

文章编号:1004-4213(2011)07-1003-5

基于 WO_3 -Pd 复合膜的 D 型光纤光栅氢气传感器

代吉祥¹, 杨明红¹, 程芸¹, 曹坤², 廖俊生², 张鹏程²

(1 武汉理工大学 光纤传感技术中心, 武汉 430070)

(2 中国工程物理研究院 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907)

摘 要:采用磁控溅射方法在侧边抛磨的光纤光栅(D 型光纤光栅)上溅射 40 nm WO_3 -Pd 复合薄膜, 制作了 D 型光纤光栅氢气传感器. 40 nm WO_3 -Pd 复合薄膜是由 5 nm 的 WO_3 、5 nm 的 WO_3 /Pd 混合膜和 30 nm 的 Pd 薄膜组成. 实验中, 首先采用射频溅射技术向 D 型光纤光栅溅射 5 nm WO_3 薄膜, 再利用共溅射技术溅射 5 nm WO_3 /Pd 混合膜, 最后用直流溅射技术溅射 30 nm 的 Pd 薄膜. SEM 结果显示在多次通氢气后 WO_3 -Pd 薄膜仍然具有较好的表面形貌, 这说明 WO_3 -Pd 复合薄膜具有较好的机械性能. 实验结果表明: 该氢气传感器具有较好的重复性, 同镀有同样氢气敏感膜的普通 FBG 相比, D 型光纤光栅的灵敏度提高了 200%; 在氢气体积浓度为 6% 时, D 型光纤光栅传感器的波长变化为 15 pm.

关键词:D 型光纤光栅; 磁控溅射; WO_3 -Pd 复合膜; 氢气传感器

中图分类号:TP212.14

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114007.1003

0 引言

氢气是一种清洁能源和重要的化工原料, 在航空航天、燃料电池汽车、金属冶炼、化工合成有着广泛的应用. 由于氢气具有最小的分子, 氢气很容易泄漏. 当氢气在空气中达到一定的含量的时候, 就很容易被点燃, 进而导致爆炸事故, 因此氢气浓度的检测非常重要. 光纤氢气传感器近来成为研究的热点, 目前光纤氢气传感器主要分为消逝场型^[1-5]、微透镜型^[6]、标准具型^[7], 以及非本征 F-P^[8]腔型. 光纤氢气传感器主要存在以下问题, 一是氢气敏感材料 Pd 膜稳定性需要提高, Pd 膜在多次重复实验后容易开裂及脱落; 另一个问题是测量准确度的容易受光源光强和温度的干扰. 光纤光栅传感器由于采用波长作为检测信号, 可以减少光源光强的影响, 并且温度的补偿相对比较容易, 已经在石油化工、航空航天、桥梁监测等行业有广泛的应用, 因此利用光纤光栅对氢气浓度进行检测具有重要实用意义.

已有报道采用溶胶凝胶法^[9]将 WO_3 沉积在光纤光栅上, H_2PtCl_6 作为催化剂, 在不同浓度氢气下光纤光栅的波长具有很大的变化, 但由于传感器采用化学反应放热的原理, 仍然具有潜在爆炸的危险. M. Aleixandra^[10]在经过腐蚀处理的光纤光栅上溅

射 Pd 薄膜, 然后进行氢气实验. 虽然通过腐蚀光纤光栅可以提高传感器的灵敏度, 但腐蚀的光纤光栅非常脆弱, 不利于传感器的实用化. D 型光纤光栅由于有普通光纤光栅不具有的特性引起了人们的兴趣, 厦门大学^[11]报道了 D-型光纤光栅的弯曲灵敏度比普通光纤光栅的高 80 倍. 暨南大学^[12-14]对侧边抛磨的光纤光栅做了较为详细的研究, 将光纤光栅侧边抛磨能起到对外界折射率敏感的作用. 相对于通过化学腐蚀减小光纤光栅直径, 侧边抛磨技术不仅能保持光纤光栅的机械性能, 并且抛磨所形成平面更利于薄膜的定向生长, 进而能形成较好性能的薄膜. 文献^[15]报道了在 D 型光纤光栅溅射 Pd 膜进行氢气进行测试, 但是纯 Pd 薄膜与光纤主要成分 SiO_2 的物理性质存在较大差异, 导致 Pd 薄膜在多次通氢气后容易开裂和脱落. 为了克服以上缺点, 本文在具有较高弯曲灵敏度的 D 型光纤光栅上溅射 WO_3 -Pd 氢气敏感膜, 并在不同浓度的氢气下进行重复性的实验. 通过在 D 型光纤光栅沉积 WO_3 -Pd 复合膜来提高光纤光栅氢气传感器的性能.

1 基本原理

金属 Pd 是理想的氢气敏感材料, 对氢气具有很好的选择性和灵敏度. 由于金属 Pd 的特殊原子

基金项目: 表面物理与化学国家重点实验室开放基金(No. SPC201005)资助

第一作者: 代吉祥(1985-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光纤氢气传感. Email: djx409081947@163.com

导师(通讯作者): 杨明红(1975-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为薄膜光电子器件及光纤传感器. Email: minghong.yang@whut.edu.cn

收稿日期: 2011-01-29; 修回日期: 2011-04-07

结构,氢气分子能够在钯表面形成氢原子,并进入到钯的原子间隙中.当氢气的浓度达到一定值,氢原子与Pd能够形成稳定的结构;当氢气浓度降低的时候,氢原子能够从Pd中扩散出来,Pd能够恢复到原来的状态.Pd能够吸收是自身体积900倍的氢气,并且能够发生体积膨胀,因此金属Pd是理想的氢气敏感材料.将氢气敏感材料Pd薄膜与光纤光栅结合形成氢气敏感探头具有重要意义.为了进一步提高传感探头的灵敏度和稳定性,将光纤光栅进行侧边抛磨形成D型光纤光栅,在溅射Pd膜前在D型光纤光栅上溅射5 nm的 WO_3 薄膜,然后Pd与 WO_3 共溅射形成5 nm的Pd与 WO_3 的过渡层,最后通过直流溅射溅射30 nm Pd膜到D型光纤光栅上形成敏感探头.通过增加中间过渡层能够提高Pd膜与D型光纤光栅的结合力,从而提高传感探头的性能.

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

$$\Delta\lambda_B = 2(n_{\text{eff}}\Delta\Lambda + \Lambda\Delta n_{\text{eff}}) \quad (2)$$

式(1)表示光纤光栅的中心波长 λ_B 与光纤纤芯有效折射率 n_{eff} 、光纤光栅周期 Λ 的关系;式(2)表示光栅在受到轴向应力时的所产生的应变效应,从而导致光纤光栅中心波长的变化.光纤光栅受到轴向应力时,光栅的周期 Λ 和有效折射率 n_{eff} 会发生变化,但光栅周期的变化率大于有效折射率的变化率^[16].Pd膜吸收氢后,体积发生膨胀,从而对D型光纤光栅施加轴向的应力,使D型光纤光栅的周期 Λ 变大,而光弹效应导致有效折射率的变化相对较小,导致D型光纤光栅的中心波长 λ_B 向长波长漂移.通过检测D型光纤光栅中心波长的变化就可以得到氢气的浓度.将光纤光栅与氢气敏感材料Pd膜结合,通过测量D型光纤光栅反射中心波长得到氢气的浓度不仅可以避免光纤双折射效应和光纤中光强变化对测量准确度的影响,而且由于采用波长解调,能够形成分布式测量,使检测的范围大大提高.

2 实验和结果分析

2.1 光纤光栅传感器的制备

采用轮式侧抛技术对光纤光栅进行抛磨,光纤光栅的抛磨在暨南大学进行.主要将光纤光栅的包层去掉一部分.图1(a)是光纤光栅被抛磨后的侧视图,光纤光栅的被抛磨后剩余厚度为66.8 μm .在制备光栅时,光纤被曝光的长度不超过2 cm,为了将光纤中包含光栅的区域能够全部抛磨,光纤的抛磨长度大约为3 cm.图1(b)是光纤光栅被抛磨后所形成的抛磨面,从图中可以看出,抛磨面比较平坦,但也具有一定的粗糙度.同曲面相比,在平面上更有利

于薄膜的生长,平面上生长的薄膜具有较少的层错和缺陷.图1(c)是侧抛光纤光栅镀膜后的表面形貌,镀膜后D型光纤光栅的侧抛面边缘并不明显,主要原因是在光纤光栅侧抛面沉积了一层较高反射率的Pd膜.

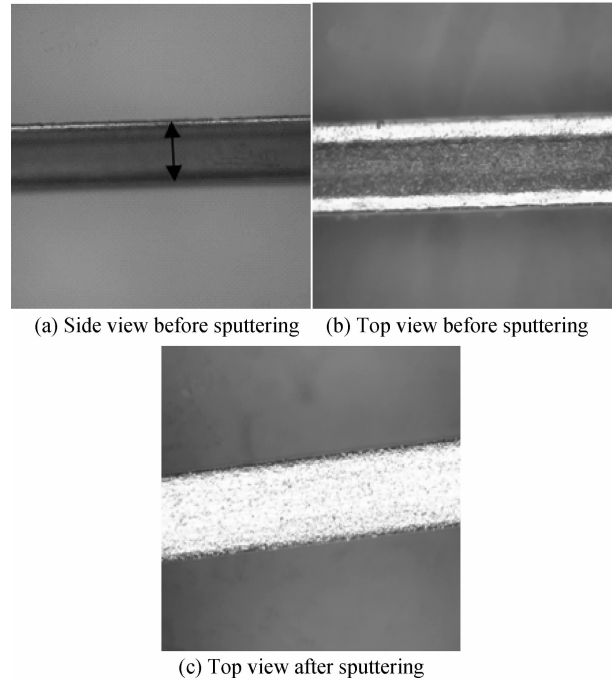


图1 D型光纤光栅的显微图片

Fig. 1 Microphotography of D-shape fiber Bragg grating

采用德国BESTEC生产的超高真空磁控溅射系统向D型光纤光栅上的溅射5 nm WO_3 , 5 nm WO_3 和Pd的混合膜,30 nm Pd膜.溅射的工艺参量如表1.光纤的主要成分是 SiO_2 ,因此首先将与 SiO_2 性质相近的 WO_3 溅射到D型光纤光栅表面作为基层,然后同时溅射5 nm的 WO_3 和Pd混合膜作为中间过渡层,最后溅射30 nm的Pd作为氢气敏感层.通过这种工艺,主要是提高Pd膜与光纤光栅的表面结合力.

表1 磁控溅射法镀膜工艺参量

Table 1 Magnetron sputtering parameters

Target material	WO_3	WO_3 and Pd	Pd
Start power/W	70	70 and 50	50
Sputtering power/W	150	150 and 100	100
Vacuum/Pa	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
Working gas	Ar	Ar	Ar
Working pressure/Pa	0.4	0.4	0.4
Deposition rate/ $(\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1})$	0.4	1.8	1.4
Film thickness/nm	5	5	30

2.2 测试系统的设计

实验所用测试装置如图2,包括光纤光栅解调仪、计算机、气体流量控制阀、气室等.为了减小温度对传感器性能的影响,采用参考光纤光栅进行温度

补偿.将参考光栅和镀了氢气敏感膜的普通光纤光栅和 D 型光纤光栅放在密封在气室中.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,用光纤光栅解调仪检测光纤光栅波长随氢气浓度的变化.在室温 $18.6\text{ }^\circ\text{C}$ 下,镀了氢气敏感薄膜的 D 型光纤光栅、镀了氢气敏感薄膜的普通光纤光栅和参考光纤光栅的中心波长分别为 $1\ 297.027\ \text{nm}$ 、 $1\ 298.937\ \text{nm}$ 、 $1\ 299.576\ \text{nm}$.在实验中通过光纤光栅解调仪将波长值采集下来,然后在计算机中进行数据处理.

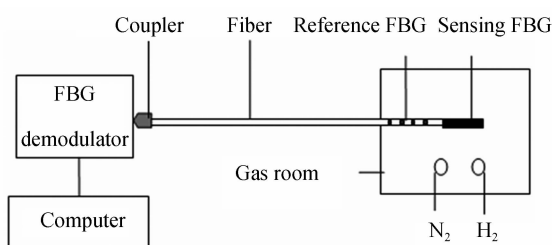


图 2 D 型光纤氢气传感器检测原理

Fig. 2 Schematic diagram of D-shape FBG hydrogen gas sensor

2.3 实验和结果分析

图 3 通氢气前和通氢气后氢气敏感薄膜的扫描电镜(SEM)图谱.在进行实验时,在同样工艺下镀了 $40\ \text{nm}\ \text{WO}_3$ 和 Pd 复合膜的 Si 片也放在气室中进行通氢气实验,实验后用扫描电镜对薄膜的表面形貌进行分析.从图中可以看出,制备的薄膜表面均匀致密,并且通氢气前和通氢气后薄膜的表面形貌没有太明显区别.通氢气后薄膜的表面没有明显的裂纹,这表明薄膜的具有较好的机械性能.

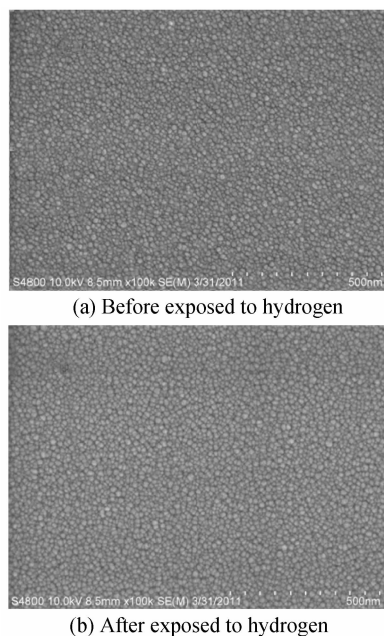
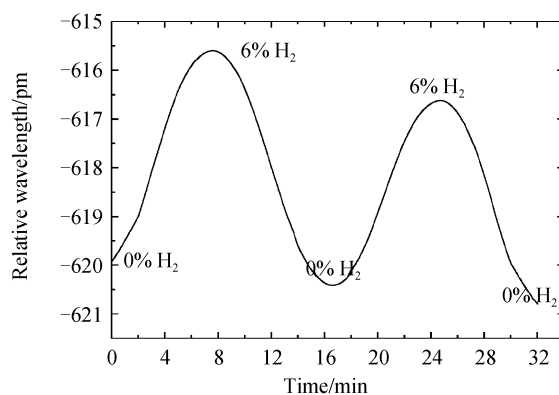


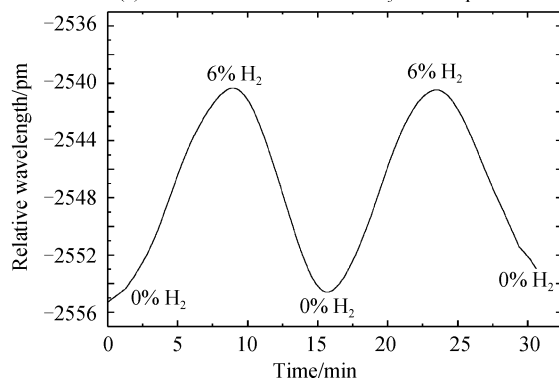
图 3 通氢气前后氢气敏感薄膜的 SEM 图谱

Fig. 3 SEM images of hydrogen sensitive film before and after exposed to hydrogen

图 4 是光纤光栅氢气传感器在不同浓度氢气下测试结果,实验中氢气的体积浓度从 0 增加到 6%,当氢气浓度从 6% 后,然后降低氢气浓度至 0,然后再增加到 6%,再降到 0.图 4 显示的是将记录镀了氢气敏感膜的 D 型光纤光栅的数据减去参考光纤光栅的数据所得到的结果.从图中可以看出当氢气浓度增加时,光纤光栅波长向长波长漂移,并且传感器具有较好的重复性,传感器的重复性主要与氢气敏感薄膜的结构有关.但普通光纤光栅的重复性没有 D 型光纤光栅好,可能原因是在 D 型光纤光栅上生长的薄膜具有较少的缺陷.当氢气体积比例为 6% 时, D 型光纤光栅相对波长变化的大约为 $15\ \text{pm}$,响应时间大约为 $40\ \text{s}$.并且随后的 6 次循环测试仍然具有较好的重复性,这与氢气敏感薄膜在几次通氢气后具有较好的表面形貌相一致.但传感器并没有恢复到原来的状态,这与氢气敏感薄膜的内部微观结构的变化有关.



(a) FBG coated with $40\ \text{nm}\ \text{WO}_3$ -Pd composite film



(b) D-shaped FBG coated with $40\ \text{nm}\ \text{WO}_3$ -Pd composite film

图 4 镀了 $40\ \text{nm}\ \text{WO}_3$ 和 Pd 复合膜的普通 FBG 和 D 型 FBG 在不同氢气浓度下两个循环的反应

Fig. 4 Two cycle's response of common FBG and D-shape FBG coated with $40\ \text{nm}\ \text{WO}_3$ and Pd composite film under different concentration hydrogen

图 5 是镀了 $40\ \text{nm}\ \text{WO}_3$ 和 Pd 复合薄膜的普通光纤光栅和 D 型光纤光栅在不同氢气浓度下波长的变化量.从图 5 可以看出随着氢气浓度的增加,光纤光栅波长的变化量越来越大,当氢气浓度为 5%

时趋于平缓,在氢气浓度为6%时基本达到饱和,在浓度为7%时达到最大值,这种现象的主要原因是氢气敏感薄膜比较薄,很容易达到饱和.同普通光纤光栅相比,D型光纤光栅具有更大的波长变化量,主要原因是D型光纤光栅的有效横截面减少,并且沉积的薄膜更接近纤芯.另外可能是在平面上生长的薄膜比曲面生长的薄膜具有较少的晶格缺陷,从而导致D型光纤光栅氢气传感器的灵敏度大大高于普通光纤光栅.通过优化传感探头结构和增加薄膜厚度可以进一步提高传感器的灵敏度.

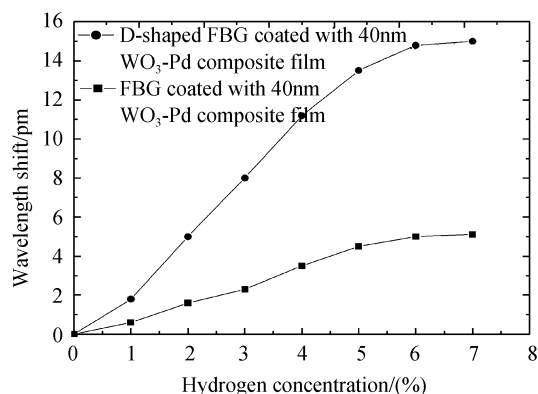


图5 镀了40 nm WO_3 和 Pd 复合薄膜的普通 FBG 和 D 型 FBG 在不同氢气浓度下波长的变化量

Fig. 5 Wavelength shift of common FBG and D-shape FBG coated with 40 nm WO_3 and Pd composite film under different concentration hydrogen

3 结论

通过在普通光纤光栅和 D 型光纤光栅上溅射 5 nm WO_3 、5 nm WO_3 和 Pd 的混合膜、30 nm Pd 膜形成氢气敏感传感器探头.在不同的氢气浓度下,氢气传感器具有较好的重复性.在氢气浓度为7%时,普通光纤光栅和 D 型光纤光栅具有最大的波长变化量分别为 5 pm、15 pm. D 型光纤光栅的灵敏度比镀有相同氢气敏感薄膜的普通光纤光栅提高了近 200%. D 型光纤光栅氢气传感器将在氢气检测中存在很好的应用前景.

致谢:感谢暨南大学陈哲老师课题组在光纤侧面抛磨方面提供的帮助.

参考文献

- [1] TABIB-AZAR M, SUTAPUN B, PETRICK R, *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): 158-163.
- [2] KHIJWANIA S K, GUPTA B D. Fiber optic evanescent field absorption sensor: Effect of fiber parameters and geometry of the probe[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 1999, **31**(8): 625-636.
- [3] SEKIMOTO S, NAKAGAWA H, OKAZAKI S, *et al.* A fiber-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium-supported tungsten oxide[J]. *Sensors and Actuators B*, 2000, **66**(1): 142-145.
- [4] YANG M, SUN Y, ZHANG D, *et al.* Using Pd/ WO_3 composite thin films as sensing materials for optical fiber hydrogen sensors[J]. *Sensors and Actuators B*, 2010, **143**(2): 750-753.
- [5] LIU Hong-liang, YANG Ming-hong, DAI Ji-xiang, *et al.* Research on characteristic of fiber optic hydrogen sensor based on palladium and its composite films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3398-3402.
刘宏亮,杨明红,代吉祥,等.基于钯及其复合膜的光纤氢气传感器特性研究[J].*光学学报*,2010,**30**(12):3398-3402.
- [6] BUTLER M A. Micromirror optical-fiber hydrogen sensor [J]. *Sensors and Actuators B*, 1994, **22**(2): 155-163.
- [7] TAN Xia, XIAO Sha-li, QIU Liu-dong, *et al.* Etalon-type fiber-optic hydrogen sensors[J]. *Optical Instruments*, 2003, **25**(3): 32-35.
谭霞,肖沙里,邱柳东,等.标准具型光纤氢气传感器[J].*光学仪器*,2003,**25**(3):32-35.
- [8] YANG Zhen, ZHANG Min, LIAO Yan-biao, *et al.* A study on extrinsic Fabry-Perot interferometric optical fiber hydrogen sensor[J]. *Optoelectronic Technology*, 2010, **30**(1): 7-11.
杨振,张敏,廖延彪,等.非本征法布里-珀罗光纤氢气传感器的研究[J].*光电子技术*,2010,**30**(1):7-11.
- [9] CAUCHETEUR C, DEBLIQUY M, LAHEM D, *et al.* Hybrid fiber gratings coated with a catalytic sensitive layer for hydrogen sensing in air[J]. *Optics Express*, 2008, **16**(21): 16854-16859.
- [10] ALEIXANDREA M, CORREDERAB P, HERNANZB M L, *et al.* Study of a palladium coated Bragg grating sensor to detect and measure low hydrogen concentrations[C]. Spanish Conference on Electron Devices, 2007: 223-225.
- [11] ZHOU Jin-long, DONG Xiao-peng, SHI Zhi-dong. The theoretical and experimental research on the bending sensitivity of d-shaped fiber bragg grating[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(11): 1734-1737.
周金龙,董小鹏,石志东. D 形光纤 Bragg 光栅弯曲灵敏度的理论和实验研究[J].*光子学报*,2006,**35**(11):1734-1737.
- [12] CHEN Zhe, CUI Fei, ZENG Ying-xin. 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.
- [13] FAN Ruo-yan, CHE Zhe, LIU Lin-he, *et al.* Optical fiber refractive sensor with double reflective wavelength based on side polished fiber Bragg grating [J]. *Chinese Journal of 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.
- [14] CHEN Zhe, LIU Lin-he. Temperature compensation of fiber Bragg grating based on side polishing and overlay[J]. *Chinese Journal of 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.
- [15] TIEN Chuen-lin, CHEN Hong-wei, LIU Wen-fung, *et al.* Hydrogen sensor based on side-polished fiber Bragg gratings coated with thin palladium film[J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(16): 5360-5363.
- [16] HE Wei, CHEN Hong-bo, MEI Jia-chun, *et al.* Study on the strain-optic effect in fiber Bragg gratings [J]. *Journal of Optoelectronics • Laser*, 2002, **13**(9): 885-888.
何伟,陈宏波,梅家纯,等.光纤光栅中光弹效应的研究[J].*光电子 • 激光*,2002,**13**(9):885-888.

Hydrogen Sensor Based on D-shaped Fiber Bragg Grating Coated with WO_3 -Pd Composite Films

DAI Ji-xiang¹, YANG Ming-hong¹, CHEN Yun¹, CAO Kun², LIAO Jun-sheng², ZHANG Peng-cheng²

(1 *Centre for Optical Sensing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

(2 *China Academy Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621907, China*)

Abstract: 40 nm WO_3 -Pd composite film was sputtered on the side-face of side-polished fiber Bragg grating (D-shaped FBG). The FBG sensing head with 40 nm WO_3 -Pd composite film was firstly prepared by a 5 nm WO_3 coating realized with radio frequency(RF)sputtering process, followed by depositing 5 nm WO_3 /Pd composite film, and then finished with 30 nm Pd film by direct-current(DC) sputtering method. SEM results show that WO_3 -Pd composite film still has good surface morphology after several cycle's hydrogen response, which indicates WO_3 -Pd composite film has good mechanical property. The experiment results demonstrate hydrogen sensor has good repeatability under different concentration hydrogen. Compared to standard FBG coated with same hydrogen sensitive film, the sensitivity of D-shaped FBG is increased by 200%. When the hydrogen concentration is 6% in volume, the wavelength shift of D-shaped FBG is about 15 pm. D-shaped FBG hydrogen sensor has great potential in hydrogen's measurement.

Key words: D-shaped fiber Bragg grating; Magnetron sputtering; WO_3 -Pd composite film; Hydrogen sensor