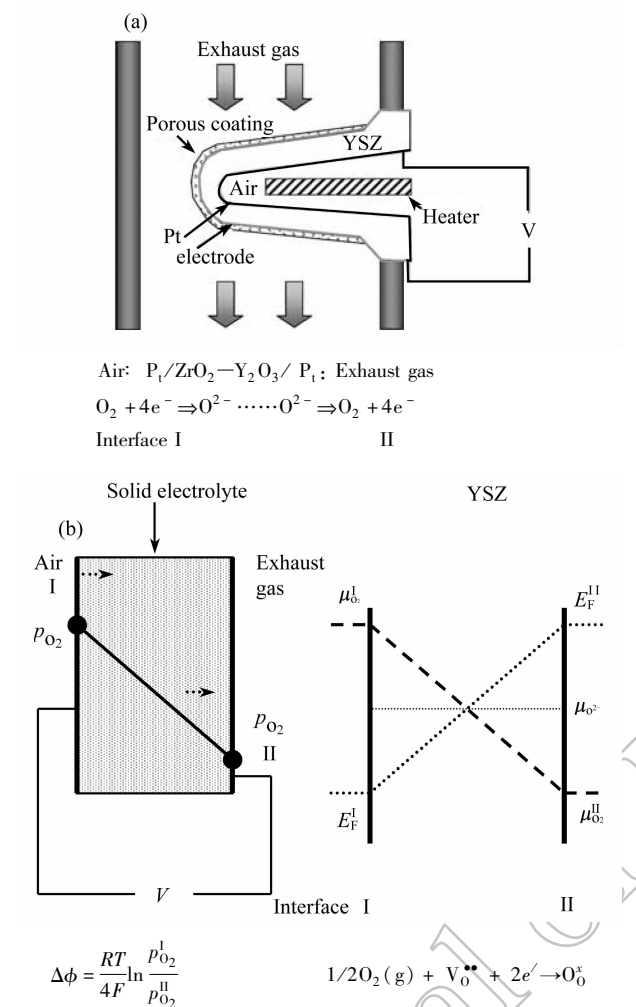


图 8 氧化锆型汽车尾气传感器的工作原理  
Fig. 8 Schematic view of a zirconia automotive exhaust sensor and principle of operation  
A thimble YSZ electrolyte and platinum electrodes (a) and the chemical potential profile in the sensor cell (b) [31]

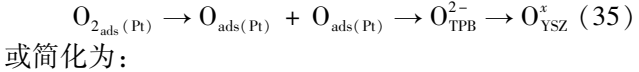
在平衡态,式(33)表明虚拟(没有流量)的标准自由能变化和电压的关联性,  $\Delta G^{\circ} = -z_i F \Delta \phi$ . 式(34)表明在电压平衡时,开路条件下没有电流通过电解质的开路电势. 在远离平衡时,电场  $d\phi/dx$  不再是零,电压减小. 式(33)和(34)是能斯特方程的两种形式,并非式(27)所示的能斯特-爱因斯坦关系.

能斯特效应在各种离子导体中得到了广泛应用. 如快离子导电陶瓷(立方  $ZrO_2$ )、快碱离子导体 ( $\beta-Al_2O_3$ ,  $\beta-NaAl_{11}O_{17}$ )、硼酸盐玻璃 ( $Li_2O-LiCl-B_2O_3$ ,  $Ag_2O-AgI-B_2O_3$ )、焦绿石结构  $Gd(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$  和  $\alpha-Ta_2O_5$  等. 总电势大小与化学组成密切相关(如式(33)),且不受限于特定的电解质,其电导率约为  $(0.3 \sim 5.0) \times 10^{-3} S/m$  (如图 8 所示).

2.5.4 缺陷结构的平衡 [74]

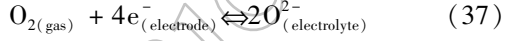
缺陷结构必需保持平衡. 在周围环境的氧分压变化时,氧/金属比和氧化物的缺陷结构也将随之变化,变量大小由缺陷平衡确定. 电导率随时间弛缓与缺陷

结构周围的环境气氛或温度变化密切相关. 当传感器暴露于气体环境中,氧分子吸附多孔 Pt 电极表面,离解成为原子氧后,会扩散进入 Pt 电极. 在电极、电解质 (YSZ) 和气体之间的“三相界 (TPB)”界面上,原子氧被还原为  $O^{2-}$  离子. 电极上反应为:



$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^-_{(Pt)} + V_{O(YSZ)} \rightleftharpoons O_{YSZ}^x$  (36)

气态氧出现在电极-电解质的界面. 由氧-电极间的平衡,确定氧活度的数值和费米水平 ( $E_F$ ):



和

$E_F = \frac{1}{4}(2\mu_{O^{2-}} - \mu_{O_2})$  (38)

式中 YSZ 电解质中氧化物离子的化学势,以及材料的电导率随离子导体中的空位浓度而变. 两边氧分压  $p_{O_2}^I$  和  $p_{O_2}^{II}$  之间费米能之差为:

$\Delta E_F = -\frac{1}{4}(\mu_{O_2}^I - \mu_{O_2}^{II}) = \frac{k_B T}{4e} \ln(p_{O_2}^I/p_{O_2}^{II})$  (39)

实际上,YSZ 电解质两边界面展现了两个极限缺陷平衡过渡,类似于在 Brouwer 区域之间的交错界面. 氧化物阳离子的 Frenkel 本征缺陷的 Brouwer 线图 [74] 可见图 9.

3 结论

本文简要地论述了近 50 多年来化学传感器的缺陷基础理论和应用的重要进展. 早在上世纪 50 年代 Kröger [34] 就开始将固态化学反应理论用于解释缺陷现象,而后 Kingery [39]、Smyth [41]、Seiyama [1] 和 Yamazoe [2] 等又将其广泛用于陶瓷材料和化学传感器.

目前,化学传感器已经成为最重要的高科技器件

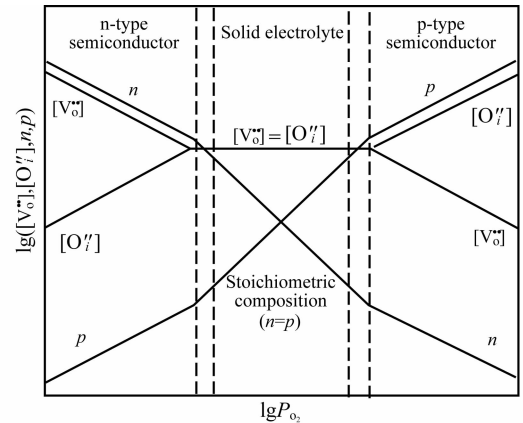


图 9 含阴离子 Frenkel 本征缺陷的氧化物 Brouwer 线图中缺陷分布 [74]  
Fig. 9 Schematic Brouwer diagram summarizing defects in oxide with anion Frenkel intrinsic defects [74]

之一. 在生态环境保护<sup>[9-11]</sup>、废水处理、洁净室内空气<sup>[65-71]</sup>、空气质量 (IAQ) 和挥发性有机化合物 (VOCs) 控制、生产过程和产品质量的控制、临床诊断以及家庭安全警报器等方面都得到广泛应用. 电子鼻<sup>[80-84]</sup>、电子舌<sup>[85]</sup> 和智能传感器等超灵敏度化学传感器阵列已为安检、防爆、反恐、反麻醉药、反神经毒气和其他方面得到应用. 近来, 光址电位传感器 (LAPS)<sup>[81]</sup> 和微型分析系统 ( $\mu$ -TAS) 等纳米化学传感器<sup>[82]</sup> 已经引起很多关注. 化学传感器为人类社会文明带来了很好的经济和社会效益, 缺陷的功能起着重要作用.

今后, 纳米材料 (如纳米颗粒、碳纳米管和纳米玻璃等等)、光催化陶瓷、生物发光陶瓷以及点缺陷精细分析测量技术等都将极大地促进缺陷研究和新型先进化学陶瓷感应器的发展. 原子尺度的缺陷工程与理论结合、以显微技术为基础的各种新型智能传感器、医疗传感器和生物发光传感器必将得到很快发展.

值得注意的是: 硅的缺陷理论在过去半个世纪内已经得到很大地进展<sup>[86-89]</sup>; 但陶瓷材料的化学敏感机制和缺陷的关联性还并不完全清楚<sup>[90-91]</sup>. 缺陷和缺陷功效的基础研究必将为潜在的商业应用开拓良好的前景. 敏感陶瓷电子/分子的缺陷复合系统, 敏感陶瓷和缺陷电子学以及缺陷特征的精密测定等一些深层次问题研究也为理论工作者在缺陷领域的综合研究提供了许多有趣课题. 如: 陶瓷点缺陷的计算机模型、点缺陷的量子化学、点缺陷相互作用、点缺陷电荷输运及在陶瓷界面和晶界的反应机制, 以及点缺陷控制或点缺陷设计等<sup>[88-91]</sup>. 近年来, 多个点缺陷与近邻化学键组成的缺陷簇结构对敏感特性的研究必将为今后充分发挥材料潜力, 开拓微小型、高灵敏、智慧型等下一代陶瓷化学传感器奠定坚实的基础<sup>[92]</sup>.

## 参考文献:

- [1] Seiyama T. Chemical Sensor Technology. Seiyama T Ed., Tokyo: Kodansha, 1988, **1**:1-5.
- [2] Yamazoe N. Chemical Sensor Technology. Yamauchi S Ed., Tokyo: Kodansha, 1990, **4**:19-21.
- [3] Zhou Zhi-Gang, Tang Zi-Long. Defects in Chemical Sensors, in Encyclopedia of Sensors, Grimes C A Eds., USA: American Scientific Publishers, 2006 (**2**):305-331.
- [4] ZHOU Zhi-Gang, ZHAO Gang, WEI Ming, et al. *Sensors and Actuators*, 1989, **19**:71.
- [5] Logothetis E M. Ceramic Engineering and Science Proceedings, the 8<sup>th</sup> Automotive Mater Conference, 1980, **1**:281.
- [6] Stetter J R, Penrose W R, Sheng Yao. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, **150** (**2**):S11-S16.
- [7] Heiland G, Kohl D. Chemical Sensor Technology, Seiyama T Ed., Tokyo: Kodansha, 1988, **1**: 15-21.
- [8] Miura N, Yamazoe N. Chemical Sensor Technology, Seiyama T Ed., Tokyo: Kodansha, 1988, **1**:123-132.
- [9] Yamamoto Yousuke, Yamamoto Yoshihito. *IEEE Sensors, Proc.*, 2002, **1**:484-489.
- [10] Johnson P M, Thiel D V, James D A. *Proc. IEEE Sensors*, Orlando, FL, USA, 2002: 495-498.
- [11] Traversa E. *J. Int. Mat. Syst. Str.*, 1995, **6** (**6**):860-869.
- [12] Yamamoto T, Murakami K. Chemical Sensor Technology, Seiyama T Ed., Kodansha L T D., Amsterdam: Elsevier, 1989, **2**:133.
- [13] Ditttrich R, Still M, Tomandl G. *Key Engineering Materials*, 2002, **206-213**: 945-952.
- [14] Kuban P, Berg J M, Dasgupta P K. *Analytical Chemistry*, 2004, **76**: 2561-2568.
- [15] Akbar S A. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2003, **24**: 91-96.
- [16] Christien S. *Sensor Review*, 2002, **22** (**4**):300-302.
- [17] Arshak K, Twomey K, Heffernan D. *Sensor Review*, 2002, **22** (**2**): 150-156.
- [18] Yuk J H, Lee B S, You D H, et al. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2002, **23**:85-94.
- [19] Tan T C, Liu C C. Chemical Sensor Technology, Noboru Yamazoe Ed., Amsterdam: Elsevier, 1991, **3**:105.
- [20] Setty M S, Amalnerkar D P. Thick Film Sensors, Prudenziati M Ed., Amsterdam: Elsevier, 1994:359.
- [21] Ikegami S, Uda H. Thick Film Sensors, Prudenziati M Ed., Amsterdam: Elsevier, 1994:379.
- [22] Anpo M, Shima T, Kodam S. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**: 4305-4310.
- [23] Wang Y, Herron N, Manler J. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, **6**: 808.
- [24] Harada H, Ueda T, Sakada T. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 1542.
- [25] Hagfeldt A, Gratzel M. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 49-68.
- [26] Bach U, Lupo D, Comte P, et al. *Nature*, 1998, **395**:583.
- [27] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, 1991, **353**: 737-740.
- [28] Desilvestro J, Gratzel M, Kaven L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**: 2988-2990.
- [29] Alfano O M, Bahnemann D, Cassano A E, et al. *Catalysis Today*, 2000, **58** (**2/3**): 199-230.
- [30] Klabunde K J, Mulukutla R S. Nanoscale Materials in Chemistry, Klabunde KJ Ed., John Wiley and Sons, inc., 2001:223.
- [31] Parker J. Nanoscale Materials in Chemistry, Klabunde KJ Ed., John Wiley and Sons, Inc., 2001:279.
- [32] Trudeau M L. Nanostructured Materials, Processing, Properties, and Applications, Koch Carl C Ed., Noyes Publications, 2002:301.
- [33] Tsu Raphael, Zhang Qi. Nanostructured Materials, Processing, Properties, and Applications, Koch Carl C Ed., Noyes Publications, 2002:527.
- [34] Jimenez J, Arbiol J, Dezaneeu G, et al. *Sensors and Actuators B*, 2003, **93** (**1/2/3**): 475-485.
- [35] Serpone N, Lawless D, Pelizzetti E. Fine Particles Science and Technology from Micro to Nanoparticles, Pelizzetti E. Ed., Kluwer Academic Publisher, 1996:657.
- [36] Kazanskii S A, Shcheulin A S, Sobolev N A. *Physica B*, 2007, **401-402**:282-285.
- [37] Ledentsov N N, Bimberg D. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **255** (**1/2**):68-80.
- [38] Lai Y K, Chen L F. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

*Engineering Aspects*, 2008, **313-314**:465-468.

- [39] Chiang Y M, Birnie III D P, Kingery W D. *Physical Ceramics*, New York: Wiley, 1997.
- [40] Catlow C R, Faux I D, Norget M J. *J. Phys. C.*, 1976, **9**:419-430.
- [41] American Institute of Physics Handbook, 3<sup>rd</sup> ed.; New York: McGraw-Hill, 1972:9.
- [42] Sempolinski D R, Kingery W D, Tulier H L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1980, **63**(11/12):664-669.
- [43] Readey D W. Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, Lionel M Levinson Ed., Am. Ceram. Soc., 1981:453.
- [44] Selim F A, Gupta T K, Hower P L, et al. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(1):765-768.
- [45] Kingery W D, Vabder Sande J B, Mitamura T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1979, **62**(3/4):221-222.
- [46] Miura N, Harada T, yoshida N, et al. *Sensors and Actuators B*, 1990, **1**:125-129.
- [47] Ollies DF, Al-Ekabi A Eds. *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 1989.
- [48] Sclafani A, Palmisano L, Schiavillo M. *J. Phy. Chem.*, 1990, **94**(2):829-832.
- [49] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238**:37-38.
- [50] Fujishima A, Ohko Y, Rao T N. *Photocatalysis Science and Technology*, Kaneko M, Okura I Eds., Kodansha-Springer, 2002: 9.
- [51] Hashimoto K, Ishibashi K, Watanabe T. *Photocatalysis Science and Technology*, Kaneko M, Okura I Eds., Kodansha-Springer, 2002: 109.
- [52] Tanaka K. *Photocatalysis Science and Technology*, Kaneko M, Okura I Eds., Kodansha-Springer, 2002:157.
- [53] Nosaka Y. *Photocatalysis Science and Technology*, Kaneko M, Okura I Eds., Kodansha-Springer, 2002: 69.
- [54] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. *Chemical Review*, 1995, **95**:735-758.
- [55] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, 1991, **353**:737-740.
- [56] Gerischer H. *Photocatalytic Treatment of Water and Air*, Ollis DF and Al-Ekabi H Eds. Amsterdam: Elsevier, 1993.
- [57] Goepel W, Rocker G, Feierabend R. *Phys. Rev. B*, 1983, **28**: 3427.
- [58] Sclafani A, Herrmann J M. *J. Photochemistry Photobiology A*, 1998, **113**(2):181-188.
- [59] Townsend P D, Kelly J C. *Colour Centres and Imperfections in Insulators and Semiconductors*, Chatto & Windus for Sussex University Press, 1973, **191**:97.
- [60] Sonder E, Sibley W A. *General and Ionic Crystals, Point Defects in Solids*, Crawford JH, Jr., Slifkin L M Eds., New York: Plenum, 1972, (1).
- [61] Franklin A D. *Point Defects in Solids*, Crawford and Slifkin LM Eds., New York: plenum Press, 1972.
- [62] Nassau K. *The Physics and Chemistry of Color, The Fifteen Causes of Color*, Second Edition, John Wiley & Sons Inc., 2001.
- [63] Henderson B, Hughes AE, Eds. *Defect in Non-Metallic Solid*, New York: Plenum Press, 1976.
- [64] Watts R K. *Point Defects in Crystals*, Books on Demand, Ann Arbor, MI, 1977.
- [65] Mari C M, Barbi G B. *Chemical Sensor Technology*, Yamauchi S Ed., Kodansha Ltd. Amsterdam: Elsevier, 1992, **4**:99.
- [66] Maskell W C. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1987, **20**:1156-1168.
- [67] Haaland D M. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**(4):796-804.
- [68] LEE Jon-Heun. *J. Mat. Sci.*, 2003, **38**(21):4247-4257.
- [69] Weber W J, Tuller H L, Mason T O, et al. *Materials Science and Engineering B*, 1993, **18**(1):52-71.
- [70] Tuller H L, Moon P K. *Materials Science and Engineering B*, 1988, **1**(2):171-191.
- [71] Wiemhoefer H-D. *British Ceramic Proceedings on Ceramic Oxygen Ion Conductors and their Technological applications*, Steele HC, E d., The Ins. of Materials, 1997:56.
- [72] Mitterdorfer A, Gauckler L J. *Solid State Ionics*, 1999, **117**(3/4): 187-202.
- [73] Robertson N L, Michaels L J. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**(1): 129-135.
- [74] Fergus J W. *J. Mat. Sci.*, 2003, **38**(21):4259-4270.
- [75] Kofstad P. *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Oxides*, Krieger RE Ed., USA Malabara: Publishing Co., FL, 1983.
- [76] Schoonman J. *CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. Gellings P L, Bouwmeester HJMM Eds., Boca Raton: CRC Press, FL, 1997:161.
- [77] Huggins R A. *Solid States Ionics*, 2001, **143**(1):3-16.
- [78] Wang C C, Akbar S A, Madu M J. *J. Electroceram.*, 1998, **2**(4): 273-282.
- [79] Lantto V, Rantala T T, Rantala T S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**(10/11):1961-1965.
- [80] Gardner J W, Barlett P N. *Electronic Noses, Principles and Applications*, New York: Oxford University Press, 1999.
- [81] Mourzina Yu G, Ermolenko Yu E, Yoshinobu T, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, **91**(1/2/3):32-38.
- [82] Pardo-Yissar V, Katz E, Wasserman J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(3):622-623.
- [83] Pijanowska D G, Sprengels A J, Olthuis w, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, **91**(1/2/3):98-102.
- [84] D'Amico A, Natale C Di, Macagnano A, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 1998, **13**(6):711-721.
- [85] Vlasov Yu G, Legin A V, Rudnitskaya A M, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, **65**(1/2/3):235-236.
- [86] Stefan K E. *Materials Today*, 2003, **6**(6):26-35.
- [87] Newnham R E. *Ferroelectric Ceramics*, Nava Setter Ed., Birkhuser Verlag, Basel, 1992: 363-380.
- [88] Spaeth J M, Overhof H. *Point Defect in Semiconductors and Insulators, Determination of Atomic and Electronic Structure from Paramagnetic Hyperfine Interactions*, Springer-Verlag, 2003.
- [89] Wei X C, Zhao Y W, Dong Z Y, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**(3): 639-645.
- [90] Long R, Dai Y, Yu L, et al. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(6): 1297-1301.
- [91] Rao T K Gundu, Bhatt B C, Page P S. *Radiation Measurements*, 2008, **43**(2-6):295-299.
- [92] 周志刚, 唐子龙 (ZHOU Zhi-Gang, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2009, **24**(3):417-426.