

# 波导型钯(Pd)膜氢传感器数值模拟及优化\*

胡建东 文泓桥 林志立

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室,光及电磁波研究中心,杭州 310027)

**摘要** 基于离子交换波导的集成器件是氢敏传感器中很有发展潜力的一种. 传感区域由离子交换波导及其表面的金属钯膜组成,通过有限差分法(FDM)计算了这种波导结构中的导模及表面等离子模的模场分布,分析了其传播特性与钯膜光学常数的关系,并结合束传播方法(BPM)对钯膜的厚度进行了优化,使其具有最高的灵敏度.

**关键词** 光波导;离子交换;表面等离子波;氢敏传感器

**中图分类号** TN212.1 **文献标识码** A

## 0 引言

氢气作为一种无污染能源,已在航空火箭发射、汽车发动机、半导体制造和化工生产企业得到广泛应用,但是一般情况下空气中氢气含量在4%~74.4%时,遇明火极易产生爆炸,1986年的切尔诺贝利事件就是由于氢泄漏而导致了第二次爆炸,最终产生了一场空前的灾难.因此,为了避免氢气爆炸事故的发生,研究一种安全、可靠、远距离传输和灵敏度高的氢传感器具有十分重大的意义.通常氢敏传感器检测环境往往十分恶劣,电磁干扰很大,因此基于电学器件设计的氢敏传感器在实际使用中十分危险,而全光传感检测具有高抗电磁干扰的能力,是氢敏传感器发展的方向,如基于棱镜<sup>[1]</sup>、集成光波导<sup>[2]</sup>、光纤<sup>[3]</sup>和光纤光栅<sup>[4]</sup>的氢敏传感器等.氢敏传感器普遍采用的敏感物质是钯(Pd)<sup>[5-9]</sup>,H<sub>2</sub>与Pd膜接触首先被吸附然后被吸收,发生可逆化学反应生成PdHx.Pd膜在室温下吸氢后随着氢气浓度不同存在两种相态,即 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相.不同相的晶格性能相差很大,循环交替的相变会导致金属晶格的错位,Pd膜经受几个吸氢放氢周期后便会扭曲变形甚至破损,而且使响应时间变长,Pd膜的厚度对氢传感器的性能影响非常大,因此在设计氢敏传感器之前应对Pd膜的厚度进行优化.不同浓度的氢气与Pd膜反应后生成的PdHx具有不同的折射率,因此PdHx的光学特性(折射率等)是氢气浓度的函数.全光学方法检测氢气浓度的变化就是通过敏感折射率的途径来实现,尤其是在光波导或光纤芯层上溅射Pd膜,构成表面等离子共振(SPR)传感器是一种高精度和高灵敏度的氢气浓度检测方法,使用SPR传感技术可检测折射率,其分辨率达10<sup>-5</sup>RIU

(Refraction Index Unit)以上<sup>[10]</sup>.

目前已经成熟的光学氢敏传感器大都是基于棱镜耦合的结构,这种结构不仅体积大、制造成本高,而且需要采用角度扫描或波长调制的工作方式,使它的应用范围受到很大限制.而光波导氢敏传感器克服了基于棱镜结构的上述缺点,具有体积小、结构简单、制造成本低和不需要角度扫描等特点,所以比传统结构更有优势.

## 1 表面等离子共振Pd膜氢敏感原理

在波导芯层的表面蒸镀一层适当厚度的金属Pd膜,当Pd膜暴露于氢气中它能敏感氢气浓度的变化.Pd膜与氢气介质表面在光波的激发下,会产生表面等离子共振(SPR),即构成SPR氢敏传感器.金属Pd膜内部自由电荷的振动产生表面等离子波(SPW),SPW是一种作用于金属表面的自由电荷密度波,它具有P波特性.当P波入射到Pd膜与氢气介质表面时,满足传播常数匹配条件则产生SPR<sup>[10,11]</sup>.作用于金属Pd膜与氢气介质表面的SPW传播常数为

$$\beta_{sp}^2 = \left( \frac{\tilde{\epsilon}_m \epsilon_s}{\tilde{\epsilon}_m + \epsilon_s} \right) \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \quad (1)$$

式中 $\beta_{sp}$ 为SPW的传播常数, $\omega$ 是入射光波的频率, $c$ 是光速, $\epsilon_s$ 为氢气介质的折射率, $\tilde{\epsilon}_m$ 为金属Pd膜的复折射率.这里Pd膜具有双重作用,一方面作为金属膜在TM偏振光的激发下在金属与氢气介质表面产生SPW,另一方面直接参与化学反应,反应后生成PdHx的折射率将随氢气浓度发生变化,也就是式(1)中的 $\tilde{\epsilon}_m$ 变化,表现为氢气浓度变化.在波导的氢气敏感区除导模传输外还在金属Pd膜层表面存在SPW表面模.表面模又分为对称型表面模和非对称型表面模.对称型表面模和非对称型表面模的存在与否与金属Pd膜的厚度有关,当金属Pd膜的厚度小到一定程度时,则只存在非对称表面模,对

\*浙江省科技计划重大(No.001101027)资助项目  
Tel:0571-87953302 Email:jidhu@coer.zju.edu.cn  
收稿日期:2003-12-15

称表面模消失. 不同氢气浓度引起的金属 Pd 膜折射率变化导致 SPW 的传播常数发生变化, 因此表面膜与波导导模在光波的传播过程中相互耦合且随传播常数的变化产生功率损耗. 当表面模与导模相位匹配时, TM 偏振光的传输损耗最高, 不匹配时传输损耗相对较低. 表面模与导模相位匹配与入射光波长有关, 如果用  $\lambda^p$  表示传输损耗最大时的入射光波长, 则当  $\lambda < \lambda^p$  时, 导模部分耦合进入对称表面模,  $\lambda > \lambda^p$  时, 导模耦合进入非对称表面模<sup>[12]</sup>. 光波在波导中的传输功率变化可以通过功率衰减率计算, 功率衰减率定义为

$$Atten(z) = 10 \log \{ \exp [ (\alpha^{TE} - \alpha^{TM})z ] \} \quad (2)$$

式中:  $z$  是光波的传播长度,  $\alpha^{TM, TE}$  是 TM 和 TE 波的功率衰减系数,  $\alpha^{TM, TE}$  与 TM 和 TE 波的模式折射率有关. 在实际测试中, 通过采集光传输功率值, 然后找出传输功率与氢气浓度的变化关系, 这就是波导型氢敏传感器的测试原理.

## 2 波导氢敏传感器结构和制作

波导 Pd 膜氢敏传感器是由离子交换玻璃波导并在波导的中央蒸镀一层 Pd 膜组成. 镀在波导上的金属 Pd 膜沿传播方向的长度不宜太长, 否则光波衰减非常大, 导致信号采集困难, 被敏感的氢气包围在金属层的表面, 其结构如图 1 所示. 波导氢敏传感器由三部分组成, 其中第 1 部分和第 3 部分结构完全相同, 是常规的离子交换型波导, 分别起光信号输入传感区和输出传感区的作用.

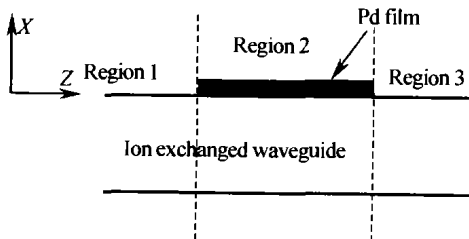


图 1 波导型氢敏传感器结构

Fig. 1 Schematic diagram of hydrogen sensor based on ion exchanged waveguide

第 2 部分为氢传感区, 与第 1、3 部分不同的是, 它的表面镀有一层氢敏感 Pd 膜, Pd 膜的介电常数  $\tilde{\epsilon}_m$  会随着周围环境中的氢气浓度的变化而变化, 可表示为<sup>[2]</sup>

$$\tilde{\epsilon}_m(c\%) = h(c\%) \times \tilde{\epsilon}_m(0\%) \quad (3)$$

式中  $\tilde{\epsilon}_m(c\%)$  是氢气浓度为  $c\%$  时的金属 Pd 膜的折射率,  $h(c\%)$  是氢气浓度的非线性函数, 随着氢气浓度的增加  $h(c\%)$  减少, 当氢气浓度为 0% 时  $h$  为 1, 当氢气浓度为 4% 时  $h$  约为 0.8. 根据文献<sup>[2]</sup>的数据, 我们取工作波长为 670 nm,  $\tilde{\epsilon}_m(0) = -7.64 + i8.45$ .

氢敏传感器制作步骤分两步: 第一是离子交换玻

璃波导的制造, 第二是金属 Pd 膜的蒸镀. 波导的制作工艺是以 BK7 玻璃为衬底, 经切割、研磨、抛光制成标准衬底片, 然后用电子束蒸发技术镀一层 150 nm 厚底铝 (Al) 膜, 利用光刻技术制备玻璃波导器件底 Al 掩膜图形, 把用 Al 做掩膜的刻有波导图案的玻璃衬底放入熔融的  $KNO_3$  熔液中 4h 进行  $Na^+ - K^+$  离子交换, 离子交换波导制作完成. 在制作好的波导表面上采用磁控溅射或电子束蒸发方法镀 Pd 膜, 控制镀膜时间可以控制 Pd 的生长厚度. 为了提高氢敏传感器的使用寿命, 考虑金属 Pd 膜与氢气的可逆反应特性, 通常 Pd 膜的厚度宜控制在 20 nm 左右.

## 3 导波特性

如图 1 所示的光信号在区域 2 中传输时, TM 偏振光和 TE 偏振光会出现很不相同的特性. 对 TM 偏振光, 它将激发 SPW, 也就是表面模, 因此在这种结构中除了在波导中传播导模外还存在表面模, 而对于 TE 偏振光具有与 TM 偏振光不同的特性, 它不能激发表面模, 因此 TE 偏振光通过传感区仅存在导模. 下面我们采用有限差分方法 (FDM)<sup>[13-15]</sup> 对传感器传感区域 2 的导波特性进行分析. 设玻璃衬底的折射率  $n_s = 1.5007$ , 波导折射率分布为

$$n(x) = n_s + \Delta n \operatorname{erfc}(-x/D) \quad (4)$$

其中表面折射率差  $\Delta n = 0.0063$ , 扩散深度  $D = 3.5 \mu\text{m}$ . 当 PdHx 的介电常数非线性系数  $h = 1.0$  (即氢气浓度为 0), Pd 膜厚度为 20 nm 时, 通过计算可得到两个模式, 其模场分布分别如图 2 和图 3 所示.

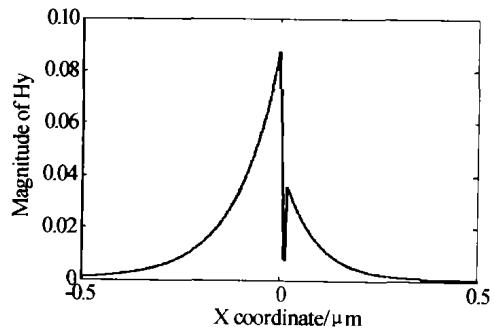


图 2 非对称型表面模的场分布

Fig. 2 Field distribution of the antisymmetric surface plasmon wave

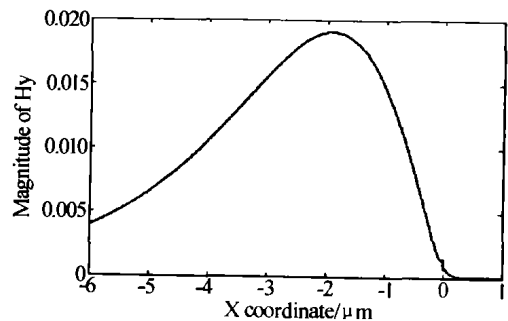


图 3 导模的场分布

Fig. 3 Field distribution of the guided mode

其中图 2 对应于非对称型表面模(TM<sub>0</sub>),有效折射率为 1.5458 + 0.7917i;图 3 对应于导模(TM<sub>1</sub>),有效折射率为 1.5018 + 0.00009i. 对称型表面模的存在需要满足文献[16]中的条件,而本例的波导结构中不能支持对称型表面模. 比较两种模式的有效折射率,表面模具有比导模大得多的功率衰减. 为了计算功率衰减,公式(2)中消光系数

$$\alpha^{TM,TE} = 2k_0 \text{Im}(N_{\text{eff}}^{TM,TE}) \quad (5)$$

这里  $k_0 = (2\pi/\lambda)$ ,  $\lambda$  为光在真空中波长,  $\text{Im}(N_{\text{eff}}^{TM,TE})$  为 TM 和 TE 模有效折射率的虚部,因此将式(5)代入式(2)可得到传输光波的衰减率

$$2 \times k_0 \times \text{Im}(N_{\text{eff}}) \times 10^5 \log(e) \text{ dB/cm} \quad (6)$$

分别将表面模和导模的有效折射率代入(6)式即可求得表面模的光功率衰减率为  $6.4489 \times 10^5 \text{ dB/cm}$ ,导模的功率衰减率为  $73.5699 \text{ dB/cm}$ ,可见表面模的功率衰减率远大于波导导模的功率衰减率. 氢传感器光波传播区域 1 的本征模到达传感区域 2 后,耦合为区域 2 中的导模、表面模和泄漏模,由于表面模的衰减率极大,所以到达区域 2 末端的只有导模.

为了分析氢气浓度的变化与波导传播模式之间的关系,我们计算了不同氢气浓度时表面模和波导导模的有效折射率的变化,如图 4 所示.

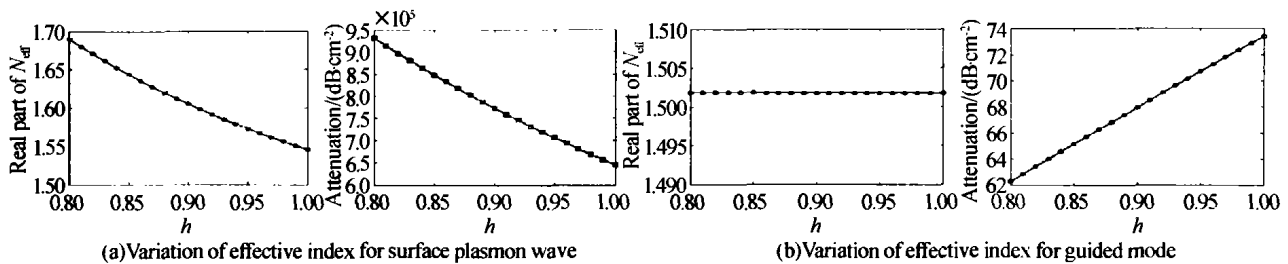


图 4 不同氢气浓度时有效折射率的变化  
Fig. 4 Effective index verse concentration of hydrogen

由图 4 可以看出,当氢气浓度增加时(即氢敏浓度的非线性系数  $h$  变小),表面模的有效折射率实部和虚部均增加,和区域 1 本征模的失配增加,耦合为表面模的比例变小. 同时,导模的有效折射率的实部几乎不随氢气浓度变化,而虚部变小,损耗降低,则这两个因素决定了当氢气浓度增加时(氢敏浓度的非线性系数  $h$  变小),接收端功率将增加.

运用 PML 边界条件的 BPM 程序,我们计算了 Pd 膜不同厚度所对应的灵敏度,灵敏度定义为  $(I_{0.8} - I_{1.0})/I_{1.0} \times 100\%$ ,其中  $I_{0.8}$  表示  $h = 0.8$  时的接受光功率, $I_{1.0}$  表示  $h = 1.0$  时的接受光功率. 计算结果如图 5 所示(实线为 TM 模,虚线为 TE 模). 不同的 Pd 膜厚度对 TE 模产生的光功率几乎没有影响,这与 TE 模不产生 SPR,从而不引起光功率损失一致,而不同的 Pd 膜厚度会引起 TM 模传输功率的显著变化,由图 5 可见当 Pd 膜厚度为 20 nm 时,传感器的灵敏度最大.

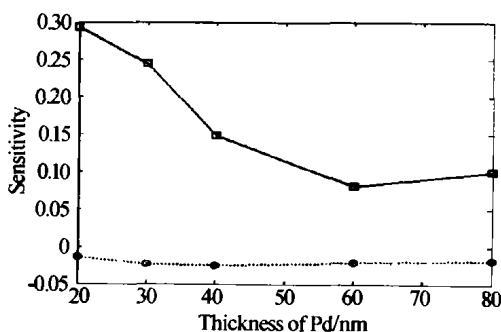


图 5 不同厚度 Pd 膜的灵敏度  
Fig. 5 Sensitivity of hydrogen sensor for different Pd layer thickness

选择灵敏度最高的 20 nm 膜厚作为下面的计算参数,此时 TM 偏振光的波导氢敏传感器的灵敏度为 29.31%,而 TE 偏振光的灵敏度为 -1.37%. 接收端光功率随氢气浓度的变化如图 6 所示.

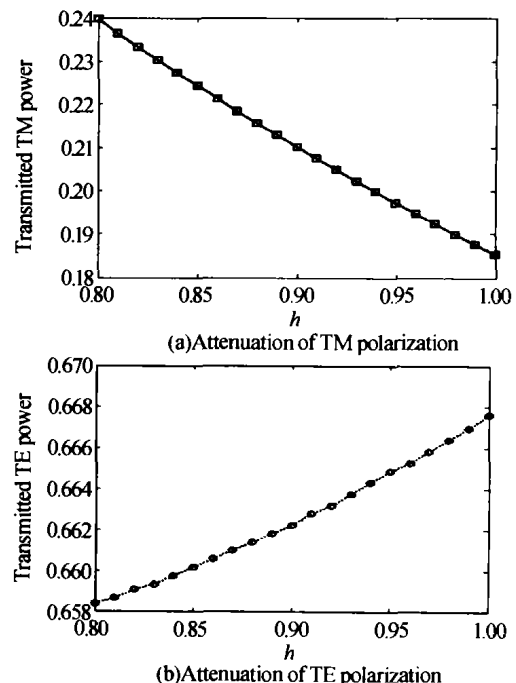


图 6 接受端光功率随氢气浓度的变化  
Fig. 6 Transmitted power versus hydrogen concentration

从图 6 可以看出,对于 TM 偏振光,随着氢气浓度的增加,传输功率增大;与 TM 偏振光相反,TE 偏振光的接收光功率随氢气浓度的增加而变小,但是变动范围不大. 在实际测试中通常将 TE 偏振光作为参考光,以消除环境干扰引起的输出功率变化,从而有利于提高氢敏浓度的测试精度.

## 4 结论

我们采用了 FDM 方法求解复数模本征方程, 分别获得了表面模和导模的有效折射率, 并利用有效折射率计算了光功率的传输损耗率. 模拟计算表明: 对于 TM 偏振光在波导传感区存在两种模式, 分别是  $TM_0$  SPW 表面模和  $TM_1$  导模, 且 TM 偏振光的传输功率随氢气浓度的变化大大高于 TE 偏振光. 采用 Fortran 语言编写 PML 边界条件的 BPM 程序, 并对氢敏传感器的 Pd 膜厚度进行了优化, 同时计算传输功率随氢气浓度变化的灵敏度, 当 Pd 膜的厚度为 20 nm 时, 其 TM 偏振光的灵敏度为 29.31%. SPR 离子交换波导型 Pd 膜氢敏传感器以其体积小, 结构紧凑和传输距离远等特点非常适合于恶劣环境下低氢浓度的敏感检测.

### 参考文献

- 1 Chtanov A, Gal M. Differential optical detection of hydrogen gas in the atmosphere. *Sensors and Actuators B*, 2001, **79**: 196 ~ 199
- 2 Tobiska P, Hugon O, Trouillet A, et al. An integrated optic hydrogen sensor based on SPR on palladium. *Sensors and Actuators B*, 2001, **74**: 168 ~ 172
- 3 Jung C C, Saaski E W, McCrae D A. Fiber optic hydrogen sensor. *Proceedings of SPIE*, 1998, **3489**: 9 ~ 15
- 4 Sutapun B, Tabib-Azar M, Kazemi A. Pd-coated elasto-optic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing. *Sensors and Actuators B*, 1999, **60**: 27 ~ 34
- 5 Homola J, Yee S S, Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B*, 1999, **54**: 3 ~ 15
- 6 Hunter G W, Sacramento R, Makel D B, et al. Microfabricated hydrogen sensor technology for aerospace and commercial applications. *Proceedings of SPIE*, 1997, **2270**: 77 ~ 88
- 7 Liu P, Lee Se-H, Cheong H M, et al. Stable Pd/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> optical H<sub>2</sub> sensor. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, **149** (3): H76 ~ H80
- 8 Hetherington D L, Grant R W, Hughes K L, et al. A portable low-power hydrogen gas sensor system for wide range H<sub>2</sub> detection. *IEEE Circuits and Systems Proceedings of the 37th Midwest Symposium*, 1994, **1**: 199 ~ 201
- 9 Favier F, Walter E C, Zach M P, et al. Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays. *Science*, 2001, **293** (21): 2227 ~ 2231
- 10 Bevenot X, Trouillet A, Veillas C, et al. Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications. *Sensors and Actuators B*, 2000, **67**: 57 ~ 67
- 11 赵延瑞, 王永昌. 介质保护膜在表面等离子体波探测器中的应用研究. *光子学报*, 2004, **33** (4): 505 ~ 508  
Zhao Y R, Wang Y C, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33** (4): 505 ~ 508
- 12 Weiss M N, Srivastava R, Groger H, et al. A theoretical investigation of environmental monitoring using surface plasmon resonance waveguide sensors. *Sensors and Actuators A*, 1996, **51** (2 ~ 3): 211 ~ 217
- 13 Conese T, Tavlykaev R, Huassell C P, et al. Finite element analysis of LiNbO<sub>3</sub> waveguides with Si or Si/SiO<sub>2</sub> overlay. *J Lightwave Tech*, 1998, **16** (6): 1113 ~ 1122
- 14 文泓桥, 吴良, 宋军, 等. 时域有限差分法分析蚀刻衍射光栅的后向衍射效率. *光子学报*, 2002, **31** (11): 1377 ~ 1381  
Wen H Q, Wu L, Song J, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31** (11): 1377 ~ 1381
- 15 肖悦娱, 林青春, 何赛灵. 三维光波导器件设计中的多重网格法 FD-BPM. *光子学报*, 2003, **32** (5): 559 ~ 562  
Xiao Y Y, Lin Q C, He S L, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32** (5): 559 ~ 562
- 16 Burke J J, Stegeman G I, Tamir T, et al. Surface-polariton-like waves guided by thin lossy metal films. *Phys Rev B*, 1986, **33** (8): 5186 ~ 5201

## Simulation and Optimal Design for a Pd-coated Hydrogen Sensor Based on Integrated Optical Waveguide

Hu Jiandong, Wen Hongqiao, Lin Zhili

State Key Laboratory for Modern Optical Instrumentation, Center for Optical and Electromagnetic Research, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Received date: 2003-12-15

**Abstract** A hydrogen sensor based on integrated optical waveguide structure is one of the most promising types of the field. The sensor region of the waveguide is covered with a thin palladium layer whose optical constants are influenced by concentration of hydrogen in surrounding medium. A finite difference method (FDM) is used to calculate the field distribution of the structure. The relationship between the waveguide property and the optical constants of the palladium layer is analyzed. The output power of the structure is calculated by an BPM program and an optimal thickness is obtained to achieve maximum sensitivity.

**Keywords** Optical waveguide; Ion exchange; Surface plasmon wave; Hydrogen sensor



**Hu Jiandong** was born in 1965. He received his bachelor's degree in mechanics from Anhui University of Technology in 1988, and master's degree in the Instrument Engineering from Henan Agriculture University in 1991. Now he is an associate professor and a Ph. D. candidate at Centre for Optical and Electromagnetic Research, Zhejiang University. His main research interests are optical fiber sensors and devices and optical sensing techniques.