

文章编号: 0253-2239(2010)12-3398-05

基于钯及其复合膜的光纤氢气传感器特性研究

刘宏亮 杨明红 代吉祥 李小兵 廖招龙 何伟

(武汉理工大学光纤传感技术与信息处理教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要 提出了一种新型光纤氢气传感器的制作方法。将光纤的包层侧边部分抛磨成“D”形状,用磁控溅射法在表面镀上钯(Pd)和Pd/WO₃氢气敏感薄膜,制作出了倏逝场型光纤氢气传感器。实验结果表明,镀有Pd/WO₃复合膜的传感器具有较好的线性关系和可重复性,单模光纤比多模光纤稳定性好。

关键词 光纤光学;光纤氢气传感器;倏逝场;抛磨;磁控溅射

中图分类号 TP212.14 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103012.3398

Research on Characteristic of Fiber Optic Hydrogen Sensor Based on Palladium and Its Composite Films

Liu Hongliang Yang Minghong Dai Jixiang Li Xiaobing Liao Zhaolong He Wei

(Key Laboratory of Fiber Optic Sensing Technology and Information Processing, Ministry of Education,

Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract A novel fiber-optic hydrogen gas sensor is proposed. The side of fiber cladding is polished to "D" shape, Pd and Pd/WO₃ hydrogen-sensitive films are coated on the polished surface by magnetron sputtering, then an evanescent field fiber-optic hydrogen sensor is fabricated. The results show that a sensor which has composite Pd/WO₃ thin film has good linearity and repeatability. Meanwhile, compared with multi-mode fiber, single-mode fiber is more reliable.

Key words fiber optics; fiber optic hydrogen sensor; evanescent field; polish; magnetron sputtering

1 引言

氢气是一种高效洁净的燃料,具有潜在的可无限循环利用的能源。由于氢气分子小、点火能量小(0.02 mJ)、火焰传播速度快^[1],且空气中的氢气含量达到4%~74.2%,遇到明火或电火花就会发生爆炸,在生产、运输和使用的过程中不易控制,易发生泄漏。因此,制作一种安全可靠、灵敏度高的氢气传感器,以利于氢气的安全使用非常重要。

已经研制出的基于电特性工作原理的氢气传感器,在使用的过程中易产生电火花,有引起爆炸的可能性。与传统的氢气传感器相比,光纤氢气传感器通过光信号进行检测,具有本质防爆、体积小、重量

轻、耐腐蚀、抗电磁干扰、灵敏度高和精度高等优点。因此,自1984年美国M. A. Bulter和Ginley开始研究以来,光纤氢气传感技术就受到了广泛的关注。目前,光纤氢气传感器的类型主要有光纤干涉型、微透镜型、倏逝场型和布拉格光栅型等。倏逝场型光纤氢气传感器具有远距离监测、分布式传感、灵敏度和响应时间可独立优化、设计简单和成本低等特点^[2],很适合用于氢气浓度的检测。

目前常用的金属单质氢敏材料钯(Pd)膜易出现起泡、层错等现象,与光纤的结合力差^[3]。赵羽等^[4]用腐蚀光纤和磁控溅射镀Pd膜制作的一种倏逝场型光纤氢气传感器,在一段时间之后的重新测

收稿日期: 2010-03-12; 收到修改稿日期: 2010-04-22

基金项目: 国家自然科学基金(60908020)和武汉理工大学自主创新研究基金(2010-2Y-LX-019)资助课题。

作者简介: 刘宏亮(1984—),男,硕士研究生,主要从事光纤氢气传感方面的研究。E-mail: lhl6@yahoo.cn

导师简介: 杨明红(1975—),男,博士,研究员,主要从事薄膜光电子器件及光纤传感器等方面的研究。

E-mail: minghong.yang@whut.edu.cn(通信联系人)

试中发现探头灵敏度有下降的情况,就是因为 Pd 膜的不稳定性导致的。另一种常用金属氧化物氢敏材料是 WO_3 薄膜。杨晓红等^[5]采用磁控直流溅射法制备出纳米 WO_3 薄膜,并在 623 K 进行退火处理,发现经退火处理后的薄膜均匀、致密,呈现出较好的结晶态。但是 WO_3 薄膜在不加催化剂的情况下,其气敏响应速度较慢。基于上述研究成果,本文将 Pd/ WO_3 复合膜采用磁控溅射法分别镀在(第一层是 WO_3 膜,第二层是 Pd 膜)侧边抛磨后的单模和多模光纤上,由于 WO_3 和光纤材料 SiO_2 性质相近,相对金属 Pd, WO_3 和 SiO_2 相互结合力更强,基于 WO_3 的氢气传感器更加稳定可靠。但是 WO_3 对氢气的选择性较差,为提高此类传感器对氢气浓度的选择敏感性和响应速度,一个改进的方法是在 WO_3 薄膜上沉积一层 Pd 膜,通过 Pd 来实现对氢气的离化,以提高 WO_3 薄膜对氢气的选择性和灵敏度。同时,陈哲课题组对光纤^[6~9]和光栅^[10,11]的抛磨工作进行了深入的研究,研究表明侧边抛磨的深度、长度和抛磨区涂覆材料的折射率对光的传输特性有着非常重要的影响。庄须叶等^[12]曾研磨制作的新结构“D”形光纤倏逝场传感器的灵敏度比旧结构传感器的灵敏度提高了 3 个数量级,在测量亚甲基蓝浓度时的灵敏度达到 0.0435。为了使敏感膜的氢敏效应能更加有效地影响光纤特性,本文采取将氢敏感膜镀在侧边抛磨成“D”形状的光纤上的方法,从而制作出了本质安全、灵敏度高和稳定性好的倏逝场型光纤氢气传感器。

2 基本原理

倏逝场型光纤氢气传感器的基本原理是利用氢气与氢敏材料相互作用,使氢敏感材料的物理光学性质发生变化,从而影响光在光纤中的传输,通过渐变场的变化来检测氢气的浓度。通常情况下包层材料可近似看作无色散无损耗介质,不会影响光纤中光的传输,把包层部分抛磨后填充新的氢敏介质,根据光的电磁理论,当光在两种介质的交界面上入射时,其场量应满足电磁场的边界条件,在第二层介质中一定存在且有一定透射深度的透射场。当氢敏介质吸氢后其物理性质会发生变化,从而影响了光波的吸收,反映为光纤输出功率的变化^[12,13]。

本文制作的倏逝场型光纤氢气传感器是在光纤上通过侧边抛磨方法剥去一段光纤包层,然后在其上镀一层氢气敏感膜(Pd 膜, Pd/ WO_3 复合膜)作为传感介质。当光在光纤中传输时,会在纤芯周围

产生一个大小随径向位置成指数衰减的倏逝场,镀在表面的敏感膜接触氢气时,敏感膜的物理性质(如折射率、晶格常数、透射率和吸光率等)会发生变化,从而影响到倏逝场,通过检测光强的变化就可检测氢气浓度的变化。检测原理如图 1 所示。

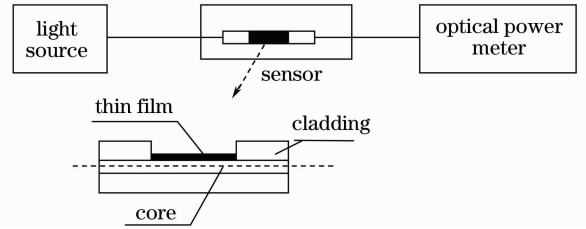


图 1 倏逝场型光纤氢气传感器检测原理

Fig. 1 Schematic diagram of evanescent-field fiber hydrogen gas sensor

3 实验和结果分析

3.1 光纤传感器的制备

1) 取一段长 1.5 m 的裸单/多模光纤,在中心位置剥去约 3 cm 的涂覆层,用酒精将除去涂覆层的一段擦拭干净,并在该区域涂上光纤粘接剂,将准备好的内径为 300 μm 、长约 4 cm 的不锈钢套管套在该段剥去涂覆层的光纤上,使该段完全套在套管内为最适宜。然后对不锈钢套管加热,使粘接剂快速固化,将光纤牢固的固定在套管内侧且不损害其光学性质,在抛磨的过程中,套管内的光纤得到套管的保护就不易断裂。

2) 将准备好的光纤固定在自制的抛磨夹具上,如图 2(a)所示。使套管的中心段位于抛磨槽内为最好,将光纤一端接稳定光源,另一端接光功率计。利用精细砂纸进行抛磨,通过功率的损耗来控制抛磨的程度,将单/多模光纤均抛磨至透射功率减少为抛磨前功率的 1/40 为止。抛磨好后抛磨区的光纤截面图成“D”形状,如图 2(b)所示。

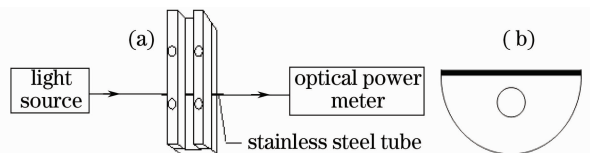


图 2 (a) 抛磨用夹具 (b) 光纤抛磨区截面图

Fig. 2 (a) Polishing fixture (b) cross section view of polished area of fiber

3) 将抛磨好的光纤用酒精清洗干净,特别是抛磨区需用酒精反复的清洗若干次,表面的清洁程度直接影响到镀膜的效果。清洗好后,送入镀膜室用磁控溅射法镀膜。由于薄膜厚度直接影响传感器的

灵敏度和稳定性^[14,15],再加文中用到的光纤侧边包层进行了抛磨处理,综合考虑后选取在单/多模光纤上分别镀上 30 nm 厚度的 Pd 膜和 60 nm 的 Pd/WO₃ 复合膜。其中 Pd/WO₃ 复合膜是先在抛磨光纤区表面镀一层 30 nm 的 WO₃ 薄膜,再在 WO₃ 薄膜表面镀上一层 30 nm 的 Pd 膜。磁控溅射法镀膜工艺的参数设定如表 1 所示。

表 1 磁控溅射法镀膜工艺参数

Table 1 Magnetron sputtering coating parameters

Target material	WO ₃	Pd
Start power /W	70	50
Sputtering power /W	100	150
Vacuum /Pa	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³
Working gas	Ar	Ar
Working pressure /Pa	0.5	0.5
Deposition rate /(10 ⁻¹⁰ m/s)	1.4	0.5
Film thickness /nm	30	30

3.2 测试系统

实验所用测试装置如图 3 所示,包括稳定光源、光功率计、氢气检测仪和气室等,将做好的传感探头完全密封在气室中,一端接光源,另一端接光功率计(采用 ADVANTEST Q8221 光学多功能功率计)。从进气口通入适量的氢气和氮气,通过氢气检测仪控制气室内氢气的浓度变化,用光功率计检测透射功率随氢气浓度的变化。

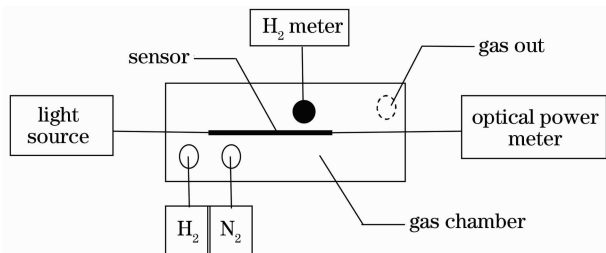


图 3 实验用检测装置示意图

Fig. 3 Schematic of the experimental test setup

3.3 实验结果分析与讨论

制作氢敏感元件应用最广泛的金属单质敏感材料是 Pd。Pd 膜置于氢环境中时,氢分子会吸附于 Pd 膜表面,并在 Pd 的催化作用下逐渐解离成氢原子,与 Pd 发生可逆的化学反应: Pd + xH₂ ⇌ PdH_x, 不同浓度的 H₂ 与 Pd 膜反应后生成的 PdH_x 具有不同的折射率,从而实现对氢气的检测。如图 4 所示,随着氢气浓度不断增加,透射功率成线性增加趋势。但是单一的 Pd 膜存在相变,脆性大,与载体结合力不强,易出现脱落现象。由图 4 中实线可知,首次的测量变化曲线呈现出良好的线性关系,但是反复通入/放出气体

若干次以后,由于 Pd 膜的层错、起泡、脱落等缺陷,线性关系出现偏离,如图 4 中虚线所示。

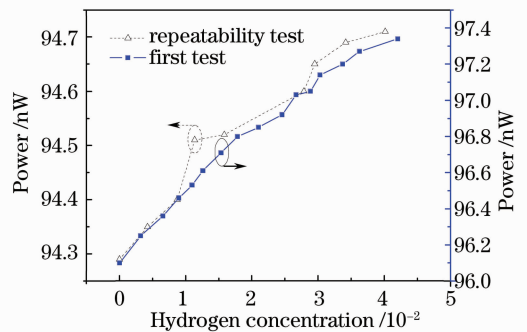


图 4 镀单一钯膜多模光纤的透射功率随氢气浓度的变化

Fig. 4 Transmission optical power variation of multi-mode fiber coated with Pd thin film for different hydrogen concentrations

为克服单一 Pd 薄膜存在的缺陷,对氢敏感膜的研究都转向复合膜形式^[16~19]。本文将光纤包层侧边抛磨后,先在表面镀一层 WO₃ 薄膜,再在外面镀一层 Pd 膜,制作成 Pd/WO₃ 复合膜形式的传感探头。随氢气浓度的变化关系如图 5 所示,制作的单模和多模光纤探头随着氢气浓度的增加都有很好的线性关系,从图 5 中可以看出,多模光纤(实线)功率变化幅度比单模光纤(虚线)大得多,有 441 nW 的变化,而单模光纤在整个量程范围内仅有 17 nW 的变化。多模光纤由于芯径大,能够传播多种模式,这些模式的行为各不相同,在传播过程中不同模式间相互干扰,使得光传输过程十分复杂,因此在测试过程中稳定性和线性都受到较大的影响,如图 5 中实线所示。对于单模光纤而言,其芯径足够小,传输模式只有一个,使得传输信号更稳定更可靠,如图 5

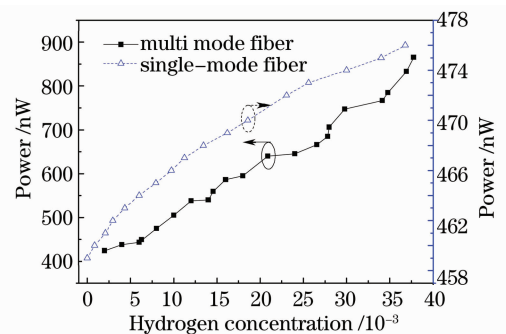


图 5 镀 Pd/WO₃ 复合膜单/多模光纤的透射功率随氢气浓度的变化

Fig. 5 Transmission optical power variation of single-multi-mode fiber coated with Pd/WO₃ thin film versus different hydrogen concentrations

中虚线所示。在给定相同的耦合功率情况下,单模光纤比多模光纤在光纤表面上有更高的平均电场,即产生了更高的传感效率^[20],从多参数测量的复用结构角度考虑,单模光纤也更易于实现、更经济。

为了检测光纤探头的稳定性和重复性,对单模光纤做了多次的测量,如图 6 所示,初次测量(图中实线)表现出了很好的线性关系,反复通入/放出气体若干次并取出探头,放置一段时间(15 天)之后,重新接入测量的数据如图 6 中虚线所示,仍然具有很好的线性关系。相对于单一 Pd 膜探头而言,Pd/WO₃ 复合膜具有更好的稳定性和可重复性。

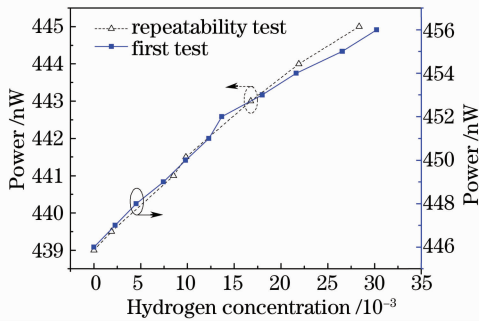


图 6 镀 Pd/WO₃ 复合膜单模光纤的重复性检测

Fig. 6 Repeatability test of single-mode fiber coated with Pd/WO₃ thin film

4 结 论

实验研究了镀有单一薄膜与复合膜的光纤氢气传感器的透射功率随氢气浓度的变化情况,得出复合膜光纤氢气传感器在灵敏度、响应时间、线性关系以及可重复性方面都比单一薄膜要好,镀有复合膜而制成的光纤氢气传感器将是检测氢气浓度的极佳选择。通过单模光纤和多模光纤的对比,得出单模光纤的线性和稳定性都比多模光纤要好得多。在实验过程中,为了使敏感膜的氢敏效应能更加有效地影响光纤特性,将氢敏感膜镀在侧边抛磨后的光纤上。但是光纤的抛磨程度和抛磨面的平整均匀度以及镀膜工艺,对光纤探头都有很大的影响,在以后的研究工作中,需在抛磨和镀膜工艺上取得更进一步的提高。

参 考 文 献

- 1 S. Sumida, S. Okazaki, S. Asakura *et al.*. Distributed hydrogen determination with fiber-optic sensor[J]. *Sens. Actuators B*, 2005, **108**(1-2): 508~514
- 2 S. K. Khijwania, B. D. Gupta. Fiber optic evanescent field absorption sensor: effect of fiber parameters and geometry of the probe[J]. *Opt. & Quant. Electron.*, 1999, **31**: 625~636
- 3 Hou Changjun, Fan Xiaohua, Fan Ying *et al.*. Research progress

- of hydrogen sensitive materials[J]. *Electronic Components & Materials*, 2006, **25**(10): 1~5
- 侯长军, 范小花, 范 瑛 等. 氢敏材料的研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2006, **25**(10): 1~5
- 4 Zhao Yu, Liu Yongzhi, Yan Qinfa *et al.*. Experiments study on fiber-optic evanescent-wave hydrogen sensor[C]. 2007 China Instrument and Measurement Communication Conference, 2007, 366~369
- 赵 羽, 刘永智, 严启发 等. 一种消逝场型光纤氢气传感器的实验研究[C]. 2007 中国仪器仪表与测控技术交流大会论文集(二), 2007, 366~369
- 5 Yang Xiaohong, Wang Xinqiang, Tang Yike *et al.*. Study on optical and hydrogen sensing properties of nanocrystalline WO₃ films[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2006, **25**(11): 12~14
- 杨晓红, 王新强, 唐一科 等. 纳米 WO₃ 薄膜的光学性质及氢敏特性研究[J]. *传感器与微系统*, 2006, **25**(11): 12~14
- 6 Chen Zhe, Cui Fei, Zeng Yingxin. Theoretical analysis on optical propagation characteristics of side-polished fibers [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(5): 918~923
- 陈 哲, 崔 菲, 曾应新. 侧边抛磨光纤波导传输特性的理论分析[J]. *光子学报*, 2008, **37**(5): 918~923
- 7 Chen Zhe, Li Fengli, Zhong Jingang *et al.*. Side polished fiber and application[C]. Proc of 12th Fiber Communication and 13th Integrated Optics Conference, Guangzhou; Jinan University Press, 2005, 407~412
- 陈 哲, 李丰丽, 钟金钢 等. 侧边抛磨光纤及其应用. 全国第十二次光纤通信暨第十三届集成光学学术会议论文集[C]. 广州: 暨南大学出版社, 2005, 407~412
- 8 Bai Chunhe, Chen Zhe, Li Fengli *et al.*. Experimental investigations of transmitting optical power in side-polished fiber [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(6): 1068~1072
- 白春河, 陈 哲, 李丰丽 等. 侧边抛磨光纤中传输光功率变化的实验研究[J]. *光子学报*, 2007, **36**(6): 1068~1072
- 9 Jiang Peifan, Chen Zhe, Zeng Yingxin *et al.*. Optical propagation characteristics of side-polished fibers [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2006, **27**(5): 578~581
- 江沛凡, 陈 哲, 曾应新 等. 侧边抛磨光纤的光传输特性研究[J]. *半导体光电*, 2006, **27**(5): 578~581
- 10 Fan Ruoyan, Che Zhe, Liu Linhe *et al.*. Optical fiber refractive sensor with double reflective wavelength based on side polished fiber Bragg grating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1134~1139
- 范若岩, 陈 哲, 刘林和 等. 基于侧边抛磨光纤光栅双反射峰的折射率传感器[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1134~1139
- 11 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新方法[J]. *中国激光*, 2008, **35**(6): 889~892
- 12 Zhuang Xuye, Wu Yihui, Wang Shurong *et al.*. Optical fiber evanescent field sensor based on new type D-shaped fiber[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2008, **16**(10): 1936~1941
- 庄须叶, 吴一辉, 王淑荣 等. 新结构 d 形光纤消逝场传感器[J]. *光学精密工程*, 2008, **16**(10): 1936~1941
- 13 Xu Yanwei. Experiments and Study of Fier Optic Evanescent-Field Hydrogen Gas Sensor[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2006
- 许琰玮. 消逝场型光纤氢气传感器研究与实验[D]. 电子科技大学, 2006
- 14 P. Liu, S. H. Lee, H. M. Cheong *et al.*. Stable Pd/V2O5 optical H₂ sensor[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**(3): H76~H80
- 15 W. P. Jakubik. Investigations of thin film structures of WO₃ and WO₃ with Pd for hydrogen detection in a surface acoustic wave

- sensor system [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515** (23): 8345~8350
- 16 B. Sutapun, M. Tabib-Azar, A. Kazemi. Pd-coated elastooptic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing [J]. *Sens. Actuators B*, 1999, **60**: 27~34
- 17 S. J. Ippolito, S. Kandasamy, K. Kalantar-zadeh *et al.*. Hydrogen sensing characteristics of WO₃ thin film conductometric sensors activated by Pt and Au catalysts[J]. *Sens. Actuators B*, 2005, **108**(1-2): 154~158
- 18 M. Yang, Y. Sun, D. Zhang *et al.*. Using Pd/WO₃ composite thin films as sensing materials for optical fiber hydrogen sensors [J]. *Sens. Actuators B*, 2010, **143**(2): 750~753
- 19 M. Yang, S. Yan, D. Zhang *et al.*. Optical fiber hydrogen sensors with Pd/WO₃ composite thin film by magnetron Co-sputtering [C]. *Photonics and Optoelectronics*, 2009, 1~3
- 20 Wang Tingyun, Chen Zhenyi, Shen Yuqing. Analysis of evanescent wave transmission on single-mode optical fibers[J]. *J. Optoelectronics • Laser*, 2003, **14**(2): 136~139
- 王廷云, 陈振宜, 沈育青. 单模光纤消逝波传输分析[J]. *光电子·激光*, 2003, **14**(2): 136~139

“2010 年中国光学重要成果”征稿启事

《激光与光电子学进展》的重点栏目——“年度中国光学重要成果”旨在介绍了中国光学领域科研人员在国际著名物理学、光学期刊(如 *Nature*, *Science*, *Phys. Rev. Lett.*, *Appl. Phys. Lett.*, *Opt. Lett.* 等)发表的具有重要学术、应用价值的论文。本栏目 2009 年度共评选出近 30 篇高质量的论文,获得了读者的广泛好评。

本刊 2011 年第 3 期继续推出“2010 年中国光学重要成果”栏目,现邀请您向本刊推荐稿件(包括自荐)。推荐稿件要求说明如下:

1. 稿件条件:研究成果已发表在 2010-01-01~2010-12-31 期间出版的国际知名物理学、光学刊物上,如 *Nature*, *Science*, *Phys. Rev. Lett.*, *Appl. Phys. Lett.*, *Opt. Lett.* 等。
2. 推荐形式:提供推荐稿件的 pdf 版本,并最好提供 500 字左右的推荐意见。标出推荐论文的所属研究领域,如自适应光学,生物光子学,探测器,衍射光学,光纤光学,纳米光学,非线性光学,光学工程,光子结构等。
3. 投稿截止日期:2010 年 12 月 31 日。投稿邮箱:lop@siom.ac.cn。

《激光与光电子学进展》编辑部
2010-10-20