

基于石墨烯涂覆倾斜光纤光栅的折射率传感

黄梦, 顾昌晟, 孙兵, 杨从浩, 余柯涵, 张祖兴

南京邮电大学光电工程学院, 江苏 南京 210023

摘要 采用等离子体增强化学气相沉积法,通过设置等离子体发生器的功率和生长时间来控制石墨烯的层数,生长出了高质量和高透明度的石墨烯;将 3.7 nm 厚度的石墨烯(约 11 层)涂覆在倾斜角度为 8° 的光纤光栅上进行实验,测得光栅在折射率 1.33 附近的灵敏度达到 $-1.57161 \text{ RIU}^{-1}$,与未镀石墨烯的光栅相比,灵敏度约提高 20 倍。在光纤光栅表面涂覆石墨烯可明显提高倾斜光栅在低折射率区域的灵敏度,在生物、化学、食品安全和水环境监测等领域具有潜在应用价值。

关键词 传感器; 折射率传感; 倾斜光纤光栅; 等离子体增强化学气相沉积法; 石墨烯

中图分类号 TP212.9

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.1210001

Refractive Index Sensor Based on Tilted-Fiber Bragg Grating Coated with Graphene

Huang Meng, Gu Changsheng, Sun Bing, Yang Conghao, Yu Kehan, Zhang Zuxing

*School of Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications,
Nanjing, Jiangsu 210023, China*

Abstract We use plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) to grow graphene with high quality and high transparency by setting the power of plasma generator and growth time to control the layer number of graphene. In the experiment, a fiber Bragg grating with a tilted angle of 8° is coated graphene with thickness of 3.7 nm (about 11 layers). Near the low refractive index region of 1.33, the tilted-fiber Bragg grating (TFBG) has a high refractive index sensitivity of $-1.57161 \text{ RIU}^{-1}$, and its sensitivity is about 20 times of the sensitivity of TFBG without coating graphene. The way of coating graphene on TFBG can significantly increase the sensitivity of TFBG in the low refractive index region, and the TFBG coated graphene has potential application in the fields of biology, chemistry, food safety, and monitoring of water-environment.

Key words sensor; refractive index sensor; tilted-fiber Bragg grating; plasma enhanced chemical vapor deposition; graphene

OCIS codes 060.2370; 060.3735; 060.2290

1 引言

折射率是反映物质内部信息的一个基本物理参量。在检验产品时,可以通过测定样品内折射率的微小变化定性分析或定量确定该样品的一系列特征。因此,能对样品折射率微小变化进行测量的传感装置在生物、化学和水环境监测等领域具有重要作用。光纤传感器是一种常用的传感装置,具有抗电磁干扰、轻巧和

收稿日期: 2017-05-31; 收到修改稿日期: 2017-07-10

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20161521)、江苏省特聘教授资助项目(RK002STP14001)、江苏省“六大人才高峰”资助项目(2015-XCL-023)、南京邮电大学人才引进项目(NY214002, NY215002)

作者简介: 黄梦(1991—),女,硕士研究生,主要从事光纤传感方面的研究。E-mail: 398255033@qq.com

导师简介: 张祖兴(1975—),男,博士,教授,主要从事激光技术、光纤传感和光信号处理方面的研究。

E-mail: zxzhang@njupt.edu.cn(通信联系人)

灵敏度高等优势,受到了越来越多的青睐。2015年,Zhou等^[1]采用纤芯错位熔接的方法将普通单模光纤与细芯光纤熔接在一起制造出了迈克耳孙干涉仪折射率传感器,其在折射率1.42附近的灵敏度达到了 $-202.46 \text{ dB}\cdot\text{RIU}^{-1}$ 。2016年,钱春霖等^[2]提出了一种基于单模-多模-单模光纤结构的折射率传感方案,采取波谷检测的方法,在 $1.4564\sim 1.4571$ 折射率范围内传感器对折射率的灵敏度达到 $3.725\times 10^5 \text{ nm}\cdot\text{RIU}^{-1}$ 。2017年,宁贵毅等^[3]利用飞秒激光微加工技术制备出了基于U形微结构的多模光纤液体折射率传感器,其在 $1.3331\sim 1.3731$ 折射率范围内的灵敏度达到 $5700 \mu\text{W}\cdot\text{RIU}^{-1}$ 。

近年来,随着光纤光栅制造技术的不断完善,光纤传感技术也变得更为成熟,倾斜光纤光栅(TFBG)得到越来越多的研究。倾斜光纤光栅的栅格与光纤轴向呈一定的夹角,在光纤内不仅存在纤芯模与后向传播模式的耦合,还存在纤芯模与前向传播模式的耦合^[4]。前者形成的纤芯模谐振峰的位置会因外界温度或应力等参量的变化而发生移动,通过监测谐振波长的漂移量可以实现对温度和应力的检测;而后者形成的包层模容易受到外界环境折射率的影响,可通过监测包层模的变化实现对环境折射率的检测。2014年,Zheng等^[5]将倾斜光栅与啁啾光栅串联制作了一种折射率传感器,研究了其反射光功率与折射率之间的关系,其在 $1.333\sim 1.420$ 折射率范围内的灵敏度达到 $597.2 \mu\text{W}\cdot\text{RIU}^{-1}$ 。2016年,石磊等^[6]通过测量TFBG即将消失的高阶包层模谐振峰的波长,间接实现了环境折射率的测量,折射率灵敏度达到了 $500 \text{ nm}\cdot\text{RIU}^{-1}$ 以上。

生物、医学等领域研究的物质大部分为水溶液,其折射率一般在 $1.33\sim 1.35$ 范围内。很显然,光与这种低折射率物质相互作用后的能量会减弱或泄漏。为了解决这个问题,研究人员在TFBG表面涂覆各种新型材料,如碳纳米管、金属薄膜等,以提高折射率灵敏度^[7-10]。石墨烯作为碳纳米材料家族的新成员,具有许多独特的电学和光学性质,用其制作传感器已成为近年来的研究热点^[11-12]。2015年,Jiang等^[13]在TFBG表面涂覆石墨烯,将其与未镀石墨烯的裸光栅相比,在 $1.000\sim 1.428$ 折射率范围内,其灵敏度约提高了10倍;Jiang等采用常压化学气相沉积(APCVD)法生长石墨烯,该方法所需的温度较高($850\text{ }^\circ\text{C}$),而且石墨烯也不是直接生长在光栅表面,需要一个金属转移的过程,工艺复杂,可能会使石墨烯受到污染;另外,APCVD生长的石墨烯的均匀性较差,台阶覆盖能力差。因此,本文采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法^[14]生长石墨烯,与APCVD相比,PECVD方法具有以下优点:沉积速率快,基体温度低($700\text{ }^\circ\text{C}$);可通过调节等离子体发生器的功率和生长时间来控制石墨烯的生长层数和厚度;不需要金属作为催化剂,降低了金属和化学试剂残留的可能性;可直接在光纤表面生长,减少了石墨烯转移这一过程,避免石墨烯发生褶皱或损坏,成膜质量较高^[15-16]。

2 石墨烯的制备及传感测试

2.1 石墨烯的制备

首先去除TFBG两端尾纤的涂覆层,并用酒精擦拭干净;将厚约为1 mm的石英片切成表面边长为1.5 cm的正方形,用作生长石墨烯薄膜的基底;将TFBG和石英片放入OTF-1200X型单温区开启式真空管式炉加热区的中央部分,待管式炉温度达到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,先通入氢气(流量为 $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$),然后打开等离子体发生器(VERG-500),将功率调至200 W,对样品表面进行清洁(10 min)。在清洁结束后,向管式炉内通入生长气体(甲烷和氢气的流量比为1:9),并保持加热和抽真空(真空度约为40 Pa),待炉内压力稳定后,再次打开等离子体发生器,并将功率调至200 W(通过控制甲烷氢气的比例、温度和等离子体功率来控制薄膜的生长速率),薄膜生长开始并计时(不同厚度石墨烯的制备可通过时间进行控制)。

在石墨烯生长完成后,采用Lambda 950型紫外可见分光光度计测量石英片上石墨烯样本的透射率,测量扫描范围设置在可见光波长范围内($300\sim 800 \text{ nm}$),再根据波长为550 nm处的透射率 T 估算石墨烯的生长层数 N 。透射率与层数的关系式^[17]可近似为

$$T = 1 - \pi\alpha N, \quad (1)$$

式中 α 为精细结构常数, $\alpha = 2\pi e^2/(hc) \approx 1/137$, e 为自然对数的底, h 为普朗克常量, c 为真空中的光速。一般情况下,单层石墨烯的透射率为97.9%,厚度为0.334 nm。

图1为石英片上石墨烯样本的透射率谱,生长石墨烯的时间为2.5 min。由光谱可得到石墨烯透射率为73.58%,厚度为3.836 nm,通过(1)式计算得到层数约为11。

通过高倍显微镜观察不同放大倍数下涂覆石墨烯前后光纤光栅的微观形貌,如图 2 所示。由图 2 可以看出:涂覆石墨烯前的光栅表面干净,而且比较平滑;涂覆石墨烯后,光栅表面附着有很多黑色物质。

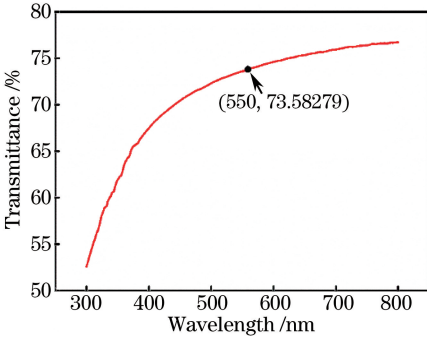


图 1 石墨烯样本的透射率谱

Fig. 1 Transmittance spectrum of graphene sample

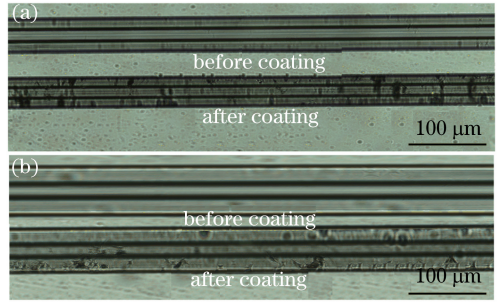


图 2 涂覆石墨烯前后 TFBG 的微观形貌。

(a)中倍形貌;(b)高倍形貌

Fig. 2 Microscopic morphology of TFBG before and after graphene coating. (a) Medium morphology; (b) high morphology

2.2 光纤光栅涂覆石墨烯前后的透射光谱

图 3 为 TFBG 涂覆石墨烯前后的透射光谱,将涂覆石墨烯后的光栅称为 S1,未涂覆石墨烯的光栅称为 S2。用包层模的上下边界曲线(如图 3 中标出的 ζ_{up} 和 ζ_{low})围出整个包络部分,通过积分计算出 ζ_{up} 和 ζ_{low} 所围成的包络面积,并对面积进行归一化处理得到 A 值,再通过比较 A 值的变化情况分析 2 个样本的折射率灵敏度。将归一化的 A 值^[18-19]定义为

$$A = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} [\zeta_{up(\lambda)} - \zeta_{low(\lambda)}] d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} [\zeta_{up(\lambda)}^R - \zeta_{low(\lambda)}^R] d\lambda}, \quad (2)$$

式中 λ_{max} 、 λ_{min} 为选取的包层模包络左右边界处的波长,取值分别为 1425 nm 和 1550 nm; $\zeta_{up(\lambda)}$ 、 $\zeta_{low(\lambda)}$ 为样本光栅浸没在折射率匹配液中时,每取一个波长值,上、下包络所对应的耦合强度值; $\zeta_{up(\lambda)}^R$ 、 $\zeta_{low(\lambda)}^R$ 为样本光栅在空气中时,每取一个波长值,上、下包络所对应的耦合强度值。

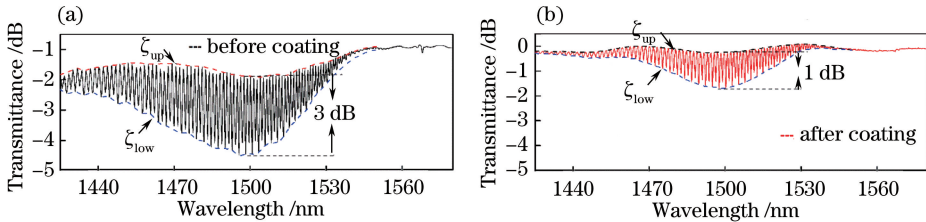


图 3 涂覆石墨烯前后 TFBG 的透射光谱。(a)涂覆前;(b)涂覆后

Fig. 3 Transmittance spectra of TFBG before and after graphene coating.

(a) Before coating; (b) before coating

从图 3 中可以看出:对于未涂覆石墨烯光栅,包络上下边界 ζ_{up} 和 ζ_{low} 之间的最大间距约为 3 dB;涂覆石墨烯后,包络上下边界 ζ_{up} 和 ζ_{low} 之间的最大间距约为 1 dB,约减小了 2 dB。这是因为石墨烯薄膜自身复杂的有效折射率改变了光纤的边界条件,光在传播过程中从光纤的包层位置泄漏到石墨烯涂层,耦合空间也由原来的包层部分扩大至石墨烯涂层;同时石墨烯薄膜自身固有的光学吸收功也增加了传播过程中的光损失,降低了耦合强度^[20]。

2.3 折射率响应

图 4 为折射率测量装置示意图,将倾斜光栅放置于升降平台正上方,光栅两端用夹具固定并分别连接宽带光源(ASE)和光谱分析仪(OSA)。实验中使用的宽带光源的波长范围为 1250~1650 nm;光谱分析仪的扫描范围为 600~1700 nm,波长分辨率为 0.02 nm;光纤光栅的有效倾斜角为 8° ,光栅长度为 18 mm。在升

降平台上方放置一片载玻片,调节升降平台至载玻片靠近但又不触碰到光栅,再将折射率匹配液滴于载玻片中央,使光栅浸没在匹配液中进行测量。每测完一组数据后用酒精清洗光栅,直至光谱图恢复至原始谱,然后进行下一组测量。

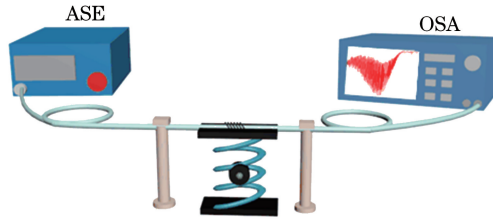


图 4 折射率测量装置

Fig. 4 Experimental setup of refractive index measurement

图 5 给出 S1 和 S2 在折射率测试范围(1.30~1.39,间隔 0.01 RIU)内所对应的透射光谱,图 6 给出了 S1 和 S2 折射率与面积归一化取值的关系图。可以看出:折射率在 1.32~1.39 范围时,S1 和 S2 的包络面积均大幅度减小,对应的折射率灵敏度分别为 $-6.40000 \text{ RIU}^{-1}$ 和 $-12.20000 \text{ RIU}^{-1}$;涂覆石墨烯后,光纤光栅的折射率灵敏度提高;当折射率从 1.32 继续减小至 1.30 时,S1 的包络面积急剧减小,对应的折射率灵敏度高达 $-1.57161 \text{ RIU}^{-1}$,而 S2 的包络变化趋势较为平缓,其对应的折射率灵敏度仅为 $-0.07624 \text{ RIU}^{-1}$ 。涂覆石墨烯后,光纤光栅的折射率灵敏度约提高了 20 倍,可以对更低的折射率有响应。

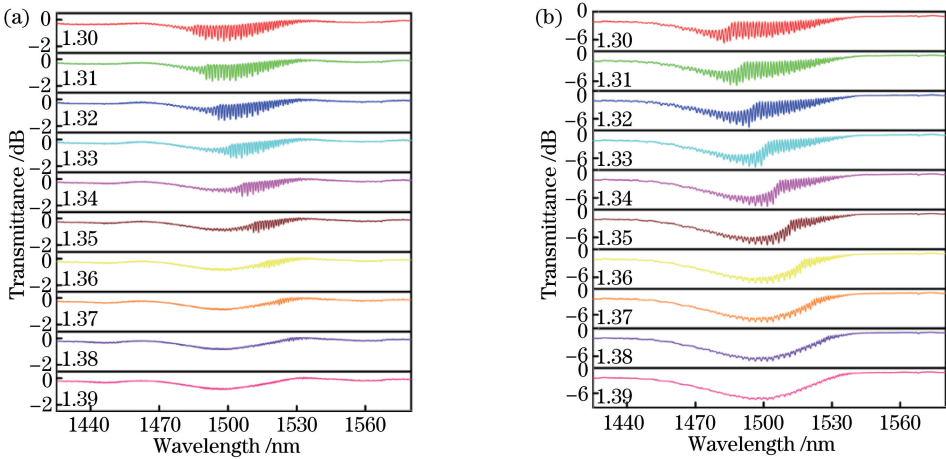


图 5 不同折射率下(a)涂覆石墨烯与(b)未涂覆石墨烯的 TFBG 的透射光谱

Fig. 5 Transmittance spectra of TFBG (a) before and (b) after graphene coating at different refractive indexes

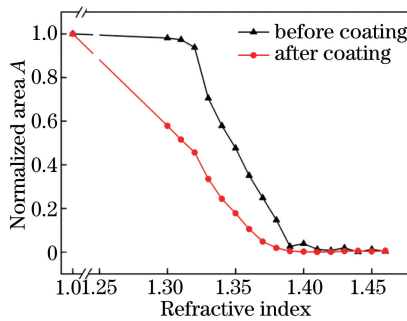


图 6 涂覆石墨烯前后 TFBG 的折射率-面积归一化取值曲线图

Fig. 6 Refractive index-normalized area graphs of TFBG before and after graphene coating

在整个实验过程中,S1 和 S2 的纤芯模谐振峰波长随折射率的变化一直保持不变。这是因为纤芯模是由前向芯模和后向芯模耦合而成的,一般情况下,谐振峰波长只与纤芯的有效折射率有关,外界折射率的改变并不会对纤芯的有效折射率产生影响。

2.4 温度响应

为了验证样本对温度变化的响应,对 S1 进行温度测试。将 S1 放入电阻炉温度控制器(精度为 0.1 °C)的温控箱内,光栅尾纤两端分别连接宽带光源和光谱仪,将温控箱的初始温度设置为 30 °C,以 10 °C 为间隔逐步加热至 100 °C,温度每增加一次就测量一次,记录相应的数据。图 7(a)为不同温度下 S1 的透射光谱,可以看到,随着温度不断升高,光栅的光谱均基本保持不变。采用与上述分析折射率响应相同的方法,通过计算包络面积并归一化取值来具体分析温度响应,结果如图 7(b)所示,得到 S1 的温度灵敏度为 0.01334 °C⁻¹。

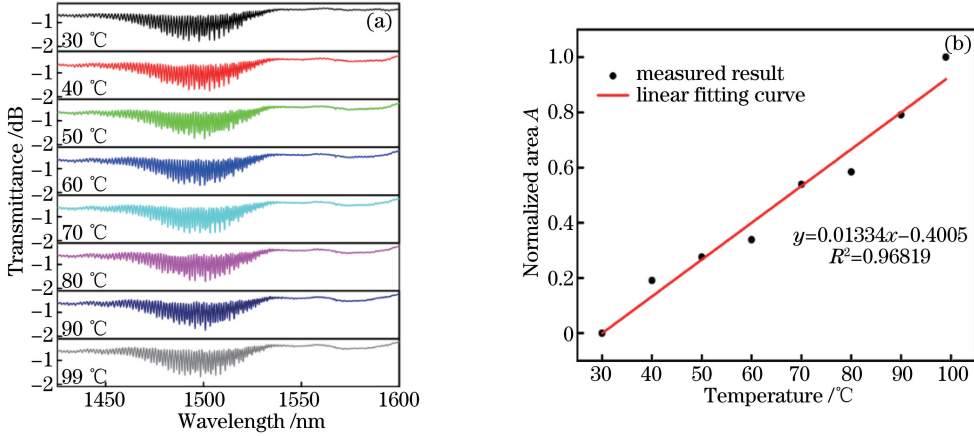


图 7 (a)不同温度下 S1 的透射谱;(b) S1 的温度-面积归一化取值

Fig. 7 (a) Transmittance spectra of S1 at different temperatures; (b) temperature-area normalized value of S1

3 结 论

设计了一种基于石墨烯涂覆倾斜光纤光栅的折射率传感装置,目的是提高倾斜光栅在低折射率区域的灵敏度。实验采用等离子体增强化学气相沉积法来生长石墨烯,在一个倾斜角为 8°的光纤光栅表面涂覆石墨烯,石墨烯的层数约为 11 层。实验结果表明,涂覆石墨烯后的倾斜光栅在低折射率区域内的灵敏度显著提高,即在折射率 1.33 附近的灵敏度达到 -1.57161 RIU⁻¹(约为未镀石墨烯光栅的 20 倍),温度灵敏度为 0.01334 °C⁻¹。

致 谢 感谢英国 Aston 大学为本文研究工作提供倾斜光纤光栅。

参 考 文 献

- [1] Zhou J, Wang Y, Liao C, *et al.* Intensity modulated refractive index sensor based on optical fiber Michelson interferometer[J]. *Sensors & Actuators B*, 2015, 208: 315-319.
- [2] Qian Chunlin, Chen Mingyang. Investigation on refractive index sensing based on interference effect in multimode optical fiber[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(5): 050601.
钱春霖, 陈明阳. 基于多模干涉效应的光纤折射率传感技术研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(5): 050601.
- [3] Ning Guiyi, Fu Gui, Shi Meng, *et al.* Fabrication of optical fiber U-shaped microstructure by femtosecond laser and its application in refractive index sensing [J/OL]. *Laser Technology* (2017-03-02) [2017-05-30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1125.TN.20170302.1604.004.html>.
宁贵毅, 傅贵, 史萌, 等. 飞秒激光制备光纤 U 形微结构应用于折射率传感[J/OL]. *激光技术* (2017-03-02) [2017-05-30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1125.TN.20170302.1604.004.html>.
- [4] Zhang Yujing, Wang Meng, Wang Zefeng, *et al.* Research progress of tilted fiber Bragg gratings[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(7): 070005.
张宇菁, 王蒙, 王泽锋, 等. 倾斜光纤光栅研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(7): 070005.
- [5] Zheng J, Dong X, Ji J, *et al.* Power-referenced refractometer with tilted fiber Bragg grating cascaded by chirped grating [J]. *Optics Communications*, 2014, 312(4): 106-109.

- [6] Shi Lei, Liu Yunqi, Song Hongliang, *et al.* High sensitivity refractive index sensor based on tilted fiber Bragg gratings [J/OL]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 2016, 22: 1-7 [2016-09-09]. <http://www.cnki.net/kcms/detail/31.1718.N.20160909.1408.004.html>.
石磊, 刘云启, 宋红亮, 等. 基于倾斜布拉格光纤光栅的高灵敏度折射率传感器[J/OL]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2016, 22: 1-7 [2016-09-09]. <http://www.cnki.net/kcms/detail/31.1718.N.20160909.1408.004.html>.
- [7] Jiang B, Lu X, Mao D, *et al.* Carbon nanotube-deposited tilted fiber Bragg grating for refractive index and temperature sensing[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(9): 994-997.
- [8] Baiad M D, Kashyap R. Concatenation of surface plasmon resonance sensors in a single optical fiber using tilted fiber Bragg gratings[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(1): 115-118.
- [9] Yang D, Du L, Xu Z, *et al.* Magnetic field sensing based on tilted fiber Bragg grating coated with nanoparticle magnetic fluid[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(6): 061903.
- [10] Jiang Qi, Lü Dandan, Yu Minghao, *et al.* The experiment research on solution refractive index sensor based on tilted fiber Bragg grating[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(12): 3425-3431.
蒋奇, 吕丹丹, 于明浩, 等. 倾斜光纤光栅溶液折射率传感器的实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(12): 3425-3431.
- [11] Liao Guozhen, Zhang Jun, Cai Xiang, *et al.* All-fiber temperature sensor based on graphene[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(7): 0706004.
廖国珍, 张军, 蔡祥, 等. 基于石墨烯的全光纤温度传感器的研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(7): 0706004.
- [12] Xiao Yi, Zhang Jun, Cai Xiang, *et al.* Fiber-optic humidity sensing based on graphene[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(4): 0406005.
肖毅, 张军, 蔡祥, 等. 基于石墨烯的光纤湿度传感研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(4): 0406005.
- [13] Jiang B, Lu X, Gan X, *et al.* Graphene-coated tilted fiber-Bragg grating for enhanced sensing in low-refractive-index region[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(17): 3994-3997.
- [14] Yang C, Bi H, Wan D, *et al.* Direct PECVD growth of vertically erected graphene walls on dielectric substrates as excellent multifunctional electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(3): 770-775.
- [15] 施晨燕, 赵志伟. 等离子体加强化学气相沉积法(PECVD)制备石墨烯现状及应用研究发展[C]. *中国真空学会 2012 学术交流会*, 2012.
- [16] Lu Hechao. Graphene prepared by PECVD with low temperature and its application exploration research[D]. *Tianjin: Tianjin University of Technology*, 2014.
路和超. 石墨烯的低温 PECVD 制备及其应用探索研究[D]. *天津: 天津理工大学*, 2014.
- [17] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [18] Jiang B, Zhao J, Qin C, *et al.* Method for measuring liquid phase diffusion based on tilted fiber Bragg grating [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(21): 4308-4310.
- [19] Laffont G, Ferdinand P. Tilted short-period fibre-Bragg-grating-induced coupling to cladding modes for accurate refractometry[J]. *Measurement Science and Technology*, 2001, 12(7): 765-770.
- [20] Yao B, Wu Y, Wang Z, *et al.* Demonstration of complex refractive index of graphene waveguide by microfiber-based Mach-Zehnder interferometer[J]. *Optics Express*, 2013, 21(24): 29818-29826.