

# 光纤气敏传感材料 $\text{SnO}_2$ 的光学特性研究\*

李文权 郭斯淦 郑顺璇 余永安  
(广州中山大学物理系, 510275) (香港浸会学院物理系)

**提要:** 本文研究了二氧化锡在某些可燃性气体中的光学特性。发现在不同浓度的甲醇、丙酮、氨蒸气下, 二氧化锡有不同的透射光谱。在可见及近红外区, 其透射强度随气体浓度的增加而增加, 并对不同波长有不同的灵敏度。

**关键词:** 气敏光学, 二氧化锡

## Study of optical characteristics of $\text{SnO}_2$ as optical fiber gas sensing material

*Li Wenquan, Guo Sigang, Zheng Shunxuan*  
(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou)

*Yu Yong'an*  
(Department of Physics, Baptist College, Hongkong)

**Abstract:** In this paper, the optical characteristics of  $\text{SnO}_2$  in some combustible gas is studied, the authors discovered different transmission spectra in different concentrations of methanol, acetone and ammonia vapor, the increase of transmission intensity with the increase of gas concentration in visible and near infrared ranges.

**Key words:** gas sensing optics, tin dioxide

### 一、引言

光学纤维传感技术是80年代兴起的一种新型的传感技术。它可实现遥测、现场无电接触, 因而利用它对可燃和有毒气体的检测是近年引人注目的课题。而利用二氧化锡的电阻变化来测量可燃性气体浓度的现象已发现半个世纪, 并已制成产品, 但其气体选择性差, 结构复杂, 仍有电接触, 并且尚未明了其气敏机理。我们于1988年观察到二氧化锡薄膜的气敏性能与光的透过率有关, 并试用于乙醇蒸气的光纤传感检测, 取得了成功<sup>[1,2]</sup>。这样, 有希望大大简化现有的“气敏-电阻”式器件结构, 不必使用黄金, 无电接触, 又比现有的光纤气敏传感器的气敏材料耐用, 并缩小了体积。可从波长或其它光学参数方面, 提供更多的气体选择的途径。

本文是在上述工作基础上深入探索, 研究了二氧化锡在甲醇、丙酮、氨蒸气环境下的透射光谱性能, 得出了有用的结果, 为气敏的气体选择性开辟了新的途径。

收稿日期: 1989年12月5日; 修改稿收到日期: 1990年3月20日。

\* 本工作获广东省科学基金资助。

## 二、样品制备及实验装置

实验样品二氧化锡薄膜是用高温喷涂法镀在透光玻璃基片上。先把玻璃基片用酸、碱液清洗干净,然后用去离子水清洗、吹干。把干净的玻璃片放在高温炉内,加温至  $450\sim 500^{\circ}\text{C}$  左右,用喷枪把四氯化锡液喷涂在玻璃基片上,便可生成二氧化锡膜。适当控制便可得到预期的厚度,一般以  $20\ \mu\text{m}$  厚为宜,它的气敏灵敏度较好。并且样品的牢固度也较好。在水中浸泡三个月也不脱落。

二氧化锡薄膜的透射光谱是用 UV-240 型紫外、可见、近红外自动扫描分光光度计扫描而成。扫描范围为  $190\ \text{nm}$  至  $900\ \text{nm}$ 。该仪器是双光路分光光度计,因此,我们在参考池内放置与样品基片同一厚度同一牌号的玻片,并灌注与样品池同一浓度的同样气体,以保证所得的光谱是二氧化锡引起的气敏光谱。

## 三、实验结果与分析

图 1 是二氧化锡薄膜在常压下洁净空气中的透射光谱曲线。显然在  $312\ \text{nm}$  处存在一个强吸收峰。Houston<sup>[3]</sup> 认为,  $\text{SnO}_2$  的禁带宽度为  $4\ \text{eV}$ , 所以  $312\ \text{nm}$  应为其本征吸收边。此外,在其长波侧还有若干个小吸收峰,它与 Houston 所测得的禁带内能级分布相对应。这主要是由点缺陷氧空隙和锡间隙原子引起的。

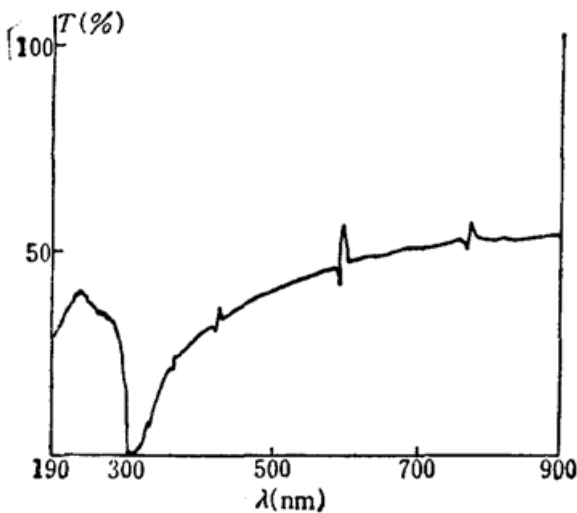


Fig. 1 The transmission spectrum of  $\text{SnO}_2$  film

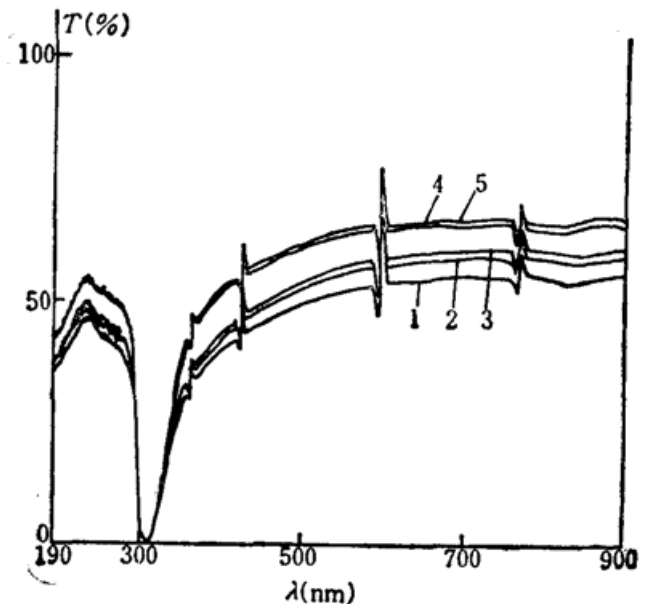


Fig. 2 The transmission spectrum of  $\text{SnO}_2$  film in methanol vapor

图 2~4 是二氧化锡薄膜在常压下在含甲醇、丙酮、氨三种蒸气的空气中的透射光谱。每种蒸气取五种不同浓度。显然,在可见及近红外光谱区,其透射强度随浓度呈有规律的变化。

图 2 是二氧化锡薄膜在含甲醇蒸气的空气中所测得的透射光谱,其纵坐标为透过率,横坐标是波长,单位为  $\text{nm}$ , 五条曲线的甲醇浓度分别为 ①  $2.09 \times 10^4\ \text{ppm}$ ; ②  $3.65 \times 10^4\ \text{ppm}$ ; ③  $4.84 \times 10^4\ \text{ppm}$ ; ④  $9.57 \times 10^4\ \text{ppm}$ ; ⑤  $11.67 \times 10^4\ \text{ppm}$ 。显然,除了吸收边以外,在光谱的

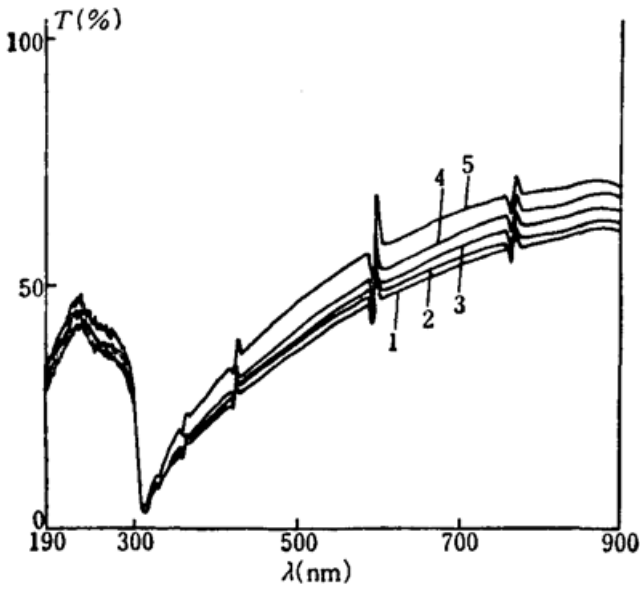


Fig. 3 The transmission spectrum of SnO<sub>2</sub> film in acetone vapor

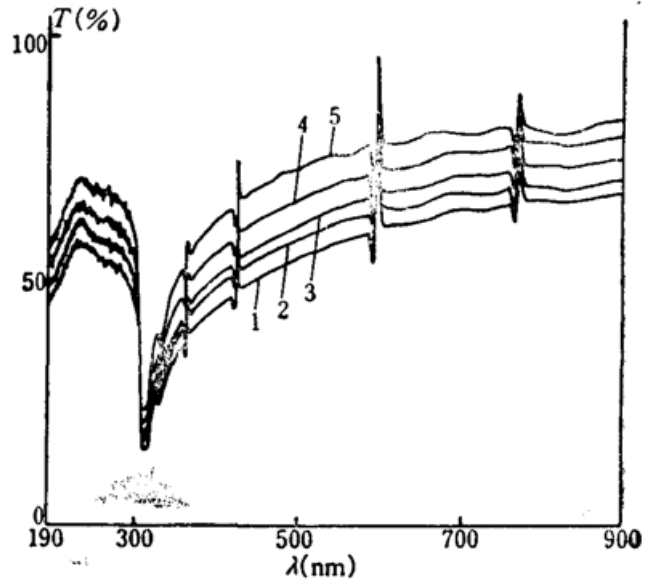


Fig. 4 The transmission spectrum of SnO<sub>2</sub> film in ammonia vapor

其他区域,随着甲醇蒸气浓度增加,其透过率增大。图3是二氧化锡薄膜在含丙酮蒸气的空气中,其透过率与波长的关系。图中五条曲线,分别代表五种丙酮蒸气浓度。①  $4.00 \times 10^4$  ppm; ②  $7.20 \times 10^4$  ppm; ③  $9.81 \times 10^4$  ppm; ④  $16.75 \times 10^4$  ppm; ⑤  $35.72 \times 10^4$  ppm。易见,当丙酮蒸气浓度增加时,其透过率亦增大。在吸收边附近,这现象不明显,但较甲醇的,有所不同。图4则为二氧化锡薄膜在含氨气的空气中,其透过率与波长的关系,其透过率也是随氨气浓度的增大而增大。图中五种氨气浓度分别为 ①  $1.46 \times 10^4$  ppm; ②  $2.76 \times 10^4$  ppm; ③  $3.78 \times 10^4$  ppm; ④  $6.97 \times 10^4$  ppm; ⑤  $18.9 \times 10^4$  ppm。在吸收边处,与甲醇、丙酮的情况显然不同,有较明显的气敏现象。

从上述图表可以看到,二氧化锡薄膜在三种气体中的透射光谱,有共同的规律,也有不同之处。

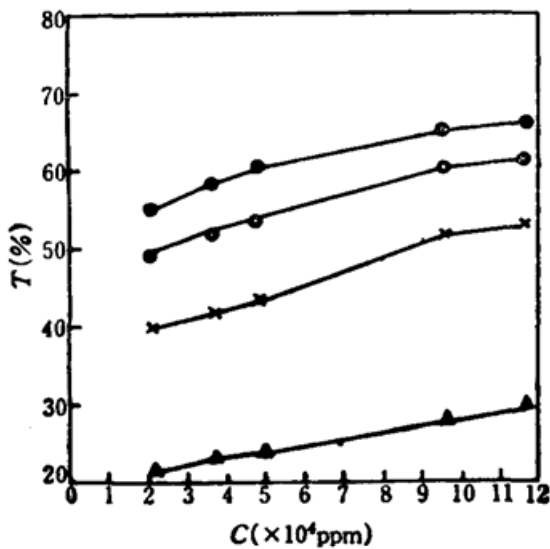


Fig. 5 The relation between gas sensing transmissivity of SnO<sub>2</sub> film and concentration of vapor in methanol vapor

●—700 nm; ○—500 nm; ×—400 nm; △—340 nm

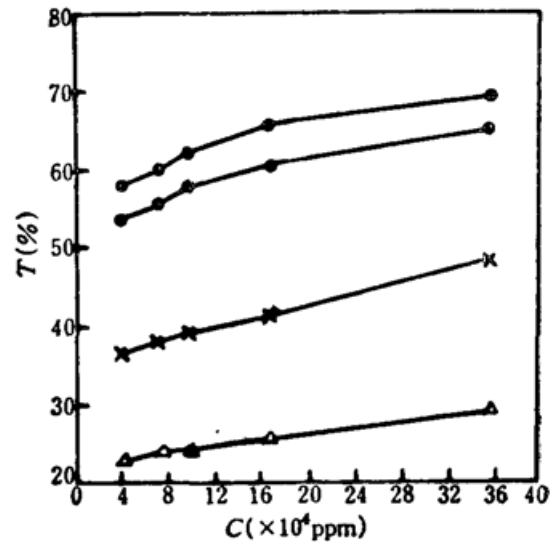


Fig. 6 The relation between gas sensing transmissivity of SnO<sub>2</sub> film and concentration of vapor in acetone vapor

●—800 nm; ○—700 nm; ×—500 nm; △—400 nm

图 5~7 分别是二氧化锡薄膜在含甲醇蒸气的空气中、在丙酮-空气中, 在氨-空气中的气敏透过率与蒸气浓度的关系曲线。各曲线对应不同波长。

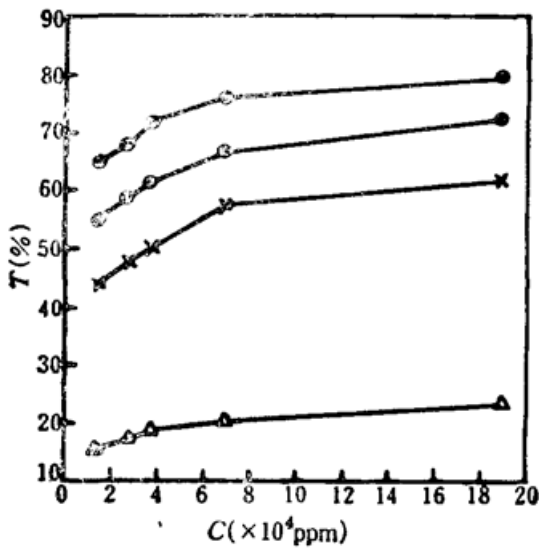


Fig. 7 The relation between gas sensing transmissivity of SnO<sub>2</sub> film and concentration of vapor in ammonia vapor

●—700 nm; ○—500 nm; ×—400 nm;  
△—312 nm

本工作中, 我们发现二氧化锡在洁净空气中有一吸收峰, 它相应于本征吸收边, 波长为 312 nm。二氧化锡膜吸附甲醇气后, 除 312 nm 外, 在其它光谱区, 其透过率都会随气体浓度增加而增加。而在氨气氛中, 312 nm 处有气敏现象, 在丙酮中, 此现象存在, 但不明显。

我们把光谱区分为几个波段, 分析其气体浓度与波长的关系。从图 5~7 可见, 对甲醇气体来说, 在实验的浓度范围, 400 nm 和 700 nm 两个波长及其附近, 曲线具有较大的斜率, 这说明样品透过率  $T$  随气体浓度变化而变化的灵敏度高。对氨气, 则在可见光和近红外波段, 曲线斜率都较大。对丙酮蒸气, 则只有 800 nm 附近才较大。

由图 5~7 还可见, 低浓度区的曲线斜率大于高浓度区, 但对于每一种气体又有不同优越范围, 对于氨气, 从  $2 \times 10^4$  ppm 至  $7 \times 10^4$  ppm 范围最佳, 而丙酮蒸气, 则是  $4 \times 10^4$  ppm 至  $16 \times 10^4$  ppm, 斜率较大; 对于甲醇, 则整个实验的浓度范围均较满意。在吸收边短波侧, 无论在那种气体中, 气敏现象的规律性较差。

为什么二氧化锡薄膜在上述三种气体中, 它的透过率会随浓度的增加而增加。我们认为, 这三种气体都是还原性气体。当气体接触到氧化锡表面时, 被吸附。吸附分子首先在表面自由地扩散(物理吸附), 失去其运动能量。其间, 一部分分子蒸发, 残留分子产生热分解, 而固定在吸附处(化学吸附)。这时, 对于还原性气体, 氧化锡的功函数大于吸附分子的离解能, 所以气体向氧化锡薄膜放出电子, 成为正离子。这样, 氧化锡的载流子增多, 电导率增大。

光在  $n$  型半导体中传播时, 有<sup>[4]</sup>

$$2nb = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (a)$$

$$\alpha = \frac{e^2 \sigma_0}{\epsilon_0 c n \omega^2 \mu^2 m^{*2}} \quad (b)$$

其中,  $n$  是折射率,  $b$  是消光系数,  $\sigma$  是电导率,  $\sigma_0$  是低频电导率,  $\alpha$  是吸收系数,  $\omega$  是光的圆频率。

从(a)式可知,  $\sigma$  增大时, 折射率  $n$  亦增大, 而从(b)式可见, 当  $n$  增大时,  $\alpha$  下降。所以, 当气体浓度增加时, 二氧化锡膜对光的吸收下降, 透过光强增加, 与实验结果是符合的。

### 参 考 文 献

- 1 郑顺璇 *et al.*, 仪器仪表学报, **11**(1), 2(1990)
- 2 余永安 *et al.*, 中国激光, **18**(4), 308(1991)
- 3 Houston, *J. Appl. Phys.*, **36**(12), 3931(1965)
- 4 张雨印, 半导体光电子学, 上海科技出版社, 1987, 23, 25