

一种新的气敏光纤传感材料

郑顺旋 郭斯淦

余永安

(中山大学物理系, 广州)

(浸会学院物理系, 香港)

摘要: 作者研制成功一种新的气敏光纤传感材料 $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$, 并对它作了甲醇试验。 $\text{SnCl}_4:\text{ZnCl}_2$ 的重量比为1:1最好, 是一种有前途的光纤(光学)气敏材料。

A new material for gas sensing optical fibre sensor

Zheng Shunxuan, Guo Sigang

(Department of Physics, Zhongshan University)

Yu Yongan

(Department of Physics, The Baptists Institute)

Abstract: A new gas sensing optical fibre material ($\text{SnO}_2:\text{ZnO}$) is discovered. The experiment of methanol is made. The best result is obtained when the weight factor is 1:1. This is a available gas sensing material.

一、引言

由于工农业科学技术迅猛发展, 也给环境带来污染, 特别是有毒有害气体的污染, 引起人们的高度重视。由此, 气敏传感技术也相应的发展起来。80年代兴起的光导纤维传感技术, 由于其灵敏度高, 防电磁干扰, 现场无电接触, 体积小等优点, 因而发展异常迅速。特别是对可燃性和有毒气体的检测是一个引人注目的课题。目前利用光纤传感技术检测可燃性气体的有吸收分光光度法^[1]、弹光法^[2]、光声光谱法^[3]、渐逝波法^[4]等等, 这些方法有其独特之处, 但因体积庞大、检测材料不耐用等一系列问题, 实用价值受到限制。二氧化锡作为“气敏电阻”型传感材料已有近30年历史, 由于它灵敏、耐用, 已得到迅速发展。本文作者于1988年首次发现了它的透光率具有气敏效应。试用于乙醇蒸汽及水中乙醇的检测取得成功, 这样可使气敏-电阻型传感技术扩展为气敏光学型^[5], 可以大大简化结构, 又比上述的光纤传感材料耐用, 缩小了体积, 有实用价值。本工作是在二氧化锡中掺氧化锌制成薄膜, 并作了甲醇气敏试验, 获得良好效果。

二、 $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ 薄膜的制备

本工作是用高温喷涂法制备气敏薄膜。薄膜喷在透明玻璃片上, 把玻璃加热后, 用喷枪把 SnCl_4 及 ZnCl_2 混合液喷在玻璃片上, 便可生成 $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ 薄膜。喷涂装置如图1所示。因

为制膜时，喷液与处于高温的玻璃片接触时，发生高温反应，产生气体残余物，这些残余物必须及时抽走，所以通风橱的抽气机的抽速应稍大些。若没有足够空气补充，薄膜的气敏效应较差，甚至没有气敏效应。因而喷口附近的炉口应敞开，以便空气流入炉腔内，确保炉腔内有足够的氧气。

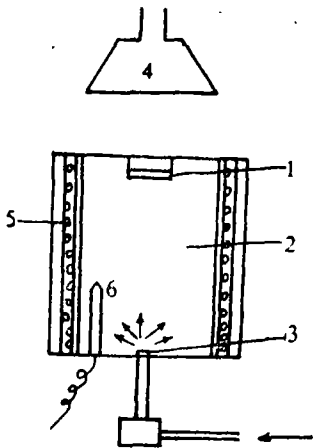
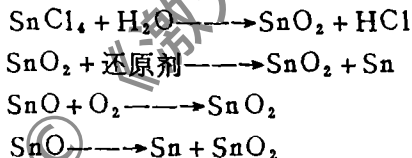


图1 喷涂装置示意图

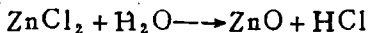
- 1—被镀玻璃片 2—加热炉 3—喷枪
- 4—通风橱 5—电热丝 6—温度计 (500℃以上)

制膜时，先把玻璃基片用酸碱液洗去各种有机、无机污物，并用去离子水清洗，吹干。然后把这些干净的玻璃片放在加热炉中，逐渐加温至450℃~500℃左右。当温度达到预定要求后，用喷枪把掺有氯化锌和四氯化锡溶液喷在玻璃片上，于是在玻璃片上生成二氧化锡-氧化锌薄膜。当达到一定厚度后，便可停止喷镀，但不要马上降温，要使加热炉温度保持在450℃~500℃约5min左右，然后才停止加热，慢慢降温至室温为止。我们现在使用的厚约20μm的薄膜，它与玻璃的粘附相当好，在水中浸三个月不脱落，一年后测试仍有效应。

在高温喷涂时，二氧化锡存在下列化学反应。



反应式中的还原剂是在配制氯化锡溶液时加入的。而ZnO在高温喷涂中亦有类似反应过程。主要为：



我们在配方中改变了ZnCl₂的含量，制出了三种不同成分的薄膜。

配方 (1) SnCl₄:ZnCl₂ = 1:1, (2) SnCl₄:ZnCl₂ = 5:1, (3) SnCl₄:ZnCl₂ = 10:1。

三、实验装置

我们测量了SnO₂:ZnO混合膜对甲醇蒸汽的气敏透射特性。实验装置如图2所示，其中A为WYJ-30-3 II型双路低压高稳定直流电源，电压稳定度为±0.5%。LS为光源，采用灯丝为螺旋状12V、40W的白炽灯。L₁、L₂、L₃为聚光透镜。F₁、F₂为石英光纤束，直径为2mm，长度为1m左右。S为气体样品盒。f为镀在玻璃片上的SnO₂:ZnO薄膜。D为ZCR硅光电池。H为数字式光电流计。由于稳压电源稳定度高，整个光路的杂散光屏蔽得好，所以光路很稳定。

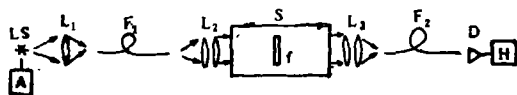


图2 实验装置示意图

四、实验结果

用图2的实验装置测量了各种镀在玻璃片上的 $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ 气敏薄膜的甲醇气浓度与透光率的关系。目前在半导体气敏-电阻元件传感器特性测量中气体含量为千分之一以上,我们也在这个范围内测试其特性。其实验结果示于图3~图5。从图中可见,在所测范围($10^3\text{ppm}\sim 10^5\text{ppm}$)透射光强与甲醇蒸汽浓度呈线性关系。从这三个图来看,以 $\text{SnCl}_4:\text{ZnCl}_2=1:1$ 的混合物薄膜曲线最好,斜率适中,其他两种薄膜均不理想。

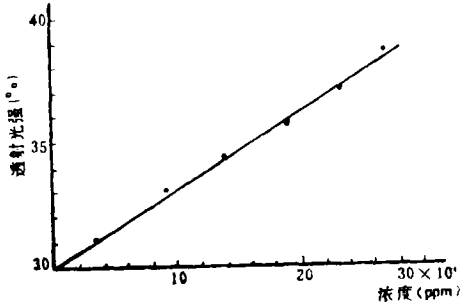


图3 1:1薄膜的结果

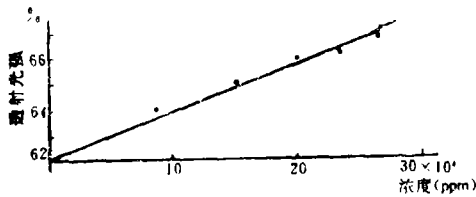


图5 10:1薄膜的结果

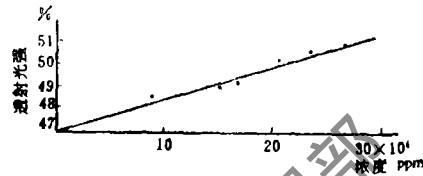


图4 5:1薄膜的结果

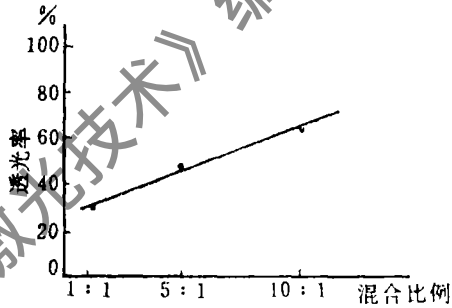


图6 透光情况比较

三种薄膜的表现明显不同,1:1薄膜的外观较粗糙,呈乳白状,但气敏效果好。10:1薄膜十分细密、均匀,呈暗棕色,但气敏效果不好。5:1薄膜介乎二者之间。三种膜在空气中透过率各不相同,图6为其透光情况比较。此图的薄膜厚度均约为 $20\mu\text{m}$ 左右。

五、气敏机理

二氧化锡是n型半导体,由电子导电。二氧化锡薄膜是一种多晶薄膜,晶粒大小约为 10^{-6}cm 。在多晶晶粒联结处形成了很多晶粒间界,这些间界的性质决定多晶材料的导电特性。在二氧化锡多晶晶粒界面处,存在大量的悬挂键及失配位错,它是氧原子的吸附中心。它从空气中吸附了氧原子、氧分子等,而这些吸附在晶粒表面的氧原子、氧分子从二氧化锡表面俘获电子而带负电,形成 O_2^- 、 O^- 、 O^{2-} ,使晶粒中出现电子耗尽层,晶粒表面由于失去电子而带正电荷。在晶粒间界处形成一个附加电子势垒,阻止了载流子运动,减少了电子迁移率。这时,当半导体材料表面产生气体吸附时,如果所吸附为还原性气体,例如甲醇气,其电子亲和力低于半导体表面电子逸出功,于是,原子向半导体提供电子。

甲醇蒸汽出现在二氧化锡周围,最初,由于偶极子、四极子、感应偶极子的库仑力作用,产生物理吸附。被吸附分子在晶粒表面自由扩散,失去其运动能量,其间一部分分子蒸发,残留的分子产生热分解。由于这些分子与原来吸附在晶粒表面的氧离子发生反应,产生

电子交换或共有电子,为化学吸附。其反应生成物以气态方式挥发,同时把氧所带的负电荷释放回氧化锡晶粒中,这样,既增加了二氧化锡的导电电子,又减弱晶粒间界面处电子势垒。而外来原子又向二氧化锡放出电子,使二氧化锡电导率增加。

由于折射率为

$$n = \frac{1}{2} \epsilon_r \left\{ \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\omega \epsilon_0 \epsilon_r} \right)^2 \right]^{1/2} + 1 \right\}$$

式中, ϵ_r 是相对介电常数; ϵ_0 为真空介电常数; σ 是电导率。由此可见折射率 n 随电导率增大而增大。

而 n 型半导体的吸收系数 α 为

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

式中, μ 为磁导率; m^* 为电子折合质量; σ_0 为低频电导率; ω 为光的圆频率; c 为光速。由此可见,当折射率增大,吸收系数减少。因此,当二氧化锡吸附甲醇蒸汽时,电导率增大,折射率也增大,吸收系数下降,透过光强增加。气体越浓,透过去越大,这与实验结果相符合。

而 ZnO 亦属 n 型半导体,亦具气敏特性,其工作原理与 SnO_2 相同。其禁带宽度为 $3.4eV$ 比 SnO_2 低。

无论 SnO_2 或 ZnO 其气敏效应生成原因之一是内部存在点缺陷,或偏离化学计量比。日本高桥清^[6]认为,在 SnO_2 中加入助融剂,可有效增加 SnO_2 的晶格缺陷密度。 ZnO 是 SnO_2 的助融剂之一。我们在 SnO_2 薄膜中加入 ZnO , 可使灵敏度大大提高,是与理论一致的。

六、结论与讨论

从本实验结果可得出如下结论:

(1) SnO_2 掺 ZnO 是透光率与甲醇蒸汽浓度存在较好的线性关系,可用于甲醇-光纤(光学)传感器。

(2) 以 $SnCl_4:ZnCl_2 = 1:1$ 的配比最好。

(3) 本材料制备容易,较之掺 Pt 、 Pd 等杂质,价格比它们低廉,且容易找到。

(4) 薄膜的牢固度也很好,薄膜的特性和稳定性均比二氧化锡好。

若本实验改用光电倍增管接收,用 $ZC36$ 型微电流计 ($10^{-14}A$) 显示,用于光纤传感器上,其灵敏度大大提高,达 $10ppm$ 是不难的。

参 考 文 献

- [1] Roe J N, International Journal Optoelectron, 1988, 3 (4) : 289
- [2] Butler M A, Ginley D S. J A P, 1988, 64 (7) : 3706
- [3] Leseie D, Electron Lett, 1981, (17): 581
- [4] Tai H, Tanaka H, Yoshino T. Opt Lett, 1987, 12 (7) : 437
- [5] 郑顺旋, 郭斯淦, 余永安. 仪器仪表学报, 1990, 11 (1) : 24
- [6] 高桥清. 传感器技术入门. 北京: 国防工业出版社, 1985: 166

激光扫描速度对Ti-C合金层组织和性能的影响

郑克全 张思玉 梁冰青 姚正科

(兰州大学物理系, 兰州)

摘要: 本文介绍了在20#钢表面进行不同激光扫描速度的Ti-C合金化处理, 并对合金层的显微组织结构、相形貌、硬度和耐磨性进行了测试和分析, 结果表明合金层的硬度和耐磨性有很大提高, 同时激光扫描速度对Ti-C合金层组织也有很大的影响。

The effect of the laser scanning speed on microstructure and property of Ti-C alloy laser

Zheng Kequan, Zhang Siyu, Liang Bingqing, Yao Zhengke

(Department of Physics, Lanzhou University)

Abstract: The article presents our experimental procedure which a Ti-C alloy layer is formed in 20# steel surface with a laser scanning at the variable scanning speed. The characteristics of the alloy layer, for example microstructure, phase morphology, hardness and resistance to abrasion, are examined and analyzed. The results show that the microhardness and resistance to abrasion of the alloy layer are remarkably improved, the laser scanning speed greatly influences the microstructure and its features.

一、引言

近年来, 采用大功率激光束作为热源对材料表面进行合金化处理, 已成为激光技术在材料改性方面一个重要应用领域^[1,2]。

用高功率激光束辐照涂敷有添加合金元素的金属表面, 使添加元素和基体表面薄层同时达到熔化状态。多种合金元素同处于熔池中, 在极短的时间内, 相互扩散并达到均匀分布。在化学亲和力的作用下, 元素之间相互结合成多种硬质化合物, 冷却凝固后, 表面形成具有

作者简介: 郑顺旋, 男, 1937年9月出生。副教授, 光学教研室主任。现从事光纤传感技术研究。

郭斯淦, 男, 1944年5月出生。讲师, 物理系副主任。现从事光纤传感技术研究。

收稿日期: 1990年11月1日。 收到修改稿日期: 1991年6月28日。