

基于镀钯微光纤的马赫泽德干涉型氢气传感器

廖 风, 吴国庆, 谷付星

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 通过倏逝波耦合分光原理, 制作了一种由微光纤搭建的大小为 $800\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 的小型马赫泽德干涉仪. 传感臂的微光纤表面镀有对氢气敏感的金属钯, 长度为 $200\ \mu\text{m}$. 通过优化传感器的耦合, 使干涉波形的消光系数达到 15 dB, 从而实现探测波长的大范围可调.

关键词: 干涉仪; 微光纤; 氢气传感

中图分类号: O 539 **文献标志码:** A

Hydrogen Sensing Based on Mach-Zehnder Interferometers with Palladium-Coated Microfibers

LIAO Feng, WU Guoqing, GU Fuxing

(College of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Based on the evanescent wave coupling technique, a Mach-Zehnder interferometer (MZI) with the size of $800\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ was constituted by using two micro-nanofibers. The sensing arm was coated with palladium which is sensitive to the hydrogen, with a length of $200\ \mu\text{m}$. By optimizing the coupling lengths of the interferometers via precise micro-manipulating, the extinction ratio of an interferential wave can be up to 15 dB, and thus a large-dynamic optical sensing range is achieved.

Keywords: *interferometer; micro-nanofiber; hydrogen sensing*

氢气作为一种清洁高效的能源, 在未来有着广阔的应用前景, 但由于其易燃易爆的特性, 使得氢气的使用、存储及运输等过程比较危险, 限制了其应用, 因此, 有效且安全地探测氢气泄漏是一个研究热点^[1-2]. 与电传感方式相比, 光学传感抗电磁干扰的能力强、电绝缘性能好, 适合应用于易燃易爆的恶劣的测试环境中; 可以将强度、波长(光谱)、相位、偏

振、荧光寿命等的变化作为检测手段^[2-3]. 钯是良好的吸氢材料, 1 体积的钯可以吸收约 900 体积的氢气, 当周围氢气浓度下降时钯又释放出氢气. 由于钯吸收氢气时具有良好的选择性和可重复性, 钯的光学氢气传感器得到了很多的关注^[3]. 在过去的几十年中, 各种典型的氢气传感结构已经被提出. 例如, 马赫泽德干涉仪(MZI)和法布里帕罗干涉仪、微镜

收稿日期: 2016-06-23

第一作者: 廖 风(1992-), 女, 博士研究生. 研究方向: 纳米光子学. E-mail: 142320242@st.usst.edu.cn

通信作者: 谷付星(1983-), 男, 副教授. 研究方向: 纳米光子学. E-mail: gufuxing@163.com

谐振腔、锥形单模光纤、光纤布拉格光栅。然而,由于钼膜非常薄,通常来说小于 $1\ \mu\text{m}$,而且大多数的约束能量都被限制在光纤内部^[4],镀上的钼膜与光纤外部的倏逝波的相互作用是远远不够的,钼膜与光纤的作用长度需要大于 $10\ \text{mm}$,这也使得光学器材的小型性和高集成度难以实现。

由于微纳结构在波长或亚波长尺度上对光的约束、传输及调控能力,利用微纳光波导可以极大地增强光与物质的相互作用。利用物理拉伸制备的微光纤表面质量非常理想,由表面引起的散射损耗非常低。当光在微光纤里面传输时,光场有很大一部分能量即倏逝场分布在光纤之外。这部分光纤之外的倏逝场与环境发生相互作用,如钼膜的折射率和吸收发生改变,可以引起透射光的强度、共振波长、偏振等信息发生改变。基于此可以用微光纤来做结构紧凑、灵敏度高的镀钼微光纤光学氢气传感器。在光学传感器中,马赫泽德干涉仪是最常用的结构^[5-7],具有较高的探测精度。

本文利用微光纤搭建一个全光纤马赫泽德干涉型氢气传感器,并在部分微光纤表面镀上一层长度为 $200\ \mu\text{m}$ 的钼膜。当周围氢气浓度变化时,引起信号光光程差的变化,从而使得对应的干涉光谱发生偏移,以此探测氢气浓度。与传统基于镀钼标准光纤

氢气传感器相比,马赫泽德干涉仪的传感部分的作用长度要短一个数量级以上。

1 实验

1.1 微光纤拉制

本文搭建传感器的微光纤是用火焰直接加热光纤,熔融后拉制的方法制作的,所使用的光纤是普通单模光纤(SMF-28, Corning)。通过控制加热光纤的火焰区域以及拉制时光纤的移动速度,可以获得不同直径的微光纤。

具体方法如下:第一,利用剥纤钳剥去标准单模光纤的涂覆层,利用酒精将其表面洗净;第二,将洗净后的单模光纤在酒精灯火焰上来回加热,以便让准备拉制微光纤的光纤段受热均匀;第三,通过火焰对已经去掉涂覆层的单模光纤进行熔融加热,缓慢拉伸已经处于熔融状态下的单模光纤,直到光纤直径达到所需要的量级,如图1所示。获得的微光纤一般具有比较均匀的光纤表面,也能够得到较长和直径较小的微光纤, D 为微光纤的直径。

1.2 干涉仪结构的搭建

图2(a)为基于镀钼微光纤的马赫泽德干涉型氢气传感器的结构图,图2(b)为干涉仪在显微镜下

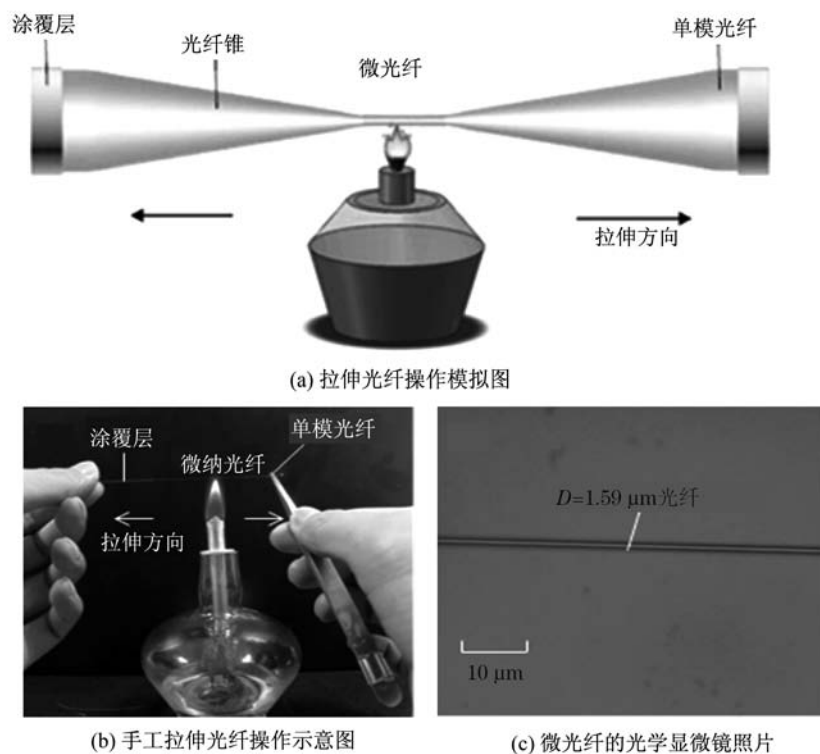
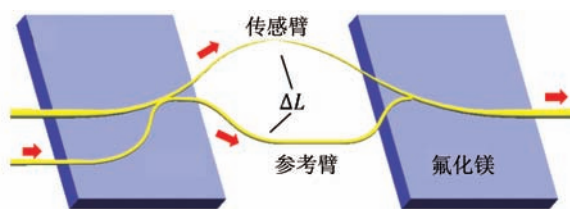


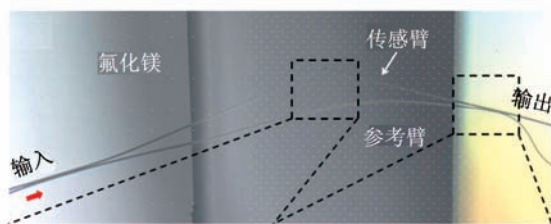
图1 拉伸光纤操作图及微光纤的光学显微镜照片

Fig.1 Diagram of stretching fiber and the optical micrograph of microfiber

的光学照片. 马赫泽德干涉型传感器中有两路光路, 一路微光纤光路作为参考臂, 另一路在表面镀了钯的微光纤光路作为传感臂, 两路光路之间有一定的长度差 ΔL , 从而决定了干涉的图样. 为了制作镀钯的微光纤, 拉制好微光纤后, 用遮挡物挡住微光纤的一部分, 只留出端部, 再放到等离子溅射仪中镀钯膜. 为了减少衬底引起的微光纤中信号光的泄漏, 镀完钯膜的微光纤放置在折射率较小的氟化镁 (MgF_2 , $n = 1.37$) 衬底上, n 为氟化镁的折射率, 并用胶水固定, 以加强其结构稳固性. 镀完钯膜的微光纤的光纤显微照片如图 2(c) 所示, 直径为 $2.60 \mu\text{m}$, 同另一根微光纤组成干涉型传感器的传感臂. 图 2(d) 为两根微光纤的耦合区域, 通过两根微光纤的相互接触, 实现光的耦合和分离. 与通常用的商用分光器分光搭建的光纤马赫泽德干涉仪不同^[8-9], 本文利用微光纤之间的相互耦合来分光, 这种方法使整个传感器结构更加小巧、紧凑^[10].



(a) 镀钯微光纤的马赫泽德干涉仪的结构图



(b) 镀钯微光纤的马赫泽德干涉仪的光学照片



(c) 镀钯微光纤的光学照片 (d) 两根微光纤的光学照片
耦合长度小于 $20 \mu\text{m}$

图 2 镀钯微光纤的马赫泽德干涉仪的结构图、
光学照片以及微光纤的光学照片

Fig.2 Schematic diagram and optical image of the MZI integrated with a Pd-coated microfiber, the optical micrograph of the Pd-coated microfiber

运用化学法蚀刻钨丝, 制作出钨探针, 并将其固定在一个三维精密平移台上, 实现了对微光纤耦合

位置的调整和干涉仪结构的搭建, 从而获得合适的干涉波形. 整个干涉部分约为 $800 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$. 对微光纤仅部分镀膜是为了防止钯膜过长导致光损耗太大, 同时又在微光纤最细的部分镀上钯膜, 获得较高的倏逝波能量, 进而提高传感器的灵敏度. 钯膜的厚度可以通过镀的时间长短和溅射镀膜时的电流来控制^[2], 本文镀的膜厚度是实验优化之后选择的厚度. 经过透射电镜测试, 钯膜厚度在 13 nm 左右.

1.3 氢气传感检测系统

实验中采用宽带光源 (ASE) 作为探测光源. 如图 2(a) 和 2(b) 所示, 信号光从传感器一端输入, 经过互相接触的微光纤之后, 分为两路光, 一路进入参考臂, 一路进入传感臂, 之后再耦合到一路光纤中作为输出光. 传感器有一个带气体输入口的盖子, 氢气和一定流速的氩气 (100 mL/min) 混合后注入当中, 改变氢气的流速就可以改变传感器周围的氢气浓度^[5]. 通过光谱分析仪 (AQ6370C, Yokogawa) 分析传感器接触氢气后信号光的变化, 就可以得到与氢气体积分数的关系量, 进而达到检测氢气的目的. 氢气传感实验是在室温和常压下进行的.

2 实验结果和讨论

图 3(a) (见下页) 是一种典型的由微光纤搭建的马赫泽德干涉仪的输出光谱, 可以观察到干涉光谱在 1571.5 nm 处的消光系数约为 20 dB . 根据式 (1)^[5] 可以得到干涉间隔 $\Delta\lambda$.

$$\Delta\lambda = \lambda_{\max}\lambda_{\min}/(2n_g\Delta L) \quad (1)$$

式中: $\Delta\lambda = |\lambda_{\max} - \lambda_{\min}|$, $\lambda_{\max}$, $\lambda_{\min}$ 分别代表光谱中相邻的波峰、波谷对应的波长; n_g 为光纤的群折射率, 这里取 $n_g = 1.46$.

根据照片测量得到长度差 $\Delta L = 496 \mu\text{m}$, 取 $\lambda_{\max}$, $\lambda_{\min}$ 分别为 1573.15 nm , 1571.50 nm , 可以计算得到理论的波长间隔 $\Delta\lambda = 1.71 \text{ nm}$, 而根据干涉光谱图 3(a) 实际测量得到的波长间隔 $\Delta\lambda = 1573.15 - 1571.50 = 1.65 \text{ nm}$, 和理论计算结果吻合. 如图 2(d) 所示, 两根微光纤的粗细接近, 直径经测量约为 $3.10 \mu\text{m}$. 两根微光纤之间是通过边对边接触的, 因此, 可以很方便地通过改变微光纤的耦合部位来实现光程差的调节; 通过改变耦合长度实现分光比的调节^[10], 进而调节干涉光谱的消光系数, 提高探测精度. 因此, 这种传感器能通过微操作调节来获得不同的干涉波谱, 从而可以实现大范围高精度的传感检测^[11].

图3(b)(见下页)中为本文测量氢气用的光程差较小的马赫泽德干涉仪的干涉光谱.之所以选用光程差较小的干涉仪,是因为这种干涉仪可以突出传感臂变化对光程差的影响,从而提高传感精度.可以看到,随着光程差的减小,干涉光谱的波长间隔会增大^[12],消光系数在1589.9 nm处约为15 dB.根据照片测量得到长度差 $\Delta L = 25.57 \mu\text{m}$,取 $\lambda_{\max}$, $\lambda_{\min}$ 分别为1602.7 nm和1589.9 nm.若仍取群折射率 $n_g = 1.46$,可以计算得到理论的波长间隔,与实际测量的波长间隔 $\Delta\lambda = 12.8 \text{ nm}$ 相差较大.这主要是因为微光纤镀钼后,微光纤传导的光部分会被钼层吸收而使其群折射率发生改变,不能再简单地沿用氧化硅光纤的折射率.通过光学图片测量得到镀钼微光纤的长度为 $247.5 \mu\text{m}$,根据实际的波长间隔 $\Delta\lambda = 12.8 \text{ nm}$,可以反推得到镀钼微光纤的群折射率 $n_g = 1.71$.

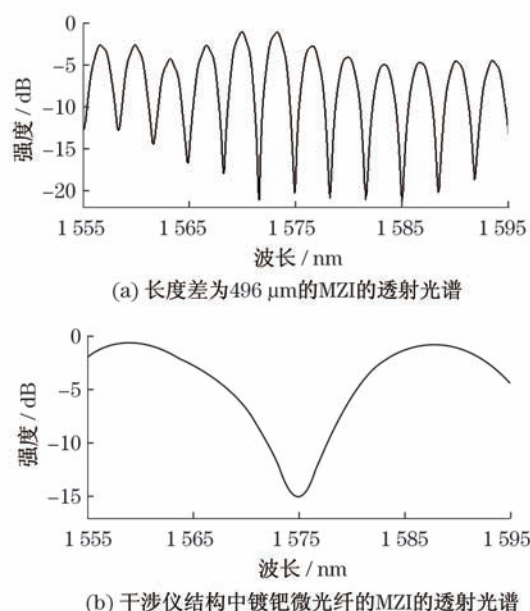


图3 长度差为496 μm 的MZI的透射光谱和镀钼微光纤的透射光谱

Fig.3 Transmission spectrum of a MZI with the path length difference of 496 μm and transmission spectrum MZI with Pd-coated microfibers

往盒子中注入氢气后,干涉峰向长波长的方向偏移,如图4(a)所示.图4(b)给出了当氢气体积分数从0增加到20%时,干涉光谱的波谷随着氢气体积分数变化的偏移情况,可以看到,1589.9 nm处的波谷移动到了1590.4 nm处,移动量约0.5 nm.干涉波谷之所以会偏移,是由于传感器微光纤上的钼吸收氢气后,折射率的实部变化^[1],导致信号光经

过微光纤的群折射率变大,从而改变了传感臂和参考臂的光程差,引起波谷偏移.从图4(b)中可看到,当氢气体积分数低于0.5%时,能很好地分辨波谷的偏移,表明传感器探测的精度较高.随着波谷的偏移,波谷强度也发生了变化,图4(c)为波谷光强随氢气体积分数的变化曲线,从62.5 pW增加到72.8 pW,即输出光光强变大.这是由于金属钼吸收氢气后折射率的虚部改变^[1],信号光的传输损耗减少,干涉波形的整体光强变大.从图4(b)和4(c)中还可以看出,随着氢气体积分数的增加,当氢气体积分数达到约15%时,干涉峰的偏移和光强的增加会饱和,这是因为钼吸收了足够多的氢气,达到了平衡,折射率的变化趋缓^[2,4-5],反映在干涉光谱上就是波谷的偏移和光强的增加逐渐饱和.

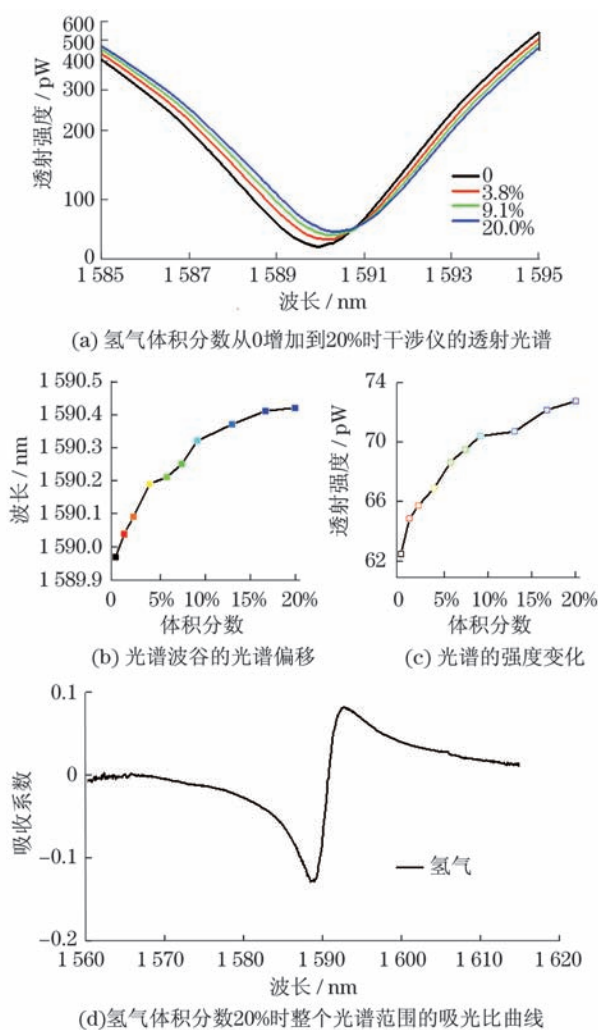


图4 不同氢气体积分数下透射光谱、波谷、强度的变化曲线

Fig.4 Change of transmission spectra, spectral valley and intensity while different hydrogen concentration

为了研究信号光变化,引入吸光比 $A = \lg(I_0/I)$, I_0 和 I 分别代表没有氢气和吸收氢气后输出光的光谱强度^[13]. 按不同波长位置计算吸光比可以得到吸光比关于波长的变化曲线,氢气体积分数为20%时,在1 588.8 nm的位置,吸光比的绝对值最大, $A_{1\,588.8} = -0.126$,如图4(d)所示. 利用这种方法可以找到信号变化最大的位置,从而提高检测的精度. 传统的在普通单模光纤上镀钯的氢气传感器的信号变化比较小^[7,14],镀的钯膜长度一般需要大于10 mm. 而本文使用的镀钯微光纤,光纤直径约2 μm ,微光纤中的光功率密度增强,很大一部分能量以倏逝波的形式在光纤外传播,要求的钯膜长度比普通光纤更短,实验中使用的钯膜长度为247.5 μm ,长度降低了1~2个数量级.

3 结 论

利用微光纤制作了一个马赫泽德干涉仪,并在传感臂镀上对氢气敏感的金属钯,实现了对氢气的较高精度的探测,又通过微纳操作改变传感器的光程差,实现了对探测波长大范围的调节. 基于马赫泽德干涉仪结构的光学传感器不但能探测光强的变化,还可以探测相位的变化,在钯吸收氢气后,折射率实部和虚部的变化分别通过干涉波形的左右和上下移动表现出来. 另外,由于利用微光纤进行耦合分光,与利用耦合器分光的马赫泽德干涉型传感器相比,本文的传感器更加小巧、抗干扰性更强,为探索基于钯的微光纤氢气传感器的应用提供了一个可行的方案.

参考文献:

- [1] SILVA S F, COELHO L, FRAZAO O, et al. A review of palladium-based fiber-optic sensors for molecular hydrogen detection[J]. IEEE Sensors Journal, 2012, 12(1): 93–102.
- [2] WU X, GU F X, ZENG H P. Palladium-coated silica microfiber knots for enhanced hydrogen sensing[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2015, 27(11): 1228–1231.
- [3] 杨斌, 潘科玮, 杨荟楠, 等. 波长扫描直接吸收光谱法燃烧诊断技术适用情况讨论[J]. 上海理工大学学报, 2015, 37(5): 445–449.
- [4] 陈俊, 沈建琪. 时间域内的消光起伏光谱法[J]. 上海理工大学学报, 2004, 26(6): 503–508.
- [5] GU F X, ZHANG L, ZHU Y B, et al. Free-space coupling of nanoantennas and whispering-gallery microcavities with narrowed linewidth and enhanced sensitivity[J]. Laser & Photonics Reviews, 2015, 9(6): 682–688.
- [6] GU F X, ZENG H P, TONG L M, et al. Metal single-nanowire plasmonic sensors[J]. Optics Letters, 2013, 38(11): 1826–1828.
- [7] LI L C, XIA L, XIE Z H, et al. All-fiber Mach-Zehnder interferometers for sensing applications[J]. Optics Express, 2012, 20(10): 11109–11120.
- [8] VILLATORO J, MONZÓN-HERNÁNDEZ D. Fast detection of hydrogen with nano fiber tapers coated with ultra thin palladium layers[J]. Optics Express, 2005, 13(13): 5087–5092.
- [9] GU F X, WU G Q, ZENG H P. Hybrid photon-plasmon Mach-Zehnder interferometers for highly sensitive hydrogen sensing[J]. Nanoscale, 2015, 7(3): 924–929.
- [10] LI Y H, TONG L M. Mach-Zehnder interferometers assembled with optical microfibers or nanofibers[J]. Optics Letters, 2008, 33(4): 303–305.
- [11] WO J H, WANG G H, CUI Y, et al. Refractive index sensor using microfiber-based Mach-Zehnder interferometer[J]. Optics Letters, 2012, 37(1): 67–69.
- [12] TAKATO N, KOMINATO T, SUGITA A, et al. Silica-based integrated optic Mach-Zehnder multi/demultiplexer family with channel spacing of 0.01~250 nm[J]. IEEE Journal on Selected Areas in Communications, 1990, 8(6): 1120–1127.
- [13] HUANG K J, YANG S Y, TONG L M. Modeling of evanescent coupling between two parallel optical nanowires[J]. Applied Optics, 2007, 46(9): 1429–1434.
- [14] LI X Y, LI W, GUO X, et al. All-fiber hybrid photon-plasmon circuits; integrating nanowire plasmonics with fiber optics[J]. Optics Express, 2013, 21(13): 15698–15705.

(编辑:石 瑛)