

光纤布拉格光栅耐海水腐蚀温度增敏传感器

高晓丹¹ 屈亚朋² 王瑶²

¹武汉东湖学院电子信息工程学院, 湖北 武汉 430212

²武汉理工大学光纤传感技术国家工程实验室, 湖北 武汉 430070

摘要 采用电镀法和磁控溅射法设计了一种电镀增敏铜薄膜和耐海水腐蚀碳薄膜的微型光纤布拉格光栅(FBG)温度传感器。当海水温度范围为0~50℃时,设计的FBG温度增敏传感器的布拉格波长与海水温度呈线性关系,线性系数高达99.99%。温度灵敏度可由电镀时间和电流精确控制。将镀铜薄膜探头、镀铜薄膜和二氧化硅薄膜探头、镀铜薄膜和碳薄膜探头的温度特性和抗海水腐蚀特性作对比。结果表明,传感器的温度灵敏度系数随铜薄膜层厚度呈指数增长,铜薄膜层厚度随电镀时间呈线性增长,碳薄膜层的类金刚石结构可抑制增敏铜薄膜层在海水中的腐蚀。

关键词 光纤光学; 光纤传感器; 耐海水腐蚀; 增敏薄膜; 光纤布拉格光栅

中图分类号 TN29 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.100603

Fiber Bragg Grating Temperature Sensitization Sensor with Seawater Corrosion-Resistance

Gao Xiaodan¹ Qu Yapeng² Wang Yao²

¹College of Electronic Information Engineering, Wuhan Donghu University, Wuhan, Hubei 430212, China

²National Engineering Laboratory for Fiber Optical Sensing Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China

Abstract A miniature fiber Bragg grating (FBG) temperature sensor with a galvanized sensitization copper film and a seawater corrosion-resistant carbon film is designed by the electroplating process and the magnetron sputtering. When the seawater temperature within the range of 0~50℃, the Bragg wavelength of the FBG temperature sensitization sensor is linear with the seawater temperature, and the linear coefficient is nearly 99.99%. The temperature sensitivity can be precisely controlled by the electroplating time and the electric current. The properties of temperature and the seawater corrosion-resistance of the three kinds of sensing probes, e. i., the probe with copper plating film, the probe with copper and carbon plating film, the probe with copper and silica plating film, are analyzed. The results show that the temperature sensitivity coefficient increases exponentially with the copper film thickness, and the copper film thickness increases linearly with the plating time. The carbon film with the diamond-like structure can inhibit the corrosion of the sensitization copper film in seawater.

Key words fiber optics; fiber sensors; seawater corrosion-resistance; sensitization film; fiber Bragg grating

OCIS codes 060.2370; 280.6780; 310.6870

1 引言

海水温度的分布及变化成为海洋研究的重要内容^[1-4],海水温度是气象、航海和水声等学科研究的重要参数。传统的海水温度测量主要利用铂电阻和热敏电阻的温度灵敏性能。铂电阻(Pt500型)温度传感器稳定性好、精度高,但是价格昂贵且线性度较差;热敏电阻的电压输出与温度呈非线性关系,尤其在高温部分的电压输出变化较小,不易分辨。

收稿日期: 2016-04-29; **收到修改稿日期:** 2016-06-02; **网络出版日期:** 2016-09-26

基金项目: 武汉东湖学院青年基金(2015dhzk06)

作者简介: 高晓丹(1980—),女,硕士,副教授,主要从事光学薄膜及传感方面的研究。E-mail: gxd6368@163.com

光纤布拉格光栅(FBG)具有结构紧凑、可靠性高、抗电磁干扰性强等优点,引起研究者们越来越多的关注^[5-8]。实际应用中,海洋日水温变化量很小,且海水具有一定的腐蚀性。裸光纤光栅细小质脆,温敏系数低,在海水中的应用受到很大限制^[9],因此对裸光纤光栅进行增敏、抗腐蚀防护显得尤为重要。

国内外研究者在 FBG 温度增敏方面做了很多研究。采用金属或双金属结构对 FBG 进行封装增敏,结构比较复杂^[10];采用弹性聚合物作为 FBG 的涂层进行增敏,由于聚合物自身的粘稠特性,涂覆层的均匀性较差,且重复性不高,不利于长期在恶劣环境中使用^[11];采用特种光纤制作光栅以提高灵敏度,此方法成本较高^[12]。国内外研究者们研究了金属材料在酸性溶液中的抗腐蚀性以及类金刚石碳(C)的耐腐蚀性,但是都未涉及对 FBG 应用于海水中的温度增敏及腐蚀性抑制的研究。针对 FBG 温度传感器在海水微小温度变化情况下存在灵敏度低、易腐蚀的问题,本文采用电镀法和磁控溅射法设计了耐海水腐蚀的 FBG 温度增敏传感器,研究了增敏铜(Cu)膜的电镀工艺及温度增敏特性,对比了镀 Cu 薄膜探头、镀 Cu 薄膜和二氧化硅(SiO₂)薄膜探头、镀 Cu 薄膜和 C 薄膜探头的温度特性和耐腐蚀性。

2 温度增敏原理

普通光纤布拉格光栅的中心波长为^[13-14]

$$\lambda_B = 2n_{\text{eff}}\Lambda, \quad (1)$$

式中 n_{eff} 为纤芯的有效折射率, Λ 为栅格周期,中心波长漂移量 $\Delta\lambda_B$ 相对于 λ_B 的比值为

$$\Delta\lambda_B/\lambda_B = (\alpha + z)\Delta T, \quad (2)$$

式中 ΔT 为温度变化量; α 为光纤布拉格光栅的热膨胀系数, $\alpha = (1/\Lambda)(\partial\Lambda/\partial T)$; z 为光纤布拉格光栅的热光系数, $z = (1/n_{\text{eff}})(\partial n_{\text{eff}}/\partial T)$ 。对于 SiO₂ 光纤而言, $\alpha = 5.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, $z = 81.1 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。当光纤布拉格光栅侧面镀金属薄膜后,温度灵敏度主要受金属薄膜层热膨胀系数的影响,而金属薄膜对光纤布拉格光栅热光系数的影响几乎为零。

3 薄膜传感探头的设计及镀制

普通光纤布拉格光栅的温敏系数不高,需要进行温度增敏。由于 Cu 的热膨胀系数较高,可达到 $17.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,且 Cu 在生活中很常见,采用在光纤布拉格光栅表面镀 Cu 薄膜的方法进行温度增敏。采用磁控溅射镀膜法制得的薄膜致密均匀,但是制备的薄膜较厚;化学镀 Cu 的制备工艺较为复杂,价格昂贵。因此,选用电镀法制备 Cu 薄膜。

光纤的主要成分是 SiO₂, SiO₂ 不导电,在光纤布拉格光栅上电镀需要预先在 FBG 的表面设计导电层。金属银(Ag)虽然具有很好的导电性,但是银的热膨胀系数与 SiO₂ 的热膨胀系数相差较大,且 Ag 薄膜层与 FBG 的结合力不强。金属钛(Ti)的热膨胀系数与 SiO₂ 的热膨胀系数比较接近,选用 Ti 薄膜作为中间层,以增加 Ag 薄膜层的结合力。

采用磁控溅射镀膜机(德国 BESTEC 公司)制备 Ti 薄膜层(中间层)和 Ag 薄膜层(导电层),溅射靶材 Ti 和 Ag 的纯度均为 99.95%。将 Ti 靶与 Ag 靶分别置于射频溅射靶和直流溅射靶,将经过表面处理的光纤布拉格光栅放在夹具上并固定在真空腔内。镀膜时的真空度为 5×10^{-3} Pa,氩气作为工艺气体。利用射频磁控溅射镀 Ti 薄膜,膜层厚度为 50 nm;利用直流磁控溅射镀 Ag 薄膜,膜层厚度为 100 nm。

电镀装置由直流电源(IT6863A 型,ITECH 公司)和装有电镀液的电镀容器连接而成。采用恒流电镀的方法,进行 3×3 交叉实验,设置电流分别为 5, 10, 20 mA,镀膜时间分别为 15, 30, 60 min,电镀后得到所需样品。

电镀液的配制过程: 1) 使用精密度为 0.0001 g 的分析天平(BS124S)分别称取 180 g CuSO₄ · 5H₂O 和 0.1 g NaCl 置于 1 L 的烧杯中; 2) 使用量筒量取 27 mL H₂SO₄ 溶液,倒入烧杯中; 3) 向烧杯中加入去离子水,配制 1 L 的 CuSO₄ 溶液; 4) 使用 pH 试纸测得 pH 值为 1.4。

由于海水对 Cu 薄膜层具有腐蚀作用,在光纤布拉格光栅上电镀 Cu 薄膜后,分别采用磁控溅射和真空蒸镀的镀膜方式,在电镀 Cu 薄膜层表面镀制厚度为 150 nm 的 C 薄膜和厚度为 200 nm 的 SiO₂ 薄膜。

4 光纤布拉格光栅增敏薄膜传感及耐腐蚀性能的测试

为了消除薄膜的内应力,需要对样品进行退火处理。先将镀 Cu 光纤布拉格光栅样品置于温度为 80 °C 的干燥箱中烘烤 1 h,然后放置在空气中自然冷却。利用 500 倍高分辨率光学显微镜(VHX-100)观察退火后薄膜的表面形貌,如图 1 所示。由图 1(a)~(c)可以看出,经退火处理的样品表面的 Cu 薄膜未脱落,结合力较好。由图 1(d)可以看出,由于 20 mA 电镀电流过大,电镀样品表面 Cu 层粗糙,不够致密,不予分析。

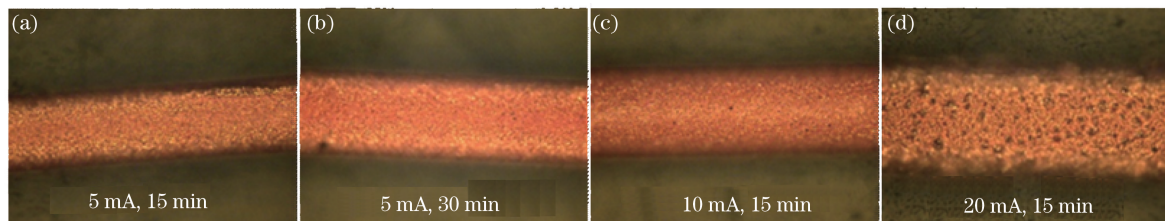


图 1 镀 Cu 光栅退火后薄膜表面形貌

Fig. 1 Thin film surface morphology of copper plating grating after annealing

将经过镀 Cu 增敏处理的光栅样品及参考光栅分组后放入气室,并将气室封闭,以免传感探头在升温过程中受到气流的影响。将封闭的镀 Cu 光栅的一端放入温度偏差为 ± 2.0 °C 的高低温炉(SDJ-402F,重庆四达试验设备有限公司),另一端与光纤光栅解调仪(BGD-4M40,武汉理工光科股份有限公司)连接,测定传感探头的温敏系数。裸光栅的温度灵敏度为 8.6876 pm/°C,恒定电流为 10 mA、电镀时间为 15 min 的传感探头的测试结果如图 2(a)所示。当温度范围为 0~50 °C 时,温度灵敏度系数为 18.295 pm/°C,线性相似度为 99.99%。温度从 0 °C 上升到 50 °C 时对应的中心波长与温度从 50 °C 下降到 0 °C 时对应的中心波长完全重合,如图 2(b)所示,可见传感探头的重复性较好。

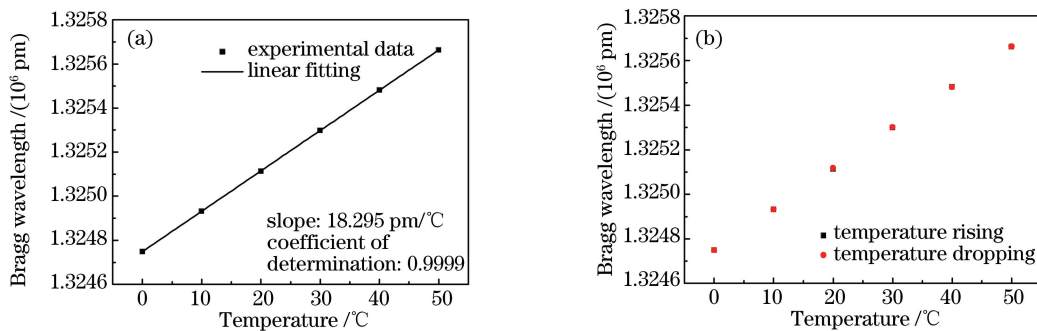


图 2 传感探头(10 mA, 15 min)的(a)温度测试和(b)重复性测试

Fig. 2 (a) Temperature test and (b) repeatability test of sensor probe (10 mA, 15 min)

分析光纤布拉格光栅样品的温度灵敏度系数、电镀 Cu 薄膜层的厚度以及电镀时间之间的关系。当电镀电流一定时,Cu 薄膜层厚度与电镀时间的关系如图 3 所示。当电镀电流一定时,电镀 Cu 薄膜层的厚度与电镀时间呈线性关系。当电流为 5 mA 时,Cu 薄膜层厚度的增加速率为 1.513 nm/min,线性相似度为 99.8%;当电流为 10 mA 时,Cu 薄膜层厚度的增加速率为 2.301 nm/min,线性相似度为 99.2%。

不考虑电镀电流大小时,得到镀 Cu 薄膜层的光栅温度灵敏度系数与 Cu 薄膜层厚度的关系如图 4 所示。电镀样品的温度灵敏度系数随着 Cu 薄膜层厚度呈指数增长,多项式拟合度达到 99.5%。

对比镀 Cu 薄膜(1 mA, 60 min)探头、镀 Cu 薄膜(1 mA, 60 min)和 C 薄膜(150 nm)探头、镀 Cu 薄膜(1 mA, 60 min)和 SiO₂ 薄膜(200 nm)探头,3 种探头的温度灵敏度测试结果如图 5 所示。从图中可以看出,3 种探头的温度特性拟合直线近似平行,它们的灵敏度系数区别不大,线性度均大于 99.98%。可以得出,抗腐蚀的 C 薄膜层与 SiO₂ 薄膜层较薄,对电镀 Cu 薄膜层的灵敏度系数影响非常小,几乎可以忽略不计。

对 3 种探头同时进行模拟海水腐蚀监测实验,如图 6 所示。将 3 个装有海水溶液的烧杯放置在装有去离子水的恒温水浴锅中,烧杯中的海水溶液由海盐和去离子水配制而成;水浴锅温度设置为 30 °C;将 3 种探头的一端分别浸泡在海水溶液中,另一端通过光纤与解调仪(BGD-4M40)连接;通过计算机读取相关解调数据。

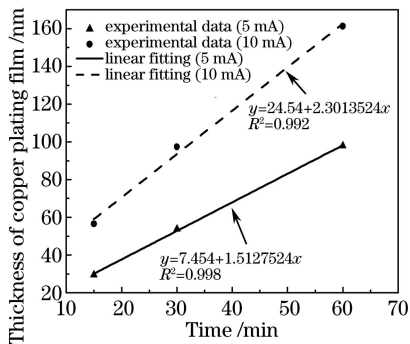


图 3 电镀 Cu 薄膜层厚度与电镀时间的关系
Fig. 3 Relationship between the thickness of copper plating film and electroplating time

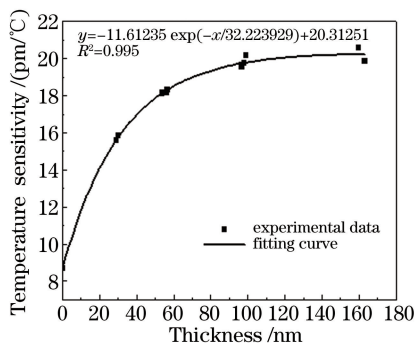


图 4 镀 Cu 薄膜层光栅温度灵敏度与电镀 Cu 薄膜层厚度的关系

Fig. 4 Relationship between temperature sensitivity of copper plating grating and the thickness of copper plating film

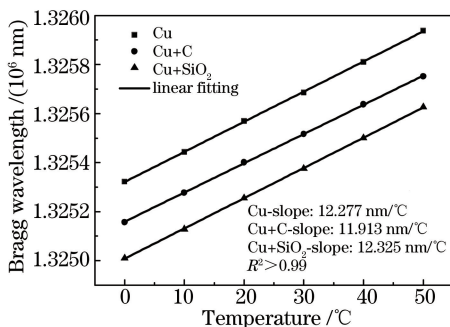


图 5 3 种探头的温度灵敏度测试

Fig. 5 Temperature sensitivity testing of three types of probe

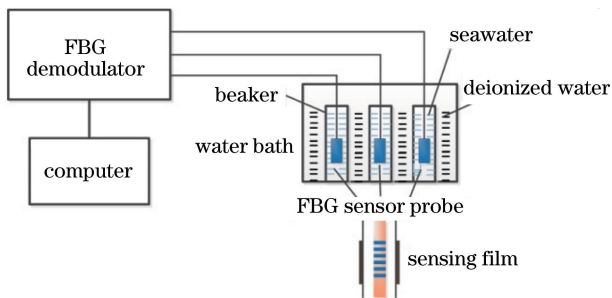


图 6 模拟海水腐蚀监测系统

Fig. 6 Simulated seawater corrosion monitoring system

上述 3 种敏感探头的海水腐蚀监测结果如图 7 所示。从监测开始, 镀 Cu 薄膜层光纤布拉格光栅的中心波长一直红移; 监测 70 h 后, 中心波长趋于稳定, 整个过程中镀 Cu 薄膜层的光纤布拉格光栅的中心波长偏移量为 170 pm。中心波长的偏移主要是由于 Cu 层薄膜在海水中被海水腐蚀形成了氯化铜、氧化铜等产物, 这些产物的膨胀系数比 Cu 大, 在 FBG 表面产生应变; 随着薄膜层不断地被海水腐蚀, FBG 表面产生的应变也随之累加, 表现为 FBG 中心波长不断红移; 监测 75 h 后, 生成的氧化物或氯化物薄膜层已达到比较稳定的状态, FBG 表面产生的应变也随之稳定, FBG 中心波长保持不变。随着薄膜层不断地被海水腐蚀, 镀 Cu 层薄膜和 SiO₂ 层薄膜的光纤布拉格光栅探头的中心波长不断红移; 监测 70 h 后, 探头的中心波长趋于稳定, 探头在腐蚀过程中总的波长漂移量为 160 pm。镀 Cu 薄膜和 C 薄膜的光纤布拉格光栅的中心波长在海水中也出现红移趋势, 但与前两种探头相比, 红移缓慢; 监测 200 h, 探头的中心波长偏移量为 175 pm, 敏感探头的中心波长红移现象缓慢; 监测 750 h 后, 探头的中心波长依然有红移趋势。这种现象主要是由于

C 薄膜层虽然抑制了 Cu 层薄膜的腐蚀,但是 Cu 层薄膜在海水中依然存在少量的腐蚀形成氯化铜、氧化铜等产物,并没有达到完全稳定的状态。

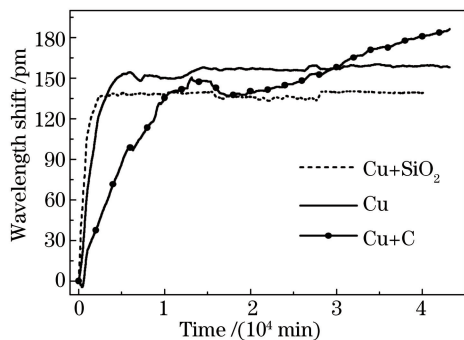


图 7 3 种敏感探头的水腐蚀监测曲线

Fig. 7 Seawater corrosion monitoring results of the three kinds of sensing probe

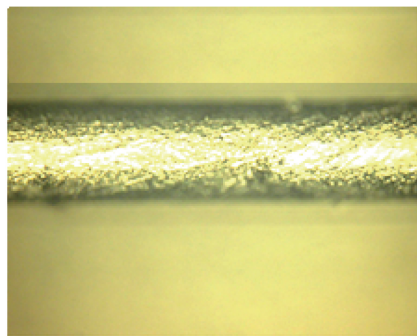


图 8 镀 Cu 薄膜和 C 薄膜光纤表面形貌

Fig. 8 Surface morphology of fiber with copper plating film and carbon plating film

实验结果表明,在一段时间内,3 种敏感探头都有一定程度的腐蚀,镀 Cu 薄膜探头及镀 Cu 薄膜和 SiO₂ 薄膜探头在海水中较易被腐蚀,镀 Cu 薄膜和 C 薄膜探头在海水中具有抗海水腐蚀性能。镀 Cu 薄膜和 C 薄膜的光纤布拉格光栅表面形貌如图 8 所示,对比电镀 Cu 薄膜,图中的 C 薄膜层清晰可见,其抗海水腐蚀主要是由于 C 薄膜层在电镀 Cu 薄膜层外面形成一种类金刚石结构(sp³ 键)。进一步改进 C 薄膜的镀制工艺,提高 sp³ 键的比例,可使镀 Cu 薄膜和 C 薄膜探头具有良好的耐磨抗蚀性能。

5 结 论

采用电镀金属薄膜层和磁控溅射镀膜的方法在光纤布拉格光栅表面镀制增敏 Cu 薄膜层和抗腐蚀性 C 薄膜层,当海水温度变化范围为 0~50 °C,该温度传感器的中心波长与海水的温度变化呈线性关系,线性相关系数达到 99.99% 以上,传感器的灵敏度可以通过不同的电镀工艺精确控制。研究了镀 C 薄膜和 SiO₂ 薄膜探头的抗海水腐蚀性能,实验结果表明,C 薄膜的类金刚石结构可以抑制光纤布拉格光栅增敏 Cu 薄膜层在海水中的腐蚀。光纤布拉格光栅抗海水腐蚀温度传感器体积小,温度敏感探头的尺寸即为 FBG 的尺寸,具有结构紧凑、成本低、重复性好、可批量生产等优点,可应用于传感器安装位置狭小或对传感器集成化要求较高的场合。

参 考 文 献

- 1 Ward B, Fristedt T, Callaghan A H, *et al.* The air-sea interaction profiler (ASIP): an autonomous upwardly rising profiler for microstructure measurements in the upper ocean[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2014, 31(10): 2246-2267.
- 2 Ren Xiuyun, Tian Zhaoshuo, Yang Min, *et al.* Theoretical study on measuring underwater temperature based on coherent Rayleigh scattering[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(8): 083302.
任秀云, 田兆硕, 杨敏, 等. 相干瑞利散射海水水下温度测量技术的理论研究[J]. *物理学报*, 2014, 63(8): 083302.
- 3 Herbert T D, Peterson L C, Lawrence K T, *et al.* Tropical ocean temperatures over the past 3.5 million years[J]. *Science*, 2010, 328(5985): 1530-1534.
- 4 Yu Y, Ma Y, Li H, *et al.* Simulation of simultaneously obtaining ocean temperature and salinity using dual-wavelength Brillouin lidar[J]. *Laser Physics Letters*, 2014, 11(3): 036001.
- 5 Zhang D P, Wang J, Wang Y J, *et al.* A fast response temperature sensor based on fiber Bragg grating[J]. *Measurement Science and Technology*, 2014, 25(7): 075105.
- 6 Kim S W, Kim E H, Jeong M S, *et al.* Damage evaluation and strain monitoring for composite cylinders using tin-coated FBG sensors under low-velocity impacts[J]. *Composites Part B*, 2015, 74: 13-22.
- 7 Tian Shizhu, Zhang Guoqing, Wang Dapeng. Study on strain transfer mechanism of surface fiber Bragg grating sensor[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41 (8): 0805005.

- 田石柱, 张国庆, 王大鹏. 表面式光纤布拉格光栅传感器应变传递机理的研究[J]. 中国激光, 2014, 41(8): 0805005.
- 8 Chen Yong, Yang Kai, Liu Huanlin. A self-adaptive peak detection algorithm to process multi-peak fiber Bragg grating sensing signal[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(8): 0805008.
- 陈 勇, 杨 凯, 刘焕淋. 多峰光纤布拉格光栅传感信号的自适应寻峰处理[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 0805008.
- 9 Zhang Dengpan, Wang Jin, Wang Yongjie, Fast response properties of ocean temperature sensors based on fiber Bragg grating[J]. Opto-Electronic Engineering, 2015, 42(3): 7-12.
- 张登攀, 王 璠, 王永杰. 光纤光栅海洋温度传感器的快速响应特性[J]. 光电工程, 2015, 42(3): 7-12.
- 10 Li K, Zhou Z A, Liu A C. A high sensitive fiber Bragg grating cryogenic temperature sensor[J]. Chinese Optical Letters, 2009, 7(2): 121-123.
- 11 Park C S, Joo K I, Kang S W, *et al.* A PDMS-coated optical fiber Bragg grating sensor for enhancing temperature sensitivity[J]. Journal of the Optical Society of Korea, 2011, 15(4): 329-334.
- 12 Ju S, Watekar P R, Han W T, *et al.* Enhanced sensitivity of the FBG temperature sensor based on the PbO-GeO₂-SiO₂ glass optical fiber[J]. Journal of Lightwave Technology, 2010, 28(18): 2697-2700.
- 13 Markov Alexey, Guo Yao, Chang Tianying, *et al.* Application of fiber Bragg gratings in the measurements of acoustic properties of ice[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(11): 1106001.
- 马科夫·阿列克谢, 郭 耀, 常天英, 等. 光纤布拉格光栅在冰声学性能测量中的应用[J]. 光学学报, 2015, 35(11): 1106001.
- 14 Quan Wenwen, Kang Juan, Yang Li, *et al.* Young's modulus measurement of metal beams based on fiber Bragg grating [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(4): 040604.
- 全文文, 康 娟, 阳 丽, 等. 基于光纤布拉格光栅的金属梁杨氏模量的测量[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(4): 040604.