光激发气体传感器

李秋桐^{1†}, 王晓雪^{1†}, 李华曜², 郭新^{1*}

1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料加工与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: xguo@hust.edu.cn

2021-10-18 收稿, 2022-01-11 修回, 2022-01-25 接受, 2022-02-10 网络版发表

国家自然科学基金(61971202)资助

摘要 随着人们环境健康与安全意识的提升, 气氛识别的应用场景得到不断拓展, 这对气体传感器的发展提出了集成化、便携化和智能化等全新要求. 为突破热激发气体传感器必须在高温工作的局限, 人们提出利用光代替热作为气体传感器激发能量的来源, 光激发气体传感器应运而生. 同时具有光电性能和气敏性能的半导体敏感材料是光激发气体传感器的核心. 激发光波段与气敏材料带隙具有一一对应的关系, 常见的气敏材料带隙均在 3.0 eV 以上, 现有的绝大部分光激发气体传感器工作均须采用紫外光激发. 然而, 紫外光对人体有诸多的危害, 拓展光激发气体传感器的可用光波段范围, 是光激发气敏材料开发的重要目标. 纳米形貌调控、材料修饰和材料复配等是目前最常用的能带调控手段. 由于该领域的发展还停留在实验室阶段, 如何与产业对接, 制造出真实可用的产品是目前亟需突破的问题. 简化工艺、降低成本且不牺牲器件性能是器件结构与工艺设计的首要原则. 人们在克服诸如器件小型化、集成化以及工艺兼容性问题等方面已取得了部分阶段性进展. 本文从光源种类、光源波长与材料带隙的匹配和器件结构设计等方面出发, 系统地介绍光激发气体传感器的研究现状, 提供新的研究思路.

关键词 光激发, 气体传感器, 器件结构设计, 禁带宽度

随着社会生产力的发展和人类对能源需求的进一步增加, 便携式设备的发展对气体传感器提出了更多应用场景下的使用需求. 近年来, 气体传感器的应用正从工业安全管控(毒性气体和危化品监测)、动力系统控制(发动机工况检测)和环境监测(空气质量检测)等传统领域, 转向临床诊断(呼吸系统气体分析)、过程控制(食品药品生产产品控)和智能生活服务(在智能手机和手环上集成气体传感器)等新兴领域. 新的需求对气体传感器的集成化、便携化和智能化提出了更高的要求, 人们正不断地致力于将气体传感器由专门化的设备改进为集成在便携设备上的气敏芯片, 同时结合人工智能算法, 令气体检测与气敏响应更加准确、便捷和

泛用.

气体传感器从工作原理上可划分为半导体式、电化学式、催化燃烧式以及光学气体传感器等. 其中半导体型传感器由于成本低、检测目标广泛、响应/恢复速度快、使用寿命长而受到广泛关注. 金属氧化物半导体型气体传感器是目前商业化气体检测产品的主流类型.

金属氧化物半导体实现气敏响应需要能量激发, 因此, 传感器需要配备加热器为器件工作提供能量, 传感器的工作温度通常较高(200~400°C). 使用自身集成的加热器强化敏感材料表面的气体化学吸附, 引起材料电导率的变化, 进而产生响应信号. 然而, 高温也为

引用格式: 李秋桐, 王晓雪, 李华曜, 等. 光激发气体传感器. 科学通报, 2022, 67: 1837–1850

Li Q T, Wang X X, Li H Y, et al. Light-activated gas sensors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1837–1850, doi: [10.1360/TB-2021-1075](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1075)

热激发气体传感器带来了诸多局限和问题: (1) 较高的工作温度会在危险环境探测中带来爆燃风险; (2) 高温将加速氧化物半导体敏感材料的钝化, 这对维持器件寿命和检测的一致性都会产生不利影响; (3) 加热装置的存在十分不利于器件集成和功耗控制。

为了满足新兴应用场景对气体传感器提出的高集成化、便携化和智能化的新需求, 开发可在室温下工作的低功耗器件是气体传感器未来发展的必经之路; 在此背景下, 光激发室温气体传感器应运而生。

热激发气体传感器的响应机理常用电子耗尽层理论来解释。该理论认为, 气体吸附于敏感层材料表面后, 引起材料表面载流子浓度的变化, 并反映为材料电阻的变化, 即产生气敏响应。不同于热激发气体传感器, 光激发气体传感器的气敏反应依赖于光照产生的光生电子/空穴对^[1]。以紫外线(ultra-violet, UV)激发的n型半导体为例, 无光照时, 材料表面的电子会与空气中的氧结合^[2], 耗尽材料表面的电子, 进而形成电子耗尽层^[3]; 当合适的光照射材料表面, 会激发价带电子至导带, 产生大量的电子/空穴对^[4,5], 让材料整体的电阻降低^[6,7]; 通入待测气体后, 氧化/还原性的气体也会吸附在材料表面, 并在吸附过程中得到/失去电子, 影响电子耗尽层的宽度, 最终造成敏感层电阻的降低/升高。受到载流子种类的影响, p型半导体产生响应时的电阻升降与n型半导体截然相反^[8]。

光激发气体传感器的理论基础可以追溯到1957年, Melnick^[9]利用ZnO材料探索了表面氧吸附与光传导之间的关系。1994年, Saura^[10]对UV激发下SnO₂对三氯乙烯和丙酮气体的气敏性能进行了研究, 这是最早报道的光激发气体传感器的研究工作。21世纪以来, 各个应用领域对气体传感器提出的全新需求促进了低温气体传感器的发展, 降低工作温度成为气体传感器研究中至关重要的任务。由于工作温度的下降, 传感器各方面性能都受到影响, 难以满足使用需求。为了维持传感器的低温工作能力, 人们尝试使用光能为传感器提供额外能量。Gulyaev等人^[11]用LED光源照射SnO₂热激发传感器, 提升了传感器对乙醇的选择性。Gu等人^[12]制备了WS₂光辅助气体传感器, 利用纳米摩擦发电机为发光二极管(light-emitting diode, LED)供电, 使传感器在UV、可见光和近红外照射下实现了近室温(40°C)气敏响应。然而, 光辅助气体传感器仍然是一种热激发传感器, 需要同时配备加热器和光源, 违背了人们希望简化结构、降低能耗并提高集成度的初衷。因此, 室温工作的

纯光激发气体传感器逐渐成为研究工作的重点。从2011年开始, 有关纯光激发气体传感器的研究工作开始呈现明显的增长趋势^[13]。

近十年来, 光激发气体传感器在灵敏度^[14]、选择性^[15]和探测极限^[16]等传感器性能核心指标上都有了显著的进步。自2020年开始, 人们使用成熟的微机电系统(micro-electro-mechanical system, MEMS)工艺, 已经开发了高敏感度、小尺寸^[17,18]且成本低廉^[5,19,20]的集成式光激发气体传感器。Cho等人^[21]将Micro-LED芯片与气敏芯片结合, 首次制备了微型光激发气体传感器。Wang等人^[18]利用MEMS工艺, 首次成功制备出与商业LED生产工艺完全兼容的具有光照和气敏功能的集成芯片。

光激发气体传感器的优势与潜力主要体现在以下3个方面。

(1) 集成潜力。散热和续航问题是所有便携式电子设备面临的困境。目前, 智能手机已经集成了人类5种基础感官功能中的触觉、视觉、听觉和语音功能, 只有与气味相关的嗅觉感官迟迟未能集成。主要原因就在于现有商业化热激发传感器的高温加热器会持续产热。一方面, 加热器产热会显著增加设备能耗, 降低电池续航性; 另一方面, 传感器的工作温度(200~300°C)也远超绝大多数电子元器件的最佳使用温度范围(0~35°C), 并影响周围器件的正常散热。若使用光激发气体传感器, 上述难题便能够得到解决。

(2) 安全性。光激发气体传感器室温工作的特性能够规避许多安全隐患。室温工作特性对人体十分友好, 避免了高温对人体的潜在危害。对便携式设备而言, 锂电池是最常用的电源, 其本身存在一定的爆炸风险, 附近高温热源的存在必然会加大这种风险。因此, 光激发气体传感器对于便携设备有着比热激发气体传感器更好的安全性。此外, 在密闭空间中进行易燃易爆气体的检测时, 对于防止传感器自身高温带来的爆燃风险, 光激发气体传感器也有着独特优势。

(3) 成本控制。随着科学技术的进步, 光源的选择十分丰富, 其中LED以其低廉的价格、丰富的波长范围和成熟的生产工艺成为光激发气敏研究的首选光源。研究表明, 现有的光激发气体传感器生产工艺已经能够与LED工艺兼容。使用成熟的工艺, 光激发气体传感器的生产成本将大大降低。

目前, 关于光激发气体传感器的综述还比较少。Espid和Taghipour^[13]对紫外光激发/辅助气体传感器的研究工作进行了汇总, 梳理了紫外光激发气敏材料的

研究脉络。Kumar等人^[22]将光激发气敏材料按照材料类型划分为金属氧化物半导体和二维材料(包括石墨烯和金属硫化物等),对光激发气敏材料的研究工作进行了详细列举与评述。Suh等人^[7]则以光激发气体传感器的微LED集成为出发点,汇总了光激发气体传感器的敏感材料研究和器件结构设计,指出了光激发气体传感器在结构上的发展方向。本文旨在从光源选择、材料与光源的匹配和器件结构3个方面入手,整体梳理目前光激发气体传感器研究的最新进展,同时介绍该领域的发展历程与研究脉络,希望为今后的光激发气体传感器研究提供思路。

1 光源的选择

光源是光激发气体传感器的重要组成部分。在最早的研究中,受限于技术条件,人们通常使用氙气灯在实验室中获得稳定的紫外线光源。之后,低压/中压汞灯也应用到光激发气体传感器中。由于氙灯和汞灯的限制,人们希望未来的光激发气体传感器能够使用廉价而易得的光源,因此,太阳光、室内环境光和LED等光源开始进入人们的视野。近年来,伴随着LED技术的不断成熟,光源在尺寸和价格上都有了巨大的进步。使用MEMS工艺,现有的微米级LED阵列已经实现批量生产,并在显示屏等领域大规模应用。微型LED的发展为光激发气体传感器的微型化和集成化带来可能。表1汇总了光激发气体传感器使用的光源,从能耗、尺寸和价格等多方面因素考量,目前LED光源已经成为制备光激发气体传感器最理想的光源。

根据光激发原理,为了从半导体价带激发足够多的电子到达导带,光子能量必须大于材料的禁带宽度。因此,光的种类是光源选择的另一个依据。图1展示了

光波长与光子能量的对应关系。光子能量最高的紫光光子能量约为3.1 eV,而常见的光激发气敏材料中带隙最宽的是SnO₂,其带隙宽度达到了约3.6 eV。此外,NiO、TiO₂等材料也有3.1 eV以上的带隙,这让紫外线几乎成为此类材料光激发的唯一选择,因此,紫外线发光二极管(UV-LED)成为光激发气体传感器研究中应用最广的光源。然而,紫外线对人体和其他电子元件有可能造成损害,且其光源相对来说并不容易得。人们希望能够使用更加便捷的可见光源作为光激发气体传感器的能量源,许多使用可见光波段LED作为光源的工作也开始出现。

2 光激发气敏材料

敏感材料是光激发气体传感器的核心。按照激发光源的颜色可以将光源划分为紫外区(>3.1 eV)、蓝紫光区(3.1~2.6 eV)、黄绿光区(2.6~2.2 eV)和红光区(2.2~1.6 eV)四个波段(图1),不同波段的光子能量对应不同带隙的敏感材料。通过掺杂、复合和形貌调控等方式,可进一步调节材料的原始禁带宽度,拓宽材料激发光源的波段,从而提升材料在光激发条件下的气敏性能。本文将针对不同的激发光源波长范围,对常见的金属氧化物半导体气敏材料按照原始禁带宽度进行分类,同时也对碳材料和部分材料复合体系进行分别论述。

2.1 带隙>3.1 eV的光激发气敏材料

在气敏材料的选择中,宽禁带金属氧化物半导体材料是最典型、最常见的。常用金属氧化物半导体气敏材料有SnO₂、NiO、ZnO和TiO₂等,它们的禁带宽度大都为>3.1 eV。受到禁带宽度的限制,这些材料主要使

表1 现有光源汇总及对比^{a)}

Table 1 Summary and comparison of current light sources

光源类型	尺寸(cm)	光照度(W/m ²)	能耗(W)	波段选择(nm)	价格(RMB)
汞灯(实验用)	(10~20)×Φ(2~5)	0~5000	100~5000	~200~2500	1000~20000
氙灯(实验用)	(10~20)×Φ(2~5)	>1000	100~5000	~200~1200	1000~20000
白炽灯	(10~20)×Φ(2~5)	~5	1~100	~400~800	5~50
室内环境光	—	—	—	—	—
日光	—	~1000	—	—	—
UV LED	(0.1~10)×(0.1~10)	~0.01	~0.1	250~380	~0.1~600
Vis-LED	(0.02~10)×(0.02~10)	~0.01	~0.1	380~800	~0.05~5

a) “—”表示数据无意义或无法精确测量

图1 光谱波长与频率、颜色和光子能量的关系^[23]

Figure 1 Wavelengths, frequencies and photon energies of different light colors^[23]

用UV激发。近年来,使用无纳米形貌单一组分材料的工作已经较少出现,为了增强材料的气敏性能,研究者会采取纳米形貌调控、贵金属修饰和掺杂等手段。

SnO₂是最早被用于光激发气敏研究的材料,也是为数不多投入商业化应用的气敏材料。Hyodo等人^[24]对贵金属修饰的SnO₂在UV照射下的NO₂响应性能进行了研究。在365 nm UV的激发下,不同材料的性能如图2(a)所示,其中0.05%(重量百分比)Pd修饰的SnO₂的性能最为优越。ZnO是另一种常见的光激发气敏材料,如图2(b)~(d)所示,Cui等人^[25]研究了纳米线、纳米片和纳米花3种不同纳米结构的ZnO材料对甲醛的响应性能。如图2(e)所示,在365 nm UV的激发下,ZnO纳米线表现出了最高的响应度和最快的响应/恢复速度,其对于甲醛的响应分别是纳米片和纳米花的6.7和2.5倍。Xu团队^[26]使用贵金属修饰ZnO纳米线(图2(f)),并对局域表面等离子共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)效应进行了研究;图2(g)所示的性能对比结果表明,贵金属修饰使材料性能有了大幅提高。LSPR效应产生的大量高能电子会跃迁至ZnO的导带,参与敏感材料表面的催化反应。此外,该效应会产生局部电场,加速光生电子/空穴对的分离,强化气敏响应。Li等人^[27]制备了中空TiO₂材料,在低功率UV-LED激发下获得了对ppm(1 ppm = 10⁻⁶)级甲醛的高响应,其响应曲线如图2(h)所示。然而,由于基线电阻过高等原因,TiO₂并不是常见的光激发气敏材料,相关研究工作并不多。Geng团队^[28]制备了NiO基可见光激发NO₂传感器,通过引入Ni³⁺,该材料对ppb(1 ppb = 10⁻⁹)级NO₂展现了如图2(i)所示的响应,其中氧空位浓度最高的样品在各个波段

可见光的激发下均取得了明显的气敏响应,但整体恢复性能依然有待提高。Yu等人^[29]使用NiO修饰TiO₂,制备了p-n结光激发气体传感器,提高了器件对乙醚的响应,进一步探明了NiO修饰TiO₂的最佳剂量比,并探究了气敏性能强化机理。上述所有材料中,ZnO由于气敏性能良好,且含有许多缺陷能级,能够被可见光激发,具有多方面的优势,因此,成为了目前最常用的光激发气敏材料。表2汇总了近年来相关材料的研究情况。

2.2 带隙3.1~2.6 eV的光激发气敏材料

禁带宽度在3.1~2.6 eV区间内的气敏材料中,最常用的是In₂O₃和WO₃,较窄的禁带宽度使这类材料能够吸收蓝光和紫光,并较早被用作可见光激发的材料。Shen团队^[36]使用In₂O₃介孔材料制备了如图3(a)所示的纳米棒阵列,并在365 nm UV照射下使用ppb级浓度的NO₂对材料气敏响应进行了测试,材料在测试中表现出如图3(b)所示的响应/恢复速度。Rumyantseva团队^[37]报道了蓝光激发下Ru掺杂In₂O₃材料抗湿度干扰能力,并讨论了Ru掺杂对抗湿度干扰能力带来的显著增强以及其影响机理,在不同湿度下材料对NO和NO₂的响应数据分别如图3(c), (d)所示。

禁带宽度为2.8 eV左右的WO₃是一种已经商用化的热激发敏感材料,人们对其光激发气敏传感性能进行了研究。Geng团队^[38]制备出一种PdO修饰的纳米WO₃,材料形貌如图3(e)所示;在蓝光的激发下,材料对H₂产生了如图3(f)所示的响应曲线。修饰后的材料相较于纯WO₃而言,气敏性能得到了进一步加强。Tomic等人^[14]引入3-氨丙基三乙氧硅烷(APTES)对WO₃进行

图 2 带隙>3.1 eV的气敏材料。(a) UV激发下不同贵金属修饰的SnO₂气敏性能^[24]；不同ZnO纳米材料的形貌(b-d)和气敏性能(e)^[25]；Au修饰的ZnO透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)照片(f)以及该材料(黑线)与纯ZnO材料(红线)气敏性能对比(g)^[26]；(h) 中空结构TiO₂材料的气敏响应^[27]；(i) 不同波段光激发下NiO材料的室温气敏性能^[28]

Figure 2 Results of sensitive materials with bandgaps >3.1 eV. (a) Responses of SnO₂ decorated with different noble metals under UV-illumination^[24], ZnO with different nanostructures (b-d) and their gas-sensing responses (e)^[25]; TEM image showing Au-nanoparticle decorated ZnO (f) and gas sensing properties of pure ZnO (red line) and Au-nanoparticle decorated ZnO (black line) (g)^[26]; (h) response curve of hollow TiO₂ microspheres^[27]; (i) sensing behaviors of NiO under illumination of lights with different wavelengths at room temperature^[28]

表 2 带隙宽度>3.1 eV的光激发气敏材料^{a)}

Table 2 Performances of light-activated gas sensing materials with bandgaps >3.1 eV

材料	待测气体	光源	光照度	合成方法	响应度	参考文献
多层SnO ₂	NO ₂	365 nm	3.09 mW/cm ²	溶剂热	5	[3]
SnO ₂	NO ₂	365 nm	0.5 μW/mm ²	变质生长/热氧化	3	[30]
Pt(Pd)/SnO ₂	5 ppm NO ₂	365 nm	7 mW/cm ²	溶剂热	3400	[24]
C量子点/NiO	30 ppm CH ₄	UV	—	溶剂热	—	[31]
NiO	372 ppb NO ₂	可见光	—	溶剂热	0.89	[28]
ZnO	100 ppm甲醛	365 nm	—	溶剂热	12.61	[25]
ZnO	50 ppm NO ₂	365 nm	—	溶剂热	15	[32]
ZnO纳米线	100 ppm甲醛	365 nm	—	溶剂热	12.61	[25]
ZnO纳米棒	30 ppb臭氧	370 nm	—	溶剂热	0.44	[33]
ZnO/Au NP	6 ppm NO _x	白光	100 mW/cm ²	溶剂热	0.78	[34]
Au-ZnO	500 ppm乙醇	白光	6 mW/cm ²	热蒸发	62	[26]
ZnO/纳米Ag颗粒	5 ppm NO ₂	470 nm	75 mW/cm ²	溶剂热	1.54	[35]
TiO ₂ 纳米球	5 ppm甲醛	365 nm	—	溶剂热	—	[27]
NiO@TiO ₂	50 ppm乙醚	365 nm	36 W/m ²	球磨	31.02	[29]
C量子点/NiO	30 ppm CH ₄	UV	—	溶剂热	—	[31]

a) “—”表示数据未在文献中给出

图3 带隙范围为3.1~2.6 eV的光激发气敏材料。In₂O₃纳米线阵列的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)形貌照片(a)和气敏性能(b)^[36]。In₂O₃+RuITP式样在干/湿环境下对NO(c)和NO₂(d)的室温气敏响应性能^[37]。Pd修饰WO₃的(e)SEM形貌及(f)对H₂的气敏性能^[38]。APTES@WO_{3-x}的形貌(g)和对乙醇的响应数据(h)^[14]。

Figure 3 Results of gas sensing materials with bandgaps of 3.1~2.6 eV SEM image (a) and gas sensing properties of In₂O₃ nanorod arrays (b)^[36]. Response of In₂O₃, In₂O₃+RuITP samples to NO (c) and NO₂ (d) in dry and humid air at room temperature^[37]. SEM image (e) and gas sensing properties (f) of PdO-decorated WO₃ to H₂^[38]. SEM image (g) and gas sensing properties (h) of APTES@WO_{3-x} to ethanol^[14].

修饰, 修饰后的材料形貌如图3(g)所示, 并对材料在365 nm UV照射下的气敏响应进行了研究。图3(h)的响应曲线表明, APTES@WO_{3-x}材料对乙醇表现出了远高于WO₃的响应。利用有机物是材料修饰的新思路之一, 特别是有机物中特异性基团的存在, 使其在提升材料选择性方面具有较大的潜力。虽然带隙在3.1~2.6 eV的材料已经能够吸收蓝紫光, 但出于性能的考量, 大多数工作仍然对其使用UV激发。相关工作被整理在表3中。

2.3 带隙2.6~2.2 eV的光激发气敏材料

2.6~2.2 eV的带隙与黄绿光区对应。该带隙范围内有潜力的光激发气敏材料较少。CdS(带隙2.4 eV)是一

种新兴的气敏材料, 目前相关研究较少。为了克服CdS电导率低、化学催化性能不足的问题, Li等人^[42]制备了高度取向性的CdS纳米片阵列。该工作突破性地实现了CdS纳米片阵列良好的气敏性能和较强的抗湿度干扰能力。图4(a), (b)分别展示了CdS纳米片阵列的形貌与气敏性能。只有少数工作会聚焦纯CdS的气敏性能, 在大多数涉及CdS的工作中, 它都被用作修饰材料。

2.4 带隙2.2~1.6 eV的光激发气敏材料

在太阳光中, 红光区的占比高达~50%。为了更好地利用太阳能, 人们希望进一步降低光激发气敏材料

表 3 带隙宽度3.1~2.6 eV的光激发气敏材料^{a)}

Table 3 Performances of light-activated gas sensing materials with bandgaps of 3.1–2.6 eV

材料	待测气体	光源	光照度	合成方法	响应度	参考文献
ZnO/In ₂ O ₃	0.7 ppm NO ₂	365 nm	5 mW/cm ²	溶剂热	117	[39]
介孔In ₂ O ₃	800 ppb NO ₂	365 nm	—	溶剂热	14.9	[36]
Ru/In ₂ O ₃	NO/NO ₂	470 nm	—	溶剂热	—	[37]
In ₂ O ₃ 纳米棒	800 ppb NO ₂	365 nm	—	溶剂热	14.9	[36]
In ₂ O ₃	50 ppm NO ₂	365 nm	1.2 mW/cm ²	溶剂热	219	[40]
PdO-WO ₃	40 ppm H ₂	可见光	—	溶剂热	8.02	[42]
APTES@WO _{3-x}	10 ppm NO ₂	365 nm	1800 mW/cm ²	溶剂热/化学气相沉积(CVD)	5.5	[14]
APTES@WO _{3-x}	80 ppm乙醇	365 nm	1800 mW/cm ²	溶剂热/CVD	15	[14]
PdO/WO ₃	40 ppm H ₂	可见光	—	溶剂热	5.9	[38]
WO ₃	400 ppb NO ₂	430 nm	—	溶剂热	92	[41]

a) “—”表示数据未在文献中给出

图 4 CdS纳米片的TEM形貌(a)和在绿光激发下对不同浓度NO₂的气敏响应(b)^[42]Figure 4 TEM image (a) and response-recovery curve (b) of CdS nanoflakes to different NO₂ concentrations under illumination of green light^[42]

的带隙宽度. 因此, 带隙更窄的金属硫化物进入了人们的视野. 禁带宽度为2.1 eV的SnS₂和带隙约为1.9 eV的MoS₂(多层结构)都是光激发气敏研究的热点材料. 如图5(a)所示, Gu等人^[43]研究了SnS₂纳米片在不同激发条件下对8 ppm NO₂气敏响应的差异. 如图5(b)所示, 在60°C下使用绿光照射为材料带来的激发效果与110°C的热激发大致相似. 此外, 光线照射也对该传感器的响应和恢复速度有着显著的增强作用. Kang等人^[44]在硅基底上制备出了MoS₂气敏芯片, 并对其气敏性能进行了研究(图5(c)). 光激发对金属硫化物材料恢复性能的提升是该工作的一大亮点: 在常温下使用UV照射后, MoS₂对10 ppm NO₂的响应在44 s内恢复正常. 对于窄带半导体的光激发甚至拓展到了近红外(near infrared, NIR)波段. Xia团队^[45]使用微波溶剂热法制备出富

硫空位的MoS₂材料(SV-MoS₂)(图5(d)), 并使用ZnO量子点修饰. 如图5(e)所示, 在NIR的激发下材料展现出对ppb级NO₂的良好响应. 这表明光激发是解决金属硫化物自身恢复性问题比较有潜力的一种途径. 许多金属硫化物自身具有片状的二维结构, 具有较高的比表面积, 十分利于气敏反应的发生. 但化学稳定性不佳、恢复性能不足以及热稳定性较差也严重制约了金属硫化物在气敏材料领域的进一步发展. 如何解决上述问题是金属硫化物光激发气体传感器的下一步研究目标. 表4汇总了近期对金属硫化物光激发气敏性能的研究.

2.5 复合材料

除了上述单一材料为主的体系, 研究者也尝试通过材料复合来调节材料的光激发气敏性能. 金属氧化

图5 带隙2.2~1.6 eV的光激发气敏材料。(a) SnS₂的纳米形貌; (b) SnS₂纳米片在光热双重激发和热激发下的气敏性能^[43]; (c) MoS₂材料对1~10 ppm浓度NO₂的气敏性能^[44]; SV-MoS₂/ZnO材料的形貌(d)和对10~200 ppb浓度NO₂的响应(e)^[45]

Figure 5 Results of gas sensing materials with bandgaps of 2.2–1.6 eV. TEM image (a) and gas sensing properties (b) of SnS₂ nanosheets^[43]; (c) sensor response of MoS₂ to various NO₂ concentrations ranging from 1 to 10 ppm^[44]; (d) SEM image of the SV-MoS₂ sample; (e) dynamic response curves of the sensor based on SV-MoS₂/ZnO to 10–200 ppb of NO₂^[45]

表4 金属硫化物基光激发气敏材料^{a)}

Table 4 Performances of different light-activated metal sulphide materials

材料	待测气体	光源	光照度(mW/cm ²)	合成方法	响应度	参考文献
MoS ₂	100 ppm NO ₂	365 nm	1.2	CVD	0.35	[46]
MoS ₂	5 ppm NO ₂	280 nm	0.345	CVD	0.52	[44]
MoS ₂ 三维纳米结构	2 ppm NO	365 nm	—	CVD	4.70	[47]
MoS ₂ /石墨烯	NO ₂	660 nm	60.9	CVD	0.33	[48]
Au-WS ₂	250 ppb NO ₂	530 nm	—	溶剂热	0.20	[49]
SnS ₂	5 ppm NO ₂	405 nm	—	CVD	0.34	[50]
SnS ₂ 纳米片	8 ppm NO ₂	蓝光	187	溶剂热	10.80	[43]

a) “—”表示数据未在文献中给出

物半导体异质结是一种经典的复合体系, 能带结构合适的半导体材料相互配合, 能够令能带弯曲^[2], 降低材料体系所需的激发光子能量^[51]。常见的光激发气敏材料, 如SnO₂、ZnO、TiO₂、In₂O₃和WO₃等, 都是n型半导体, p型光激发气敏材料种类相对较少。因此, 异质结的制备以n-n结最常见。有研究制备了TiO₂中空球体(图6(a))^[27]和TiO₂@SnO₂双层中空(图6(b))n-n异质结^[52], 并对比了其气敏性能。如图6(c)所示, 在UV的激发下, 与单组元成分为主的材料体系相比, 异质结结构提升了对ppm级有机易挥发气体(volatile organic compounds, VOCs)的气敏性能。Geng等人^[2]探究了不同波段可见光对不同工艺参数下n-n型CdS/ZnO异质结气敏

性能的影响, 并分析了其能带弯曲的情况。如图6(d)所示, 弯曲的能带降低了ZnO内电子的激发条件, 增强了异质结的气敏响应。碳材料也是复合体系中常见的材料。碳材料以窄禁带半导体和导体为主, 同样能够在异质结中起到弯曲能带、降低电子激发能量的作用。同时, 石墨烯等二维材料的高比表面积也能够增强气体吸附。Huang等人^[53]利用还原氧化石墨烯(rGO)与SnS₂的复合(图6(e)), 成功在红光下实现了ppb级的NO₂响应, 得到了图6(f)所示的响应曲线。红光的低光子能量特性使其很少被成功用于光激发气体传感器中, 该工作利用碳材料强化红光激发性能的思路十分具有借鉴意义。表5汇总了复合光激发气敏材料的研究工作。

图6 复合光激发气敏材料。TiO₂中空球体(a)^[27]和TiO₂@SnO₂(b)的TEM照片^[52]; (c) 基于TiO₂@SnO₂中空纳米球和纯TiO₂纳米球的传感器的气敏响应曲线; (d) CdS/ZnO异质结的能带弯曲^[2]; SnS₂/rGO的SEM形貌照片(e)及气敏响应(f)^[53]

Figure 6 Results of gas sensing composite materials. TEM images of hollow TiO₂ nanospheres (a)^[27] and hollow TiO₂@SnO₂ nanospheres (b)^[52]; (c) response curves of sensors based on hollow TiO₂@SnO₂ nanospheres and pure TiO₂ nanospheres; (d) band bending of the CdS/ZnO heterojunction^[2]; SEM image (e) and the response curve (f) of the SnS₂/rGO composite^[53]

表5 复合光激发气敏材料

Table 5 Performances of different light-activated gas sensing composite materials

材料	测试气体	光源	光照度(mW/cm ²)	合成方法	响应度	参考文献
SnO ₂ /ZnO	30 ppm 甲醛	365 nm	0.85	溶剂热	40	[5]
ZnO/In ₂ O ₃	0.7 ppm NO ₂	365 nm	5	溶剂热	117	[39]
TiO ₂ @SnO ₂	10 ppm 甲醛	365 nm	2.5	溶剂热	20	[52]
Pd-WO ₃ /石墨烯/Si	4%(vol) H ₂	980 nm	—	溶剂热	0.20	[54]
Sv-MoS ₂ /ZnO	0.2 ppm NO ₂	780 nm	0.71	微波溶剂热	0.03	[45]
n-MoS ₂ /p-GaN 异质结	50 ppm NO	367 nm	5.6	CVD	0.65	[51]
WS ₂ -rGO	1 ppm NO ₂	430 nm	270	Hummer法	1.27	[55]
MoS ₂ /石墨烯	NO ₂	660 nm	60.9	CVD	0.03	[48]
SnS ₂ /rGO	10 ppb NO ₂	650 nm	1	溶剂热	5.86	[53]

3 结构与器件集成

器件结构与器件集成是光激发气体传感器从实验室走向应用的必经之路。由于引入了光源作为敏感材料激发的能量源,光源与气敏器件的结合成为光激发气体传感器设计面临的全新挑战。目前,光激发气体传感器使用的光照结构如图7所示,主要分为顶照式

和底照式两种^[18]。

目前,使用最为广泛的是图7(a)所示的顶照式结构。将外部光线垂直照射到敏感材料表面,能够最大程度提高光能利用率,让材料获得更好的激发效果。然而,顶照式器件需要在光源与敏感层间留出气体通路,光源与敏感层分离,会造成器件尺寸较大,集成度较差,

挤占便携式电子设备中的宝贵空间。

为了进一步减小尺寸, Casals团队^[17]设计了如图7(b)所示的底照式结构, 将发光层集成于敏感层和基底之间, 从敏感层底部提供光照。集成了455 nm LED光源和气敏芯片的新构型光激发气体传感器以ZnO作为敏感层, 实现了对ppb级NO₂的探测。如图8(a)所示, 该器件发光层尺寸约为数毫米, 比商用热激发气体传感器芯片(1 mm×1 mm)略大, 在尺寸上仍有进一步提升的

空间。此外, 由于LED层和敏感层在基底同一侧直接贴合, 敏感层制备和封装工艺带来的物理化学环境变化会直接作用于LED发光层, 包括酸碱性、高温和机械损伤等, 都有可能直接对LED层造成影响。为了避免上述问题, Cho等人^[21]制备了一种微型底照式器件结构, 如图8(b)所示, 发射390 nm UV的微型LED光源与ZnO基气敏芯片被集成于蓝宝石衬底。为避免LED层与敏感层的直接接触, 保护LED层, Cho等人^[21]通过CVD在

图7 光激发气体传感器的光照结构。(a) 顶照式; (b), (c) 底照式

Figure 7 Schematic illustrations of top-light exposure (a) and bottom-light exposure (b), (c)

图8 光激发气体传感器器件结构。(a) 底照式光激发ZnO基NO₂传感器^[17]; (b) 微LED平台上制备的光激发气体传感器示意图^[17]; 刻蚀并生长ZnO前(c)后(d)的器件结构^[21]; (e) 透明蓝宝石衬底上制备的光激发气体传感器阵列^[18]; (f) 在聚酰亚胺(PI)基底上制备的基于In₂O₃纳米线阵列的柔性透明传感器^[56]

Figure 8 Structures of light-activated gas sensors. (a) ZnO-based gas sensor activated by the light from the bottom^[17]; (b) light-activated gas sensors on a micro-LED^[17]; device structure before (c) and after (d) etching and growing of ZnO nanowires^[21]; (e) schematic illustration of light-activated gas sensor array fabricated on transparent sapphire wafer^[18]; (f) flexible and transparent sensors based on an array of parallel In₂O₃ nanowires on PI substrate^[56]

LED层和敏感层之间沉积了500 nm厚度的SiO₂隔绝层(图8(c)). 然而, CVD工艺导致SiO₂层完全覆盖LED的电极, 需要额外利用刻蚀技术使电极重新暴露(图8(d)), 导致工艺复杂度增加.

Wang等人^[18]进一步改进了器件结构, 设计出如图7(c)所示的底照式光激发气体传感器结构, 敏感层和LED分置于透明基底两侧的设计完全隔绝了敏感层制备工艺对LED发光层可能造成的损坏. 如图8(e)所示, Wang等人^[18]设计并制作了具有紫外光LED和ZnO纳米棒阵列结构的集成微芯片, 该器件可以产生280 nm的深紫外光, 并可在原位光激发状态下进行气敏性能测试. 该器件的制备工艺与半导体的CMOS工艺兼容, 在一个2英寸(1英寸=2.54 cm)的蓝宝石晶圆上可以集成~2600片微芯片.

随着可穿戴设备需求的不断增加, 全柔性光激发气体传感器也受到了人们的关注. Wang等人^[56]以柔性透明材料作为基底、氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)导电玻璃为电极、原位生长的In₂O₃纳米线为敏感层, 制备了能够在弱光环境下实现响应的柔性光激发气体传感器(图8(f)). 该器件能够被全波段可见光激发, 贴合在手机屏幕上时, 能完全利用手机屏幕光对ppb级浓度

的NO₂气体产生响应.

4 结论及展望

本文从材料和器件两个角度, 对光激发气敏材料的研究进展进行了总结. 从使用UV激发ZnO开始, 通过对现有材料的改性和新材料的开发, 人们对光激发气敏材料进行着不断的改进, 同时将研究拓展到器件设计和集成领域. 在材料方面, 金属氧化物仍然是目前研究最广、应用价值最大的一类气敏材料, 而禁带较窄的金属硫化物、钙钛矿以及石墨烯等则越来越多地被用于可见光激发气敏材料. 此外, 人们也逐渐认识到器件设计和制造工艺设计的重要性, 并在该领域开展了许多卓有成效的研究. 总的来说, 为了开发有应用价值的新一代光激发气体传感器, 研究人员应当继续聚焦以下几个方面: (1) 探究更详尽的光激发气敏材料的气敏机理; (2) 建立光激发气敏材料和器件的性能测试标准; (3) 研究更合理的器件制备方法. 假以时日, 我们有理由相信, 光激发气体传感器的相关研究能够实现从实验室到生产线的技术转化. 光激发气体传感器能够真正发挥自身独特优势, 为气体传感器的应用带来更多可能.

参考文献

- 1 Zhu L, Zeng W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sens Actuat A-Phys*, 2017, 267: 242–261
- 2 Geng X, Zhang C, Debligny M. Cadmium sulfide activated zinc oxide coatings deposited by liquid plasma spray for room temperature nitrogen dioxide detection under visible light illumination. *Ceram Int*, 2016, 42: 4845–4852
- 3 Liu B, Luo Y, Li K, et al. Room-temperature NO₂ gas sensing with ultra-sensitivity activated by ultraviolet light based on SnO₂ monolayer array film. *Adv Mater Interfaces*, 2019, 6: 1900376
- 4 Liu L, Li X, Dutta P K, et al. Room temperature impedance spectroscopy-based sensing of formaldehyde with porous TiO₂ under UV illumination. *Sens Actuat B-Chem*, 2013, 185: 1–9
- 5 Park S, An S, Mun Y, et al. UV-enhanced NO₂ gas sensing properties of SnO₂-core/ZnO-shell nanowires at room temperature. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 4285–4292
- 6 Park S, Sun G J, Jin C, et al. Synergistic effects of a combination of Cr₂O₃-functionalization and UV-irradiation techniques on the ethanol gas sensing performance of ZnO nanorod gas sensors. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 2805–2811
- 7 Suh J M, Eom T H, Cho S H, et al. Light-activated gas sensing: A perspective of integration with micro-LEDs and plasmonic nanoparticles. *Mater Adv*, 2021, 2: 827–844
- 8 Wang H, Ma J, Zhang J, et al. Gas sensing materials roadmap. *J Phys-Condens Matter*, 2021, 33: 303001
- 9 Melnick D A. Zinc oxide photoconduction, an oxygen adsorption process. *J Chem Phys*, 1957, 26: 1136–1146
- 10 Saura J. Gas-sensing properties of SnO₂ pyrolytic films subjected to ultraviolet radiation. *Sens Actuat B-Chem*, 1994, 17: 211–214
- 11 Gulyaev A M, Van L V, Sarach O B, et al. Light-enhanced sensitivity of SnO_{2-x} gas sensors. *Semiconductors*, 2008, 42: 726–730
- 12 Gu D, Li X, Wang H, et al. Light enhanced VOCs sensing of WS₂ microflakes based chemiresistive sensors powered by triboelectric nengenerators. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 256: 992–1000
- 13 Espid E, Taghipour F. UV-LED photo-activated chemical gas sensors: A review. *Crit Rev Solid State Mater Sci*, 2017, 42: 416–432
- 14 Tomić M, Fohlerova Z, Gràcia I, et al. UV-light activated APTES modified WO_{3-x} nanowires sensitive to ethanol and nitrogen dioxide. *Sens Actuat B-Chem*, 2021, 328: 129046

- 15 Li W, Guo J, Cai L, et al. UV light irradiation enhanced gas sensor selectivity of NO₂ and SO₂ using rGO functionalized with hollow SnO₂ nanofibers. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 290: 443–452
- 16 Huang Y, Jiao W, Chu Z, et al. SnS₂ quantum dot-based optoelectronic flexible sensors for ultrasensitive detection of NO₂ down to 1 ppb. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 25178–25188
- 17 Casals O, Markiewicz N, Fabrega C, et al. A parts per billion (ppb) sensor for NO₂ with microwatt (μW) power requirements based on micro light plates. *ACS Sens*, 2019, 4: 822–826
- 18 Wang X X, Zhang S, Liu Y, et al. Light-excited chemiresistive sensors integrated on LED microchips. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 16545–16553
- 19 Ramgir N S, Mulla I S, Vijayamohan K P. A room temperature nitric oxide sensor actualized from Ru-doped SnO₂ nanowires. *Sens Actuat B-Chem*, 2005, 107: 708–715
- 20 Park S, An S, Ko H, et al. Synthesis of nanograined ZnO nanowires and their enhanced gas sensing properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 3650–3656
- 21 Cho I, Sim Y C, Cho M, et al. Monolithic micro light-emitting diode/metal oxide nanowire gas sensor with microwatt-level power consumption. *ACS Sens*, 2020, 5: 563–570
- 22 Kumar R, Liu X, Zhang J, et al. Room-temperature gas sensors under photoactivation: From metal oxides to 2D materials. *Nano-Micro Lett*, 2020, 12: 164
- 23 Amateur Astronomers Group. Amateur astronomers group electromagnetic spectrum page. 2021, <http://www.astronomersgroup.org/EMSpectrum.html>
- 24 Hyodo T, Urata K, Kamada K, et al. Semiconductor-type SnO₂-based NO₂ sensors operated at room temperature under UV-light irradiation. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 253: 630–640
- 25 Cui J, Shi L, Xie T, et al. UV-light illumination room temperature HCHO gas-sensing mechanism of ZnO with different nanostructures. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 227: 220–226
- 26 Xu F, Lü H F, Wu S Y, et al. Light-activated gas sensing activity of ZnO nanotetrapods enhanced by plasmonic resonant energy from Au nanoparticles. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 259: 709–716
- 27 Li X, Li X, Wang J, et al. Highly sensitive and selective room-temperature formaldehyde sensors using hollow TiO₂ microspheres. *Sens Actuat B-Chem*, 2015, 219: 158–163
- 28 Geng X, Lahem D, Zhang C, et al. Visible light enhanced black NiO sensors for ppb-level NO₂ detection at room temperature. *Ceram Int*, 2019, 45: 4253–4261
- 29 Yu X, Xie C, Yang L, et al. Highly photoactive sensor based on NiO modified TiO₂ porous film for diethyl ether. *Sens Actuat B-Chem*, 2014, 195: 439–445
- 30 Comini E, Faglia G, Sberveglieri G. UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures. *Sens Actuat B-Chem*, 2001, 78: 73–77
- 31 Carbone M. CQDs@NiO: An efficient tool for CH₄ sensing. *Appl Sci*, 2020, 10: 6251
- 32 Su X, Duan G, Xu Z, et al. Structure and thickness-dependent gas sensing responses to NO₂ under UV irradiation for the multilayered ZnO micro/nanostructured porous thin films. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 503: 150–158
- 33 Joshi N, da Silva L F, Shimizu F M, et al. UV-assisted chemiresistors made with gold-modified ZnO nanorods to detect ozone gas at room temperature. *Microchim Acta*, 2019, 186: 418
- 34 Chakrabarty P, Banik M, Gogurla N, et al. Light trapping-mediated room-temperature gas sensing by ordered ZnO nano structures decorated with plasmonic Au nanoparticles. *ACS Omega*, 2019, 4: 12071–12080
- 35 Zhang Q, Xie G, Xu M, et al. Visible light-assisted room temperature gas sensing with ZnO-Ag heterostructure nanoparticles. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 259: 269–281
- 36 Shen Y, Zhong X, Zhang J, et al. *In-situ* growth of mesoporous In₂O₃ nanorod arrays on a porous ceramic substrate for ppb-level NO₂ detection at room temperature. *Appl Surf Sci*, 2019, 498: 143873
- 37 Nasriddinov A, Rumyantseva M, Konstantinova E, et al. Effect of humidity on light-activated NO and NO₂ gas sensing by hybrid materials. *Nanomaterials*, 2020, 10: 915
- 38 Geng X, Luo Y, Zheng B, et al. Photon assisted room-temperature hydrogen sensors using PdO loaded WO₃ nanohybrids. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42: 6425–6434
- 39 Wang H, Zhou L, Liu Y, et al. UV-activated ultrasensitive and fast reversible ppb NO₂ sensing based on ZnO nanorod modified by constructing interfacial electric field with In₂O₃ nanoparticles. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 305: 127498
- 40 Ma H, Yu L, Yuan X, et al. Room temperature photoelectric NO₂ gas sensor based on direct growth of walnut-like In₂O₃ nanostructures. *J Alloys Compd*, 2019, 782: 1121–1126
- 41 Giancaterini L, Emamjomeh S M, De Marcellis A, et al. NO₂ gas response of WO₃ nanofibers by light and thermal activation. *Procedia Eng*, 2015,

120: 791–794

- 42 Li H Y, Yoon J W, Lee C S, et al. Visible light assisted NO₂ sensing at room temperature by CdS nanoflake array. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 255: 2963–2970
- 43 Gu D, Wang X, Liu W, et al. Visible-light activated room temperature NO₂ sensing of SnS₂ nanosheets based chemiresistive sensors. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 305: 127455
- 44 Kang Y, Pyo S, Jo E, et al. Light-assisted recovery of reacted MoS₂ for reversible NO₂ sensing at room temperature. *Nanotechnology*, 2019, 30: 35550435
- 45 Xia Y, Hu C, Guo S, et al. Sulfur-vacancy-enriched MoS₂ nanosheets based heterostructures for near-infrared optoelectronic NO₂ sensing. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3: 665–673
- 46 Kumar R, Goel N, Kumar M. UV-activated MoS₂ based fast and reversible NO₂ sensor at room temperature. *ACS Sens*, 2017, 2: 1744–1752
- 47 Chen Y Z, Wang S W, Yang C C, et al. An indoor light-activated 3D cone-shaped MoS₂ bilayer-based NO gas sensor with ppb-level detection at room-temperature. *Nanoscale*, 2019, 11: 10410–10419
- 48 Pham T, Li G, Bekyarova E, et al. MoS₂-based optoelectronic gas sensor with sub-parts-per-billion limit of NO₂ gas detection. *ACS Nano*, 2019, 13: 3196–3205
- 49 Polyakov A Y, Kozlov D A, Lebedev V A, et al. Gold decoration and photoresistive response to nitrogen dioxide of WS₂ nanotubes. *Chem Eur J*, 2018, 24: 18952–18962
- 50 Yan W J, Chen D Y, Fuh H R, et al. Photo-enhanced gas sensing of SnS₂ with nanoscale defects. *RSC Adv*, 2019, 9: 626–635
- 51 Reddeppa M, Park B G, Murali G, et al. NO_x gas sensors based on layer-transferred n-MoS₂/p-GaN heterojunction at room temperature: Study of UV light illuminations and humidity. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 308: 127700
- 52 Zhang S, Zhao L, Huang B, et al. UV-activated formaldehyde sensing properties of hollow TiO₂@SnO₂ heterojunctions at room temperature. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 319: 128264
- 53 Huang Y, Jiao W, Chu Z, et al. Ultrasensitive room temperature ppb-level NO₂ gas sensors based on SnS₂/rGO nanohybrids with P-N transition and optoelectronic visible light enhancement performance. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 8616–8625
- 54 Chen M, Zou L, Zhang Z, et al. Tandem gasochromic-Pd-WO₃/graphene/Si device for room-temperature high-performance optoelectronic hydrogen sensors. *Carbon*, 2018, 130: 281–287
- 55 Paolucci V, Emamjomeh S M, Ottaviano L, et al. Near room temperature light-activated WS₂-decorated rGO as NO₂ gas sensor. *Sensors*, 2019, 19: 2617
- 56 Wang X X, Li H Y, Guo X. Flexible and transparent sensors for ultra-low NO₂ detection at room temperature under visible light illumination. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 14482–14490

Summary for “光激发气体传感器”

Light-activated gas sensors

Qitong Li^{1†}, Xiaoxue Wang^{1†}, Huayao Li² & Xin Guo^{1*}¹ State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;² School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding author, E-mail: xguo@hust.edu.cn

With continuous improvements of people's life quality in recent years, application scenarios of gas sensors are expanding into many emerging fields, such as environmental monitoring, explosion detection, lithium-ion battery monitoring, olfactory simulation, personal healthcare monitoring, breath analysis and virtual reality (VR). However, gas sensors based on metal oxide semiconductors should mostly work at high temperatures. The high working temperature possesses safety concerns and high energy consumption, which hinder the applications of gas sensors in many fields. All the above problems can be effectively solved by light-activated sensors working at room temperature. Since no precious metals are needed to fabricate the heaters of the sensors, the production cost is greatly reduced, and the removal of the heaters can also directly reduce the energy consumption. More importantly, light-activated gas sensors have excellent room-temperature performances, thus avoiding the safety hazards associated with high operating temperatures. This review summarizes major efforts made for the development of light-activated gas sensors and gives a general overview of the progress. Firstly, different types of light sources are compared. LED is the ideal light source for light-activated gas sensors because of its small size, low price, mature manufacturing technology, multi-wavelength options and many other advantages. Secondly, gas sensing materials with different bandgaps are summarized. Gas sensing properties of light-activated sensing materials with different bandgaps are evaluated to provide readers a quick survey of light wavelengths and corresponding sensing materials. With bandgaps >3.1 eV, materials like SnO_2 , TiO_2 , NiO and ZnO can be activated by UV. Due to its high photon energy, UV is the most commonly used excitation light source. However, UV increases the risk of developing melanoma and skin cancer. Besides, in the solar radiation, the UV component ($\lambda = 200\text{--}400$ nm) is only 5%–7% of the total energy, while the major component (ca. 50%) is visible lights ($\lambda = 400\text{--}710$ nm). Therefore, it is beneficial to develop gas sensors that operate under visible lights. With bandgaps of 3.1–2.6 eV (WO_3 and In_2O_3), 2.6–2.2 eV (CdS) and 2.2–1.6 eV (MoS_2 and SnS_2), visible lights (blue, green and red) can be applied as the energy source for gas sensing reactions. To further enhance the gas-sensing performances of light-activated gas sensors, methods like synthesizing nano/micro-structures, decorating noble metals and compositing different materials are applied. Thirdly, device structure design for light-activated gas sensors and device integration are discussed. Low cost, simple manufacture but good performances are primary requirements for the structure design. Three different device structures are reported and small-scale productions are realized. However, in-depth researches and explorations are still needed to further optimize the device structure. Finally, a perspective towards the development and industrialization of light-activated gas sensors is provided.

light-activation, gas sensor, structural design, bandgapdoi: [10.1360/TB-2021-1075](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1075)