

文章编号: 0258-7025(2010)07-1784-05

基于镀钯薄膜的微悬臂梁型光纤光栅氢传感器的设计和制备

张晓晶¹ 张博明² 陈吉安¹ 武湛君²

(¹上海交通大学空天科学技术研究院, 上海 200240; ²哈尔滨工业大学复合材料研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要 利用微型机电系统(MEMS)加工工艺制备微悬臂梁,开发了一种由镀钯薄膜微悬臂梁和光纤布拉格光栅(FBG)组成的氢气敏光纤传感器,通过光栅波长的变化测量微悬臂梁吸收氢气时产生的位移,从而反映出环境中的氢浓度。应用弹性力学理论分析其工作原理,建立了传感器最大波长变化量与氢浓度关系的数学模型。结果表明,改变钯膜/硅悬臂梁厚度比可以提高传感器的灵敏度,厚度比为 0.4 时,传感器响应量最大。通过实验研究了传感器的氢响应特性,理论模型预测的最大波长变化量与实验结果十分吻合。

关键词 氢传感器;微悬臂梁;光纤布拉格光栅;微型机电系统;钯膜

中图分类号 TN253;TP212.14 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103707.1784

Design and Fabrication of Micro-Cantilever Beam Fiber Bragg Grating Hydrogen Sensor Based on Coated-Palladium Film

Zhang Xiaojing¹ Zhang Boming² Chen Ji'an¹ Wu Zhanjun²

(¹*Institute of Aerospace Science & Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*)
(²*Center for Composite, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China*)

Abstract A novel micro cantilever-based hydrogen sensor with fiber Bragg grating(FBG) for detection of hydrogen was developed. The deflection of microcantilever due to absorption of hydrogen was measured by the wavelength shift of FBG, then, the content of hydrogen can be inferred. The stress transfer model of the sensor is analyzed based on elasticity theory. The relationship between the Bragg wavelength shift and the saturation hydrogen content is derived, and it shows that the sensitivity of the sensor can be improved by changing the thickness ratio of palladium and silicon cantilever beam and the maximum wavelength shift is obtained as thickness ratio is 0.4. The response of the sensor to hydrogen was measured. The analytical value was close to the experimental result.

Key words hydrogen sensors; micro-cantilever beam; fiber Bragg gratings; micro electronic mechanical system; palladium film

1 引 言

目前来说,氢传感器主要应用在生产和使用氢气的工厂中探测氢的泄漏,同时,随着燃料电池技术进一步地完善,低成本、低维护的传感器在此领域可能会找到更广阔的市场,例如,燃料电池驱动的车辆需要靠传感器检测氢的泄漏以防爆炸;同时,也可以用它来检测废气含量,从而使燃料电池中的氢气和

氧气以最佳比例进行混合。

在现有的氢传感技术中,基于钯薄膜的技术最适合于生产低成本、低维护的传感器。利用钯薄膜吸收氢气后性能的改变,如体积、电阻、折射率等发生的变化,可以制作开发多种类型的传感器,例如,微型型传感器、消逝波型传感器、表面等离子体共振型传感器、半导体传感器等^[1~4]。同时,基于微悬臂梁的化学传

收稿日期: 2009-08-24; 收到修改稿日期: 2009-11-16

基金项目: 上海市科技发展基金(022261027)资助课题。

作者简介: 张晓晶(1976—),女,博士,讲师,主要从事复合材料设计和结构健康监测等方面的研究。

E-mail: zhangxj76@sjtu.edu.cn

传感器技术也已经比较成熟,微悬臂梁主要是采用半导体硅微加工工艺制作的,它的体积小,易批量生产,能够降低器件的成本。目前,已有工作小组采用镀钯薄膜的悬臂梁结构来探测氢气,如 Britton 等^[5, 6]用 10 个微悬臂梁结构组成一个传感器阵列,通过结构电容的变化来判断氢浓度;Shaver^[7]用显微镜来观察双金属带在吸收氢气时的位移变化;Okuyama 等^[8]则用光杠杆来测量镀钯玻璃悬臂梁的位移。由于光纤布拉格光栅(FBG)型传感器是波长解调的,具有自参考能力和在一根光纤上实现多路复用的能力。本文将光纤光栅和微悬臂梁结构相结合,开发了一种新型的光纤传感器,它利用光栅波长的变化来测量镀钯悬臂梁位移,从而反映出环境中的氢浓度。这种传感器不但具有微型机电系统(MEMS)器件易集成、稳定性好等

特点,还具备光纤传感器对电磁场不敏感及多路复用的优点,可以缠绕在大储箱和管线外,有助于解决大面积泄漏监测的问题。

2 传感原理

钯在常温下对空气和氧是稳定的,当与氢相互作用时,金属钯呈现活性。在常温下,1 体积的钯可以吸收 900 体积的氢气,金属钯与氢气发生反应并不丧失其延展性,可以生成金属固溶体 α 相和氢化物 β 相。钯膜溅射在硅悬臂梁上,形成的传感器结构如图 1 所示,悬臂梁的 V 型槽中固定 FBG。钯膜吸收氢后产生的形变通过悬臂梁弯曲传递给光栅;反过来,通过光栅受压引起的波长变化量可以推测氢气浓度。

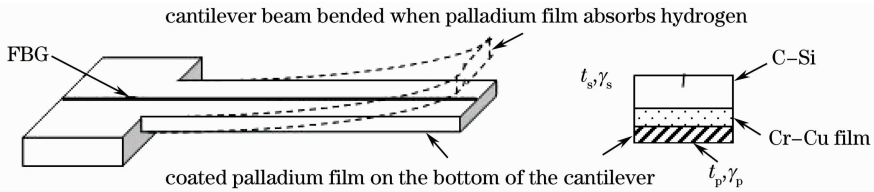


图 1 微悬臂梁光纤氢传感器结构示意图

Fig. 1 Construction of fiber optic hydrogen sensor based on micro-cantilever beam

3 理论分析

3.1 布拉格光栅的应变敏感性

应变通过改变光纤光栅的光栅常数和弹光效应引起波长漂移,常温下,对纯石英芯、三氧化二硼掺杂包层的光栅而言,波长变化量与光栅应变的关系为

$$\Delta\lambda_B = 0.78\lambda_B\epsilon_x, \quad (1)$$

当波长 $\lambda_B = 1550 \text{ nm}$ 时,每个微应变会使光栅产生 $1.2 \times 10^{-3} \text{ nm}$ 的波长移动。

3.2 悬臂梁的变形

在图 1 所示的传感器结构中,基底层的作用主要用来改善钯薄膜与单晶硅的界面性能,溅射厚度介于 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 之间,远小于单晶硅和钯薄膜的厚度,因此本文的分析中忽略了基底层对悬臂梁应力传递的影响。

假设两种材料单独吸收氢气后产生的应变与氢含量均满足线性关系,则由弹性力学的理论可知,由它们组成悬臂梁的挠曲微分方程可表达为^[9]

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = 6(\gamma_s - \gamma_p) \left(\frac{t_s + t_p}{t_p^2 K} \right) n, \quad (2)$$

式中 t_s, t_p 为单晶硅和钯膜的厚度; γ_s, γ_p 为单晶硅和钯膜吸收氢引起的膨胀系数; n 为氢含量; K 为与

双层材料有关的常数,其值为

$$K = 4 + 6 \left(\frac{t_s}{t_p} \right) + 4 \left(\frac{t_s}{t_p} \right)^2 + \left(\frac{E_s}{E_p} \right) \left(\frac{t_s}{t_p} \right)^3 + \left(\frac{E_p}{E_s} \right) \left(\frac{t_p}{t_s} \right). \quad (3)$$

式中 E_s 和 E_p 分别表示单晶硅和钯膜的弹性模量。

假定两种材料的弹性模量在吸收气体的过程中不改变,那么(2)式中悬臂梁自由端的挠度为

$$Z_A = 3(\gamma_s - \gamma_p) \left(\frac{t_s + t_p}{t_p^2 K} \right) nL^2, \quad (4)$$

式中 L 为悬臂梁的长度

在没有外加约束的情况下,悬臂梁因氢浓度变化而发生变形,在两种材料中产生弯曲应力。依照 Raymond 等^[9]对复合梁和双金属带的处理方法,可以得到材料中的弯曲应力。

单晶硅顶面上的压应力为

$$\sigma_s = \frac{-(\gamma_p - \gamma_s)nE_s}{K} \left[3 \left(\frac{t_s}{t_p} \right) + 2 \left(\frac{t_s}{t_p} \right)^2 - \left(\frac{E_p}{E_s} \right) \left(\frac{t_p}{t_s} \right) \right], \quad (5)$$

钯薄膜底面上的拉应力为

$$\sigma_p = \frac{(\gamma_p - \gamma_s)nE_p}{K} \left[3 \left(\frac{t_s}{t_p} \right) + 2 - \left(\frac{E_s}{E_p} \right) \left(\frac{t_s}{t_p} \right)^3 \right], \quad (6)$$

则,单晶硅顶面应变为

$$\epsilon_s = \frac{-(\gamma_p - \gamma_s)n}{K} \left[3 \left(\frac{t_s}{t_p} \right) + 2 \left(\frac{t_s}{t_p} \right)^2 - \left(\frac{E_p}{E_s} \right) \left(\frac{t_p}{t_s} \right) \right], \quad (7)$$

钼薄膜底面应变为

$$\epsilon_p = \frac{(\gamma_p - \gamma_s)n}{K} \left[3 \left(\frac{t_s}{t_p} \right) + 2 - \left(\frac{E_s}{E_p} \right) \left(\frac{t_s}{t_p} \right)^3 \right]. \quad (8)$$

可以看出,两种材料的应变主要是由厚度比和气体浓度决定的,当给定氢含量时,悬臂梁自由端的挠度是两种材料厚度的函数,所以通过一定的优化可以得到最大的响应性能。

为提高微悬臂梁传感器的灵敏度和探测能力,金属钼膜厚度的选择至关重要。当选用钼薄膜和单晶硅两种材料时, $\gamma_p \gg \gamma_s$, $\frac{(\gamma_p - \gamma_s)n}{K} \approx \frac{\gamma_p n}{K}$,所以,只考虑钼薄膜吸收氢产生的体积膨胀。(7)式化简为

$$\epsilon_s = -\gamma_p n R, \quad (9)$$

式中 R 为与双层材料有关的常数,其值为

$$R = \frac{1}{K} \left[3 \left(\frac{t_s}{t_p} \right) + 2 \left(\frac{t_s}{t_p} \right)^2 - \left(\frac{E_p}{E_s} \right) \left(\frac{t_p}{t_s} \right) \right]. \quad (10)$$

3.3 光栅波长变化量与氢含量的关系

由图1可以看出,微悬臂梁主要包括 MEMS 微悬臂驱动梁及微光学对准结构(V型槽)。驱动梁的作用是为传感器提供驱动力,而 V 型槽可以为光纤提供精确定位。当光栅与驱动悬臂梁相连接时,需要保证光栅呈直线方向与悬臂梁成为一体,如果与悬臂梁长度方向产生夹角,则影响光栅波长偏移信号的检出精度,为解决这一技术问题,采用了长 V 型槽定位技术,V 型槽宽 100 μm ,如图 2 所示。然后通过胶合的方法将光栅固定在 V 型槽内,分析中忽略了胶层对传力过程的影响。

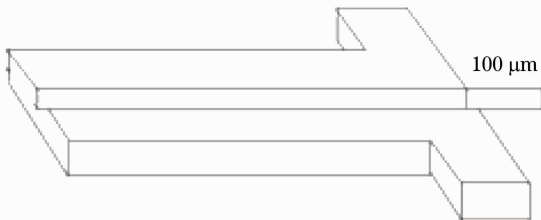


图 2 悬臂梁上 V 型槽结构示意图

Fig. 2 Scheme of V-groove on the micro cantilever

当传感器放置在氢氛围中时,钼薄膜吸收氢气后体积发生膨胀,而这种体积变化却受到单晶硅层的限制,使钼薄膜不能够自由伸长,从而引起悬臂梁的弯曲,光栅受压,光栅压应变等于单晶硅顶面压应变,即

$\epsilon_x = \epsilon_s$,那么光栅波长变化量与氢含量的关系为

$$\Delta\lambda_B = -0.78\lambda_B \gamma_p R n_0, \quad (11)$$

式中 n_0 为饱和氢含量。

在 α 相中,氢压 P 与饱和氢含量 n_0 满足经验公式^[10]

$$\ln \frac{P(\%)}{100} = 13.04 - \frac{2327}{T} - \frac{11110n_0}{T} + 2\ln\left(\frac{n_0}{1-n_0}\right), \quad (12)$$

式中 T 为绝对温度。

那么,将(11)式代入(12)式可知光栅波长变化量与氢压的关系为

$$\begin{aligned} \ln \frac{P(\%)}{100} &= 13.04 - \frac{2327}{T} + \\ &\frac{11110}{T} \frac{\Delta\lambda_B}{0.78\lambda_B \gamma_p R} + \\ &2\ln\left(\frac{-\Delta\lambda_B}{0.78\lambda_B \gamma_p R + \Delta\lambda_B}\right). \end{aligned} \quad (13)$$

4 讨 论

4.1 钼膜应变与氢含量的关系 γ_p

实验表明一端自由的钼金属丝吸氢后产生的应变 δ 与氢含量 n (即 α 相固溶体中的 H 和 Pd 原子比例)有关^[1]

$$\delta = \frac{\Delta a}{a_0} = Cn, \quad (14)$$

式中 a_0 为金属钼的晶格常数; Δa 是氢含量为 n 时的钼晶格常数变化量; C 为比例因子。

假定在 α 相,应变 δ 与氢含量 n 满足线形关系,则

$$C = \frac{\Delta a(n_{\max})}{a_0 \times n_{\max}}. \quad (15)$$

Peng 等^[10]对多种实验条件和方法进行仔细对比后,认为 a_0 应取 0.3890 nm, $\Delta a(n_{\max})$ 取 0.0004 nm, n_{\max} 取 0.015,则 $C=0.069$,这一数值与 Boonsong 等^[11]的实验结果 0.078 十分接近,本文中采用 $\gamma_p=0.069$ 。

4.2 参数 R 的考虑

由(10)式可知, R 是与钼膜/悬臂梁材料特性和几何特性有关的参数。金属钼的弹性模量为 127~131 GPa,多晶钼氢化物的模量比金属钼的模量低,随氢含量的不同在 114~126 GPa 的范围内发生变化,但这个变化量对(10)式的影响较小,所以可以忽略钼弹性模量的变化。 R 随钼膜/单晶硅厚度比的变化趋势如图 3 所示。

结合(11)式和图 3 进行分析,饱和氢含量和单

晶硅层厚度不变时,在 $t_p < 0.4 t_s$ 范围内,增加钯薄膜厚度,传感器响应量增大,灵敏度增加;在 $t_p > 0.4 t_s$ 范围内,增加钯薄膜厚度,传感器响应量却减少,灵敏度降低。

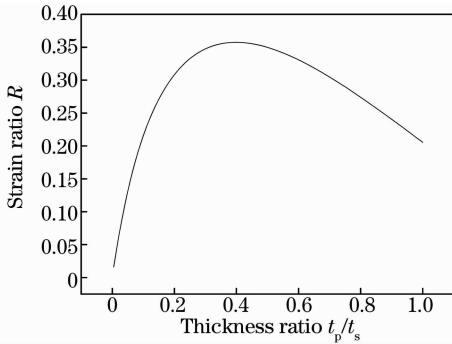


图 3 R 与钯膜/硅悬臂梁厚度比的关系

Fig. 3 Relationship between R and thickness ratio of palladium and silicon cantilever beam

5 实验

5.1 Pd 膜及 Cr-Cu 基底层的制备

选用纯钯膜作为敏感介质,通过引入 Cr-Cu 膜作为粘附层来改善 Pd 与单晶 Si 的界面性能。通过实验发现, Cr-Cu 与 Pd 及单晶 Si 均具有较好的界面结合性,在多次吸放高浓度氢的过程中没有出现钯膜的起泡或剥离现象,所以, Cr-Cu 膜是较为理想的基底材料。

可以采用电镀或溅射的方法制作钯薄膜,相对而言,溅射成膜方法速度较慢,但薄膜较均匀;两种方法所生成薄膜的吸氢速率相差不大^[1]。实验中采用日本 ULVAC 株式会社生产的 MPS-3000-HC5 超高真空磁控溅射仪生成了均匀的钯薄膜,采用的溅射功率为 150 W,溅射气压为 0.12 Pa,本底真空为 10^{-4} Pa。采用表面轮廓仪测量金属钯膜厚度。

5.2 微悬臂梁的制备

微悬臂梁是传感器的驱动元件,其制作工艺采用了 MEMS 技术实现。在完成单晶硅片的氧化、光刻、显影、去 SiO_2 及湿法刻 Si 等多种工艺后,形成悬臂梁及 V 型槽结构。V 型槽结构为光纤提供定位,由于悬臂梁上的输入光纤与接收光纤的定位 V 型槽是一次加工的,保证了光纤粘结对中的精确性。

5.3 实验过程

实验中所采用的基本仪器如图 4 所示,气室有两个出入口,允许混合气体的流入和抽真空。实验中采用了超高纯氢气(体积分数为 99.99%)和超高纯氮气(体积分数为 99.98%)的混合气体,通过流

量计来测量和控制气体的流速。全部实验都在常温常压的实验室环境下进行。

气室中放置有两根光栅,一根作为微悬臂梁传感器的组成部分,另一根作为参考光栅,用于消除温度变化对传感器波长漂移量的影响。通过 1×4 光开关实现多传感器的复用。采用美国 Micron Optics 公司生产的解调系统 FBG-IS 测量布拉格中心反射波长,这一系统集成成了波长范围为 1528 ~ 1568 nm 宽带光源,通过数据采集卡和计算机通信,由专门设计的计算机软件系统自动记录波长的变化。解调系统波长检测的分辨率为 0.001 nm,精度为 0.005 nm,扫描频率为 50 Hz。

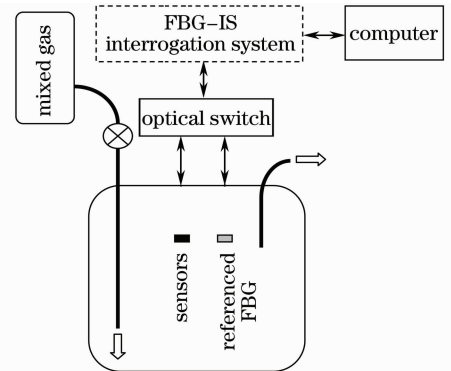


图 4 实验装置示意图

Fig. 4 Experimental scheme of fiber optic sensor

6 实验结果

为了研究传感器的响应特性,把它放置在充满氢气和氮气混合气体的气室中,其中氢气的体积分数为 2%。每隔一秒记录一次反射波长,传感器的中心反射波长为 1550 nm。气室温度为 25 °C,溅射钯薄膜厚度为 1500 nm,悬臂梁厚度为 70 μm。图 5 给出了光栅反射波长随时间的变化关系。可以看出,波长变化分为三个阶段:第一阶段,通入氢气后,

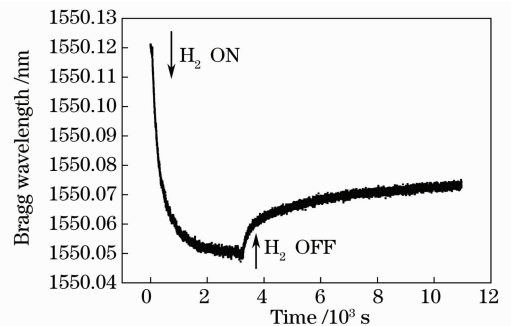


图 5 室温下悬臂梁型氢传感器的响应曲线

Fig. 5 Response of micro cantilever beam sensor to hydrogen at ambient temperature

氢很快就吸附在钯膜上并扩散进入钯的晶格中,波长迅速减少;第二阶段,波长变化速度减缓,表明氢的吸收正逐渐趋于饱和;第三阶段,移除氢后,波长缓慢增加,说明传感器具有可逆性,但所需要的恢复时间比较长。

由于基底层只有几十纳米,远小于钯膜和单晶硅的厚度,可以忽略基底对悬臂梁应力传递的影响,根据(13)式计算得到最大波长变化量为0.069 nm,而实验中测量到的最大波长变化量为0.072 nm,预测误差为4%。

7 结 论

利用 MEMS 加工工艺及薄膜溅射技术,设计制备了新型的光纤氢气敏传感器,并利用基底 Cr-Cu 材料解决了钯薄膜与单晶硅界面结合力不足的问题。从理论方面分析了悬臂梁型氢传感器的工作原理和响应特性,室温下在氢气体积分数小于 2.5% (金属固溶体 α 相),所给出的理论模型可以很好地预测出氢吸附所引起的最大波长漂移量。

今后的工作需要进一步研究传感器的响应过程模型,缩短响应时间;同时需要继续提高传感器的抗环境干扰能力,并考虑文献[12~14]中的方法,消除温度对光纤光栅传感器的影响,拓展传感器的应用范围。

参 考 文 献

- 1 M. A. Butler D. S. Ginley. Hydrogen sensing with palladium-coated optical fibers [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(7): 3706~3711
- 2 M. Tabib-Azar, B. Sutapun, R. Petrick *et al.*. Highly sensitive

- hydrogen sensors using palladium coated fiber optics with exposed cores and evanescent field interactions [J]. *Sensors and Actuators B*, 1999, **56**(1-2): 158~163
- 3 B. Chadwih, J. Tann, M. Brungs *et al.*. Enhanced optical detection of hydrogen using the excitation of surface plasmons in palladium [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1993, **68**(1): 135~138
- 4 V. Beklemyshev, V. Berezine, V. Bykov *et al.*. Hydrogen sensors on the base of catalytic metals [C]. *SPIE*, 1999, **3903**: 98~105
- 5 O. L. Britton, R. L. Jones, P. I. Oden *et al.*. Multiple-input microcantilever sensors [J]. *Ultramicroscopy*, 2000, **82**(1): 17~21
- 6 D. R. Baselt, B. Fruhberger E. Klaassen *et al.*. Design and performance of a microcantilever-based hydrogen sensor [J]. *Sensors and Actuators B*, 2003, **88**(2): 120~131
- 7 P. J. Shaver. Bimetal strip hydrogen gas detectors [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1969, **40**(7): 901~905
- 8 S. Okuyama, Y. Mitobe, K. Matsushita. Hydrogen gas sensing using a Pd-coated cantilever [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(6A): 3584~3590
- 9 J. R. Raymond, W. C. Yong. Formulas for Stress and Strain [M]. New York: McGraw-Hill Inc, 5th ed, 1975. 310~311
- 10 Y. T. Peng, Y. Tang, J. S. Sirkis. The characterization of hydrogen sensors based on palladium electroplated fiber Bragg grating [C]. *SPIE*, 1999, **3670**: 42~53
- 11 S. Boonsong, T. A. Massood, K. Alex. Pd-coated elastooptic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing [J]. *Sensors and Actuators B*, 1999, **60**(1): 27~34
- 12 Gao Bin, Ou Pan, Jia Ming *et al.*. An innovative temperature-compensate package for fiber Bragg grating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(12): 1959~1961
- 曹彬, 欧攀, 贾明等. 一种新型光纤光栅温度补偿装置 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(12): 1959~1961
- 13 Chen Zhe, Liu Linhe. Temperature compensation of fiber Bragg grating based on side polishing and overlay [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(6): 889~892
- 陈哲, 刘林和. 基于侧边抛磨与覆盖材料的光纤光栅温度补偿方法 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(6): 889~892
- 14 Zhang Jinlong, Yu Chongxiu, Wang Kuiru *et al.*. Displacement sensor with temperature compensation based on chirp fiber grating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(4): 779~782
- 张锦龙, 余重秀, 王葵如等. 基于啁啾光纤光栅的温度自补偿位移传感器 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(4): 779~782