



文章编号: 1671-251X(2023)01-0019-10

DOI: 10.13272/j.issn.1671-251x.18041

基于 VO₂ 的超表面双气体传感器设计

刘海, 万寅辉, 陈聪, 高鹏, 戴耀威, 赵佳明, 王馨艳, 路祥宇, 赵思怡

(中国矿业大学 信息与控制工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 针对传统矿用气体传感器易受温度和环境湿度等因素的影响而导致稳定性不高的问题, 基于局域表面等离子共振原理和二氧化钒(VO₂)的相变特性, 设计了一种基于 VO₂ 的超表面双气体传感器。该传感器结构由上下三层组成, 表面由多层金属-介电-金属(MDM)结构组成。根据 VO₂ 的相变特点, 通过改变施加的偏置电压, 以电阻加热的形式加热金属板, 精细控制 VO₂ 的温度, 通过改变 VO₂ 的电导率来模拟 VO₂ 的不同状态。当 VO₂ 呈高温金属态时, 上三层形成 MDM 结构, VO₂ 表现出金属性质, 并在 1 721.3 nm 激发局域表面等离子体共振(LSPR), 实现甲烷检测, 传感器的吸收率为 94.3 %, 甲烷灵敏度为 4.21 nm/%。当 VO₂ 呈低温绝缘态时, 下三层形成 MDM 结构, 在 2 694.6 nm 激发 LSPR, 实现氢气检测, 传感器的吸收率为 95.9 %, 氢气灵敏度为 2.10 nm/%。当环境折射率发生变化时, VO₂ 在 2 种状态下的吸收峰均发生了红移, 且呈线性关系, 可以用来检测环境折射率的变化。为验证该传感器的可行性, 对 6 种不同体积分数的甲烷、氢气和 4 种不同的环境折射率进行了仿真和分析, 结果表明: 基于 VO₂ 的超表面双气体传感器可有效检测出较低浓度的甲烷和氢气, 且灵敏度较现有的气体传感器有较大提升; 谐振峰偏移量与环境折射率变化量和甲烷体积分数变化量的计算值和理论值误差很小, 说明该传感器具有很高的准确性; 通过分析环境折射率和谐振波长的关系, 得出该传感器对环境折射率的变化同样具有较高的检测灵敏度。

关键词: 矿用气体传感器; 超表面双气体传感器; 局域表面等离子体共振; 甲烷; 氢气; 气体灵敏度; 环境折射率; VO₂

中图分类号: TD679

文献标志码: A

Design of metasurface dual-gas sensor based on VO₂

LIU Hai, WAN Yinhui, CHEN Cong, GAO Peng, DAI Yaowei, ZHAO Jiaming, WANG Xinyan,

LU Xiangyu, ZHAO Siyi

(School of Information and Control Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The traditional mine gas sensor is vulnerable to the influence of temperature and ambient humidity and other factors, resulting in low stability. In order to solve the above problem, based on the principle of local surface plasmon resonance (LSPR) and the phase change characteristics of vanadium dioxide (VO₂), a kind of metasurface dual-gas sensor based on VO₂ is designed. The sensor structure is composed of three layers, and the surface is composed of multi-layer metal-dielectric-metal (MDM) structure. According to the phase change characteristics of VO₂, the metal plate is heated in the form of resistance heating by changing the applied bias voltage. The temperature of VO₂ is carefully controlled, and the different states of VO₂ are simulated by changing the conductivity of VO₂. When VO₂ is in a high-temperature metal state, the upper three layers form MDM structure. VO₂ shows metal properties and excites local surface plasmon resonance (LSPR) at 1 721.3 nm to

收稿日期: 2022-10-11; 修回日期: 2023-01-05; 责任编辑: 张强。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51874301); 国家重点研发计划项目(2021YFC2902702); 徐州市重点研发计划项目(KC20162)。

作者简介: 刘海(1983—), 男, 湖北仙桃人, 教授, 博士, 博士研究生导师, 主要研究方向为气体检测、光电器件等, E-mail: lhai_hust@hotmail.com。

引用格式: 刘海, 万寅辉, 陈聪, 等. 基于 VO₂ 的超表面双气体传感器设计[J]. 工矿自动化, 2023, 49(1): 19-27, 79.

LIU Hai, WAN Yinhui, CHEN Cong, et al. Design of metasurface dual-gas sensor based on VO₂[J]. Journal of Mine Automation, 2023, 49(1): 19-27, 79.



扫码移动阅读

realize methane detection. The sensor's absorptance reaches 94.3%, and the methane sensitivity reaches 4.21 nm/%. When VO_2 is in a low-temperature insulation state, the lower three layers form MDM structure. LSPR is excited at 2 694.6 nm to realize hydrogen detection. The sensor's absorptance reaches 95.9%, and the hydrogen sensitivity reaches 2.10 nm/%. When the environmental refractive index changes, the absorption peaks of VO_2 in both states are red-shifted and linear, which can be used to detect the change of the environmental refractive index. In order to verify the feasibility of the sensor, six different concentrations of methane, hydrogen and four different environmental refractive indexes are simulated and analyzed. The results show that the metasurface dual-gas sensor based on VO_2 can effectively detect methane and hydrogen with lower concentration. The sensitivity is greatly improved compared with the existing gas sensors. The error between the calculated and theoretical values of the resonant peak shift and the environmental refractive index change and the methane volume fraction change is very small. This indicates that the sensor has high accuracy. By analyzing the relationship between the environmental refractive index and the resonant wavelength, it is concluded that the sensor also has high detection sensitivity when the environmental refractive index changes.

Key words: mine gas sensor; metasurface dual-gas sensor; local surface plasmon resonance; methane; hydrogen; gas sensitivity; environmental refractive index; VO_2

0 引言

瓦斯事故是影响煤矿安全生产的主要因素。瓦斯的主要成分是甲烷(CH_4),在矿井环境下,灵敏准确地检测出甲烷及氢气等易燃易爆危险气体,对于预防重大安全事故有着至关重要的作用^[1]。煤矿井下对于甲烷的体积分数有着严格的规定^[2]:采煤工作面回风巷的甲烷体积分数报警阈值为 1.0%;采煤工作面上隅角的甲烷体积分数报警阈值为 1.0%;高瓦斯和煤(岩)与瓦斯突出矿井掘进巷道中部的甲烷体积分数报警阈值为 1.0%;井下煤仓和地面选煤厂煤仓上方的甲烷体积分数报警阈值为 1.5%;专用排瓦斯巷的甲烷体积分数报警阈值为 2.5%。可以看出,在煤矿生产中,对于低浓度甲烷等易燃易爆气体的检测至关重要。在实际煤矿生产过程中,工作环境相对密闭,遇到瓦斯、氢气等有毒气体的泄漏,如不能及时检测出此类危险气体,将对工作人员的人身安全及煤矿生产造成重大威胁。因此,有必要设计出高效灵敏的低浓度危险气体传感器。

近年来,国内外学者对气体传感器开展了深入研究。目前应用于矿井的气体传感器按照检测原理大致可分为催化燃烧式、半导体式、电导式和红外线式 4 种^[3],其中应用较为广泛的是催化燃烧式和电导式气体传感器。李昊^[4]以多孔氧化铝陶瓷为基底,设计了一种载体衬底一体型的催化燃烧式气体传感器,可以实现对矿井甲烷气体的检测。王海波^[5]介绍了电化学和半导体一氧化碳传感器的最新进展及其在矿井分布式无线传感方面的应用。但催化燃烧式和电化学式气体传感器是基于热敏电阻和电解液的特性进行气体检测,容易受温度和环境湿度等

因素的影响而导致传感器的稳定性不高,具有局限性。超表面是人工设计制造的周期结构,这种结构所有的介电常数和磁导率往往是自然界材料所没有的^[6]。超表面具有厚度薄、结构简单、可设计性强、吸收率高等优点。相比于传统气体传感器,超表面气体传感器具有体积小、光学定位能力强等特点,可在一定程度上克服传统气体传感器的缺点,适合用作高灵敏度的集成气体检测器件^[7]。S.K.Mishra 等^[8]提出了一种基于表面等离子体共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)的氯气传感器,该传感器通过改变光纤芯上的氧化铟和锡氧化物的掺杂比例,检测氯气浓度变化。Su Dongsheng 等^[9]设计了一种基于局域表面等离子体共振(Local Surface Plasmon Resonance, LSPR)的通道型金属绝缘体金属(Channel Metal Insulator Metal, C-MIM)超表面气体传感器,通过等离子体共振和分子振动模式的耦合产生法诺共振,从而可以用来检测丁烷,其气体灵敏度较高。M.Proenca 等^[10]利用退火法制备了金纳米颗粒薄膜,使其表现出 LSPR 特性,并研究了等离子体蚀刻对等离子体薄膜表面性能的影响,通过将金纳米颗粒薄膜加工在气体传感器表面,从而提高气体传感器的性能。此外还有一些学者对不同 LSPR 结构的气体传感器进行了研究,包括纳米球^[11]、纳米棒^[12]、U 型结构^[13]等。上述研究为本文的设计提供了新思路。

本文基于二氧化钒(VO_2)的相变特性及金属-介质-金属(Metal-Dielectric-Metal, MDM)结构的光学特性,设计了一种基于 VO_2 的超表面双气体传感器。该传感器具有双气体检测、多功能可切换、体积小、灵敏度高等优点,对环境折射率的变化也有良好的检测效果。

1 传感器基本原理及结构设计

1.1 传感器基本原理

入射光照射在金属纳米结构上时, 金属与电介质分界面的相干电子会发生集体振荡^[14], 当入射光的频率与金属纳米结构中的自由电子振荡频率相匹配时所产生的谐振现象即为 LSPR。这种电子集体振荡所产生的谐振一般会使电磁场的能量在电介质表面和金属的交界处达到最大。金属纳米结构的 LSPR 效应与模型结构的尺寸、形状和周围环境有关。刘英波^[15]通过 Mie 理论解释了 LSPR 的本质, 其理论公式为

$$\delta = \frac{18\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1)$$

式中: δ 为纳米结构的消光截面面积; V 为纳米结构的体积; ε_m 为介质的介电常数; λ 为波长; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 分别为金属复介电常数的实部和虚部。

从式(1)可看出, 当 $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$ 时, 共振项为 0, 等离子体共振就会产生, 在共振频率处, 纳米结构的消光效果达到最强。

当入射光垂直入射所设计的超表面双气体传感器时, 金属层和介质层之间会发生 LSPR 现象, 进而产生强吸收峰, 利用吸收峰可以对目标气体进行检测。

VO₂ 是一种在不同温度下发生不同相变的金属氧化物, 其电导率可以通过热控、外加场等多种方法得到调控, 具有响应快、调控强度大等特点。通过热控调节时, 当温度达到 68 ℃ 附近, VO₂ 会产生由低温绝缘态到高温金属态的可逆转变, 相位突变前后, 其光学、电学和磁学等性质都会发生显著改变。这种特殊的性质使得 VO₂ 在光电开关、智能控温玻璃、气体传感器等领域有着广阔的应用前景^[16]。通过其相变特点, 可检测出不同的气体。

1.2 传感器结构设计

基于超表面材料的优点和 VO₂ 的特殊性质, 本文设计了一种基于 VO₂ 的超表面双气体传感器。根据 VO₂ 的相变特点, 通过改变施加的偏置电压, 以电阻加热的形式加热金属板, 精细控制 VO₂ 的温度, 从而改变 VO₂ 的电导率来模拟 VO₂ 的不同状态, 进而实现双气体检测通道的主动切换。当 VO₂ 为金属态时, 上三层结构能够对甲烷进行检测, 当 VO₂ 为低温绝缘态时, 下三层结构能够对氢气进行检测。该气体传感器结构如图 1 所示, 从上到下分别为有缺口的 VO₂ 方柱、甲烷气敏膜、VO₂ 膜、被截断的金属圆柱、氢气气敏膜、金属膜。有缺口的 VO₂ 方柱和被截断的金属圆柱在 x 和 y 方向呈周期性排列, 其中

VO₂ 的折射率在不同相态下并不相同。当 VO₂ 处于金属态时, 电导率为 2×10^5 S/m; 当 VO₂ 处于绝缘态时, 其电导率几乎为 0。被截断的金属圆柱和金属膜的材料均为金, 电导率为 4.56×10^7 S/m。甲烷和氢气气敏膜的折射率和气体浓度有关, 这种气敏膜一般通过溅射法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法、喷涂法等方法制备^[17], 且对于目标气体有较高的敏感性, 其原理是当目标气体与气敏膜相遇时, 会对气敏膜上的载流子运动起到阻碍作用, 从而使气敏膜材料的导电性增强或者减弱^[18]。甲烷和氢气的气敏膜有效折射率与气体体积分数之间的关系为

$$n_{\text{eff-CH}_4} = 1.4478 - 0.0038C_{\text{CH}_4} \quad (2)$$

$$n_{\text{eff-H}_2} = 1.995 - 0.00067C_{\text{H}_2} \quad (3)$$

式中: $n_{\text{eff-CH}_4}$ 为甲烷气敏膜的有效折射率; C_{CH_4} 为甲烷体积分数; $n_{\text{eff-H}_2}$ 为氢气气敏膜的有效折射率; C_{H_2} 为氢气体积分数。

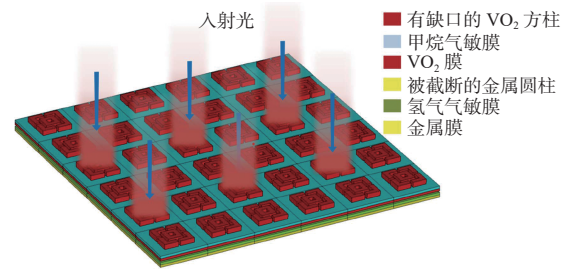


图 1 基于 VO₂ 的超表面双气体传感器结构

Fig. 1 Structure of metasurface dual-gas sensor based on VO₂

当入射光垂直入射超表面双气体传感器的表面时, 在 x 和 y 方向设置周期性边界条件, 超表面双气体传感器单元结构如图 2 所示。其中单元结构的周期 $P_x = P_y = 960$ nm; 甲烷气敏膜、VO₂ 膜、氢气气敏膜及金属膜的厚度 $t = 50$ nm, 有缺口的 VO₂ 方柱的厚度 $t_1 = 100$ nm; 总的边长 $a = 600$ nm; 外方环的缺口间距 $d = 40$ nm, 外方环的宽度 $w = 100$ nm, 内方环的边长 $l = 300$ nm, 内方环中心空白的方形边长 $l_1 = 100$ nm; 被截断的金属圆柱的厚度 $t_2 = 30$ nm, 直径 $R = 720$ nm, 中间的间距 $r = 120$ nm。

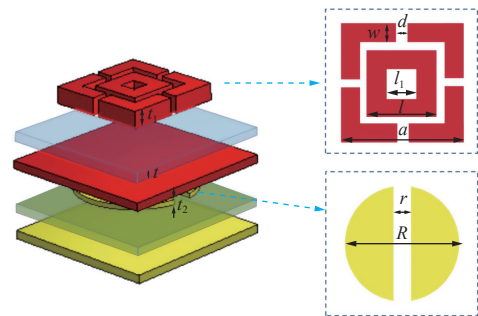


图 2 基于 VO₂ 的超表面双气体传感器的单元结构

Fig. 2 Cell structure of metasurface dual-gas sensor based on VO₂

通过仿真计算可以得出单元结构的 S 参数, 获取气体传感器的 LSPR 吸收谱及阻抗匹配。 S 参数包括 S_{11} , S_{22} , S_{12} , S_{21} , 分别为输入回波损耗、输出回波损耗、反向传输系数和正向传输系数。根据 S 参数可以计算反射率和透射率, 进而计算吸收率, 其中反射率为 $U = |S_{11}|^2$, 透射率为 $O = |S_{21}|^2$, 吸收率为 $A(\omega) = 1 - U(\omega) - O(\omega)$, ω 为入射波的角频率。

2 仿真结果与分析

2.1 传感器检测效果仿真

为了检验所设计的基于 VO_2 的超表面双气体传感器的检测效果, 对 6 种不同体积分数的甲烷、氢气和 4 种不同的环境折射率进行了仿真, 仿真结果如图 3 所示。图 3 显示了该气体传感器在不同气体体积分数下的吸收光谱(当环境折射率为 1 时, 甲烷和氢气的体积分数分别为 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%)。随着气体体积分数的增加, 2 种气体下的吸收峰波长均发生了蓝移。

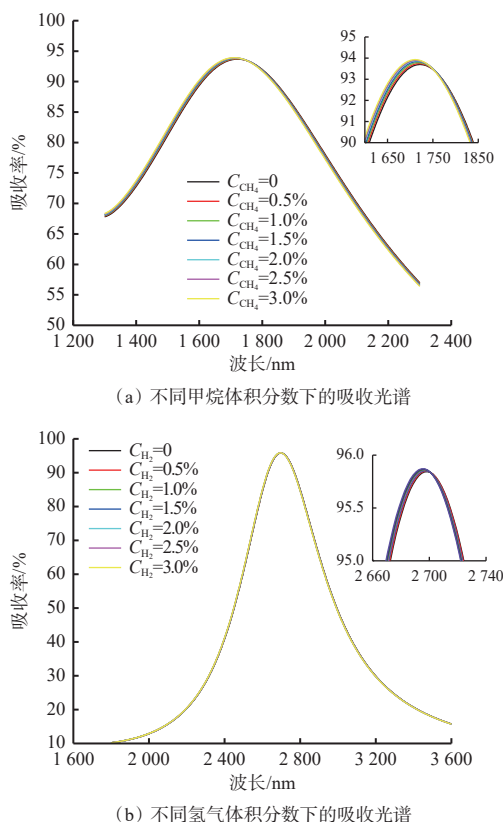


图 3 基于 VO_2 的超表面双气体传感器在不同气体体积分数下的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of metasurface dual-gas sensor based on VO_2 under different gas volume fraction

从图 3 可看出, 所设计的基于 VO_2 的超表面双气体传感器在高温和低温下分别表现出了不同状态, 从而实现了针对不同气体的检测。当 VO_2 为金属

态时, LSPR 共振峰在 1 721.3 nm 处的吸收率达到 94.3%。并且随着甲烷体积分数的变化, 吸收峰发生了蓝移, 且呈线性关系, 可以用来灵敏地检测甲烷体积分数的变化。当 VO_2 处于绝缘态时, 金圆柱被截断的地方导致 LSPR 局部增强, LSPR 共振峰在 2 694.6 nm 处的吸收率达到 95.9%。此时氢气体积分数的变化同样使吸收峰发生了蓝移, 可以用来灵敏地检测氢气体积分数的变化。

环境折射率一般受气压、气温、湿度、空气成分等因素的影响^[19], 考虑到如果周围存在其他气体或者有其他因素的影响, 环境的折射率会发生微小变化, 所以对环境折射率不为 1 的情况进行仿真, 当气体体积分数为 0 时, 观察环境折射率发生变化对仿真结果的影响, 如图 4 所示, 图中 n 为环境折射率。

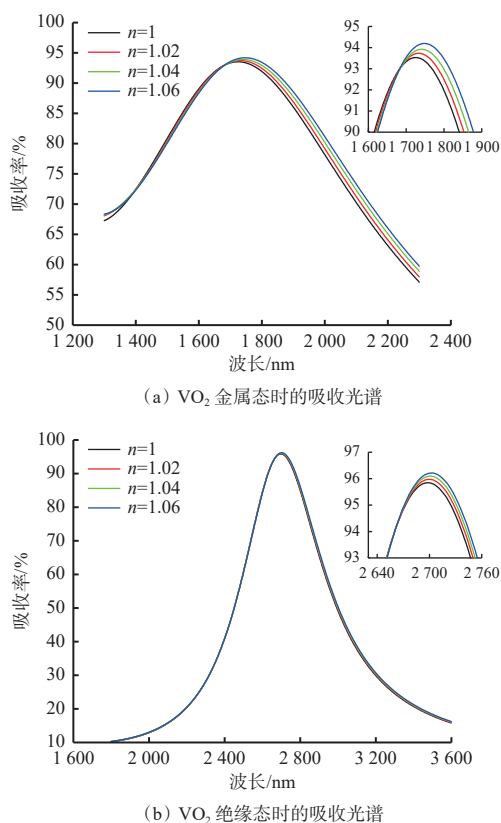


图 4 基于 VO_2 的超表面双气体传感器在不同环境折射率下的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectrum of metasurface dual-gas sensor based on VO_2 at different ambient refractive indexes

从图 4 可看出, 当环境折射率发生变化时, VO_2 在 2 种相态下的吸收峰均发生了红移, 且呈线性关系, 可以用来检测环境折射率的变化。

2.2 吸收峰特性分析

吸收峰是检验气体灵敏度的关键, 可以从以下几个方面解释吸收峰产生的原因。

(1) 相对波阻抗理论。相对波阻抗计算公式为^[20]

$$Z = \sqrt{\frac{\mu(\omega)}{\varepsilon(\omega)}} = \sqrt{\frac{(1-S_{11})^2 - S_{21}^2}{(1+S_{11})^2 - S_{21}^2}} \quad (4)$$

$$M = \left| \frac{Z-Z_0}{Z+Z_0} \right| \quad (5)$$

式中: Z 为相对波阻抗; $\mu(\omega)$ 为材料的磁导率; $\varepsilon(\omega)$ 为材料的介电常数; M 为反射系数; Z_0 为自由空间的相对波阻抗, $Z_0 = 1 \Omega$ 。

当 $Z_0 = Z$ 时, 反射系数 $M = 0$, 可以实现阻抗匹配, 所以当检测甲烷和氢气的吸收峰值分别达到最大时, 说明实现了阻抗匹配且激发了等离子体共振, 从而形成完美吸收。基于 VO₂ 的超表面双气体传感器的等效阻抗如图 5 所示。

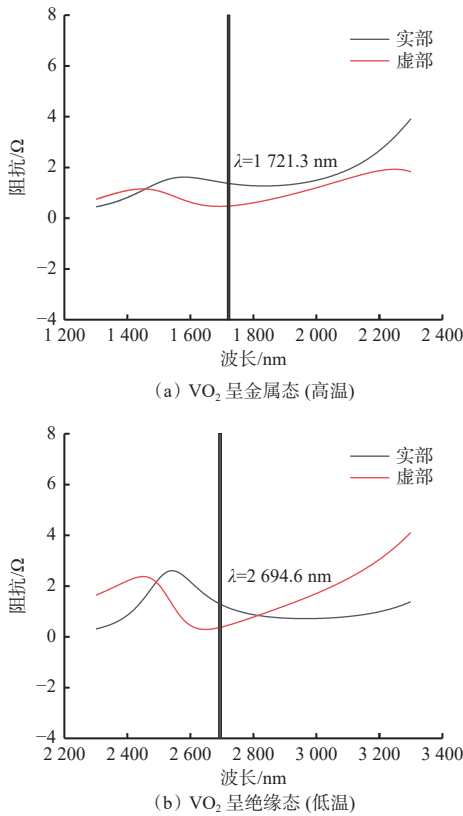


图 5 基于 VO₂ 的超表面双气体传感器的等效阻抗
Fig. 5 The equivalent impedance of the metasurface dual-gas sensor based on VO₂

从图 5 可看出: 当发生 LSPR 时, 在此共振频率下, 相对波阻抗的实部接近于 1, 而相对波阻抗的虚部接近于 0, 这表明传感器在此共振频率下与自由空间发生了良好的阻抗匹配, 从而产生了较强的吸收峰。

(2) LSPR 现象。当 VO₂ 处于高温金属态时, 谐振峰在 $\lambda = 1721.3 \text{ nm}$ 处。由于第 3 层的 VO₂ 膜层的趋肤效应^[21], 当光照射到此处时, 大部分光强被吸收, 所以无法继续向下透射。当 VO₂ 处于低温绝缘

态时, 谐振峰在 $\lambda = 2694.6 \text{ nm}$ 处, 大部分光无法穿透金属底板。完美吸收峰处 VO₂ 不同相态下的表面电场如图 6 所示, 图 6 (a) 为 VO₂ 呈高温金属态时 TE 极化波入射下吸收峰处的电场, 图 6 (b) 为 VO₂ 呈高温金属态时 TM 极化波入射下吸收峰处的电场, 图 6 (c) 为 VO₂ 呈低温绝缘态时 TE 极化波入射下吸收峰处的电场, 图 6 (d) 为 VO₂ 呈低温绝缘态时 TM 极化波入射下吸收峰处的电场。VO₂ 呈高温金属态时, 缺口方环结构激发了 LSPR, 电场主要集中在缺口处, 且当 TE 波入射时, 是左右两侧的缺口激发较强的等离子激元, 当 TM 波入射时, 是上下两侧的缺口激发较强的等离子激元。第 1 层的缺口结构所激发的局域表面等离子激元与第 3 层的 VO₂ 膜层产生了很强的耦合, 所以能在这里实现完美吸收, 从而产生吸收峰。当 VO₂ 呈低温绝缘态时, 被截断的金圆柱的缺口侧激发了表面等离子激元, 发生了电偶极子共振, 且此处与底层的金属板表面电流方向相反, 形成强耦合, 激发了磁偶极子共振, 从而在此处形成完美吸收, 产生吸收峰。

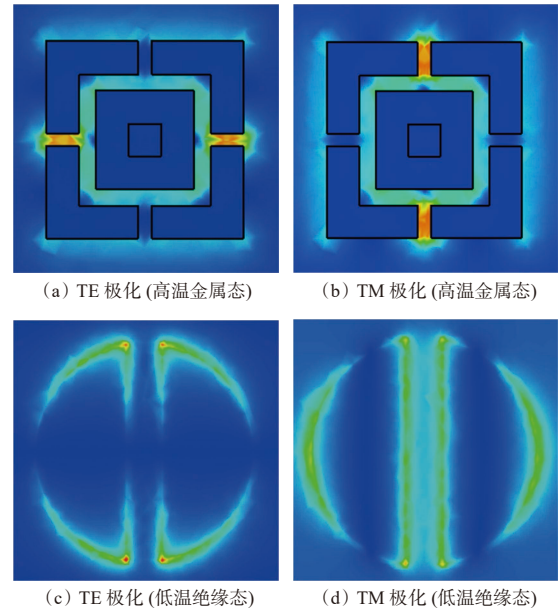


图 6 完美吸收峰处 VO₂ 不同相态下的表面电场
Fig. 6 Surface electric field plot of VO₂ at perfect absorption peak

2.3 传感器特性分析

2.3.1 传感器的传感特性分析

通过仿真可得出, 本文所设计的超表面双气体传感器能够检测甲烷和氢气, 但是对于甲烷和氢气的检测灵敏度还有待分析。LSPR 谐振峰偏移量与甲烷和氢气体积分数之间的关系如图 7 所示, 通过观察气体体积分数每增加 0.5% 时的 LSPR 谐振峰的偏移量, 得到甲烷和氢气的灵敏度分别为 $4.21 \text{ nm}/\%$

和 2.10 nm/%。甲烷和氢气的灵敏度线性程度很高,可以很好地检测甲烷和氢气。

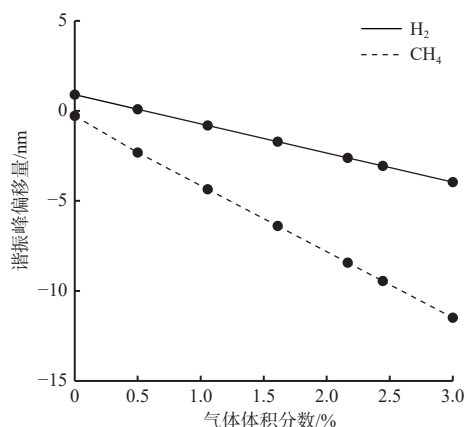


图 7 LSPR 谐振峰偏移量与气体体积分数的关系
Fig. 7 Relation between LSPR resonant peak shift and gas volume fraction

谐振峰偏移与气体体积分数关系的最优结果是通过优化单元结构的参数得到的,通过对检测结果影响较大、较为敏感的几个参数进行优化,从而得到最优结构和最优气体灵敏度。选择以下参数进行优化:有缺口的 VO_2 方柱中间的空心方柱边长 l_1 ,有缺口的 VO_2 方柱的缺口间距 d 及被截断的金圆柱之间的间距 r 。具体优化参数结果见表 1。可看出第 19 组参数得到的甲烷灵敏度最高,但此时根据吸收率公式计算得到的吸收率只能达到 93.7%,且氢气灵敏度并不高,故综合考虑,选择第 14 组参数作为最终的结构参数。

超表面双气体传感器与现有气体传感器的灵敏度比较结果见表 2。文献[22]、文献[23]中的传感器采用光子晶体光纤-表面等离子体共振(Photonic Crystal Fiber-Surface Plasmon Resonance, PCF-SPR)检测原理,文献[24]中的传感器采用长周期光纤光栅(Long Period Fiber Grating, LPFG)检测原理。文献[22]、文献[24]、文献[25]中的传感器均只能检测甲烷,且灵敏度均小于 2 nm/%。文献[23]中的传感器虽然也能检测甲烷和氢气,但是灵敏度也均小于 2 nm/%。而本文设计的传感器不仅能对甲烷和氢气双气体进行检测,且灵敏度较现有的气体传感器有较大的提升。由此可看出,本文设计的基于 VO_2 的超表面双气体传感器的传感性能良好,在矿井环境下具有良好的应用价值。

2.3.2 环境折射率特性分析

通过仿真结果可知超表面双气体传感器在环境折射率发生变化时同样具有检测功能,但是检测灵敏度有待分析。通过观察环境折射率和谐振波长的关系来判断其灵敏度,如图 8 所示。可看出环境折

表 1 参数优化结果

Table 1 Parameter optimization results

序号	l_1/nm	d/nm	r/nm	灵敏度/(nm·% ⁻¹)	
				甲烷	氢气
1		20	100	4.16	1.00
2			120	3.09	0.95
3			140	3.34	0.71
4	90	40	100	2.64	0.67
5			120	2.92	1.23
6			140	2.70	0.91
7		60	100	3.71	0.67
8			120	3.25	0.87
9			140	3.24	0.90
10		20	100	3.6	1.00
11			120	3.43	1.80
12			140	3.71	0.90
13	100	40	100	3.10	1.00
14			120	4.21	2.10
15			140	3.04	0.91
16		60	100	3.04	1.00
17			120	3.05	0.95
18			140	3.05	0.90
19		20	100	4.32	1.01
20			120	2.22	0.75
21			140	2.91	0.90
22	110	40	100	3.75	0.67
23			120	2.36	1.00
24			140	3.32	0.91
25		60	100	3.19	0.66
26			120	2.78	0.75
27			140	2.93	0.71

表 2 超表面双气体传感器与现有气体传感器的灵敏度比较

Table 2 Comparison of sensitivity of metasurface dual-gas sensor with existing gas sensors

序号	文献出处	原理类别	灵敏度/(nm·% ⁻¹)	
			甲烷	氢气
1	文献[22]	PCF-SPR	1.078	—
2	文献[23]	PCF-SPR	1.99	0.19
3	文献[24]	LPFG	0.375	—
4	文献[25]	LSPR	1.02	—
5	本文	LSPR	4.21	2.10

射率发生变化时, VO_2 无论是在高温金属态还是低温绝缘态,环境折射率和谐振波长的关系均是线性

关系。在高温金属态下谐振波长随着环境折射率变化较为明显,其环境折射率灵敏度为 375 nm/RIU,而在低温绝缘态下谐振波长随着环境折射率变化较小,环境折射率灵敏度为 70 nm/RIU。此线性关系可用于对环境折射率的精准测量。

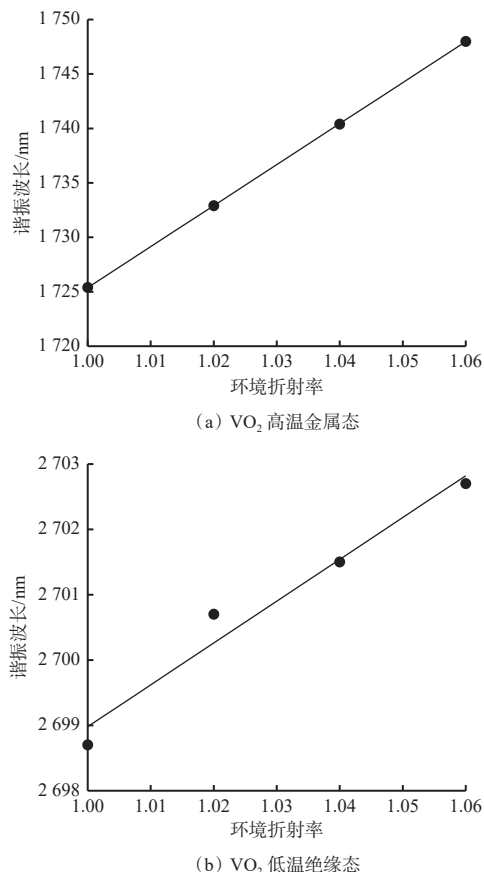


图 8 环境折射率与谐振波长的关系

Fig. 8 The relation between ambient refractive index and resonant wavelength

2.3.3 传感器稳定性分析

无论是双气体还是环境折射率特性分析均是在单一变量的情况下进行的,但是矿井环境复杂多变,如果气体体积分数和环境折射率均发生变化,超表面双气体传感器还能否维持精准且高灵敏度的检测性能还有待考证。为了验证该气体传感器的稳定性和可靠性,以传感器检测甲烷的情况为例,通过构造谐振峰偏移量与环境折射率变化量和甲烷体积分数变化量的函数来进行验证。

$$\Delta\lambda = \frac{\partial\lambda}{\partial N}\Delta N + \frac{\partial\lambda}{\partial C}\Delta C = K_1\Delta N + K_2\Delta C \quad (6)$$

式中: $\Delta\lambda$ 为谐振峰偏移量; $\frac{\partial\lambda}{\partial N}$ 为环境折射率的灵敏度; $\frac{\partial\lambda}{\partial C}$ 为甲烷灵敏度; ΔN 和 ΔC 分别为环境折射率的变化量和甲烷体积分数的变化量; K_1 和 K_2 分别为设置的环境折射率的灵敏度和甲烷灵敏度。

将环境折射率 $n=1$ 和甲烷体积分数 $C=0$ 作为参考值,对环境折射率和甲烷体积分数进行随机取样,结果见表 3。 K_{1SET} 和 K_{2SET} 分别为环境折射率和甲烷灵敏度的理论值, K_{1CAL} 和 K_{2CAL} 为根据式(6)计算得出的环境折射率和甲烷灵敏度的计算值。选择几组不同的 $(\Delta N, \Delta C)$, 通过联立两两相邻的随机样本计算得出 K_{1CAL} 和 K_{2CAL} , 与 K_{1SET} 和 K_{2SET} 的值进行对比。

表 3 传感器环境折射率与甲烷灵敏度的理论值与计算值比较结果

Table 3 Comparison results of theoretical value and calculated value of ambient refractive index and methane sensitivity of the metasurface dual-gas sensor based on VO₂

序号	$K_{1SET}/$ (nm·RIU ⁻¹)	$K_{2SET}/$ (nm·% ⁻¹)	ΔN	$\Delta C/\%$	$\Delta\lambda/\text{nm}$	$K_{1CAL}/$ (nm·RIU ⁻¹)	$K_{2CAL}/$ (nm·% ⁻¹)
1			0.01	0.5	1.65	—	—
2			0.02	0.5	5.40	375.0	-4.20
3			0.03	2.0	2.90	374.0	-4.20
4	375	-4.21	0.04	0.5	12.95	374.6	-4.18
5			0.05	2.5	8.21	375.3	-4.22
6			0.06	2.5	11.95	374.0	-4.20

从表 3 可看出,计算值和理论值之间的误差很小,可以忽略不计,说明本文所设计的气体传感器具有很高的准确性。检测氢气体积分数时,也可同理证明。

3 传感器结构加工工艺及传感系统搭建

基于 VO₂ 的超表面双气体传感器在实际应用中,如果出现加工工艺不精、传感系统不完善等情况,将对其测量精度有很大的影响。在此对上述问题进行分析,并提出可行的解决方案。

3.1 结构加工工艺

由于超表面纳米结构复杂,所以在实际应用中有一定的局限性,为此考虑将超表面和传统光纤联合起来,将超表面集成在光纤端,这样不仅扩展了传统光纤的应用范围,也提高了超表面的实用性。将超表面集成在光纤端的方法有纳米压印光刻法^[26]、干涉光刻法^[27]、电子束光刻法^[28]和超表面转移法^[29]。纳米压印光刻法、干涉光刻法、电子束光刻法分别存在精度不高、缺乏独立性、效率低的缺点,超表面转移法相较于前 3 种方法,具有灵活性强、精度较高的优点。综合考虑,本文设计的超表面双气体传感器利用超表面转移法进行加工。使用热固化胶水胶粘法实现超表面的转移,完成纤端超表面气体传感器的制备。下三层结构的加工工艺如图 9 所示。① 通过旋涂工艺将光刻胶涂于金膜上面。② 利

用电子束曝光工艺,将光刻胶按照被截断的金圆柱的形状进行刻蚀。③对光刻胶进行曝光显影。④利用离子束刻蚀工艺沿着光刻胶的形状对金膜进行刻蚀,从而得到被截断的金圆柱。⑤洗去附在被截断的金圆柱表面的光刻胶。⑥在纤端通过加热对胶水进行预固化,待胶水层稳定后在上面附上金膜和氢气气敏膜。⑦将被截断的金圆柱层和石英基底倒过来,转移至氢气气敏膜上。⑧剥离石英基底即可完成超表面和纤端的结合。上三层加工工艺与此类似。

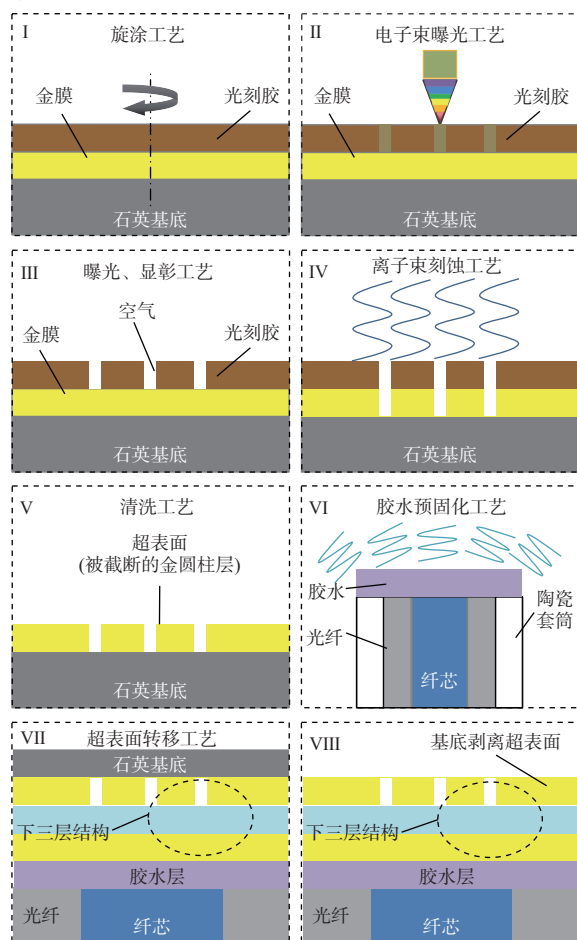


图 9 基于超表面转移法的下三层结构加工工艺流程

Fig. 9 Processing technical process of lower three-layer structure based on metasurface transfer method

3.2 传感系统搭建

结合矿井实际环境,设计了矿井纤端超表面双气体传感系统,如图 10 所示,可在发生甲烷、氢气有害气体泄漏时,进行气体检测,并向地面发送报警信号,实现危险气体的实时预警。在检测到甲烷、氢气后,通过光缆将信号传输至地面,地面调度层接收数据并进行信号分析,将结果通过矿用专网传输至综合控制中心,综合控制中心下达指令到综合调度系统,由综合调度系统统一协调生产调度台和井下广播系统,有序开展排查和急救工作。

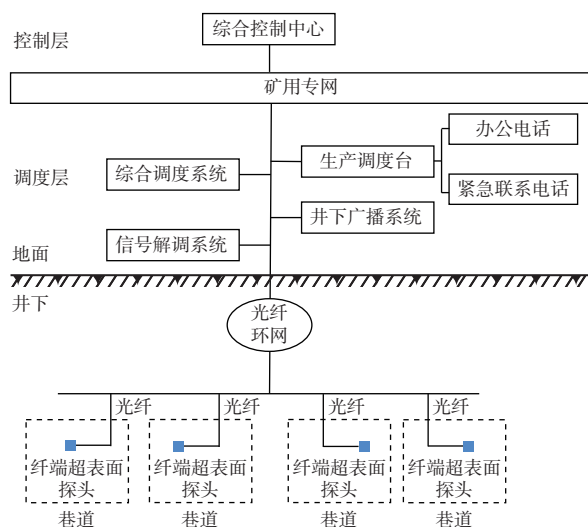


图 10 矿井纤端超表面双气体传感系统

Fig. 10 Fiber end metasurface dual-gas sensing system in coal mine

4 结论

(1) 基于局域表面等离子体共振的基本原理,利用 VO_2 相变的特点及金属-介质-金属(MDM)结构,设计了一种 6 层结构的基于 VO_2 的超表面双气体传感器。当 VO_2 处于不同相态时,上三层和下三层分别能实现甲烷和氢气体积分数检测。当 VO_2 呈高温金属态时,上三层形成 MDM 结构,可对甲烷进行检测,此时吸收率达 94.3%,甲烷灵敏度达 4.21 nm/%。当 VO_2 呈低温绝缘态时,下三层形成 MDM 结构,可对氢气进行检测,此时吸收率达 95.9%,氢气灵敏度达 2.10 nm/%。该超表面双气体传感器可以随着 VO_2 状态的改变实现 2 种气体传感通道的主动调制。

(2) 基于 VO_2 的超表面双气体传感器的设计具有高度对称性,且谐振波长与环境折射率变化呈线性关系,可用于环境折射率的精密测量。

(3) 分析了基于 VO_2 的超表面双气体传感器的可行性,给出了其加工工艺及气体传感系统的搭建方法,为新型集成光电器件在煤矿安全监测领域的应用研究提供了新思路。

参考文献(References):

- [1] 申琢. 煤矿瓦斯安全风险识别与评价研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2019.
SHEN Zhuo. Research on the identification and evaluation of coal mine gas safety risks [D]. Beijing: China University of Mining and Technology-Beijing, 2019.
- [2] 孙继平. 《煤矿安全规程》传感器设置修订意见[J]. 工矿自动化, 2014, 40(5): 1-6.
SUN Jiping. Proposal of revision for transducers setup of Coal Mine Safety Regulation[J]. Industry and Mine

- Automation, 2014, 40(5): 1-6.
- [3] 门金龙, 胡炜杰, 蔡冲冲, 等. 可燃气体传感器研究综述[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(15): 6123-6131.
MEN Jinlong, HU Weijie, CAI Chongchong, et al. Review of combustible gas sensors[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(15): 6123-6131.
- [4] 李昊. 载体衬底一体型的催化燃烧气体传感器的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2022.
LI Hao. Research on catalytic combustion gas sensor integrated with support and substrate[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2022.
- [5] 王海波. 低功耗一氧化碳传感器研究进展[J]. 工矿自动化, 2021, 47(7): 72-78.
WANG Haibo. Research progress of low-power carbon monoxide sensors[J]. Industry and Mine Automation, 2021, 47(7): 72-78.
- [6] CHEN Cong, LIU Hai, ZHANG Yanzeng, et al. High-sensitive gas-mixture detection based on Mie resonance in slotted MDM metasurface[J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2021, 242(5). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167096>.
- [7] HU Tao, BINGHAM C, STRIKWERDA A C, et al. Highly flexible wide angle of incidence terahertz metamaterial absorber: design, fabrication, and characterization[J]. Physical Review B, 2008, 78(24). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.
- [8] MISHRA S K, GUPTA B D. Surface plasmon resonance-based fiber optic chlorine gas sensor utilizing indium-oxide-doped tin oxide film[J]. Journal of Lightwave Technology, 2015, 33(13): 2770-2776.
- [9] SU Dongsheng, TSAI D P, YEN T J, et al. Ultrasensitive and selective gas sensor based on a channel plasmonic structure with an enormous hot spot region[J]. ACS Sensors, 2019, 4(11): 2900-2907.
- [10] PROENÇA M, RODRIGUES M S. Optimization of Au: CuO thin films by plasma surface modification for high-resolution LSPR gas sensing at room temperature[J]. Sensors, 2022, 22(18). DOI: 10.3390/s22187043.
- [11] XU Xiaoqing, HU Xiaolin, CHEN Xiaoshu, et al. Engineering a large scale indium nanodot array for refractive index sensing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(46): 31871-31877.
- [12] MENG Liqing, LI Zongxiao, DENG Yousheng. Study on the growth kinetics of Au nanorods based on local surface plasmon resonance[J]. Gold Bulletin, 2021, 54(2): 89-95.
- [13] JIANG Shouzhen, LI Zhe, ZHANG Chao, et al. A novel U-bent plastic optical fibre local surface plasmon resonance sensor based on a graphene and silver nanoparticle hybrid structure[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(16). DOI: 10.1088/1361-6463/aa628c.
- [14] LING Xihu, HU Min, LIU Shenggang. Investigation on surface plasmon polaritons and localized surface plasmon production mechanism in micro-nano structures[J]. Journal of Electronic Science and Technology, 2022, 20(1): 20-29.
- [15] 刘英波. 基于表面等离子体共振效应增强的生物分析新方法[D]. 淄博: 山东理工大学, 2018.
LIU Yingbo. A new approach to bioanalysis based on enhanced surface plasmon resonance effects[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2018.
- [16] 罗明海, 徐马记, 黄其伟, 等. VO₂金属-绝缘体相变机理的研究进展[J]. 物理学报, 2016, 65(4): 5-12.
LUO Minghai, XU Maji, HUANG Qiwei, et al. Advances in the mechanism of VO₂ metal-insulator phase transitions[J]. Journal of Physics, 2016, 65(4): 5-12.
- [17] 孙冰, 田丰, 汪鹏, 等. 纳米薄膜气敏技术发展展望[J]. 传感器世界, 2016, 22(2): 19-23.
SUN Bing, TIAN Feng, WANG Peng, et al. Development and prospect of nano-thin film gas sensing technology[J]. Sensor World, 2016, 22(2): 19-23.
- [18] 王帅. 基于SPR的光纤甲烷气体传感研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2021.
WANG Shuai. Research on fiber methane gas sensing based on SPR sensing[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2021.
- [19] XIONG Shilin, WANG Yue, CHENG Jiayang, et al. Multi-color method for the self-correction of the air refractive index[J]. Optics Letters, 2021, 46(15): 3785-3788.
- [20] NOOR A. Wideband dual polarized fractal metamaterial absorber for millimeter-wave bolometers[J]. Optik, 2022: 255. DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.168691.
- [21] LIM S, JO S, LEE J, et al. Review for device compositions of localized surface plasmon resonance sensors[J]. Applied Science and Convergence Technology 2022, 31: 35-39.
- [22] YANG Jiachun, CHE Xin, SHEN Rui, et al. High-sensitivity photonic crystal fiber long-period grating methane sensor with cryptophane-A-6Me absorbed on a PAA-CNTs/PAH nanofilm[J]. Optics Express, 2017, 25(17): 20258-20267.
- [23] LIU Hai, WANG Meng, WANG Qing, et al. Simultaneous measurement of hydrogen and methane based on PCF-SPR structure with compound film-coated side-holes[J]. Optical Fiber Technology, 2018, 45(11): 1-7.

- [6] 张茂微, 鲁健. 孤岛工作面过上覆采空区采场及顶板应力演化规律研究[J]. 煤炭工程, 2020, 52(12): 108-112.
ZHANG Maowei, LU Jian. Stress evolution law of stope and roof of isolated working face advancing beneath overlying goaf[J]. Coal Engineering, 2020, 52(12): 108-112.
- [7] 郭忠华. 孤岛工作面巷道钻孔卸压机理及关键参数确定[J]. 太原理工大学学报, 2020, 51(6): 906-911.
GUO Zhonghua. Borehole destressing mechanism and key parameters determination of roadway in isolated working face[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2020, 51(6): 906-911.
- [8] 范晓刚, 马钱钱, 范彦阳. 应力集中区瓦斯抽采钻孔施工工艺研究与应用[J]. 能源技术与管理, 2019, 44(1): 34-36.
FAN Xiaogang, MA Qianqian, FAN Yanyang. Study and application of gas drainage drilling technology in stress concentration area[J]. Energy Technology and Management, 2019, 44(1): 34-36.
- [9] 郝永进, 李乔乔, 王毅, 等. 松软突出煤层复合排渣钻进技术试验研究[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2016, 43(6): 22-25.
HAO Yongjin, LI Qiaoqiao, WANG Yi, et al. Composite slag discharging drilling technology in soft and outburst coal seam[J]. Exploration Engineering(Rock & Soil Drilling and Tunneling), 2016, 43(6): 22-25.
- [10] 张宏钧, 姚克, 张幼振. 松软煤层螺旋钻杆与压风复合排渣钻进技术装备[J]. 煤矿安全, 2017, 48(7): 99-102.
ZHANG Hongjun, YAO Ke, ZHANG Youzhen. Spiral drill pipe and composite slag discharge drilling technology and equipment in soft coal seam[J]. Safety in Coal Mines, 2017, 48(7): 99-102.
- [11] 方俊, 李泉新, 许超, 等. 松软突出煤层瓦斯抽采钻孔施工技术与发展趋势[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(5): 130-137, 172.
FANG Jun, LI Quanxin, XU Chao, et al. Construction technology and development tendency of gas drainage borehole in soft and outburst seam[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(5): 130-137, 172.
- [12] 孙平贺, 刘伟胜, 杨涵涵, 等. 中国非开挖水平定向钻进装备与技术研究应用进展[J]. 工程科学学报, 2022, 44(1): 122-130.
SUN Pinghe, LIU Weisheng, YANG Hanhan, et al. Progress in research and applications of trenchless horizontal directional drilling equipment and technology in China[J]. Chinese Journal of Engineering, 2022, 44(1): 122-130.
- [13] 许超, 姜磊, 王鲜, 等. 顺煤层超长定向钻孔复合钻进摩阻规律研究[J]. 煤田地质与勘探, 2021, 49(5): 265-271.
XU Chao, JIANG Lei, WANG Xian, et al. Friction law of compound drilling along the coal seam with super-long directional drilling[J]. Coal Geology & Exploration, 2021, 49(5): 265-271.
- [14] 宋传祥, 贾楠生, 季文淼, 等. 定向钻进技术与装备在穿层定向长钻孔中的应用[J]. 钻探工程, 2021, 48(8): 83-88.
SONG Chuanxiang, JIA Nansheng, JI Wenmiao, et al. Application of directional drilling technology and equipment in cross-bed directional long hole drilling[J]. Drilling Engineering, 2021, 48(8): 83-88.
- [15] 赵建国, 李泉新, 刘建林, 等. 煤矿井下双级双速扩孔技术研究与应用[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(7): 133-138.
ZHAO Jianguo, LI Quanxin, LIU Jianlin, et al. Research and application of two-stage and two-speed reaming technology in coal mine[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(7): 133-138.
- ~~~~~
- (上接第 27 页)
- [24] YANG Jianchun, TAO Chuanyi, LI Xueming, et al. Long-period fiber grating sensor with a styrene-acrylonitrile nano-film incorporating cryptophane A for methane detection[J]. Optics Express, 2011, 19(15): 14696-14706.
- [25] LIU Hai, CHEN Cong, ZHANG Yanzeng, et al. A high-sensitivity methane sensor with localized surface plasmon resonance behavior in an improved hexagonal gold nanoring array[J]. Sensors, 2019, 19(21). DOI: 10.3390/s19214803.
- [26] SCHEERLINCK S, DUBRUEL P, BIENSTMAN P, et al. Metal grating patterning on fiber facets by UV-based nano imprint and transfer lithography using optical alignment[J]. Journal of Lightwave Technology, 2009, 27(10): 1415-1420.
- [27] YANG Xuan, ILERI N, LARSON C C, et al. Nanopillar array on a fiber facet for highly sensitive surface-enhanced Raman scattering[J]. Optics Express, 2012, 20(22): 24819-24826.
- [28] RICCIARDI A, CONSALES M, QUERO G, et al. Lab-on-fiber devices as an all around platform for sensing[J]. Optical Fiber Technology, 2013, 19(6): 772-784.
- [29] BDA B, YRB C, TTL D, et al. MoS₂-enhanced epoxy-based plasmonic fiber-optic sensor for selective and sensitive detection of methanol-science direct[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020: 305. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127513.