

文章编号: 0253-2239(2011)s100104

端面镀膜的光纤湿度传感器的实验研究

李小兵 杨明红 廖招龙

(武汉理工大学光纤传感技术研究中心, 湖北 武汉 430070)

摘要 提出了一种基于多孔硅薄膜的光纤法布里-珀罗(F-P)湿度传感器。多孔硅薄膜在一定相对湿度的环境下由于毛细冷凝作用,孔隙中的液态水的体积趋于动态平衡。液态水的平衡体积随着相对湿度的增加而增加,使得多孔硅薄膜有效折射率随之改变,从而导致反射光谱漂移。在理论研究的基础上,经实验验证了多孔硅薄膜用于湿度传感器的可行性。相对湿度从 11%变化到 97%时,波长漂移了 9.6 nm。通过对实验结果的拟合,推算出不同相对湿度环境下,多孔硅薄膜的有效折射率值。同时从感湿机理出发讨论了不同相对湿度下的有效折射率变化,得出了与实验结果一致的红移结论。

关键词 薄膜光学;湿度传感器;毛细冷凝;多孔硅薄膜

中图分类号 TQ342⁺.82 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.s100104

Experimental Study of Tip-Coating Fiber-Optic Humidity Sensor

Li Xiaobing Yang Minghong Liao Zhaolong

(Fiber Optic Sensing Technology Research Center, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract A Fabry-Pérot fiber-optic humidity sensor with porous silicon film as sensitive element is proposed. The volume of liquid water in porous silicon film tends to dynamic equilibrium due to capillary effect. Water content in porous silicon film increases with the increase of the relative humidity, which results in the change of effective refractive index of porous silicon, and therefore shifts the reflected spectrum. Based on theoretical study, the experimental results demonstrate the feasibility of use of porous silicon thin film as humidity sensor. The characteristic wavelength shifts 9.6 nm as the relative humidity changes from 11% to 97%. By data fitting of the experimental results; the effective refractive index changes under different humidity conditions can be reckoned. A red-shift of interference spectrum fringe is monitored, which is consistent with the theoretical calculation.

Key words thin films optics; humidity sensor; capillary condensation; porous silicon

OCIS codes 060.2370; 160.1890; 310.6860

1 引 言

针对空气湿度的研究在诸如航空航天、军事、气象、水文、医学、生物、储藏和生产等领域有着广泛的用途^[1]。在众多的湿度传感器中,使用较多的是电传感器,包括电容式湿度传感器和电阻式湿度传感器。其中电容式湿度传感器由于高灵敏度和较大的测量范围而获得近 75%的市场占有率^[2]。电容式湿度传感器利用不同相对湿度下薄膜的介电常数变

化来制作,而电阻式湿度传感器则利用薄膜在不同相对湿度下传导电阻的不同来制作。这两种传感器价格便宜、能耗小、测量范围广,但是易受电磁干扰,且在带电环境下不能使用。光纤传感器有着小型、灵活和抗电磁干扰能力强的特点,而干涉型传感器不但具有以上优点,同时还具有受温度影响小和精度高的特点,这是电学类传感器所做不到的^[3,4]。

自从常温光致发光问世以来,多孔硅材料就被

收稿日期: 2010-08-08; 收到修改稿日期: 2010-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(60908020)资助课题。

作者简介: 李小兵(1987—),男,硕士研究生,主要从事光纤传感和光学薄膜等方面的研究。E-mail: lxb87@whut.edu.cn

导师简介: 杨明红(1975—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事光学薄膜、光学镀膜和光纤传感等方面的研究。

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

人们越来越多地应用在电致发光和天然气及蒸汽传感中。多孔硅应用广泛,既可应用于机械传感器中,也可作为传感器间的隔离层,还可应用于场发射中^[5]。

2 原 理

多孔硅作为 20 世纪以来的新技术被广泛地研究与应用,由于其具有巨大的比表面积,使其化学活性大为增强。多孔硅的吸湿性,是由于毛细冷凝作用形成的。毛细冷凝作用可用开尔文(Kelvin)公式来描述^[6]:

$$r_K = -\frac{2\gamma W \cos \theta}{R\rho T \ln H_R}, \quad (1)$$

式中 r_K 为开尔文半径; γ 为水的表面张力; W 为水的摩尔质量; ρ 为水的密度; θ 为液态水与多孔硅的润湿角; R 为普适常量; H_R 为当前相对湿度; T 为热力学温度。

当取 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $T = 298 \text{ K}$, 取 $\cos \theta = 0.5$, $\gamma = 0.07214 \text{ N}/\text{m}$, $W = 0.018 \text{ kg}$, $\rho = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$ 由(1)式可以求出 r_K 与 H_R 的关系如图 1 所示。

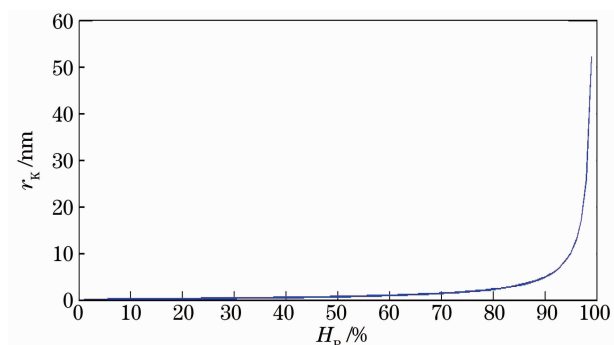


图 1 开尔文半径随相对湿度变化

Fig. 1 Kelvin radius versus relative humidity

由(1)式可见,当温度确定时,开尔文半径与湿度的对数的倒数成线性关系。开尔文半径的意义是,在给定 H_R 下,水蒸汽将在半径小于开尔文半径的孔中冷凝成液态水。多孔硅在吸湿后的有效折射率由三部分组成:1)干燥时的那部分;2)冷凝的水;3)空气。在给定湿度环境下,水在多孔硅中冷凝的体积就是孔半径小于开尔文半径的所有孔的体积之和。由图 1 可见随着湿度的增大,开尔文半径在增大,冷凝水的体积也在增大,从而多孔硅的有效折射率也在增加。通过改变所制得的多孔硅薄膜的孔径大小及孔径分布,可以得到对不同湿度范围敏感的传感器,小而多的孔在相对湿度较低时有较好的灵

敏性,而相对大的孔在相对湿度较高时有较好的灵敏性。

对于复合介质,常用到折射率的近似模型。其中,较为常用的是布鲁格曼(Bruggerman)近似。在多孔硅的有效折射率计算中,可以采用这个模型。多孔硅吸湿后,其有效折射率包括固态硅、液态水和空气,其方程表达为^[7,8]

$$(1-f) \frac{n_{\text{si}}^2 - n^2}{n_{\text{si}}^2 + 2n^2} + (f-v) \frac{n_{\text{air}}^2 - n^2}{n_{\text{air}}^2 + 2n^2} + v \frac{n_{\text{h}}^2 - n^2}{n_{\text{h}}^2 + 2n^2} = 0, \quad (2)$$

式中 f 为多孔硅的孔隙率; v 为多孔硅吸湿后液态水的体积分数; n_{si} 为固体硅的折射率; n_{air} 为空气的折射率; n_{h} 为液态水的折射率; n 为待求有效折射率。

3 实 验

光纤探头结构简图如图 2 所示,采用了光纤端面多层膜结构。其中第一层紧贴光纤端面的为 $5 \pm 2 \text{ nm}$ 银(Ag)膜,采用高真空磁控溅射法制得,其工艺参数如下:真空度为 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,工作气体为氩气(Ar),工作气压为 0.5 Pa ,溅射功率为 100 W 。该膜层在镀制前要做好对光纤端面的清洁工作,依次在酒精、丙酮和酒精中超声清洗 3 min 。第二层膜为多孔硅膜(PS),采用电化学阳极氧化法制得,其厚度约为 $13 \mu\text{m}$ 。第三层膜为 $100 \pm 10 \text{ nm}$ Ag 膜,采用与第一层膜一样的工艺制得。第一层 Ag 膜只有 5 nm ,其作用是使入射光半透半反,第三层 Ag 膜有 100 nm ,其作用是使入射到这层膜的光全部反射。如此设计的结构有利于形成较为理想的法布里-珀罗(F-P)干涉光谱,有利于出现明显的现象,对提高传感器精度也起到至关重要的作用。

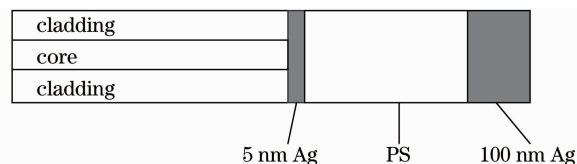


图 2 光纤探头结构简图

Fig. 2 Schematic of fiber-optic sensor head with porous silicon film

测试实验光路图如图 3 所示,采用较常用的反射式光路接法。光源采用中心波长为 1550 nm 的宽带发光二极管(LED),其发出的光经过 3 dB 耦合器以后到达光纤传感探头,并被多层膜反射,反射光谱被光谱仪(OSA)接收。将光纤探头置于不同的相对湿度环境中,将得到不同的光谱图,通过分析光

谱的特性,可以解析出光谱和湿度之间的关系。

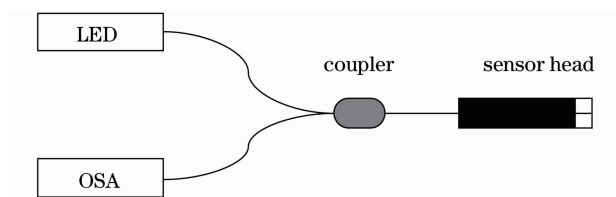


图 3 相对温度传感系统测试结构图

Fig. 3 Test configuration of relative-humidity sensing system

在光纤端面多层膜中,两层 Ag 膜形成 F-P 结构的反射层,多孔硅膜形成 F-P 结构的腔层,光将在多孔硅层中来回反射,整个系统形成一个 F-P 内腔,故接收的反射光谱为类似余弦曲线的图像。

湿度发生器是通过了国际法定计量组织成员国表决的饱和盐溶液湿度发生器。分别使用了 LiCl, MgCl₂, K₂CO₃, NaCl, KCl 和 K₂SO₄ 饱和盐溶液,饱和盐溶液标准相对湿度表如表 1 所列^[9],在 25 ℃ 对应的湿度依次取 11%, 33%, 43%, 75%, 84% 和 97%。

表 1 饱和盐溶液标准相对湿度表

Table 1 Standard relative humidity of saturated salt solution

Temperature / °C	$H_R / \%$					
	LiCl	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	NaCl	KCl	K ₂ SO ₄
15	12	33.3±0.3	43.1±0.4	75.6±0.2	85.9±0.4	97.9±0.7
20	12	33.1±0.2	43.2±0.4	75.5±0.2	85.1±0.3	97.6±0.6
25	11.3±0.3	32.8±0.2	43.2±0.4	75.3±0.2	84.2±0.3	97.3±0.5
30	11.3±0.3	32.4±0.2	43.2±0.5	75.1±0.2	83.6±0.3	97.0±0.4
35	11.3±0.3	32.1±0.2	—	74.9±0.2	83.0±0.3	96.7±0.4

4 实验结果与分析

4.1 实验结果

光谱随相对湿度变化图如图 4 所示,可见随着相对湿度从 11% 上升到 97%,光谱曲线一直在向长波段移动,即产生红移。在波长为 1540~1560 nm 时,各相对湿度均有对应的特征极小值,将各相对湿度下极小值对应的波长找出可得表 2。由表 2 可见光谱在低相对湿度范围内移动量小,相对温度从 11% 上升到 84% 光谱移动了 5.2 nm,平均每个百分点移动 0.0712 nm;光谱在高相对湿度范围内,移动量相对较大,相对温度从 84% 上升到 97% 光谱移动了 4.4 nm,平均每个百分点移动 0.3385 nm。由此可见实验制备的传感探头在高相对湿度环境下分辨率更高。

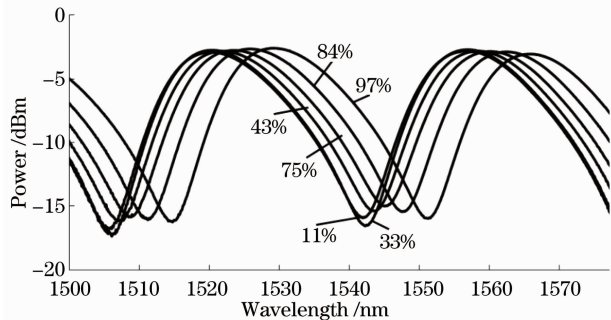


图 4 光谱移动随相对湿度变化

Fig. 4 Variation of spectrum shift with the relative humidity

表 2 相对湿度-特征点波长图

Table 2 Relation between the relative humidity and the feature points' wavelength

$H_R / \%$	Wavelength / nm	Shift of wavelength / nm
11	1541.6	0
33	1542.2	0.6
43	1543.5	1.9
75	1544.9	3.3
84	1546.8	5.2
97	1551.2	9.6

4.2 实验分析

实验采用光纤端面三层膜结构,可用如图 5 所示的多层膜模型进行分析。

3 Ag	5 nm
2 PS	13 μm
1 Ag	100 nm

图 5 Ag-ps-Ag 多层膜模型

Fig. 5 Model of Ag-ps-Ag multilayer film

光纤的纤芯和包层的折射率相差很小,而光在光纤中传播是全反射传播,因此,光入射到光纤端面多层膜结构时,基本上是 0 入射。故入射角 θ 在各层中均可取 0。于是各层膜的特征矩阵分别为^[10]

$$m_1 = \begin{bmatrix} \cos(k_0 n_1 z_1) & -i \sin(k_0 n_1 z_1) / n_1 \\ -i n_1 \sin(k_0 n_1 z_1) & \cos(k_0 n_1 z_1) \end{bmatrix}, \quad (3)$$

$$m_2 = \begin{bmatrix} \cos(k_0 n_2 z_2) & -i \sin(k_0 n_2 z_2)/n_2 \\ -i n_2 \sin(k_0 n_2 z_2) & \cos(k_0 n_2 z_2) \end{bmatrix}, \quad (4)$$

$$m_3 = \begin{bmatrix} \cos(k_0 n_3 z_3) & -i \sin(k_0 n_3 z_3)/n_3 \\ -i n_3 \sin(k_0 n_3 z_3) & \cos(k_0 n_3 z_3) \end{bmatrix}. \quad (5)$$

式中 n_0 为纤芯折射率,取 $n_0 = 1.46$, $n_1, n_3; z_1, z_3$ 分别为两层 Ag 的折射率和厚度,Ag 采用高真空磁控溅射制取,制取时放入了玻璃片监控厚度,使用美国 Woollam 公司的 V-Vase 光谱扫描型椭圆偏振仪测量厚度。 n_4 为出射介质的折射率(此处取空气,即 $n_4 = 1$)。 k_0 为传播常数。采用文献[8]中求反射率的方法,只有 PS 层的折射率和厚度 n_2, z_2 是变量。根据所测得的曲线,对 n_2, z_2 进行拟合,可以得到 $n_2 = 2.44, z_2 = 12470$ nm。依次对各条曲线进行拟合可以得到不同湿度环境下多孔硅的有效折射率如表 3 所示。

在(2)式中,取 $n_{si} = 3.47, n_h = 1.31^{[11]}, n_{air} = 1, f = 0.4$,则可得如表 4 所示。

表 3 多孔硅相对湿度与有效折射率关系

Table 3 Relation between the refraction index of porous silicon and the relative humidity

$H_R/\%$	n_2	Rate of change
11	2.44	1
33	2.4409	1.0004
43	2.4429	1.0012
75	2.445	1.0020
84	2.448	1.033
97	2.455	1.0061

表 4 水体积与有效折射率的关系

Table 4 Relation between the effective refractive index and the volume of liquid water

v	n	Rate of change
0	2.4354	0.9867
0.05	2.4519	0.9934
0.11	2.4682	1
0.15	2.4842	1.0065
0.2	2.5	1.0129
0.25	2.5158	1.0193
0.3	2.5312	1.0125
0.35	2.5466	1.0318
0.4	2.5617	1.0379

对比表 3 和表 4,相对湿度从 11% 至 97%,多孔硅的有效折射率变化了 0.61%,对应于表 3 可知其液态水的体积增加了不到总体积的 4%。尽管多孔硅的孔隙率达到了 40%,但是因为多孔硅的孔径

较大的缘故,很多大孔径孔未能有冷凝水出现,而单个大孔的体积较大,占据了较多空间。如果使孔径减小,而孔隙率增加的话,将有更多的液态水冷凝析出,当液态水的体积率达到 35% 时,有效折射率的相对变化率将达到 1.0318。从实验中变化率 1.0061 的光谱移动为 9.6 nm,可以推得变化率为 1.0318 时,光谱将移动近 50 nm,这对提高传感器的精度大为有益。针对不同的要求,在不同的孔径下,可以得到对不同湿度范围敏感的传感器。

多孔硅材料的湿度敏感性还有待进一步提高,孔隙率及孔径大小是影响湿敏性的重要因素,对孔隙率及孔径大小的优化是下一步实验的目标。同时多孔硅材料表现出一定的湿滞性,对传感器的精度造成严重的影响。为减小湿滞性,提高传感器的稳定性,需要对薄膜材料进行后续处理。热处理对材料的表面性能及结晶程度都能起到改性的作用,合适的热处理工艺能提高湿度灵敏性,也能降低湿滞性;也可以尝试其它表面改性技术如表面化学反应法和表面复合化法来降低湿滞性;选用不同的湿敏材料如 TiO_2, ZrO_2 , 以期达到更佳效果。

5 结 论

提出了基于多孔硅薄膜 F-P 结构的光纤湿度传感器,并进行了理论模拟和实验验证。结果表明,随着相对湿度的增加,干涉光谱产生红移。相对湿度从 11% 增加到 97% 时,波长漂移 9.6 nm,且在不同湿度范围传感器的敏感性不一样。多孔硅材料的吸湿性是基于毛细冷凝的,合理控制多孔硅薄膜的孔径大小,及孔径分布,有利于得到对不同相对湿度范围敏感的多孔硅薄膜。基于多孔硅的高精度光纤湿度传感器是可行的。

致谢 感谢上海交通大学微电子学院荣国光课题组在多孔硅薄膜制备上提供的帮助。

参 考 文 献

- 1 A. Tsigara, G. Mountrichas, K. Gatsouli *et al.*. Hybrid polymer/cobalt chloride humidity sensors based on optical diffraction [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2007, **120**(2): 481~486
- 2 T. L. Yeo, T. Sun, K. T. V. Grattan. Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement[J]. *Sensors and Actuators A-Physical*, 2008, **144**(2): 280~295
- 3 Yang Minghong, Sun Yan, Li Xiaobing. Optical fiber sensors based on Fabry-Perot multilayer coatings[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, **8**(s1): 189~191
- 4 Wang Zhenyuan, Gu Zhengtian. Optical humidity sensor[J].

- Laser & Optoelectronics Progress*, 2007, **44**(11): 41~46
王珍媛, 顾铮. 光学湿度传感器[J]. 激光与光电子学进展, 2007, **44**(11): 41~46
- 5 C. Pramanik, H. Saha. Piezoresistive pressure sensing by porous silicon membrane [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2006, **6**(2): 301~308
- 6 J. T. W. Yeow, J. P. M. She. Capacitive humidity sensing using carbon nanotube enabled capillary condensation[J]. 2006 *IEEE Sensors*, 2006, (1~3): 22~25
- 7 H. G. Tompkins, E. A. Irene. Handbook of ellipsometry [M]. Heidelberg: William Andrew, 2005. 260~261
- 8 Li Zhiqian, Zhang Ran, Zhang Lexin *et al.*. Study on a gas sensor based on the optical character of porous silicon microcavities[J]. *Chin. J. Sensors and Actuators*, 2007, **20**(1): 54~57
- 李志全, 张冉, 张乐欣等. 一种基于多孔硅微腔光学特性的气体传感器的研究[J]. 传感技术学报, 2007, **20**(1): 54~57
- 9 Cui Yu. Theory and uncertainty evaluation of the saturation salt solution humidity generator[J]. *China Instrumentation*, 2007, (2): 77~79
- 崔雨. 饱和盐溶液湿度发射器原理与不确定度评定[J]. 中国仪器仪表, 2007, (2): 77~79
- 10 Born M., Wolf E.. Principles of Optics [M]. Yang Jiasun Transl. Beijing: Science Press, 1978. 49~54
- 玻恩, 沃尔夫. 光学原理[M]. 杨葭孙译. 北京: 科学出版社, 1978. 49~54
- 11 E. D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids [M]. Orlando: Academic Press, 1998. 555~568