

# 基于石墨烯的光纤甲苯传感研究

肖毅<sup>1,2</sup> 郑振东<sup>2</sup> 李坤晓<sup>2</sup> 梁振荣<sup>2</sup> 马可真<sup>2</sup> 陈佺林<sup>2</sup>

<sup>1</sup>暨南大学光电信息与传感技术广东高校重点实验室, 广东 广州 510632

<sup>2</sup>暨南大学光电工程系, 广东 广州 510632

**摘要** 利用还原氧化石墨烯和侧边抛磨光纤制作了一种新型的基于石墨烯的光纤甲苯传感器。传感器可在室温环境下工作, 响应及恢复时间均约为 256 s, 对甲苯浓度(体积分数)的最低检出限小于等于  $7.9 \times 10^{-5}$ 。传感器在对低浓度甲苯的探测中具有良好的线性及可恢复性。基于传感机理理论模型的估算表明, 石墨烯的掺杂水平对传感器的灵敏度具有重要影响, 石墨烯化学势的适当提高可以显著提升传感器的灵敏度。滞留水分子对传感所带来的影响也可通过对湿度的监测和控制加以评估及利用。传感器在实现低功耗、低制作成本、较高的灵敏度、快速响应及可有效恢复的甲苯探测中具有很大潜力。

**关键词** 光纤光学; 光纤甲苯传感器; 还原氧化石墨烯; 侧边抛磨光纤; 化学气体传感器

**中图分类号** TN25      **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP53.060604

## Fiber-Optic Toluene Gas Sensor Based on Graphene

Xiao Yi<sup>1,2</sup> Zheng Zhendong<sup>2</sup> Li Kunxiao<sup>2</sup> Liang Zhenrong<sup>2</sup> Ma Kezhen<sup>2</sup> Chen Yilin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Optoelectronic Information and Sensing Technologies of Guangdong Higher Education Institutes, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China

<sup>2</sup>Department of Optoelectronic Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China

**Abstract** A novel fiber-optic toluene sensor is fabricated by using a side-polished fiber (SPF) and reduced graphene oxide (rGO). The sensor can work at room temperature, of which the response time and the recovery time are about 256 s, and its toluene concentration lowest detection limit is below or equal to  $7.9 \times 10^{-5}$ . The sensor possesses a good linearity and reversibility during the low toluene concentration detection. The estimation based on the theoretical model of sensing mechanism indicates that the doping level of graphene has an important influence on the sensitivity of the sensor, and the sensitivity has a remarkable promotion through adjusting the chemical potential of graphene. The influence of retained water molecules on the sensing process can be evaluated or even utilized by monitoring or controlling the humidity. This sensor possesses a large potential to realize low-power, low-cost, fast, sensitive and highly reversible toluene detection.

**Key words** fiber optics; fiber-optic toluene sensors; reduced graphene oxide; side-polished fiber; chemical vapor sensor

**OCIS codes** 060.2370; 160.4236; 230.1150

## 1 引言

石墨烯是碳原子以  $sp^2$  杂化轨道组成六角形, 呈蜂巢结构排列的单层二维晶体, 广义的石墨烯也包括数层原子厚度的碳膜。石墨烯具有超高的电荷迁移率[约为  $10000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ]<sup>[1]</sup>、巨大的比表面积(理论值约为  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[2]</sup>、极高的热导率[约为  $5000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ]<sup>[3]</sup>、低的约翰孙噪声及  $1/f$  噪声<sup>[4]</sup>等许多独特的性质。多种基于石墨烯电学特性的气体传感器已经被报道<sup>[4-11]</sup>。近来, 基于石墨烯的调制器<sup>[12-14]</sup>、偏光

**收稿日期:** 2016-01-04; **收到修改稿日期:** 2016-01-14; **网络出版日期:** 2016-05-11

**基金项目:** 国家自然科学基金(61475066, 61177074, 11004086, 61275046, 61405075, 61576084, 21271087, 21476052, 61505069)、暨南大学大学生创新创业训练计划项目(CX15031)

**作者简介:** 肖毅(1968—), 男, 博士, 讲师, 主要从事非线性传输光学、光纤传感方面的研究。E-mail: xiaoyi109@sina.com

器<sup>[15-16]</sup>、光纤激光器<sup>[17-20]</sup>、传感器<sup>[21-30]</sup>等新型光电子器件受到了各国研究人员的广泛关注。利用覆盖石墨烯的塑料或石英光纤纤芯的表面等离子体共振(SPR)现象,可进行生物化学或气体探测<sup>[23-24]</sup>;利用石墨烯-微纳光纤复合波导,可构建光强型<sup>[25]</sup>及波长型传感器<sup>[26-27]</sup>,实现对气体的探测;石墨烯也可以覆盖于光纤端面<sup>[28]</sup>或锥形光纤<sup>[29]</sup>上,实现气体或化学探测。石墨烯覆盖的侧边抛磨光纤(GCSPF)的输出光功率对浓度不断增加的被测气体具有分段单调的响应,并且在対高浓度测试气体的探测中呈现较高的灵敏度<sup>[30]</sup>。

甲苯是一种对人体健康有害的有机挥发气体(VOC),传感器则是对空气中甲苯浓度进行快速有效监测和控制的必要装置。文献已报道了多种可用来制作甲苯传感器的敏感物质,如制作电阻型传感器使用的金属氧化物(MOX)<sup>[31-35]</sup>、导电聚合物(ICP)<sup>[36-37]</sup>、碳纳米管(CNT)<sup>[38-40]</sup>,制作光纤型传感器使用的氟硅聚合物<sup>[41]</sup>、沸石薄膜<sup>[42]</sup>、杯芳烃<sup>[43]</sup>、多孔硅干凝胶膜<sup>[44]</sup>、氧化锌纳米棒<sup>[45]</sup>等。金属氧化物可以达到很高的响应灵敏度,但需要较高的工作温度(通常约数百摄氏度);导电聚合物可以在常温下工作,但灵敏度不高且容易老化;碳纳米管通常需要进行特殊的修饰及处理,并且其响应时间较长;光纤传感器中所用到的敏感物质大多具有多孔结构,不合适的孔隙尺寸会使得传感器的响应及恢复性能变差。因此,寻找新的敏感物质以实现低功耗、低成本、高灵敏、快速响应及可有效恢复的甲苯探测具有重要意义。

还原氧化石墨烯(rGO)是利用化学方法制备的一种石墨烯<sup>[30]</sup>,与化学气相沉积法(CVD)制备的石墨烯<sup>[25-27]</sup>相比,虽然其单片尺寸比较小(约为数个平方微米),但制备工艺简单,成本低,产出量大,并且在光波导上的覆盖工艺也较为简单。本文利用 rGO 和侧边抛磨光纤(SPF)制备了 GCSPF,并实验研究了其甲苯传感特性,包括灵敏度、可恢复性、响应及恢复时间、检测限等,基于传感机理的理论模型,揭示了石墨烯的掺杂水平对于传感器的灵敏度的影响,并讨论了石墨烯上滞留的水分子对传感效果的影响。

## 2 传感器的制作和表征

用适当的化学方法制备 rGO<sup>[30,46]</sup>,并将其与高纯度无水乙醇混合形成悬浮液(每 100 mL 乙醇 10mg rGO)备用。传感器中所采用的 SPF 是利用轮式抛磨技术<sup>[47]</sup>对单模光纤(SMF)侧边抛磨而成。抛磨区深度为 60  $\mu\text{m}$ (即抛磨面深入纤芯约 1.5  $\mu\text{m}$ ),抛磨区长度约 1 cm。传感器的制作是利用与文献<sup>[30]</sup>同样的方法,最后在光纤抛磨面上形成一层 rGO 薄膜。沉积的随机性使得膜层的厚度一般介于 200~1000 nm 之间。石墨烯覆盖的光纤抛磨段是传感器的主要部分,长度为 1 cm,直径为 125  $\mu\text{m}$ 。图 1(a)为覆盖石墨烯层的光纤抛磨段横截面示意图,图 1(b)为等效的平板波导示意图。图 2 为利用场发射扫描电子显微镜(FESEM,型号 ultra55,ZEISS 公司,德国)拍摄的覆盖 rGO 膜层的光纤抛磨面照片。图 2(a)中光纤抛磨面的右侧有少部分的 rGO 膜层脱落,这是由于对抛磨段的破坏性折断造成的。由图 2(a)可见,rGO 膜层厚度基本均匀,但其表面分布有一些皱褶。图 2(b)为图 2(a)中 rGO 膜层表面的局部放大图,可见皱褶间距离介于 2~10  $\mu\text{m}$  之间。

利用拉曼光谱仪(型号 inVia,RENISHAW 公司,英国)可获得在 514 nm 激光照射下光纤抛磨面上 rGO 纳米片的拉曼光谱,如图 3(a)所示。D 峰和 G 峰分别位于 1348  $\text{cm}^{-1}$  和 1600  $\text{cm}^{-1}$  处,强度较大的 D 峰(对于机械剥离法制备的石墨烯该峰不存在)是由边缘效应<sup>[48]</sup>以及残留于石墨烯表面的羟基和环氧化物造成的,2D 峰相对于 D 峰和 G 峰强度较小是由于 rGO 片的无序排列造成的,这与文献<sup>[9]</sup>所报道的相同。通过比较该峰位置

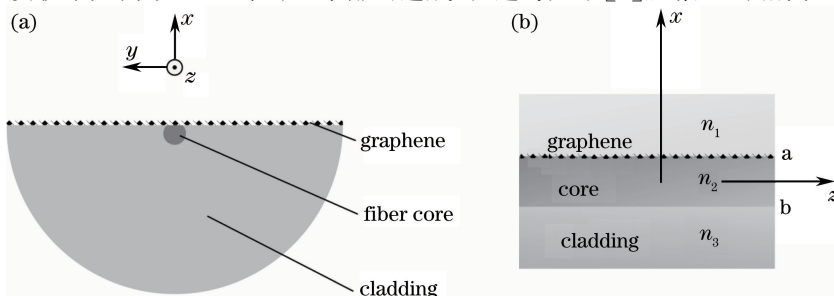


图 1 (a) GCSPF 横截面示意图; (b) 等效平板波导示意图,其中  $n_1=1$ ,  $n_2=1.468$ ,  $n_3=1.463$

Fig. 1 (a) Sketch map of GCSPF cross section; (b) sketch map of the equivalent slab waveguide with

$$n_1=1, n_2=1.468, n_3=1.463$$

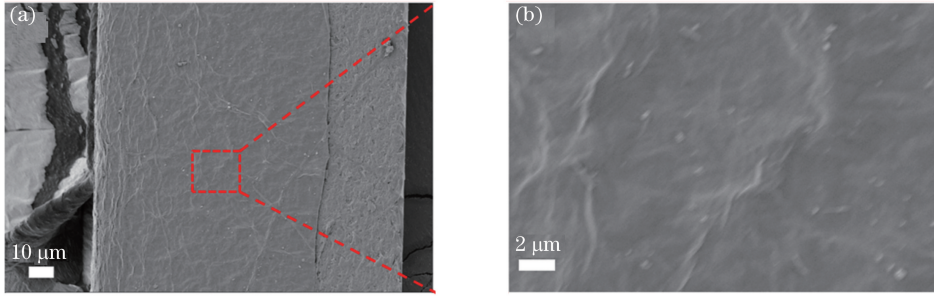


图 2 (a) 覆盖 rGO 膜层的光纤抛磨面 FESEM 照片, 其中右侧少部分 rGO 膜层已脱落, 放大倍率 655;

(b) 图 2 (a) 中部分 rGO 膜层表面的放大照片, 放大倍率 4930

Fig. 2 (a) FESEM photograph of rGO film-coated fiber polished surface with magnification of 655 in which a part of rGO film on the right side is detached; (b) enlarged view of the part of rGO film surface in Fig. 2 (a) with magnification of 4930 的偏移可以无损检测 rGO 片所包含的原子层数。将 2D 峰(中心位置  $2710 \text{ cm}^{-1}$ )与文献[48]作比较, 可以估算出 rGO 片所包含的原子层数介于 1~5 层之间。利用 X 射线衍射仪(型号 MiniFlex 600, Rigaku 公司)可得到光纤抛磨面上 rGO 片的 X 射线衍射(XRD)图样, 如图 3(b)所示, 在  $2\theta = 24.8^\circ$  处有一较宽的峰, 与文献[46]的情形是相同的。XRD 图谱中较低的信噪比是由于样品较低的结晶度造成的。rGO 片在光纤抛磨面上形成较“厚”的膜层, 其中外表面的数层 rGO 片在甲苯传感实验中将起到关键作用。

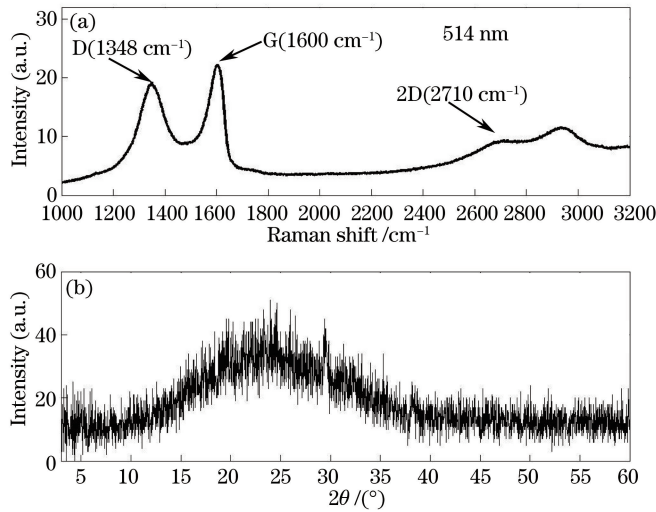


图 3 SPF 抛磨面上 rGO 片的(a)拉曼光谱和(b)XRD 图谱

Fig. 3 (a) Raman spectrum and (b) XRD pattern of rGO on the SPF

### 3 传感机理及其理论模型

石墨烯传感的关键在于其对环境敏感的载流子密度  $n_s$ , 它与石墨烯化学势  $\mu_c$  的关系可描述为<sup>[49]</sup>

$$n_s = \frac{2}{\pi \hbar^2 v_F^2} \int_0^\infty E [f_d(E) - f_d(E + 2\mu_c)] dE, \quad (1)$$

式中  $v_F \approx 9.5 \times 10^5 \text{ m/s}$ , 为费米速度,  $\hbar$  为约化普朗克常量,  $f_d(E) = \left[ \exp\left(\frac{E - \mu_c}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}$  为费米-狄拉克分布,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $E$  为能量,  $T$  为环境温度。石墨烯的电导率可表示为<sup>[14, 49]</sup>

$$\sigma(\omega, \mu_c, \Gamma, T) = \frac{-je^2(\omega + j2\Gamma)}{\pi \hbar^2} \left\{ \frac{1}{(\omega + j2\Gamma)^2} \int_0^\infty E \left[ \frac{\partial f_d(E)}{\partial E} - \frac{\partial f_d(-E)}{\partial E} \right] dE - \int_0^\infty \frac{f_d(-E) - f_d(E)}{(\omega + j2\Gamma)^2 - 4(E/\hbar)^2} dE \right\}, \quad (2)$$

式中  $j$  为虚数单位,  $e$  为电子电量,  $\omega, \Gamma$  分别为传输光的圆频率、散射率。

当石墨烯吸附气体分子,其载流子(电子或空穴)密度将发生变化,化学势也随之变化,从而引起电导率的改变,并最终引起石墨烯-光纤复合波导中传输光场的有效折射率发生改变。文献[26]和[27]提出利用有效折射率实部对气体分子的响应可以制作波长型传感器,而根据文献[25]和[30],利用有效折射率虚部的改变,可以制作功率型(或光强型)传感器。在有关石墨烯和光波导相互作用的理论分析方面,目前有文献采用基于有限元方法的数值模拟,其中所用到的石墨烯的相对电容率 $\epsilon_g$ 与其电导率 $\sigma$ 有关,满足 $\epsilon_g = 1 + j\sigma/(\omega\epsilon_0 d_g)$ ,式中 $\epsilon_0$ 为真空电容率, $d_g = 0.335 \text{ nm}$ 为单原子层石墨烯的厚度。然而不同的文献所得到的光波导有效折射率对石墨烯化学势的依赖关系并不相同,如文献[13]和[14],并且都不能用来解释文献[30]中 GCSPF 对湿度传感的结果。另外如果用有限元法模拟 GCSPF,不同于对覆盖石墨烯的纳米尺寸的光波导的计算<sup>[13-14]</sup>,覆盖极薄石墨烯层的侧抛光纤(直径 125  $\mu\text{m}$ )的计算对于计算机的内存和运行速度要求极高;而利用求解 GCSPF 的等效平板波导的色散方程的数值方法基本能够解析实验结果<sup>[30]</sup>。故本文的理论分析采用后一种方案。将石墨烯覆盖的光纤抛磨段等效为一个有着导电表面的平板波导,如图 1(b)所示,其色散方程为<sup>[15,30]</sup>

$$\arctan\left(-j \frac{C_a + C_b}{1 + C_a C_b}\right) + m\pi = \gamma_2 d, \quad (3)$$

对于 TM 模式

$$\begin{cases} C_a = \left(\frac{\gamma_1 \epsilon_2}{\gamma_2 \epsilon_1}\right) \left(1 + \frac{\sigma \gamma_1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1}\right)^{-1} \\ C_b = \frac{\gamma_3 \epsilon_2}{\gamma_2 \epsilon_3} \end{cases}, \quad (4)$$

对于 TE 模式

$$\begin{cases} C_a = \frac{\gamma_1 + \omega \mu_0 \sigma}{\gamma_2} \\ C_b = \frac{\gamma_3}{\gamma_2} \end{cases}, \quad (5)$$

式中  $m$  为模式的阶, $\mu_0$  为真空磁导率, $\epsilon_i$  为  $i$  区域的相对电容率[见图 1(b)], $\gamma_1 = \sqrt{\beta^2 - \epsilon_1 k_0^2}$ , $\gamma_2 = \sqrt{\epsilon_2 k_0^2 - \beta^2}$ , $\gamma_3 = \sqrt{\beta^2 - \epsilon_3 k_0^2}$ , $\beta = n_{\text{eff}} k_0$  为有效传播常数, $k_0 = \omega/c$  为真空波数, $c$  为真空中的光速, $d$  为界面 a 和 b 之间的距离[见图 1(b)]。石墨烯-SPF 复合波导中 TM 和 TE 一阶模式( $m=1$ )的复有效折射率  $n_{\text{eff}}^{\text{TM}}$  和  $n_{\text{eff}}^{\text{TE}}$  可以通过迭代法求解方程(3)式而得到,GCSPF 的输出光功率(主要取决于 TM 和 TE 一阶模式的损耗<sup>[15]</sup>)可近似表示为<sup>[30]</sup>

$$P = -10 \lg \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} \approx -10 \lg \left\{ \frac{1}{2} \left[ |\exp(-jk_0 n_{\text{eff}}^{\text{TM}} L)|^2 + |\exp(-jk_0 n_{\text{eff}}^{\text{TE}} L)|^2 \right] \right\}, \quad (6)$$

式中  $P_{\text{out}}$  和  $P_{\text{in}}$  分别表示 GCSPF 的输出和输入光功率, $L$  为光纤抛磨区的长度。

## 4 实验结果及讨论

气体传感的实验装置由一个双通道流量显示仪、两个质量流量控制器(MFC)、一个气体混合装置、一个气室(6L)、一台 1550 nm 波长的高稳定激光光源(型号 SOF II-B,武汉光迅科技公司,中国)、一台光功率计和一台电脑组成,如图 4 所示。两种标准气体(一种是干空气,另一种是体积分数为 1% 甲苯和体积分数为 99% 干空气的混合气体)输出压强为 0.2 MPa,它们的流量可以通过两个 MFC 分别加以调节。两路标准气体在气体混合装置内进一步混合后,被注入气室。GCSPF 样品被置于气室中面对进气口约 3 cm 处,GCSPF 的输出光功率可以由光功率计测量,并且由电脑连续记录。

气体实验在室温(约 25  $^{\circ}\text{C}$ )下进行。由于参考气体为干空气,干空气中的氧气、氮气等成分的浓度基本不变,不会对传感实验造成干扰,故实验中主要的干扰气体为气室中残留的水蒸气。为了排除水蒸气的浓度变化造成的干扰,将一个湿度计放置于气室中监测湿度的变化。对光源长时间的功率检测显示,光源是稳定的,功率波动为 0.01 dB,如图 5(a)所示。将标准甲苯混合气的流量保持为 0,而标准干空气的流量调至 500 mL/min,持续约 2 h,这期间相对湿度(RH)由 62.2% 下降到约 5.2%,并且下降速度越来越慢,如图 5



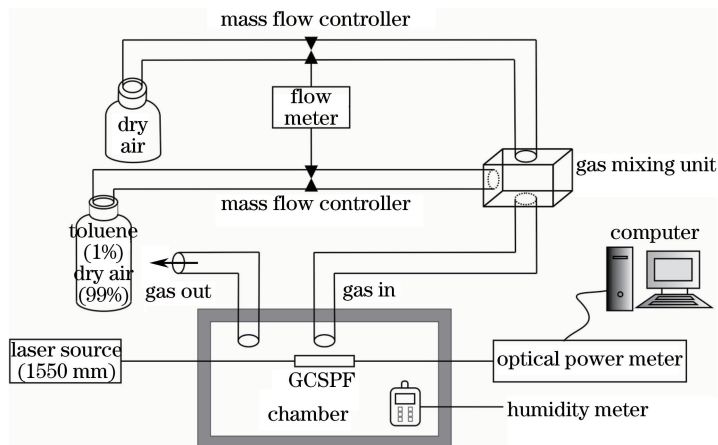


图 4 实验装置图

Fig. 4 Experimental setup

(b)所示。由于水分子不断从石墨烯上流失,GCSPPF的输出光功率是逐渐升高的,如图5(c)所示,这与文献[30]的实验结果一致。直至GCSPPF的输出光功率逐渐稳定时,仍保持标准干空气的流量为500 mL/min,标准甲苯混合气的流量则依次调节为2、0、4、0、6、0、8、0、10、0 mL/min等数值,每个值的保持时间均为10 min。GCSPPF的相对输出功率随时间的变化曲线如图5(c)所示,可以看到甲苯混合气的注入会使输出功率降低。这种降低不是由水分子造成的,因为水分子仍在持续流失;也不是气体流量的些许增大造成的,因为这会使水分子流失得更快;这种降低是由甲苯分子在石墨烯上的吸附造成的。当甲苯混合气的流量为0(即注入干空气)时,GCSPPF的输出功率升高则是甲苯分子从石墨烯上的解吸附所导致,之所以升至更高的水平(相对于注入甲苯混合气之前),是因为水分子从石墨烯上持续流失所导致。图6更加清晰地展示出GCSPPF交替暴露于干空气和不同体积分数的甲苯气体时其功率随时间变化的情形。相对于干空气,GCSPPF暴露于甲苯气体所造成的功率变化 $\Delta P$ ,是甲苯体积分数 $C$ 的函数,如图7所示。图7中拟合直线的方程为 $\Delta P = -0.0004622C + 0.01463$ ,线性拟合系数为96%。光源输出功率的随机起伏为0.01 dB,光功率

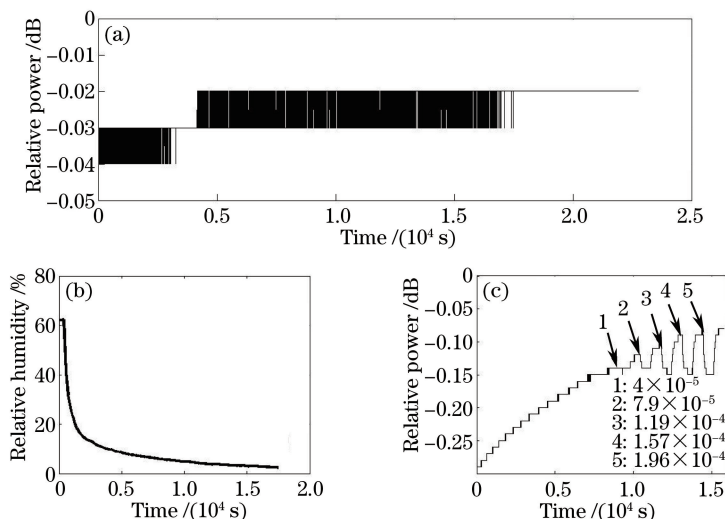


图 5 (a)光源输出光功率的长时间记录;(b)气室内相对湿度随时间的变化曲线;

(c)当气室中持续注入干空气及后来交替注入不同体积分数的甲苯混合气和干空气时 GCSPPF 的相对输出功率随时间变化的曲线,记录功率的时间起点要稍迟于记录湿度的时间起点

Fig. 5 (a) A long time optical power record of the laser source; (b) relative humidity in the chamber as a function of time; (c) relative output optical power of GCSPPF as a function of time when dry air and toluene with different concentrations are fed into the chamber alternately, and the starting time point for recording the power is a little later than that for recording the humidity

计的分辨率也为 0.01 dB,故传感器可以分辨的、由暴露于甲苯气体所导致的最小功率变化应为 0.02 dB。由图 6 可看出,当 GCSPF 暴露于  $7.9 \times 10^{-5}$  的甲苯中时,其光功率的变化相对于暴露于干空气中时下降 0.02 dB,故可以认为 GCSPF 对甲苯体积分数的最低检出限小于等于  $7.9 \times 10^{-5}$ 。以 500 mL/min 的流量通入标准干空气 4 h 以上(相对湿度下降至约 3.2%),保持该流量不变,调节标准甲苯混合气的流量在 0 和 10 mL/min 两个量值之间来回变动若干次,GCSPF 的相对输出功率随时间的变化曲线如图 8 所示。经过长时间通入干空气,滞留水分子以极慢的速度离开石墨烯,GCSPF 的标准参考输出功率(对应于其暴露于干空气)可以在短时间内保持稳定,但在更长的时间范围内仍会缓慢上升。可以看到样品在甲苯传感实验中表现出良好的可恢复性及良好的可重复性,还可以看到样品对甲苯的响应时间和恢复时间均为 256 s。

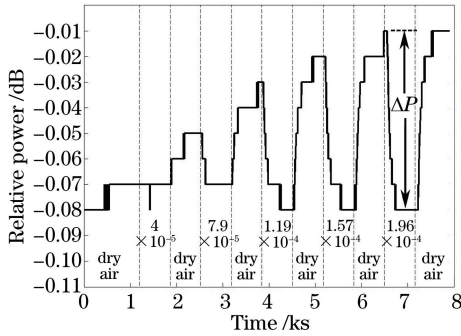


图 6 当干空气和不同体积分数的甲苯混合气交替注入气室时 GCSPF 的相对输出功率随时间变化的曲线

Fig. 6 Relative output optical power of GCSPF as a function of time when dry air and toluene with

a function of time when dry air and toluene with different concentrations are fed into the chamber alternately

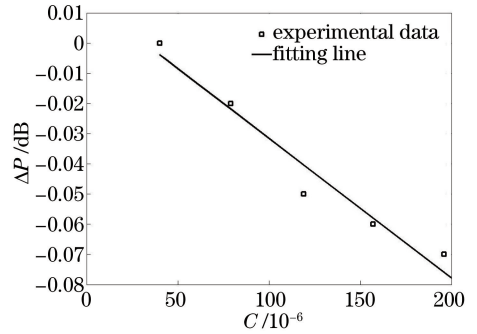


图 7 GCSPF 的输出光功率改变量随甲苯体积分数的变化曲线

Fig. 7 Output optical power variation of GCSPF as a function of the concentration of toluene

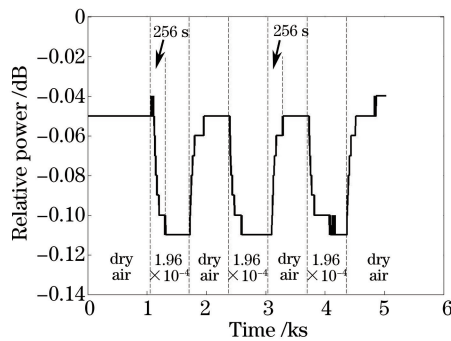


图 8 当干空气和  $1.96 \times 10^{-4}$  的甲苯混合气交替注入气室时 GCSPF 的相对输出功率的时间变化曲线

Fig. 8 Relative output optical power of GCSPF as a function of time when dry air and toluene with concentration of  $1.96 \times 10^{-4}$  are fed into the chamber alternately

结合(1)式和(2)式,在条件  $T=298$  K,  $\omega/2\pi=1.94 \times 10^{14}$  Hz,  $\Gamma=10^{12}$  Hz 下,可以求得  $\mu_c$  和  $n_s$  的数值解,以及  $\sigma$  和  $\mu_c$  之间的关系曲线,如图 9(a)及插图所示。利用迭代法求解方程(3)式可以得到 GCSPF 波导中 TM 和 TE 一阶模的有效折射率  $n_{\text{eff}}^{\text{TM}}$  和  $n_{\text{eff}}^{\text{TE}}$ ,进而利用(6)式可得到 GCSPF 的相对输出光功率随  $\mu_c$  的变化关系曲线(石墨烯具有不同原子层  $N$  的情形),如图 9(b)所示。计算中光纤的纤芯和包层的折射率分别取 1.468 和 1.463,光纤抛磨区的抛磨深度为深入纤芯 1.5  $\mu\text{m}$ ,即图 1(b)中 a、b 界面之间的距离取 6.5  $\mu\text{m}$ ,抛磨区长度则为 1 cm,并假设  $N$  原子层石墨烯的电导率为  $\sigma_{N\text{-layer}} = N\sigma_{\text{monolayer}}$  [50]。

GCSPF 对于甲苯分子和水分子的响应是相似的[即分子的吸附导致功率下降,而解吸附则导致功率的上升,如图 5(c)所示],这说明甲苯分子同水分子一样也是作为电子的“受主”,它们的吸附增加了石墨烯载流子(空穴)的密度。为了将实验结果和理论计算结果相对比,需要估算不同体积分数的甲苯所对应的石墨烯的化学势。当气体分子被吸附在石墨烯上时,在吸附物和石墨烯之间将发生电荷迁移。在气体分子数体密度  $n$ 、被吸附的气体分子面密度  $n_a$ 、石墨烯载流子密度  $n_s$  之间存在确定的关系,可以用来确定气体体积分

数和石墨烯化学势  $\mu_c$  之间的关系。作为一个例子,可以首先根据文献[30]的实验结果得到水蒸气的体积分数与其所诱导的石墨烯的化学势之间的关系:GCSPF 的输出光功率在温度为 25 °C、相对湿度为 70% 时存在一最小值,对应的石墨烯化学势  $\mu_c = 0.57h\omega$  [如图 9(b)所示]。利用(1)式,可以确定与  $\mu_c = 0.57h\omega$  相对应的石墨烯的载流子密度  $n_s$ ;而吸附的水分子面密度  $n_a$  可以利用比值  $n_s/n_a = 0.025$  (在石墨烯和一个被吸附的水分子之间的电荷迁移量是  $0.025e^{[51]}$ ) 确定;在温度为 25 °C、相对湿度为 70% 时水汽的分子数体密度  $n$  可以利用气体状态方程  $p = nk_B T$  确定,其中  $p$  表示气体(水汽)的压强,发现  $n_a/n^{2/3} \approx 1034$ 。以此为出发点,并假设比值  $n_s/n^{2/3}$  对于 25 °C 下别的相对湿度值而言都是相同的,就可以得到水蒸气体积分数  $C_w$  和石墨烯化学势  $\mu_c$  之间的关系,如图 9(c)所示(此处忽略了空气中除水蒸气外别的气体成分如氧气、氮气等对石墨烯化学势的贡献,因为在文献[30]的湿度实验中石墨烯化学势的变化主要是由水汽体积分数的变化造成的)。不同体积分数的甲苯所诱导的石墨烯化学势也可以以同样的计算顺序得到,即  $C \rightarrow n \rightarrow n_a \rightarrow n_s \rightarrow \mu_c$ 。因为缺乏甲苯分子的数据,可以假设比值  $n_s/n^{2/3}$  和  $n_s/n_a$  同水分子情形相同(事实上,由于甲苯分子在石墨烯上的吸附较弱于水分子,两个比值很可能比水分子情形要小一些)。计算出的相对功率变化与石墨烯化学势之间的实验曲线由方块图标表示,其和理论计算曲线(实线)的比较如图 9(b)及其插图所示。由于存在滞留的水分子,对所诱导的石墨烯化学势的估计是偏小的,如果将这个修正考虑在内,可以看到实验数据与多层石墨烯情形的理论曲线(如  $N=10$ )更匹配一些。这个估算仅仅是想说明 GCSPF 在甲苯传感实验中所表现的低灵敏度是由于石墨烯的化学势对应于功率响应曲线的较平坦部分,如图 9(b)中虚线方框所标示,在这样一个化学势区间上 GCSPF 的功率对化学势变化的响应是轻微的。

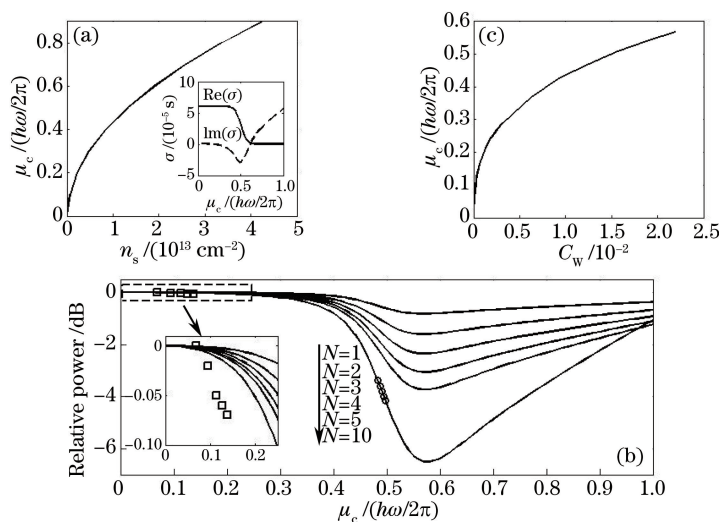


图 9 在条件  $T=298\text{ K}$ ,  $\omega/2\pi=1.94\times 10^{14}\text{ Hz}$ ,  $\Gamma=10^{12}\text{ Hz}$  下, (a)  $\mu_c$  和  $n_s$ ,  $\sigma$  和  $\mu_c$  (插图) 的理论计算曲线; (b) GCSPF (石墨烯具有不同原子层  $N$  的情形) 的相对输出功率与  $\mu_c$  的理论计算曲线, 插图是甲苯实验结果 (方块标记) 和理论计算曲线 (实线) 的比较的放大图; (c) 25 °C、101.325 kPa 时水蒸气体积分数  $C_w$  和其所诱导的  $\mu_c$  之间的关系曲线

Fig. 9 Under the condition of  $T=298\text{ K}$ ,  $\omega/2\pi=1.94\times 10^{14}\text{ Hz}$ ,  $\Gamma=10^{12}\text{ Hz}$ , (a) calculated theoretical relationship between  $\mu_c$  and  $n_s$ ,  $\sigma$  and  $\mu_c$  (inset); (b) calculated theoretical relationship between relative power of GCSPF (graphene with different atom layer number of  $N$ ) and  $\mu_c$ , and the inset is the enlarged view of comparison between theoretical (line) and toluene experimental results (square mark); (c) relationship between  $\mu_c$  and water vapor concentration  $C_w$  at 25 °C、101.325 kPa

设想一个覆盖有 10 个原子层石墨烯的 GCSPF,且石墨烯的化学势已利用门电压(或别的方法)调至一个较高的水平(如  $\mu_c = 0.475h\omega$ ),当其暴露于本文实验中所述各种体积分数的甲苯气体时,可以估算其能够达到的灵敏度:1)利用(1)式计算  $\mu_c = 0.475h\omega$  相对应的载流子密度,2)将各体积分数甲苯气体所诱导的载流子密度与之相加,3)利用(1)式算出相应的化学势,分别为  $0.4831h\omega$ 、 $0.4876h\omega$ 、 $0.4915h\omega$ 、 $0.4948h\omega$ 、 $0.4979h\omega$ ,4)利用(3)~(6)式计算相应的相对光功率,如图 9(b)中  $N=10$  曲线上的圆圈形图标所示。此时可以估算出 GCSPF 在甲苯探测中的灵敏度达到  $0.005037\text{ dB}/10^{-6}$  (即气体体积分数每改变百万分之一,光功率的变化量为

0.005037 dB),是本文实验中所达到的灵敏度  $0.0004622 \text{ dB}/10^{-6}$  的 10 倍多。在同等条件下(激光光源的功率波动及光功率计的分辨率均为 0.01 dB),传感器对甲苯体积分数的最低检出限可达到  $4 \times 10^{-6}$ 。

石墨烯传感器用于低浓度极性气体如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}$  探测时,由于气体分子从石墨烯的解吸附非常困难,使得传感器的可恢复性不好<sup>[4,30]</sup>。而 GCSPF 在对低浓度甲苯的探测中表现出良好的可恢复性,这很可能是因为甲苯分子近乎非极性分子<sup>[35]</sup>,所以它们从石墨烯上解吸附时没有那么困难。另一个需要指出成问题是石墨烯上滞留的水分子对 GCSPF 的甲苯传感特性有显著影响。GCSPF 的标准参考输出功率(对应于其暴露于干空气)之所以持续升高,是因为水分子从石墨烯上持续而缓慢的流失。如果参考气体选择为某一恒定湿度的空气以取代干空气,将不仅有利于稳定标准参考功率,还将有利于提升 GCSPF 在甲苯传感中的灵敏度。

## 5 结 论

利用 rGO 和 SPF,制作了基于石墨烯的光纤甲苯传感器,并实验检验了其成对低浓度甲苯气体的传感特性。传感器能在室温环境下工作,响应和恢复时间均为 256 s。传感器对甲苯的最低检出限小于等于  $7.9 \times 10^{-5}$ 。传感器具有良好的线性及可恢复性。基于传感机理的理论模型估算,结果显示:石墨烯的掺杂水平对传感器的灵敏度具有重要影响,如果石墨烯的化学势可以调至一个适当高的水平,可以估算出传感器的灵敏度并将获得显著的增长。滞留水分子所带来的不可避免的影响则可以通过对相对湿度的监测和控制加以评估乃至利用。GCSPF 在发展成为一种低能耗、低制作成本、较高灵敏度、能快速响应及有效恢复的甲苯传感器方面具有很大的潜力。

**致谢** 感谢暨南大学光电工程系陈哲教授提供侧边抛磨光纤,暨南大学化学系潭绍早教授、广东职业技术学院轻化工程系蔡祥教授提供还原氧化石墨烯。

## 参 考 文 献

- 1 K S Novoselov, A K Geim, S V Morozov, *et al.*. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- 2 M D Stoller, S J Park, Y W Zhu, *et al.*. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
- 3 A A Balandin, S Ghosh, W Z Bao, *et al.*. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- 4 F Schedin, A K Geim, S V Morozov, *et al.*. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(9): 652-655.
- 5 L A Mashat, K Shin, K K Zadeh, *et al.*. Graphene/polyaniline nanocomposite for hydrogen sensing[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39): 16168-16173.
- 6 J T Robinson, F K Perkins, E S Snow, *et al.*. Reduced graphene oxide molecular sensors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3137-3140.
- 7 G H Lu, L E Ocola, J H Chen. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(44): 445502.
- 8 G H Lu, L E Ocola, J H Chen. Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(8): 083111.
- 9 J D Fowler, M J Allen, V C Tung, *et al.*. Practical chemical sensors from chemically derived graphene[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(2): 301-306.
- 10 H Y Jeong, D S Lee, H K Choi, *et al.*. Flexible room-temperature  $\text{NO}_2$  gas sensors based on carbon nanotubes/reduced graphene hybrid films[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(21): 213105.
- 11 C W Chen, S C Hung, M D Yang, *et al.*. Oxygen sensors made by monolayer graphene under room temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(24): 243502.
- 12 M Liu, X B Yin, E U Avila, *et al.*. A graphene-based broadband optical modulator[J]. *Nature*, 2011, 474(7349): 64-67.



- 13 J Gosciniak, D T H Tan. Theoretical investigation of graphene-based photonic modulators[J]. Scientific Reports, 2013, 3:1897.
- 14 W Du, E P Li, R Hao. Tunability analysis of a graphene-embedded ring modulator[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2014, 26(20): 2008-2011.
- 15 Q L Bao, H Zhang, B Wang, *et al.*. Broadband graphene polarizer[J]. Nature Photonics, 2011, 5(7): 411-415.
- 16 J T Kim, C G Choi. Graphene-based polymer waveguide polarizer[J]. Optics Express, 2012, 20(4): 3556-3562.
- 17 Y K Yap, R M de la Rue, C H Pua, *et al.*. Graphene-based Q-switched pulsed fiber laser in a linear configuration[J]. Chinese Optics Letters, 2012, 10(4): 041405.
- 18 H Ahmad, F D Muhammad, M Z Zulkifli, *et al.*. Q-switched pulse generation from an all-fiber distributed Bragg reflector laser using graphene as saturable absorber[J]. Chinese Optics Letters, 2013, 11(7): 071401.
- 19 R Z R R Rosdin, F Ahmad, N M Ali, *et al.*. Q-switched Er-doped fiber laser with low pumping threshold using graphene saturable absorber[J]. Chinese Optics Letters, 2014, 12(9): 091404.
- 20 L Q Zhang, Z Zhuo, R S Wei, *et al.*. Wavelength tunable passively Q-switched Yb-doped double-clad fiber laser with graphene grown on SiC[J]. Chinese Optics Letters, 2014, 12(2): 021405.
- 21 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.
- 22 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.
- 23 J A Kim, T Hwang, S R Dugasani, *et al.*. Graphene based fiber optic surface plasmon resonance for bio-chemical sensor applications[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 187: 426-433.
- 24 S K Mishra, S N Tripathi, V Choudhary, *et al.*. SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by *in situ* polymerization[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 199: 190-200.
- 25 Y Wu, B CYao, Y Cheng, *et al.*. Hybrid graphene-microfiber waveguide for chemical gas sensing[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2014, 20(1): 4400206.
- 26 B CYao, Y Wu, A Q Zhang, *et al.*. Graphene enhanced evanescent field in microfiber multimode interferometer for highly sensitive gas sensing[J]. Optics Express, 2014, 22(23): 28154-28162.
- 27 B C Yao, Y Wu, Y Cheng, *et al.*. All-optical Mach-Zehnder interferometric NH<sub>3</sub> gas sensor based on graphene/microfiber hybrid waveguide[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 194: 142-148.
- 28 L Sansone, V Malachovska, P L Manna, *et al.*. Nanochemical fabrication of a graphene oxide-based nanohybrid for label-free optical sensing with fiber optics[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 202: 523-526.
- 29 H W Qiu, S C Xu, S Z Jiang, *et al.*. A novel graphene-based tapered optical fiber sensor for glucose detection[J]. Applied Surface Science, 2015, 329: 390-395.
- 30 Y Xiao, J Zhang, X Cai, *et al.*. Reduced graphene oxide for fiber-optic humidity sensing[J]. Optics Express, 2014, 22(25): 31555-31567.
- 31 H Shan, C B Liu, L Liu, *et al.*. Excellent toluene sensing properties of SnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interconnected nanotubes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(13): 6376-6380.
- 32 M Mori, Y Itagaki, J Iseda, *et al.*. Influence of VOC structures on sensing property of SmFeO<sub>3</sub> semiconductive gas sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 202: 873-877.
- 33 S Liu, Z Y Wang, H R Zhao, *et al.*. Ordered mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for high-performance toluene sensing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 197: 342-349.
- 34 J L Tian, J Wang, Y W Hao, *et al.*. Toluene sensing properties of porous Pd-loaded flower-like SnO<sub>2</sub> microspheres[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 202: 795-802.
- 35 T T Tung, M Castro, I Pillin, *et al.*. Graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PIL-PEDOT for the design of sensitive and stable quantum chemo-resistive VOC sensors[J]. Carbon, 2014, 74: 104-112.
- 36 M Parmar, C Balamurugan, D W Lee. PANI and graphene/PANI nanocomposite films-comparative toluene gas sensing

- behavior[J]. *Sensors*, 2013, 13(12): 16611-16624.
- 37 M Matsuguchi, K Asahara, T Mizukami. Highly sensitive toluene vapor sensors using carbon black/amino-functional copolymer composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(4): 2529-2535.
- 38 I Hafaiedh, W Elleuch, P Clement, *et al.*. Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 182: 344-350.
- 39 A Ndiaye, P Bonnet, A Pauly, *et al.*. Noncovalent functionalization of single-wall carbon nanotubes for the elaboration of gas sensor dedicated to BTX type gases: The case of toluene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117: 20217-20228.
- 40 Y Zhou, Y D Jiang, G Z Xie, *et al.*. Gas sensors based on multiple-walled carbon nanotubes-polyethylene oxide films for toluene vapor detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 191: 24-30.
- 41 L I B Silva, T A P Rocha-Santos, A CDuarte. Development of a fluorosiloxane polymer-coated optical fibre sensor for detection of organic volatile compounds[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 132(1): 280-289.
- 42 J Zhang, X L Tang, J H Dong, *et al.*. Zeolite thin film-coated long period fiber grating sensor for measuring trace organic vapors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 135(2): 420-425.
- 43 S M Topliss, S W James, F Davis, *et al.*. Optical fibre long period grating based selective vapour sensing of volatile organic compounds[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 143(2): 629-634.
- 44 J C Echererria, P deVicente, J Estella, *et al.*. A fiber-optic sensor to detect volatile organic compounds based on a porous silica xerogel film[J]. *Talanta*, 2012, 99: 433-440.
- 45 T Bora, H Fallah, M Chaudhari, *et al.*. Controlled side coupling of light to cladding mode of ZnO nanorod coated optical fibers and its implications for chemical vapor sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 202: 543-550.
- 46 X Cai, S Z Tan, A G Xie, *et al.*. Conductive methyl blue-functionalized reduced graphene oxide with excellent stability and solubility in water[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(12): 2353-2358.
- 47 Z Chen, C H Bai. Effect of overlaid material on optical transmission of side-polished fiber made by wheel side polishing [J]. *Journal of Electronic Science and Technology of China*, 2008, 6(4): 445-448.
- 48 A C Ferrari, J C Meyer, V Scardaci, *et al.*. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 187401.
- 49 G W Hanson. Dyadic Green's functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(6): 064302.
- 50 R R Nair, P Blake, A N Grigorenko, *et al.*. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- 51 O Leenaerts, B Partoens, F M Peeters. Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub> and NO on graphene: A first-principles study[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(12): 125416.