2022年4月 PIEZOELECTRICS & ACOUSTOOPTICS

文章编号:1004-2474(2022)02-0304-06

DOI: 10. 11977/j. issn. 1004-2474, 2022, 02. 031

准确检测偏二氯乙烯的红外光纤倏逝波传感器

冯利民^{1,2},刘 洋³,钟 用²,巫涛江^{2,4},李玉洁⁴,贺媛媛²

(1. 武汉纺织大学 计算机与人工智能学院,湖北 武汉 430200; 2. 重庆理工大学 智能光纤感知技术重庆市高校工程研究中心, 重庆市光纤传感与光电检测重点实验室,重庆400054;3.中油国际管道公司,北京102202;

4. 重庆能源职业学院 电梯智能运维重庆市高校工程中心,重庆 402260)

摘 要:利用中红外光纤构建了一种在线准确检测偏二氯乙烯的红外光纤倏逝波传感器,该传感器由 U 形中 红外光纤传感探头、偏二氯乙烯选择性敏感膜和超疏水膜构成。四氟乙烯敏感膜涂覆在 U 形区表面,超疏水膜涂 覆在偏二氯乙烯敏感膜表面。U形传感器可增强光纤表面倏逝波强度,从而提高传感器的灵敏度。敏感膜可实现 对水体中偏二氯乙烯的选择性测量,提高传感器测量结果的准确性:超疏水膜可抑制水分子对测量结果产生的负 面影响。实验研究了偏二氯乙烯的特征吸收光谱,以及传感器对偏二氯乙烯的响应灵敏度、响应时间和选择敏感 性。从理论上建立了传感器测量偏二氯乙烯的理论模型。研究结果表明,传感器对偏二氯乙烯具有高选择敏感 性,传感器灵敏度可达 $0.0021 \text{ abs/(mg} \cdot L^{-1})$,响应时间为 230 s。

关键词:偏二氯乙烯;中红外光纤;倏逝波;传感器;选择性;灵敏度

中图分类号:TN214;TH811 文献标志码:A

Infrared Optical Fiber Evanescent Wave Sensor for Accurate Detection of Vinylidene Chloride

FENG Limin^{1,2}, LIU Yang³, ZHONG Yong², WU Taojiang^{2,4}, LI Yujie⁴, HE Yuanyuan²

(1. School of Computer Science and Artificial Intelligence, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China;

- 2. Intelligent Fiber Sensing Technology of Chongqing Municipal Engineering Research Center of Institution of Higher Education, Chongqing Key Laboratory of Fiber Optic Sensor and Photodetector, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;
- 3. Petrochina International Pipeline Company, Beijing 102202, China; 4. Tielian Operation and Maintenance of Chongqing Municipal Engineering Research Center of Institution of Higher Education, Chongqing Energy College, Chongqing 402260, China)

Abstract: An infrared optical fiber evanescent wave sensor for on-line and accurate detection of vinylidene chloride in water is fabricated in this work. The sensor is composed of a U-shaped mid-infrared optical fiber sensing probe, a vinylidene chloride selective sensitive membrane and a superhydrophobic membrane. The tetrafluoroethylene sensitive membrane was coated on the surface of the U-shaped area, and the superhydrophobic membrane was coated on the surface of the vinylidene chloride sensitive membrane. The U-shaped sensing region can enhance the intensity of the evanescent wave on the surface of the optical fiber, thereby improving the sensitivity of the sensor, The sensitive membrane can selectively detect the vinylidene chloride in water and improve the accuracy of the measurement results of the sensor. The superhydrophobic membrane can eliminate the negative influence of the water molecules on the measurement results. The characteristic absorption spectrum of vinylidene chloride, the response sensitivity, response time and selectivity of the sensor to the vinylidene chloride are studied experimentally. A theoretical model for measuring the vinylidene chloride by sensor is established. The results show that the sensor has high selective sensitivity to vinylidene chloride, the sensitivity is up to 0.002 1 abs/(mg · L⁻¹)) and the response time is 230 s.

Key words: vinylidene chloride; mid-infrared optical fiber; evanescent wave; sensor; selectivity; sensitivity

收稿日期:2021-10-12

基金项目:重庆市教委基金资助项目(KJQN201905604);重庆市科技局技术创新与应用发展专项面上基金资助项目(cstc2020jscxmsxmX0097); 重庆市科技局技术创新与应用发展专项基金重点资助项目(cstc2019jscx-mbdxX0002)

作者简介:冯利民(1975-),男,湖北省武汉市人,讲师,硕士,主要从事信息处理技术的研究。通信作者:贺媛媛(1985-),女,讲师,博士, 主要从事纳米器件及传感器方面的研究。

0 引言

偏二氯乙烯是一种致癌物,对水生生态系统和人类健康危害大,是有毒有害水污染物[1]。偏二氯乙烯通常以低浓度存在,并与水生环境中其他污染物混合,故在线准确检测较难。目前主要是采用色谱技术和分光光度法对偏二氯乙烯进行检测[2-3]。虽然这些方法具有高分辨率和灵敏度,但需要对分析样品进行预浓缩和提取,操作复杂且耗时,通常局限于实验室分析,难以实现在线原位和便携式检测[4-5]。为了对水体中偏二氯乙烯挥发性有机物进行在线准确检测,便携式光纤光谱技术因操作简单,远距离传输及响应速度快而得到发展[6]。

目前用于水体中偏二氯乙烯等挥发性有毒污染 在线原位检测的光纤光谱技术有紫外-可见光纤光 谱[7]、拉曼光纤光谱[8]、荧光光纤光谱[9]和红外光纤 光谱技术[10]。然而,在紫外-可见光谱中难以区分 复杂混合物中的偏二氯乙烯。拉曼光谱检测下限 低,仅达10-6量级,即使通过固相微萃取进行预浓 缩后也难以实现对水体中少量偏二氯乙烯的准确检 测。荧光光谱无法识别不发光的偏二氯乙烯,且水 样中存在的荧光猝灭成分(如氯)会干扰检测,导致 测量结果的准确性和可靠性低。中红外光纤光谱技 术可直接在线原位检测水体中的挥发性有毒物质, 其具有检测灵敏度高,响应速度快,检测限高,测量 过程简单等优点[11-13],但目前还未见采用中红外光 纤倏逝波传感器对水体中偏二氯乙烯进行检测的相 关报道。因此,研制一种用于在线准确检测水体中 偏二氯乙烯的中红外光纤倏逝波传感器非常必要。

本文为了实现对水体中偏二氯乙烯挥发性有毒有机污染物在线、原位、准确、快速地检测,利用中红外光纤构建了一种高的灵敏度、选择敏感性、免疫水分子影响的光纤倏逝波传感器。传感器由 U 形中红外光纤传感探头、偏二氯乙烯选择性敏感膜和超疏水膜构成。实验研究了偏二氯乙烯的特征吸收光谱,以及传感器对偏二氯乙烯的响应灵敏度、响应时间和选择敏感性,并建立了传感器测量偏二氯乙烯的理论模型。

1 实验材料与方法

1.1 U形光纤制备

为了增强光纤表面倏逝场强度,提高传感器灵敏度,首先将纤芯直径为 \emptyset (600 \pm 20) μ m、长为(400 \pm 5) mm 的氟化锆(ZrF_4)光纤(透射光谱范围

为 285 nm~4.5 μ m)中间部分(长为 200 mm)的包层去除。然后将去除包层的光纤固定在不锈钢 U 形模具上(U 形区域弯曲半径 r=160 mm),并放入高温烧结炉中,在氩气保护下以 5 \mathbb{C} /min 的升温速率升温至 300 \mathbb{C} ,在 300 \mathbb{C} 下加热 6 min,冷却至常温后取出,卸除不锈钢固定模具,即获得 U 形中红外光纤。采用丙醇对去除包层的区域进行清洗,并采用氩气吹干备用。

1.2 偏二氯乙烯敏感溶胶制备

将偏二氯乙烯选择性吸附乙烯、丙烯共聚物切成质量为5g的小块,并置入温度为60℃、体积为30 mL的正己烷溶剂中进行完全溶解,即获得偏二氯乙烯选择性捕捉聚合物溶胶。为了避免溶剂蒸发和光致变性,将该溶胶存放在3℃的深色密封玻璃瓶中备用。

1.3 超疏水溶胶制备

为抑制水分子扩散进入偏二氯乙烯敏感膜中,本文制备了 SiO₂溶胶。首先将 1 g 直径为Ø10 nm和 1 g 直径为Ø30 nm的 SiO₂ 材料分别加入到10 mL的超纯净水中,并用乙酸调节 pH=2.5。向10 mL SiO₂ (直径Ø10 nm)水溶液中加入 3 mL 氨丙基三乙氧基硅烷,常温下搅拌 30 min 获得氨基修饰的 SiO₂溶胶。将 3 mL 环氧丙氧基三甲氧基硅烷加入到 10 mL SiO₂ (直径Ø30 nm)水溶液中,常温下搅拌 30 min 获得环氧基团修饰的 SiO₂溶胶。最后将氨基修饰的 SiO₂溶胶与环氧基团修饰的 SiO₂溶胶混合,常温下搅拌 30 min,促使氨基基团与环氧基团充分反应,从而将不同尺寸的 SiO₂粒子牢固地粘接在一起,形成复合粒子团聚结构,具有复合粒子团聚结构的溶胶即为 SiO₂超疏水溶胶。

1.4 检测偏二氯乙烯的 U 形光纤传感探头制备

为了捕捉并富集偏二氯乙烯分子,从而实现对水体中偏二氯乙烯的选择性检测,将获得的偏二氯乙烯敏感溶胶采用镀膜提拉法涂覆在 U 形光纤表面,在常温下干燥 2 h 后,再在 150 ℃真空下干燥 10 min,获得乙烯丙烯共聚物涂覆 U 形光纤。为了获得最佳灵敏度,通过控制镀膜次数,将 U 形光纤表面的乙烯丙烯共聚物膜厚度控制在(10±2) μm (保证共聚物膜厚度略大于光纤表面倏逝场透射深度,从而避免光纤表面倏逝波受水体中其他物质成分的影响,提高传感器灵敏度和缩短传感器响应时间)[12]。最后,为了抑制水分子扩散进入乙烯丙烯共聚物膜内部,从而对偏二氯乙烯测量结果产生干扰,采用镀膜提拉法将超疏水溶胶涂覆在 U 形光纤

乙烯丙烯共聚物膜表面,并在 85 ℃真空下干燥 24 h,获得厚度为(100 ± 30) nm 的透明超疏水薄膜。依次涂覆有乙烯丙烯共聚物薄膜和超疏水膜的 U形光纤,可得用于偏二氯乙烯在线检测的 U形光纤传感器,其结构示意图如图 1 所示。

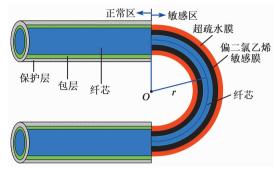


图 1 塑料光纤湿度传感器结构示意图

1.5 实验系统

实验系统由可调谐纳秒激光器(输出光波长为 $1.380\sim4.500~\mu m$)、光纤耦合器、U形光纤传感器、中红外光纤光谱仪(偏振光范围为 $1.0\sim3.0~\mu m$)及样品池等构成。

2 测量原理

对于中红外光纤倏逝波传感器,当 U 形传感探头侵入含有偏二氯乙烯水溶液中时,溶液中的偏二氯乙烯分子将选择性地扩散进入疏水膜和乙烯丙烯共聚物薄膜,并最终被乙烯丙烯共聚物薄膜捕捉。同时,U 形光纤内部传输的光束会在光纤表面产生倏逝场,倏逝场将传输进入乙烯丙烯共聚物薄膜。此外,偏二氯乙烯在中红外有自己特征吸收峰。乙烯丙烯共聚物薄膜中吸收的偏二氯乙烯分子会对倏逝场中特定波长的光产生吸收,导致光纤端部输出的光在该波长上发生衰减。溶液中偏二氯乙烯浓度越大,乙烯丙烯共聚物薄膜中捕捉到的偏二氯乙烯放度对子越多,产生的光衰减量越大。通过中红外光谱仪解调传感器输出端光谱波长及强度信息,可实现对溶液中偏二氯乙烯的定性与定量识别。

为了描述传感器对偏二氯乙烯的定量测量原理,假定偏二氯乙烯的特征吸收光波长为λ。当光纤中传输的光(波长为λ)在传感探头 U形区域经过偏二氯乙烯分子对该光在光纤表面产生的倏逝场吸收衰减后,光纤内部传输的输入、输出光强满足[14]:

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} e^{-\xi L} \tag{1}$$

式中: I_{out} 为光纤输出端的光强; I_{in} 为光纤输入端的有效输入光强;L 为传感探头感应区的长度; ξ 为偏二氯乙烯分子对光纤表面的光产生的倏逝场吸收系数(光衰减系数) $^{[14]}$,且

$$\boldsymbol{\xi} = [\boldsymbol{\xi}_{\text{eff}}(n)]_{\text{out}} + [\boldsymbol{\xi}_{\text{eff}}(n)]_{\text{in}}$$
 (2)
式中[$\boldsymbol{\xi}_{\text{eff}}(n)]_{\text{out}}$,[$\boldsymbol{\xi}_{\text{eff}}(n)]_{\text{in}}$ 分别为倏逝场在 U 形区域外、内表面的光衰减系数。

图 2 为光传输路径示意图。图中, α 为偏二氯乙烯分子的容积吸收系数, λ 为光源的波长, n_i 为光纤红的折射率, n_i 为富集有偏二氯乙烯分子的乙烯丙烯共聚物薄膜的折射率, a_i 为光纤纤芯半径。 θ_i 为光束入射到直形光纤与弯曲光纤分界面上的入射角,当光束传输到 U 形区域后, θ_i 将在其内、外表面分为 ϕ_i 和 ϕ_i 。 h_i 为光束从直形光纤(含光纤纤芯和包层)区域传输到弯曲区域分界面时与轴线的间距,

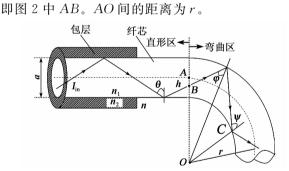


图 2 光传输路径示意图 对于 $[\xi_{\text{eff}}(n)]_{\text{out}}$ 可进一步描述 $^{[14]}$ 为

$$\left[\xi_{\text{eff}}(n)\right]_{\text{out}} = \frac{\alpha \lambda n_1 K'_{(a,D_x,n_1,\theta),\text{out}}}{r(n_1^2 - n^2)}$$
(3)

$$K'_{(a,D_x,n_x\theta),\text{out}} = \frac{\int_0^{2a} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\cos^3 \theta}{(1-n_1^2 \cos^2 \theta)^2 (n_1^2 \sin^2 \theta - 1)^{1/2}} d\theta dh}{4\pi \int_0^{2a} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\sin \theta \cos \theta}{(1-n_1^2 \cos^2 \theta)^2} d\theta dh}$$
(4)

式(4)中, θ 在外表面的积分范围为 $\varphi_1 \sim \varphi_2$, φ_1 式中 n_2 为光纤包层的折射率。 和 φ_2 可描述为

$$\varphi_1 = \arcsin\left[\frac{(r-h)n_2}{(r+a)n_1}\right]$$
 (5)

$$\varphi_2 = \arcsin\left(\frac{r-h}{r+a}\right) \tag{6}$$

同样 $[\xi_{\rm eff}(n)]_{\rm in}$ 也可描述 $^{[15]}$ 为

$$\left[\xi_{\text{eff}}(n)\right]_{\text{in}} = \frac{\alpha \lambda n_1 K'_{(a,n_1,\theta),\text{in}}}{r(n_1^2 - n^2)} \tag{7}$$

$$K'_{(a,n_x\theta),\text{in}} = \frac{\int_0^{2a} \int_{\psi_1}^{\psi_2} \frac{\cos^3 \theta}{(1 - n_1^2 \cos^2 \theta)^2 (n_1^2 \sin^2 \theta - 1)^{1/2}} d\theta dh}{4\pi \int_0^{2a} \int_{\psi_1}^{\psi_2} \frac{\sin \theta \cos \theta}{(1 - n_1^2 \cos^2 \theta)^2} d\theta dh}$$
(8)

$$\psi_1 = \arcsin \left\lceil \frac{(r-h)}{r} \sin \varphi_1 \right\rceil \tag{9}$$

$$\psi_2 = \arcsin \left[\frac{(r-h)}{r} \sin \varphi_2 \right] \tag{10}$$

$$I_{\text{out}} = I'_{\text{in}} \exp \left\{ -\left[\frac{2\delta \lambda n_x (K'_{(a,n_1,\theta),\text{in}} + K'_{(a,n_1,\theta),\text{out}})}{r(n_1^2 - n^2)} \right] \times L \right\}$$
(11)

此外,因为富集有偏二氯乙烯分子的乙烯丙烯 共聚物薄膜的 $n < n_1$,即 $\frac{n}{n_1} < 1$ 。利用泰勒展开,式 (11)可简化为

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \eta_{1} \alpha \exp\left[-\left(\eta_{2} \alpha n^{2}\right)\right]$$

$$\eta_{1} = \exp\left[-\frac{4\lambda L\left(K'_{(a,n_{1},\theta),\text{in}} + K'_{(a,n_{1},\theta),\text{out}}\right)}{m_{1}}\right]$$
(13)

$$\eta_{2} = \frac{4\lambda L(K'_{(a,n_{1},\theta),\text{in}} + K'_{(a,n_{1},\theta),\text{out}})}{m_{3}^{3}}$$
(14)

由式(12)~(14)可看出,当L λ 、r 和a 确定后, η_1 和 η_2 为常数,进一步当 $I_{\rm in}$ 恒定时, $I_{\rm out}$ 为 α 和n 的函数。n 与水体中偏二氯乙烯质量浓度 c 具有线性关系 $^{[16]}$:

$$n = K_1 c + K_2 (15)$$

式中 K_1 , K_2 为常数。利用式(12)、(15), 传感器输出光强可进一步描述为

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \eta_1 \alpha \exp\{-\lceil \eta_2 \alpha (K_1 c + K_2)^2 \rceil\} \quad (16)$$

由式(16)可看出, I_{out} 由 α 和c决定。因此,从理论上证明本文构建的传感器可实现对水体中c的准确测量。

3 实验结果与讨论

3.1 传感器对偏二氯乙烯的光谱响应特性

为了定性表征传感器对偏二氯乙烯的响应特性,实验测试了传感器对 $c=0\sim100~mg/L$ 偏二氯乙烯的响应光谱曲线(采样时间间隔为 5 min),如图 3 所示。由图可以看出,当传感器被浸入偏二氯乙烯溶液中时,传感器输出光谱在 830 cm $^{-1}$ 处出现了偏二氯乙烯的特征吸收峰,表明本文研制的光纤传感器可以实现对水体中偏二氯乙烯定性在线检测。

利用式(1)~(3)、(7)可知,当 U 形传感光纤传感探头浸入水体后,经过乙烯丙烯共聚物薄膜中捕捉到的偏二氯乙烯分子对光纤表面产生的倏逝波衰减后,光纤尾端输出光强为

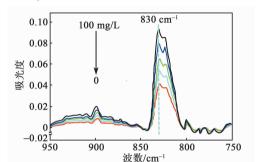


图 3 传感器对不同 c 偏二氯乙烯的响应光谱曲线

3.2 传感器对偏二氯乙烯的响应灵敏度

为了定量表征传感器对偏二氯乙烯的响应特性及传感器的灵敏度,本文根据偏二氯乙烯的特征吸收光波长(830 cm $^{-1}$)的吸光度,获得了传感器对 $c=0\sim100$ mg/L 偏二氯乙烯的响应灵敏度(采样时间间隔为 5 min),如图 4 所示。图中,R 为相关系数。由图可看出,传感器输出的吸光度随着c的增加而增大,且满足二次函数关系,与式(16)获得的传感器输出光强与c间满足二次函数关系一致,证实本文研制的传感器可实现对c的准确定量测量。

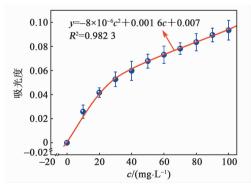


图 4 传感器对不同 c 偏二氯乙烯的响应灵敏度

图 5 为传感器对低 c 的响应灵敏度。由图可看出,当 $c=0\sim20$ mg/L 时,传感器吸光度 y 与 c 间具有线性关系:

$$y = 0.002 \ 1c + 0.001 \ 7$$
 (17)

由式 (17) 可知, $R^2 = 0.9914$, 灵敏度可达 0.0021 abs/ $(mg \cdot L^{-1})$, 最大相对误差为 5.73%, 表明本文研制的传感器可实现对低 c 的准确检测。

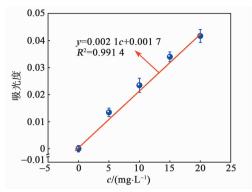


图 5 传感器对低 c 偏二氯乙烯的响应灵敏度

3.3 传感器对偏二氯乙烯的响应时间

为了获得传感器对偏二氯乙烯的响应时间,首先将传感器浸入去离子水中,然后将传感器浸入c=100 mg/L 的溶液中,最后将传感器再次浸入去离子水中。将上述过程重复 3 次,传感器输出信号(吸光度)响应时间如图 6 所示。

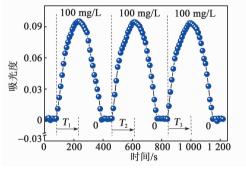


图 6 传感器响应时间

由图 6 可看出,传感器能稳定地对 100 mg/L 偏二氯乙烯作出响应,响应时间为 230 s。这表明传感器表面涂覆超疏水膜对偏二氯乙烯分子的传质阻力小,同时偏二氯乙烯敏感膜能快速地捕捉偏二氯乙烯分子。

3.4 传感器对偏二氯乙烯的选择敏感性

为了获得传感器对偏二氯乙烯的选择敏感特性,实验分别测试了传感器对质量浓度为100 mg/L的偏二氯乙烯、葡萄糖、氯化钠、尿素、苯酚、四环素的响应灵敏度(采样时间间隔为230 s),如图7所示。由图可看出,传感器对溶液中其他分子的响应灵敏度低,其原因是乙烯丙烯共聚物对偏二氯乙烯分子具有好的选择吸附特性。图7表明,本文研制的传感器能实现对偏二氯乙烯的选择敏感性检测。

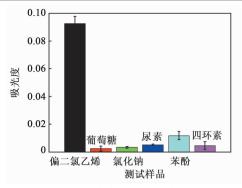


图 7 传感器选择敏感性

4 结束语

为了实现对水体中偏二氯乙烯的在线准确检测,本文构建了一种U形中红外光纤传感器。传感器敏感区表面依次涂覆有偏二氯乙烯选择性敏感膜和超疏水膜。实验研究了偏二氯乙烯的特征吸收光谱,以及传感器对偏二氯乙烯的响应灵敏度、响应时间和选择敏感性。同时建立了传感器测量理论模型。研究表明,传感器对偏二氯乙烯具有高选择敏感性。当偏二氯乙烯质量浓度为0~20 mg/L 时,传感器的吸光度与偏二氯乙烯质量浓度呈线性关系,传感器的灵敏度可达0.002 1 abs/(mg·L⁻¹),最大相对误差为5.73%;传感器对100 mg/L 的偏二氯乙烯响应时间为230 s。研究成果有助于推动中红外光纤倏逝波传感器在实际工程中的应用。

参考文献:

- [1] 李传维,迟克宇,杨乐巍,等.碱活化过硫酸盐在某氯代 经污染场地地下水修复中的应用[J].环境工程学报, 2021,15(6):1916-1926.
- [2] 张婧懿,付玉丰,姚禹,等. Brij35 构筑原位微乳液对偏二氯乙烯的增溶及脱附效果[J]. 中国环境科学,2021,41(5);2203-2210.
- [3] 马靖. 激光拉曼光谱技术对氯代有机混合物的快速检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(7): 1865-1868.
- [4] 马晓年,李旭,张秀清,等. 离子色谱法对饮用水中部分消毒副产物含量测定[J]. 中国消毒学杂志,2019,36 (6):405-407.
- [5] 李霞,范亚苇,张兵,等. 肉桂精油微胶囊中精油提取和测定方法的比较[J]. 中国食品学报,2019,19(8):265-270.
- [6] 马凤翔,田宇,陈珂,等.基于光纤放大增强型光声光谱的 H_2S 与 CO_2 检测技术[J]. 光学学报,2021,41(7): 190-198.
- [7] 马妍,赵航正,虞敏达,等.光谱参数法快速识别石油烃

- 污染场地水体特征[J]. 光谱学与光谱分析,2021,41 (3):822-827.
- [8] 杨永安,张德清,张川云,等.草甘膦溶液挥发物的表面增强拉曼光谱分析[J].激光与光电子学进展,2020,57 (13):330-334.
- [9] 杜士林,李强,丁婷婷,等.沙颍河流域水体中溶解性有机质(DOM)的荧光光谱解析[J].环境化学,2019,38 (9):2027-2037.
- [10] 叶松,张丙科,杨辉华,等.利用挥发物红外光谱鉴别 牛肉变质状态[J].光谱学与光谱分析,2017,37(9): 2751-2755.
- [11] 张丙芳,苑立波,张丙秀.近红外光纤光谱技术检测西红柿果浆总酸及可溶性糖的研究[J].光谱学与光谱分析,2014,34(2):350-353.
- [12] LU R,LI W W,MIZAIKOFF B, et al. High-sensitivity infrared attenuated total reflectance sensors for in situ multicomponent detection of volatile organic compounds in water[J]. Nature Protocols, 2016, 11(2): 377-386.
- [13] 黄鑫权,刘爱军,梁小虎,等,空中传感器网络中负载

- 均衡的地理路由协议[J]. 计算机科学,2022,49(2): 342-352.
- HUANG Xinquan, LIU Aijun, LIANG Xiaohu, et al. Load-balanced geographic routing protocol in aerial sensor network[J]. Computer Science, 2022, 49(2): 342-352.
- [14] ZHONG N,ZHAO M,ZHONG L,et al. A high-sensitivity fiber-optic evanescent wave sensor with a three-layer structure composed of Canada balsam doped with GeO₂ [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 85: 876-882.
- [15] ZHONG N, ZHAO M, LI Y. U-shaped, double-tapered, fiber-optic sensor for effective biofilm growth monitoring[J]. Biomedical Optics Express, 2016, 7(2): 335-351.
- [16] ZHONG N, CHEN M, WANG Z, et al. A highly sensitive photocatalytic plastic optic-fiber sensor for selective detection of phenol in aqueous solutions [J]. Sensors and Actuators B; Chemical, 2019, 285; 341-349.

(上接第 303 页)

- [6] BOGNER A, BAUDER R, TIMME H J, et al. Enhanced piezoelectric Al_{1-x} Sc_xN RF-MEMS resonators for Sub-6 GHz RF-Filter applications: design, fabrication and characterization [C]//Vancouver, Canada: 2020 IEEE 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2020.
- [7] PARSAPOUR F, PASHCHENKO V, KURZ N, et al. Material parameter extraction for complex AlScN thin film using dual mode resonators in combination with advanced microstructural analysis and finite element modeling [J]. Advanced Electronic Materials, 2019,5(5): 1800776.
- [8] BOGNER A, TIMME H J, BAUDER R, et al. Impact of high Sc content on crystal morphology and RF performance of sputtered Al_{1-x} Sc_xN SMR BAW [J]. IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS),

- 2019: 706-709.
- [9] YANAGITANI T, SUZUKI M. Enhanced piezoelectricity in YbGaN films near phase boundary[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(8):082911.
- [10] SANDU C S, PARSAPOUR F, MERTIN S, et al.
 Abnormal grain growth in AlScN thin films induced by complexion formation at crystallite interfaces [J].
 Physica Status Solidi(A),2019,216(2):1800569.
- [11] TASNÁDI F, ALLING B, HÖGLUND C, et al. Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite $Sc_xAl_{1-x}N$ alloys[J]. Physical Review Letters, 2010, 104(13):137601.
- [12] YOKOYAMA T, IWAZAKI Y, ONDA Y, et al. Highly piezoelectric co-doped AlN thin films for wideband FBAR applications [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2015,62(6):1007-1015.