

基于石墨烯和模间干涉的光纤气体传感器

赵勇, 张书源, 温高峰, 韩梓雄

(东北大学信息科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 为了实现对空气中有毒、有害气体进行精确监测预报, 提出了一种石墨烯包裹的拉锥与错位级联型光纤气体传感器. 包裹在光纤锥形传感区域的单层石墨烯和错位熔接的光纤导致的模间干涉, 会使沿光纤表面传输的倏逝场得到大幅增强, 提高了对折射率的灵敏度, 其灵敏度可以达到 1.2×10^4 nm. 随着石墨烯表面吸附的气体分子量的增加, 复合波导的有效折射率会发生规律性的变化, 从而引起干涉波长的衰减和移动, 进而通过检测输出光信号的变化而实现气体分子浓度的检测. 研究表明, 该传感结构具有体积小、机械强度高、光谱品质好、灵敏度高等优点.

关 键 词: 石墨烯; 光纤传感器; 气体传感器; 模间干涉; 高灵敏度

中图分类号: TP 212.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2018)07-0918-04

Optical Fiber Gas Sensor Based on Graphene and Intermodal Interference

ZHAO Yong, ZHANG Shu-yuan, WEN Gao-feng, HAN Zi-xiong

(School of Information Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHAO Yong, E-mail: zhaoyong@ise.neu.edu.cn)

Abstract: In order to precisely monitor and forecast noxious and harmful gases in the air, an optical fiber gas sensor was proposed including a section of tapered and dislocated optical fiber, and the tapered region was coated with graphene. The tapered fiber sensing area which was wrapped with graphene and intermodal interference caused by the dislocation of fiber would substantially increase evanescent field, which transmitted along the surface of fiber, and would have a significant sensitizing effect on the gas sensing of the optical waveguide. At the same time, the gas molecules adsorbed on the surface of graphene would lead to change of the effective refractive index of the composite waveguide, resulting in the corresponding wavelength drift and attenuation. By detecting the change of the output optical signal, the concentration of gas molecules could be detected. Based on this principle, the sensor realized a gas sensitivity of 1.2×10^4 nm. The research shows that the sensing structure has the advantages of small volume, good mechanical strength, good spectral quality and high sensitivity etc.

Key words: graphene; optical fiber sensor; gas sensor; intermodal interference; high sensitivity

如今,有毒有害气体作为一种隐形杀手对人们的身体健康、工作环境以及业余生活都造成了严重的影响. 天津塘沽爆炸案释放了大量有毒有害气体,清华大学实验室爆炸、矿井瓦斯爆炸、煤气中毒等例子警醒我们这些气体的危害性,同时也证明了高效并准确地检测有毒有害气体的必要性.

气体传感器无论在工业生产还是日常生活中都发挥着极为重要的作用,广泛应用于可燃气体浓度监测、有毒气体检测、烟雾报警和酒精浓度检测等涉及工业生产安全和人民生命财产安全的重要场合. 所以,研制性能更优异、品质更可靠的新型气体传感器具有重要的应用价值.

随着科技的发展,目前已研制出许多不同类

型的气体传感器,例如半导体型、电化学型、接触燃烧型、光学型等^[1-4]. 光纤气体传感器因其体积小、机械强度高、不受电磁干扰、适用于长距离信号传输等优点而备受青睐^[5]. 因此,新型光纤气体传感器的研制一直是气体传感器领域的研究热点.

随着纳米科技的不断发展,具有高性能的气敏材料也越来越多,如碳纳米管、半导体纳米线、石墨烯^[6]等. 自 Novoselov 等在 2004 年首次报道了石墨烯的发现^[7],其超强的机械性能、超高的导电性和导热性、极高的比表面积等优异特性吸引了无数的科研人员对它进行研究. Geim 课题组又在 2007 年首次报道了以石墨烯为气敏材料,实现了对单个气体分子的检测,证明了石墨烯是一种具有极佳性能的气敏材料^[8].

本文提出一种新型的用于气体传感的石墨烯-光纤气体传感器,采用基于石墨烯增敏的拉锥与错位级联型传感结构. 首先分析石墨烯薄膜对光纤的光场影响,论证石墨烯薄膜与光纤相结合用于气体传感的可行性. 之后,展开建模与相关仿真工作,并对传感结构进行优化. 最后,通过实验验证此种结构用于气体传感的可行性.

1 光纤与石墨烯传感特性研究

1.1 光纤气体传感器结构及原理

如图 1 所示,本文采用拉锥与错位级联型光纤气体传感器结构产生倏逝波用于光纤气体传感.

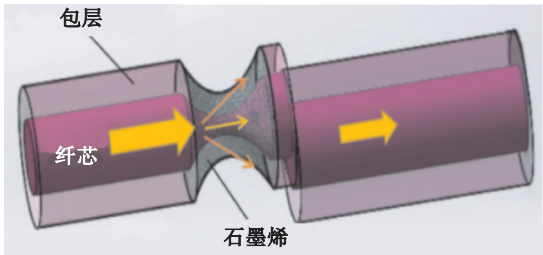


图 1 光纤气体传感器结构

Fig. 1 Optical fiber gas sensor structure

图 1 中所示的锥形传感区域是利用熔接器在高温下加热一根裸光纤,然后以恒定速度拉伸光纤的端部而形成的. 图中所示的错位结构,通过手动调节熔接机的参数,改变单模光纤熔接的错位量来实现模间干涉^[9].

当光在光纤中传输时,尽管其大部分能量都被约束在纤芯中传输,但也有少部分能量进入与纤芯相邻的包层孔中,芯模和包层模组合并形成

干扰. 根据双模耦合理论,干涉的光强度描述为

$$I = I_1 + I_2 + 2 \sqrt{I_1 I_2} \cos \varphi . \quad (1)$$

其中: I_1 和 I_2 表示在光纤的纤芯和包层传播中光的强度; φ 表示纤芯模和包层模之间的相位差.

$$\varphi = \frac{2 \pi \Delta n_{\text{eff}} L}{\lambda} . \quad (2)$$

其中: L 是干涉腔的长度; λ 是输入光的波长; Δn_{eff} 是光纤的纤芯模和包层模之间的有效折射率差, $\Delta n_{\text{eff}} = \Delta n_{\text{eff}}^{\text{core}} - \Delta n_{\text{eff}}^{\text{clad}}$.

根据式(2),当 $\varphi = (2m + 1) \pi$ 时,可得波长漂移公式:

$$\lambda_m = \frac{2 \Delta n_{\text{eff}} L}{2m + 1} . \quad (3)$$

当周围环境的气体浓度发生变化时,就会直接改变光的传输特性,从而引起有效折射率的变化,导致波长漂移. 根据 1.2 节可知,包裹石墨烯使得光纤传感结构的倏逝场增强,而较强的倏逝场使得传感结构对外界折射率变化更敏感,即 Δn_{eff} 变化程度更大. 由式(3)可知,波长漂移量会更大,即折射率灵敏度更高. 因此,包裹石墨烯通过增加倏逝场效应来提高传感器的折射率灵敏度.

1.2 石墨烯的基理分析

当光纤与石墨烯构成混合波导时,石墨烯的引入会使光纤的模场分布及有效折射率产生影响. 用有限元分析法观察不同结合情况下石墨烯对光纤模场分布的影响,结果如图 2 所示.

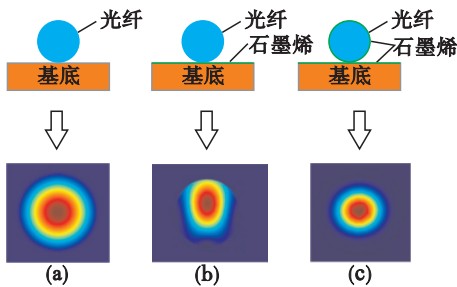


图 2 石墨烯对光纤模场分布的影响

Fig. 2 Influence of graphene on the distribution of fiber-optic mode power

(a) 裸光纤及仿真; (b) 石墨烯贴附光纤及仿真;
(c) 石墨烯包裹光纤及仿真.

如图 2 所示,在仿真结果图中,不同的颜色代表了不同的能量强度,颜色越偏红说明该部分能量越强,颜色越偏蓝说明该部分能量越弱. 对比图 2 可以发现,石墨烯的加入极大地提高了倏逝波占总能量的比例,而相比贴附型,包裹型会使更大比例的能量分布在石墨烯的表面,意味着与外界物质会有更多的接触机会,当用于传感时,能够极

大地提高灵敏度.

2 石墨烯 – 光纤气体传感器的仿真优化及实验研究

2.1 锥形传感区域的仿真及错位量的优化

本文采用有限元分析软件 Comsol 进行相关结构的仿真,定义光纤折射率为 1.446 7,周围介质折射率为 1,将石墨烯薄膜包裹在光纤周围,设置石墨烯的折射率^[10]为 $3 \sim 14i$,设置石墨烯厚度为 1 nm,入射波长为 1 550 nm,纤芯锥腰直径分别为 1,2,4 μm 的条件下求解.

在现有的研究中,并没有关于吸附气体分子情况与石墨烯折射率之间的定量关系,因此本文中仅针对不同锥区形状和错位量时的模场分布情况进行了讨论.如图 3 所示, D 表示光纤纤芯的锥腰直径.当拉伸光纤时,其折射率分布在径向上迁移,其中透射光波向大折射率的方向上偏移,导致能量损失.模拟结果表明,当锥形光纤的锥度增加时,波移逐渐增大,光波的模场减小,能量损耗逐渐增大.

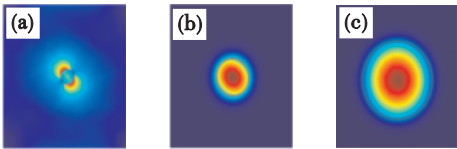


图 3 不同光纤纤芯锥腰直径的模场图
Fig. 3 Simulated modes of proposed sensor with different waist diameter

(a)— $D=1\ \mu\text{m}$; (b)— $D=2\ \mu\text{m}$; (c)— $D=4\ \mu\text{m}$.

由图 3 可看出,随着光纤锥腰直径的逐渐减小,光强度逐渐增强,而且当纤芯直径增大时,锥形光纤的透射模式减小.所以实验采取拉锥锥腰直径为 1 μm .

光纤的错位熔接原理是基于错位熔接后的模场失配^[11].当两段单模光纤错位熔接后,光经过熔接点时,随着错位量的变化,传输能量在光纤的纤芯和包层中的比例也会发生变化,从而导致模场的重新分布,并且激励出不同的模式,不同的模式干涉就会导致不同的传感特性.

包层模的有效折射率与外部折射率直接相关,会随着外部折射率的增加而增加,从而导致 Δn_{eff} 发生变化,而从式 (3) 可知, Δn_{eff} 的变化会直接影响干涉谱峰值位置的变化,所以拉锥错位级联型光纤对周围折射率的变化非常敏感,原因是锥形传感区域能够激发更高阶的包层模式参与干涉.

2.2 气体传感的实验结果与分析

室温下,在拉锥锥腰直径 1 μm ,长度 400 μm ,错位量 4.5 μm ,裸光纤和石墨烯包裹长度 1 mm 的光纤在不同质量分数 ($0, 20 \times 10^{-6}, 50 \times 10^{-6}, 100 \times 10^{-6}$) 氨气中的干涉光谱变化见图 4,图 5.可以看出,随着气体质量分数的增加,波谷发生红移. NH_3 作为石墨烯的电子供体, NH_3 分子的吸收会使石墨烯的本地载流子浓度增加,改变石墨烯的介电常数,使得石墨烯光纤混合波导的有效折射率实部降低,进而导致干涉光谱产生相应的相位移^[12-13].随着气体浓度的增加,波长漂移量越来越多,由初始的快速率进入改变缓慢的过渡区域,根据资料研究显示,认为这部分区域在进行表面吸收气体分子的再分配与组合,当浓度达到一定值时,逐渐达到趋于饱和的近平衡状态.

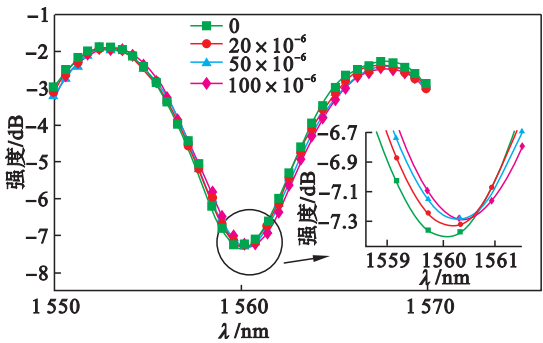


图 4 裸光纤在不同质量分数氨气中的光谱图
Fig. 4 Spectrogram of optical fiber in ammonia gas with different mass fraction

对比图 4 和图 5,石墨烯的引入会使混合波导整体的有效折射率减小,进而导致干涉谱的再次蓝移,并产生相应的衰减,使反射峰强度降低.

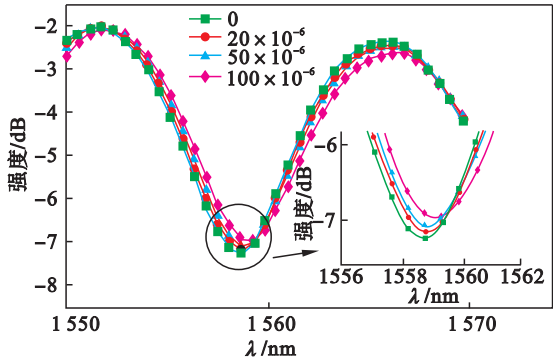


图 5 石墨烯包裹的光纤在不同质量分数氨气中的光谱图
Fig. 5 Spectrogram of graphene wrapped optical fiber in ammonia gas with different mass fraction

由图 6 可知,对比有无石墨烯包裹的光纤,可以看出石墨烯对光纤波导的氨气传感有明显的增

敏作用. 无石墨烯包裹的传感器灵敏度为 $4 \times 10^3 \text{ nm}$, 有石墨烯包裹的传感器灵敏度可达到 $1.2 \times 10^4 \text{ nm}$, 灵敏度提高 3 倍. 这主要是石墨烯对倏逝场的增强作用引起的, 同时气体分子与石墨烯的相互作用也会产生影响, 尤其是氨气这种极性气体.

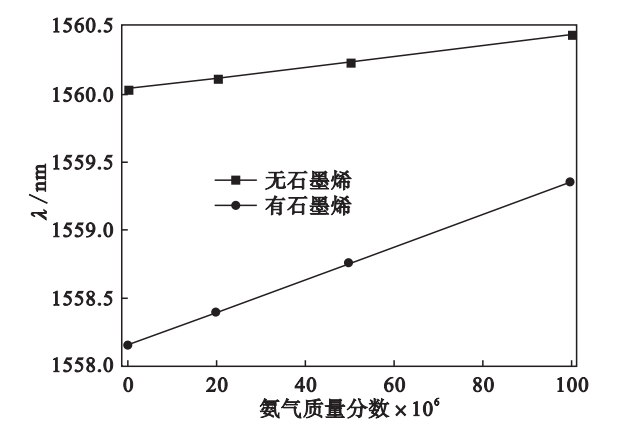


图 6 无石墨烯包裹与有石墨烯包裹对传感器灵敏度影响的对比图

Fig. 6 Comparison diagram of the effects of with graphene wrapping and without graphene wrapping on sensor sensitivity

3 结 论

- 1) 本文介绍了光纤气体传感器的研究现状, 并提出了石墨烯包裹的拉锥与错位级联型光纤气体传感器结构. 理论计算与仿真结果高度吻合.
- 2) 石墨烯与光纤相结合时, 不仅可以使沿光纤表面传输的倏逝场大幅增强, 同时石墨烯本身的介电常数也会随着其吸附气体分子而改变, 进而改变整个混合波导的有效折射率, 引起相应的波长漂移和衰减, 因此能够实现对气体分子含量的检测. 同时错位熔接的光纤产生的模间干涉, 也会使倏逝场得到大幅增强, 提高了折射率的灵敏度.
- 3) 本文提出的这种传感器结构体积更小, 灵敏度可以达到 $1.2 \times 10^4 \text{ nm}$, 相比较于无石墨烯包裹的传感器灵敏度提高了 3 倍.

4) 研究表明该传感结构具有体积小、机械强度高、光谱品质好、灵敏度高等优点.

参考文献：

[1] Morrison S R. Selectivity in semiconductor gas sensors [J]. *Sensors & Actuators*, 1987, 12(4) : 425 – 440.

[2] Weppner W. Solid-state electrochemical gas sensors [J]. *Sensors & Actuators*, 1987, 12(2) : 107 – 119.

[3] Wu Y F, Tian Y W, Han Y S, et al. Researching progress and developing trend of gas sensors [J]. *Computer Automated Measurement & Control*, 2003, 11(10) : 731 – 734.

[4] Bodenhofer K, Hierlemann A, Seemann J, et al. Chiral discrimination using piezoelectric and optical gas sensors [J]. *Nature*, 1997, 387(6633) : 577 – 580.

[5] Wang X D, Wolfbeies O S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2013 – 2015) [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(1) : 203 – 227.

[6] Yuan W J, Shi G Q. Graphene-based gas sensors [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2013, 1(35) : 10078 – 10091.

[7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696) : 666 – 669.

[8] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9) : 652 – 655.

[9] Li L, Li X, Xie Z, et al. Simultaneous measurement of refractive index and temperature using thinned fiber based Mach-Zehnder interferometer [J]. *Optics Communications*, 2012, 285(19) : 3945 – 3949.

[10] Yao B C, Wu Y, Wang Z G, et al. Demonstration of complex refractive index of graphene waveguide by microfiber-based Mach-Zehnder interferometer [J]. *Optics Express*, 2013, 21(24) : 29818 – 29826.

[11] Li T, Dong X, Chan C C, et al. Simultaneous strain and temperature measurement based on a photonic crystal fiber modal-interference interacting with a long period fiber grating [J]. *Optics Communications*, 2012, 285(24) : 4874 – 4877.

[12] Yao B C, Wu Y, Cheng Y, et al. All-optical Mach-Zehnder interferometric NH_3 gas sensor based on graphene/microfiber hybrid waveguide [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 194 : 142 – 148.

[13] Wu Y, Yao B C, Zhang A Q, et al. Graphene-coated microfiber Bragg grating for high sensitivity gas sensing [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(5) : 1235 – 1237.