

光纤 SPR 湿敏传感器及其共振光谱特性研究

张少华, 曾捷, 孙晓明, 穆昊, 梁大开

南京航空航天大学机械结构强度与振动国家重点实验室, 江苏南京 210016

摘要 提出并研制了基于光纤 SPR 传感探针的新型湿敏传感器。首先研究了光纤 SPR 传感探针对环境湿度变化的敏感特性, 在此基础上提出在光纤 SPR 传感探针表面增覆不同厚度且具有水分子吸附功能的 PVA 薄膜来实现环境相对湿度的监测。研究表明, 增覆双层 PVA 薄膜的光纤 SPR 传感探针在高湿区具有较好监测效果, 其共振强度对应的相对湿度测量灵敏度达到 1.59%/RH, 较光纤 SPR 探针呈现显著提高。而增覆单层 PVA 薄膜的光纤 SPR 传感探针在高湿区共振波长对应的相对湿度监测灵敏度达到 2.411nm/%RH。此外所提出的新型光纤 SPR 湿敏探针在 PVA 薄膜失效后经过特殊工艺处理仍可重复镀膜使用。

关键词 光纤传感器; 表面等离子体共振 (SPR); 湿敏特性; PVA 薄膜

中图分类号: O539 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)02-0402-05

引言

湿度传感器作为环境监测中一种重要的传感器, 在粮食仓储、纺织行业、土木工程、环境监测、气象等方面有着广泛的应用^[1]。目前常见的湿度测量设备包括机械型湿度计、干湿球湿度计和电子型湿度传感器^[2]。其中机械型湿度计构造简单, 但精度及应用范围有限。电子型湿度传感器精度高, 测量范围大, 灵敏度高, 但易受电磁波干扰。

随着光纤和光集成技术的发展, 光纤湿度传感器由于体积小、抗电磁干扰、灵敏度高等优点受到极大关注^[3,4]。如 Venugopalan 等^[5]通过在光纤 Bragg 光栅表面涂覆 PVA 薄膜制作了一种较高灵敏度的湿度传感器, 但由于光纤光栅特有的应变/温度交叉敏感特性, 使其监测精度易受温度因素影响。宋韵等^[6]通过在长周期光纤光栅表面涂覆一层新型复合纳米水凝胶, 实现了高灵敏度湿度监测。朱涛等学者^[7]通过在空芯 F-P 干涉传感器的腔内填充具有较强吸水性的新型纳米复合水凝胶构成了一种对温度不敏感的微型光纤 F-P 湿度计。

表面等离子体共振 (surface plasmon resonance, SPR) 是发生在金属与非导电介质分界面处的光学物理现象, 对环境折射率的变化非常敏感。由于光纤 SPR 传感器具有对外界环境折射率变化敏感而对环境温度变化灵敏度低的特点, 本

文提出通过在光纤 SPR 探针表面涂覆聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 作为湿敏薄膜来实现对环境的相对湿度测定, 并分别研究了光纤 SPR 探针 (未镀 PVA 膜) 与增覆 PVA 湿敏薄膜的光纤 SPR 探针所对应的湿敏特性及其共振特征光谱。

1 增覆 PVA 薄膜的光纤 SPR 湿敏原理

聚乙烯醇 (PVA) 薄膜是一种吸水性较强的薄膜材料。其分子结构式如图 1 所示, PVA 分子中含有大量羟基, 而羟基是强亲水性基团, 所以它是一种水溶性的高分子化合物。在外界环境湿度变化时 PVA 薄膜吸附的水分子将相应变化, 其有效折射率也会发生一定程度改变^[8,9]。尽管光纤 SPR 传感器本身具有良好的折射率灵敏特性, 但由于湿度变化对空气折射率的变化影响有限, 因此通过在光纤 SPR 传感器探针表面增覆 PVA 薄膜, 可以有效提高光纤 SPR 探针对外界环境湿度变化的敏感度。

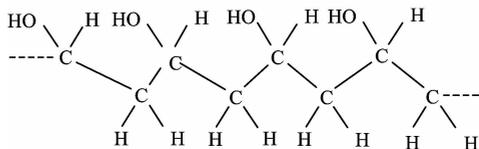


Fig. 1 Polyvinyl alcohol (PVA)

收稿日期: 2011-05-23, 修订日期: 2011-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60907038, 51161120326), 江苏省科技支撑计划项目 (BE2011181), 江苏省自然科学基金项目 (BK2009370), 中国博士后科学基金项目 (20090461116), 江苏省博士后科研计划项目 (1001010B), 611 航空科研基金项目, 南京航空航天大学研究生创新基地 (实验室) 开放基金项目 (201001002) 资助

作者简介: 张少华, 1986 年生, 南京航空航天大学航空宇航学院硕士研究生 e-mail: zhang-1.3@163.com

在基于波长调制的光纤 SPR 传感结构中, 由于金属与非导电介质具有不同介电常数, 当宽带光入射时, 入射光中 P 偏振光到达金属薄膜表面时部分波矢渗入金属内部形成倏逝波。当其水平方向波矢与金属膜表面等离子体波 (surface plasma wave, SPW) 相匹配^[10], 即

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{0(\lambda)}} \cdot \sin\theta_{\text{spr}} = k_{\text{sp}} = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_1(\lambda)\epsilon_2(\lambda)}{\epsilon_1(\lambda) + \epsilon_2(\lambda)}}$$

式中 ϵ_1 和 ϵ_2 分别为金属、环境介质的介电常数, 电子吸收某一频率光子的能量, 则发生表面等离子体共振效应。图 2 给出了纤芯/金属膜/PVA 薄膜 3 层结构的光纤 SPR 湿敏探针结构原理图。当外界环境和 PVA 膜折射率发生变化时, 将会使得共振光谱特性发生变化, 从而得到相对湿度与共振光谱的对应关系。

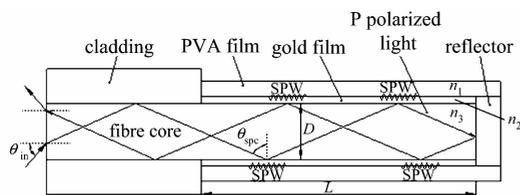


Fig. 2 SPR probe coated with thin PVA film

光纤 SPR 湿度传感器主要由光纤 SPR 探针和聚乙烯醇湿敏薄膜构成。聚乙烯醇在吸水前其高分子链相互缠绕卷曲, 链与链之间形成立体网络状的交联结构。当聚乙烯醇遇水后, 交联体中的某些基团会游离出网络之外, 带电基团也由于带电状态不平衡而相互排斥, 高分子链充分扩展, 立体网络扩大许多倍, 网络中饱含吸入的水。

本文研究的 PVA 薄膜对于水分子具有较好的快速吸附与解析能力。由于 PVA 的折射率 ($n=1.49$) 大于水的折射率 ($n=1$), 当 PVA 覆盖的 SPR 探针置于不同相对湿度环境下时, PVA 会与水形成氢键而膨胀。随着湿度增大, 水分子含量增加, PVA 分子链膨胀、密度减小, 从而引起敏感膜折射率变化^[11]。因此环境湿度增大时, PVA 薄膜吸水量增加, 折射率变小, 从而将使共振光谱整体向短波方向移动。

2 增覆 PVA 薄膜的光纤 SPR 湿敏传感探针制备

2.1 聚乙烯醇吸湿特性

聚乙烯醇(PVA)是一种成膜性良好的高分子聚合物, 具有良好的湿敏性和热稳定性^[12], 且在环境湿度变化时会引起材料本身折射率的线性变化。研究中将 PVA 颗粒经浸润、溶胀、加热搅拌等过程在水中溶解形成透明黏稠状溶液, 自然冷却后密封保存, 待镀膜时取用。

利用以上方法分别配置质量分数为 5%、8%、10% 和 15% 四种溶液, 将配置好的溶液盛入小容器在 80 °C 的真空干燥箱中保温数小时制得吸湿试块。制作完成的试块在恒温 25 °C 的湿度箱中进行吸湿性试验, 试验结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 质量分数为 8% 和 10% PVA 溶液制作的试块吸湿性强响应速度快, 随着湿度的增加, 质量分数为

8% PVA 溶液制作的试块吸水均匀, 且在高湿区线性度良好。考虑到待增覆湿敏薄膜非常薄, 溶液粘度不宜过大。常温下, 质量分数 10% 的 PVA 溶液粘度数倍于质量分数 8% 的 PVA 溶液, 因此最终确定采用质量分数为 8% 的溶液进行薄膜增覆。

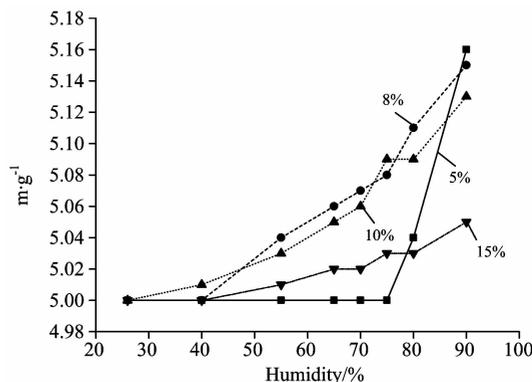
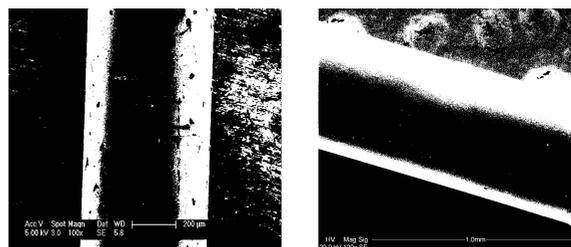


Fig. 3 Moisture absorption characteristics curve of specimen made by PVA solution with different mass fraction

2.2 PVA 薄膜增覆

SPR 探针表面的清洁程度对增覆 PVA 薄膜的平整性有较大影响, 清洗步骤如下: (1)用大量去离子水冲洗; (2)在丙酮中浸泡 10 min 去除有机油污; (3)将探针放入装有乙醇的烧杯, 在超声清洗机中清洗 5 min; (4)取出后再用大量去离子水清洗, 烘干。

根据 SPR 探针的形状和实际情况, 本文选择提拉法进行镀膜。具体方法如下: 将清洗后的 SPR 探针缓慢垂直浸入配制好的 PVA 溶液中, 待探针针头部分全部浸没后静止 5 min, 使探针表面充分浸润, 然后利用步进电机以 $2.8 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右的速度将探针缓缓提出, 放入温度为 80 °C 的恒温箱中保温 10 min, 根据所需膜厚度的不同可重复镀膜。最后一次提出后, 需在 80 °C 的恒温箱中保温 1 h。取出后, 室温下冷却数小时即可进行测量。不同厚度 PVA 薄膜对光纤 SPR 探针共振光谱特性有较大影响, 薄膜良好的均一性可以使吸收的水分子均匀散布, 薄膜折射率呈现整体变化。图 4 (a)和(b)分别为普通光纤 SPR 探针和增覆 PVA 薄膜后的 SPR 探针扫描电镜扫描结果。纤芯/金属膜/PVA 薄膜结构的光纤 SPR 探针表面膜层具有较好的均一性, 表面几乎没有气泡, 其表面形貌较为光滑。



(a) SPR probe (b) SPR probe coated with PVA film

Fig. 4 Comparison between the SPR probe and the SPR probe coated with PVA film

3 实验装置

光纤 SPR 湿度传感监测系统框图, 如图 5 所示。实验光源选择 Ocean 公司的波长从 360 nm 到 2 μm 、型号为 HL-2000-FHSA 的宽带光源。将光纤 SPR 探针置于湿度箱内, 通过电子湿度计对湿度箱内的相对湿度进行实时监测。实验中选用由多模石英光纤制作的 Y 型光纤耦合器联接光纤探头、宽带光源和光谱分析仪。入射到光纤 SPR 探针部分的宽带光发生表面等离子体共振效应之后, 经 SPR 探针端部的镜面反射由 Y 型光纤另一支进入 USB2000 微型光谱分析仪 (美国海洋公司)。分析仪所得信号最终输入计算机, 由计算机软件对数据进行记录处理。

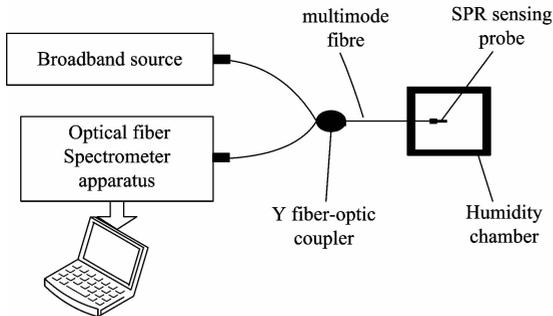


Fig. 5 RH experimental apparatus

4 结果与讨论

4.1 光纤 SPR 探针湿敏特性

湿度箱内保持恒温不变, 在不同相对湿度条件下对纤芯/金属膜结构的光纤 SPR 探针湿敏特性进行研究。湿度箱内从环境湿度开始上升, 在相对湿度上升到 85% 时, 传感系统开始有响应, 所得共振光谱经小波去噪处理, 如图 6 所示, 随着湿度的增加共振强度 (反射光谱波谷对应的光强反射率) 逐渐减小, 这是由于湿度改变导致空气折射率发生变化, 从而引起 SPR 效应产生。

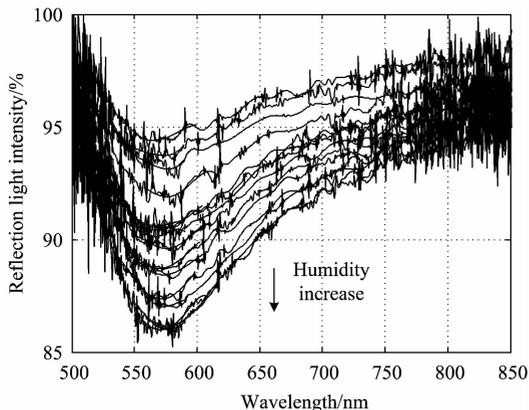


Fig. 6 RH characteristic spectrum of probe

由对图 6 中共振光谱曲线分析可知: 从相对湿度 85% 开始, 湿度每升高 1% 记录一条曲线, 直到 98% 为止。共振光

谱的共振强度 R_{spr} 与相对湿度 RH 的关系为: $R_{\text{spr}} = -44.99 + 0.61\text{RH}$, 共振强度的灵敏度为 0.61/%RH, 如图 7 所示。实验表明, 光纤 SPR 探针在高湿区具有良好的线性关系, 但其灵敏度相对较低。因此为提高灵敏度和扩展监测范围, 需要研究适合在纤芯/金属膜结构探针表面增覆并具有湿敏特性的薄膜材料。

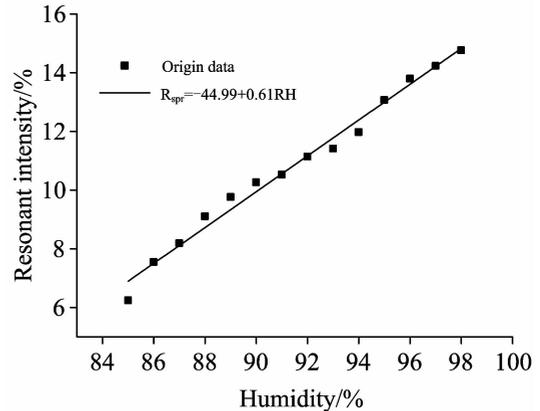


Fig. 7 Corresponding relation of resonant intensity and RH

4.2 增覆 PVA 薄膜的光纤 SPR 探针湿敏特性

图 8 给出了增覆单层 PVA 薄膜 (薄膜厚度约为 1.5 μm) 的纤芯/金属膜/PVA 薄膜结构的光纤 SPR 探针随环境湿度变化所对应的共振光谱曲线族。图中显示, 随着环境湿度增大, 采集到特征光谱的共振强度和共振波长 (反射光谱波谷对应的波长) 与相对湿度均呈现良好对应关系。产生此现象的原因主要是 PVA 薄膜在湿度大于 75% 时吸湿能力急剧增强, 如图 3 所示。因此在湿度大于 75% 之后, 由于湿度累加效应使得其薄膜折射率也出现较大变化, 进而使得光纤 SPR 探针在相对湿度大于 78% 的区间出现共振波谷。增覆单层 PVA 薄膜的探针表现出良好的响应特性, 当湿度上升到 80% 以后, SPR 特征光谱的共振强度和共振波长与相对湿度间均呈现较好的对应关系, 如图 8 示, 这与理论分析相吻合。

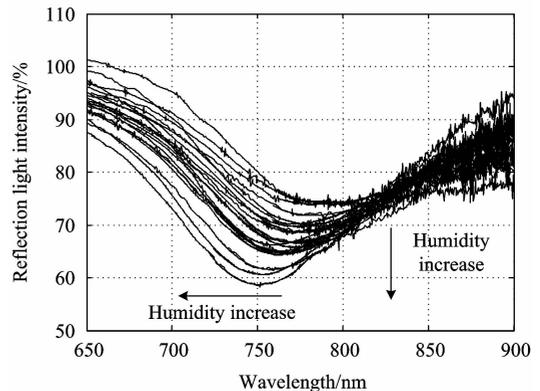


Fig. 8 RH characteristic spectrum of SPR probe coated with a layer of PVA thin-film

由对图 8 中共振光谱曲线分析可知, 从相对湿度 80% 开始, 湿度每升高 1% 记录一条曲线, 直到 99% 为止。共振光谱的共振强度 R_{spr} 与相对湿度 RH 对应关系为: $R_{\text{spr}} =$

$-26.92+0.67RH$, 灵敏度为 $0.67\%/RH$, 如图 9 所示。而共振光谱的共振波长 λ_{spr} 与相对湿度 RH 的对应关系为: $\lambda_{spr}=989.425-2.411RH$, 灵敏度 $2.411\text{ nm}/RH$, 如图 10 所示。实验表明, 增覆单层 PVA 薄膜 SPR 探针较未镀膜 SPR 探针共振强度灵敏度有所提升, 且其共振波长也随相对湿度增大呈现明显偏移。下面将对增覆不同厚度薄膜的光纤 SPR 探针湿敏性能进行研究。

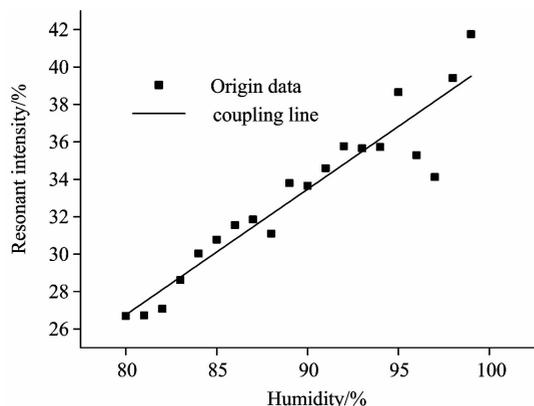


Fig. 9 Corresponding relation of resonant intensity and RH

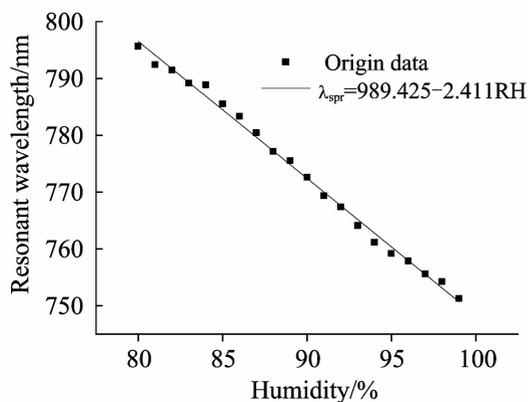


Fig. 10 Corresponding relation of resonant wavelength and RH

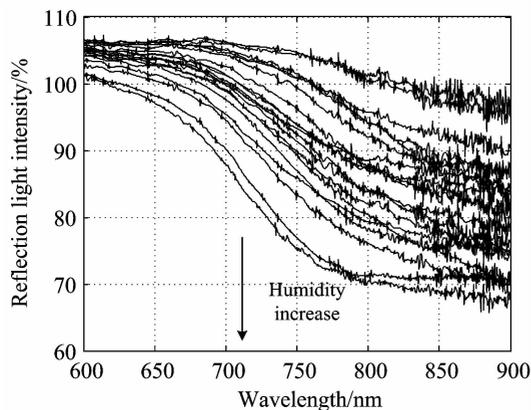


Fig. 11 RH characteristic spectrum of SPR probe coated with two layers of PVA thin-films

图 11 给出了增覆双层 PVA 薄膜的光纤 SPR 探针随环境湿度变化所对应的共振光谱曲线族。增覆双层 PVA 薄膜的 SPR 探针在相对湿度为 81% 时产生响应。随着薄膜厚度增加, 光纤 SPR 探针共振波长漂移出 $1\ 000\text{ nm}$ 的光谱分析仪测量范围, 但仍可看出共振光谱整体向短波长方向偏移, 如图 11 所示。同时共振光谱的共振强度随相对湿度升高呈现不断减小趋势。

根据对图 11 中共振光谱曲线分析, 从相对湿度 81% 开始, 湿度每升高 1% 记录一条曲线, 直到 99% 为止。共振光谱的共振强度 R_{spr} 与相对湿度 RH 的线性关系为: $R_{spr}=-121.777+1.59RH$, 灵敏度为 $1.59\%/RH$, 如图 12 所示。

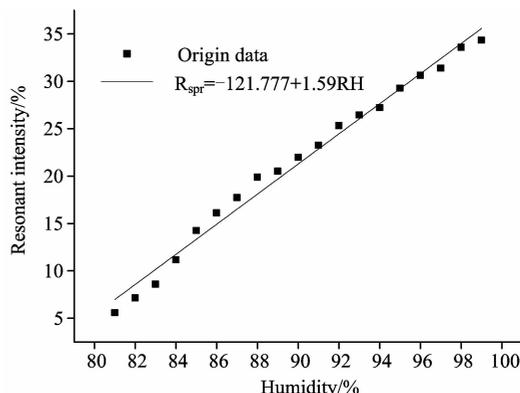


Fig. 12 Corresponding relation of resonant intensity and RH

分析实验结果表明, 湿度薄膜厚度对共振光谱特性存在较大影响。在增覆单层 PVA 膜时, 传感探针的共振强度和共振波长均与相对湿度呈现较高的灵敏度。而增覆双层 PVA 膜的湿敏传感探针对应的共振强度与相对湿度之间呈现较好线性关系, 且其灵敏度较单层膜更高。但随着镀膜层数逐渐增多, 传感探针灵敏度和稳定性出现逐渐变差特点。在膜层数大于四层后, 传感探针几乎失去响应。总体而言, 增覆薄膜后的光纤 SPR 传感探针较之未镀膜的光纤 SPR 传感探针湿度检测的灵敏度有明显提高, 测量范围也有所增加。

4.3 传感探针可逆性实验

增覆 PVA 薄膜的光纤 SPR 探针经长时间多次使用后, 会由于环境腐蚀等因素导致 PVA 膜层变质或磨损, 使其湿敏特性受到影响。因此如何延长光纤 SPR 湿敏探针使用时间和保证检测灵敏度成为需要解决的重要问题。

研究中将 PVA 薄膜已失效的光纤 SPR 湿敏探针置于装水的烧杯中加热至沸腾, 保持煮沸半小时以上, 停止加热。待冷却后, 取出探针。增覆 PVA 膜前、增覆 PVA 膜后、沸水处理后光纤 SPR 探针在水中的共振光谱曲线, 如图 13 所示。可以看出, 增覆 PVA 膜后探针在水中的共振光谱曲线大范围右移, 而处理后的探针共振光谱曲线与增覆 PVA 膜前测量曲线几乎重合, 这表明经过处理后, 光纤探针表面的 PVA 湿敏薄膜能够彻底除去, 探针可重复使用。

5 结 论

本文提出并研制了基于光纤 SPR 传感探针的新型湿敏传感器, 并分别研究了未镀 PVA 膜的光纤 SPR 探针和增覆 PVA 湿敏薄膜的光纤 SPR 探针所对应的湿敏特性及其特征共振光谱。

研究结果表明: ① 未镀 PVA 膜的光纤 SPR 探针反射光谱在高湿区随着湿度的变化其共振强度与相对湿度之间存在良好对应关系, 共振强度对应的灵敏度为 $0.61\%/RH$; ② 增覆单层 PVA 湿敏薄膜的光纤 SPR 探针在高湿区其共振强度与共振波长均存在显著偏移量, 且灵敏度分别可达到 $0.67\%/RH$ 和 $2.41\text{ nm}/RH$ 。③ 增覆双层 PVA 湿敏薄膜的光纤 SPR 探针在高湿区其光谱图共振强度与相对湿度之间保持较好线性关系, 且共振强度灵敏度达到 $1.59\%/RH$ 。可以看出, 相较于未增覆 PVA 薄膜的常规光纤探针, 增覆 PVA 薄膜的光纤湿敏探针灵敏度显著提高。此外, 对 PVA 薄膜已失效的光纤 SPR 湿敏探针进行了去除薄膜的可

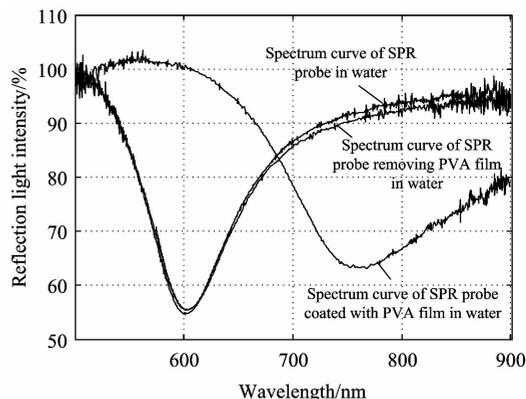


Fig. 13 The spectrum curve comparison in water among SPR probe, SPR probe coated with PVA film and SPR probe with PVA film removed

逆性实验, 取得较好的效果。本文所研制的光纤 SPR 湿敏传感器适于对高湿区域环境进行实时、在线监测, 有助于进一步提高和扩展光纤湿度监测效率和应用领域。

References

- [1] Yeo T L, Sun T, Grattan K T V. *Sensors and Actuators A*, 2008, 144: 280.
- [2] Wiederhold P R. *Water vapor measurements*. Marcel Dekker, 1997.
- [3] Maria Konstantaki, Stavms Pissadakis, Steergios Pispas, et al. *Applied Optics*, 2006, (45): 4567.
- [4] Rittersma Z M. *Sensors Actuators B*, 2002, 96: 196.
- [5] Venugopalan T, Sun T, Grattan K. *Sensors & Actuators A: Physical*. November 4, 2008; 148(1): 57.
- [6] SONG Yun, ZHU Tao, RAO Yun-jiang, et al(宋 韵, 朱 涛, 饶云江, 等). *Chinese Journal of Lasers(中国激光)*, 2009, 8: 2042.
- [7] ZHU Tao, XU Min, et al(朱 涛, 徐 敏, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2010, 30(6): 1592.
- [8] Khijwania K, Srinivasan K L, Singh J P. *Sens. Actuators B*, 2005, 104: 217.
- [9] Gaston A, Perez F, Sevilla J. *Appl. Opt.*, 2004, 43: 4127.
- [10] Sharma Anuj K, Gupta B D. *Sensors and Actuators B*, 2004, 100: 423.
- [11] Chiu Minghung, Shih Chihhsien, Chi Minghsin. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 123(2): 1120.
- [12] MIAO Yin-ping, LIU Bo, LIU Jian, et al(苗银萍, 刘 波, 刘 健, 等). *Journal of Optoelectronics · Laser(光电子 · 激光)*, 2010, 21(7): 978.

Research on Optical Fiber SPR Humidity Sensor and Resonance Spectrum Characteristic

ZHANG Shao-hua, ZENG Jie, SUN Xiao-ming, MU Hao, LIANG Da-kai

State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China

Abstract A new type of humidity sensor based on optical fiber SPR sensor probe was introduced and manufactured. Firstly the sensitivity of optical fiber SPR sensor probe to environment humidity was studied. On this basis, coating with thin PVA film of different thickness and with capacity of adsorbing water molecule on the surface of optical fiber SPR sensor probe, for the purpose of monitoring relative humidity was proposed. The research shows that the SPR sensor probe coated with double layers of thin PVA film gets better detection result, and humidity measurement sensitivity is $1.59\%/RH$, being improved notably compared with SPR optical fiber probe. The SPR sensor coated with single layer of thin PVA film has relative humidity measuring sensitivity of $2.411\text{ nm}/RH$ related to resonance wavelength in high humidity area. In addition, the new type of optical fiber humidity-sensitive probe with PVA film losing efficiency can be reusable after special treatment.

Keywords Optical fiber sensor; Surface plasmon resonance; Humidity sensitive characteristics; PVA film

(Received May 23, 2011; accepted Aug. 19, 2011)