

Research on the Surface Filmmaking and Mechanism of Optical Fiber Hydrogen Sulfide Sensor Based on Surface Plasma Resonance

Yi Yang Ling Xue Yinjiang Deng Binbin Wang Hongbo Zhao

Chongqing Institute of Science and Technology, Chongqing, 401331, China

Abstract

Based on the technical principle of surface plasma resonance, the paper studies the surface plasma resonance optical technology of optical fiber-optic hydrogen sulfide sensor, analyzes the composition of the four-layer film on the surface of the surface sensor probe and the best way to coat the coating, the simulation results show that the optical fiber sensor SPR only p polarized light is generated, the metal layer of the sensor film selects the most effective film thickness of 30nm Ag, and the catalytic layer chooses the 110nm film thickness WO₃ film doping Pt most appropriate.

Keywords

surface plasma resonance; fiber optic sensors; sensitive films; simulation simulation

基于表面等离子共振的光纤硫化氢传感器表面成膜及机理的研究

杨毅 薛令 邓银江 王彬彬 赵洪波

重庆科技学院, 中国 · 重庆 401331

摘要

基于表面等离子共振相关技术原理, 研究光纤硫化氢传感器表面等离子共振光学技术, 分析表面传感器探头表面四层薄膜的成分以及镀膜的最佳方式, 模拟结果表明光纤传感器SPR仅有p偏振光产生, 传感器薄膜的金属层选择膜厚为30nm的Ag最有效, 催化层选择110nm膜厚的WO₃薄膜掺杂Pt最合适。

关键词

表面等离子共振; 光纤传感器; 敏感薄膜; 仿真模拟

1 引言

表面等离子共振技术起源于 20 世纪 90 年代初期, 表面等离子共振的检测是一种依靠光的全反射理论而形成的一种光学现象, 它的基本原理^[1]是光线通过入射光从一种光速较小的介质(光密介质)入射到光速较大的介质(光疏介质)当中, 如果光的入射角大于临界角时, 光就会再次射到原来的介质中, 此时就会在两种不同介质的表面上产生倏逝波。如果这两种介质之间存在一定厚度的金属薄膜, 此时倏逝波的偏振分量就会进入金属薄膜, 在与其中的自由电子相互作用后, 会激发出表面等离子体波, 然后就会沿金属薄膜表面进行传播。这就是表面等离子共振现象, 传感器芯片

是表面等离子共振检测技术的核心部分, 其检测方法可运用到各个领域, 包括气体、温度以及生物方面。尤其是在气体检测中, 基于光纤传感器技术^[2-3]的气体探测器被用于工业检测的很多领域当中, 与其他传感器相比, 光纤传感器技术更为可靠, 系统运行成本更低, 实时性更好, 且光纤气体传感器能够抗电磁干扰、重量较轻、易成网, 能够进行多点分布式检测。运用光纤表面等离子共振技术可以检测到环境中的某些气体浓度^[4]的变化。尤其是针对一些有毒有害气体的检测, 可以做到非接触式检测, 并且检测方式有较好的实时性, 测量范围较广, 所以硫化氢这类剧毒气体就能够被准确检测到。

论文采用三氧化钨薄膜上磁控溅射掺杂金属铂^[5], 经测试薄膜具有良好的硫化氢敏感性能。对于光纤 SPR 硫化氢传感器的表面膜系结构系统设计了敏感薄膜的四层结构, 以及分析光纤上敏感薄膜激发 SPR 的条件和各层介质对 SPR 的影响, 从而研究光纤 SPR 硫化氢传感器的传感机理。

【基金项目】重庆科技学院科技创新项目(项目编号: YKJXCX2020310)。

【作者简介】杨毅(1996-), 男, 中国重庆人, 本科, 从事智能制造(智能机器人)研究。

2 光纤 SPR 硫化氢传感器敏感薄膜结构

光纤 SPR 硫化氢传感器传感探头镀膜部分结构如图 1 所示。光纤硫化氢表面四层膜系结构分别为金属层、调节层、敏感层、催化层，其中催化层与敏感层可视为一层，即 WO_3 薄膜掺杂 Pt 作为催化剂，共同实现对 H_2S 的敏感反应；调节层 (SiO_2) 起到提升共振深度、提高材料结合率、保障制备工艺实现作用；金属层 (Ag) 满足实现 SPR 的条件。三氧化钨 (WO_3) 薄膜是一种较为特别的化学材料，在遇到气、光、电等环境下能够后有很强的变色性，所以能得到广泛的研究和应用，尤其是在气体环境中其气致变色性能在气体传感器方面尤为突出。经研究表明，三氧化钨有着良好的气致变色效应，可用作多种气体的传感材料。当 WO_3 掺杂铂 (Pt) 或钯 (Pd) 后，对硫化氢气体有着高度的选择响应性能。

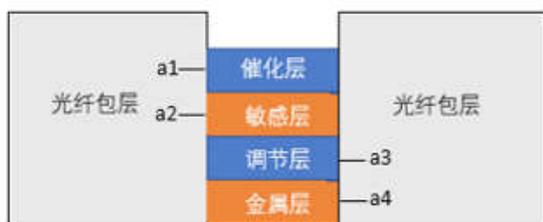


图 1 光纤传感器探头镀膜结构

3 光纤 SPR 硫化氢传感器传感机理研究

将光纤的包层剥去后，露出裸露的纤芯，在纤芯的圆柱面镀膜。用于光纤 SPR 硫化氢传感器探头的表面薄膜的四层结构，分别为金属层 a1、调节层 a2、敏感层 a3、催化层 a4。要产生表面等离子共振时，不仅频率和波矢要相等，而且需要倏逝波的一个 p 偏振光激发。这是因为根据光学理论，倏逝波的光波是由 p 光和 s 光组成，s 偏振光的电场与界面平行，不会激励其表面等离子体。p 偏振光的电场垂直于界面，可感生表面电荷，并形成局限于表面的表面等离子体。当满足共振条件，光纤 SPR 传感器对介质的折射率敏感，折射率发生变化时，传感器 SPR 光谱的共振波长及共振深度都会发生相应变化。

光纤 SPR 硫化氢传感器光学模型如图 2 所示。

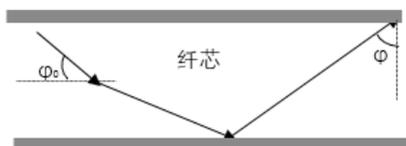


图 2 光纤 SPR 硫化氢传感器光学模型

SPR 传感器镀膜的厚度通常不足 $1\mu m$ ，而镀膜层长度以及纤芯直径远大于薄膜厚度，所以薄膜传感位置可以看作几个平面相结合的结构，在分析光在纤芯中传播过程中运用光学推导公式计算。

由光的折射定律可知：

$$n_0 \sin \varphi_0 = n \sin \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right)$$

令光功率为：

$$P(\varphi) = \frac{n_1^2 \sin \varphi \cos \varphi}{1 - n_1^2 \cos^2 \varphi}$$

光纤所对应的 p 偏振光的透射率：

$$T_p = \frac{4n_1 \sqrt{1 - n_1^2 \cos^2 \varphi} \sin \varphi}{\left(\sin \varphi + n_1 \sqrt{1 - n_1^2 \cos^2 \varphi} \right)^2}$$

光纤所对应的 s 偏振光的透射率：

$$T_s = \frac{4n_1 \sqrt{1 - n_1^2 \cos^2 \varphi} \sin \varphi}{\left(n_1 \sin \varphi + \sqrt{1 - n_1^2 \cos^2 \varphi} \right)^2}$$

这里 φ 为导波光线在光纤内部 (纤芯) 的传播角度， n_0 为光纤输入端口的介质折射率， n_1 为纤芯的折射率。

因薄膜的敏感区域与光纤探头部位距离相距较远，所以发射光的 p 偏振光和 s 偏振光的偏振效应可忽略不计，只需研究偏振光的透射率。

4 仿真分析

4.1 金属层的选择及优化

由于不同金属薄膜的复介电常数不同，因此不同金属薄膜层对表面等离子共振角谱的影响也将非常显著，金属薄膜层会影响共振角度、共振峰半宽度和共振深度，且 SPR 角谱曲线越尖，共振深度就会越大，传感器的灵敏度就会越高。根据 Ag 膜厚度下的反射率的仿真角度谱可知，Ag 薄膜的 SPR 共振深度越大，灵敏度越高，并且在银膜厚度为 30nm 时的灵敏度最高。

4.2 敏感薄膜 (Pt/ WO_3) 的优化

对于 Pt/ WO_3 的复合型敏感薄膜，其中 Pt 主要起催化剂作用。项目组设计并仿真厚度了 110nm、120nm、130nm 和 140nm 的敏感薄膜层的 SPR 角谱图，如图 3 所示。

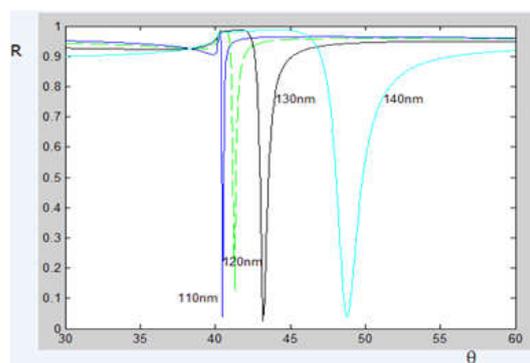


图 3 不同 Pt/ WO_3 膜厚的 SPR 角谱

(下转第 57 页)

本次共设置6个测站,测站1位于巷道里程914m处,测站2位于巷道里程922m处,测站3位于巷道里程930m处,测站4位于巷道里程938m处,测站5位于巷道里程946m处,测站6位于巷道里程951.6m处。

靠近工作面约45m范围内巷道两帮变形速度较大,45m以后逐渐稳定在3mm/d以下。整个过程中,小煤柱变形速度一般小于实体煤帮:小煤柱最终变形量为32mm,实体煤帮47mm,两帮79mm,小煤柱变形量占两帮变形量的40%。

巷道内顶板下沉量明其稳定周期较长,滞后工作面80m后顶板下沉量才有明显趋稳,底鼓速度较为不明显。顶板最大下沉速度6mm/d,顶底板移近最大速度8mm/d。

由此分析可以得出:①顶底变形持续周期大于两帮,两帮变形速度明显放缓,顶底板变形速度依然相对较大;②顶板下沉量大于底板变形,顶板下沉量占顶底移近总量的77.8%;③两帮变形以实体煤帮变形为主,小煤柱变形较小,小煤柱帮部占两帮总移近量的40%。

5 结语

大埋深厚煤层小煤柱沿空掘进在石拉乌素煤矿的实践应用期间共计掘进960m,日进尺8~10m,从掘进期间系统矿压观测数据来看巷道整体支护效果较好,同时使得矿井安全生产条件大为改善,设备运行、巷道维护条件改善,使得巷道使用条件持续改善,保证了矿井接续正常,对矿井实现持续稳产、高产、安全生产意义重大。同时为蒙陕矿区大埋深厚煤层留小煤柱沿空掘巷的推广应用起到了有力的示范作用。

参考文献

- [1] 李树仁.简述中厚煤层留窄煤柱沿空掘巷支护技术[J].当代化工研究,2021(20):83-84.
- [2] 孙满义.8106风巷沿空掘巷煤柱宽度设计及围岩控制技术研究[J].山东煤炭科技,2021,39(10):4-6+9.
- [3] 苏国峰.煤矿窄煤柱沿空掘巷巷道围岩控制技术研究[J].山西化工,2021,41(5):150-152+167.

(上接第45页)

由WO₃掺杂Pt作为催化剂时,仿真厚度为110nm时催化薄膜反应越灵敏。

5 结语

通过对光纤硫化氢传感器表面等离子共振激发原理研究以及表面成膜和传感机理的仿真分析得到如下结论:表面等离子体只需要有p偏振光所引起的,传感器的金属薄膜选择30nm下的Ag薄膜材质时最灵敏,传感器四层薄膜中的催化层选择膜厚为110nm的Pt/WO₃的复合型敏感薄膜时具有更加灵敏的效果。

参考文献

- [1] 赵华新,蒋永翔,罗天穹,等.基于表面等离子体共振原理的空芯光纤传感器[J].光学学报,2012,32(6):232-237.
- [2] 陈慧,姚建铨,陈曦.光纤气体传感器及其组网技术综述[J].传感器与微系统,2013,32(9):9-12.
- [3] 王娜娜.光纤气体传感器的研究[D].无锡:江南大学,2012.
- [4] 唐东林,王莹,郭峰,等.光谱吸收硫化氢气体浓度传感器[J].传感器技术学报,2010,23(4):458-460.
- [5] 魏少红,张岩,牛新书.WO₃纳米材料的H₂S气敏特性[J].化学研究与应用,2004(3):377-378+380.